

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA**

*Departament d'Enginyeria Química E.T.S.E.I.B.*

**ANÀLISI I CONTROL DE CIANURS I  
PRODUCTES RELACIONATS  
PRESENTS EN AIGÜES RESIDUALS I  
DISSOLUCIONS DE PROCESSOS  
INDUSTRIALS MITJANÇANT  
ELECTROFORESI CAPIL·LAR**

Autor: Vivenç Martí i Gregorio  
Director: Fernando Canal Bienzobas

Barcelona, novembre de 1996

## **CAPÍTOL 5:**

# **ANÀLISI DE LIXIVIATS CIANURATS DE CONVERTIDORS D'AUTOMÒBILS**

## 5.1. INTRODUCCIÓ

### 5.1.1. PROBLEMÀTICA I PROCESSOS DE RECUPERACIÓ DELS PGM

La contaminació de l'aire com a conseqüència de l'avenç industrial és un dels grans temes pendents de finals del segle XX. D'entre tots els contaminants, els que provenen dels vehicles lleugers amb motors de gasolina i Diesel contribueixen fins a un 50% en la contaminació de l'aire a les ciutats (OCU 91) mentre que fora de zones urbanes aquesta contribució pot ser del 10% (PLA 92). Dades referides a Espanya el 1991 mostren que en zones urbanes el 80-90% del CO, el 30% del CO<sub>2</sub>, el 65% dels òxids de nitrogen (NO<sub>x</sub>), el 50% dels hidrocarburs no cremats (HC) i el 50% del Pb present a l'atmosfera tenen com a origen el tràfic rodat (OCU 91).

Davant del problema de les emissions de contaminants en motors de gasolina (CO, HC i NO<sub>x</sub>), diversos països de la CEE, USA, Japó, Corea del Sud, Taiwan, Suïssa i, de manera especial, l'estat de Califòrnia (USA) han elaborat, desde ja fa temps, nombroses regulacions que limiten les quantitats màximes d'aquests gasos que es poden abocar a través del tub d'escapament (NAC 93)(SUS 92).

D'entre totes les legislacions, la directiva europea (91/441/CEE) (DOC 91), regula les emissions de contaminants en automòbils a Espanya des de principis de l'any 1993. Aquesta directiva ha obligat a incorporar als tubs d'escapament dels nous automòbils amb motors de gasolina, convertidors de gasos amb catalitzadors de 3 vies (TWC) amb Pt, Pd i Rh, metalls preciosos del grup del platí (PGM), com a solució actual més viable per disminuir els contaminants.

Els catalitzadors de 3 vies oxiden el CO i els HC amb Pt i Pd i redueixen els NO<sub>x</sub> amb Rh aconseguint conversions força elevades en el cas de que s'operi amb unes condicions adequades. Si es suposa una eliminació mitjana de, al menys, el 70% de CO, HC i NO<sub>x</sub>, l'adopció del catalitzador permetria, tenint en compte les dades anteriors, rebaixar a la meitat els principals contaminants de l'aire.

En un futur pròxim, la CEE preveu una legislació encara més restrictiva pels contaminants, que obligarà a reduir les emissions dels motors Diesel, que actualment no necessiten convertidors, mitjançant noves tecnologies, entre les que els catalitzadors a base de Pt i Pd serà una de les opcions més viables.

Les previsions generals americanes per després del 1996 (FHS 92) i les californianes en concret (SUS 92) marquen unes reduccions de contaminants encara més fortes, fins a nivells ultrabaixos, on l'ús de convertidors en motors de gasolina i Diesel i d'automòbils elèctrics jugarà un paper important per arribar als límits d'emissió requerits.

A llarg de la utilització del convertidor, el continu escalfament i refredament pot produir fatiga tèrmica sobre els elements del catalitzador i/o reaccions del suport del catalitzador amb la conseqüent pèrdua de part dels metalls preciosos. L'enverinament del catalitzador amb plom i altres possibles contaminants presents a la gasolina (antidetonants, sofre) o als olis lubricants (P i Zn d'additius antidesgast) també provoca una pèrdua d'efectivitat de conversió dels catalitzadors i per tant els gasos d'escapament surten cada cop més contaminats i el convertidor s'esgota passant a ser un nou residu de l'automòbil. L'eliminació dels contaminants de l'aire mitjançant convertidors també suposa, per tant, el compromís o bé de tractar adequadament els residus sòlids generats al final de la vida dels convertidors (normalment uns 80000 Km) o bé realitzar el seu reciclatge.

A finals del 1994 hi havia 40 milions de vehicles equipats amb convertidors a Europa i la tendència de cara al 1995 va ser un augment de 10 milions més de vehicles. Per l'any 2000 s'estima, conservativament, que anualment la massa de convertidors gastats disponibles per reciclar a Europa estarà entre 3500 i 4000 tones (HAG 95).

Donat que els catalitzadors (Pt, Pd i Rh) utilitzats en els convertidors suposen un elevat cost afegit (5 al 10% del cost total del cotxe a l'any 1993)(PUJ 93) i que l'aplicació dels convertidors està molt extesa i anirà en augment, el reciclatge a escala industrial d'aquests metalls preciosos dels catalitzadors de tres vies s'endivina com un procés industrial econòmicament viable i necessari a curt plaç en els països occidentals. Aquest reciclatge disminuirà els processos d'extracció de PGM dels minerals i per tant disminuirà els riscos de contaminació

deguts a aquests processos de mineria i reduirà els costos dels convertidors en els nous automòbils.

Les normatives de la CEE recullen la necessitat del reciclatge de la totalitat dels components dels automòbils, des dels components plàstics fins als metàl·lics. En el cas dels convertidors i, tenint en compte el valor afegit dels catalitzadors que formen part d'aquest residu, es fomentaran processos per al seu reciclatge, que ja estan totalment establerts en aquells països on l'ús del convertidor és obligatori des de fa dècades (U.S.A., Japó).

A grans trets, els mètodes que s'utilitzen per l'extracció dels metalls preciosos del grup del platí (PGM) dels convertidors es poden dividir en pirometal·lúrgics i hidrometal·lúrgics.

En els mètodes pirometal·lúrgics, els metalls preciosos es separen fonent el convertidor conjuntament amb un metall col·lector (Fe, Cu, Ni o Pb-Cu) en forns elèctrics especialment dissenyats que operen a 1600-2000°C (HOF 88)(HAG 95)(KEY 82). Amb aquest procés s'aconsegueixen extraccions del 85-98% en Pt i Pd i del 65-88% en Rh. En aquests processos de fusió, els residus ceràmics generats es poden utilitzar com a subproducte (DHA 87) però hi ha la problemàtica de les emissions de Pb a l'atmosfera. Els mètodes pirometal·lúrgics que utilitzen Cu com a col·lector permeten rebaixar la temperatura de fusió fins 400-500°C i aconseguir rendiments superiors al 90% (HOF 88).

Un cop finalitzada la fusió, cal tractar el metall col·lector amb mètodes hidrometal·lúrgics per extreure i refinar els PGM, la qual cosa pot fer augmentar molt el temps de procés, especialment si s'han format productes refractaris durant la fusió.

Els mètodes hidrometal·lúrgics consisteixen en la utilització d'un oxidant conjuntament amb un complexant que sigui capaç de formar complexos amb els metalls preciosos dels convertidors. Posteriorment, la recuperació del Pt, Pd i Rh es realitza mitjançant fases de precipitació (HOF 88), extracció líquid-líquid, adsorció amb carbó actiu o bescanvi iònic.

Fins a finals dels anys 80, els processos de lixiviació de convertidors consistien principalment en la formació de clorocomplexos de Pt, Pd i Rh a partir d'aigua règia (USP 87)(USP 76),  $\text{Cl}_2$  i  $\text{HNO}_3$  (BPA 84) o de combinacions d'HCl

amb  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (USP 70). Entre aquests processos el més extès i que, alhora, aconsegueix una millor extracció a temperatura ambient és el de l'aigua règia (SOG 94). La lixiviació de convertidors d'oxidació (Pt i Pd) utilitzant aigua règia a 105-110 °C ha donat recuperacions entre el 93 i el 97% de Pt i Pd en 1.5 hores (KCL 84).

Altres variants alternatives desenvolupades per extreure Pt, Pd i Rh inclouen la digestió de la matriu amb  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i aigua règia amb recuperació dels PGM mitjançant Al,  $\text{TeO}_2$  o  $\text{H}_2\text{S}$  i la calcinació prèvia amb CO a 600-700 °C seguida d'una cloració i tractament amb aigua calenta amb recuperació dels PGM mitjançant  $\text{SO}_2$  o  $\text{TeO}_2$  (HOF 88). Aquestes variants permeten la recuperació del 85-92% de Pt, 85-93% de Pd i 78-85% Rh.

La utilització del cianur com agent lixiviant d'alguns metalls preciosos (Au, Ag) és un procés que es ve utilitzant durant més de cent anys (HAB 87) i que permet extraccions superiors al 95%. La lixiviació a temperatura ambient dels convertidors amb dissolucions similars a les utilitzades en la indústria de l'extracció de l'or, però, ha mostrat no ser efectiva per l'extracció de Pt, Pd i Rh, en obtenir rendiments d'extracció de PGM inferiors al 5% en 48 hores (SOG 94).

Dins de la indústria de tractament de minerals preciosos, alguns autors (BMM 92) han utilitzat lixiviacions amb dissolucions de 2500 ppm de NaCN a 100-150 °C sota pressió de  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  o aire i han estat capaços d'extreure el 90% de Pd i 80% de Pt en 4h. Tenint en compte que el contingut de Pt i Pd en aquests minerals era entre 100 i 1000 cops menor que en els convertidors, aquest procés s'endivina com a addient per lixiviar convertidors.

Estudis molt recents en el U.S. Bureau of Mines (DEK 91)(KAW 92)(SAW 94), mostren que la utilització de dissolucions d'un 1 % de NaCN i 0.1 M d'NaOH a 160° C dins una autoclau durant 1 hora en una o més etapes permeten obtenir extraccions del 95% dels PGM de convertidors de tipus monolític verges i entre el 85-90% dels PGM en monolits usats. Aquests autors (DEK 91) van provar diferents mètodes de recuperació dels PGM (cementació, adsorció en carbó actiu, resines de bescanvi) trobant la millor solució en la descomposició tèrmica dels ciano-complexos dels metalls a temperatures entre 250-275 °C que permetia recuperar el 99% dels metalls preciosos en una pols fina de 60-70 % de riquesa en PGM.

Partint d'aquests estudis, el U.S. Bureau of Mines va patentar el procés i al 1993 ja funcionava una planta pilot capaç de processar 45 Kg de convertidor/dia (ENV 93). A mitjan del 1994 es va obrir una planta industrial a Gilbertville, Massachussets, basada en el mateix procés de tractament amb cianur capaç de tractar 1 Tm convertidor/dia (220000 convertidors/any) (CHE 94).

La lixiviació amb cianur ofereix diversos avantatges que no estan presents en els mètodes hidrometal·lúrgics àcids ni en el processos pirometal·lúrgics. El procés de lixiviació amb cianur és força selectiu (tret d'alguns metalls base que formen cianurs i petites quantitats d'aluminats) i simple comparat amb els mètodes àcids, ja que no cal desintegrar totalment la matriu del convertidor i no té problemes especials de corrosió de l'equip, que dificulten molt les operacions industrials a altes temperatures. La fase de recuperació és ràpida i d'alt rendiment en comparació amb els processos de precipitació, extracció, adsorció, etc, en els que es poden produir moltes pèrdues, especialment de Rh.

En termes de seguretat del procés plantejat, els possibles problemes derivats de la utilització de cianur es redueixen pel fet de que els processos tenen lloc dins de reactors estancs i un cop acabats d'utilitzar els cianurs s'eliminen en l'autoclaus fins a concentracions permiseses i no necessiten tractaments especials, en contrast amb les operacions àcides a temperatura ambient, que s'acostumen a realitzar en compartiments poc estancs amb risc de contacte amb tòxics i corrosius ( $Cl_2$ , NOCl) i generen un volum considerable de residus a tractar (aluminats, plom).

Comparat amb els mètodes pirometal·lúrgics, la lixiviació amb cianur té un consum energètic menor i no té problemes d'emissió de Pb a l'atmosfera.

Aquests avantatges, juntament amb la rentabilitat en l'extracció dels PGM fan que la lixiviació intensiva amb cianur en autoclaus sigui un procés alternatiu que pugui conviure amb la resta de processos consolidats.

Aquests mètodes, però, no eliminen totalment la problemàtica de manipulació d'elevades concentracions de NaCN (10 cops més elevades que en la indústria de l'or) en la fase prèvia al procés, fet que pot fer necessari un control d'alguns efluents del procés i d'aigües abans d'abocar-los al Medi Ambient. Al

igual que s'exposava en capítol 4, aquests processos també necessiten fases de control després de la lixiviació i de la recuperació dels PGM.

A la Unitat de Química Analítica i Inorgànica del Departament d'Enginyeria Química (UPC) es venen desenvolupant processos hidrometal·lúrgics per al tractament de convertidors d'automòbil des de fa 3 anys, i actualment s'està desenvolupant un Projecte Fi de Carrera basat en la utilització de dissolucions de NaCN com agent de lixiviació per aconseguir recuperar els PGM dels catalitzadors (ROI 96).

### 5.1.2. NECESSITATS ANALÍTIQUES DEL PROCÉS I TÈCNIQUES EXISTENTS

La composició dels catalitzadors en els convertidors usats destinats al reciclatge és molt heterogènia i depèn del seu origen. Inicialment, tant a USA com a Europa els catalitzadors estaven basats en Pt/Rh, però al llarg del temps s'han utilitzat catalitzadors Pt/Pd/Rh a Europa i s'està avançant cap a sistemes Pd/Rh i Pd a USA (MOO 95)

Els convertidors verges a base de Pt/Rh normalment tenen una relació de pes de 3.5/1 a 6/1 amb un contingut de PGM entre 0.7 i més de 2.7 grams per convertidor (menys de 0.3 % en pes) (VOL 93). Referint aquestes dades a la massa de convertidor això pot suposar entre 1200-1500 mg Pt i 200-300 mg Rh per Kg de convertidor (HAG 95) (KAW92)

Els convertidors usats a base de Pt/Pd/Rh poden arribar a tenir finalment una composició molt variable. Alguns autors han analitzat la composició d'aquests convertidors usats i han obtingut valors de 650-800 mg Pt, 150-250 mg Pd i 40-80 mg Rh per Kg de convertidor (DEK 91)(KAW 92).

Un gran percentatge de la massa dels convertidors està formada per òxids de metalls que formen part del suport ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) i d'altres (òxids de Ba, Ce, Ni, Cu, Zn) que formen part del recobriment del canal on es troben dispersats els PGM (VOL 93)(KAW 92). D'entre aquests metalls alguns (Fe, Ni, Cu, Zn) poden actuar com a cianicides durant el procés de lixiviació i poden aparèixer en les anàlisis dels lixiviats.



Degut a que les lixiviacions amb cianurs normalment utilitzen relacions sòlid-dissolució de 1:2 i 1:5, les dissolucions del procés tindran, suposant una bona extracció, una concentració de desenes de ppm de metalls, quantitats molt més grans que les existents en la indústria de l'or, i per tant les necessitats dels límits de detecció pel control de metalls en la lixiviació no seran tant elevades. Les necessitats de detecció en les fases de recuperació i control d'efluents del procés i del Medi Ambient, d'altra banda, continuaran sent les mateixes que les exposades en el capítol 4 i en la introducció.

Les tècniques analítiques instrumentals per l'anàlisi de dissolucions amb Pt, Pd i Rh inclouen AAS de flama, ICP- emissió, ICP-MS, ICP-Espectrometria de fluorescència atòmica (AFS), AAN i ETA-AAS (KAL 87).

En el cas de l'anàlisi de PGM en sòlids (convertidors, p.e.) es poden utilitzar tècniques com XRF, la microscòpia electrònica d'escombrat en combinació amb l'anàlisi d'energia dispersa de raigs X (SEM-EDX) o l'espectroscopia òptica d'emissió (OES).

També es pot analitzar el contingut de PGM en sòlids per tècniques modificades de "fire.assay" o atacs químics directes amb àcids que provoquin la dissolució total del sòlid i dels metalls que conté seguits de l'anàlisi de la dissolució amb les tècniques instrumentals abans esmentades.

Molts dels mètodes analítics anteriorment exposats són precisos i exactes (KAB 80), però són força cars i poc estesos en els laboratoris instrumentals, amb l'excepció de l'AAS-flama i l'ICP- emissió.

En el cas d'utilitzar AAS-flama per quantificar de manera exacta i precisa els PGM en aquestes dissolucions amb una alta concentració d'àcids i metalls dissolts, cal afegir altres compostos per separar prèviament el Pt del Pd per precipitació (POT 76) o per evitar interferències de la matriu (BAS 96), operacions que allarguen els processos d'anàlisi. Un cop s'han superat aquestes fases prèvies s'obtenen resultats precisos i exactes (POT 76) amb uns LOD que es troben en 1 ppm pel Pt i 0.2 ppm pel Pd (PER 82). Es poden millorar els LOD del Pd fins a 30 ppb si s'utilitzen preconcentracions (MCK 93), però un cop més s'augmenta el temps d'anàlisi.

En l'anàlisi mitjançant l'ICP es poden assolir LOD de 30 ppb pel Pt, 20 ppb pel Pd i 50 ppb pel Rh (STL 91), però aquesta tècnica encara pot resultar una mica cara pel control continu de processos.

Novament, les tècniques de separació (HPLC i CE) permeten anàlisis econòmiques en un temps relativament curt amb la possibilitat d'especiar metalls.

En la Taula IV.3 del capítol anterior s'inclouen els temps d'anàlisi i els LOD de l'anàlisi de Pt i Pd com a ciano-complexos. Entre les referències destaquen anàlisis ràpides amb HPLC que tenen LOD similars a l'anàlisi per ICP (HAR 88). Observi's que el Rh no s'ha detectat com a ciano-complexe ni en HPLC ni en CE.

A part d'aquestes referències cal destacar les d'autors que analitzen Pt, Pd i Rh com a cloro-complexos per CE utilitzant l'efecte "stacking" i tensoactius per modificar el fluxe electroosmòtic. Combinant aquestes tècniques s'obtenen LOD de 20 ppb de  $\text{PdCl}_4^{2-}$  amb un temps de detecció de 3 minuts (ZHJ 95) i 68 ppb Pt(IV) com a  $\text{PtCl}_6^{2-}$  i 110 ppb de Pd(II) com  $\text{PdCl}_4^{2-}$  en un temps d'uns 17 minuts (BAS 96), resultats similars als dels ciano-complexos que apareixen a la taula.

Així doncs, s'endivina com a factible obtenir LOD de l'ordre de ppb en un temps d'anàlisi raonable i aplicar aquest resultat a l'anàlisi de lixiviats obtinguts en tractar els convertidors amb dissolucions concentrades de NaCN a elevades temperatures.

## 5.2. PART EXPERIMENTAL

### 5.2.1. REACTIUS I DISSOLUCIONS

Els patrons d'anàlisi es van preparar a partir dels reactius (grau A.R.):  $K_2Pt(CN)_4$ ,  $K_2Pd(CN)_4$  i  $K_2Ni(CN)_4 \cdot xH_2O$  d'Aldrich (Milwaukee, WI, USA); CuCN i  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  de Johnson Matthey Chemicals (Karlsruhe, Alemanya) i  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  i  $NaNO_3$  de Merck (Darmstadt, Alemanya). Tots els patrons, amb l'excepció del de cianur de Rh (veure apartat 5.3.1.1.), s'han dissolt en 2 g/l NaCN i 0.02 M NaOH o en NaOH pH=11.

En aquest capítol s'han utilitzat dissolucions reguladores formades per  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ , NaCN, NaCl i TTAB amb bromur de tetrabutil amoni (TBAB) de Merck (Darmstadt, Alemanya) o bromur de tetrametil amoni (TMAB) de Fluka (Buchs, Suïssa).

Les dissolucions de lixiviació dels convertidors utilitzades cobrien concentracions de 2 a 10 g/l NaCN i de 0.01 a 0.1 M NaOH tot i que la més utilitzada ha estat de 10 g/l NaCN i NaOH 0.1M.

El carbó actiu utilitzat en els experiments d'adsorció va ser un tipus G210 de Picagold (Vierzon, França).

Els reactius  $AgNO_3$ , 5-(4-dimetilaminobenziliden)-rodamina,  $K_2CrO_4$  i NaCl utilitzats en la valoració del NaCN provenien de Merck (Darmstadt, Germany).

Tots els patrons, tampons i dissolucions de lixiviació van ser preparades a partir d'aigua desionitzada amb un sistema Milli-Q de Millipore i filtrades amb filtres membrana de 0.45  $\mu m$  de diàmetre de porus de Gelman Sciences (Ann Arbor, USA).

### 5.2.2. CONVERTIDORS

En aquest capítol s'han utilitzat convertidors monolítics de dos tipus: verges i usats.

Els monolits verges eren un rebuig de la línia de fabricació de SEAT (majoritàriament de Volkswagen AG) i els monolits usats han estat subministrats per OPEL-GM. En cap dels convertidor es sabia la concentració inicial de PGM degut a que no hi ha una formulació estàndard exacta i a que la utilització del convertidor és molt diversa.

### 5.2.3. INSTRUMENTACIÓ

L'equip d'electroforesi capil·lar va ser el mateix del capítol 4 operant amb injecció per buit. Mentre no s'indiqui el contrari, en CE es va utilitzar un capil·lar amb 60 cm de longitud de detecció i 80 cm de longitud total. L'anàlisi mitjançant ICP es va realitzar amb el model ICP-Spectroflame de Spectro (Kleve, Germany)

Les mostres de catalitzador verge es van caracteritzar amb un microscopi electrònic d'escombrat (SEM) JEOL JSM-6400 amb un analitzador d'energia dispersa de raigs X (EDS) Link LZ-5.

L'autoclaui utilitzat per lixiviar els convertidors va ésser un model Masià Industrial (L'Hospitalet, Espanya) d'uns 40 l capaç de mantenir una temperatura màxima de 140 °C durant 1 hora.

Les mesures de conductivitat es van dur a terme en una cel·la conductimètrica CRISON 525 i les mesures de potencial redox es van realitzar utilitzant un elèctrode de Pt amb un elèctrode combinat Ag/AgCl de CRISON (Alella, Espanya) com a referència.

L'especiació s'ha realitzat mitjançant el programa ECA utilitzant la subrutina PREDOM per obtenir els diagrames de predomini d'espècies (PUI 83).

## 5.3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

### 5.3.1. ANÀLISI DE PATRONS

#### 5.3.1.1. Síntesi i anàlisi del cianur de Rh

Els patrons de cianur de Rh,  $\text{Na}_3\text{Rh}(\text{CN})_6$ , es van preparar a part de la resta de metalls dissolvent petites quantitats de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sòlid en excés de  $\text{NaCN}$  (40-50 g/l) per tal d'evitar la precipitació de  $\text{Rh}(\text{CN})_3(\text{s})$  tal i com indiquen els mètodes de preparació (LMW 66)(SHA 76).

Quan la síntesi no es realitzava d'aquesta manera, o bé s'afegia una quantitat excessiva de  $\text{RhCl}_3(\text{s})$ , apareixia el precipitat groguenc de  $\text{Rh}(\text{CN})_3(\text{s})$  que no es dissolia totalment en afegir més  $\text{NaCN}$  i que, per tant, no permetia utilitzar la dissolució com a patró. La concentració màxima de Rh en els patrons després de que es produís la precipitació estava prop de 150 ppm de Rh, per tant tots els patrons principals es van preparar per pesada directa i amb una concentració per sota de 100 ppm.

Tot i invertir una cura especial en la seva preparació, l'anàlisi per electroforesi capil·lar de patrons de cianur de Rh amb concentracions d'analit, matrius, longituds d'ona adequades i tampons 3mM de  $\text{NaCN}$  no va donar cap pic en temps d'anàlisi d'una hora. Per contra, el Rh es va identificar qualitativament per ICP en patrons i mostres reals per la seva línia característica i les anàlisis amb aquesta tècnica van donar bones rectes de calibrat per aquest metall.

L'espectre UV del cianur de rodi utilitzant una concentració de Rh  $10^{-4}$  M estudiat en el capítol segon és similar al del complex esperat,  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$ , que ha estat estudiat per altres autors (SAW 94) i que es diferencia del de  $\text{RhCl}_3$ , recolzant la possible formació d'un complex amb cianur.

Cal afegir que la química dels cianurs de rodi és escasament coneguda. No s'ha trobat cap dada de la constant de formació del  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$ , tot i que hi ha autors que confirmen l'estabilitat d'aquest complex i que, alhora, mostren la seva reactivitat per donar cianurs substituïts (GME 82)(SHA 76).

El complex  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$  hauria de tenir una mobilitat equiparable a la resta de ciano-complexos metàl·lics degut a la seva relació càrrega/massa i, per

tant, poder ser detectat fàcilment, però el fet de que no es pugui analitzar per electroforesi capil·lar en un temps considerable pot ser degut a la formació d'algun ciano-complexe substituït amb una mobilitat molt més baixa o bé a la interacció d'algun component dels tampons utilitzats en les anàlisis del cianur de rodi. L'especiació dels cianurs de Rh s'estudia a l'apartat 5.3.3.5. d'aquest capítol.

### 5.3.1.2. Optimització de la resolució entre els cianurs de Pt i Pd

#### Assaigs previs

Un altre problema inicial que es va detectar va ser la manca de resolució entre els cianurs de Pt i Pd. L'anàlisi de patrons de  $K_2Pt(CN)_4$  i  $K_2Pd(CN)_4$  en matrius de 1000 ppm NaCN utilitzant  $Na_2HPO_4$  20 mM, NaCl 36 mM, NaCN 1 mM i TTAB entre 10 i 50  $\mu$ M a pH 11(NaOH) va donar un sol pic que es va identificar com a una mescla de Pt i Pd. La mobilitat similar d'aquests cianurs s'explica pel fet de que les espècies  $Pt(CN)_4^{2-}$  i  $Pd(CN)_4^{2-}$  tenen totes dues una estructura pla-quadrada (SHA 76).

Per tal de millorar la separació entre aquests dos compostos es van estudiar els factors que afecten la resolució. La resolució entre dos pics ve donada per l'expressió (1.1) del primer capítol. Substituint les expressions (1.2) (1.4) i (1.9) en aquesta (1.1) i partint de que les mobilitats dels compostos a separar són similars, s'obté :

$$R_s = L_d (\mu_1 - \mu_2) / (2 \mu_m (\sigma_1 + \sigma_2)) \quad (5.1)$$

on  $\mu_1$  i  $\mu_2$  són les mobilitats totals dels compostos 1 i 2 i  $\mu_m$  és la mobilitat total promig. L'expressió (5.1.) mostra que, per tal de millorar la resolució entre dos pics, cal augmentar la longitud de detecció del capil·lar i disminuir la mobilitat total dels compostos.

La longitud de detecció utilitzada en el capil·lar de l'anterior experiment va ser 28.5 cm per tant es va utilitzar un capil·lar amb  $L_d=50$  cm i tampons de  $Na_2HPO_4$  de concentració 20 mM, NaCl 36 mM i es va analitzar la mateixa mostra. Els resultats van mostrar dos pics molts junts, no resoltos,

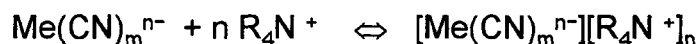
corresponents als cianurs de Pd i Pt. En incrementar la longitud de detecció de la columna fins a 60 cm, els resultats van mostrar una millora del valor de  $R_s$  fins a 1 pels dos pics que encara va ser insuficient per evitar el seu solapament.

Per tal de reduir la mobilitat dels compostos es van provar nous tampons amb  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  de concentració 20 mM i 100 mM de NaCl a pH=12 i  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  50 mM a pH=12. Aquests tampons van variar l'asimetria dels pics però no van millorar la resolució.

Donat que variant el paràmetres més influents que actuen sobre la resolució, aquesta no va millorar es va concluir que el paràmetre sobre el que calia actuar per tal de millorar-la era la diferència entre les mobilitats electroforètiques dels dos complexos.

Per tal de diferenciar les mobilitats entre els cianurs de Pt i Pd cal afegir al tampó algun compost que tingui una afinitat diferent per aquests complexos. Donat que tots dos metalls formen complexos d'elevada estabilitat amb els  $\text{OH}^-$  i  $\text{NH}_3$  es van provar augmentar el pH del tampó a 12 i afegir diferents concentracions de  $\text{NH}_3$  (entre 4 mM i 100mM) als tampons abans utilitzats però els resultats va ser negatius.

L'opció que finalment va resultar satisfactòria va ser la interacció dels ciano-complexos de Pt i Pd amb sals d'amoni quaternari curtes solubles degut a reaccions parcials de formació de parells iònics en medi aquós. El procés d'interacció que té lloc ve donat per:



Aquesta solució ja ha estat adoptada anteriorment per realitzar l'anàlisi dels ciano-complexos metàl·lics mitjançant HPLC (HAR 88)(POH 88) i, en medi orgànic, per l'extracció del cianurs amb solvents (FIG 88). En el cas de l'anàlisi per HPLC les sals d'amoni que s'han utilitzat més són el catió tetrametil amoni 5 mM (HIH 86) i el tetrabutil amoni entre 2 i 5 mM (POH 85) (GWJ 87)(POH 88)). Un estudi comparatiu de diferents cations tetraalquil amoni de cadena lineal entre  $\text{C}_4$  i  $\text{C}_8$  en HPLC ha mostrat que el catió de tetrabutil amoni donava millors resultats (GiB 94).

En el cas que ens ocupa no interessa que es formi el parell iònic, sinó que hi hagi una interacció suficient per tal de millorar la resolució. Es van realitzar

anàlisis dels cianurs de Pt i Pd utilitzant diferents concentracions de TMAB i TBAB en uns tampons similars als abans exposats a pH 11.

Pel cas del TMAB es va veure que la resolució no millorava per sota d'1 mM i que calia una concentració d'uns 20 mM per tal que  $R_s$  fos notable, mentre que pel TBAB una concentració de 2.5 mM deformava i retardava molt els pics i una concentració d'1mM donava valors de  $R_s$  similars als 20 mM de TMAB mostrant l'efectivitat d'aquest mètode per augmentar la resolució.

A diferència de les sals TTAB i CTAB exposades en el capítol 2, el tetrametil i tetrabutil amoni pràcticament no interaccionen amb les parets del capil·lar donat que per a fer-ho cal que un dels grups de l'amina tingui una cadena lineal superior a  $C_{10}$  tal i com demostren alguns autors (SWF 64).

Donat que un excés de TMAB influïa negativament sobre la línia de base, es va escollir el TBAB com a reactiu per millorar la resolució.

Un altre factor que pot influir sobre la resolució d'aquests dos pics és la concentració de NaCN, donat que el Pd pot formar el complex  $Pd(CN)_5^{3-}$ , a diferència del Pt (SHA 76). L'augment de la concentració de NaCN en el tampó, doncs, podria augmentar la mobilitat del cianur de Pd i per tant millorar la resolució entre els dos pics.

Per tal d'estudiar l'efecte d'aquests dos factors sobre la separació dels cianurs de Pt i Pd, es va portar a terme un disseny experimental de dos factors similar al del capítol 3 basat en les superfícies de resposta.

### Superfície de resposta

Per tal d'optimitzar la resolució es va escollir com a base un tampó de 100 mM NaCl i 20 mM  $Na_2HPO_4$  a pH= 11 (tampó conductiu i amb poca absorció, tal i com es mostra en el capítol 3) i es va variar la concentració de TBAB i NaCN segons un disseny de composite central, amb una distribució similar a la de la figura 3.2., que utilitza 27 valors experimentals distribuïts en tres rèpliques de 9 tampons amb 0, 0.2, 0.6, 1 i 1.2 mM de TBAB combinats amb 0, 1, 3, 5 i 6 mM de NaCN.

Els resultats de l'anàlisi d'aquesta mostra utilitzant 3 dels 9 tampons apareixen a la figura 5.1. Es pot observar com hi ha una disminució de la



mobilitat del cianur de Pt mentre que la del cianur de Pd no es veu afectada. L'efecte global és que la resolució millora en afegir més TBAB.

La mostra analitzada va consistir en una mescla de 23.7 ppm de Pt i 16.3 ppm de Pd en forma de ciano-complexos dissolts en una matriu deu cops més diluïda que la que s'utilitza en processos. Les condicions instrumentals utilitzades van ser 15 s de temps d'injecció, -20 KV i 215 nm . Les conductivitats dels tampons eren similars, per tant l'efecte d'escalfament era el mateix per tots els tampons assajats.

Per cada experiment es va calcular la resolució entre els pics de cianur de Pd i Pt i les eficàcies dels pics. A partir dels valors obtinguts, i aplicant la metodologia exposada al capítol 3, es va obtenir com a millor expressió de la resolució en funció de la concentració de TBAB i NaCN (tots dos en mM) :

$$R_s = 1.21 + 1.13[\text{TBAB}] - 0.09[\text{NaCN}] + 0.012[\text{NaCN}]^2$$

amb un valor de  $F_{\text{cal}} = 641.6 \gg F_{(3,23,0.05)} = 3.03$  que mostra que el model és força satisfactori.

Aquesta superfície es representa a la figura 5.2 . Es pot constatar com la concentració de TBAB és el factor més important per millorar la resolució i com, a partir de 0.25 mM de TBAB, s'obtenen resolucions satisfactòries.

L'efecte del NaCN, en contra de l'esperat, fa baixar la resolució tot i que de forma poc notable. La superfície de resposta que s'obté, doncs, és pràcticament un pla inclinat depenent de la concentració de TBAB. L'estudi de l'eficàcia dels pics dels cianurs de Pd i Pt en funció de la composició dels tampons va revelar que no hi havia dependències molt notables. En el cas del Pd apareixia una disminució de N en augmentar la concentració de TBAB (mM). L'ajust de la millor superfície de resposta va donar pel cianur de Pd l'expressió:

$$N_{\text{Pd}} = 141600 - 18100[\text{TBAB}]$$

amb  $F_{\text{cal}} = 46 > F_{(1,24)} = 4.26$  que indica una pèrdua de resolució significativa pel pic de cianur de Pd amb la concentració de TBAB.

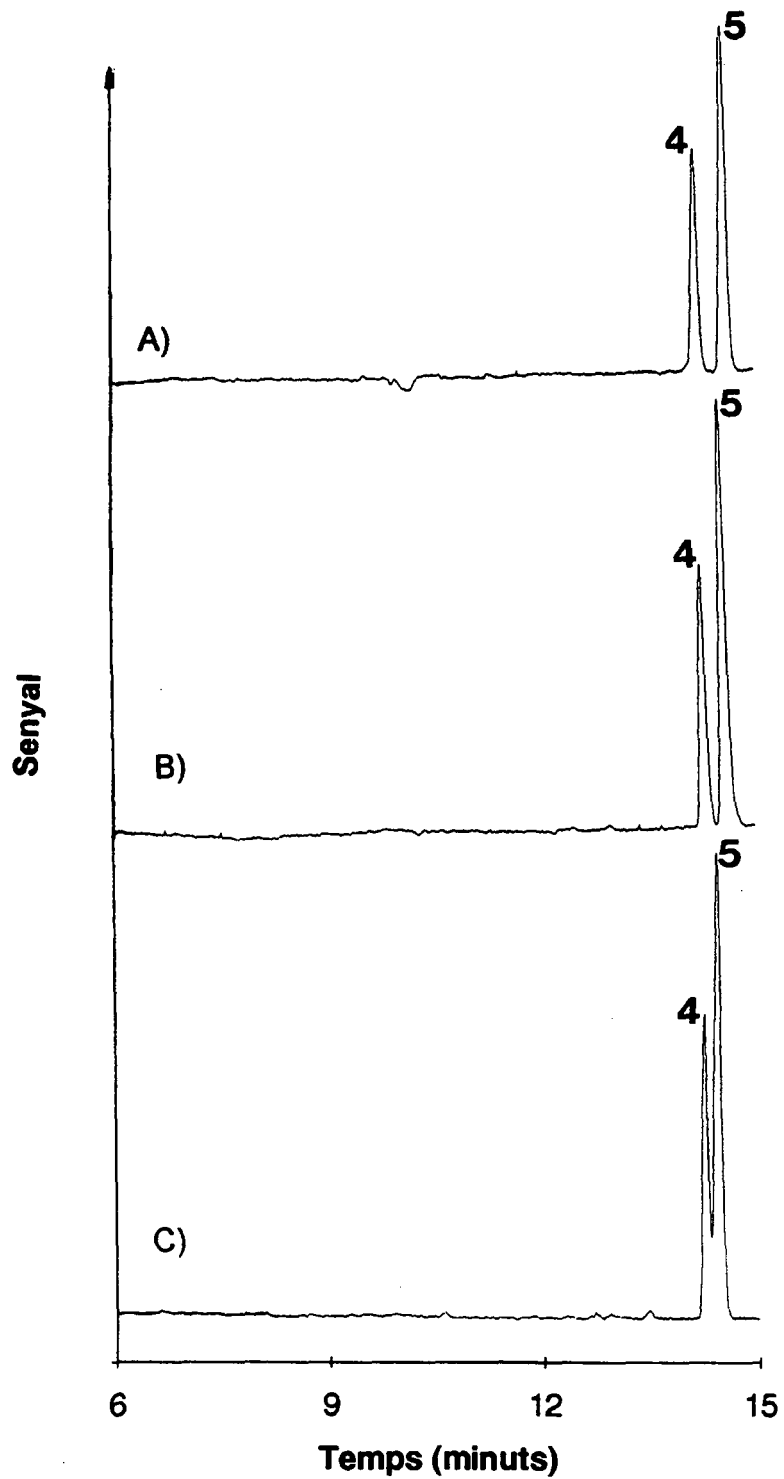


Figura 5.1. Augment de resolució entre els pics de  $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$  (4) i  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$  (5) afegint a un tampó 3mM NaCN, 100 mM NaCl, 20 mM  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  a pH= 11:

A) 1.2 mM TBAB

B) 0.6 mM TBAB

C) Sense TBAB

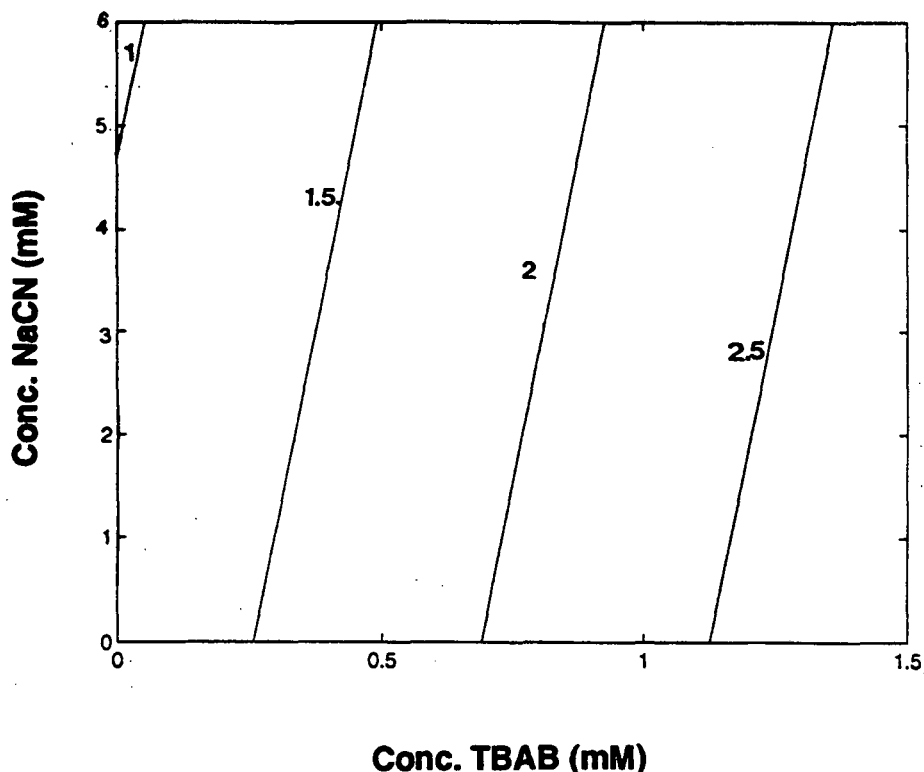


Figura 5.2. Superfície de resposta de la resolució entre els cianurs de Pt i Pd en funció de la concentració de TBAB i NaCN.

Pel cianur de Pt no es va poder ajustar cap superfície de resposta significativa per l'eficàcia, fet que indica la seva independència de la concentració de NaCN i TBAB. En tots els casos es van obtenir valors de  $N$  superiors a 100000 per tots dos pics.

A la taula V.1. apareixen els valors experimentals i els predits pels models per la resolució entre pics i l'eficàcia del cianur de Pd. S'observa com els valors mesurats de  $R_s$  són molt precisos (1-2.5 % RSD) i el seu model prediu molt bé els valors experimentals. En el cas de  $N_{Pd}$  la predicció és pitjor, però en alguns casos també és correcta donat que els valors de  $N_{Pd}$  són poc precisos.

A partir d'aquests estudis, s'ha escollit el tampó amb 1.2 mM de TBAB i 3 mM de NaCN per realitzar les anàlisis posteriors ja que garanteix una resolució i eficàcia dels analits sobrada. Adoptant aquest tampó i les condicions de l'estudi de resolució, els límits de detecció dels cianur de Pt i Pd eren d'aproximadament una ppm cadascun, per tant calia realitzar l'optimització de la relació alçada/soroll.

Tampons		Valors experimentals		Valors teòrics	
[TBAB] (mM)	[NaCN] (mM)	R <sub>s</sub> (n=3)	NPd (n=3)	R <sub>s</sub>	NPd
0	3	1.06±0.01	141000±4000	1.05	141600
0.2	1	1.29±0.02	138000±6000	1.36	137980
0.2	5	1.32±0.01	140000±1000	1.29	137980
0.6	0	1.97±0.01	128000±2000	1.89	130740
0.6	3	1.77±0.02	130000±6000	1.73	130740
0.6	6	1.77±0.02	134000±900	1.78	130740
1	1	2.20±0.04	117000±7000	2.26	123500
1	5	2.20±0.01	122000±5000	2.19	123500
1.2	3	2.43±0.02	126000±5000	2.40	119880

Taula V.1. Comparació dels valors experimentals de R<sub>s</sub> i NPd amb els predits pels models.

### 5.3.1.3. Optimització de les condicions de detecció

A les mostres reals es va trobar una concentració molt baixa de cianur de Pd en el lixiviat, donat que aquest metall valuós es troba en petites concentracions en els convertidors. Aquest fet fa que l'optimització s'hagi d'encaminar cap a aconseguir una relació alçada/soroll del pic de Pd que sigui màxima per tal de poder detectar aquest cianur.

Al capítol 3 ja s'ha vist que l'optimització de l'alçada i del soroll en les anàlisis es pot realitzar optimitzant un factor cada cop.

Per tal d'optimitzar l'alçada, la taula I.2. mostra que es pot utilitzar un temps d'injecció elevat en combinació amb l'efecte "stacking" i una optimització de la longitud d'ona de detecció.

La matriu on es troba la mostra real és força conductiva i això impedeix aplicar favorablement l'efecte "stacking", mentre que l'aplicació de temps

d'injecció elevats podria afectar notablement altres paràmetres de qualitat com N i  $R_s$ . Per tal d'optimitzar l'alçada, doncs, s'ha escollit començar variant la longitud d'ona de les anàlisis dels cianurs de Pt i Pd, fet que no influirà sobre N i  $R_s$ , tal i com mostra la taula I.2.

Variant la longitud d'ona de les anàlisis entre 200 i 225 nm es va obtenir un senyal màxim entre 205 i 208 nm pel cianur de Pd i entre 212 i 215 nm pel cianur de Pt. La longitud d'ona adoptada en posteriors anàlisis es va fixar en un valor de 208 nm.

Una de les causes de que en les condicions de l'estudi de resolució els límits de detecció fossin encara alts pels cianurs és que a -20KV el soroll era més gran que en el cas optimitzat del capítol 4. Donat que el tampó que hem escollit és força conductiu, i en vista de que el voltatge és un factor molt important en el soroll es va decidir disminuir el valor d'aquesta variable fins a -15KV.

Els temps de detecció dels cianurs sota les condicions de l'anterior apartat eren d'uns 14 minuts i per evitar que, en baixar el voltatge, augmentés el temps de detecció per sobre de 20 minuts es va afegir una concentració de 40 $\mu$ M de TTAB. Les anàlisis amb aquest nou tampó van mostrar que la resolució entre els cianurs de Pt i Pd encara era superior a 1.5 i el soroll havia baixat fins a valors similars als de l'anterior capítol.

El temps d'injecció es va haver de baixar per sota de 15 segons en les mostres reals, ja que els pics de cianurs de Pt i Fe tenien una resolució menor d'1.5 per efectes de la concentració dels cianurs en la mostra i la conductivitat desfavorable de la matriu. En el cas de les anàlisis de mostres poc concentrades utilitzades en els límits de detecció va ser possible utilitzar temps d'injecció majors.

Així doncs les condicions d'anàlisi considerades com a òptimes consisteixen en una dissolució de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  20 mM, 100 mM de NaCl, 3 mM de NaCN, 1.2 mM de TBAB i 40 $\mu$ M de TTAB ajustada a pH=11, un voltatge de -15 KV i una longitud d'ona de 208 nm.

#### 5.3.1.4. Límits de detecció

Per realitzar els estudis de límits de detecció es van utilitzar les condicions òptimes d'anàlisi que, unides a l'elecció de temps d'injecció elevats, va donar lloc a una bona relació senyal/soroll per als analits.

Al igual que en l'apartat corresponent del capítol anterior s'ha escollit una matriu representativa de la dissolució del procés analitzada (dissolució NaCN 10000 ppm i NaOH 0.1 M) diluïda 5 cops per ajustar la conductivitat (veure apartat 5.3.2.7.) i una altra representativa de la dissolució de residus (NaOH pH=11), per veure com varien els límits de detecció.

Les dissolucions per al càlcul dels límits de detecció es van preparar a partir d'una dissolució d'1 ppm de Pt i Pd, 0.15 ppm de Fe i Cu, 0.3 ppm de  $\text{NO}_3^-$  i 0.6 ppm de Ni en forma de ciano-complexos (dissolució A) i es va analitzar per duplicat. En el cas de la matriu de NaCN es van utilitzar la dissolució A, una altra el doble de concentrada i una altre diluïda 2.5 cops. En el cas de la matriu de NaOH es va utilitzar la dissolució A, una diluïda 5 cops i una altra diluïda 10 cops.

Les concentracions dels diferents ciano-complexos es van escollir en funció de la seva absorbància UV per tal que l'alçada dels pics fos similar i el càlcul dels LOD fos correcte per tots els metalls.

A la figura 5.3 apareix l'electroforograma d'un patró en matriu NaOH pH=11 amb una concentració 5 cops més petita que la dissolució A.

El càlcul dels límits de detecció es va realitzar tal i com s'exposa al capítol 4 mesurant 10 cops l'amplada de soroll de pic a pic cada 20-30 segons i realitzant el valor promig. En cada anàlisi es va analitzar prèviament un blanc amb la matriu de cada mostra utilitzada per constatar que no hi havia cap contaminació de metalls i que realment s'estava mesurant la concentració preparada.

Els resultats dels límits de detecció per les diferents condicions apareixen a la taula V.2.

En les condicions d'anàlisi que es van utilitzar posteriorment es van assolir LOD similars als de l'última fila (dissolució de NaCN de 2000 ppm amb temps d'injecció 30 s). A grans trets s'observa que els LOD dels metalls comuns (Fe, Cu, Ni) són similars o superiors als de la taula IV.5 degut a que la seva sensibilitat varia amb la longitud d'ona escollida.

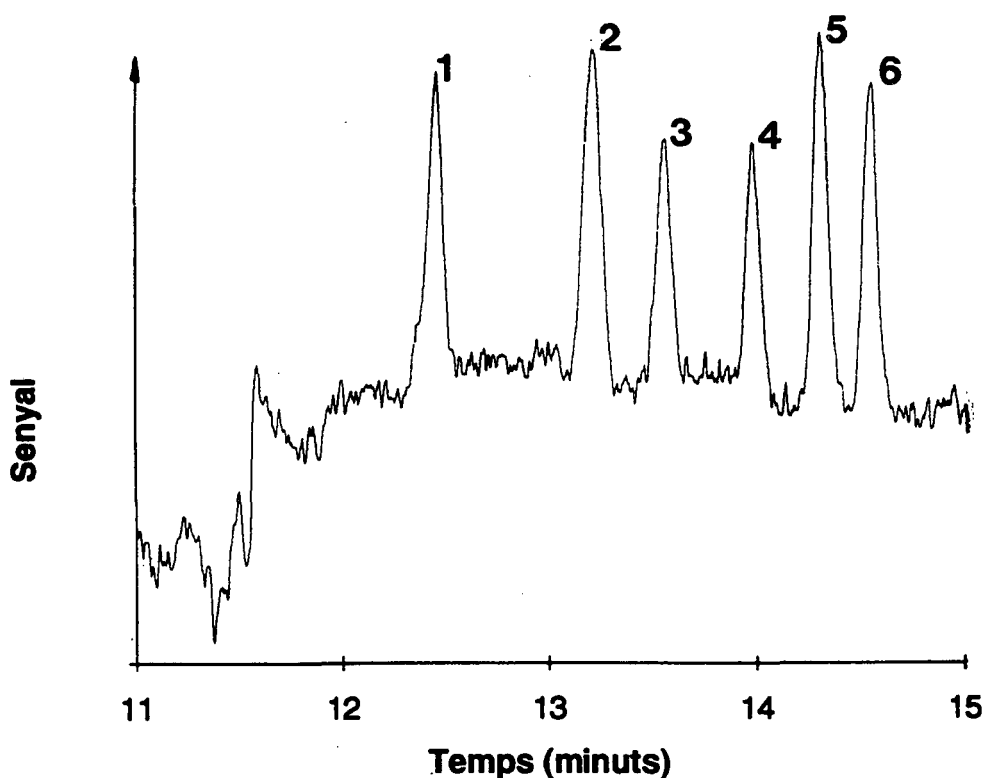


Figura 5.3. Electroforograma d'una mostra de ciano-complexos utilitzada pels càlculs dels límits de detecció (matriu NaOH pH=11 i temps d'injecció 100 s).

1-  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  2-  $\text{NO}_3^-$  3-  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  4-  $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$  5-  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$  6-  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

Les mostres injectades es comporten tal i com s'esperava per l'efecte "stacking" donat que matrius més conductives i temps d'injecció menors mostren un límit de detecció superior.

L'anàlisi d'una mostra amb el mateix temps d'injecció per matrius diferents mostra que la diferència en LOD no es tant important com succeïa en el capítol 4, per tant l'efecte "stacking" influeix d'una manera poc notable.

La taula V.2. també mostra com per la detecció del cianur de Pd(II), tot i la seva optimització, els LOD encara són entre 2 i 4 cops més alts que per la resta de complexos degut a la baixa absorptivitat que presenta aquest complex.

Si es comparen els valors de la taula V.2. amb els de la taula IV.3 de referències d'anàlisi per HPLC i CE, s'observa que els valors dels LOD pel cas de Fe, Cu i Ni són similars o inferiors en el cas desenvolupat, mentre que en HPLC els LOD pel Pt i Pd són també similars o superiors.

Condicions			LOD (ppb)					
Matriu		t <sub>inj</sub> (s)	Cu(I)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ni(II)	Pd(II)	Pt(II)	Fe(II)
NaOH	pH=11	100	10	20	60	50	20	10
NaOH	pH=11	50	40	90	200	200	50	30
NaCN 2000	(1/5)	50	40	100	200	200	70	40
NaCN 2000	(1/5)	30	70	200	300	300	90	60

Taula V.2. Valors dels límits de de detecció de metalls i NO<sub>3</sub><sup>-</sup> per diferents matrius de mostra i temps d'injecció

Observi's que els resultats obtinguts pel mètode optimitzat en les millors condicions, respecte els d'altres referències per CE (BST 93)(BUH 94) també són millors.

Comparant aquests valors amb el LOD de les tècniques d'anàlisi de metalls clàssiques (AAS-ICP) s'observa com els límits de detecció del Pt i Pd per electroforesi capil.lar es tornen a trobar entre els d' AAS i ICP, tot i que són més propers d'ICP, inclús superant-lo en el cas del Pt.

Si es considera el cianur equivalent als límits de detecció conjunt dels cianurs de Fe, Cu i Ni s'observa que en aquest cas l'anàlisi és menys sensitiu i dona 150, 430, 590 i 770 ppb de cianur expressat com aquests metalls. Novament aquests resultats mostren que mitjançant el mètode d'anàlisi CE d'aquest capítol es poden assolir LOD suficientment bons pel control d'aigües residuals abans de l'abocament, però no per determinar cianurs en aigües destinades al consum.



## 5.3.2. ANÀLISI DE LIXIVIATS DE CONVERTIDORS

### 5.3.2.1. Caracterització microscòpica i morfologia del convertidor

Per tal de caracteritzar morfològicament i química un convertidor monolític verge es van realitzar anàlisis per microscòpia electrònica d'escombrat en combinació amb l'anàlisi d'energia dispersa de raigs X. La primera tècnica permet visualitzar i fotografiar la superfície del sòlid (fins una fondària de l'ordre de micres) i la segona analitzar a nivell qualitatiu els elements de les zones d'aquesta superfície mitjançant raigs X, sempre que es trobin en un percentatge superior al 1-2 %.

A la figura 5.4. i 5.5 apareixen les microfotografies obtingudes per un convertidor amb catalitzador verge analitzat sense cap tractament de reducció de tamany. En la superior es mostra un detall de la morfologia dels canals rectangulars del bloc ceràmic del convertidor (50-60 canals/cm<sup>2</sup>) a través dels quals passen el gasos provinents de la combustió.

Recobrint les parets internes dels canals del bloc ceràmic hi ha el suport d' Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'elevada porositat (tal i com es pot apreciar en la figura 5.4.B) on estan dispersos els metalls nobles que formen part del catalitzador.

Sobre aquest suport es troben òxids de metalls no preciosos (BaO, CeO<sub>2</sub>) que promouen l'activitat de la catàlisi, estableixen la dispersió dels metalls preciosos (Pt, Pd i Rh) sobre el suport i milloren l'àrea de contacte entre els gasos i el convertidor (figura 5.5 A).

L'anàlisi mitjançant raigs X de diferents punts de la superfície i de la matriu ceràmica va verificar aquesta distribució en revelar la presència de Ba, Ce, Al i Fe com a elements de fons en amplies zones i de partícules minúscules (de l'ordre d'1 μm) de Pt.

El "mapping" digital sobre la zona mostrada en la fotografia 5.5. A) va mostrar la presència de partícules de Pt i Fe i, en menor quantitat, de Pd i Rh, mostrant que el principal metall oxidant de gasos és el Pt (figura 5.5 B)).

### 5.3.2.2. Mètodes de lixiviació i obtenció de les mostres

De la mateixa manera que en el cas dels minerals aurífers, la lixiviació dels convertidors parteix d'una trituració prèvia dels convertidors amb un morter, seguida d'una mòlta en fase humida amb molí de boles fins fer-lo passar per un tamissos de llum de malla adequada, i un assecat en estufa a una temperatura superior a 100°C durant varies hores.

Totes les lixiviacions es van realitzar mesclant la dissolució lixiviant amb el convertidor sec dins de recipients de vidre, col·locant aquests durant uns minuts dins d'un aparell d'ultrasons per tal de mullar adequadament el sòlid i dipositant-los finalment dins d'un autoclau, que es va programar per tal d'arribar a la temperatura seleccionada i mantenir-la durant un temps màxim d'una hora.

Un cop acabat el procés, es va deixar refredar l'autoclau durant 3 o més hores i es va separar el convertidor del lixiviat per un procés de decantació i centrifugació, seguit d'una filtració amb filtres de membrana utilitzant xeringues o sistemes de buit.

Les lixiviacions de convertidors a temperatura ambient durant períodes entre 4 i 14 dies van donar com a resultat concentracions en dissolució entre 0,3 i 0,6 ppm pel Pt, inferiors a 0,2 ppm pel Pd i no es va detectar Rh. Els estudis de lixiviació en autoclau a temperatures superiors a 100°C van mostrar que els anteriors valors eren negligibles verificant que la lixiviació a temperatura ambient dels convertidors és dolenta (SOG 94) i que el temps de contacte entre el convertidor i la dissolució de lixiviació previ i posterior al procés de lixiviació a temperatura no té importància en la composició dels lixiviat.

En els primers experiments de lixiviació es van escollir tubs d'assaig d'uns 15 ml col·locats al fons de l'autoclau com a recipients on realitzar la reacció, però es va observar que, en extreure els tubs, el convertidor es quedava dipositat a les parets i que la pèrdua de volum de dissolució per evaporació era notable i depenent de la posició dins del fons de l'autoclau.

Per tal de solucionar aquests problemes, es van escollir matrassos d'uns 100 ml per realitzar les lixiviacions i es van dipositar dins de l'autoclau sobre una superfície intermèdia recolzada en el fons de l'autoclau, operació que va

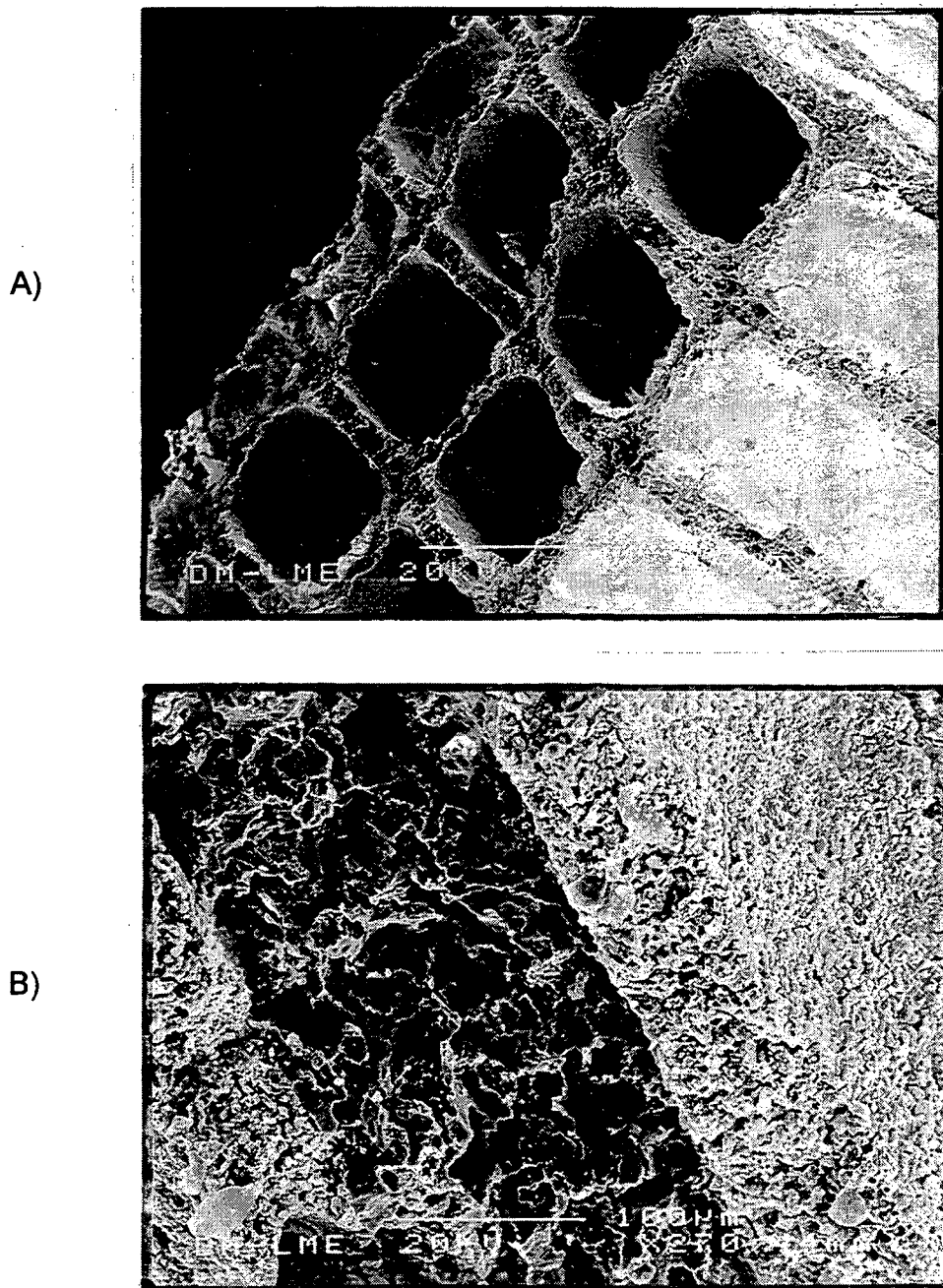


Figura 5.4. Fotografies de microscòpia electrònica d'un convertidor verge:

A) Canals dins del bloc ceràmic.

B) Suport porós que recobreix les parets del canal.

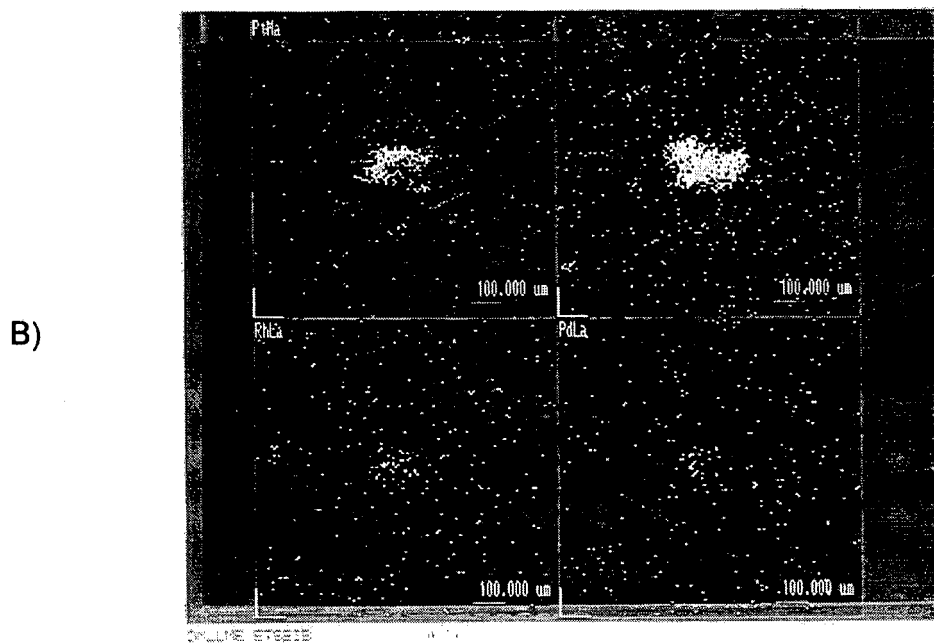
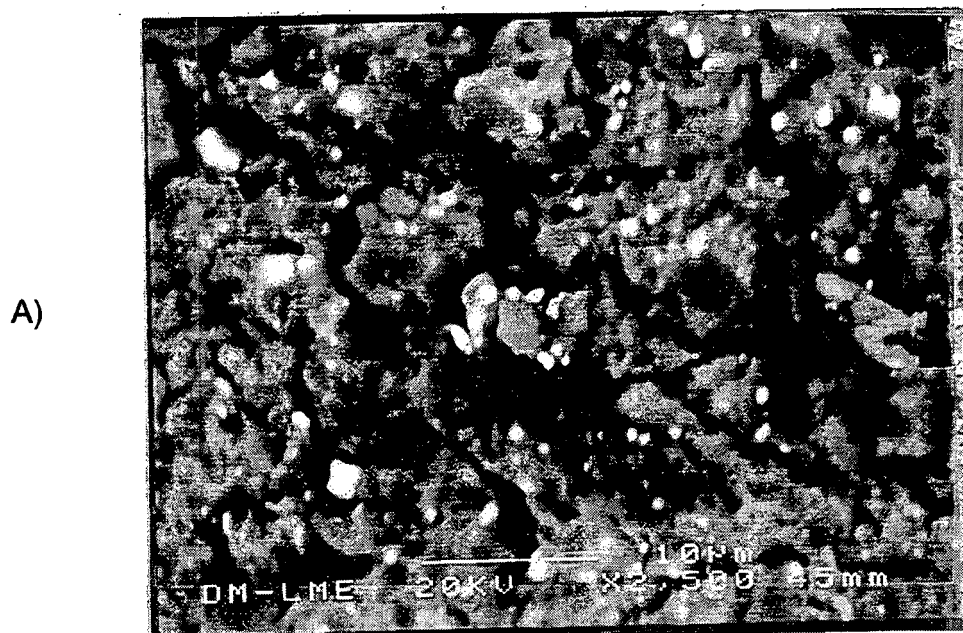


Figura 5.5. Fotografies de microscòpia electrònica d'un convertidor verge:

A) Grans d'òxids no metàl·lics i Pt dispersos sobre les parets.

B) "Mapping" del Pt, Fe, Rh i Pd

evitar escalfaments preferents i va donar lloc a mesures de concentració de PGM similars per rèpliques situades en diferents posicions de l'autoclau. Els recipients amb convertidor i dissolució utilitzats es van tarar abans i després de sortir de l'autoclau per tal de determinar la pèrdua de volum deguda a la evaporació i fer les correccions necessàries per tal de mesurar el mg de PGMs lixiviats/Kg convertidor.

En els processos de lixiviació es van utilitzar mostres de 5 g de convertidor i uns 10-50 ml de dissolució de lixiviació.

### 5.3.2.3. Identificació dels ciano-complexos en els lixiviats dels convertidors

L'estudi de les espècies presents en lixiviats de convertidors usats i verges mitjançant CE es va realitzar sobre les nombroses dissolucions i barreges de dissolucions utilitzades per optimitzar el procés que es descriu en el següent apartat (5.3.2.4.).

La identificació de les diferents espècies es va realitzar per l'addició de patrons dels ciano-complexos corresponents sobre la mostra de lixiviat. Mitjançant aquest mètode es van identificar els cianurs de Cu(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II) i Fe(II), a més de l'anió  $\text{NO}_3^-$  (derivat de reaccions de degradació del  $\text{CN}^-$ ) en diferents mostres, tal i com apareix en els electroforogrames de la figura 5.6.

En aquesta figura solament apareixen alguns dels ciano-complexos identificats però les concentracions dels metalls en convertidors verges i usats i, sobretot, entre convertidors gastats són molt diferents tal i com s'aprecia si es compara la figura 5.6. amb la figura 5.7. (A).

Les longituds d'ona utilitzades per la identificació dels ciano-complexos van ser 220, 215, 208 nm i 268 nm. Algunes de les mostres analitzades es va haver que diluir entre 2 i 10 cops per tal de tenir una matriu d'anàlisi correcta i detectar nítidament els pics. Durant les identificacions es va comprovar que per poder detectar el cianur de Pd (II) calia diluir molt poc la mostra. També es va constatar que era necessari afegir NaCN al tampó per tal de poder detectar el cianur de Cu (I) i que el ferro estava present en la forma  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  enlloc de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , tal i com succeïa en el capítol 4.

Sota les anteriors condicions no es va detectar cap pic quan s'afegia Cr(III), Pb(II) o HCOO<sup>-</sup> en medi cianur. Aquests metalls i espècies han estat referides per altres autors (KAW 92) però no van aparèixer en aquestes anàlisis. Cap dels pics apareguts en la mostra real durant un temps d'anàlisi d'una hora no es va poder assignar al rodi.

Per tal de constatar els metalls trobats per CE als lixiviats i investigar la presència d'altres, es van utilitzar anàlisis semi-qualitatives amb l'ajut d'anàlisi ICP. Aquesta tècnica va verificar la presència de Pt, Pd, Rh, Fe, Cu i Ni detectades per CE i, a més, va mostrar la presència d'Al, Ba, Mg i Zn en els lixiviats. L'anàlisi qualitatiu de Pb, Ce i Cd per ICP va donar resultats negatius. Entre aquests metalls solament el Zn és capaç de formar el ciano-complexe Zn(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> (forma més probable en la qual es trobarà als lixiviats) però no és detectable utilitzant UV (BRI 57).

La forma més probable en la que es troben els metalls que no formen ciano-complexos és AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Ba<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup> (parcialment precipitats en forma d'hidròxid). Els metalls Pb, Ce i Cd poden no estar presents degut a la formació de precipitats d'hidròxids i/o carbonats corresponents (presentes en les dissolucions de lixiviació, com es veurà més endavant) (BLA 83).

A grans trets, doncs, l'aparició en els lixiviats dels ciano-complexos metàl·lics, complexos metàl·lics i espècies relacionades amb l'oxidació del NaCN esmentats és concordant amb les dades de composició de convertidors referida a la introducció.

Tot i que la CE mostra limitacions en no poder analitzar el Rh com en ICP, té l'avantatge que permet analitzar NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, que no es pot determinar per ICP.

#### 5.3.2.4. Optimització de les condicions de lixiviació

Dins dels estudis de lixiviació de catalitzadors amb cianur es va dur a terme un procés d'optimització que englobava la major part de les variables del procés i que va permetre establir els límits de composició de les dissolucions de lixiviació i les concentracions màximes esperades de PGM en dissolució utilitzant condicions òptimes.

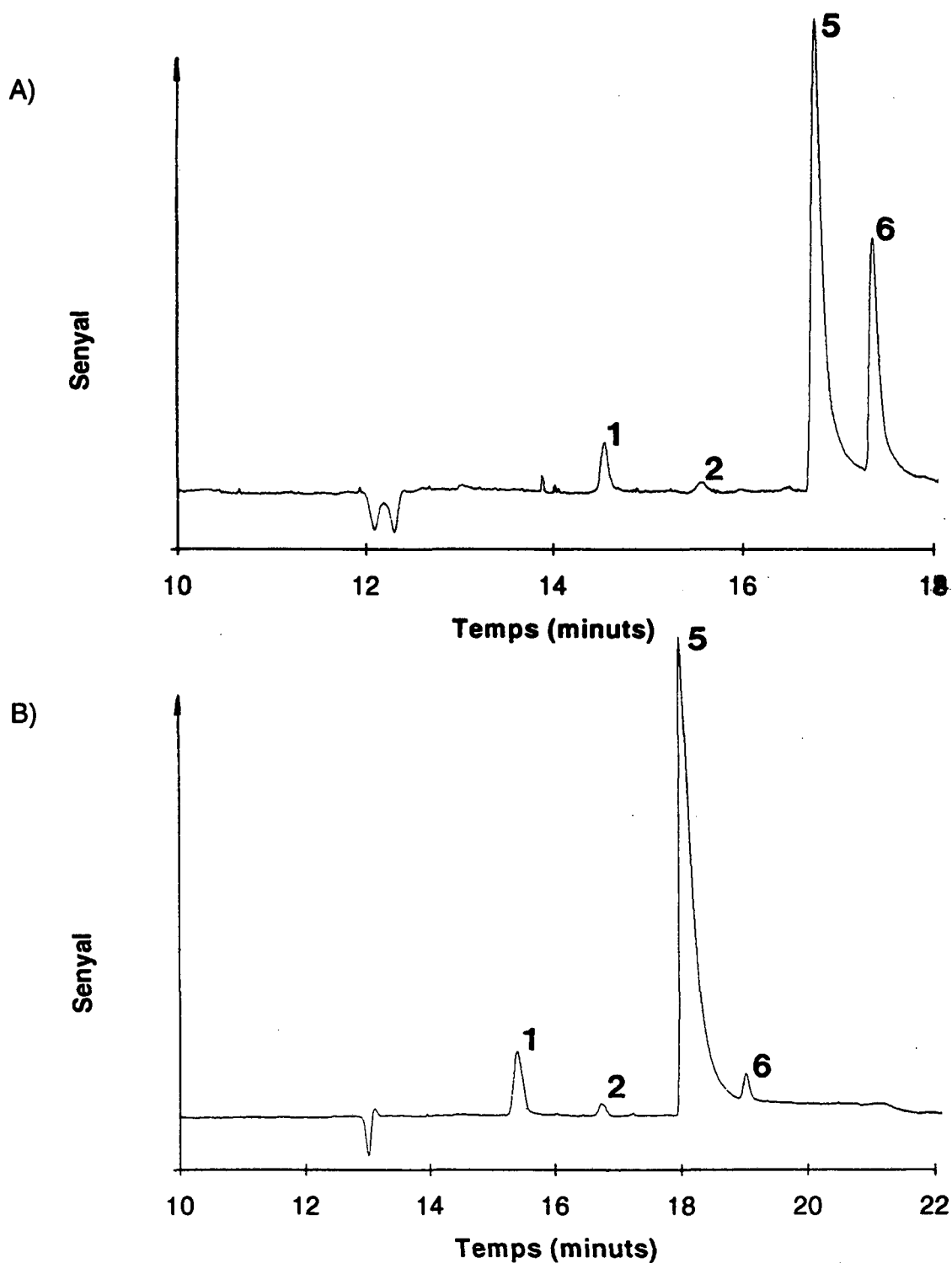


Figura 5.6. Electroforogrames de llixiviats de convertidors d'automòbil (1h lix. a 140°C)  
 1-  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  2-  $\text{NO}_3^-$  5-  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$  6-  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

A- Llixivat de convertidor gastat (10g/l NaCN, 0,1 M NaOH, relació1/5, <325#) (AT=64).

B- Llixivat de convertidor verge en mateixes condicions que A (AT=128).

Els principals factors considerats inicialment van ser la temperatura de lixiviació, la concentració de NaCN en la dissolució (o els g NaCN/Kg convertidor), la concentració d'NaOH, la relació volum de dissolució/massa de convertidor i la grandària de gra del convertidor mòlt. En aquest estudi es va escollir els mg de PGM lixiviat/Kg de convertidor com a variable a optimitzar.

Per tal d'estudiar els factors que influeixen més en l'extracció de PGM dels convertidors es van utilitzar dissenys experimentals de tipus factorial  $2^n$  (2 nivells i n factors) amb mesures duplicades utilitzant l'algorisme de Yates (BHH 78) i, un cop fixats i identificats la major part dels factors, l'optimització per mètodes Simplex (MIM 88).

Un resum de les extraccions de PGM de convertidors, utilitzant anàlisi de metalls per ICP, sota les condicions d'alguns dels experiments utilitzats en l'optimització es mostra a la taula V.3. (ROI 96).

Inicialment un disseny factorial  $2^4$  va indicar que l'increment de la temperatura de lixiviació i la concentració de NaCN (g/l), juntament amb una menor grandària de gra, incrementava la recuperació de PGM del convertidor. La relació volum/massa no influïa en l'extracció, per tant es va fixar un volum de 25 ml, mentre que la temperatura de 140° C era la màxima que podia assolir l'autoclau i la que es va escollir en experiments posteriors.

Per tal d'especificar millor el paper de la resta de factors i escollir entre g NaCN/Kg convertidor o concentració de NaCN (g/l) com a factor principal es van realitzar dos dissenys factorials fraccionats  $2_{IV}^{4-1}$ . Les noves variables de disseny considerades van ser g NaCN/Kg convertidor, relació volum/massa, concentració de NaOH i grandària de gra. Els anàlisis mitjançant l'algorisme de Yates i l'ampliació dels experiments per determinar la interacció entre algunes variables va aportar com a conclusions que incrementant la concentració de NaCN (per sobre de 12 g/l), disminuint a una relació de 5ml de dissolució /g convertidor i fent una mòlta més fina abans de la lixiviació (sota 200# ) incrementava l'extracció de PGM. La influència de la concentració de NaOH sobre l'extracció de PGM era petita. A partir de les dades obtingudes es va fixar la grandària de gra en menys de 325#, donat que a nivell industrial és difícil separar granulometries menors.

Partint dels millors resultats de dissenys previs es va utilitzar el mètode Simplex per tal d'establir les condicions òptimes de lixiviació finals. Els millors



valors es van obtenir amb concentracions de 16 g/l de NaCN, 0.1M NaOH i relacions de 5 ml dissolució/g convertidor (ROI 96).

Aquestes condicions marquen unes dissolucions amb una concentració de NaCN superior i una grandària de gra més fina que la que han estudiat altres autors a 160°C (KAW 92)(DEK 91) i verifiquen la concentració de NaOH i la relació sòlid /dissolució com a paràmetres de procés .

Això té com a conseqüència una possible tendència cap a una major concentració de cianurs en el procés i en els efluents i unes matrius de mostra en la dissolució més concentrades del què es defineix en el processos que actualment tenen lloc.

#### **5.3.2.5. Estudi cinètic de l'adsorció dels ciano-complexes dels lixiviats sobre carbó actiu i comparació dels resultats per CE i ICP**

L'adsorció de ciano-complexos sobre carbó actiu té un doble interès donat que, d'una banda, pot ser utilitzada com a procés de concentració de ciano-complexos de metalls valuosos , tal i com succeeix en alguns processos de recuperació dels PGM cianurats (DEK 91) o en la indústria de l'or (MCF 87)(MAH 92) i d'altra banda es pot utilitzar com a mètode per concentrar contaminants (cianurs, pesticides), tal i com han realitzat diversos autors (FIG 88)(HID 85)(ZSS 85)(FAP 87).

Tant si interessa un aspecte com l'altre, és fonamental conèixer l'evolució i el tipus de dissolucions que s'obtindran en finalitzar aquest procés de concentració. A tal efecte, es va estudiar l'adsorció amb el temps dels ciano-complexos metàl·lics d'una barreja de lixiviats de catalitzadors utilitzant experiments en "batch". Mostres de 10 ml d'aquesta dissolució es van mesclar amb 2 g de carbó actiu utilitzant tubs amb tap roscat col·locats en mescladors rotatoris. Passat el temps d'agitació (5, 10, 20, 40 i 80 minuts) es van separar les fases per centrifugació, decantació i filtració. Les dissolucions es van analitzar directament per CE i es van diluir 5 cops amb aigua per tal de tenir suficient volum per ser analitzades per ICP.

Convert. i Disseny	NaCN (g/l)	Relació liq:sol	NaCN (g/kg conv)	Tamany (#)	NaOH (M)	Extracció (mg metall/Kg conv.)		
						Rh	Pd	Pt
A1	2.5	5	12.5	< 200	0.1	43.5	7.8	332.5
A1	2.5	5	12.5	100-200	0.1	38.5	6.6	274.2
A1*	2.5	5	12.5	< 200	0.1	10.4	2.6	91.7
A1	2.5	2	5	< 200	0.1	40.9	8.2	344.6
A1	2.5	2	5	< 200	0.01	36.8	8.8	390.3
B1	6	10	60	< 200	0.01	40.3	10.5	401.9
B1	10	5	50	< 200	0.1	58.4	10.4	427.9
B1	12	5	60	100-200	0.01	14.0	3.1	135.4
B1	12	5	60	< 200	0.1	66.4	11.6	491.7
B2	12	5	60	< 325	0.2	101.2	3.3	559.1
B2	12	5	60	< 325	0.1	113.7	3.2	634.7
B2	15	6	90	< 325	0.1	120.7	3.1	678.8
B2	20	5	100	< 325	0.1	112.5	1.9	605.6
B2	18	5	90	< 325	0.1	118.2	2.0	629.5
C1	16	5	90	< 325	0.1	239.0	0.4	1967.5
C1	15	5	75	< 325	0.1	233.0	0.4	1903.3

A1: Experiments d'un disseny factorial  $2^5$ , convertidor gastat tipus A a 140 °C.

A1\*: Experiments d'un disseny factorial  $2^5$ , convertidor gastat tipus A a 100 °C

B1: Experiments d'un disseny factorial fracc. tipus  $2_{IV}^{4-1}$ , convertidor gastat tipus B a 140 °C.

B2: Experiments aplicant optimització Simplex, convertidor gastat tipus B a 140 °C.

C1: Experiments convertidor verge tipus C a 140 °C.

Taula V.3. Algunes condicions de lixiviació utilitzades per l'optimització de l'extracció de PGM dels convertidors (valors analitzats per ICP).

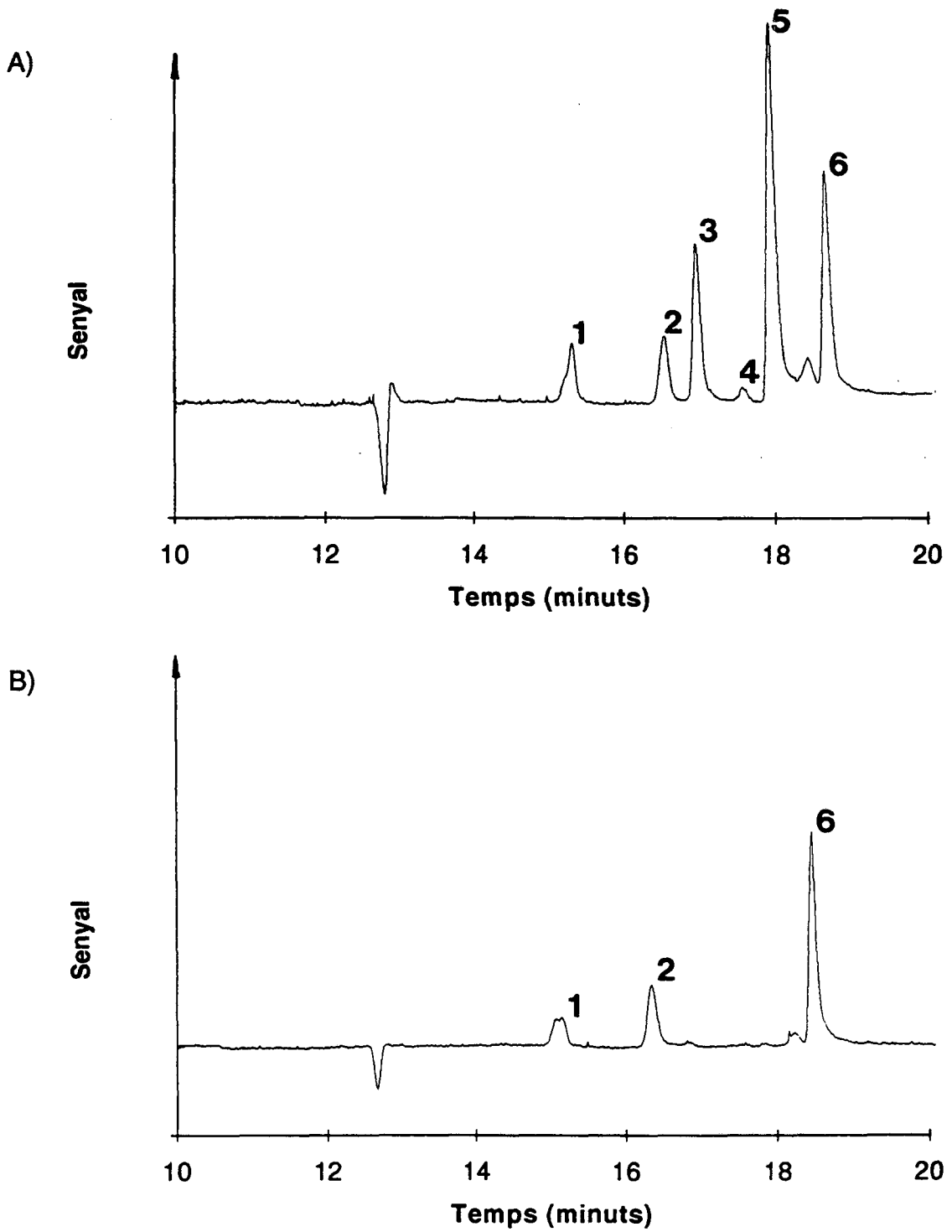


Figura 5.7. Electroforogrames de llixiviats en el procés d'adsorció amb carbó actiu

1-  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  2-  $\text{NO}_3^-$  3-  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  4-  $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$  5-  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$  6-  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

A- Barreja de llixiviats convertidor gastat

B- Llixivat A després de l'adsorció sobre carbó actiu durant 80 minuts (1g carbó/ 5 ml dis.)

La relació g carbó actiu/ ml dissolució utilitzada en aquest experiment és molt elevada si es compara amb els processos de recuperació de l'or dels seus lixiviats, on s'utilitza entre 10 i 20 g carbó actiu/ litre de polpa (MCF 87), però permet obtenir ràpidament el tipus de dissolució que s'espera a la sortida dels processos d'adsorció.

En la figura 5.7. A) apareix l'electroforograma de la mostra inicial adsorbir, consistent en una barreja de lixiviats obtinguts després d'1h de lixiviació a 140°C utilitzant dissolucions de lixiviació de 5-10 g NaCN/l, 0.01-0.1M NaOH i convertidors de tamany 200-325# i menys de 325# M i relació una relació sòlid/dissolució 1:2. La figura 5.7. B) mostra la mateixa mostra després de 80 minuts en contacte amb carbó actiu a la mateixa atenuació (AT=64).

S'observa com els cianurs de Pt(II), Pd(II) i Ni(II) s'adsorbeixen selectivament respecte la resta de compostos, que semblen adsorbir-se molt poc.

A les figures 5.8 i 5.9 apareix l'evolució del % d'adsorció dels ciano-complexos sobre carbó actiu mesurats per CE i per ICP respectivament. Els valors que es mostren són el valor promig de dues rèpliques. S'observa com l'adsorció en aquestes dissolucions és molt ràpida i segueix un perfil cinètic aproximat de primer ordre fins aturar-se a una concentració d'equilibri donada per l'isoterma d'adsorció del complex, tal i com marquen els models típics d'adsorció (MCF 87). Els valors de les concentracions de la mostra inicial (A) i la final (B) es mostren a la taula V.4.

En el cas del Cu(I) hi ha discrepàncies entre les dues tècniques analítiques donat que, en diluir la mostra per ICP 5 cops, la concentració a mesurar era del ordre d'unes 60 ppb, valor similar a l'error de mesura. En el cas del Fe(II), i donat que els valors de la precisió de CE en la cinètica van ser pitjors que en ICP, es va produir una major variació en la mesura de la concentració de Fe(II) en CE que inicialment es va assimilar a una adsorció. Aquests fets es verifiquen a la figura 5.6, on els pics de cianur de Cu(I) i Fe(II) són similars al principi i al final, mostrant que el cianur de Cu(I) no s'adsorbeix tant com s'ha mesurat per ICP ni el Fe(II) tant com mesura la CE.

El  $\text{NO}_3^-$  va mostrar una evolució de la concentració al voltant de la inicial, tot i que, degut a la manca de precisió de les mesures de CE, la concentració oscil·lava força entorn a 4 ppm.

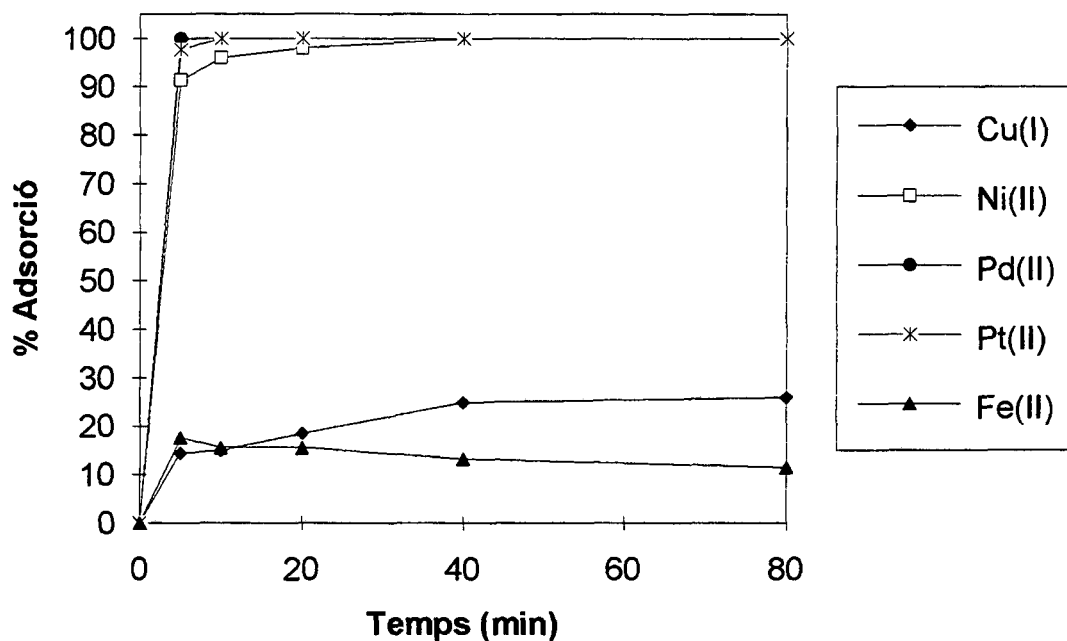


Figura 5.8. Mesura del % adsorció dels ciano-complexos amb el temps per CE (2 g carbó/10 ml dissolució).

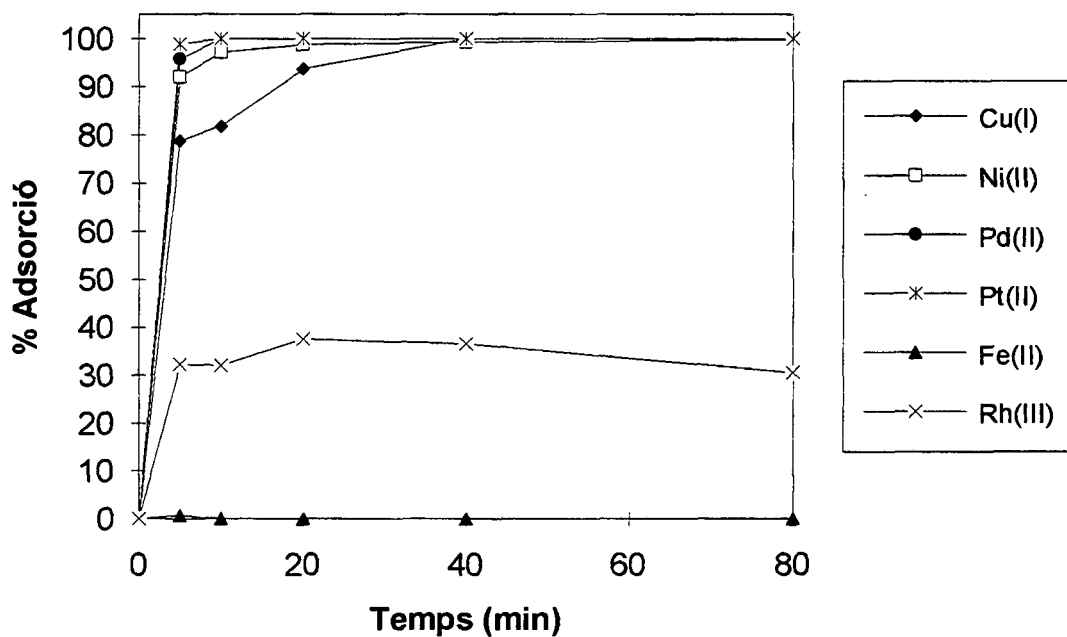


Figura 5.9. Mesura del % adsorció dels ciano-complexos amb el temps per ICP (2 g carbó/10 ml dissolució).

Tret d'aquests fets, els resultats mostren que els cianurs de Pt(II), Pd(II) i Ni(II) s'adsorbeixen ràpidament mentre que els de Fe(II) i Rh(II) i l'ió  $\text{NO}_3^-$  pràcticament no s'adsorbeixen.

Aquest comportament invalida el carbó actiu com a un mètode efectiu per eliminar cianurs tan comuns com el de Fe(II) i obre la possibilitat d'una via selectiva entre el cianur de Rh(III) i els cianurs de Pt(II) i Pd(II). L'adsorció selectiva dels cianurs de Pt(II), Pd(II) i Ni(II) enfront a d'altres ciano-complexos pot estar lligada a la fórmula i estructura dels seus complexos  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$  i  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  que és pla-quadrada, en contra de l'estructura octaèdrica de  $\text{Fe}(\text{CN})_4^{2-}$  i  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$  (SAW 94)(SHA 76).

A la figura 5.7. es pot observar com les mobilitats d'aquests tres ciano-complexos també són similars i tenen un ordre que vé relacionat inversament amb el pes molecular creixent del metall.

#### 5.3.2.6. Comparació de l'anàlisi de ciano-complexos en lixiviats de convertidors per CE i ICP

Al capítol 4 es va constatar com les mesures d'ICP eren més precises, sensibles i exactes que les de CE. Per tal de fer un estudi similar aplicat al cas de la lixiviació cianurada dels PGM es va realitzar la comparació entre les mesures de la concentració dels ciano-complexos de 6 metalls i del  $\text{NO}_3^-$  en 4 mostres de lixiviats diferents mitjançant CE i ICP. Aquests resultats apareixen a la taula V.4. Cada valor que mostra la taula és el promig i la desviació estàndard de tres mesures.

Totes les mostres estan mesurades directament amb l'excepció de la C i D en CE que es van diluir 1/2 i de la mostra B en ICP que es va diluir 5 cops.

En tots els casos es van utilitzar patrons que cobrien un interval aproximat de 10 a 100 ppm pel Pt i de 1 a 10 ppm per la resta de metalls i pel  $\text{NO}_3^-$ . En les mesures d'ICP es va constatar que les rectes de regressió i les mesures del soroll dels blancs eren iguals quan s'utilitzaven patrons en medi NaCN 10000 ppm i NaOH 0.1M i en medi NaCN 5000 ppm i NaOH 0.01M, fet que indica que el medi no tenia cap efecte sobre les mesures de concentracions de metalls.

	A		B		C		D	
	CE	ICP	CE	ICP	CE	ICP	CE	ICP
<b>Pt (II)</b>	47±1	45.9±0.2	ND	ND	130±10	128±2	462±9	405±9
<b>Pd(II)</b>	0.99±0.08	1.19±0.02	ND	ND	ND	0.65±0.01	ND	0.066±0.003
<b>Rh(III)</b>	*	5.63±0.02	*	3.91±0.06	*	23.51±0.09	*	45.6±0.8
<b>Cu(I)</b>	0.37±0.08	0.331±0.004	0.31±0.01	ND	0.43±0.02	0.728±0.002	2.7±0.1	0.69±0.02
<b>Fe(II)</b>	4.1±0.1	4.0±0.1	4.2±0.1	4.43±0.06	9.9±0.9	9.1±0.2	1.4±0.1	1.62±0.04
<b>Ni(II)</b>	15.7±0.8	13.3±0.2	ND	ND	ND	0.414±0.001	ND	0.53±0.02
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	4±1	*	4.8±0.3	*	ND	*	3.4±0.1	*

ND No detectat per la tècnica. \* No detectable per la tècnica.

Taula V.4. Comparació de les concentracions de metalls (ppm) en les anàlisis per CE i ICP de diferents lixiviats (3 mesures).

A- Barreja de lixiviats convertidor gastat inicial utilitzada en l'experiment d'adsorció amb carbó.

B- Mostra A després de 80 minuts d'estar en contacte amb carbó actiu (condicions de l'experiment d'adsorció).

C- Lixiviat de convertidor gastat (10g/l NaCN, 0,1 M NaOH, relació1/5,<325#).

D-Lixiviat de convertidor verge en les mateixes condicions que C.

En aquesta taula hi ha les dades a partir de les quals es pot calcular la precisió i sensibilitat de les mesures i veure si les mesures realitzades són iguals.

### Precisió

La desviació estàndard de les concentracions que apareix a la taula,  $s_c$ , permet el càlcul de la desviació estàndard relativa que dona un valor molt similar a la desviació estàndard relativa del senyal, que s'ha exposat en el capítol 4 i a partir de la qual normalment es calcula la precisió.

Si la mesura del senyal  $M$  es relaciona amb la concentració  $C$  segons la recta de calibratge  $M = a + mC$ , la relació entre les desviacions estàndard del senyal ( $S_M$ ) i de la concentració ( $S_C$ ) vindrà donada per:

$$S_M = mS_C \quad (5.2.)$$

i el càlcul de la precisió a partir del senyal ( $RSD_M$ ) vindrà donat per:

$$RSD_M = 100S_M/M = 100mS_C/(a+mC) \quad (5.3.)$$

Si el valor de  $a$  és proper zero (tal i com s'ha demostrat per CE en les rectes de calibratge del capítol 4) o bé el valor de concentració de l'analit és considerable i permet rebutjar  $a$ , s'obté que la desviació estàndard relativa expressada en unitats de senyal o en unitats de concentració val el mateix

$$RSD_M = 100S_M/M \approx 100S_C/C = RSD_C \quad (5.4.)$$

Aquesta igualtat es pot aplicar perfectament en CE, però no en ICP on  $a$  és diferent de zero. En el cas de l'ICP, l'expressió (5.4.) ens dona que el valor de  $RSD_C$  és sempre major o igual que  $RSD_M$ , per tant si els valors de  $RSD_C$  en



ICP són menors que els de CE es pot concloure que la precisió, expressada en funció del senyal tal i com es refereix en el capítol 1, és millor per ICP.

Tenint en compte això, es va realitzar el càlcul de  $RSD_C$  per cada una de les mesures realitzades i es van obtenir sempre valors inferiors per les mesures d'ICP, fet que indica precisions superiors en l'anàlisi (tant respecte la concentració com respecte la mesura) per ICP en tots els casos. En el cas de CE els intervals de RSD cobreixen 2-8 % pel cianur de Pt(II), 8% pel de Pd(II), 4-20 % pel de Cu(I), 2-9 % pel de Fe(II), 5% pel de Ni(II) i 3-25% pel  $NO_3^-$ . En ICP aquests intervals es redueixen a 0.4-2.2 % pel cianur de Pt(II), 1.5-4.5% pel de Pd(II), 0.4-2.2% pel de Rh(III), 0.3-2.9 % pel de Cu(I), 1.4-2.2% pel de Fe(II) i 0.2-3.8% pel de Ni(II).

Al igual que en el capítol 4, aquests valors depenen força de la concentració de cadascun dels metalls presents a la mostra, especialment quan les concentracions són molt petites.

## Sensibilitat

La sensibilitat ve donada per l'invers de la desviació estàndard de la mesura de concentracions, tal i com s'ha demostrat al capítol 4, per tant els valors de la taula V.4. mostren sensibilitats superiors per les anàlisis per ICP en tots els casos. Els intervals de sensibilitat (en l/mg) per CE són 0.1-1 pel cianur de Pt(II), 12.5 pel de Pd(II), 10-100 pel de Cu(I), 1- 10 pel de Fe(II), 1-2 pel de Ni(II) i 1-10 pel  $NO_3^-$ . En el cas d' ICP els intervals de sensibilitat (en l/mg) augmenten notablement fins a 0.1-5 pel cas del cianur de Pt(II), 50-330 pel de Pd(II), 1-50 pel de Rh(III), 50-500 pel de Cu(I), 10-25 pel de Fe(II) i 5-1000 pel de Ni(II).

El criteri estadístic d'igualtat de sensibilitats del capítol 4 aplicat a aquest cas dóna:

$$(\text{Sen. ICP} / \text{Sens. CE})^2 < F_{(2, 2, 0.05)} = 19$$

Aplicant aquest criteri a la taula V.4. s'obté que en el cas d'anàlisi del cianur de Pt(II) en la mostra D, de Pd(II) en la mostra A, de Fe(II) en les

mostres A, B i D i de Ni(II) en la mostra A les sensibilitats de CE i ICP són estadísticament iguals. En la resta de casos l'anàlisi per ICP mostra una sensibilitat superior.

### Exactitud

La hipòtesi d'igualtat de mesura de concentració ( $C_{CE}=C_{ICP}$ ) en aquells casos on les sensibilitats són iguals s'ha exposat al capítol 4 i, aplicada a aquest capítol, dóna el criteri d'igualtat de concentracions:

$$(C_{CE}-C_{ICP})/(s_p[(1/3)+(1/3)]^{0.5}) < t_{(4, 0.025)}= 2.776$$

Aplicant aquest criteri als valors amb igual sensibilitat, s'obté que les mesures de Fe(II) en A,B i D són estadísticament iguals per tots dos mètodes, les de Pt(II) en D, de Pd(II) en A i de Ni(II) en A són estadísticament diferents i en la resta no es pot aplicar el criteri. Aquestes conclusions novament mostren que tot el cianur de ferro està present sota la forma  $Fe(CN)_6^{4-}$  en els lixiviats, donat que la mesura en mostres reals és la mateixa pel ferro total i pel cianur de Fe(II).

Els intervals de confiança per les mesures de concentració per ICP i CE es poden obtenir a partir de les desviacions estàndard de la taula V.4. i mostren que les mesures de Pt i Fe en A i C i de Cu en A en el cas de l'ICP es troben dins dels intervals corresponents a CE, donant lloc a mesures equiparables tot i que la precisió entre CE i ICP sigui força diferent.

Al igual que en el capítol 4, s'ha escollit la concentració mesurada per ICP com a representant del veritable valor de les concentracions de metalls, donada l'elevada precisió i sensibilitat, i s'ha calculat el percentatge d'error  $E_{rel}$ , que apareix a la taula V.5.

S'observa com en el cas de Fe(II) i Pt (II) les exactituds són relativament acceptables, fet que indica que els ciano-complexos metàl·lics analitzats per CE estan, en la seva totalitat, en forma d'un sol ciano-complexe.

EXACTITUD (% error)					
Mostra	Pt(II)	Pd(II)	Cu(I)	Fe(II)	Ni(II)
<b>A</b>	2.4	-16.8	11.8	2.5	14.9
<b>B</b>	*	*	*	-5.2	*
<b>C</b>	0.8	*	-40.9	8.8	*
<b>D</b>	14.0	*	291.3	-13.6	*

Taula V.5 Exactituds de les mesures de CE agafant les mesures d'ICP com a valor real.

En la resta de casos, els valors d'error són molt elevats. Això pot ser degut a que en aquest cas s'han realitzat 3 mesures (enlloc de 5) i a què les concentracions d'alguns metalls (Pd, Cu) són molt petites i properes als límits de detecció i, per tant, discrepàncies de dècimes de ppm poden arribar fins i tot a triplicar el valor de concentracions, com en l'anàlisi del Cu en el cas D.

També cal tenir en compte que les dilucions realitzades en alguns casos van ser diferents, fet que pot provocar una manca d'exactitud en el cas demostres molt diluïdes de metalls per ICP, com s'ha vist en l'adsorció sobre carbó actiu. L'anàlisi de mostres molt concentrades per CE (cas Pt(II) en lixiviat de convertidor verge) també pot provocar error de mesura per asimetries de pics, com la que s'obté en la figura 5.6.

### 5.3.2.7. Estudi de les dissolucions de lixiviació

#### Mesures de conductivitat

Les anàlisis directes per CE de les dissolucions cianurades emprades en la lixiviació dels convertidors es van complicar quan aquestes tenien una conductivitat superior a la dels tampons utilitzats en electroforesi. Sota aquesta situació, tots els pics es van eixamplar i els pics més petits es van confondre amb la línia de base. Aquest fet es deu a què en aquestes condicions no

s'afavoreix l'efecte "stacking", exposat al capítol 1, i per tant l'eficàcia i la resolució dels pics es veu compromesa. Per tal d'analitzar aquesta problemàtica es van realitzar mesures de conductivitats de les diferents matrius de la mostra.

A la figura 5.10. apareixen mesures de conductivitat de dissolucions de lixiviació amb diferents concentracions de NaCN en medi 0.1M de NaOH realitzades a 20°C. Les mesures superiors (●) corresponen a conductivitats de dissolucions de lixiviació abans de realitzar la lixiviació en autoclau. La resta de valors corresponen a aquestes mateixes dissolucions després del procés de lixiviació en autoclau a 140°C durant 1 hora en contacte amb el convertidor (X) i sense estar en contacte amb el convertidor (■). Els triangles blancs corresponen a dilucions d'una dissolució inicial de 10g/l NaCN amb NaOH a pH=11 que es volen utilitzar com a referència de conductivitat de les matrius.

A grans trets s'observa com les conductivitats dels lixiviats en contacte amb el mineral es troben entre les conductivitats de la dissolució de lixiviació inicial i la de la mateixa dissolució de lixiviació passada per autoclau. Les conductivitats dels lixiviats encara són elevades si es comparen amb les dels tampons més conductius utilitzats al capítol 3.

Per tal d'equiparar les conductivitats del tampó i de la matriu d'anàlisi es va utilitzar el tampó més conductiu. Al capítol 2 es va mostrar com els tampons molt conductius, però, produeixen un escalfament elevat de la mostra i poden interferir en l'operativitat de les anàlisis per la qual cosa es van escollir tampons del tipus D amb una conductivitat d'uns 12.5 mS/cm.

Donat que la conductivitat de les mostres encara és elevada es va optar per diluir aquestes fins a la conductivitat adequada. Les concentracions d'alguns metalls que s'esperen a la dissolució també són igualment elevades, per tant una dilució de la mostra abans de la seva anàlisi pot ser igualment recomanable. L'inconvenient de la dilució és que augmenta els LOD, per tant cal controlar aquesta dilució per poder realitzar una bona anàlisi.

A la figura 5.10. s'observa com la conductivitat de la dissolució de 10 g/l de NaCN és lineal amb la dilució, per tant, es van diluir entre 2 i 2.5 cops les mostres més concentrades i els seus valors de conductivitat van mostrar que podien ser analitzades satisfactòriament.

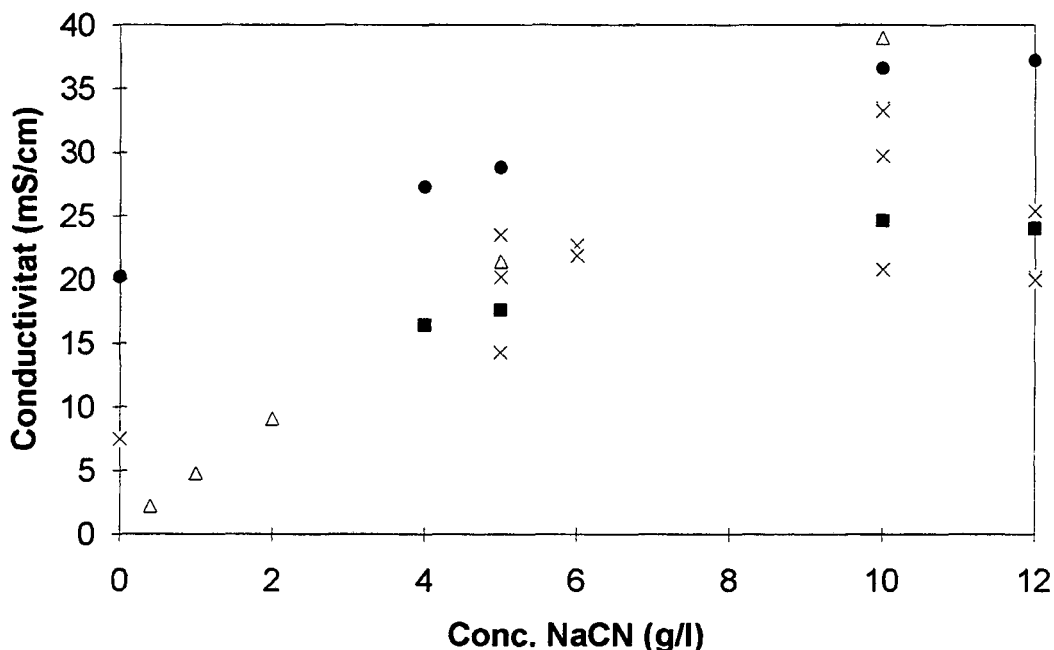


Figura 5.10. Conductivitats de dissolucions de lixiviació i lixiviats

La dissolució de 10 g/l de NaCN diluïda 5 cops és la que dona una conductivitat més propera (9.1 mS/cm) a la dels tampons que es van utilitzar, per tant és la que es va escollir pels patrons d'anàlisi en el càlcul dels LOD.

### Estudis de degradació de les dissolucions de lixiviació

El NaCN a alta temperatura es degrada donant diferents productes relacionats amb la seva oxidació, tal i com s'ha exposat a la introducció. Aquestes reaccions fan disminuir el contingut de NaCN i, per tant, poden alterar l'especiació dels metalls presents en els lixiviats. El fet de que les conductivitats de les dissolucions de lixiviació de la figura 5.10. disminueixin és indicatiu que hi ha hagut un canvi notable en les espècies en dissolució i, per tant cal esbrinar quins són els productes de degradació que es troben en les mostres.

Per tal de determinar el consum de NaCN es van valorar per procediments estàndard (AAW 92) dissolucions de NaCN que havien estat 1 hora en l'autoclau a 140°C sense estar en contacte amb el convertidor.

La valoració complexomètrica estàndard es basa en la determinació dels grups CN<sup>-</sup> mitjançant Ag<sup>+</sup> per formar el complexe dicianoargentat (I). L'excés de plata que s'afegeix passat el punt d'equivalència es detecta mitjançant un indicador sensible a l'argent (5-(4-dimetilaminobenziliden)-rodamina). Les dissolucions de AgNO<sub>3</sub> es van estandaritzar pel mètode de Mohr i per AAS i es van obtenir resultats similars.

Els resultats de la valoració de dues rèpliques de 0.5 ml de diferents dissolucions de NaCN en NaOH 0.1 M es mostren a la figura 5.11. S'observa com la relació entre la concentració de NaCN final i inicial és aproximadament lineal i mostra que hi ha una degradació del NaCN i que al final de la lixiviació només hi queda el 7-8 % de l'inicial. Aquests resultats són concordants amb els d'alguns autors que mostren com més del 90% del NaCN es destrueix en processos de lixiviació a 160°C (SAW 94).

Per tal d'investigar la presència de carbonats en les dissolucions degradades es van valorar dissolucions de 4 i 10 g NaCN/l, prèviament processades en l'autoclau, amb HCl i els gasos alliberats es van recollir sobre una solució de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mostrant un precipitat blanc de BaCO<sub>3</sub> (s). L'addició directa d'una solució de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> va donar el mateix resultat.

Per tal de determinar quantitativament la concentració de carbonat una mostra de 5 g NaCN/l processada a l'autoclau es va valorar amb HCl 0.2 M abans i després de l'addició de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i separació del BaCO<sub>3</sub> (s).

La diferència de volums gastats de dues rèpliques per arribar al punt final va donar una concentració de  $3.2 \cdot 10^{-2}$  M en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> que suposa un 32% de transformació del NaCN.

Les corbes de valoració es mostren a la figura 5.12. En aquesta figura apareix la valoració d'una dissolució de NaOH 0.1M (○) i d'una dissolució de NaCN 5000 ppm (aproximadament 0.1M en NaOH) abans de l'escalfament en autoclau a 140°C durant 1 hora (□) i després d'aquest escalfament (◆). També apareix una dissolució de NaCN 10000 ppm (aprox. 0.2 M) després d'ésser escalfada sota les mateixes condicions (triangles negres).

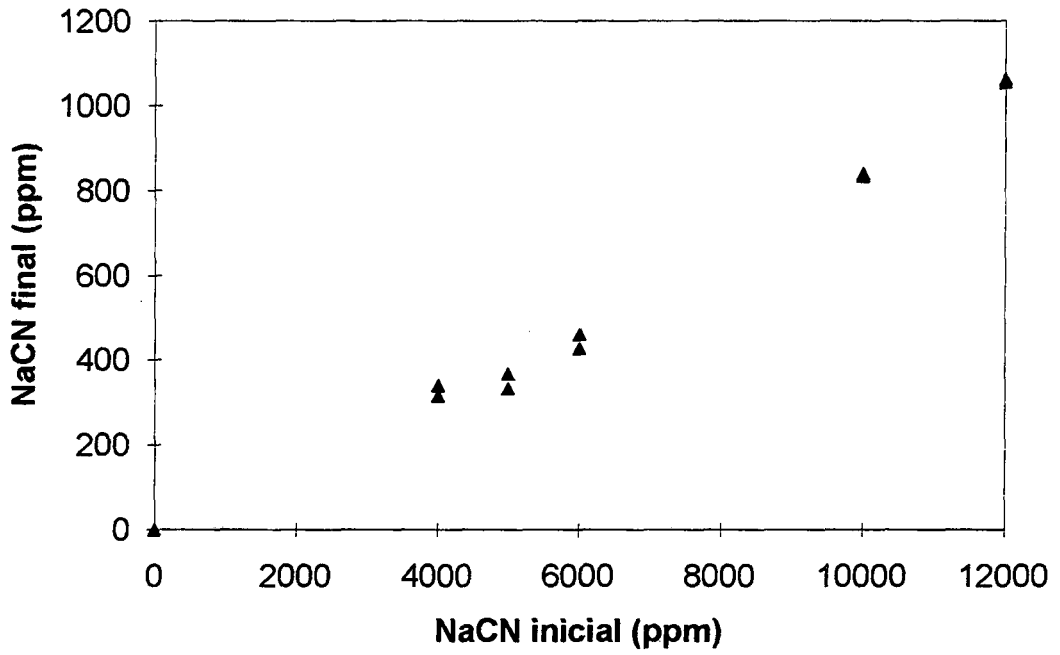


Figura 5.11. Relació entre el NaCN inicial i el NaCN final en dissolucions de lixiviació (NaOH 0.1 M) després d'un procés en autoclau a 140°C durant 1 hora.

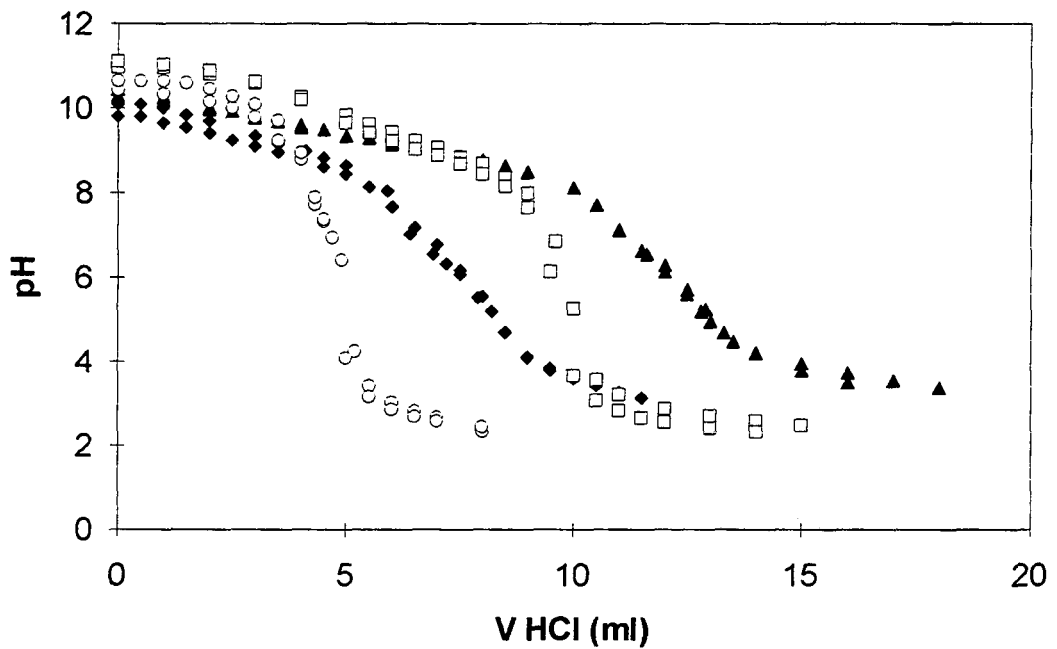


Fig 5.12. Corbes de valoració de dissolucions de lixiviació abans i després del procés en autoclau

Aquestes corbes mostren com les dissolucions que han passat per l'autoclau en lloc de donar un salt nítid de pH donen una petita inflexió al voltant de pH 6.2 que verifica la presència de carbonats (amb  $pK_{a1}$  proper a aquest valor).

Els carbonats són productes de degradació dels cianurs, tal i com s'ha exposat a la introducció, i per tant la seva presència queda justificada.

A part de carbonat, també es va detectar l'anió  $\text{NO}_3^-$  per electroforesi capil·lar en dissolucions de lixiviació passades per l'autoclau i en dissolucions agitadaes amb aire durant 100 hores a temperatura ambient. Quan s'extreien les mostres de l'autoclau, en nombroses ocasions es va detectar una forta i característica olor a  $\text{NH}_3$ .

La presència de carbonats i  $\text{NH}_3$  com a conseqüència de la degradació de lixiviat cianurats ja ha estat referenciada en processos d'adsorció de dissolucions de lixiviació de mineral d'or sobre carbó actiu a temperatures majors de  $75^\circ\text{C}$  (MCF 87) i en processos de lixiviació intensiva a temperatura elevada (BMM 92).

L'estudi teòric dels productes de degradació s'estudia en el següent apartat.

### **5.3.3. ESPECIACIÓ DE CIANO-COMPLEXOS METÀL·LICS I PRODUCTES DE DEGRADACIÓ DEL $\text{CN}^-$ A $140^\circ\text{C}$ .**

L'especiació dels cianurs de Pt, Pd i Rh en dissolució i dels productes de la degradació dels cianurs és molt important des del punt de vista de la química analítica aplicada a processos de cianuració intensiva a temperatura elevada com els que es desenvolupen en aquest capítol, ja que s'ha de distingir entre les espècies analítiques que s'han determinat a temperatura ambient i les espècies formades durant el procés de lixiviació intensiva a una temperatura de  $140^\circ\text{C}$ . Per tal de calcular l'especiació en cada una d'aquestes situacions s'han dut a terme procediments d'extrapolació basats en models termodinàmics.



En el cas del Rh no s'han trobat dades termodinàmiques de la formació dels seus cianurs i senzillament s'han discutit qualitativament quines són les espècies cianurades que s'esperen a 25°C.

Novament s'han realitzat mesures de pe i pH que , juntament amb als valors de concentració de CN<sup>-</sup> i de metalls trobats a les mostres reals, ens permetran saber les espècies analitzades i les presents en el procés mitjançant el programari adequat (PUI 83).

### 5.3.3.1 Càlcul de constants

L'estudi d'especiació dels complexos de Pt, Pd i Rh s'ha dut a terme majoritàriament incorporant dades directes de constants i dades calculades a partir de potencials redox de les referències especificades utilitzant l'expressió:

$$\log K = nFE^{\circ}/2.303RT \quad (5.5)$$

on **n** el número d'electrons, **E** el potencial redox (V) de la semi-reacció que es consideri, **F** és la constant de Faraday (96450 C/mol) , **R** val 8.314 J/K.mol i **T** és la temperatura absoluta (°K).

En el cas de les espècies relacionades amb la degradació del CN<sup>-</sup> s'han utilitzat dades directes i dades calculades a partir de valors de  $\Delta G^{\circ}$  mitjançant l'expressió:

$$\log K = -\Delta G^{\circ}/2.303RT \quad (5.6)$$

on  $\Delta G^{\circ}$  és l'energia de Gibbs (J/mol).

El càlcul de les constants a 140°C s'ha realitzat seguint els models de variació de log K amb la temperatura d'un terme pel cas del Pt i Pd (model isocoulòmbic) i de dos termes per les espècies de degradació de CN<sup>-</sup> (model isoentàlpic).

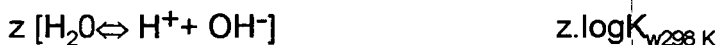
### Model d'un terme

El model d'un terme es basa en obtenir reaccions en condicions estàndard el més semblant possible a un procés isocoulòmbic tot i afegint la reacció de dissociació de l'aigua. Aquest model s'utilitza molt en modelització geoquímica de dissolucions (GGB 94)(MOW 88) on les reaccions donen lloc a espècies químiques amb un estat similar als productes de partida.

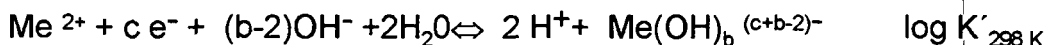
Com a exemple de càlcul, en el cas de la reacció:



s'afegeixen  $z$  reaccions del tipus:



per aconseguir finalment, amb  $z=2$  en aquest exemple, una reacció el més semblant a un procés isocoulòmbic:



En aquesta reacció s'ha aconseguit el mateix nombre de càrregues a ambdós costats tot i equiparant  $\text{H}^+$  al catió metàl·lic ( $\text{Me}^{2+}$ ) i  $\text{OH}^-$  al complex format ( $\text{Me}(\text{OH})_b^{(c+b-2)-}$ ) i a electrons ( $\text{e}^-$ ). En la major part dels casos  $c=0$  donat que els complexos es formulen amb reaccions partint de metalls amb l'estat d'oxidació esperat.

Un cop s'ha obtingut el valor de  $\log K'_{298 \text{ K}}$  s'aplica el model d'un terme, que suposa que  $\Delta G$  és constant amb la temperatura ( $\Delta G^\circ$ ) i per tant (a partir de (5.6)) s'obté el model de variació de  $K$  amb  $T$  d'un terme:

$$\log K'(T) = \log K'_{298\text{ K}}(298.2/T) \quad (5.7)$$

Obtinguda aquesta constant es torna a afegir el número de reaccions de dissociació d'aigua per aconseguir la reacció inicial, però aquest cop s'utilitza el valor  $pK_w(140^\circ\text{C})=11.8$  (GAB 94), a diferència de  $pK_{w298\text{ K}} = 14$ .

Resumint, si per un procés genèric s'han d'afegir  $z$  reaccions de dissociació de l'aigua ( $b+2$  a l'exemple) per aconseguir un procés isocoulòmbic, el càlcul de  $\log K$  a una temperatura  $T$  utilitzant aquest model vindrà donat per:

$$\log K(T) = (\log K_{298\text{ K}} - z \cdot pK_{w298\text{ K}}) \cdot (298.2/T) + z \cdot pK_w(T) \quad (5.8)$$

### Model de dos termes

El model de dos termes utilitzat pel càlcul de variacions de  $\log K$  amb  $T$  (isoentàpic) parteix del supòsit que la  $\Delta G$  depèn de la temperatura segons:

$$\Delta G(T) = \Delta G^\circ - (T-298.2) \Delta S^\circ \quad (5.9)$$

on  $\Delta S^\circ$  és la variació d'entropia de la reacció. En aquesta expressió es suposa que la variació de l'entalpia,  $\Delta H^\circ$ , amb la temperatura és nul·la. Aquestes hipòtesis donen lloc al model de variació amb la temperatura de dos termes:

$$\log K(T) = \log K_{298\text{ K}} - \Delta H^\circ [(1/T) - (1/298.2)] \quad (5.10)$$

Aquest model s'ha utilitzat en el càlcul dels diagrames de les espècies de degradació, donat que les reaccions intercanvien un nombre considerable d' $e^-$  que resulten difícils d'equiparar als  $\text{OH}^-$  i donen productes que estan en un estat diferent i que s'allunyen de la condició isocoulòmbica (veure taula V.9).

### 5.3.3.2. Mesures de pe i pH dels lixiviats

Utilitzant la mateixa metodologia del capítol 4 i l'expressió (4.8) de l'apartat 4.3.4.1 s'han realitzat les mesures de pe i pH per tal d'assignar valors a l'input del programa ECA i poder conèixer l'especiació en mostres reals i patrons. Les mesures d'aquests valors apareixen a la taula V.6.

En vista d'aquests valors s'han agafat uns valors de  $pe=0.5$  i  $pH=12.5$ . La concentració total de NaCN que s'espera en els lixiviats és aproximadament del 8% de l'utilitzat inicialment i, per tant, oscil·la entre  $1.6$  i  $3.2 \cdot 10^{-2}$  M NaCN. Els valors de pe obtinguts en aquest cas també són propis d'ambients en contacte amb l'atmosfera a pH elevats.

### 5.3.3.3. Ciano-complexos del plati

A la taula V.7 apareixen els valors de les constants d'equilibri utilitzades en l'estudi d'especiació del Pt. Les figures 5.13 i 5.14 mostren els diagrames d'especiació a temperatura estàndard (condicions d'anàlisi) i a  $140^{\circ}\text{C}$  (condicions de procés). Es pot observar com a  $25^{\circ}\text{C}$  els estudis d'especiació revelen que es forma  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$  quan el Pt es troba en les concentracions indicades i amb una concentració total de  $\text{CN}^-$  un 8% de la inicial ( $\log[\text{CN}^-]_{\text{total}} = -1.8$ ).

Calculant el  $\text{CN}^-$  complexat amb el Pt s'observa que suposa entre 1-4 % del NaCN inicial per tant, tot i que es produís la degradació indicada del 8%, hi ha suficient  $\text{CN}^-$  per complexar el Pt. En l'anàlisi CE aquest complex es troba en un medi 3mM de NaCN que garanteix l'espècie  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ .

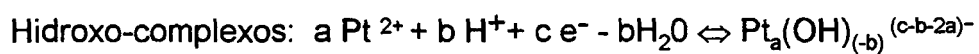
A  $140^{\circ}\text{C}$  es constata com la temperatura afecta l'estabilitat d'aquest complex a pH extrems. Cal tenir en compte, però, que el valor de pH d'una dissolució 0.1 M de NaOH a  $140^{\circ}\text{C}$  baixa fins a 10.8 degut a la variació del  $pK_w$  amb la temperatura (GAB 94).

Dissolució	pH	$E_m$ (mV)	pe
NaCN 10 g/l NaOH 0.1 M	12.6	-212	-0.2
NaCN 1 g/l i NaOH 0.01 M	11.7	-127	1.2
Lixiviat de convertidor usat dilució 1/10 (100 °C, 100-200# i 10 g/l NaCN )	11.7	-144	0.9
Lixiviat de convertidor usat (140°C, < 200# i 10 g/l NaCN)	12.5	-184	0.3
120 ppm de Rh(III) en 50 g/l NaCN	11.6	-157	0.7
200 ppm de Pt i 1 ppm de Pd com a cianurs en medi 10 g/l NaCN	12.6	-216	-0.3

Taula V.6. Valors de pH i pe experimentals de matrius, patrons i llixiviats.

El valor de pe, degut a l'expressió 4.8, té una variació amb la temperatura igual que  $\log K$ . Si es suposa que el equilibri redox segueixen un procés isocoulòmbic el nou pe seria de l'ordre de 0.3 (expressió 5.7), que és pràcticament igual que el mesurat.

Aceptant, doncs, que el pe no varia s'obté novament l'especie  $Pt(CN)_4^{2-}$  com a predominant en el procés de llixiviació i per tant l'especie present al procés és la mateixa que l'analitzada.



Complexes	a	b	c	d	log K (25° C)	Ref.	z	log K (140° C)
Pt(OH) <sup>+</sup>	1	-1	0	0	1.8	(MOW 88)	0	1.3
Pt(OH) <sub>2</sub>	1	-2	0	0	3.4	(MOW 88)	0	2.5
Pt(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	-3	0	0	4.8	(MOW 88)	-1	1.8
Pt(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	-4	0	0	6.0	(MOW 88)	-2	0.9
Pt(OH) <sub>2</sub> (s)	1	-2	0	0	5.4	(GOH 67)	0	3.9
PtO(s)	1	-2	0	0	7.06	(ACD 89)	0	5.1
PtO <sub>2</sub> (s)	1	-4	-2	0	-28.4	(ACD 89)	-2	-23.9
PtO <sub>3</sub> (s)	1	-6	-4	0	-96.2	(ACD 89)	-4	-76.2
Pt(s)	1	0	2	0	40.2	(ACD 89)	2	32.4
Pt(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	0	0	4	78.0	(GOH 67)	2	61.6
HCN	0	1	0	1	9.3	(SIM 70)	1	8.4

Taula V.7. Valors de constants d'equilibri dels complexos utilitzats en l'especiació Pt-H<sub>2</sub>O-CN<sup>-</sup>.

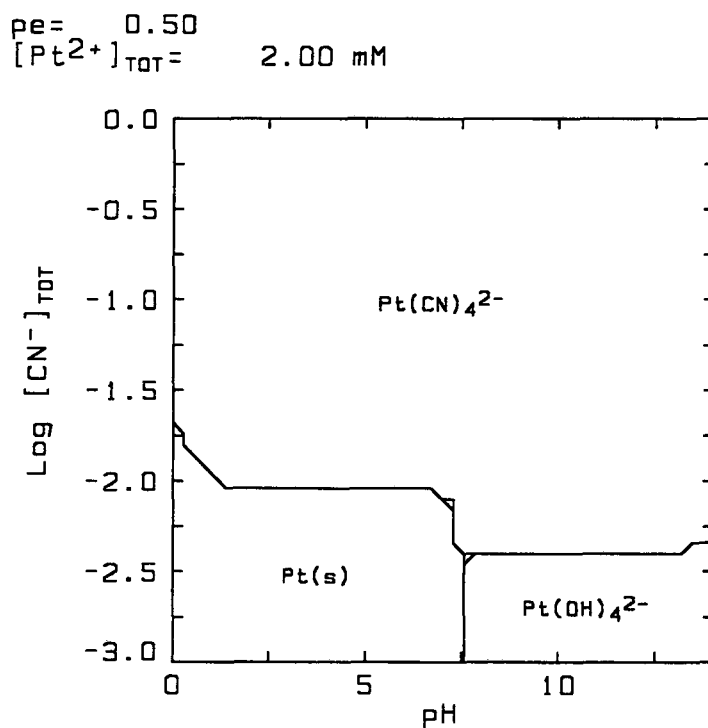


Figura 5.13. Diagrama de predomini del Pt en medi  $\text{CN}^-$  a 25°C.

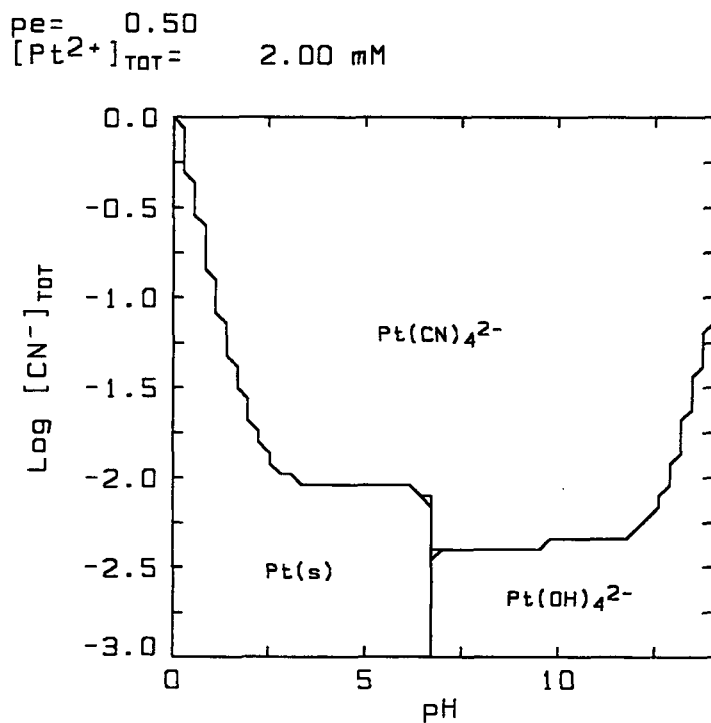


Figura 5.14. Diagrama de predomini del Pt en medi  $\text{CN}^-$  a 140 °C

Els resultats d'especiació són concordants amb la identificació de  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$  mitjançant patrons d'aquest mateix complex.

#### 5.3.3.4. Ciano-complexos del pal·ladi

Els valors de constants d'equilibri utilitzats per l'estudi del Pd es recullen a la taula V.7 i el resultat de l'especiació en condicions d'anàlisi i de procés a les figures 5.15 i 5.16 respectivament.

Segons l'estudi a temperatura ambient, i tenint en compte el  $\text{CN}^-$  sobrant que no es complexa ni es degrada, es pot formar  $\text{Pd}(\text{CN})_5^{3-}$ , espècie que està recolzada per mètodes potenciomètrics i termomètrics però que no s'ha intentat aïllar com a sal (SHA 76).

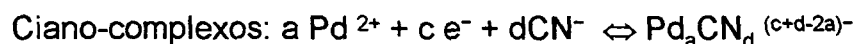
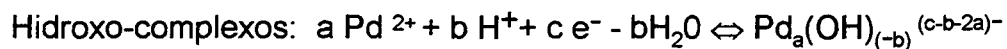
Cal remarcar que en les condicions d'anàlisi per CE s'opera amb una dissolució 3mM de NaCN en el tampó, que juntament amb concentracions baixes de Pd, donen l'espècie  $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$  com l'analitzada predominantment. Aquests resultats són concordants amb la identificació de  $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$  mitjançant patrons i amb el fet de que els cianurs de Pt i Pd tinguin mobilitats pràcticament iguals donat que tots dos tetraciano-complexos tenen una càrrega i una estructura en dissolució idèntiques.

Els resultats a 140°C mostren com els cianurs de Pd es degraden més a pH elevats i com l'espècie predominant sota les condicions de procés és  $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ , per tant novament coincideix l'espècie analitzada amb la que es troba en el procés.

#### 5.3.3.5. Ciano-complexos de rodi

En el cas dels ciano-complexos de Rh, hi ha diversos estudis (GME82)(SHA 76) del  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$ , que és un complex molt estable i fàcil de preparar i caracteritzar (FOS 64). Tot i així, aquest complex té una estructura electrònica de baix spin que possibilita un gran nombre de complexos substituïts de Rh(III) i del Rh en altres estats d'oxidació.





Complexe	a	b	c	d	log K (25° C)	Ref.	z	log K (140° C)
Pd(OH) <sup>+</sup>	1	-1	0	0	-2.3	(MOW 88)	0	-1.7
Pd(OH) <sub>2</sub>	1	-2	0	0	-4.4	(MOW 88)	0	-3.2
Pd(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	-3	0	0	-16.6	(MOW 88)	-1	-13.7
Pd(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	-4	0	0	-29.6	(MOW 88)	-2	-24.7
Pd(OH) <sub>4</sub> (s)	1	-4	-2	0	-49.6	(GOH 67)	-2	-39.2
Pd(OH) <sub>2</sub> (s)	1	-2	0	0	-1.7	(BAM 76)	0	3.9
PdO (s)	1	-2	0	0	2.3	(ACD 89)	0	-1.2
PdO <sub>2</sub> (s)	1	-4	-2	0	-40.5	(ACD 89)	-2	-32.6
PdO <sub>3</sub> (s)	1	-6	-4	0	-109.3	(ACD 89)	-4	-85.7
Pd(s)	1	0	2	0	33.5	(ACD 89)	2	27.6
Pd(CN) <sup>+</sup>	1	0	0	1	10.5	(HOG 82)	1	9.3
Pd(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	0	0	4	42.4	(SHA 76)	2	33.9
Pd(CN) <sub>5</sub> <sup>3-</sup>	1	0	0	5	44.9	(SHA 76)	2	35.8
HCN	0	1	0	1	9.3	(SIM 70)	1	8.4

Taula V.7. Valors de constants d'equilibri dels complexos utilitzats en l'especiació Pd-H<sub>2</sub>O-CN<sup>-</sup>.

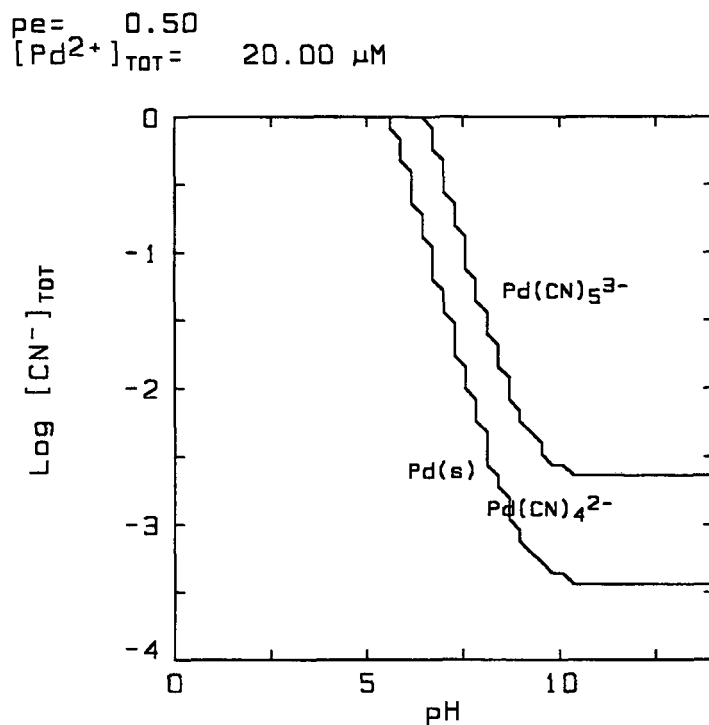


Figura 5.15. Diagrama de predomini del Pd en medi  $CN^-$  a  $25^\circ C$ .

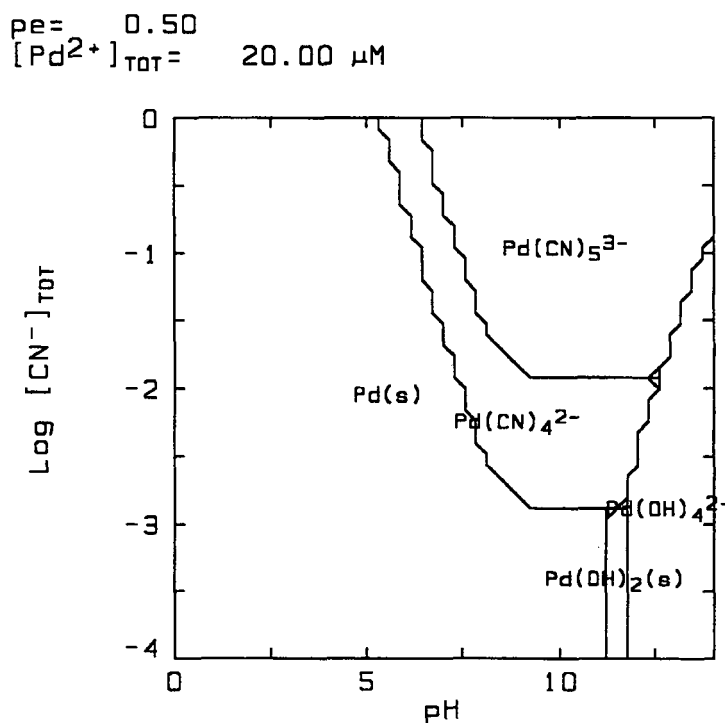


Figura 5.16. Diagrama de predomini del Pd en medi  $CN^-$  a  $140^\circ C$ .

Malauradament, les dades termodinàmiques dels estudis dels cianurs de rodi són escasses i no es pot realitzar un estudi d'especiació complet d'aquestes espècies.

Els estudis espectrofotomètrics d'un llixiviament resultant d'atacar Rh metàl·lic amb una dissolució 1% NaCN i 0.1 M NaOH a 160°C han mostrat un comportament diferenciat en funció del temps de contacte d'aquesta dissolució amb l'aire (SAW 94).

Un cop acabat d'extreure de l'autoclau i durant la primera hora, l'espectre UV d'aquesta dissolució s'identificava, pels seus pics característics a 322 i 365 nm, com  $\text{Rh}(\text{CN})_4^{3-}$ , però passades unes hores s'obtenia un espectre similar al d'un patró de  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$ . Aquest últim espectre no presentava cap pic característic, en contra dels màxims esperats a 225 i 260 nm deguts a l'espectre electrònic del  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$  (SHA 76), però es va veure que era el més similar al del llixiviament quan es va comparar amb els espectres d'altres compostos ( $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^+$ ,  $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6^{3-}$ ), que van resultar discordants.

La desaparició de  $\text{Rh}(\text{CN})_4^{3-}$ , però, també pot ser deguda a la formació d'espècies estables ben estudiades i que s'han pogut aïllar, com el pentacianohidru de Rh(I),  $\text{RhH}(\text{CN})_5^{3-}$ , format a partir del complex  $\text{Rh}(\text{CN})_5^{4-}$  com a intermediari (HCG 75) mitjançant la següent reacció de la que es tenen dades d'equilibri:



D'altra banda, estudis polarogràfics (WIL 44) revelen que el  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$  es pot reduir a altres cianurs. Tot i que en aquest experiment hi ha dubtes sobre la formació de  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{4-}$  o de  $\text{Rh}(\text{CN})_4^{3-}$  (FOS 64), aquesta reacció de reducció té un valor de potencial de -0.92 V que indica la dificultat de produir-se. Donat que l'espècie  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$  no s'ha pogut oxidar més (SHA 76), fa que sigui l'espècie més oxidada que pot predominar en dissolució.

Hidroxocomplexos:  $a \text{ Rh}^{++} + b \text{ H}^+ + c \text{ e}^- - b \text{ H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Rh}_a(\text{OH})_{(-b)}^{(c-b-a)-}$

Complexes	a	b	c	log K (25° C)	Ref.
Rh <sup>2+</sup>	1	-1	0	-10.2	(ACD 89)
Rh <sup>3+</sup>	1	2	0	-28.3	(HOG 82)
RhO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	-5	-8	-145.5	(ACD 89)
RhOH <sup>2+</sup>	1	-2	-1	-33.9	(GOH 67)
RhO <sup>2+</sup>	1	-3	-2	-53.9	(GOH 67)
Rh(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1	-3	-4	-57.4	(BAM 76)
Rh(OH) <sub>2</sub> (s)	1	-1	-2	-39.6	(GOH 67)
Rh(OH) <sub>3</sub> (s)	1	-2	-3	-39.5	(BAM 76)
Rh <sub>2</sub> O (s)	2	0	-2	-6.8	(ACD 89)
RhO (s)	1	-1	-2	-18.2	(ACD 89)
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	2	-4	-6	-66.1	(ACD 89)
Rh(s)	1	1	0	10.2	(GOH 67)

Taula V.8. Constants d'equilibri dels complexos utilitzats en l'especiació Rh-H<sub>2</sub>O.

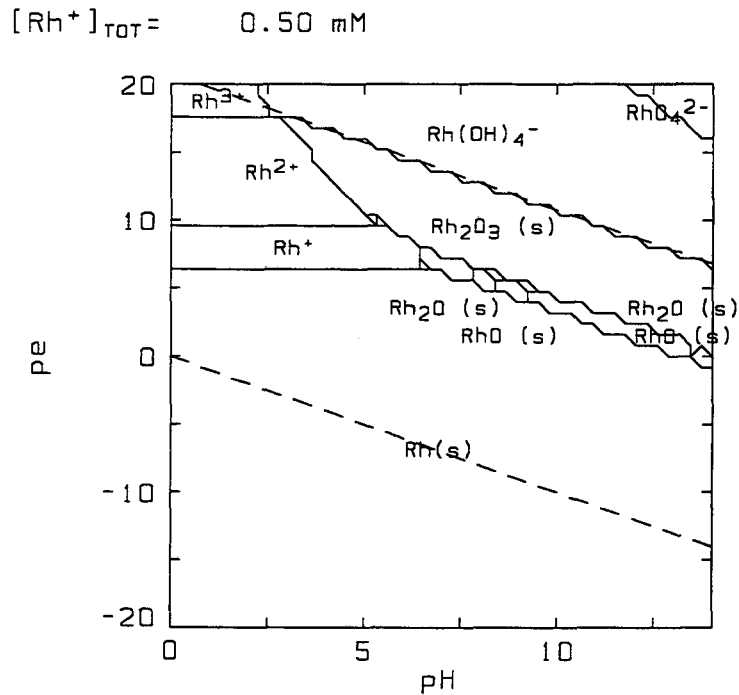


Figura 5.17. Diagrama de Pourbaix del Rh en medi aquós a 25° C.

Cal afegir que també es pot formar  $Rh(CN)_3(s)$  quan el Rh en dissolució es troba en excés (LMW 66) i que aquest precipitat pot reaccionar amb  $NH_3$ , producte de degradació del  $CN^-$ , a 100°C per formar  $Rh(CN)_3(NH_3)_3$  (GME 82).

El complex  $Rh(CN)_6^{3-}$  també es pot transformar mitjançant raigs UV a pH=6 en  $[Rh(CN)_5(H_2O)]^{2-}$ , que en medi bàsic dóna lloc a  $[Rh(CN)_5(OH)]^{3-}$  (GME 82).

A part dels ciano-complexos, també hi ha els hidroxocomplexos, òxids i hidròxids de Rh, que tenen unes constants d'equilibri ben estudiades que es recullen a la taula V.8 i s'estudien a la figura 5.17. Els resultats mostren la possible formació dels òxids  $Rh_2O(s)$ ,  $RhO(s)$  i  $Rh(s)$  a 25° C. L'existència de diferents graus d'oxidació del Rh a 25° C està d'acord amb la formació de cianurs amb diferent grau d'oxidació i mostra la complexitat de l'especiació dels complexos de Rh en dissolució.

A grans trets, doncs, aquestes dades mostren que poden existir tres espècies de cianurs de Rh ( $Rh(CN)_6^{3-}$ ,  $RhH(CN)_5^{3-}$  i  $Rh(CN)_4^{3-}$ ) en els lixiviats a part d'altres possibles cianurs substituïts i hidroxocomplexos de Rh. Aquesta

multiplicitat d'espècies pot ser la causa de que nos es pugui analitzar el cianur de Rh(III) per CE en el mètode desenvolupat.

### 5.3.3.6. Espècies relacionades amb la degradació del $\text{CN}^-$

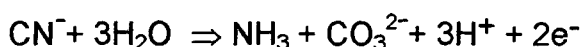
Quan es realitzen lixiviacions a temperatures de  $140^\circ\text{C}$ , entren en joc processos de degradació notables de l'anió  $\text{CN}^-$  a productes com  $\text{CNO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{N}_2$ . Aquests equilibris també es donen a temperatura ambient (KEL 91) però la seva cinètica no és suficientment ràpida i per tant no es poden analitzar els productes de degradació.

A la taula V.9 apareixen les constants d'equilibri a  $25^\circ\text{C}$  i les calculades a  $140^\circ\text{C}$  dels productes de degradació del  $\text{CN}^-$ . Les espècies han estat formulades a partir de  $\text{CO}_3^{2-}$  i  $\text{NH}_4^+$  per poder-les introduir en el programari i distingir entre espècies nitrogenades i carbonatades.

A  $25^\circ\text{C}$  les figures 5.18 i 5.19 mostren que es formen com a espècies predominants el  $\text{CO}_3^{2-}$ , el  $\text{N}_2$  i el  $\text{NH}_3(\text{aq})$ .

La distribució de les espècies carbonatades a  $140^\circ\text{C}$  no varia molt respecte  $25^\circ\text{C}$  ja que s'obté  $\text{CO}_3^{2-}$  i en el cas de les espècies nitrogenades s'observa que pot aparèixer  $\text{NO}_3^-$ , a més de  $\text{N}_2$  i de  $\text{NH}_3(\text{aq})$ , en solució.

Aquests resultats són concordants amb les anàlisis realitzades a la memòria i mostren que, a grans trets, el procés global d'oxidació es podria representar com:



L'agent d'oxidació per aquesta reacció podria ser l' $\text{O}_2(\text{aq})$  o espècies formades a partir d'aquest.



Complexe	a	b	c	d	log K (25° C)	Ref.	$\Delta\text{H}^\circ(\text{reac.})$ (KJ/mol)	log K (140° C)
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	0	1	0	10.3	(GGB 94)	-14.85	9.6
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	0	2	0	16.7	(GGB 94)	z=2 (isoc.)	15.4
HCOO <sup>-</sup>	1	0	3	2	10.6	(PAN 91)	-34.24	8.9
HCOOH	1	0	4	2	14.3	(PAN 91)	-34.12	12.6
N <sub>2</sub>	0	2	-8	-6	-27.8	(PAN 91)	265.02	-14.8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	1	-10	-8	-119.0	(PAN 91)	782.64	-80.8
NH <sub>3</sub> (aq)	0	1	1	0	-9.2	(GGB 94)	52.22	-6.7
CNO <sup>-</sup>	1	1	0	0	-6.2	(KEL 91)	91.97	-1.7
HCNO	1	1	1	0	-2.1	(KEL 91)	z=2 (isoc.)	1.9
CN <sup>-</sup>	1	1	2	2	-11.9	(PAN 91)	248.71	0.2
HCN (aq)	1	1	3	2	-2.6	(SIM 70)	59.26	0.3

Taula V.9. Constants d'equilibri utilitzades en l'estudi de degradació del CN<sup>-</sup>.

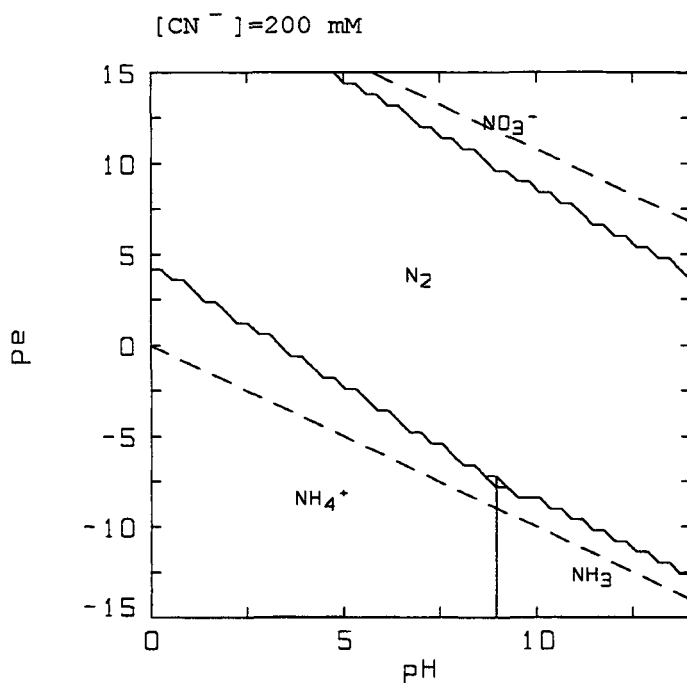


Figura 5.18. Diagrama de predomini del  $\text{CN}^-$  (espècies nitrogenades) a  $25^\circ\text{C}$ .

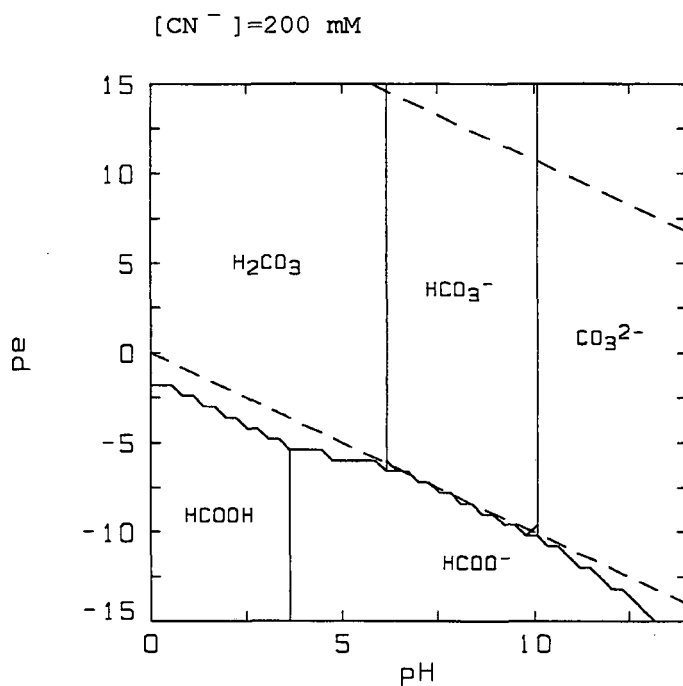


Figura 5.19. Diagrama de predomini del  $\text{CN}^-$  (espècies carbonatades) a  $25^\circ\text{C}$ .



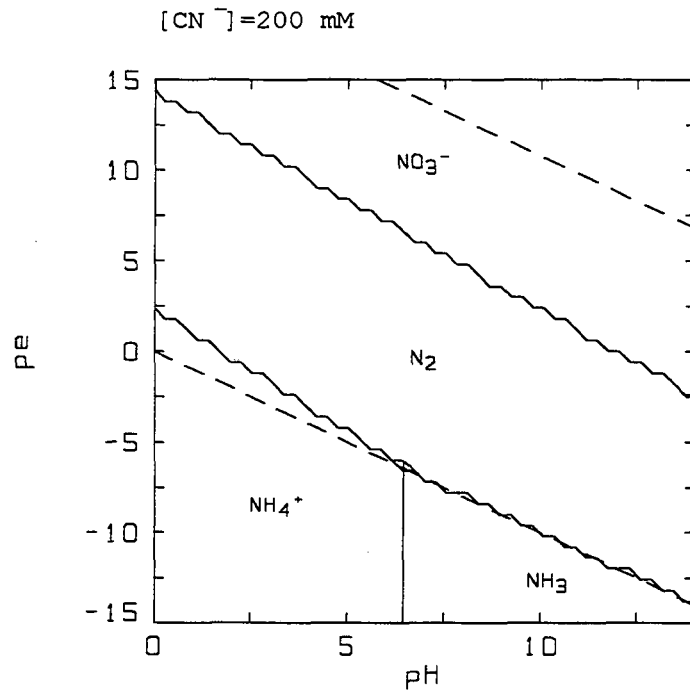


Figura 5.20. Diagrama de predomini del  $\text{CN}^-$  (espècies nitrogenades) a  $140^\circ\text{C}$ .

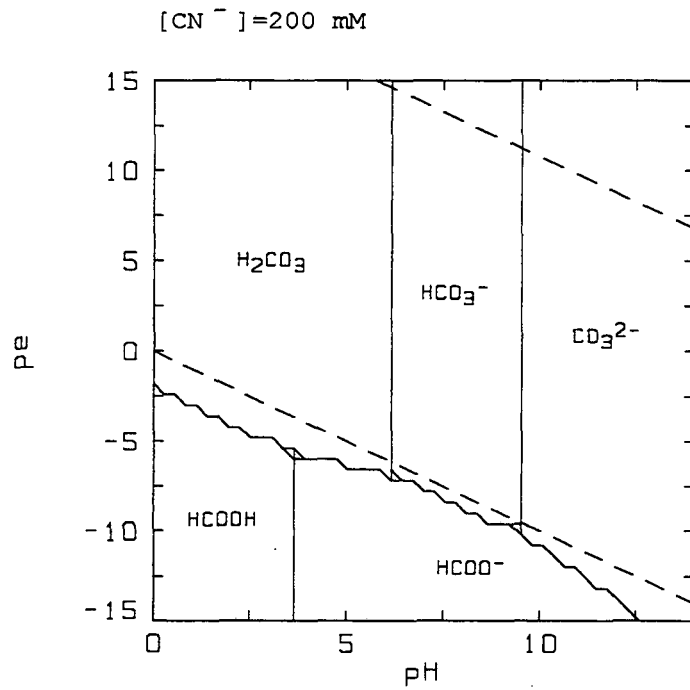


Figura 5.21. Diagrama de predomini del  $\text{CN}^-$  (espècies carbonatades) a  $140^\circ\text{C}$ .

## 5.4. REFERÈNCIES

- (AAW 92) APHA, AWWA, WEF, " Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater " 18<sup>th</sup> Ed., APHA, AWWA, WEF, Washington D. C., 1992, 4-18 4-35.
- (ACD 89) I. A. Andryushchenko, Y. D. Chistyakov, A. P. Dostankko et al. "Handbook of Precious Metals". Hemisphere Publishing Corporation, USA, 1989.
- (BAM 76) C. F. Baes jr., R. E. Mesmer, " The hydrolysis of cations" Wiley ,New York,1976.
- (BAS 96) B. Baraj, A. Sastre, M. Martínez, K. Spahiu, *Analytica Chimica Acta* 319, (1996), 191.
- (BHH 78) G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, " Statistics for experiments", John Wiley and Sons, N.Y.,U.S.A.,1978.
- (BLA 83) F. Burriel Martí, S. Arribas Jimeno, F. Lucena Conde, J. Hernández Méndez"Química analítica cualitativa", Paraninfo, Madrid, 1983.
- (BMM 92) W. J. Bruckard, K. J. McDonald, C. M. McInnes, G. J. Sparrow, J. T. Woodcock, *Hydrometallurgy* 30, (1992),211-227
- (BPA 84) J. A. Bonucci, P. D. Parker, "Recovery of PGM from automobile catalytic converter", *Precious Metals Mining, Extraction and Processing*, Ed. V. Kudryk et. al. Conference Proceedings, TMS-AIME (1984), 463
- (BRI 57) J. Brigando, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 24, (1957),503-516.
- (BST 93) W. Buchberger, O. P. Semenova, A. R. Timerbaev, *J. High Resolut. Chromatogr.*, (1993),16,153-156.

- (BUH 94) W. Buchberger, P. R. Haddad, J. Chromatogr. A, 687, (1994), 343-349.
- (CHE 94) Chemical Engineering, 21, juliol 1994.
- (DEK 91) D. P. Desmond, G. B. Atkinson, R. J. Kuczynski, L. A. Walters, Report of investigations 9384, U.S. Bureau of Mines, 1991
- (DHA 87) S. Dhara, Precious Metals 1987, Proceedings of 11th International Precious Metals Institute Conference, Brussels, Belgium, 1987, 543.
- (DOC 91) D.O.C.E.nº L242, 30-8-91, 1.
- (ENV 93) Environtech, Novembre 1993.
- (FAP 87) A. Farran, J. de Pablo, Intern. J. Environ. Anal. Chem. 30 (1987), 59.
- (FHS 92) R. J. Farrauto, R. M. Heck, C&EN, 7 Set. 1992.
- (FIG 88) E. Figuerola, Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 1988.
- (FOS 64) M. H. Ford-Smith "The Chemistry of Complex Cyanides; a literature survey" London, H.M. Stationery Off., 1964.
- (GAB 94) C. H. Gammons, M. S. Bloom, Geochimica et Cosmochimica Acta. 57, (1994), 2451-2467.
- (GGB 94) Y. Gu, C. H. Gammons, M. S. Bloom, Geochimica et Cosmochimica Acta. 58, (1994), 3543-3560.
- (GIB 94) L. Giroux, D. J. Barkley. Can. J. Chem., 72 (1994) 269-273.
- (GME 82) Gmelin Handbook Rh, Springer Verlag, Berlin, 1982.

- (GOH 67) B. J. Goldberg, L. G. Hepler. Dept. Chem., Carnegie-Mellon Univ., Pittsburgh, Pennsylvania, (1967) 229-252.
- (GWJ 87) B. Grigorova, S. A. Wright, M. Josephson, J. Chromatogr., 410, (1987), 419-426.
- (HAB 87) F. Habashi, CIM Bulletin, 80, (Sept. 87), 108-14.
- (HAG 95) C. Hagelüken, "Recycling of automotive catalytic converters", 2<sup>nd</sup> European Precious Metals Conference, Lisbon, 10-12 maig 1995.
- (HAR 88) P. R. Haddad, N. E. Rochester, Anal. Chem. 60, (1988), 536-40.
- (HCG 75) J. Halpern, R. Cozens, L. Goh, Inorg. Chimica Acta, 12 (1975), L35-L37.
- (HID 85) T. E. Higgins, D. P. Desher, J. Water Pollut. Control Fed. 57(6), (1985), 105.
- (HIH 86) D. F. Hilton, P. R. Haddad, J. Chromatogr., 361, (1986), 141-150.
- (HOF 88) J. E. Hoffmann, J. Met. 40, 6, 40-44, 1988.
- (HOG 82) E. Hogfeldt "Stability constants of metal-ion complexes. Part A: Inorganic ligands" N° 21 Pergamon Press, (1982).
- (KAB 80) S. Kallmann, P. Blumberg, Talanta 27, 8, 627-633 (1987).
- (KAL 87) S. Kallmann, Talanta 34, 677-698 (1987).
- (KAW 92) R. J. Kuczynski, G. B. Atkinson, L. A. Walters  
Report of investigations 9428, U.S. Bureau of Mines, 1992.
- (KCL 84) V. Kudryk, D. A. Corrigan, W. W. Liang "Precious Metals 1984", L.A. California, Feb. 1984.

- (KEL 91) G. H. Kelsall, *J. Electrochem. Soc.*, 138, (1991), 108-116.
- (KEY 82) B. Keyworth, *Precious Metals 1982*, IPMI, Ed-M, El Guindy, Pergamon Press, 509.
- (LMW 66) D. N. Lawson, M.J.Mays, G.Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 52-56.
- (MAH 92) J. Marsden, I. House, "The chemistry of gold extraction", Ellis Horwood, New York, 1992.
- (MCF 87) G. J. McDougall, C. A. Fleming "Ion Exchange & Sorption Processes in Hydrometallurgy", J.Wiley & Sons, Chichester, 1987.
- (MCK 93) P. McCarthy, R.W.Klusman *Anal. Chem* 65,12,1993 244R-292R.
- (MIM 88) J. C. Miller, J.N. Miller, "Statistics for analytical chemistry", Elis Horwood, Chichester, England, 1988.
- (MOW 88) B. W. Mountain, S. A. Wood, *Econ. Geol.*, 83, (1988), 492-510.
- (MOO 95) J. J. Mooney, "The role of precious metals in modern TWC catalysts", 2<sup>nd</sup> European Precious Metals Conference, Lisbon, 10-12 maig 1995.
- (NAC 93) J. M. Nacenta: "Estado actual y perspectivas de las directivas sobre emisiones." Jornada Tècnica S.T.A., E.T.S.E.I.B. 24 de febrer 1993.
- (OCU 91) OCU-Compra Maestra, 135, Novembre 1991.
- (PAN 91) J. F. Pankow "Aquatic Chemistry Concepts." Lewis Publishers, Chelsea, USA, 1991.
- (PER 82) Perkin-Elmer "Instructions Model 2380", Perkin Elmer, Norkwalk, Connecticut, USA, 1982.

- (PLA 92) J. Planas Danglà, Revista S.T.A. 114, Desembre 1992, 35-42.
- (POH 85) C. Pohlandt, S. Afr. J. Chem. 38,(1985),110-114.
- (POH 88) C. Pohlandt, M. J. Hemmings, S. Afr. J. Chem. 41, (1988),136-140.
- (POT 76) N. M. Potter, Anal. Chem. 48, 3 (1976), 531-534.
- (PUI 83) I. Puigdomènech, "INPUT, SED and PREDOM: Computer programs drawing equilibrium diagrams" .Report Trita-OOK-3010, RIT, Stockholm (1983)
- (PUJ 93) M. A. Pujol, El Periódico,17 de enero 1993.
- (ROI 96) O. Roijals, Projecte fi de carrera, E.T.S.E.I.B. (U.P.C.), 1996
- (SAW 94) P. L. Sibrell, G. B. Atkinson, L. A. Walters  
Report of investigations 9507, U.S. Bureau of Mines,1994.
- (SHA 76) A. G. Sharpe, "The Chemistry of cyano complexes of the transition metals", Academic Press., London, 1976.
- (SIM 70) L. G. Sillen, A. E. Martell " Stability constants of metal-ion complexes- Supplement nº1."The Chem. Soc. Publication nº 25, London, 1970, 14-18.
- (SOG 94) J. R. Solé, S. García, Projecte Final de Carrera, 1994.
- (STL 91) G. Steffer, J. Luck , Spectro Report , application note 51/2, Spectro, Kleve, Germany , 1991.
- (SUS 92) J. C. Summers, R. G. Silver: "Catalyst Technologies to Meet Future Emission Requeriments for Light-Duty Vehicles"."Catalytic Control of Air Pollution: Mobile & Stationary Sources".ACS Symposium Series (1992).

(SWF 64) P. Somasundaran, T. W. Wealy, D. W. Fuerstenau, J. Phys. Chem. 68,(1964), 3562.

(USP 70) U. S. Patent No. 3,488,144, 1970

(USP 76) U. S. Patent No. 3,999,983, 1976

(USP 87) U. S. Patent No. 4069040, 1987

(VOL 93) Volkswagen AG, "Edelmetall-Selektiv-Katalysator (TTL 520 77)", 1993

(WIL 44) J. B. Willis, J. Am. Chem. Soc. 66, (1944),1067-1069.

(ZHJ 95) H. W. Zhang, L. Jia, Z. D. Hu, J. Chromatogr. A 704 ,(1995),242-246.

(ZSS 85) S.A.Zaidi, J.W.Schmidt, L.Simovic, Sci. Tech. Eau, 18(1), (1985) 43