

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM

TRATAMENTO DE EFLUENTES DE COMPLEXOS MÍNERO - METALÚRGICOS DO
PROCESSAMENTO DE MINÉRIOS DE OURO

Ana Lucia Mamede Carneiro
Eng. Química, M.Sc.
CRQ 03310803/3ª Região

Rio de Janeiro
Maio/88

REL 3578

Í N D I C E

	Pág.
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	02
2.1. Análise Química	02
2.2. Toxicidade	05
2.3. Métodos de Tratamento dos Efluentes	06
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	09
3.1. Análise Química	09
3.2. Recuperação de Cianeto Via Resina Troca-Iônica	10
4. RESULTADOS E CONCLUSÕES	11
4.1. Titulometria	11
4.2. Eletrodo de Íon-Seletivo CN^-	17
4.3. Potenciometria	24
4.4. Ensaios de Recuperação de Cianeto Via Resina Troca-Iônica	26
ANEXO I	
ANEXO II	
ANEXO III	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho tem por objetivo estudar os processos mais adequados para o tratamento de rejeitos - sólidos e líquidos - provenientes de uma usina de processamento de minérios de ouro.

Como meta prioritária destacamos o estudo da redução dos teores de arsênio e cianeto contidos nos efluentes, por serem os mais prejudiciais ao homem, à flora e a à fauna.

Na legislação de controle de proteção ao meio ambiente, consta que o teor de cianeto nas águas e despejos industriais deverá ser inferior a 0,2 ppm e para arsênio a concentração limite é de 0,1 ppm.

Como estes dois compostos são altamente tóxicos, o controle deve ser bastante rigoroso. Sendo assim, tornou-se necessário um estudo paralelo sobre os métodos analíticos mais confiáveis para controlar a qualidade dos despejos industriais, uma vez que a legislação federal apresenta de forma bastante genérica os métodos a serem empregados, sem informações adicionais, as quais discutiremos mais detalhadamente no próximo tópico.

No caso da determinação de cianeto, a legislação não enfatiza a obrigatoriedade de se dosar o cianeto total, sendo imprescindível o tratamento prévio da amostra com a finalidade de destruir os complexos. Sendo assim, tem ficado muitas vezes a critério do laboratório químico o tipo de procedimento analítico a ser utilizado.

As atividades previstas no âmbito deste projeto são as seguintes:

1. Revisão Bibliográfica

. Análise crítica dos métodos de redução dos teores de cianeto e arsênio de rejeitos sólidos e líquidos.

. Análise crítica dos métodos analíticos para dosagem de cianeto e seus complexos e arsênio em altos e baixos teores, principalmente.

. Conhecimento da legislação de proteção ao meio ambiente vigente no país, os padrões de qualidade aplicáveis no Brasil, os internacionais e os recomendados pela Organização Mundial de Saúde.

2. Visitas Técnicas

. Divulgação dos estudos que estão em desenvolvimento e seus objetivos.

. Obtenção de dados operacionais importantes e determinação das variáveis de processo a serem examinadas.

3. Remoção de Cianeto

. Aplicação de métodos destrutivos e não-destrutivos visando a redução do teor de cianeto em licores sintéticos e licores coletados na mineração.

4. Remoção de Arsênio

. Aplicação de métodos de precipitação de compostos insolúveis e mais estáveis de arsênio em licores sintéticos e licores coletados na mineração.

5. Química Analítica

. Desenvolvimento e implantação de métodos analíticos para a dosagem de cianeto e arsênio, mais adequados ao controle de qualidade do efluente tratado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Análise Química

. Cianeto

Uma avaliação criteriosa dos métodos analíticos para determinação quantitativa de cianeto, entre outros aspectos, está apresentada detalhadamente no relatório intitulado "Cianeto em Aplicações Hidrometalúrgicas RT-10/87" (Anexo I).

Os seguintes tópicos foram abordados:

- a) Introdução
- b) Toxicidade
- c) Legislação
- d) Compostos de Cianeto e Propriedades
- e) Análise Química
- f) Métodos Analíticos
- g) Métodos de Destilação do Gás Cianídrico

O Relatório Técnico RT-14/87 - CETEM apresenta as metodologias que vêm sendo adotadas para a avaliação dos métodos analíticos selecionados e a marcha analítica, em detalhes. Os métodos analíticos já implantados encontram-se no Anexo II.

. Arsênio

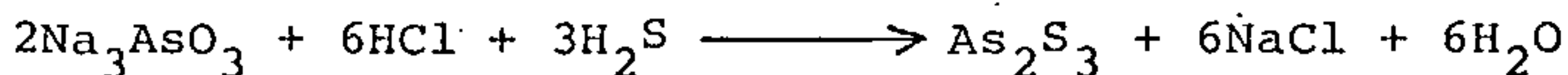
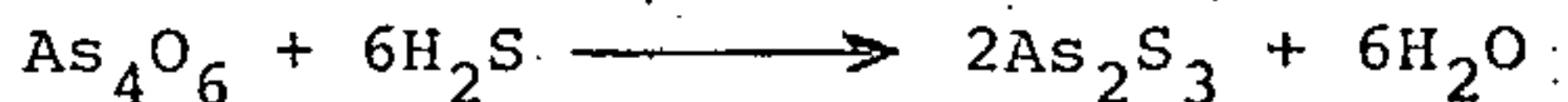
A análise quantitativa de arsênio quando presente em altos teores pode ser feita por três procedimentos distintos, que serão discutidos a seguir:

- Arsênio em Altos Teores

(a) Gravimetria

No método gravimétrico, o gás sulfídrico (H_2S) é borbulhado na solução contendo arsênio, promovendo a precipitação do sulfeto arsenoso (As_2S_3), conforme as reações abaixo.

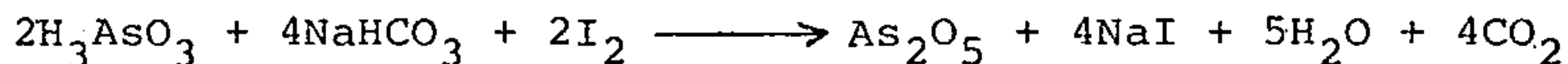
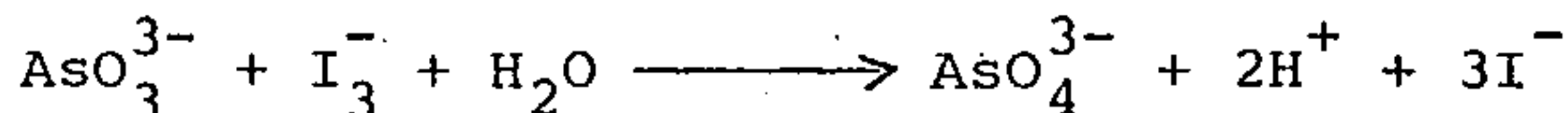
Para que a reação seja seletiva, isto é, não ocorra a co-precipitação de outros compostos, e para que o sulfeto de arsênio fique insolúvel, o meio deve estar fortemente acidificado, devendo conter no mínimo 25% de HCl.



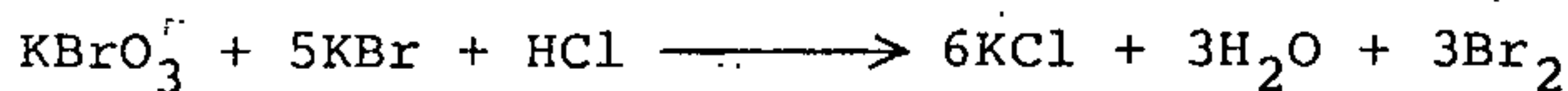
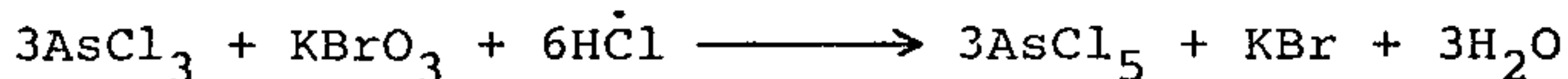
(b) Titulometria

Vários reagentes podem ser utilizados para dosagem de arsênio por titulação, no entanto os dois procedimentos mais usuais são a dosagem com solução de iodo e com bromato de potásssio.

(b.1) Solução 0,1 N Iodo (KI_3)



(b.2) Solução de Bromato de Potássio ($KBrO_3$)



Em ambos os casos, o arsênio deverá estar em sua forma trivalente, pois durante a dosagem ocorre uma reação de oxidação.

Nos outros métodos apresentados no Furman, utilizam-se os seguintes reagentes: sulfato de cério, permanganato e iodato de potássio. O método indireto, que é um tanto trabalhoso, se baseia na precipitação, filtração e lavagem do arsenato de prata, seguindo-se sua dissolução em ácido nítrico e titulação da prata pelo método de Volhard.

(D) Absorção Atômica

A técnica de dosagem direta de arsênio por absorção atômica, embora possa ser empregada, não é recomendável pois a dosagem fica sujeita à interferências devido à presença de outros elementos químicos e à interferências espectrais.

- Arsênio em Baixos Teores

Para soluções contendo baixos teores de arsênio é conveniente utilizar técnicas que permitam uma maior precisão, como por exemplo a polarografia e a colorimetria.

A polarografia tem como principais vantagens sua rapidez, precisão e baixo custo, ao passo que a colorimetria, embora mais usual, é um método mais trabalhoso, requer mais tempo e o custo é mais elevado.

(a) Polarografia

O método polarográfico para a dosagem de arsênio foi exaustivamente estudado por Arnold e Johnson (Talanta, 16, 1191, 1969) e mais tarde revisto e aperfeiçoado.

Pela técnica de polarografia por pulso diferencial, o arsênio, quando em soluções ácidas apresenta dois picos, o primeiro a $-0,40$ V versus SCE devido à redução do arsenito a arsênio elementar e o segundo a $-0,85$ V versus SCE, devido à redução do arsênio a arsina (AsH_3).

A determinação de arsênio é possível em quase todos os meios ácidos (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 e $HClO_4$). A separação dos picos em meio nítrico não é tão nítida quanto nos demais ácidos. Pode-se também dosar o arsênio contido em soluções alcalinas (amônia cal), embora não seja a técnica mais usual.

Traços de arsênio são detectados pela técnica de pulso diferencial com eletrodo de mercúrio gotejante, sendo a faixa de utilização recomendável de 20 ppb a 50 ppm.

O arsênio a ser analisado deve estar em sua forma reduzida (III), uma vez que o As (V) não é eletroativo.

(b) Colorimetria

Existem dois métodos clássicos para a determinação de arsênio pela técnica colorimétrica, um deles utilizando azul de molibdênio e o outro dietil-ditiocarbamato de prata (SDDC), ambos envolvendo a geração de arsina pela ação direta de zinco e ácido clorídrico.

No método de azul de molibdênio, a arsina gerada passa através de um frasco lavador contendo solução de acetato de chumbo e em seguida num frasco absorvedor contendo molibdato de amônio, onde se desenvolve a coloração azul que permite então que o arsênio seja quantificado por determinação fotométrica.

O procedimento analítico com dietil-ditiocarbamato de prata é similar ao descrito anteriormente, porém a arsina ao reagir com o SDDC, produz um composto vermelho. Este é o método recomendado pelos órgãos de saúde e controle ambiental (Thirteenth Edition of the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater / American Public Health Association / Annual Book of ASTM Standards).

2.2. Toxidez

- . Cianeto (já discutido no RT-10/87 - em anexo).

- . Arsênio

O arsênio em sua forma trivalente (arsenato) é muito mais tóxico que em seu estado mais oxidado, ou seja, arsênio V.

Compostos de arsênio têm sido largamente utilizados nas lavouras como inseticidas, principalmente o arsenato de cálcio (CaHAsO_4). O uso constante desses compostos faz com que ocorra um acúmulo do arsênio no solo, tornando-o improdutivo.

O arsênio (III) considerado um dos elementos mais tóxicos, quando ingerido, reage com o grupamento sulfidríla do aminoácido cisteína, que é uma enzima (catalisador). Uma vez destruída a ligação (S-S), que é uma ligação covalente na proteína, a enzima torna-se inativa, rompendo assim seu ciclo.

O arsênio V, ao ser ingerido, é substituído pelo fosfato no organismo por ser quimicamente similar. Ao ocorrer a substituição, a nova molécula passa a desempenhar outras funções, interferindo principalmente na atividade das enzimas e nas reações com os carboidratos.

Outro inconveniente é que os compostos de arsênio são capazes de se acumular nos tecidos, sendo a eliminação extremamente lenta.

A legislação do Estado de São Paulo na regulamentação da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle de poluição do meio ambiente - Capítulo II, "Dos Padrões", Seção II, "Dos Padrões de Qualidade", Artigo 18, estipulada que os efluentes de qualquer natureza somente poderão ser lançados direta ou indiretamente nas coleções de águas desde que não contenham teores de arsênio superiores a 0,1 ppm.

Quanto ao controle de qualidade, o Art. 16 determina que "os métodos analíticos devem ser os internacionalmente aceitos e especificados no Standard Methods, última edição salvo os constantes de normas específicas já aprovados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT".

2.3. Métodos de Tratamento dos Efluentes

. Cianeto

Os métodos de tratamento de efluentes contendo cianeto podem ser divididos em dois grupos: destrutivos e não-destrutivos.

Nos métodos destrutivos de maneira geral, utiliza-se um agente oxidante capaz de transformar cianeto em cianato. Como exemplo, podemos citar a degradação natural e a biológica, a adição de água oxigenada (H₂O₂), cloro (Cl₂) ou hipoclorito, a injeção de oxigênio (O₂), ozônio (O₃) ou ar (O₂, N₂), a injeção de SO₂ e ar, e a eletrólise.

2

Os métodos não-destrutivos são a princípio atraentes para o minerador, uma vez que o cianeto contido no efluente é recuperável e retorna para os tanques de lixiviação. Dentre as técnicas mais promissoras pode-se citar a utilização de resina troca-iônica, o processo A/V/R (acidificação/volatilização/neutralização) e a adsorção em carvão ativado.

Neste trabalho, optou-se pelo estudo da recuperação de cianeto por resina troca-iônica, que apresenta como principal vantagem em relação ao método A/V/R, uma segurança maior na operação em escalas maiores.

Maiores detalhes sobre este tópicó serão abordados em outro relatório.

. Arsênio

Existem várias técnicas para a redução do teor de arsênio em rejeitos industriais. Os mais usuais são a precipitação de compostos de arsênio menos solúveis, a absorção em carvão ativado ou alumina e a troca iônica, sendo esta última mais dispendiosa que as demais. No caso de pequenos volumes de efluentes tem-se como opções a destilação do arsênio na forma de arsina e a extração.

Os principais agentes precipitantes são os seguintes:

- 1) sulfato ferroso - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 2) cloreto férrico - $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 3) sulfato de alumínio - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
- 4) sulfeto de sódio - Na_2S
- 5) cal - CaO
- 6) hidróxido de sódio - NaOH
- 7) sulfato férrico - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Sob o aspecto econômico, o método mais atraente seria a precipitação do arsênio com cal. No entanto o pH ótimo de operação, para remoção de 95% do arsênio (III e V), é em torno de 12, o que gera um problema adicional a ser resolvido, pois a legislação de proteção do meio ambiente, de um modo geral, não permite o lançamento de efluentes tratados, em coleções de águas com pH superior a 8,5.

Com sulfato ferroso, pode-se recuperar até 94% do arsênio em pH próximo a 8,0, embora este seja um agente precipitante mais adequado para remoção de arsênio V.

Segundo Bloom e colaboradores (Bureau of Mines RI-8679), um dos métodos mais simples e econômico para a remoção de arsênio é a co-precipitação com ferro III, na forma de sulfato férrico. Este método é bastante eficiente tanto na remoção de arsênio V, quanto arsênio III, embora o mecanismo das reações químicas que ocorrem não seja bem definido. As hipóteses mais aceitas são a adsorção do arsênio no hidróxido férrico - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - ou a formação de arsenatos férricos - FeAsO_4 e arsenito férrico - $2\text{FeAsO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Durante a ustulação de minérios de ouro arsenopiríticos, ocorre a formação de trióxido de arsênio, As_2O_3 (As III), que causa maiores danos ao ecossistema, comparado com o efeito do pentóxido de arsênio, que também se forma porém em menores proporções.

Ao tratar-se o efluente deve-se visar a formação de complexos de As V, que são bem mais estáveis que os de As III. Os agentes oxidantes mais usuais são o ar, óxido de manganês, ácido nítrico, água oxigenada, hipoclorito de sódio, cloro ou permanganato de potássio.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As atividades de laboratório desenvolvidas até o momento foram a implantação de métodos analíticos para a dosagem de cianeto e seus complexos (baixo e alto teores) e a remoção de cianeto pelo processo de resina troca-iônica.

3.1. Análise Química

Os métodos analíticos já estudados e implantados foram os seguintes:

- a) Titulometria utilizando para a detecção do ponto de equivalência dois reagentes diferentes: a p-dimetilaminobenzilideno rodamina e o iodeto de potássio/amônia. Estudaram-se as seguintes variáveis:
 - . concentração de cianeto
 - . concentração de indicador
 - . volume de amostra
 - . relação volumétrica de amostra/indicador
 - . concentração de nitrato de prata.
- b) Potenciométrica: eletrodo de medição - redox de ouro e de referência - calomelano/agente titulante - nitrato de prata.
- c) Eletrodo de íon seletivo para CN^-

Neste caso, dois procedimentos analíticos foram avaliados:

- . método de adição sugerido no "Assay and Analytical Practice in the South African Mining Industry 1986.
- . método de calibração apresentado no catálogo do fabricante dos eletrodos específicos para CN^- utilizados - um nacional de marca ANALION e um outro importado de marca ORION.

Utilizaram-se dois eletrodos para cianeto com o objetivo principal de verificar seus desempenhos.

No método de adição, os resultados foram calculados tanto pela equação simplificada, conforme indica o método sul-africano, como pela equação completa, ambas indicadas abaixo:

Equação Simplificada:

$$\text{NaCN (ppm)} = \frac{S_c * S_v}{V} * Q * f$$

onde

$$Q = \frac{1}{10^{-\Delta E/S} - 1}$$

sendo: S_c e S_v a concentração e o volume do padrão adicionado, respectivamente;

V o volume final da amostra de leitura (amostra diluída + volume de padrão);

f o fator de diluição;

ΔE a diferença de potencial em milivolts;

S a tangente da curva de calibração do eletrodo.

Equação Teórica Global

$$\text{NaCN (ppm)} = \frac{S_v * S_c}{(1 + \frac{S_v}{V}) 10^{-4} E/S - 1} * \frac{1}{V} * f$$

Pelo segundo método, dito direto, constrói-se uma curva de calibração, utilizando soluções padrão (mV versus concentração). Determina-se a "slope" do eletrodo (inclinação da curva), a fim de se verificar o seu desempenho, e em seguida, faz-se a leitura da milivoltagem da amostra desconhecida. Lê-se então no gráfico o valor da concentração correspondente.

Maiores detalhes sobre estes métodos podem ser encontrados no anexo II.

d) Destruição de Complexos de Cianeto

Alguns ensaios de geração e volatilização de gás cianídrico, visando a quebra de complexos de cianeto, para posterior dosagem de cianeto total foram realizados.

3.2. Recuperação de Cianeto Via Resina Troca-Iônica

Nesta etapa dos trabalhos experimentais; foram realizados os seguintes tópicos:

- . condicionamento da resina;
- . determinação do teor de umidade da resina;
- . determinação da capacidade de carga da resina;
- . ensaios de adsorção de cianeto.

As metodologias adotadas para esses tópicos podem ser encontradas no anexo III.

4. RESULTADOS E CONCLUSÕES

4.1. Titulometria

Os resultados de dosagem de cianeto por titulometria estão apresentados nas tabelas a seguir, incluindo a natureza da amostra e o método empregado.

Utilizaram-se soluções puras de cianeto, soluções sintéticas de cianeto impurificadas com ferrocianeto e licores de lixiviação (cianetação).

a) Solução Pura de Cianeto

Duas soluções-estoque foram preparadas:

. Solução Stock I

10^{-2} M: 0,65118 g/litro KCN

10^{-2} M: 0,4901 g/litro NaCN

(diluição desta solução 10^{-2} M para 10^{-3} M - 100ml 10^{-2} M completar a 1000ml).

. Solução Stock II

10^{-3} M: 0,065118 g/litro KCN

(diluição da solução 10^{-3} M para 10^{-4} M).

Apresenta-se a seguir a tabela de conversão de concentração (tabela 1).

a.1) Titulação com Nitrato de Prata/Rodamina

As tabelas 2 e 3 apresentam os resultados obtidos para soluções de cianeto puras em concentrações variando de 10^{-3} M a $3,8 \times 10^{-5}$ M e de $1,92 \times 10^{-5}$ M a $9,6 \times 10^{-6}$ M, respectivamente.

A partir dos resultados obtidos, obteve-se às seguintes conclusões:

- Faixa 10^{-3} M a $3,8 \times 10^{-5}$ M

Para esta faixa de concentração, pode-se dizer que os volumes de alíquota não devem ser inferiores a 100ml, pois valores menores produzem erros maiores que 5%, ao passo que alíquotas de 200 ml produzem erros inferiores a 2%.

A melhor relação de VF/VR é 400/1, pois obtém-se uma boa visualização do ponto de viragem de amarelo para salmão. Não deve-se atingir a tonalidade rósea.

(VF/VR = Volume de amostra/Volume de rodamina).

M (nº moles/l)	ppm		ppm		M (nº moles/l)
	KCN	CN ⁻	NaCN	CN ⁻	
10 ⁻⁶	0,0651	0,026	0,049	0,026	10 ⁻⁶
3,0713 x 10 ⁻⁶	0,200	0,080	0,200	0,106	4,081 x 10 ⁻⁶
7,678 x 10 ⁻⁶	0,500	0,200	0,500	0,265	1,02 x 10 ⁻⁵
10 ⁻⁵	0,651	0,260	0,490	0,26	10 ⁻⁵
1,5357 x 10 ⁻⁵	1,00	0,399	1,0	0,53	2,04 x 10 ⁻⁵
10 ⁻⁴	6,51	2,601	4,90	2,60	10 ⁻⁴
10 ⁻³	65,10	26,01	49,0	26,01	10 ⁻³
10 ⁻²	651,18	260,13	490,1	260,13	10 ⁻²
1,92 x 10 ⁻⁵	1,251	0,5	1,885	1,0	3,83 x 10 ⁻⁵
3,84 x 10 ⁻⁵	2,50	1,0	-	-	-

Tabela 1 - Conversão Molaridade (M) versus mg/l (ppm)

Para soluções de concentrações até 2 ppm, os erros relativos não ultrapassaram 6,5%, no entanto abaixo deste valor, faixa de 1,3 a 1,04 ppm, o erro relativo pode atingir até 17%.

- Faixa $1,92 \times 10^{-5}$ M a $9,6 \times 10^{-6}$ M

Soluções de cianeto com concentração inferior a 1,0 ppm não devem ser analisadas por este método, mesmo utilizando-se uma alíquota de 400 ml. Os erros relativos, neste caso, variaram de 22% a 85%.

CONC. TEÓRICA*	FAIXA	RELAÇÃO VF/VR	VOLUME AMOSTRA (ml)	SOLUÇÃO AgNO ₃ (M)	CONC. ENCONTRADA (M)	ERRO (%)
9,6x10 ⁻⁴ M ou 24,97 ppm	10 ⁻³ M (A ₁)	200/1	100	0,0102M	9,798x10 ⁻⁴ (ab.)	2,06
					9,95x10 ⁻⁴ (rosa)	3,64
		400/1	25	0,0102M	1,0154x10 ⁻³ M	5,77
			200	0,0102M	9,75 x10 ⁻⁴	1,35
			100	0,0102M	9,848 x10 ⁻⁴	2,58
			50	0,0102M	1,0152x10 ⁻³	5,75
9,6x10 ⁻⁵ M ou 2,497 ppm	10 ⁻⁴ M (A ₂)	200/1	200	0,0102M	9,2 x 10 ⁻⁵	4,1
		400/1	200	0,0102M	9,86 x 10 ⁻⁵	2,71
7,68x10 ⁻⁵ M ou 2,08 ppm	10 ⁻⁴ /10 ⁻⁵ (A ₃)	200/1	200	0,0102M	8,18 x 10 ⁻⁵	6,51
		400/1	200	0,0102M	7,97 x 10 ⁻⁵	3,77
4,8 x 10 ⁻⁵ M ou (1,3)	10 ⁻⁴ /10 ⁻⁵ (A ₄)	200/1	200	0,0102M	5,31 x 10 ⁻⁵	10,6
			300	0,0102M	5,38 x 10 ⁻⁵	12,1
		400/1	200	0,0102M	4,94 x 10 ⁻⁵	2,9
3,84x10 ⁻⁵ (1,04)	10 ⁻⁴ /10 ⁻⁵ (A ₅)	200/1	200	0,0102M	3,92 x 10 ⁻⁵	2,08
			300	0,0102M	5,18 x 10 ⁻⁵	34,9
			200	0,006 M	4,34 x 10 ⁻⁵	13,02
			300	0,006 M	4,51 x 10 ⁻⁵	17,4
		400/1	200	0,0102M	3,99 x 10 ⁻⁵	3,9
			200	0,006 M	4,5 x 10 ⁻⁵	17,2*

Tabela 2 - Dosagem de Cianeto (Teste 07 - 20)

* Não foi levado em consideração o grau de pureza do sal, que neste caso, segundo o fabricante, o teor de NaCN é no mínimo 96%.

Obs: As dosagens foram feitas em bureta de 5 a 10 ml.

Erro(%) = (Valor teórico-Valor encontrado)/Valor teórico)* 100.

(VF/VR = Volume amostra/Volume de rodamina).

CONC. TEÓRICA (M)	FAIXA	RELAÇÃO VF/VR	VOLUME AMOSTRA (ml)	SOLUÇÃO AgNO ₃ (M)	CONC. ENCONTRADA (M)	ERRO (%)
$1,92 \times 10^{-5}$	A ₆ 0,52ppm	200/1	400	0,0064751	$2,57 \times 10^{-5}$	33,85
		400/1			$2,35 \times 10^{-5}$	22,4
$9,6 \times 10^{-6}$	A ₇ 0,26ppm	200/1	400	0,0064751	$1,78 \times 10^{-5}$	85,4
		400/1			$1,57 \times 10^{-5}$	63,5
$9,6 \times 10^{-6}$	A ₈ 0,26ppm	200/1	400	0,0064751	$1,44 \times 10^{-5}$	50%
		400/1			$1,54 \times 10^{-5}$	60,4%

(Bureta de 5,0 ml)

Tabela 3 - Dosagem de Cianeto (Teste 21-26)

a.2) Titulação com Nitrato de Prata/Iodeto + Amônia

A tabela 4 apresenta os resultados da determinação de cianeto com iodeto de potássio/amônia e com rodamina.

CONCENTRAÇÃO TEÓRICA (M)	RODAMINA	ERRO (%)	KI + NH ₄ OH	ERRO (%)
A ₁ $9,6 \times 10^{-4}$ (26 ppm)	$9,66 \times 10^{-4}$	0,65	$9,723 \times 10^{-4}$	1,28
A ₂ $9,6 \times 10^{-5}$ (2,6 ppm)	$9,56 \times 10^{-5}$	0,42	$10,81 \times 10^{-5}$	12,60
	$9,93 \times 10^{-5}$	3,44		
A ₄ $4,8 \times 10^{-5}$ (1,3 ppm)	$4,98 \times 10^{-5}$	3,75	$5,32 \times 10^{-5}$	10,8
	$5,34 \times 10^{-5}$	11		

* bureta de 5 ml

** NaCN 96%

Tabela 4 - Dosagem de Cianeto (Teste 45-47)

Concluiu-se que na dosagem de cianeto com KI + NH₄OH, o ponto de virada é mais difícil de ser visualizado. A titulação passa a ser então mais demorada, pois o cuidado deve ser maior. A probabilidade de se passar do ponto de viragem é maior, ocasionando um erro experimental maior.

b) Soluções de Cianeto Impuras

- Licor de cianetação

As características das amostras analisadas estão mostradas na tabela 5.

CÓDIGO DA AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO DE COBRE (g/l)	NATUREZA DA AMOSTRA
17	1,48	cianetação direta do minério (48 h)
22	3,20	cianetação direta do concentrado de flotação
24	3,36	cianetação direta do concentrado de flotação

Tabela 5 - Licores de Cianetação

Além de cobre, estas soluções possuem também ouro, prata e ferro; porém em menores concentrações.

A recuperação de cobre nestas amostras, na lixiviação bacteriana, foi em média de 48% e a solubilização de cobre durante a cianetação direta foi de 0,5%.

A tabela 6 apresenta os resultados comparativos de do sagem de cianeto com rodamina e iodeto de potássio/amônia para estas amostras.

Concluiu-se que os resultados com rodamina foram maiores que com KI/NH_4OH . As amostras foram diluídas para melhorar a visualização do ponto de viragem com rodamina, que apresentou-se confuso e instável, não sendo um método muito confiável. A viragem passa por uma coloração intermediária e depois então atinge uma coloração abóbora e não salmão, como no caso de soluções puras.

Com KI/NH_4OH , o ponto de viragem é similar à da solução pura, porém tem-se indicações que ele ocorre antes, devido à precipitação de impurezas, turvando a solução e confundindo a viragem.

AMOSTRA DILUIÇÃO	RESULTADO COM RODAMINA CN ⁻		RESULTADO COM KI + NH ₄ OH CN ⁻
Lix. 17	2,467 x 10 ⁻² M 2,3 x 10 ⁻²	(641 ppm)	1,92 x 10 ⁻² M 1,66 x 10 ⁻²
Lix. 22	2,55 x 10 ⁻² M 2,45 x 10 ⁻²	-	1,59 x 10 ⁻² M 1,56 x 10 ⁻²
Lix. 24	2,43 x 10 ⁻² M 2,6 x 10 ⁻²	(631 ppm)	1,598 x 10 ⁻² M 1,64 x 10 ⁻²
Diluição	1:20 e 1:40		1:20

Tabela 6 - Dosagem de Cianeto (Teste 51-55)

- Soluções sintéticas de cianeto contendo ouro.

Prepararam-se soluções sintéticas contendo ferro na faixa de 1 a 10 ppm (Tabela 7).

Concluiu-se que nesta faixa de concentração, a presença de ferro não interfere na análise e que a titulação com KI + NH₄OH fornece, em geral, resultados maiores.

NÚMERO ENSAIO	CONC. TEÓRICA		RODAMINA (M)	NÚMERO ENSAIO	KI + NH ₄ OH (M)
	CN* (M)	Fe (ppm)			
59	$9,6 \times 10^{-4}$	1	$9,4 \times 10^{-4}$	60	$9,5 \times 10^{-4}$
61	$9,6 \times 10^{-4}$	5	$9,6 \times 10^{-4}$	62	$9,6 \times 10^{-4}$
63	$9,6 \times 10^{-4}$	10	$9,6 \times 10^{-4}$	64	$9,6 \times 10^{-4}$
65	$8,2 \times 10^{-5}$	1	$8,2 \times 10^{-5}$	66	$9,86 \times 10^{-5}$
67	$8,2 \times 10^{-5}$	5	$8,44 \times 10^{-5}$	68	$9,25 \times 10^{-5}$
69	$8,2 \times 10^{-5}$	10	$8,49 \times 10^{-5}$	70	$9,05 \times 10^{-5}$
71	$5,34 \times 10^{-5}$	1	$5,34 \times 10^{-5}$	72	$5,44 \times 10^{-5}$
73	$5,34 \times 10^{-5}$	5	$5,34 \times 10^{-5}$	74	$6,05 \times 10^{-5}$
75	$5,34 \times 10^{-5}$	10	$5,6 \times 10^{-5}$	76	$6,36 \times 10^{-5}$ (1,65 ppm)

* resultado obtido com rodamina, antes da adição de ferrocianeto de potássio - $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$.

Tabela 7 - Dosagem de cianeto. (Teste 59-76)

4.2. Eletrodo de Íon-Seletivo CN⁻

A programação de dosagem de cianeto em soluções puras, utilizando o eletrodo de íon-seletivo constou da aplicação de dois procedimentos clássicos:

a) Método de Adição de Padrão

b) Método de Calibração com Padrões, para duas faixas de concentração (eletrodo Analion)

- linear (10^{-4} a 10^{-2} M)

- não-linear (10^{-6} a 10^{-4} M)

Recomenda-se utilizar o eletrodo para soluções com concentração na faixa de 10^{-6} a 10^{-2} M (ou 0,026 a 260 ppm).

Utilizaram-se dois eletrodos: importado marca ORION e nacional marca ANALION.

As soluções em estudo e o procedimento experimental são tão indicados a seguir:

a) Soluções para Estudo

CONCENTRAÇÃO TEÓRICA		
A ₀	= 260 ppm	-
A ₁₁	= 75 ppm CN ⁻	2,8846 x 10 ⁻³ M
A ₁₃	= 50	1,9231 x 10 ⁻³
A ₁	= 26	9,6 x 10 ⁻⁴
A ₁₅	= 13	4,8 x 10 ⁻⁴
A ₁₂	= 7,5	2,885 x 10 ⁻⁴
A ₁₄	= 5	1,923 x 10 ⁻⁴
A ₂	= 2,6	9,6 x 10 ⁻⁵
A ₄	= 1,3	4,8 x 10 ⁻⁵
A ₆	= 0,52	1,92 x 10 ⁻⁵
A ₇	= 0,26	9,6 x 10 ⁻⁶
A ₉	= 0,13	5,0 x 10 ⁻⁶
A ₁₀	= 0,065	2,5 x 10 ⁻⁶

Obs.: Estes valores devem ser multiplicados por 0,96 que é o grau de pureza do KCN.

Tabela 8 - Soluções Testadas.

b) Método de Adição: Preparação de Soluções e Procedimento Analítico.

- 1) Prepare uma solução de KCN padrão (132,857 ppm KCN ou 100 ppm NaCN que correspondem a 53,06 ppm CN⁻)

Código: Ap (solução para o método de Lenahan)

0,1329 g de KCN (seco a 105^oC)

25 g NaOH

para 1 litro de água deionizada.

- 2) Solução Apo (1000 ppm CN⁻)

Pese 2,5 g KCN (seco a 105^oC/2 h), coloque em balão de 1000 ml, adicione 10 ml de ISA e completar.

Tabela 9 - Método de Adição.

L I M I T E S				Nº MOLES (KCN-NaCN-CN)	////////////////////////////////////	
NaCN (ppm)	KCN (ppm)	CN ⁻ (ppm)	VOLUME PADRÃO 132,857 ppm KCN (ml)	MOLES	VOLUME DE AMOSTRA (ml)	CÓDIGO DA AMOSTRA
0,1 - 0,2	0,1327 - 0,2654	0,053 - 0,106	0,2	$2,0 \times 10^{-6} - 4,0 \times 10^{-6}$	45	A ₉ /A ₁₀
0,2 - 2	0,2654 - 2,654	0,106 - 1,06	0,4	$4,0 \times 10^{-6} - 4,0 \times 10^{-5}$	10	A ₇ /A ₆
2 - 10	2,654 - 13,27	1,06 - 5,3	1,0	$4,0 \times 10^{-5} - 2,0 \times 10^{-4}$	10	A ₄ /A ₂
10 - 20	13,27 - 26,5	5,3 - 10,6	2,0	$2,0 \times 10^{-4} - 4,0 \times 10^{-4}$	10	A ₁₂ /A ₁₄
20 - 50	26,5 - 57,18	10,6 - 26,5	2,0	$4,0 \times 10^{-4} - 1,02 \times 10^{-3}$	5	A ₁
50 - 100	57,18 - 114,36	26,5 - 53	4,0	$1,02 \times 10^{-3} - 2,0 \times 10^{-3}$	5	-
100 - 200	114,36 - 228,7	53 - 106	4,0	$2,0 \times 10^{-3} - 4,0 \times 10^{-3}$	2	A ₁₁ /A ₁₃

3) Padronize estas soluções por titulação com AgNO_3 concentrado.

200 ml solução Ap
0,5 ml Rodamina

4) Prepare a solução ISA: 10 M NaOH

5) Selecione o volume de amostra e o volume de padrão (tabela de Lenahan). (Tabela 9).

6) Preparo das soluções

. Solução inicial: A_0 (260 ppm)

. Solução A_1 . (Fazer 2 litros).

Diluição 1:10 do A_0 .

200 ml A_0 + 20 ml ISA 10 M — 2 litros.

. Solução A_2

Diluição 1:10 A_1

100 ml A_1 + 10 ml ISA — 1 litro

. Solução A_4

Diluição 1:20 A_1

50 ml A_1 + 10 ml ISA — 1 litro.

. Solução A_6

Diluição 1:50 A_1

20 ml A_1 + 10 ml ISA — 1 litro

. Solução A_7

Diluição 1:100

10 ml A_1 + 10 ml ISA — 1 litro.

. Solução A_9

Diluição 1:10 A_4

100 ml A_4 + 10 ml ISA — 1 litro.

. Solução A_{10}

Diluição 1:20 A_4

50 ml A_4 + 10 ml ISA — 1 litro.

. Solução A_{11} (75 ppm teórico CN^-)

0,1878 g KCN

10 ml ISA 10 M

para 1 litro de água deionizada.

. Solução A_{12} (7,5 ppm)

100 ml A_{11}

10 ml ISA

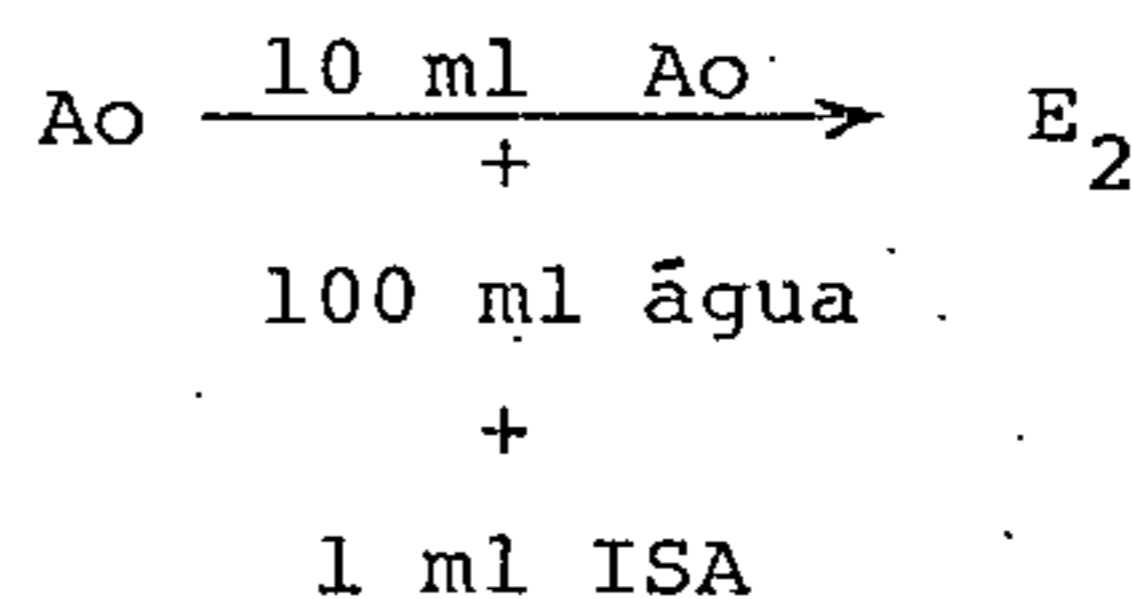
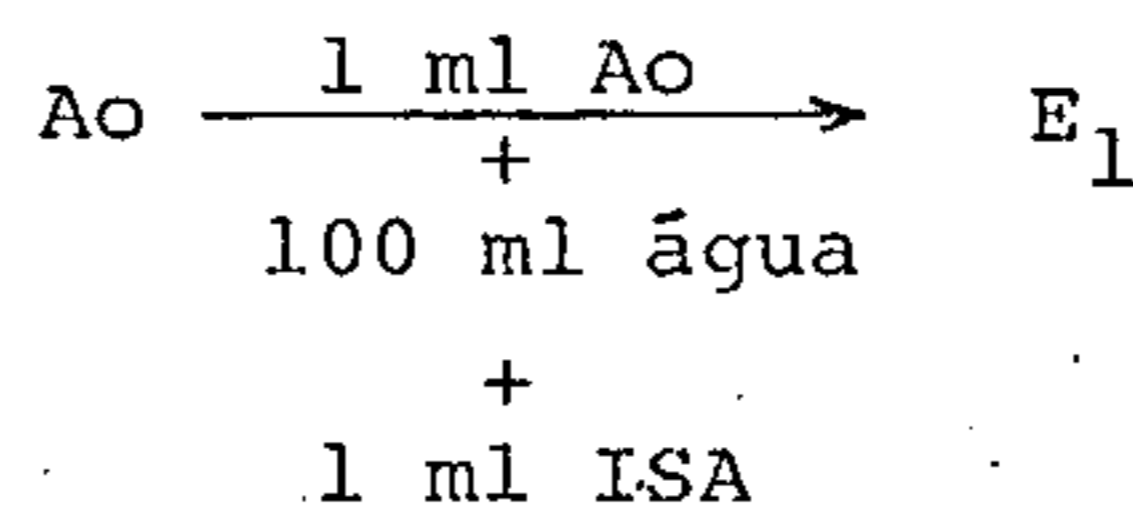
para 1000 ml.

- Solução A₁₃ (50 ppm)
0,1252 g KCN
10 ml ISA
para 1 litro de água deionizada
- Solução A₁₄ (5 ppm)
100 ml A₁₃ + 10 ml ISA — 1 litro.

7) Soluções utilizadas para determinação do "slope" do eletrodo (S : coeficiente angular da curva do eletrodo do mV versus concentração) - método adição de padrão.

- região linear: A_{po}, A₁₁, A₁₂, A₁₃ e A₁₄.
- região não-linear: A₂ e A₇.

PADRÃO



$$S = E_1 - E_2 \text{ (valor próximo a 56 mV)}$$

c) Método de calibração com soluções padronizadas e procedimento analítico.

(a) Na faixa linear utilizou-se as seguintes soluções para determinação da voltagem. (Tabela 10)

(Tabela 10)

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO ppm CN ⁻	VOLTAGEM
A ₁₃	50	E ₁₃
A ₁	26	E ₁
A ₁₅	13	E ₁₅
A ₁₄	5	E ₁₄
A ₂	2,6	E ₂
A ₄	1,3	E ₄

A amostra A_{15} foi preparada a partir de uma diluição de 1:2 da amostra A_1 .
(100 ml A_1 + 1 ml ISA e completar a 200 ml)

A preparação das demais amostras já foi explicada no item anterior.

Para dosagem de uma amostra desconhecida, coloque 100 ml em um becker, adicione 1 ml de ISA e faça a leitura da voltagem.

(b) Faixa não-linear (concentração inferior a 10^{-4} M)

Prepare uma solução padrão 1000 ppm CN^- (Apo) e titule com $AgNO_3$ /rodamina nas seguintes condições:

Volume de amostra 10 ml Apo
Volume final (diluição: 200 ml)
Volume rodamina (0,02 g R/100 ml acetona): 0,5 ml
Concentração $AgNO_3$: 0,0102 M

Após a titulação do padrão, faça a calibração do eletrodo, colocando 100 ml de água deionizada e 1 ml de ISA num becker e acrescente os seguintes volumes de Apo, registrando após cada adição a voltagem correspondente:

Tabela 11

ADIÇÃO	VOLUME (ml)	CONC. CORRESPONDENTE (ppm CN^-) *	VOLTAGEM (mV)
1ª	0,1	1	E_1
2ª	0,1	2	E_2
3ª	0,1	3	E_3
4ª	0,1	4	E_4
5ª	0,2	5	E_5
6ª	0,2	6	E_6
7ª	0,2	7	E_7

*(não foi incluído o fator ou título da solução)

Constrói-se em seguida a curva $E(mV)$ versus concentração (M ou ppm).

Para a determinação de cianeto em uma amostra desconhecida, meça 100 ml de amostra, adicione 1 ml de ISA e faça a leitura.

Na tabela a seguir apresentamos alguns resultados obtidos.

CÓDIGO DA AMOSTRA	(FAIXA) * CONC. TEÓRICA	CONCENTRAÇÃO RODAMINA	CONCENTRAÇÃO ELETRODO ION-SELETIVO	CONCENTRAÇÃO ELETRODO DE OURO
A _{po}	1000 ppm CN ⁻	3,716x10 ⁻² M 966,1 ppm	-	-
A _p	53,06 ppm CN ⁻	1,984x10 ⁻³ M 51,6 ppm	-	-
A _o	260 ppm CN ⁻	9,678x10 ⁻³ M 251,6 ppm	-	244,0
A ₁₁	75 ppm CN ⁻	2,8658x10 ⁻³ M 74,51 ppm	(1) 76,86	74,0
A ₁₃	50 ppm CN ⁻	1,873 x10 ⁻³ M 48,7 ppm	(1) 46,6	-
A ₁	26 ppm CN ⁻	24,6 ppm CN ⁻	(1) 27,73	24,1
A ₁₂	7,5 ppm CN ⁻	7,784 ppm CN ⁻	(1) 8,083	-
A ₁₄	5 ppm CN ⁻	5,15	(1) 4,745	5,04
A ₂	2,6 ppm CN ⁻	2,605	(1) 2,102	2,45
A ₄	1,3 ppm CN ⁻	1,44 ppm CN ⁻	(2) 1,4	1,4
A ₆	0,52 ppm CN ⁻	0,728 ppm CN ⁻	(2) 0,37	-
A _p	53,06 ppm CN ⁻	51,48 ppm	-	-

(1) Método de Adição

(2) Calibração na faixa não-linear

Tabela 12 - Resultados das Amostras Puras Sintéticas para Estudo com o Eletrodo Ion-Seletivo.

* Reagente de grau analítico 96%...

Concluiu-se que o método da adição forneceu melhores resultados quando comparado ao método de calibração.

Com relação à obtenção de resultados finais pela formulação - método de adição, recomenda-se o cálculo aplicando a equação completa do eletrodo e não a simplificada, conforme segue o método do Lenahan. Deve-se também utilizar nos cálculos os valores experimentais do "slope".

4.3. Potenciometria

A programação realizada para verificar a dosagem de cianeto por titulação potenciométrica foi a seguinte:

- a) faixa em estudo: 1 a 260 ppm
- b) eletrodos: referência - calomelano (Beckman)
medição - ouro (Analion)
- c) aparelho : potenciômetro Analion PM-600
- d) soluções-padrão analisadas e volume de amostras, na tabela abaixo.

(Tabela 13)

CÓDIGO DA AMOSTRA	VALOR TEÓRICO (ppm)	VOLUME (ml)
A ₀	260	20
A ₁₁	75	50
A ₁	26	50
A ₁₄	5	50
A ₂	2,6	50/200
A ₄	1,3	50/200

- e) solução titulante
nitrato de prata 0,0102 N
- f) aditivos: amônia e cloreto de sódio
NH₄OH - 6 M
NaCl - 10 g/l

Os resultados das análises químicas estão apresentados na tabela a seguir.

Os resultados obtidos foram comparados com aqueles encontrados pelo método titulométrico com rodamina e pelo método com eletrodo de íon-seletivo. Concluiu-se que, para a faixa de concentração avaliada, os resultados foram bastante precisos e amostras com concentrações baixas, na faixa de 2,5 a 1 ppm podem ser analisadas, porém titulando-se com volume maior da amostra, ou seja, cerca de 200 ml, com AgNO₃ 0,0102 N (bureta 5 ml).

AMOSTRA		ADITIVOS	CONCENTRAÇÃO CN ⁻ (ppm)		
CÓDIGO	VOLUME (ml)		RODAMINA	ELETRODO ÍON-SELETIVO	POTENCIOMETRIA
A ₀	20	não	251,6	-	243,9
A ₁₁	50	não	74,51	76,86	74,0
A ₁	50	não	24,6	27,73	23,9
	50				24,3
A ₁	50	2,5 ml NH ₄ OH 2,0 ml NaCl	24,6	27,73	> 54
A ₁₄	50	2,5 ml NH ₄ OH 2,0 ml NaCl	5,15	4,75	41,7
A ₁₄	50	não	5,15	4,75	4,88
	50				5,2
A ₂	50	2,5 ml NH ₄ OH 2,0 ml NaCl	2,60	2,10	5,96
A ₂	200	não	2,60	2,10	2,57
	50				2,33
A ₄	200	não	1,44	1,4	1,41
	50				1,30
	50				1,46
A ₄	50	2,5 ml NH ₄ OH 2,0 ml NaCl	1,44	1,4	20,5

Tabela 14 - Dosagem de Cianeto

A adição de hidróxido de amônia e cloreto de sódio, conforme sugerido no método, prejudicou de forma acentuada a análise, não sendo portanto recomendável a utilização de tais aditivos.

4.4. Ensaio de Recuperação de Cianeto Via Resina Troca-Iônica

As tabelas 15, 16 e 17 apresentam os resultados obtidos no estudo de resina troca-iônica.

PENEIRA (SISTEMA TYLER)	MASSA RETIDA (g)	FRAÇÃO RETIDA (%)	MASSA ACUMULADA (g)	FRAÇÃO ACUMULADA (%)
- 10 + 14	16,5	4,12	-	4,12
- 14 + 20	333,3	83,33	349,8	87,45
- 20 + 28	40,9	10,23	390,7	97,68
- 28 + 35	8,7	2,17	399,4	99,85
- 35 + 48	0,5	0,13	399,9	99,98
- 48 + 65	0,1	0,025	399,925	100

Tabela 15 - Análise Granulométrica da Resina.
AMBERLITE IRA-420

Massa Inicial: 400 g (conforme fornecido pelo fabricante)

Nota: Nos ensaios experimentais trabalhou-se com resina na faixa granulométrica de -14# a +48#.

MASSA INICIAL (g)	MASSA FINAL (g)	UMIDADE (%)
3,388	1,704	50,3
3,444	1,722	50,1
4,203	2,106	50,1
4,398	2,092	47,6
3,300	1,690	51,2
3,000	1,450	48,3*
5,000	2,410	48,2
3,000	1,460	48,6**

Tabela 16 - Teor de Umidade (110°C/8 h) / Resina IRA-420.
Fração Granulométrica

* Feito com resina sem separação granulométrica.

** Resina utilizada nos ensaios de condicionamento (faixa -14# a +48#)

*** As demais possuem uma granulometria de -14# a +48#.

BASE FRACA (NH_4OH)	BASE FORTE (NaNO_3)	VALOR TOTAL
número meq de anion trocador/g de resina seca na forma de cloreto		
3,91	4,63	8,54
3,37	7,88	11,25
5,85	3,03	8,88

Tabela 17 - Capacidade de Carga da Resina IRA-420.

A N E X O I

CIANETO EM APLICAÇÕES HIDROMETALÚRGICAS

RT-10/87

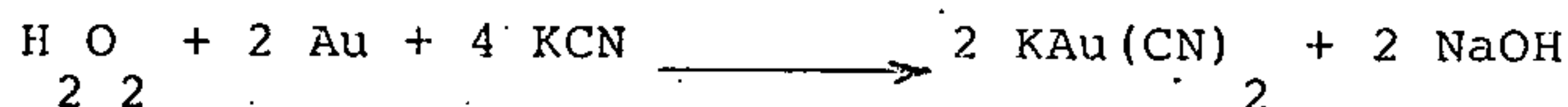
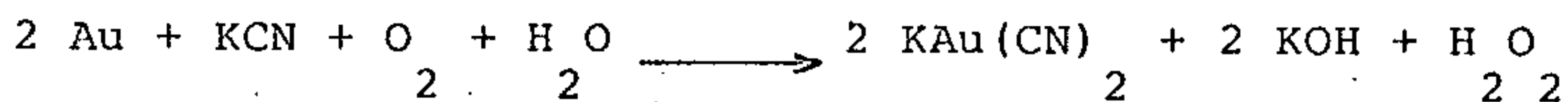
TRATAMENTO DE EFLUENTES DE COMPLEXOS MINERO-METALÚRGICOS DO
PROCESSAMENTO DE MINÉRIOS DE OURO. PARTE I.

1. INTRODUÇÃO

Nos processos hidrometalúrgicos de recuperação de ouro, a prática de cianetação, que é a etapa de solubilização deste metal, é muito usual.

No Brasil em particular, o número de plantas de cianetação aumentou consideravelmente nos últimos anos.

O ouro contido em minérios ou concentrados finamente disseminado ao reagir com uma solução alcalina de cianeto produz um complexo solúvel, conforme o mecanismo abaixo:



Mesmo considerando-se que as unidades operam em circuitos fechados, outros elementos indesejáveis tais como ferro e cobre, também se dissolvem durante a cianetação. Com os ciclos, as impurezas vão se acumulando e em determinados momentos haverá necessidade de uma sangria.

O vazamento direto de soluções contendo cianeto em correntes fluviais, mares ou lagos causará danos irreparáveis à vida aquática e animal e aos seres humanos que por ventura fizerem uso destas águas.

O objetivo principal nesta fase dos trabalhos é fazer uma avaliação crítica dos métodos analíticos de determinação de cianetos e dos processos de tratamento de efluentes contendo cianeto (parte I).

Posteriormente, iniciaremos as atividades de laboratório visando a implantação de métodos de análise química, a recuperação de cianeto, bem como um estudo sobre sua degradação, isto é, oxidação.

A parte II do trabalho consta do tratamento de efluentes contendo arsênio.

2. TOXIDEZ

Os sais de cianeto, suas soluções e principalmente o gás cianídrico (HCN), liberado no contato de um ácido com os sais ou com as soluções são extremamente tóxicos.

Seu manuseio em laboratório deve ser realizado com bastante cuidado, sendo imperativo o uso de luvas e máscaras pelos operadores, pois o envenenamento pelo cianeto geralmente é mortal.

Tanto as soluções como os gases são adsorvidos pela pele. A dose mínima letal (MLD), para o ser humano adulto é de 150 mg de cianeto de sódio (NaCN), correspondendo a 100 mg de cianeto (CN).

Em casos de acidentes do tipo respingos ou derramamento de soluções, deve-se espalhar pó ou solução de um agente oxidante na região afetada. Recomenda-se nestes casos permanganato de potássio ou hipoclorito de sódio. A solução tratada deve ser recolhida, e estocada por 24 horas, para que uma completa oxidação de cianeto a cianato se realize. Em seguida, dilui-se bastante a solução que deve ser então descartada juntamente com água corrente.

Sólidos de sais de cianeto ao se espalharem, devem ser recolhidos e diluídos com grandes volumes de água. Adiciona-se à solução hipoclorito de sódio, podendo tratá-la em seguida como descrito anteriormente.

O índice TLV (pele), cianeto solúvel, é de $5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ de CN e o TLV (pele) do gás cianídrico é de $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

O TLV (threshold limit values) é expresso em partes de gás ou vapor por milhão (ppm) de ar contaminado, aferido à 25°C e 760 mm Hg, ou $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ (mg.cm⁻³) de ar ou poeiras contaminadas.

A palavra pele entre parênteses significa que a adsorção ocorre pelo contato direto do vapor ou de poeiras com a pele, mucosas e olhos.

Este índice representa as condições nas quais considera-se ser possível que a maioria dos trabalhadores possam permanecer expostos diariamente em turnos de oito horas sem que os efeitos adversos se pronunciem. Estes valores costumam ser revistos anualmente, podendo portanto variar à medida que mais informações sobre os problemas causados por intoxicação sejam obtidos.

A intoxicação com cianeto tem efeitos fatais pois ele bloqueia o transporte de oxigênio no metabolismo, que é feito dos pulmões aos tecidos pelos glóbulos vermelhos, através de uma proteína essencial denominada hemoglobina.

3. LEGISLAÇÃO

O tratamento de rejeitos industriais que contenham cianeto deve ser criteriosamente realizado devido ao seu elevado grau de toxidez, capaz de comprometer severamente o equilíbrio ecológico de uma região por ele atingida.

Aos órgãos fiscalizadores, responsáveis pelo controle das fontes emissoras de efluentes líquidos e sólidos nos corpos receptores (rios, lagos, orla marítima e sistemas públicos) compete especificar os limites máximos dos poluentes nos efluentes tratados e apresentá-los na legislação de proteção ao meio ambiente. Numa visão mais detalhista do problema e neste caso em particular, esses órgãos deveriam estipular também os valores limites relativos ao cianeto livre, ao cianeto disponível e evidentemente ao cianeto total e normatizar os métodos analíticos apropriados à cada classe poluidora.

Essa diferenciação é importante porque nem todos os métodos analíticos aceitos como padrão (Standard Methods ou ASTM), são atualmente considerados adequados.

Embora nem todos os sais de cianeto sejam tão agressivos ao meio ambiente, sua decomposição e liberação de íons CN ocorrerá inevitavelmente ao longo do tempo.

A exemplo, o grau de toxidez dos ferrocianetos é bastante inferior comparado aos sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Isto é explicado devido ao fato do $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$ ser um complexo muito estável, sendo sua decomposição muito lenta.

Não obstante, em alguns países, a legislação é bastante rigorosa, exigindo que também se considere os complexos estáveis como fontes em potencial de poluição, capazes de provocar um desequilíbrio no ecossistema.

No Canadá, o limite permissível para despejos industriais segundo o Environmental Canada e o Environmental Ontario é de no máximo 0,1 mg/l de cianeto total (CN). Este é o padrão recomendado pela Organização Mundial de Saúde (1981).

A África do Sul adota como padrão teores de cianeto total de no máximo 0,5 mg/l para rejeitos e 0,2-0,3 mg/l para água potável.

Em efluentes provenientes dos processos hidrometalúrgicos de recuperação de ouro (cianetação) podem estar também presentes compostos de enxofre, como por exemplo, tiosais, tiocianatos (CNS-), sulfitos (SO₃-), sulfetos (S₂-), que são também agentes tóxicos.

Os tiocianatos são tóxicos porém a concentrações acima de 50-500 ppm CNS-.

O cianato (CNO-), que é o produto da oxidação parcial do cianeto, não é considerado como um agente potencialmente poluidor.

3.1. LEGISLAÇÃO NO BRASIL

No Brasil, alguns estados possuem seus órgãos fiscalizadores e protetores do meio ambiente.

A exemplo do Estado de São Paulo, cujo órgão de fiscalização é a CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, a legislação estadual determina através do regulamento da Lei Nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente, Capítulo II-Dos Padrões, Seção II-dos Padrões de Emissão o seguinte:

" Artigo 18. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água, desde que obedeçam às seguintes condições(...)"

"VI-Concentrações máximas dos seguintes parâmetros(...)

(f) cianeto- 0,2 mg/l (dois décimos de miligrama por litro)."

Para as águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, segundo estipulado nesta mesma lei (Art.12), o teor limite é também de 0,2 mg/l de cianeto.

Quanto aos métodos para quantificar as substâncias potencialmente prejudiciais, o Artigo 16 prevê o seguinte:

"Os métodos de análises devem ser internacionalmente aceitos e especificados na Standard Methods, última edição, salvo os constantes de normas específicas já aprovados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas-ABNT".

A SEMA (Secretaria Especial do Meio Ambiente), criada em 1973, é o órgão federal responsável pelo controle e fiscalização do meio ambiente. Ela estabelece pela Portaria/GM/Nº 0013 de 15 de janeiro de 1976, item XIV que "os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados direta ou indiretamente, nas coleções de água, desde que obedecem às seguintes condições (...):

"(g) substâncias em concentrações que poderiam ser prejudiciais, de acordo com limites a serem fixados pela SEMA (...), item XV - Os efluentes, além de obedecerem aos limites do item anterior, não deverão conferir, ao corpo receptor, características em desacordo com o seu enquadramento nos termos desta portaria, cabendo ao órgão executivo de controle da poluição exercer a necessária fiscalização (...)"

4. COMPOSTOS DE CIANETO E PROPRIEDADES

Os compostos de cianeto podem ser classificados como cianetos simples que são aqueles facilmente convertidos à gás cianídrico após uma acidificação em pH abaixo de 4,0 e os cianetos complexos que requerem digestão à quente ou outro procedimento mais reativo para que ocorra sua decomposição e conseqüentemente a formação de gás cianídrico (HCN).

Os simples são os cianetos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e o ácido cianídrico (HCN).

Os complexos são subdivididos em dois grupos: complexos instáveis (ou fracos) e complexos estáveis (ou fortes).

Os cianetos de zinco, cádmio, chumbo e manganês são considerados complexos fracos. Os de níquel, ouro, prata, cobre, ferro(II), ferro(III) e cobalto são classificados como fortes. Os compostos são assim agrupados segundo suas constantes de instabilidade, listadas a seguir em ordem decrescente (tabela I).

Outras classificações e considerações são apresentadas na literatura, sendo que esta foi destacada pois mostrou-se mais abrangente.

Ingersoll, em seu estudo sobre a destilação de cianeto empregando o método de deslocamento com ligante classificou os cianetos simples como sendo todos aqueles que apresentam a seguinte fórmula $M(CN)_x$, onde x é o grau de valência do metal ($M = K, Cd, Co, Cu, Fe^{+3}, Fe^{+2}, Hg, Mn, Mg, Zn, \dots$) e cianetos complexos, aqueles cuja fórmula é $K_y(M(CN)_x)$, onde y e x dependem do grau de valência do metal, por exemplo $K_3(Cu(CN)_4)$, $K_2(Ni(CN)_4)$.

Os sais de cianeto dos metais alcalinos e alcalinos terrosos são solúveis em água, sendo a solução alcalina devido à hidrólise. Já o cianeto de mercúrio, $Hg(CN)_2$, embora solúvel em água, praticamente não se dissocia. Os cianetos de metais pesados são solúveis em solução de cianeto de potássio ou sódio produzindo os sais complexos. Abaixo, indicamos alguns valores de solubilidade dos principais compostos (tabela II).

5. ANALISE QUIMICA

O grau de toxidez de um efluente contendo cianetos depende não somente da concentração de ions cianeto (CN) livres, que é na verdade a espécie mais nociva, mas também do seu poder de liberação dos grupamentos CN- ligados aos metais, formando os complexos.

A liberação pode ocorrer mesmo com os cianetos complexos fortes, como é o caso do ferro e cobalto, pela ação de fatores externos tais como uma variação de pH e radiação (luz solar/ultra-violeta).

Face à possibilidade de um aumento no grau de toxidez do efluente, devido aos fatores ambientais, discute-se quais espécies devem ser detectadas e por quais métodos analíticos, havendo basicamente 4 definições: cianeto livre, cianeto total disponível, cianeto passível de decomposição por cloração ou catálise e cianeto total.

Além disso, a precisão analítica tem também gerado grande polêmica pois para cada grupo de cianeto é preciso utilizar metodologias distintas.

O "cianeto livre" é definido por alguns autores como sendo o cianeto (CN-) oriundo da dissociação de sais instáveis em soluções alcalinas e disponíveis para a dissolução do ouro no processo de cianetação. Este valor inclui todos os cianetos de metais alcalinos e alcalinos terrosos e parte do cianeto de zinco. Não inclui os complexos ou ácido cianídrico não dissociados (HCN).

Outros autores, como por exemplo Conn, consideram que o cianeto livre é somente o cianeto completamente dissociado (CN-) e o ácido cianídrico.

O "cianeto total disponível" que é por alguns autores denominado de "cianeto total", é a soma dos cianetos alcalinos, cianetos de zinco, cádmio e ácido cianídrico, não levando-se em conta os cianetos de Au, Ag, Cu, Ni, Fe e Co (complexos fortes).

O termo "cianeto total" no entanto, deve referir-se à todos os cianetos, inclusive o cianeto livre e o cianeto complexado.

A determinação analítica de "cianeto livre" depende basicamente do pH e da concentração dos metais que forem capazes de formar complexos de cianeto.

Em soluções com pH muito básico, ou seja, maior que 11, o gás cianídrico e os complexos instáveis, assim como evidentemente os cianetos simples estão completamente ionizados. Em pH neutro ou ácido ocorre a formação de HCN(gás) e em pH inferiores a 4, os complexos fracos também se decompõem, havendo evolução do gás.

Para determinação de "cianeto total" é imprescindível a decomposição dos complexos estáveis e a separação de elementos interferentes. Recomenda-se então uma destilação, que envolve a formação de HCN, que é então dosado. Os complexos mais resistentes são os de cobalto e de ferro e o percentual de recuperação do cianeto ligado a estes elementos não é elevado.

6. MÉTODOS ANALÍTICOS

Vários métodos empregando diferentes técnicas analíticas têm sido propostos e usados rotineiramente pelas industriais em seus laboratórios para controle de cianeto nos fluxos de lixívia e nos efluentes. Abaixo estão relacionadas as mais usuais. A escolha é naturalmente em função da precisão desejada, da disponibilidade de equipamento, e do teor de cianeto na solução.

(a) TITULOMETRIA

No procedimento titulométrico pode-se estabelecer o ponto final de 2 modalidades diferentes: visual ou instrumental

(a.1) VISUAL

- . turvação
- . indicador (coloração)

(a.2) INSTRUMENTAL

- . potenciometria
- . amperometria

(b) COLORIMETRIA

- (b.1) Com formação de complexos
- (b.2) Síntese de König
- (b.3) Outros

(c) VOLTAMETRIA E POLAROGRAFIA

(d) ELETRODO DE IÓN ESPECÍFICO

(e) MÉTODO INDIRETO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

(f) CROMATOGRAFIA

Como descrito anteriormente, pode-se dosar o cianeto livre, disponível ou o total entre outros, que são na realidade definidos considerando-se as espécies químicas e suas ligações.

Os procedimentos analíticos são diferentes para cada grupo de cianeto.

Para a determinação de cianeto livre, conforme a própria definição, deve-se aferir somente o cianeto iônico (CN⁻) na solução original, num prazo não superior à 24 horas, dependendo das exigências. No entanto, a titulação ou a leitura com eletrodo de íon específico, embora apropriados para dosagem de tal espécie, estão sujeitos à sérias interferências dos metais pesados, principalmente de cobre, e dos sulfetos.

Não obstante, é válido usar o método titulométrico tendo como indicador p-dimetilaminobenzilideno rodamina. Este método, que é uma modificação do método proposto por Liebig, é recomendado para dosagem de CN⁻ em concentrações maiores que 1ppm pela American Public Association.

A determinação de cianeto total disponível, pode ser feita por titulometria ou eletrodo específico, diferenciando-se do procedimento de dosagem do cianeto livre, pelo ajuste de pH. Atualmente, emprega-se também cromatografia.

Amostras complexas, como é o caso de efluentes industriais, contém misturas de gases, cianeto iônico e complexos metálicos com constante de estabilidade diferentes e várias outras substâncias interferentes. Segundo Pohland, a determinação seletiva do cianeto iônico em presença de complexos é bastante difícil. Neste caso Pohland sugere como alternativas bastante seguras, duas técnicas mais modernas:

(1) método indireto por espectrofotometria de absorção atômica, baseado na formação de (Ag(CN)₂)⁻, obtido pelo contato de fios de prata com a solução.

(2) cromatografia iônica, baseada na separação por troca iônica do íon cianeto dos complexos metálicos e de outros ânions.

O procedimento analítico para a determinação de cianeto total deve ser precedido de uma etapa de destilação em que se adiciona ácido, entre outros reagentes segundo cada método, para geração de HCN.

Para melhorar o rendimento da reação, pode-se adicionar catalisadores, responsáveis também pela destruição dos complexos (fortes e fracos). O gás formado é adsorvido em solução de hidróxido de sódio (NaOH).

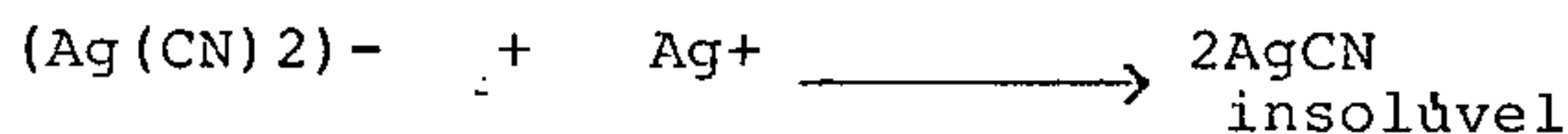
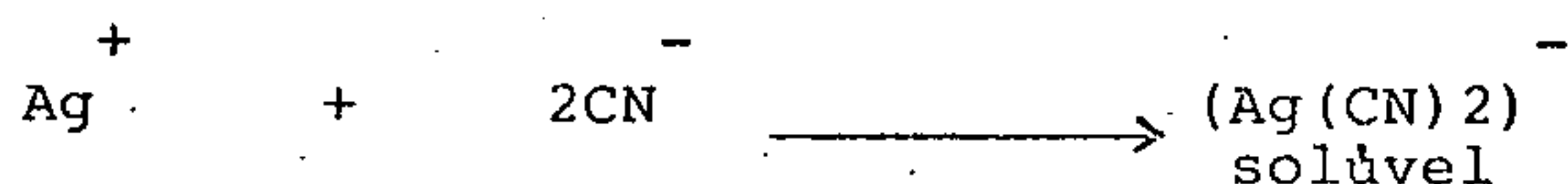
Neste pré-tratamento, além de se obter uma solução mais concentrada, pode-se minimizar os efeitos dos interferentes. Alguns métodos analíticos incluem um tratamento químico para remoção de sulfetos, sulfatos, tiosulfetos, tiocianatos, antes de se proceder a destilação.

O destilado pode ser a seguir analisado por titulação, eletrodo de ion-seletivo ou colorimetria, sendo que os 2 primeiros apresentam vantagens devido à sua simplicidade e rapidez. No entanto, a escolha dependerá de outros fatores mais relevantes, como é o caso da própria concentração de cianeto na solução.

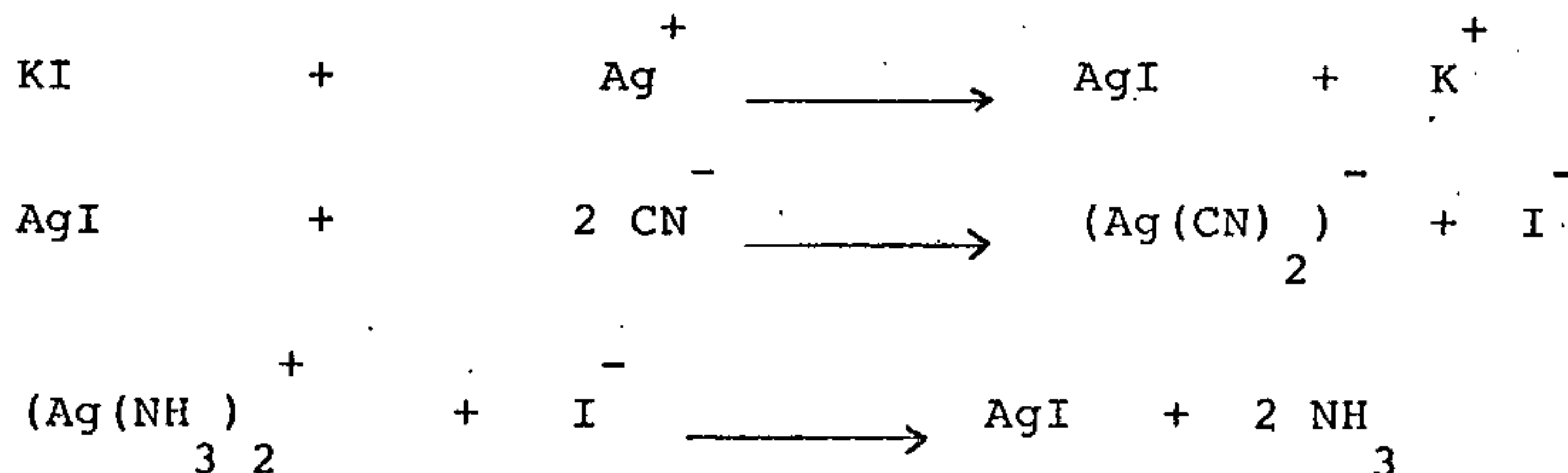
Os métodos titulométricos são recomendáveis para soluções com concentrações superiores a 1 mg/l, o eletrodo de ion-específico para a faixa de 0,05 a 10 mg/l e os colorimétricos para teores de até 20 ug/l, segundo Pohland. Evidentemente, estes limites não são tão rigorosos, podendo apresentar oscilações.

6.1. TITULAÇÃO POR COMPLEXAÇÃO SIMPLES

No método titulométrico apresentado por Liebig, a solução contendo cianeto é titulada com nitrato de prata. O ponto final é indicado pela turvação da solução devido à formação de cianeto de prata, insolúvel em água, conforme as reações abaixo:



Como o ponto final por turvação (esbranquiçado) é sujeito a erros, Dêniges sugeriu a utilização de iodeto de potássio como indicador e adição de amônia para dissolver o AgCN que se forma, tendo como ponto final a precipitação de iodeto de prata, isto porque o cianeto de prata, precipitado pela concentração local do ion prata, um pouco antes do ponto de equivalência, dissolve-se muito lentamente, tornando a titulação muito demorada.



Durante a titulação, qualquer iodeto de prata que tenha tendência a se formar será mantido em solução pelo excesso de ion cianeto que está sempre presente até que se atinja o ponto de equivalência.

Ryan e Colshaw modificaram o método de Liebig, usando o indicador p-dimetilaminobenzilideno rodamina, sendo o ponto final visualizado pela variação de coloração (amarelo para salmon).

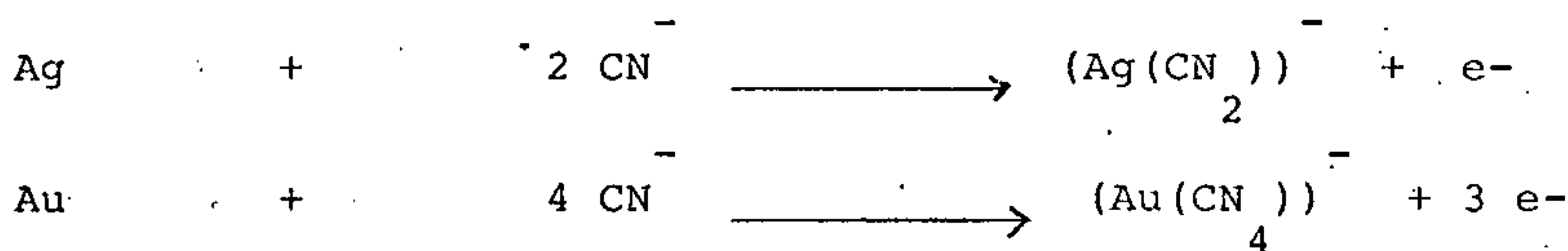
6.2 TITULAÇÃO ELETROQUÍMICA

A titulação de cianeto pode também ser feita por métodos envolvendo uma detecção eletroquímica do ponto final: potenciometria e amperometria.

Quando o potencial entre um eletrodo indicador e um eletrodo de referência é medido, a titulação é chamada de potenciométrica. Neste caso, dois pontos de inflexão na curva de titulação são obtidos: o primeiro devido à formação do complexo solúvel ($\text{Ag}(\text{CN})_2^-$) - e o segundo devido à formação de um insolúvel - $\text{Ag}(\text{AgCN})_2$.

Nas titulações amperométricas, a corrente que passa através da célula de titulação entre um eletrodo indicador e o de referência despolarizado adequado para uma f.e.m. aplicada, é medida em função do volume da solução titulante.

A titulação amperométrica é aplicável em soluções mais diluídas. A corrente anódica gerada no eletrodo de prata ou ouro polarizados é proporcional à concentração de cianeto.



6.3. COLORIMETRIA

Os métodos colorimétricos são mais precisos que os titulométricos, sendo mais recomendado para soluções na faixa de 0,1 a 1,0 ppm. No entanto, a dosagem de cianeto por colorimetria apresenta alguns inconvenientes. Os reagentes empregados são bastante tóxicos e cancerígenos, o método é bastante sensível à interferências e alguns procedimentos clássicos, envolvendo a formação de complexos metálicos, produzem cores instáveis.

Os métodos de Aldridge (piridina e benzidina) e de Epstein (piridina e pirazolona), baseados na Síntese de König, são os mais empregados. Ambos são utilizados para dosagem de cianeto iônico, sendo na realidade aferido todos os compostos de cianeto passíveis de bromação ou cloração, abrangendo portanto os íons de cianeto livres, os complexos fracos e os tiocianatos.

Uma modificação do método de Epstein, em que reagentes mais estáveis - piridina e ácido barbitúrico - são utilizados, tem sido recomendado pela America Health Association.

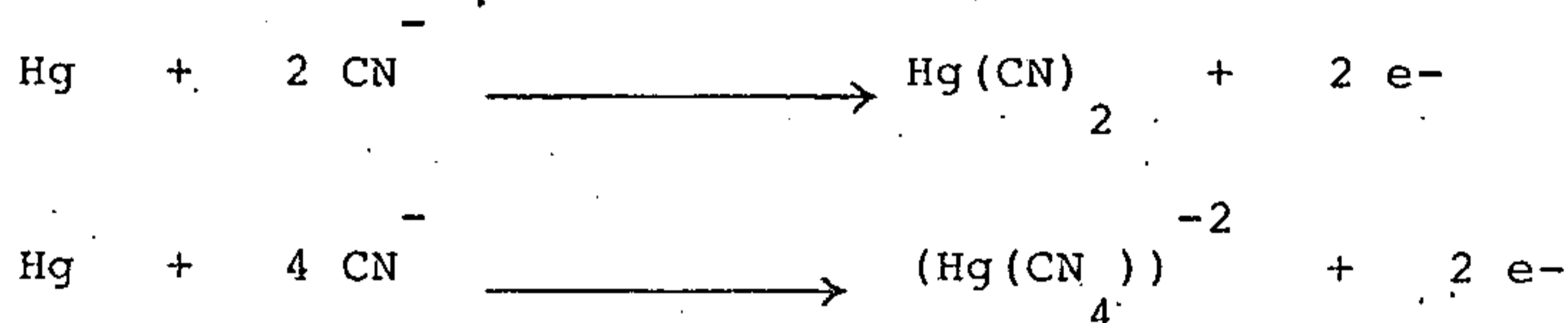
6.4. VOLTAMETRIA E POLAROGRAFIA

A voltametria se baseia nas relações entre corrente e voltagem durante a eletrólise em uma pilha, onde um eletrodo tem uma superfície relativamente grande e o outro (eletrodo de trabalho) tem uma área superficial muito pequena, por isso frequentemente chamado de microeletrodo, quando a etapa determinante da reação eletrolítica é a difusão.

O microeletrodo é usualmente constituído de um material inerte e condutor, como por exemplo o ouro, a platina ou o carbono. Quando um eletrodo de mercúrio (gotejante ou gota pendente) é usado, esta técnica é particularmente denominada de polarografia.

Com o avanço das técnicas polarográficas, tornou-se possível a determinação de cianeto em soluções bastante diluídas por polarografia de pulso diferencial.

No eletrodo de mercúrio (anodo), o cianeto reage com mercúrio formando $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e complexos ciano-mercuroso ($\text{Hg}(\text{CN})_4$)-2, conforme as reações abaixo:



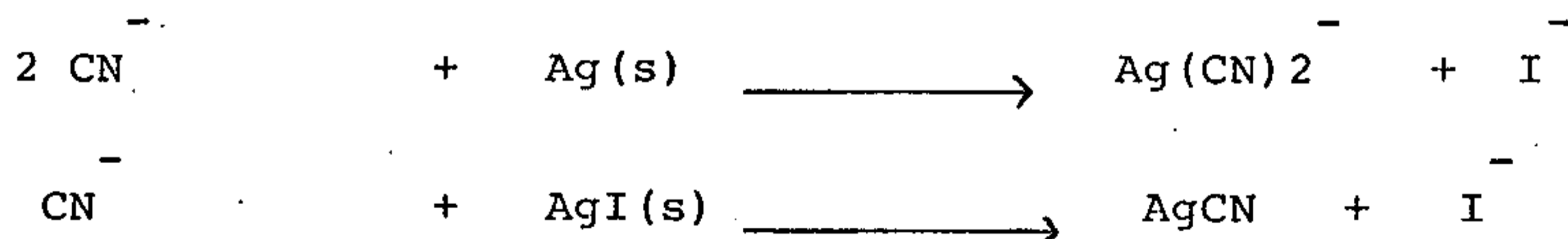
Por esta técnica é possível a determinação de cianeto em soluções com concentrações tão baixas quanto 1,5 ppb (ug/l).

Outra alternativa para quantificar traços de cianeto é a voltametria inversa (voltametria de stripping anódica). Cianeto é determinado em presença de cobre(II) após sua deposição no eletrodo de mercúrio de gota pendente na forma de cianeto de cobre que é posteriormente "stripping" (removido).

6.5. ELETRODO DE ION-ESPECIFICO

O eletrodo de ion específico para cianeto, em geral tem sua membrana constituída de iodeto de prata e sulfeto de prata. Este dosa o cianeto iônico (CN^-), sendo que a resposta obtida é função do pH da solução. Recomenda-se como faixa ótima o pH entre 12 e 13.

As reações que ocorrem nos limites da membrana são sugeridas abaixo:



No caso da dosagem em soluções contendo outros complexos de cianeto metálicos, os ions de cianeto ligados aos complexos cujas constantes de instabilidade sejam maiores que a do cianeto

de prata, que é o caso do zinco e cádmio, serão também dosados.

A análise sofre interferência de iodetos. Os sulfetos atacam a membrana do eletrodo, podendo ser eliminados pela adição de nitrato de cádmio.

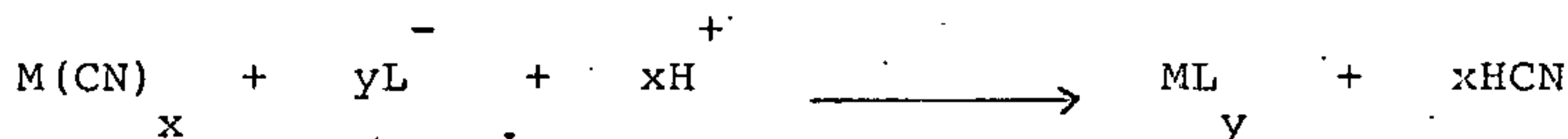
Embora o eletrodo possa detectar concentrações na faixa de 400 ppm a 40 ppb, recomenda-se a análise de soluções com concentrações não superiores a 40 ppm para que não danifique o eletrodo, pois a membrana reage com o íon cianeto em solução durante a análise.

Conforme o exposto, conclui-se que a escolha do método analítico é dependente não só da concentração de cianeto em solução mas também da espécie ou espécies que se deseja quantificar e da composição de solução. Sabe-se, por exemplo, que a presença de agentes oxidantes, como por exemplo o cloro, interfere também na análise de cianeto e podem ser eliminados pela adição de cristais de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Os demais métodos não serão abordados no momento, embora tenham sido também avaliados.

7. MÉTODOS DE DESTILAÇÃO

A destilação do gás cianídrico, etapa imprescindível na análise de cianeto total, pode ser feita empregando dois mecanismos diferentes: o tratamento com ácido suficiente para promover a dissociação dos complexos ou o tratamento com ligantes que competem os íons metálicos com o cianeto promovendo assim o deslocamento do íon cianeto, conforme indicado abaixo:



Vários procedimentos de acidificação/volatilização têm sido adotados. Eles se diferenciam basicamente pelo agente ácido utilizado, pela presença de reagentes que minimizem a destilação de espécies interferentes e pela presença de catalisadores que facilitam a destruição dos complexos metálicos.

A acidificação com ácido sulfúrico, embora eficiente, conduz não somente a destilação de HCN mas também a de tiocianato que interfere posteriormente na dosagem de cianeto.

CONN recomenda dois métodos de destilação. Um deles usando ácido clorídrico e cloreto de hidroxilamina com adição de cloreto de cádmio para evitar a destilação de sulfetos, e um outro em que a destilação é feita com ácido tartárico. Ambos são capazes de liberar o cianeto complexado com o ferro e evitar a destilação de tiocianato (CNS^-), um dos maiores interferentes na determinação

colorimétrica, sendo que este último foi desenvolvido pela Noranda Mines Ltda.

O processo de destilação adotado em algumas minerações na África do Sul é precedido por uma etapa de redução com zinco e posterior digestão com ácido fosfórico.

A remoção de sulfetos pode ser feita pela adição de nitrato de cádmio ou carbonato de chumbo à solução antes da digestão ácida, e posterior filtração do precipitado ou pela redução com NaHS (bisulfeto de sódio).

A interferência de agentes oxidantes, tais como cloro, pode ser eliminada pela adição de cristais de arsenito de sódio ou tiosulfato de sódio à solução.

Abaixo, relacionamos os reagentes básicos em cada método de destilação quando se deseja analisar cianeto total. Esses métodos estão detalhados em anexo.

1. Método recomendado pelo Instituto Sul-Africano de Mineração e Metalurgia.

Reagentes: H_3PO_4

$Na_2S_2O_3$ (reductor)

$Cd(NO_3)_2$ (remoção de sulfeto)

$H_2C_2O_4$

$HgCl_2$

$MgCl_2$

$NaNO_3$

EDTA

Zn (reductor)

NaOH

2. Método recomendado por CONN

Reagentes: HCl

cloreto de hidroxilamina (HH)

CdCl₂ (remoção de sulfeto e tiocianato)

NaAsO₂ (remoção de cloreto)

PbCO₃ (remoção de sulfeto)

NaOH

3. Método INGERSOLL (ligante)

Reagentes: acetato de chumbo

4,5 dihidroxi-m-ácido benzeno-disulfônico

Tiron (sal de sódio monohidratado)

TEP (tetraetilenopentaamina)

NaOH

4. Método apresentado no Polluted Water

Reagentes: H₂SO₄

MgCl₂ (destruição dos complexos)

HgCl₂ (" " ")

PbCO₃ (remoção de sulfeto)

NaOH

5. Método MERCK

Reagentes: H₂SO₄

Ácido ascórbico

MgCl₂

Cd(NO₃)₂

Redox indicador

HCl

NaOH

Titriplex

A solução alcalina contendo o HCN destilado pode então ser analisada pelos seguintes métodos, dependendo naturalmente do conteúdo de cianeto:

1. Eletrodo de ion-específico
(Africa do Sul)
2. Titulação usando Rodamina como indicador
(Africa do Sul, MERCK e Polluted Waters)
3. Colorimétrico
(MERCK, recomendado pela American Public Health Association/Epstein modificado: ácido barbitúrico, piridina e cloramina-T)
(Polluted Waters, Epstein: piridina, pirazolona, cloramina-T)

Métodos de destilação para determinação dos cianetos que se decompõem por cloração ou com ácidos fracos também são adotados:

1. Método MERCK - cianeto passível de decomposição catalítica

Reagentes: acetato de zinco

acetato de chumbo (elimina interferência de sulfeto)

HCl

pó de zinco

2. Método ASTM - cianeto decomposto por ácido fraco

Reagentes: ácido acético

acetato de sódio

acetato de zinco (evita decomposição dos ferrocianetos)

CdCl₂

2

3. Método ASTM - cianeto passível de decomposição por cloração

Reagentes: NaClO

NaOH

cloreto de hidroxilamina (remove excesso de cloro)

Para melhor visualização do exposto, um esquema básico é apresentado:

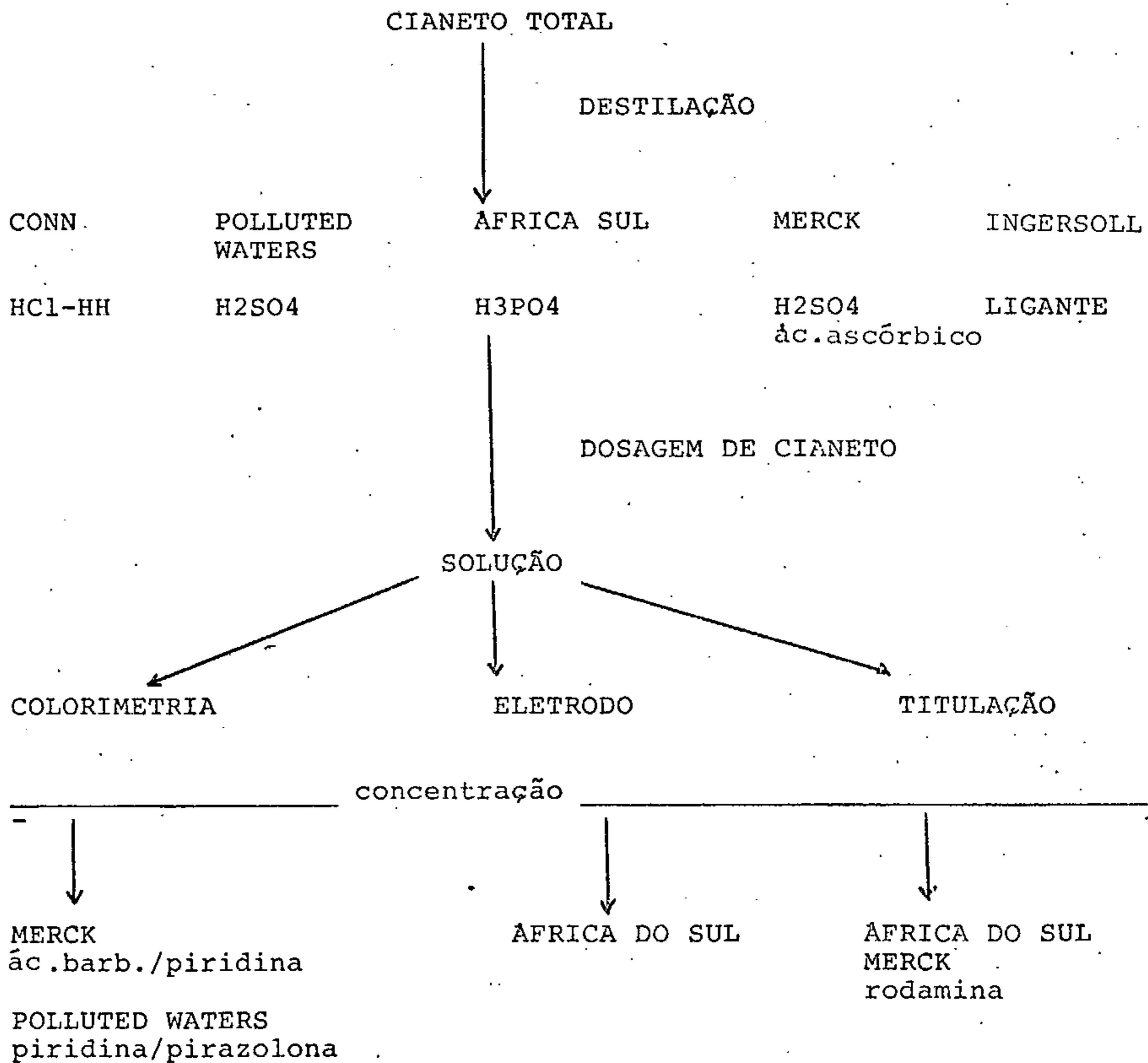


TABELA 1 - CONSTANTE DE INSTABILIDADE

$$K = \frac{(\text{Fe}^{+3}) \times (\text{CN}^-)^6}{(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{-3}} = 1 \times 10^{-31}$$

$$pK \text{ inst} = -\log K \text{ inst} = 31,0$$

$$K = \frac{(\text{Cu}^+) \times (\text{CN}^-)^4}{(\text{Cu}(\text{CN})_4)^{-3}} = 5,0 \times 10^{-28}$$

$$pK \text{ inst} = -\log K \text{ inst} = 27,3$$

$$K = \frac{(\text{Fe}^{+2}) \times (\text{CN}^-)^6}{(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{-4}} = 1 \times 10^{-24}$$

$$pK \text{ inst} = -\log K \text{ inst} = 24,0$$

$$K = \frac{(\text{Ni}^{+2}) \times (\text{CN}^-)^4}{(\text{Ni}(\text{CN})_4)^{-2}} = 1 \times 10^{-22}$$

$$p K \text{ inst} = - \log K \text{ inst} = 22,0$$

$$K = \frac{(Ag^+) \times (CN^-)^2}{(Ag(CN))^{-1}} = 1 \times 10^{-21}$$

$$pK_{inst} = -\log K_{inst} = 21,0$$

$$K = \frac{(Cd^{+2}) \times (CN^-)^4}{(Cd(CN)_4)^{-2}} = 1,4 \times 10^{-17}$$

$$pK_{inst} = -\log K_{inst} = 16,9$$

$$K = \frac{(Zn^{+2}) \times (CN^-)^4}{(Zn(CN)_4)^{-2}} = 1 \times 10^{-16}$$

$$pK_{inst} = -\log K_{inst} = 16,0$$

TABELA 2 - SOLUBILIDADE DE ALGUNS COMPOSTOS DE CIANETO

COMPOSTO	SOLUBILIDADE em g/100 ml de H ₂ O	OUTROS REAGENTES
Cd(CN) ₂	0,0247 (18°C)	NH ₄ OH, KCN, ACIDO
Cu(CN) ₂	insolúvel	NH ₄ OH, KCN, ACIDO
Ni(CN) ₂ ·4H ₂ O	insolúvel	KCN
KAu(CN) ₂	14,3 a frio 200 (100°C)	—
AgCN	insolúvel	NH ₄ OH, KCN, HNO ₃
NaCN	48 (10°C) 82 (35°C)	NH ₃
Zn(CN) ₂	0,005 (18°C)	KCN, NH ₃
Na ₃ Fe(CN) ₆ ·H ₂ O	18,9 (0°C) 67 (100°C)	—
Na ₄ Fe(CN) ₆ ·10H ₂ O	17,9 (20°C) 63 (98,5°C)	—
KCN	solúvel 122,2 (103,3°C)	—
Au(CN) ₃ ·6H ₂ O	bastante solúvel	álcool
Au(CN)	insolúvel	KCN

A N E X O I I

MÉTODOS ANALÍTICOS SELECCIONADOS

MÉTODOS ANALÍTICOS SELECIONADOS

Após uma avaliação criteriosa da literatura sobre a dosagem de cianeto, constatou-se a existência de uma infinidade de metodologias aplicáveis aos efluentes em questão.

Para a seleção dos métodos analíticos a serem implantados ao longo do trabalho, levaram-se em consideração fatores relacionados com os seguintes tópicos:

1. natureza da amostra;
2. teores de cianeto nas amostras (head-sample e efluente tratado);
3. precisão desejada;
4. disponibilidade de equipamento;
5. rapidez;
6. custos;
7. toxidez dos reagentes;
8. espécies a serem dosadas.

No caso da dosagem de cianeto total, que apresenta teores mais elevados, o cianeto contido na amostra será primeiramente destilado e recolhido em solução alcalina. Esta solução será analisada por três métodos diferentes e os resultados comparados:

1. eletrodo de íon específico;
2. titulação com nitrato de prata tendo como indicador o reagente p-dimetilaminobenzilideno rodamina (método recomendado pela MERCK);
3. titulação potenciométrica (método recomendado pela Degussa).

Para verificação da eficiência da destilação serão estudados dois métodos empregados atualmente nas indústrias, para o controle de cianeto nos fluxos.

1. método CONN (HCl e HH).
2. método sul-africano (H_3PO_4 e Zn).

No caso das amostras com baixos teores de cianeto, ou seja, os efluentes após tratamento, a amostra será primeiramente destilada e o destilado contendo cianeto analisado por dois métodos:

1. eletrodo de íon-específico
2. colorimetria

A dosagem de cianeto livre, que é a espécie mais complexa para se analisar, pois não se deve fazer nenhum pré-tratamento nas soluções, será avaliada através de dois métodos, que embora aplicados efetivamente em minerações, por serem bastante simples, não são tecnicamente os melhores.

1. titulação tendo como indicador p-dimetilaminobenzilideno rodamina (método sul-africano) ou MERCK.
2. titulação potenciométrica.

As interferências serão minimizadas diluindo-se as a mostras.

As técnicas mais adequadas seriam a cromatografia e o método indireto por absorção atômica, que são mais complexos, não sendo pertinente nesta fase dos trabalhos implantá-los.

A dosagem de "cianeto total disponível" será realizada pelas seguintes técnicas:

1. titulação tendo como indicador a p-dimetilaminobenzilideno rodamina (método sul-africano).

Obs.: Esta análise diferencia-se da análise de cianeto livre, pois o pH da amostra deve ser inicialmente ajus-tado em 12.

2. eletrodo de íon específico.

Tanto na dosagem de cianeto livre e de cianeto total disponível, deve-se fazer uma remoção de sulfeto com adição de nitrato de cádmio, antes da análise.

METODOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO ANALÍTICO

Para melhor avaliação dos métodos analíticos, trabalha-se inicialmente com soluções sintéticas: primeiro analisam-se soluções contendo somente cianeto e em seguida soluções contendo cianeto e outros compostos (tiocianato, sulfeto e metais pesados) comuns nos efluentes provenientes das usinas hidrometa-lúrgicas de processamento de minérios de ouro, que interferem na análise do cianeto.

Assim, verifica-se os efeitos destes compostos separadamente no resultado final.

1. solução contendo apenas cianeto. (NaCN)
 - (a) $CN > 1 \text{ ppm}$ (1 - 40 ppm CN)
 - (b) $0.2 < CN < 1 \text{ ppm}$
 - (c) $CN < 0.2 \text{ ppm}$
2. soluções contendo cianeto e tiocianato (NaCN + NH_4SCN)
 - (a) $0.2 < C (SCN) < 100 \text{ ppm}$
 - (b) $C (SCN) = 10 \text{ ppm}$
 - $C (SCN) = 10 \text{ ppm}$
 - (c) $C (SCN) = 5 \text{ ppm}$
 - $C (SCN) = 2 \text{ ppm}$

- (d) C (SCN) = 1 ppm
 C (CN) = 0.5 ppm
 (e) C (SCN) = 0.2 ppm
 C (CN) = 1.0 ppm

3. soluções contendo metais

- (a) $0.2 < \text{CN} < 10$ ppm
 $1.0 < \text{Zn} < 5.0$ ppm
 (b) $0.2 < \text{CN} < 10$ ppm
 $0.5 < \text{Fe} < 2.0$ ppm
 (c) $0.2 < \text{CN} < 10$ ppm
 $2.0 < \text{Cu} < 20$ ppm

4. solução contendo sulfeto

5. solução contendo hipoclorito

Com estas variações, é possível verificar se os compostos citados interferem ou não nas análises e de que maneira ocorre modificações nas respostas (positiva ou negativa).

O método empregado para determinação dos metais será por absorção atômica, para cloro será o eletrodo de íon seletivo e para tiosulfato, sulfeto e tiocianato será titulométrico.

Dosagem de "cianeto total disponível" pelo uso de um eletrodo específico para cianeto.

Ref.: Assay and Analytical Practice in the South African Mining Industry.

W.C. Lenahan and R. de L. Murray-Smith.

1. Equipamentos

- a) Medidor de pH
 b) Eletrodo de íon seletivo para cianeto.
 c) Eletrodo de referência: dupla junção*
 d) Agitador magnético e bastão magnético de teflon
 e) Pipetas.

2. Reagentes

- a) Solução padrão de cianeto
 100 ppm (100 mg/l NaCN)

* recomendado para uso com eletrodos íons seletivos, pois neste caso, é freqüente a necessidade de se adaptar o referencial às condições da solução para evitar a contaminação da amostra pelo eletrólito do eletrodo de referência.

Dissolva 100 mg de cianeto de sódio, previamente seco a 105°C , em água destilada. Adicione 25 g de hidróxido de sódio e agite até dissolver. Transfira para um balão de 1 litro e dilua até completar o volume.

Padronize esta solução titulando com nitrato de prata conforme descrito no anexo 2. Guarde a solução padrão em frasco plástico e em lugar escuro. Esta solução deve ser preparada se manalmente.

- b) Solução iônica para ajuste (ISA - ionic strength adjuster)
Solução de hidróxido de sódio (10 moles/l NaOH = 10 M)

Dissolva 400 g de hidróxido de sódio em água destilada. Aguarde até que esfrie. Transfira para um balão volumétrico de 1 litro e dilua até completar o volume. Guarde a solução em frasco plástico.

- c) Solução para eletrodo de referência de dupla junção
(outer filling solution)
Solução de nitrato de potássio (100 g/l KNO_3)

Dissolva 10 g de nitrato de potássio em água destilada. Ajuste o pH em 12 com solução de hidróxido de sódio 1 mol/l (1 M). Transfira para um balão volumétrico de 100 ml e dilua até completar o volume.

- d) Solução de nitrato de cádmio
Solução 0,5 mol/l = 0,5 M ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$)

Dissolva 154,25 g de nitrato de cádmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em água destilada. Transfira para um balão volumétrico de 1 litro e dilua até completar o volume.

Obs.: Todos os reagentes devem ser de grau analítico.
A água deve ser destilada ou deionizada.

3. Volumes das Amostras e Soluções Padronizadas

Para uma determinação de cianeto mais precisa, o procedimento analítico mais aconselhável é o da "adição de padrão".

Os volumes de amostra e de solução padrão de cianeto que devem ser utilizados, variam segundo a concentração de cianeto na amostra. A tabela 1 indica uma relação com estes valores.

Tabela 1

Alíquotas de amostra recomendada e volumes de solução padrão a serem adicionados conforme a concentração de íon CN^- prevista.		
Concentração de cianeto (NaCN) (mg/l)	Volume de Amostra (y) (ml)	Solução padrão de cianeto (100 mg/l NaCN) adicionada (X) (ml) = $2,0408 \times 10^{-3}M$
0,1 - 0,2	45	0,2
0,2 - 2	10	0,4
2 - 10	10	1,0
10 - 20	10	2,0
20 - 50	5	2,0
50 - 100	5	4,0
100 - 200	2	4,0

4. Procedimento Analítico

Primeiramente, deve-se verificar a inclinação da curva $E(\text{mV})$ versus concentração (tangente da equação de Nernst) do eletrodo, de acordo com as instruções do fabricante.

Se houver sulfeto, este deve ser removido conforme descrito no método a seguir (3.a.). Anote o volume final da amostra.

Transfira um volume de amostra, previamente selecionado na tabela 1, para um beacker de 100 ml. Dilua para 49 ml de água destilada. Coloque os eletrodos imersos na solução e adicione 1 ml de ISA. Aguarde até que o potenciômetro estabilize e anote a leitura da voltagem (mV). Adicione com uma pipeta, a quantidade da solução padrão de cianeto, conforme a tabela 1. Meça então a diferença em milivolts (mV) conforme as instruções do fabricante.

Caso um instrumento que não contenha um microprocessador, esteja sendo usado, calcule o valor da expressão antilog (Q) correspondente à diferença de potencial registrada (ΔmV).

Uma tabela contendo os valores da expressão antilog (Q) para valores de mV entre 11 e 51, (Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater) é apresentada a seguir.

5. Cálculos da Concentração

$$\text{NaCN (mg/l = ppm)} = \frac{Q \cdot Sc \cdot Sv}{V} \cdot \frac{50^*}{y}$$

onde: Q é o valor da expressão antilog, correspondente ao mV, obtido pela tabela.

Sc é a concentração da solução de cianeto de sódio adicionada em (mg/l).

Sv é o volume da solução padrão de cianeto de sódio adicionada (ml) para obter o mV.

V é o volume final de solução analítica, após a adição do padrão (50 + X, onde X pode ser 0,2, 0,4 etc).

y é o volume de amostra (ml)

* formulação aproximada, considerando não haver variação significativa de volume ao adicionar o padrão.

Observações:

Os íons sulfeto (S^{2-}) atacam a membrana do eletrodo, que é bastante sensível e, conseqüentemente, não devem estar presentes nas soluções analisadas.

Portanto, os íons sulfeto, quando presentes devem ser removidos antes da análise.

Altas concentrações de cloro (> 10 g/l), e um excesso de iodeto (> 10 mg/l), interferem na análise.

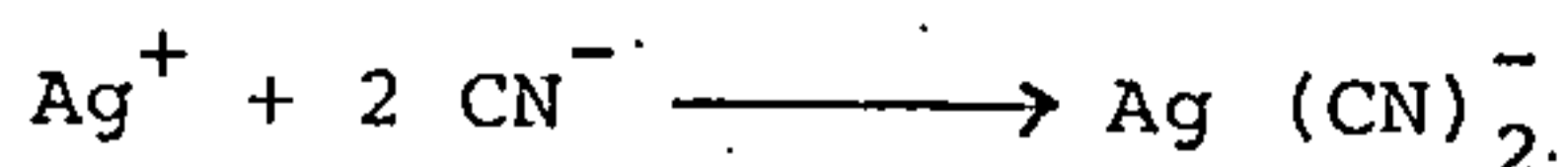
Como a membrana do eletrodo reage com o íon cianeto, soluções com concentrações de cianeto superiores a 40 mg/l devem ser evitadas.

A solução ISA é adicionada tanto na amostra como na solução padrão para ajuste de pH e para assegurar uma força iônica elevada, e constante.

6. Princípio da Dosagem com Eletrodo de Ion Seletivo

O eletrodo específico para a dosagem de cianeto, é constituído de uma membrana sólida sensível de iodeto de prata ou sulfeto de prata que reage quando em contato com a solução de cianeto.

A prata da superfície externa da membrana se dissolve conforme a reação abaixo:



Os íons de prata localizados no interior da membrana se deslocam até a superfície da membrana para reposição da prata dissolvida. Uma diferença de potencial é então produzida. Esta variação é proporcional à concentração dos íons cianeto (CN^-) em solução.

Tabela 2

Valores da expressão antilog para o cálculo da concentração do íon cianeto pelo método de adição de padrão.

ΔmV	Antilog Expression	ΔmV	Antilog Expression	ΔmV	Antilog Expression	ΔmV	Antilog Expression
11.00	1.871	21.00	0.791	31.00	0.427	41.00	0.254
11.20	1.830	21.20	0.780	31.20	0.422	41.20	0.252
11.40	1.791	21.40	0.769	31.40	0.418	41.40	0.250
11.60	1.752	21.60	0.759	31.60	0.413	41.60	0.247
11.80	1.716	21.80	0.749	31.80	0.409	41.80	0.245
12.00	1.680	22.00	0.738	32.00	0.404	42.00	0.242
12.20	1.645	22.20	0.729	32.20	0.400	42.20	0.240
12.40	1.612	22.40	0.719	32.40	0.395	42.40	0.238
12.60	1.580	22.60	0.709	32.60	0.391	42.60	0.235
12.80	1.549	22.80	0.700	32.80	0.387	42.80	0.233
13.00	1.518	23.00	0.691	33.00	0.383	43.00	0.231
13.20	1.489	23.20	0.682	33.20	0.379	43.20	0.229
13.40	1.461	23.40	0.673	33.40	0.375	43.40	0.227
13.60	1.433	23.60	0.664	33.60	0.371	43.60	0.224
13.80	1.406	23.80	0.656	33.80	0.367	43.80	0.222
14.00	1.380	24.00	0.647	34.00	0.363	44.00	0.220
14.20	1.355	24.20	0.639	34.20	0.359	44.20	0.218
14.40	1.331	24.40	0.631	34.40	0.355	44.40	0.216
14.60	1.307	24.60	0.623	34.60	0.352	44.60	0.214
14.80	1.284	24.80	0.615	34.80	0.348	44.80	0.212
15.00	1.261	25.00	0.608	35.00	0.344	45.00	0.210
15.20	1.239	25.20	0.600	35.20	0.341	45.20	0.208
15.40	1.218	25.40	0.593	35.40	0.337	45.40	0.206
15.60	1.197	25.60	0.585	35.60	0.334	45.60	0.204
15.80	1.177	25.80	0.578	35.80	0.330	45.80	0.202
16.00	1.157	26.00	0.571	36.00	0.327	46.00	0.200
16.20	1.138	26.20	0.564	36.20	0.324	46.20	0.199
16.40	1.120	26.40	0.557	36.40	0.320	46.40	0.197
16.60	1.101	26.60	0.551	36.60	0.317	46.60	0.195
16.80	1.084	26.80	0.544	36.80	0.314	46.80	0.193
17.00	1.066	27.00	0.538	37.00	0.311	46.00	0.191
17.20	1.049	27.20	0.531	37.20	0.307	47.20	0.190
17.40	1.033	27.40	0.525	37.40	0.304	47.40	0.188
17.60	1.017	27.60	0.519	37.60	0.301	47.60	0.186
17.80	1.001	27.80	0.513	37.80	0.298	47.80	0.184
18.00	0.985	28.00	0.507	38.00	0.295	48.00	0.183
18.20	0.970	28.20	0.501	38.20	0.292	48.20	0.181
18.40	0.956	28.40	0.495	38.40	0.289	48.40	0.179

A reação se processa segundo a equação de Nernst:

$$E = E^{\circ} + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln a_{\text{CN}} = 2,3026 \log a_{\text{CN}}$$

sendo: E o potencial do eletrodo;
 E° uma constante (o potencial padrão do eletrodo de prata);
 $\frac{RT}{F}$ a tangente da curva característica do eletrodo;
 a_{CN} a atividade do íon cianeto.

7. Outras Referências

01. GRIGOROVA, B. and LENAHAN, W.C. The determination of "total available cyanide" in drinking water, industrial effluents and metallurgical plant solutions using the ion selective electrode procedure. Anglo American Research Laboratories, Internal. Ref.: nº CA/40. Johannesburg, February, 1983.
02. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th Edition, Washington D.C. 1975 - American Public Health Association, American Waterworks Association and Water Pollution Control Federation.

Continuação da Tabela 2

ΔmV	Antilog Expression	ΔmV	Antilog Expression	ΔmV	Antilog Expression	ΔmV	Antilog Expression
18.60	0.941	28.60	0.489	38.60	0.286	48.60	0.178
18.80	0.927	28.80	0.484	38.80	0.284	48.80	0.176
19.00	0.913	29.00	0.478	39.00	0.281	49.00	0.175
19.20	0.900	29.20	0.473	39.20	0.278	49.20	0.173
19.40	0.887	29.40	0.467	39.40	0.275	49.40	0.171
19.60	0.874	29.60	0.462	39.60	0.273	49.60	0.170
19.80	0.861	29.80	0.457	39.80	0.270	49.80	0.168
20.00	0.849	30.00	0.452	40.00	0.267	50.00	0.167
20.20	0.837	30.20	0.447	40.20	0.265	50.20	0.165
20.40	0.825	30.40	0.442	40.40	0.262	50.40	0.164
20.60	0.813	30.60	0.437	40.60	0.259	50.60	0.162
20.80	0.802	30.80	0.432	40.80	0.257	50.80	0.161

Dosagem de "cianeto livre" pelo método titulométrico -
usando como indicador rodamina.

Ref.: 1 - The testing of water, E. MERCK, Darmstadt 1974 -
Cyanide.

Ref.: 2 - Assay and Analytical Practice in the South African
Mining Industry.
W.C. Lenahan and R. de L. Murray-Smith 1986 - Johan
nesburg.

1. Reagentes

a) Solução Indicadora

Dissolva 0,02 g de p-dimetilaminobenzilideno rodamina
(reagente para prata) em 100 ml de acetona.

Esta solução deve ficar guardada em frasco âmbar, proteg
gida da ação da luz.

Ela permanece estável por aproximadamente 4 semanas.

b) Acetona GR

c) Solução padrão de nitrato de prata.

0,0102 mol/l

c.1) Dissolva 1,733 g de nitrato de prata seco em água
destilada e dilua para 1 litro. Guarde-a em frasco âmbar.

O nitrato de prata deve ter grau de pureza 99,9% e um
volume de 1,00 ml desta solução pode ser considerado como equiv
valente a 1,00 mg de cianeto de sódio (NaCN).

Se houver necessidade de verificar a concentração da
solução, esta deve ser padronizada com NaCl pelo método de Mohr.

c.2) Outra possibilidade bastante segura é utilizar ampl
polas padrões de solução de nitrato de prata..

Reagente: 0,1 N solução de nitrato de prata Titrisol -
MERCK, solução concentrada para preparar 1
litro de solução 0,1 N.

Pipete 100 ml (ou meça em balão volumétrico) da soluç
ção 0,1 N AgNO₃, transfira para balão volumétrico de 1 litro e
dilua com água deionizada (ou destilada) até completar o volume.

d) Solução de nitrato de cádmio: 0,5 mol/l

Dissolva 154,25 g de nitrato de cádmio - Cd(NO₃)₂ · 4H₂O
em água destilada e dilua para 1 litro.

2. Volumes das Amostras

O volume recomendado para cada amostra, de acordo com a concentração de cianeto de sódio, está indicado na tabela abaixo.

Alíquotas de amostra recomendada conforme a concentração de cianeto de sódio.	
Concentração de Cianeto NaCN (mg/l)	Volume de Amostra (ml)
1 - 20	200
20 - 200	100
200 - 500	50
500 - 1000	25
1000 - 3000	10
3000 - 6000	5
> 6000	2

3. Procedimento Analítico

Transfira um volume de amostra, previamente selecionado conforme orientação da tabela, para um frasco erlemeyer de 250 ml. Dilua com água destilada, se necessário, para 200ml.

a) Caso a amostra contenha sulfeto, proceda da seguinte maneira (caso contrário siga as instruções do item b).

Adicione 5 ml da solução de nitrato de cádmio a 0,5 mol/l. Aguarde até que a sedimentação de um precipitado amarelado finalize. Filtre-o com papel de porosidade média. Lave então o papel e o resíduo com água destilada.

b) Adicione (à solução filtrada) 0,5 ml de solução rodami na. Titule com a solução de nitrato de prata até a primeira variação de coloração - de amarelo canário para salmão. Anote o volume de AgNO_3 gasto.

Faça um teste branco, contendo a mesma quantidade de água e indicador que na amostra. Anote o volume de AgNO_3 gasto.

4. Cálculo da Concentração

1 ml da solução 0,01 N de nitrato de prata = 0,52 mg CN^-

$$\text{mg } \text{CN}^- / \text{l} = \frac{(a - b) \times 0,52 \times 1000}{c} \quad (\text{solução item c.1})$$

ou

$$\text{mg NaCN/l} = \frac{(a - b) \times 1000}{c} \times 0,98 \quad (\text{solução item c.2})$$

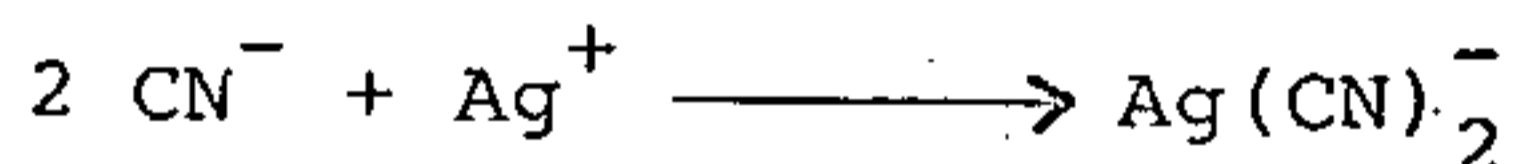
onde: a é o volume da solução de nitrato de prata gasto na titulação da amostra em ml.

b é o volume da solução de nitrato de prata gasto na titulação do branco em ml.

c é o volume inicial da amostra em ml.

5. Princípio da Dosagem Titulométrica com Rodamina

O método titulométrico para determinação do cianeto se baseia na formação de um complexo iônico de prata:



Quando todo o cianeto iônico (CN^-) estiver complexado com a prata, o excesso de prata é então detectado pelo indicador rodamina.

Obs.: Este método é recomendado para a determinação de cianeto iônico em concentrações inferiores a 5 ppm CN^- , segundo a referência 1.

Rodamina é o indicador mais recomendado para excesso de íons prata. Nem sempre o ponto final é tão pronunciado, podendo até mesmo ser mascarado pela presença de metais pesados. No entanto, como este indicador é bastante sensível, este problema pode ser contornado e as interferências minimizadas pela diluição da amostra.

Determinação de "cianeto livre" por titulação potencio
métrica.

Ref.: 1 - Galvanische Betriebe
Laboratorien für die Kontrolle Entgifteter Abwässer.
METROHM - Application Bulletin.

Ref.: 2 - Private Communication - DEGUSSA

1. Reagentes

- a) Solução padrão de nitrato de prata
0,1 mol/l ou mais diluída (0,1 M)
(Veja item de preparação de solução de nitrato de prata
neste anexo).
- b) Cloreto de sódio**
- c) Amônia

O cloreto de sódio e a amônia são adicionados à amostra para melhorar o ponto final, embora não conste no método as quantidades necessárias.

- d) Solução de nitrato de cádmio

Caso a amostra contenha sulfeto, proceda como descrito neste anexo, item sobre remoção de sulfeto.

2. Equipamentos

- a) Potenciômetro (medidor de pH).
- b) Eletrodo de referência de sulfato de mercúrio.*
- c) Eletrodo de prata (ou ouro).**

* Usado para titulações onde íons cloreto interferem.

* Quando a presença de íons cloreto é desejada.

** O eletrodo de ouro é recomendado em soluções de cianeto.

3. Procedimento Analítico

Transfira uma amostra com aproximadamente 50 ml para um frasco erlemeyer de 250 ml. Caso a amostra esteja concentrada, tome uma alíquota menor e dilua para 50 ml com água destilada.

Titule a amostra com solução de nitrato de prata e anote o volume gasto.

O ponto final é atingido no primeiro salto de potencial. Este salto corresponde, no caso da titulação do KCN, à formação de $K[Ag(CN)_2]$.

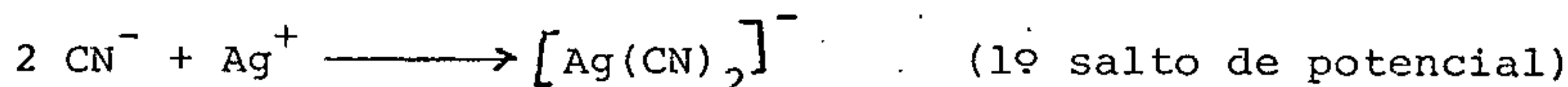
4. Cálculo da Concentração

$$\text{mgCN}^-/\text{l} = \frac{V \cdot 5,204 \cdot 1000}{E}$$

onde: V é o volume da solução padrão de nitrato de prata (0,1 M) (em ml).

E é a quantidade de amostra (em ml).

5. Reações Envolvidas



6. Observações

O potencial inicial é fortemente negativo (até -800 mV). No entanto, se houver um excesso de cloro livre (destruidor do cianeto), o potencial passa a ter um valor inicial positivo.

Este método é recomendável para soluções com concentrações de 1 até 1000 mg/l.

Este método permite também a determinação de cianeto em soluções fortemente coloridas sem causar interferências.

Sais de mercúrio interferem na análise.

Valores encontrados resultaram numa precisão analítica de 0,1 mg.

Este método pode também ser útil quando se deseja de terminar o ponto final da destruição de cianeto.

A N E X O I I I

RESINA TROCA IÔNICA

RESINA TROCA IÔNICA

Ensaio de adsorção de cianeto e complexos.

1) Condicionamento da resina AMBERLITE IRA-420 (Rohm and Haas) na forma de sulfato.

Como a resina está condicionada na forma de cloreto, que é a forma mais comumente comercializada, procede-se da seguinte maneira:

(a) Prepare uma solução de sulfato de sódio 0,1 M (Na_2SO_4).

Pese 14,2g de sulfato anidro PA e solubilize-o em balão de 1000ml.

Deve-se estocar no mínimo 2 a 3l de solução.

(b) Faça uma análise granulométrica da resina a úmido.

Reserve as seguintes peneiras:

10#	ou	10#
14	ou	16
20	ou	20
24	ou	28
32	ou	35
42	ou	48
48	ou	60
60	ou	65

Pese 400g de resina, conforme fornecida pelo fabricante e faça a análise granulométrica com as peneiras disponíveis, obedecendo se possível as colunas acima. A análise deverá ser feita manualmente para não ocorrer quebra da resina.

Pese as frações após filtrá-las em funil de Buckner. Não as leve em estufa para secagem. As frações serão pesadas a úmido. (retire a resina e coloque em becker previamente tarado).

Obs.: Para operações em RIP (resin-in-pulp), a resina deve estar 90% entre 10 malhas e 35 malhas.

Para operações em COLUNA, que é o caso deste trabalho, a resina deverá estar 95% entre 20 malhas e 50 malhas.

Após a separação das frações, junte somente as frações passantes em peneira de 20 malhas até as retidas em peneira de 48 malhas. As demais devem ser guardadas separadamente.

Trabalhe daqui por diante apenas com fração entre 20 malhas e 50 malhas. (até o item 1.e).

(c) Lave a resina (-20malhas +50 malhas) com água deionizada durante 1 hora em recipiente ligeiramente agitado, tendo uma relação de massa (resina/água) igual a 1/50.

(d) Separe a resina da água de lavagem por decantação. Coloque em um becker contendo 1000ml de sulfato de sódio 0,1M para cada 100g de resina (peso úmido, apenas filtrado em Buckner) e agite ligeiramente durante 8 horas. Decante e repita a operação. Nestas condições serão necessários em média 12 a 20 contatos. Vários contatos devem ser feitos até que na solução decantada não tenha mais cloreto.

A dosagem do cloreto é feita pelo método de Mohr (nitrato de prata).

(e) Após os contatos necessários, lave a resina com água deionizada, decante e filtre sem vácuo.

Guarde a resina condicionada na forma de sulfato em frasco plástico, com boa vedação em sua forma úmida.

2) Determinação da umidade.

(a) Pesar de 3 a 5g (M1) da resina na sua forma original, isto é, cloreto (conforme fornecida pelo fabricante).

(b) Coloque em estufa a 110°C durante no mínimo 8 horas num vidro de relógio.

(c) Esfrie em dessecador e pese-a (M2).

(d) Calcule então a umidade.

RESULTADO: $M2/M1 * 100 = \% \text{ sólidos}$.

(e) Calcule então a MHC-moisture holding capacity.

(f) Faça em duplicata.

(g) Repita as etapas utilizando a resina condicionada (obtida anteriormente -item 1.e).

Faça em duplicata.

3) Teste de capacidade da resina (carregamento)

A capacidade da resina é constante e independente das condições operacionais.

No caso de resinas aniônicas básicas, deve-se verificar sua capacidade tanto para base forte como base fraca, utilizando-se no carregamento amônia e nitrato de sódio respectivamente.

(a) Prepare uma solução de ácido clorídrico 4% (w/w).

Meça 110ml de HCl 37% e dilua em balão de 1000ml. Prepare 3 litros no mínimo.

(b) Coloque aproximadamente 15g de resina na forma comercial, isto é cloreto, em coluna (ou bureta).

Faça a solução de ácido clorídrico 4% percolar pela resina numa vazão de 8 volumes de resina por hora.

Percole no mínimo 3 litros.

Anote o volume que esta resina (15g) ocupa na coluna, após o empacotamento.

Após este tratamento, lave a resina com 1000ml de álcool PA, na mesma vazão.

(c) Filtre a resina lavada com álcool em funil de Buckner durante 25min.

(d) Para o ensaio de carregamento, pese 5g da resina (item anterior c) já lavada e filtrada, transfira para uma coluna e meça o volume que ela ocupa.

(e) Prepare uma solução de hidróxido de amônia 1% (w/w).

Meça 40ml de hidróxido de amônia 28% e dilua em balão de 1000ml. Prepare 2 litros de solução.

(f) Percole 1000ml de solução de hidróxido 1% pela resina, num fluxo constante de 8 volumes de leito por hora. Guarde esta solução (Código: R1).

(g) Prepare uma solução de nitrato de sódio 1,0 M.

Pese 85g de nitrato de sódio PA e dissolva em balão de 1000ml.

(h) Percole 1000ml da solução de nitrato 1,0M pela resina, num fluxo de 8 volumes de leite por hora.

Guarde esta solução.
(Código: R2).

(i) Meça 100ml de cada amostra (R1 e R2) em balão volumétrico e proceda da maneira descrita a seguir.

.Coloque 100ml de cada amostra em um erlemeyer, adicione 2 gotas de metil orange e goteje ácido nítrico concentrado até que ocorra variação de cor para vermelho/rosa.

.Adicione então algumas gotas de hidróxido 0,1M (4g NaOH em 1000ml de água) até que a coloração retorne para o amarelo.

.Adicione 1,0ml de dicromato de potássio 5% (w/w) (5g de sal em 100ml de água) e titule com nitrato de prata 0,05M (8,4935g de sal em 1000ml de água). Fatore pelo método de Mohr com cloreto de sódio até que a coloração passe a amarelo-alaranjado.

.Anote os volumes gastos (Vnitrato) em cada amostra (R1 e R2).

(j) Calcule a capacidade de carga da resina pela formulação abaixo:

$$\frac{\text{ml de nitrato} \cdot \text{molaridade do nitrato} \cdot 10}{\text{peso da resina} \cdot \% \text{ de sólidos} / 100} = \frac{\text{número de meq. de anion trocador}}{\text{g de resina seca na forma de cloreto}}$$

A capacidade total é a soma da capacidade de troca com base fraca e com base forte.

TAEC (capacidade total de troca aniônica) = TAEC (base forte) + TAEC (base fraca).

REFERÊNCIA: MANUAL DA ROHM AND HAAS

DADOS ENCONTRADOS NA TABELA DO PERRY.

AMBERLITE IRA-410 (semelhante a IRA-420 que foi adquirida para os trabalhos).

Umidade	Inchamento	Capacidade (seca)
42-55%	15%	3,3-4,5 meq/g

AMBERLITE IRA-402 (PROJETO URÂNIO - DADOS EXPERIMENTAIS)

Umidade	Inchamento	Capacidade (seca)
19,67%	-	3,952 meq./g 3,3-4,2 (Perry)

ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CIANETO COM RESINA TROCA-IÔNICA EM LEITO FIXO

1) Resina AMBERLITE IRA-420 condicionada com sulfato de sódio.

2) OBJETIVO

Obtenção da curva de "fixação" (ou breakthrough) da resina que indica a capacidade de carregamento da resina.

Condições:

.fluxo contínuo

Q = vazão de influente (constante), expressa em número de volumes de leito por tempo.

C_0 = concentração inicial de influente (constante), expressa em (g CN/l) ou ppm.

A solução impurificada com cianeto percola no leito fixo, formado pela resina. Periodicamente retiram-se aliquotas e dosa-se o teor de cianeto.

A percolação prossegue até que a concentração de cianeto no efluente seja igual a concentração do cianeto na alimentação.

Os resultados do ensaio devem ser organizados numa tabela e depois então plotados no gráfico CONC. CN versus número de volumes de leito percolado.

A tabela consta das seguintes informações:

origem da solução

diâmetro interno da coluna

concentração inicial de cianeto

massa de resina

vazão de influente (Q)

volume de resina,

os quais identificam o experimento e dos resultados obtidos:

código da amostra

volume de solução

número de volumes de leito percolada

conc. de cianeto no efluente

massa de cianeto fixada

percentagem de cianeto recuperada.

3) Procedimento Experimental

(a) Prepare 100ml de solução de cianeto de sódio ou potássio com concentração de 50ppm.

Titule esta solução com nitrato de prata e rodamina.

Pese 9,42g de cianeto de sódio, transfira para um balão de 2000ml, adicione 1000ml de hidróxido de sódio 10M (ISA) e complete com água deionizada.

Dilua para 100 litros e analise.

(solução de NaOH 10M -ISA: 400g de soda para 1000ml de água deionizada).

(b) Retire uma amostra representativa de aproximadamente 60ml de resina condicionada, obtida no item 1.e da programação anterior. Filtre em funil de Buckner durante 25 min a vácuo.

Meça 50ml da resina compactada, e pese (M), reserve-a para os ensaios.

(c) Monte a aparelhagem adequada para operação. A coluna deve ter um diâmetro aproximado de 20mm. A vazão de operação será fixa e igual a 10ml/min.

(d) Inicie a operação e retire amostras periodicamente para análise química.

A amostragem será de 2 em 2 litros que corresponde a intervalos de 3 horas e 20 min até percolar 40l e em seguida de 1 em 1 litro até percolar 50 litros e daí em diante de 500 em 500ml.

VOLUMES DE AMOSTRA		INTERVALOS
0-40	2L	3h e 20min
40-50	1L	1h e 40min
50-	0,5L	50min

OBS.: As amostras serão analisadas inicialmente com eletrodo de íon-seletivo até atingir 5ppm de CN. Acima deste valor serão analisadas por titulação com nitrato de prata.

(e) Organize a seguinte tabela:

- . número da amostra
- . hora da retirada
- . volume
- . volume acumulado.

(f) Repita a operação com outras soluções de cianeto.
CN = 200ppm e CN = 10ppm.

REVISAO BIBLIOGRAFICA: ARSÊNIO E CIANETO

AUTORES	TÍTULO	DOCUMENTO	ANO
1. ALDRIDGE, W. N.	A NEW METHOD FOR THE ESTIMATION OF MICRO QUANTITIES OF CYANIDE AND THIOCYANATE	ANALYST, V. 69, P. 262-265	1944
2. ALDRIDGE, W. N.	THE ESTIMATION OF MICRO QUANTITIES OF CYANIDE AND THIOCYANATE	ANALYST, V. 70, P. 474-475	1945
3. GRAN GRUNNAR	DETERMINATION OF THE EQUIVALENCE POINT IN POTENTIOMETRIC TITRATIONS .PART II	ANALYST, 77(920):661-671	1952 NOVEMBER
4. JURA, W. H.	SHIELDED DROPPING MERCURY ELECTRODE FOR POLAROGRAPHIC ANALYSIS OF FLOWING SOLUTIONS	ANALYTICAL CHEMISTRY, V. 26, N. 7, JULY, P. 1121-1123	1954
5. KARCHNER, J. H. , WALKER, M. T	USE OF EMPIRICALLY DERIVED CORRECTION FACTORS. POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF FREE CYANIDE IN PRESENCE OF SULFIDES	ANALYTICAL CHEMISTRY, V. 27, N. 1, JANUARY, P. 37-41	1955
6. MCCLOSKEY, J. A.	DIRECT AMPEROMETRY OF CYANIDE AT EXTREME DILUTION	ANALYTICAL CHEMISTRY, V. 33, N. 13, DECEMBER, P. 1842-1843	1961
7. FOOTE, C. S. , WEXLER, S. , AND O, W, HIGGINS, R.	CHEMISTRY OF SINGLET T.IV. OXYGENATIONS WITH HYPOCHLORITE-HYDROGEN PEROXIDE	JOURNAL OF THE AMERICAN SOCIETY, 90:4, FEBRUARY, 14, P. 975-981	1968
8. KRUSE, J. M. , THIBAUT, L. E.	DETERMINATION OF FREECYANIDE IN FERRO-AND FERRICYANIDES	ANALYTICAL CHEMISTRY, V. 45, N. 13, NOVEMBER, P. 2260-2261	1973
9. BAKES, M. , DAUDE-LAGRAVE, M .C.	ELIMINATION DES CYANURES DANS LES EAUX RESIDUAIRES PAR LE COUPLE PEROXYDE D'HYDROGENE-HYPOCHLORITE DE SODIUM	GALVANO-ORGANO, MAI, 4, P. 425-427	1976
10. DAUDE-LAGRAVE, M. C.	NOUVEAUX PROCEDE D'EPURATION OXYDANTE DES EAUX	DEMANDE DE BREVET D'INVENTION, N. 752597	1977 4
11. RUHMER, W. T.	SLIMES-DAM CONSTRUCTION IN GOLD MINES OF ANGLO AMERICAN GROUP	JOURNAL OF THE SOUTH AFRICAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY, FEBRUARY, P. 273-291	1974

12. BEALL, J. F., MCGATHEN, R. GUIDELINES FOR WASTEWATER TREATMENT. PART 2. TREATMENT PROCEDURES METAL FINISHING, OCTOBER, P. 37-42 1977
13. AKHMEDZHANOVA, S. A., DU, R. I., GLADYSHEV, V. P. AMPEROMETRIC TITRATION OF HYDROCYANIDE ACID WITH IODINE
14. RITCEY, G. M., MCNAMARA, V. M. TREATMENT OF GOLD MILL EFFLUENTS FOR REMOVAL AND RECOVERY OR DESTRUCTION OF CYANIDE PROC. 10TH ANNUAL CONF. CAN. MIN. PROCESSORS, PUB. BY CANMET, DEPT OF ENERGY MIN. RESOURCES, OTAWA, JAN 24-26 1978
15. ZABBAN, W., HELWICK, R. CYANIDE WASTE TREATMENT TECHNOLOGY-THE OLD, THE NEW, AND THE PRACTICAL PLATING AND SURFACE FINISHING, AUGUST, P. 56-59 1980
16. SCHILLER, J. E. REMOVAL OF CYANIDE AND METALS FROM MINERAL PROCESSING WASTE WATERS BUREAU OF MINES. REPORT INVESTIGATIONS. 8836, P. 8 1983
17. POTTER, G. M., BERGMANN, A., GUZMAN, A. REGENERATION OF CYANIDE. A CASE STUDY PILOT CYANIDATION OF A HIGH-COPPER GOLD ORE FROM PUNITAQUI-CHILE CONFERENCE ON CYANIDE AND THE ENVIRONMENT, TUCSON, ARIZONA, DECEMBER, P. 457-467 1984
18. LEWIS, A. NEW INCO TECH PROCESS ATTACKS TOXIC CYANIDES ENG. MINING JOURNAL, JULY, P. 52-54 1984
19. DEVUYST, E. A., ETTTEL, V. A., BORBELLY, G. J. NEW METHOD FOR CYANIDE DESTRUCTION IN GOLD MILL EFFLUENTS AND TAILING SLURRIES PAPER N. 18
20. FURMAN. TITRIMETRIC DETERMINATION OF HYDROCYANIC ACID P. 760-763
21. WISSER, K. TRACE DETERMINATION OF CYANIDE BY POLAROGRAPHIC DIFFERENTIAL PULSE TECHNIQUE Z. ANAL. CHEM., 286, P. 351-354 1977
22. BERGE, H., JEROSCHEWSKI, P. INVERSVOLTAMMETRISCHE UNTERSUCHUNG VON CYANIDSPUREN AM HANGENDEN QUECKSILBERTROPFEN 1966

23. STRAFELDA, F., BENESOVA, J. AMPEROMETRIC ANALYZER OF CYANIDE SOLUTIONS" CHEMICAL 1970
ABSTRACTS, V. 73, P. 458
24. METROHM-DEGUSSA DIE BESTIMMUNG VON FREIEM CYANID APPLICATION-BULLETI 1966
N, N. 46D-GALVANISCHE
BETRIEBE
25. MADDOCK,
J. E. L., MARINS, R. V. POLUICAO AMBIENTAL PELA PRODUCAO DE DEPARTAMENTO DE
OURO-EFEITO E MEDICAO GEOQUIMICA DA
UNIV. FED. FLUMINENSE,
P. 14
26. POHLANDT, C., JONES, E. A., L A CRITICAL EVALUATION OF METHODS JOURNAL OF THE SOUTH 1983
EE, A. F. APPLICABLE TO THE DETERMINATION OF AFRICAN INSTITUTE OF
CYANIDES MINING AND
METALLURGY, JANUARY, P
. 11-18
27. RYAN, J. A., CULSHAW, G. W. THE USE OF P-DIMETHYLAMINOBENZYLIDENE ANALYST, V. 69, P. 370-3 1944
RHODANINE AS AN INDICATOR FOR THE 71
VOLUMETRIC DETERMINATION OF CYANIDES.
28. INGERSOLL, D., HARRIS, W. R. LIGAND DISPLACEMENT METHOD FOR THE ANALYTICAL 1981
, BOMBERGER, D. C. DETERMINATION OF TOTAL CYANIDE CHEMISTRY, V. 53, N. 14,
DECEMBER, P. 2254-2258
29. - CYANIDE POLLUTED
WATERS, P. 397-407
30. BARK, L. S., HIGSON, H. G. A REVIEW OF THE METHODS AVAIABLE FOR THE ANALYST, V. 88, OCTOBER 1963
DETECTION AND DETERMINATION OF SMALL , P. 751-760
AMOUNTS OF CYANIDE
31. BHARGAVA, O. P., DELINE, G. W. RAPID DETERMINATION OF CYANIDE IN WATER QUALITY 1975
, HINES, W. G. WASTEWATERS PARAMETERS, ASTM STP
573, P. 122-127
32. SLATER, M. J., LUCAS, B. H., R USE OF CONTINUOUS ION EXCHANGE FOR REMOVAL CIM 1978
ITCEY, G. M. OF ENVIRONMENTAL CONTAMINANTS FROM WASTE BULLETIN, AUGUST, P. 11
STREAMS 7-123
33. GRUPO CVRD NORMAS DE PROCEDIMENTOS ANALITICOS, DOS CVRD 1983
LABORATORIOS QUIMICOS , USADOS NO CONTROLE REVISTA, V. 4, N. 14, DEZ
DE QUALIDADE DA CVRD EMBRO, P. 39-60
34. JENKE, D. R., PAGENKOPF, G. K. CHEMICAL CHANGES IN ENVIRON. SCI. TECHNOL. 1983
CONCENTRATED, ACIDIC, METAL-BEARING , V. 17, N. 4, P. 217-223
WASTEWATERS WHEN TREATED WITH LIME
35. KOSTENHADER, P. D., HAINES, HIGH DENSITY SLUDGE TREATMENT MINE COAL 1970
G. F. DRAINAGE AGE, SEPTEMBER, P. 90-9

36. HEINEN, H. J., MCCLELLAND, G. E., LINDSTROM, R. E. RECOVERY OF GOLD FROM ARSENOPYRITE CONCENTRATES BY CYANIDATION-CARBON ADSORPTION BUREAU OF MINES. REPORT INVESTIGATIONS. 8458, P. 14 1980
37. EDWARDS, R. E., SPEED, N. A., VERWOERT, D. E. CLEANUP OF CHEMICALLY CONTAMINATED SITES CHEMICAL ENGINEERING, FEBRUARY, 21, P. 73-81 1983
38. ANGLO AMERICAN-QUOTATION, N. 618 LIME NEUTRALISATION PLANT FOR CORONATION COLLIERIES LTDA 1973
39. WHITACRE, R. W., PEARSE, C. S. ARSENIC AND THE ENVIRONMENT MINERAL INDUSTRIES BULLETIN, V. 17, N. 3, MAY, P. 20 1974
40. MONHEMIUS, A. J., MENSAH-AB RAMPAN, D. HYDROMETALLURGICAL REMOVAL OF ARSENIC FROM A GOLD-BEARING ARSENICAL FLUE DUST I ENCONTRO DO HEMISFERIO SUL SOBRE TECNOLOGIA MINERAL, P. 495-502 1982
41. - ARSENIC CHEMICAL ANALYSIS IN EXTRACTIVE METALLURGY, P. 23-34
42. FURMAN ARSENIC-CHAPTER 4 P. 106-137
43. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION ET ALII ARSENIC STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, NATURAL AND TREATED WASTERS, P. 62-65
44. BELLACK, E. ARSENIC REMOVAL FROM POTABLE JOUR. AWWA, JULY, P. 454 -458 1971
45. BLOOM, P. A., MAYSILLES, J. H., DOLEZAL, H. HYDROMETALLURGICAL TREATMENT OF ARSENIC-CONTAINING LEAD-SMELTER FLUE DUST BUREAU OF MINES. REPORT INVESTIGATIONS. 8679, P. 12 1982
46. MONHEMIUS, A. J. PRECIPITATION DIAGRAMS FOR METALS HYDROXIDES, SULPHIDES, ARSENATES AND PHOSPHATES INSTITUTION OF MINING AND METALLURGY, DECEMBER, SECTION/B, C202-C206 1977

47. PRINCETON APPLIED RESEARCH	DETERMINATION OF ARSENIC BY DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHY	APPLICATION BRIEF A-6.P.2	
48. LAGUITTON, D.	ARSENIC REMOVAL FROM GOLD-MINE WASTE WATERS: BASIC CHEMISTRY OF THE LIME ADDITION METHOD	CIM BULLETIN, SEPTEMBER, P .105-109	1976
49. ROBINS, R. G.	THE SOLUBILITY OF THE METAL ARSENATES	METALLURGICAL TRANSACTIONS B, V.12B, MARCH, P.103- 109	1981
50. ROSEHART, R., LEE, J.	EFFECTIVE METHODS OF ARSENIC REMOVAL FROM GOLD MINE WASTES	CANADIAN MINING JOURNAL, JUNE, P.53-57	1972
51. MACLEAN, J., MOURA, W. DINIZ Z., EVANILSON, L.	ENSAIO DE SIMULACAO DA NEUTRALIZACAO DO OVERFLOW DO ESPESADOR DE CALCINADO	GERENCIA DE METALURGIA. DIVISAO DE PESQUISAS E PROJETOS. RELATORIO N.85/003, P.6	1985
52. RITCEY, G. M., ASHBROOK, A. W.	TREATMENT OF COBALT ARSENIDE FEEDS FOR THE SUBSEQUENT RECOVERY OF COBALT	CIM BULLETIN, V.74, N.834, OCTOBER, P.103-112	1981
53. LEVY, M.	TRATAMIENTOS DE EFLUENTES LIQUIDOS COMPLEJO METALURGICO DE COBRE DE CARAIBA METAIS	REVISTA MINERALES, V.38, N.164, , P.43-51	1981
54. LODEISCHCHIKOV, V. V., SKOB EEV, I. K., SMAGUNOV, V. N.	THEORY OF OXIDIZING-ROASTING FOR GOLD ARSENIC CONCENTRATES	TSVENTNYE METALLY, P.26-27	
55. SHABUNIN, I. I., GUTMAN, A. I. , KOGAN, B. I.	REMOVING ARSENIC FROM SEWAGE OF GOLD-EXTRACTION PLANTS	TSVENTNYE METALLY, 41-4, 283-292	1984
56. SKRIPACH, T., KAGAN, V., ROM ANOV, M., KAMEN, L., SEMINA, A.	REMOVAL OF FLUORINE AND ARSENIC FROM THE WASTEWATER OF THE RARE-EARTH INDUSTRY	PROCEEDINGS 5TH. INTERNATIONAL CONF. WATER POLLUTION RES. PAPER N.3, P.34/8	1970
57. CARPENTER, B. H.	NONFERROUS SMELTER STUDIES: THEORETICAL INVESTIGATION OF ROLE OF MULTIHEARTH ROASTER OPERATIONS IN COPPER	ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, V.12, N.1, JANUARY, P.57-62.	1978
58. CEPED	CARAIBA EFLUENT TREATMENT PROCESS DESIGN LABORATORY EXPERIMENTS		

59. CARNEIRO, A. L. M.	REMOCÃO DE ARSENIO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	PT 13/85, CETEM, PLANO DE TRABALHO ELABORADO PARA NATRON S.A.	1985
60. ROBINS, R. G., TOZAWA, K.	ARSENIC REMOVAL FROM GOLD PROCESSING WASTE WATERS: THE POTENCIAL INEFFECTIVNESS OF LIME	CIM BULLETIN, V. 75, N. 840, APRIL, P. 171-174	1982
61. MADSEN, B. W., MARTIN, D. A.	SELECTIVE RECOVERY OF ARSENIC FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH HYDRATED TITANIUM DIOXIDE	BUREAU OF MINES. REPORT INVESTIGATIONS. 8756, P. 8	1983
62. URBAN, P. J.	TESTING OF ARSENIC REMOVAL FROM CALCINE QUENCH LIQUOR. THE USE OF FERRIC SULPHATE AND MANGANESE DIOXIDE ON CALCINE THICKENER OVERFLOW	AARL PROJECT N. AARL/83/27. REPORT N/2, P. 30, ANGLO AMERICAN CORPORATION	1983
63. URBAN, P. J.	METALLURGICAL TESTING OF CUIABA ORE. THE REMOVAL OF ARSENIC FROM SIMULATED CUIABA CALCINE THICKENER OVERFLOW BY MEANS OF SULPHATE MANGANESE	AARL PROJECT N. NCS/83/177, N. 3, P. 1 1, ANGLO AMERICAN CORPORATION	1983
64. BATCHELOR, S. P., URBAN, P. J.	METALLURGICAL TESTING OF CUIABA ORE. THE REMOVAL OF ARSENIC FROM SIMULATED CUIABA CALCINE THICKENER UNDERFLOW AND OVERFLOW STREAMS	AARL PROJECT N. NCS/83/177, N. 1, P. 3 0, ANGLO AMERICAN CORPORATION	1983
65. -	SAO BENTO: A SEGUNDA MAIOR MINA DE OURO DO PAIS	BRASIL MINERAL, N. 31, JUNHO, P. 17-21	1986
66. PRINCETON APPLIED RESEARCH	ELEMENT OR COMPOUND: CYANIDE	MANUAL DA PAR (PRINCETON APPLIED RESEARCH	
67. ZAIDI, S. A., BRODIE, J. B.	PERFORMANCE EVALUATION OF FULL SCALE ALKALINE CHLORINATION SYSTEMS OPERATING AT CANADIAN GOLD MILLS	13th ANNUAL HYDROMETALLURGICAL MEETING OF THE CANADIAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY, EDMONTON, ALBERTA, CANADA, P. 29	
68. ZAIDI, S. A.	CYANIDE REMOVAL FROM GOLD MILL EFFLUENTS BY THE ALKALINE CHLORINATION PROCESS	TECHNICAL SEMINAR, ALKALINE CHLORINATION FOR GOLD MILL OPERATORS, VANCOUVER, BRITISH COLUMBIA, MAY, P. 20	1982

- | | | | | |
|-----|-----------|---|---|--|
| 168 | CONG CNGE | GANNON, D.J., ECO-RESEARCH INC. | TOXITY OF CYANIDE SOLUTIONS | E.C.T.S., OTTAWA, ONTARIO, CYANIDE AND THE GOLD MINING INDUSTRY, JANUARY, P. 1 |
| 169 | CONG CNRE | NUTT, S.G., ZAIDI, S.A. | TREATMENT OF CYANIDE-CONTAINING WASTEWATERS BY THE COPPER-CATALYZED SULPHUR DIOXIDE/AIR OXIDATION PROCESS | 38th ANNUAL PURDUE INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, PURDUE UNIVERSITY, WEST LAFAYETTE, INDIANA, MAY 10-10, P. 24 |
| 170 | BULL GE | | ESTUDO DE BENEFICIOS/CUSTO DO PROJETO CONTROLE DA POLUICAO GERADA PELAS MINERACOES NA BACIA DO RIO DAS VELHAS E PARABEBA NO ESTADO DE MINAS | IBRAM, SERVICIO PUBLICO FEDERAL, P. 8 |
| 171 | CONG CNCA | CONN, K. | CYANIDE ANALYSIS IN MINE EFFLUENTS | THE CYANIDE AND GOLD MINING INDUSTRY SEMINAR, OTTAWA, ONTARIO, JANUARY 22-23, P. 19 |
| 172 | BULL CNRE | GILMORE, A.J. | THE ION-EXCHANGE REMOVAL OF CYANIDE FROM GOLD-MILL WASTES FOR ENVIRONMENTAL BENEFIT | MINERALS RESEARCH PROGRAM, MINERAL SCIENCES LABORATORIES, REPORT MRP/MSL (CF) 76-26 (IR), AUGUST 20, P. 30 |
| 173 | CONG CNRE | SCHMIDT, J.W., SIMOVIC, L., SHANNON, E. | NATURAL DEGRADATION OF CYANIDES IN GOLD MILLING EFFLUENTS | THE CYANIDE AND THE GOLD MINING INDUSTRY SEMINAR, JANUARY 22-23, |
| 174 | BOOK CNCA | MERCK, E., DARMSTADT | CYANIDE | THE TESTING OF WATE |
| 175 | PE CNCA | OKINAKA, Y., WOLOWODIUK, C. | NEW ANALYTICAL METHODS FOR COBALT-CONTAINING HARD GOLD PLATING SOLUTIONS | PLATING & SURFACE FINISHING, SEPTEMBER P. 50-54 |
| 176 | PE CNCA | RICCI, J.E. | TITRATION CURVE FOR THE ARGENTOMETRIC DETERMINATION OF CYANIDE | ANALITYCAL CHEMISTRY, VOL. 25. PP 1650-1656 |
| 177 | BOOK CNGE | BREThERICK, L., BSC., CCHEM, FRSC | CYANIDE | HAZARDS IN THE CHEMISTRY LABORATORY, LONDON, THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, APRIL, P. 1 |

79.	LENAHAN, W.C., MURRAY, SMITH, R. de L.	-	ASSAY AND ANALYTICAL PRACTICE IN THE SOUTH AFRICAN MINING INDUSTRY, JOHANNESBURG, P. 556-557	1986
80.	DEPARTAMENTO DA PRODUCAO MINERAL E MINISTERIO DAS MINAS E ENERGIA	-	CURSO DE CONTROLE DA POLUICAO NA MINERACAO, V.1 E V.2	1986
81.	VOGEL, I.	-	QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA	1953
82.	ALEXEEV, V.	-	ANALYSE QUANTITATIVE, EDITION MIR, MOSCOU	1966
83.	PERRY AND CHILTON	-	CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK, 5TH EDITION, MC GRAW-HILL	
84.	VOGEL, I.	-	TEXTBOOK OF QUANTITATIVE INORGANIC ANALYSES	1978
85.	WILLIARD ET ALII	-	INSTRUMENTAL METHODS OF ANALYSIS, CAP. 22	
86.	POHLAND, C.	THE DETERMINATION OF CYANIDE IN HYDROMETALLURGICAL PROCESS SOLUTIONS AND EFFLUENTS BY ION CHROMATOGRAPHY	MINTEK (ANALYTICAL SCIENCE DIVISION), REPORT N.M128	1984
87.	AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATERWORKS ASSOCIATION AND STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER	CYANIDE/SAMPLE PREPARATION	WATER POLLUTION FEDERATION, 15TH EDITION WASHINGTON D.C.	1980
88.	ORION RESEARCH	CYANIDE	INSTRUCTION MANUAL CYANIDE ELECTRODE MODEL 94-06	1983
89.	-	THE CY-TECH SYSTEM	CY-TECH INC.	

90. SOLOMONS, M., DIXON, K. THE DETERMINATION OF CYANIDE IN SOLUTIONS MINTEK REPORT N.M67 1983
CONTAINING URANIUM AND GOLD

91. HUIATT, J.L., KERRIGAN, J.E. CYANIDE FROM MINERAL PROCESSING PROCEEDINGS OF A 1983
. , OLSON, F.A., POTTER, G.L. WORKSHOP, SPONSERED
BY THE NATIONAL
SCIENCE
FOUNDATION, FEB
2-3, SALT LAKE
CITY, UTAH