

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

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

En aquesta memòria s'han desenvolupat i optimitzat mètodes d'electroforesi capil·lar amb detecció UV per separar, detectar i quantificar espècies cianurades provinents tant de processos industrials (lixiviació de minerals i sorres auríferes, lixiviació de convertidors d'automòbils i electrodeposició de metalls) com de processos d'oxidació de cianurs.

Algunes d'aquestes espècies són actives a l'UV i s'han detectat de forma directa, mentre que altres no ho són, per la qual cosa s'han desenvolupat mètodes de detecció alternatius, com la detecció indirecta i la derivatització.

Els resultats obtinguts han permès arribar a les següents conclusions relacionades amb:

- Característiques del mètode CE
- Optimització dels paràmetres d'anàlisi
- Processos de lixiviació
- Composició de banys d'electrodeposició
- Processos d'oxidació
- Especiació
- Comparació de tècniques analítiques

CARACTERÍSTIQUES DEL MÈTODE

- 1- El mètode CE desenvolupat ha portat a obtenir una correcta separació i elevada sensibilitat per als compostos estudiats utilitzant un tampó de fosfats en medi alcalí amb petites concentracions d'un tensoactiu catiònic,

temps d'injecció elevats i una relació de conductivitats tampó/mostra elevada.

- 2- La utilització de tampons de conductivitat elèctrica elevada conjuntament amb voltatges alts provoca un augment de la temperatura del tampó i dels analits que és lineal amb la potència dissipada i que vé caracteritzat per $Bi=0.09$ en l'aparell utilitzat.
- 3- Aquest augment de temperatura fa augmentar la mobilitat de les espècies de forma lineal amb pendents relatives entre 0.02 i 0.18 °C⁻¹ i pot arribar a provocar talls de corrent i a posar en perill la operativitat de l'aparell quan es superen camps elèctrics de 58 KV/m (per un tampó d'uns 10 mS/cm) i de 67 KV/m (per un tampó d'uns 8 mS/cm).

OPTIMITZACIÓ DELS PARÀMETRES D'ANÀLISI

- 4- Donat que les mesures de soroll no van ser reproduïbles sota les mateixes condicions d'anàlisi es van haver d'agrupar en nivells de soroll per tal de poder realitzar el seu estudi. Utilitzant 8 tampons bàsics de diferents composicions amb 9 condicions de voltatge i longitud d'ona s'ha constatat que el nivell de soroll augmenta amb el voltatge aplicat i és funció de l'absortivitat de cada tampó. El tampó que presentava un menor soroll va ser el format per una concentració 20 mM de fosfats, 36 mM de NaCl i 25 µM de TTAB a pH=11.
- 5- La utilització dels mètodes SIMPLEX en funció 3 factors (longitud d'ona, voltatge i temps d'injecció) i de les superfícies de resposta en funció del voltatge i la longitud d'ona permet optimitzar la relació altura/soroll utilitzant voltatges intermedis (-10 a -15 KV), temps d'injecció elevats (preferentment per sota de 100 s) i longituds d'ona entre 200 i 204 nm.
- 6- La utilització de les superfícies de resposta per optimitzar l'eficàcia i la resolució en funció del voltatge i del temps d'injecció dóna com a conclusió

que el temps d'injecció és el paràmetre que més influeix si s'utilitzen voltatges intermedis (-10 a -15 KV) per realitzar les anàlisis.

- 7- El mètode de les superfícies de resposta ha permès optimitzar la resolució entre els cianurs de Pt(II) i Pd(II) i ha donat com a condicions òptimes un tampó 1.2 mM de TBAB, 3 mM de NaCN, 100 mM de NaCl, 20 mM en fosfats i 40 μ M de TTAB a pH=11 operant a -15 KV i 208 nm.
- 8- L'optimització de la dissolució de complexació Ni(II)-NH₃ utilitzant el mètode de les superfícies de resposta ha permès arribar a unes condicions en que la complexació a Ni(CN)₄²⁻ sigui pràcticament total en totes les dissolucions provades.
- 9- L'optimització de la destil.lació àcida dels cianurs ha portat a reduir l'aparell de destil.lació estàndard a un muntatge menys aparatós i més útil que consisteix amb un matràs de 250 ml agitat magnèticament, un refrigerant recte de 10 cm i un tub absorbidor amb 10 ml de dissolució de complexació òptima, utilitzant un cabal de refrigeració per sota de 150 ml/minut i volums de destil.lació per sota de 100 ml.

PROCESSOS DE LIXIVIACIÓ

- 10- El mètode CE optimitzat s'ha aplicat al seguiment de ciano-complexos metàl.lics en mostres de dissolucions de lixiviats obtingudes a partir de minerals aurífers operant en les condicions del procés de lixiviació real i ha permès la identificació i determinació dels cianurs de Cu(I), de Ni(II), de Fe(II), de Ag(I), de Au(I) i dels ions HS⁻ i SCN⁻.
- 11- En el cas dels lixiviats de minerals aurífers s'han aconseguit LOD de metalls en el rang de les ppb (6-205) en matrius representatives del procés de lixiviació i de corrents residuals.

- 12- El mètode optimitzat també s'ha aplicat al seguiment de ciano-complexos metàl·lics en dissolucions de lixiviació obtingudes a partir de convertidors verges i usats extrets d'automòbils operant en les condicions del procés de lixiviació real i ha permès identificar i determinar els cianurs de Cu(I), de Ni(II), de Fe(II), de Pt(II) i de Pd(II) i l'ió NO_3^- (producte d'oxidació).
- 13- En el cas de lixiviatos de catalitzadors s'han aconseguit LOD de metalls en el rang de les ppb (10-285 ppb) en matrius representatives del procés de lixiviació i de corrents residuals.
- 14- L'estudi cinètic de l'adsorció dels ciano-complexos d'un lixiviat real de convertidors sobre carbó actiu ha mostrat que els cianurs de Pt(II), Pd(II) i Ni(II) s'hi adsorbeixen selectivament respecte els cianurs de Cu(I) i Fe(II).
- 15- Els estudis experimentals de degradació de dissolucions de CN^- a 140°C mostren que al cap d'una hora solament queda un 7-8 % del CN^- inicial, que un 32% s'oxida a CO_3^{2-} i que s'obtenen NH_3 i NO_3^- com a productes de degradació.

COMPOSICIÓ DE BANYS D'ELECTRODEPOSICIÓ

- 16- S'han desenvolupat dos mètodes de derivatització dels cianurs febles a $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, un per barreja directa de les mostres amb una dissolució de Ni(II)- NH_3 i un altre mitjançant una destil·lació àcida seguida de complexació amb la mateixa dissolució.
- 17- S'ha demostrat que en aplicar el mètode de mescla directa a patrons que contenen entre 0.5 i 5 ppm de CN^- , sol o en presència de Zn(II) i Cd(II), la complexació a $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ és total. D'altra banda, la complexació és parcial en el cas del cianur de Cu(I) i no té efecte i interfereix en el cas dels cianurs de Fe(II), Fe(III) i SCN^- .

- 18- L'aplicació del mètode de mescla directa a mostres reals de banys electrolítics ha donat conversions a $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ del 94% en el bany de zinc, del 76% en el bany de coure, del 90% en el bany de llautó i del 0% en el bany d'or, prenent com a referència la destil.lació estàndard amb valoració.
- 19- S'ha demostrat que en aplicar el mètode de la destil.lació àcida seguida de complexació a patrons entre 50 i 1200 ppb de CN^- sol o en presència de $\text{Zn}(\text{II})$ i $\text{Cd}(\text{II})$, la complexació a $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ és total, mentre que és parcial en el cas del cianur de $\text{Cu}(\text{I})$.
- 20- L'aplicació del mètode de la destil.lació àcida seguida d'una complexació a mostres reals de banys electrolítics prenent com a referència la destil.lació estàndard amb valoració ha donat recuperacions properes al 100 % en tots els banys, excepte en el d'or on no hi ha complexació, mostrant que el mètode es efectiu per banys amb metalls com $\text{Cu}(\text{I})$ i el $\text{Fe}(\text{II})$.
- 21- L'oxidació dels banys amb ClO^- seguida de destil.lació estàndard amb valoració ha permès determinar el cianur no oxidable, mostrant que tot el cianur és oxidable en els banys de coure, llautó i zinc, mentre que en el bany d'or hi ha un 85-95% de cianur no oxidable. Els resultats obtinguts per CE en aplicar la destil.lació i complexació dels mateixos banys oxidats ha donat resultats similars amb un aproximadament un 1 % de cianur no oxidable en els banys de coure, llautó i zinc i prop del 100 % pel bany d'or.

PROCESSOS D'OXIDACIÓ

- 22- S'ha desenvolupat un mètode CE amb detecció per fluorescència indirecta utilitzant un prototipus de detector basat en làsser per tal de determinar CN^- i alguns dels compostos relacionats amb la seva oxidació (CNO^- , SCN^- , NO_3^-) que, per la poca absortivitat que presenten no es poden detectar de forma directa. El mètode evita les interferències Cl^- , SO_4^{2-} ,

CO_3^{2-} , HCO_3^- i ClO^- i permet la detecció de CN^- en menys de 4 minuts i la detecció dels compostos relacionats en menys de 8 minuts amb temps de detecció precisos (RSD=1%).

23- Els LOD del CN^- ($5 \cdot 10^{-6}$ M amb DR=90) són propers als valors teòrics esperats ($\text{TR}_{\text{CN}^-}=0.44$) mentre que els LOD dels anions relacionats amb l'oxidació cobreixen l'interval 10^{-5} - $2 \cdot 10^{-6}$ M.

24- L'aplicació del mètode desenvolupat a l'anàlisi d'una barreja sintètica de CN^- i SCN^- oxidada amb ClO^- en medi alcalí ha permès la identificació del ió CNO^- com a producte d'oxidació.

ESPECIACIÓ

Estudis sobre especiació teòrica realitzats amb els programes PREDOM i SED ens indiquen les espècies predominants en un determinat medi en funció de les condicions d'acidesa (pH), el potencial redox (pe) i concentració dels metalls en mostres reals.

25- Les espècies obtingudes en la lixiviació han de ser $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ i $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ que, excepte en el cas de cianur de Cu(I) en que es va partir de $\text{CuCN}_{(s)}$ en excés de l'ió CN^- , coincideixen amb els patrons utilitzats per la identificació. Aquest fet implica que l'anàlisi CE presenta com a avantatge respecte altres mètodes el poder determinar el tipus de ciano-complexe de metall que es troba a la dissolució.

26- Per als ciano-complexos de Pt, Pd i Rh a 25°C i a 140°C, una extrapolació basada en un model isocoulòmbic dóna com a espècies predominants el $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Pd}(\text{CN})_5^{3-}$ (condicions de procés a temperatura ambient) i $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ (resta de condicions d'anàlisi i procés) que coincideixen igualment amb els patrons utilitzats per la identificació. En el cas del Rh no

es disposa suficient informació termodinàmica com per determinar la seva especiació.

- 27- Per als compostos derivats de l'oxidació del CN^- a 25°C i a 140°C , una extrapolació basada en un model isoentàlpic dóna com a espècies predominants CO_3^{2-} , N_2 i NH_3 a 25°C i les mateixes espècies i NO_3^- a 140°C , resultats concordants amb les espècies d'oxidació trobades.
- 28- Per als ciano-complexos de Zn i Cd les espècies predominants són $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ i $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$. L'estudi d'equilibri de la complexació del CN^- amb la dissolució de $\text{Ni}(\text{II})\text{-NH}_3$ utilitzada indica que una complexació teòrica quasi total del CN^- a $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ és possible en l'interval de concentracions provat.

COMPARACIÓ DE TÈCNiques ANALÍTIQUES

- 29- Els resultats analítics de l'anàlisi de llixiviats s'han comparat experimentalment amb els obtinguts per AAS i ICP-AES per tal de validar el mètode CE i s'ha trobat que les concentracions eren similars, si bé la precisió i la sensibilitat del mètode CE era inferior a la dels anteriors mètodes citats i l'exactitud (prenent com a referència el valor d'ICP) semblant a la de l'AAS.
- 30- L'anàlisi de metalls en mostres reals de banys electrolítics per CE mostra la presència de cianur de $\text{Cu}(\text{I})$ en banys de coure i llautó, cianur de $\text{Fe}(\text{II})$ en banys de zinc i cianur de $\text{Au}(\text{I})$ en banys d'or. L'anàlisi per espectrofotometria UV amb calibració multivariant i ICP mostra els mateixos cianurs metàl·lics i la tècnica ICP dóna concentracions importants de Zn en els banys de zinc i llautó i de S en tots els banys.
- 31- L'anàlisi del cianur total en mostres reals de banys electrolítics s'ha dut a terme utilitzant un mètode estàndard (destil·lació durant 1.5 hores seguida de valoració) i els resultats obtinguts s'han comparat amb els dels dos

mètodes de derivatització desenvolupats seguint l'anàlisi per CE. Per als banys de zinc, coure i llautó el mètode de la mescla directa amb Ni(II)-NH₃ ha donat percentatges elevats (75-95 %) mentre que el mètode de destil·lació àcida seguida de complexació ha donat pràcticament els mateixos resultats que l'estàndard. D'altra banda, cap dels dos mètodes desenvolupats ha donat cap tipus de recuperació pel bany d'or.

- 32- La determinació de cianur no oxidable en mostres reals de banys electrolítics s'ha dut a terme utilitzant un mètode estàndard i el mètode de destil·lació àcida seguida de complexació i anàlisi per CE desenvolupat. Els resultats obtinguts amb els dos mètodes han estat similars i indiquen que en els banys de zinc, coure i llautó pràcticament tot el cianur és oxidable mentre que en el bany d'or entre el 85 i el 100 % del cianur és no oxidable.