

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

INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS

INTRODUCCIÓ

El gran augment de l'activitat industrial de finals del segle XX ha comportat un creixement important de la manipulació i generació de productes i residus químics d'elevada toxicitat. Aquest fet implica que el risc de descàrregues incontrolades i de gestions inadequades de contaminants sigui cada cop més freqüent i afecti de manera greu el Medi Ambient i la salut humana.

La preocupació per la contaminació cada cop té més ressò social i es reflecteix a nivell legislatiu en normatives dedicades al control, tractament, eliminació i emmagatzematge de contaminants. D'entre totes aquestes regulacions destaquen les que s'ocupen dels contaminants presents en efluents líquids industrials per estar indirectament lligades a la qualitat de les aigües de consum i, per tant, a la Salut Pública.

Entre els contaminants d'aigües més coneguts per la seva elevada toxicitat destaquen els cianurs. Una concentració de 0.05 ppm de NaCN en aigües de riu durant 5 dies ja resulta mortal per determinades espècies de truites, i una dosi per ingestió a la ratlla de 2-3 mg de NaCN/Kg és letal per l'home (SAX 89).

La presència de cianurs a les aigües és un problema medioambiental que amenaça els sistemes aquàtics de molts països. La generació de cianurs en grans quantitats és, evidentment, un problema industrial que actualment té dos focus d'emissió importants.

Als països desenvolupats, els cianurs provenen preferentment de les indústries de recobriments electrolítics d'acers (cianurs de Cu, Zn, Cd), de la lixiviació de minerals aurífers (cianurs d' Au i Ag), de la producció d'acrilonitril, del tractament tèrmic dels acers i, actualment, de la lixiviació de convertidors gastats d'automòbils (cianurs de Pt, Pd i Rh).

Als països amb menor grau de desenvolupament que tenen reserves importants de minerals d'or, la situació és una mica més complexa. Es sap que, mentre que d'una banda s'apliquen les tecnologies més avançades en el tractament d'aquest tipus de mineral, d'altra banda hi ha un nombre incontable de petites indústries, locals i individuals, en les que els tractaments mitjançant cianur es fan de manera incontrolada de forma que, tant els líquids processats

com les cues obtingudes són abocats indiscriminadament als rierols i torrents més propers.

És evident que aquest aport continu de cianur lliure i compostos cianurats a molts afluents dels rius propers és una gran via de difusió que provoca problemes en les preses d'aigua destinada a potabilització de moltes ciutats de l'Amazònia i dels Països Andins. Si a tot això s'afegeix l'escassa viabilitat tecnològica en el tractament d'aquest tipus de problemes, hom pot arribar a imaginar la importància del control de tots aquests tipus de processos.

Els cianurs es comporten de manera complexa en el Medi Ambient i poden donar lloc a múltiples espècies, algunes d'elles molt tòxiques, abans d'arribar al procés de depuració, tal i com mostra la figura 1 (MAH 92).

Des d'una visió general, els cianurs poden estar en l'aigua inicialment com a CN^- , però aquest anió s'hidrolitza en medi aquós per formar àcid cianhídric, $\text{HCN}_{(\text{aq})}$, i cianur d'hidrogen, $\text{HCN}_{(\text{g})}$, que són les espècies dels cianurs responsables, juntament amb l'anió CN^- , de la seva alta toxicitat. Algunes combustions imcompletes provinents de motors, incineradores i processos de gasificació del carbó també aporten gasos cianhídrics a la biosfera que es poden incorporar a les aigües en forma d' $\text{HCN}_{(\text{aq})}$.

L'anió CN^- també pot reaccionar amb molts dels cations de metalls de transició (M, M') presents a les aigües i formar ciano-complexos metàl·lics (SHA 76) de diferent estabilitat. Aquests complexos es poden generar a les aigües o hi poden ser abocats directament, però no garanteixen l'eliminació del CN^- ja que aquest ió es pot tornar a alliberar a mig i llarg termini, ja sigui de manera directa o després d'hidròlisis provocades pels raigs UV. Així doncs, la toxicitat de cada ciano-complexe, en principi, serà proporcional a la seva permanència, estabilitat i capacitat d'alliberar anions CN^- .

Altres espècies relacionades amb el CN^- , estables i poc tòxiques, són l'anió SCN^- , que pot aparèixer en les aigües tant per abocaments d'indústries en les que es lixivii piritas amb cianurs alcalins com per reacció dels CN^- amb l'anió HS^- , i alguns compostos orgànics que contenen el grup CN (polímers acrílics, etc).

Donat el seu caracter lleugerament reductor, l'ió CN^- es pot eliminar mitjançant l'oxidació en varies etapes.

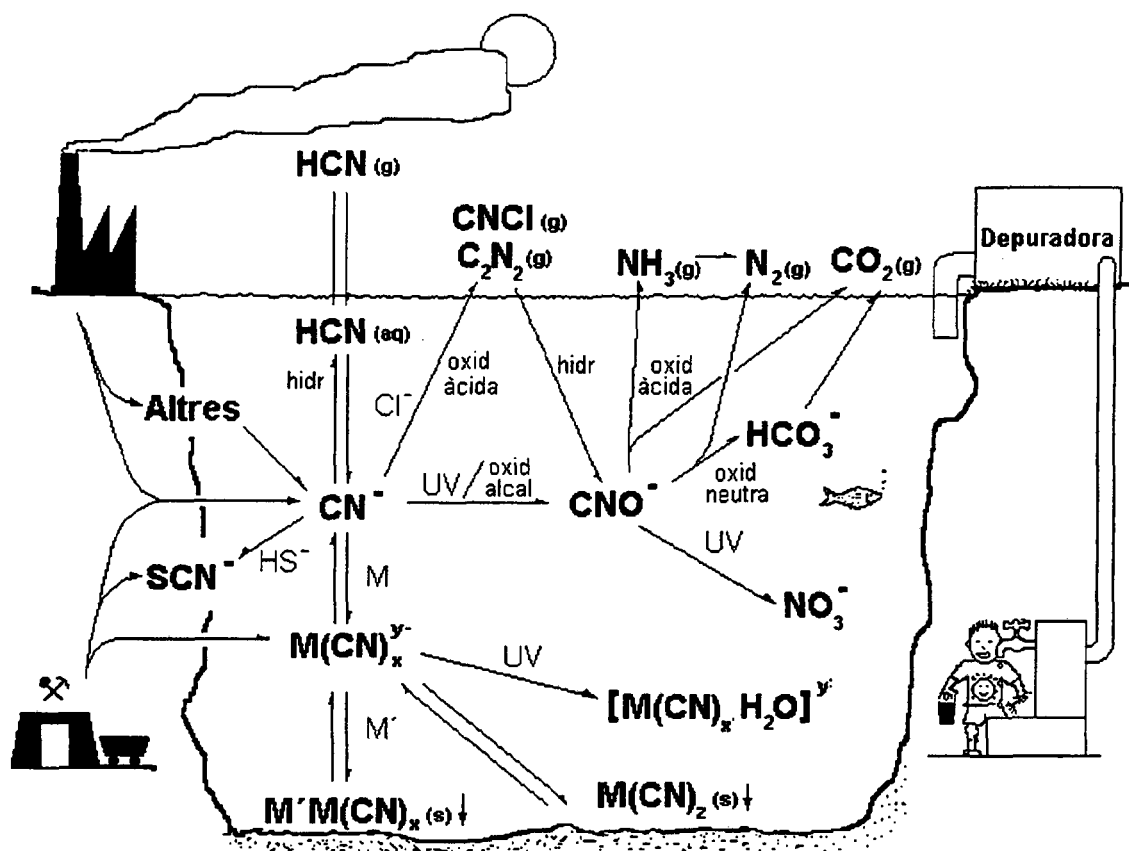


Figura 1. Esquema del comportament químic del cianur en el Medi Ambient.

Si la primera etapa d'aquesta oxidació es realitza en medi alcalí mitjançant raigs UV o agents químics es pot evitar la formació de productes extremadament tòxics com el cianògen, $\text{C}_2\text{N}_2(\text{g})$, i el clorur de cianògen, $\text{CNCl}(\text{g})$, propis d'oxidacions àcides, i obtenir cianat, CNO^- , amb una toxicitat mil cops menor que el CN^- . L'aplicació de posteriors etapes d'oxidació donaria lloc a espècies inòqües (N_2 , HCO_3^- , CO_2) que s'incorporarien a la biosfera sense cap problema ulterior.

Malgrat l'existència d'aquesta diversitat de formes en què es poden trobar els cianurs, habitualment se'n fa una classificació ben senzilla que distingeix entre el cianur lliure, que és la part dels cianurs formada per l'ió CN^- i per l' HCN(aq) , i el cianur total, definit com el cianur present sota totes les formes possibles (lligada i lliure). La possibilitat d'alliberar el grup CN^- feblement lligat per part d'alguns complexos cianurats fa que, en alguns casos, la distinció entre cianur lliure i lligat no resulti fàcil.

Un punt important a considerar són els límits de tolerància dels cianurs en el medi. Els límits superiors de concentració dels cianurs tolerats en aigües de consum oscil·len entre 0.01 i 0.05 ppm de cianur total (BOE 88). Donat que en molts processos s'utilitzen cianurs en dissolució amb una concentració entre uns 10^5 i 10^6 cops per sobre d'aquests límits, és evident que s'han de reduir aquestes elevades concentracions.

Tot i que els esmenats processos d'oxidació natural dels cianurs mitjançant agents atmosfèrics són possibles termodinàmicament, no són suficientment ràpids ni fiables per tal d'assegurar una eliminació suficient d'aquests contaminants.

Aquest fet implica que s'hagi d'utilitzar l'oxidació amb ClO^- , Cl_2 o els seus òxids en medi alcalí (WEF 91), l'ozó (GUB 85), la radiació UV (PER 89) o la descomposició electrolítica (YIS 94) com a processos industrials per tractar els cianurs abans d'abocar-los al Medi Ambient.

Aquests mètodes de tractament eliminen de forma efectiva el cianur lliure i gran part dels cianurs lligats, però tot i així encara resten algunes espècies de cianurs no oxidats (principalment ciano-complexos metàl·lics) en funció del mètode, tipus de residu i temps de tractament. És per això que serà necessari determinar el cianur que no ha estat possible eliminar mitjançant el procés d'oxidació utilitzat, que serà el perillós de cara al Medi Ambient.

Les exigències reglamentàries actuals permeten l'abocament d'efluents cianurats per sota de 0.5-1 ppm de cianur total (BOE 86), per tant la sensibilitat analítica que es requereix en aquesta etapa és entre 1 i 2 ordres de magnitud menor respecte a la del control d'aigües destinades al consum.

A la figura 2 es consideren, de forma general, les diferents operacions que poden ser necessàries per analitzar les diferents espècies dels cianurs d'una mostra aquosa.

Els mètodes estàndard d'anàlisi de cianurs permeten determinar el cianur total en mostres líquides i consisteixen en la destil·lació àcida de la mostra per descomposar els cianurs a $\text{HCN}_{(g)}$, que es recull sobre NaOH i es determina posteriorment com anió CN^- de manera directa utilitzant mètodes espectrofotomètrics (amb un límit de detecció, LOD, per sota de 20 ppb), potenciomètrics amb elèctrodes selectius (LOD per sota de 50 ppb) o mètodes basats en valoracions volumètriques (LOD per sota de 1 ppm) (AAW 92). Aplicant el mateix procediment analític a la mostra oxidada amb ClO^- és

possible determinar, per diferència amb el cianur total de la mostra inicial destil·lada, el cianur que és eliminable per cloració alcalina.

Aquests mètodes analítics no es poden aplicar directament sobre la mostra sense destil·lar donat que responen al cianur lliure i al feblement lligat, donant resultats que no són comparables ni exactes degut als fonaments de detecció dels mètodes i a les interferències, principalment metalls, presents a la matriu de la mostra (FIG 88). Per tot això, aquests mètodes no són útils en el control analític ràpid de les dissolucions de processos o de residus.

Tot i que els mètodes estàndard aplicats a la determinació de cianurs són precisos, exactes i tenen bons límits de detecció, quan alguns ciano-complexos metàl·lics (Fe(III), Co(III), Hg(I)) i altres espècies tan comunes com CO_3^{2-} , HCO_3^- i NO_3^- estan presents en la mostra, actuen com a interferències i es necessiten pretractaments per la seva separació i temps superiors en la destil·lació àcida, la qual cosa fa que augmenti de forma considerable la lentitud del procediment analític.

D'altra banda, aquests mètodes no permeten determinar el cianur lliure en les mostres donat que el mètode quantifica el cianur total. El SCN^- i el CNO^- tampoc es poden determinar mitjançant el mateix mètode estàndard ni en la mostra inicial ni en la oxidada.

El desenvolupament de mètodes d'anàlisi de cianurs alternatius als estàndard parteix de considerar altres operacions, també mostrades a la figura 2, que permetin caracteritzar i quantificar la presència de cianur lliure i en forma de complexe.

Les tècniques d'anàlisi clàssiques permeten detectar l'anió CN^- en mostres sense tractar utilitzant mètodes electroquímics (potenciometria, conductimetria, voltamperometria) o valoracions volumètriques.

Quan aquestes tècniques d'anàlisi s'apliquen sobre una mostra amb cianurs complexats de diferent estabilitat, les mesures analítiques seran diferents segons els tipus de complexos, la presència d'interferències i els fonaments de la detecció, tal i com succeeix en les tècniques analítiques dels mètodes estàndard (FIG 88), per tant les mesures directes solament seran fiables quan a la mostra hi hagi cianurs en forma de CN^- i sense interferències, cas poc freqüent.

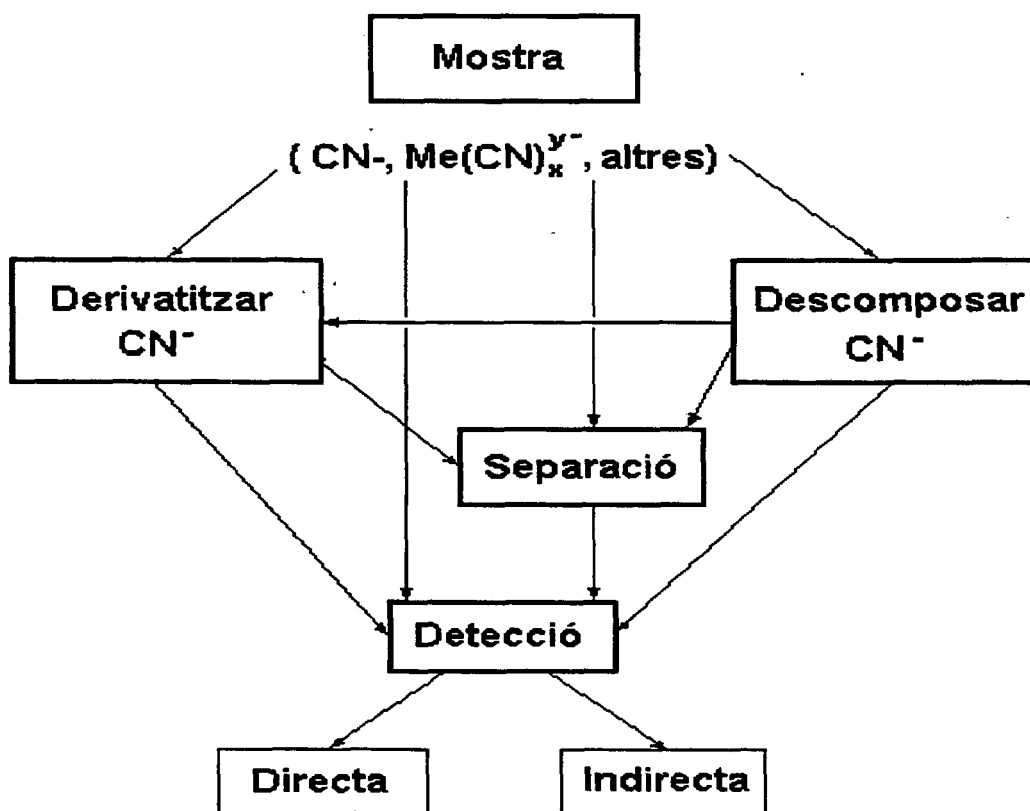


Figura 2. Operacions alternatives per les anàlisis de cianurs.

Davant d'aquesta situació, una alternativa és la descomposició prèvia de tots els cianurs a CN^- per determinar el cianur total.

La descomposició total de la mostra es pot dur a terme per destil·lació àcida (discontínua o contínua en capa prima) i per tractament amb raigs ultraviolats (AST 91) (continu o discontinu), que es pot combinar o no amb la destil·lació. La descomposició mitjançant l'acidificació a temperatura ambient combinada amb la diàlisi en continu també s'utilitza, però solament és capaç de descomposar alguns ciano-complexos febles. Si qualsevol d'aquests mètodes es vol utilitzar per assegurar una descomposició total de tots els ciano-complexos, el procés serà lent i farà augmentar de forma considerable el temps d'anàlisi.

Si la tècnica analítica emprada, tant sobre la mostra no tractada com sobre la descomposada, no és capaç de detectar de forma directa l'anió CN^- , es pot plantejar la possibilitat de derivatitzar-lo a altres compostos més sensitius (DEE 78), o bé d'utilitzar la detecció indirecta (YEU 89).

Si es selecciona treballar amb mètodes de derivatització, s'ha d'alliberar l'anió CN^- dels cianurs i fer-lo reaccionar cap a compostos més detectables.

A grans trets es poden dividir els compostos formats pels mètodes de derivatització en orgànics i inorgànics (DEE 78). De forma general, els compostos orgànics formats poden respondre a mètodes òptics moleculars com l'espectrofotometria UV-visible, l'espectrofluorimetria o la quimioluminiscència, mentre que els compostos inorgànics (normalment, ciano-complexos metàl·lics) també responen l'espectrofotometria UV-visible i a mètodes òptics atòmics com l'AAS i ICP (MCK 93)(MKC 91) (MKR 89).

La formació de complexos orgànics generalment és de cinètica més lenta, complexa i inestable que la dels inorgànics, però la seva detectabilitat és, generalment, major. Si es decideix treballar utilitzant ciano-complexos metàl·lics d'elevada estabilitat (Ni(II), Ag(I)) com a compostos derivatitzats, el metall afegit a la mostra pot ser capaç de complexar selectivament, a més del cianur lliure, l'anió CN^- dels ciano-complexos metàl·lics febles de manera que es podria evitar la utilització dels processos de descomposició dels cianurs a HCN o CN^- , que consumeixen un important temps d'anàlisi.

Els inconvenients generals dels mètodes de derivatització són deguts als possibles temps elevats de reacció per tal que la recuperació sigui completa (més notables quan s'operi amb concentracions baixes de CN^-) i al fet de no poder conèixer amb tota exactitud l'especiació inicial de la mostra.

Una segona opció és la utilització de mètodes de detecció indirectes, que eviten els problemes propis de la derivatització i que han demostrat ser una bona elecció donades la seva versatilitat i detecció universal (YEU 89) (YEK 91).

L'aplicació de les alternatives fins aquí esmentades (detecció directa, indirecta, descomposició i derivatització) ha permès desenvolupar nombrosos mètodes capaços de mesurar amb exactitud i bons límits de detecció els cianurs presents en una mostra, la qual cosa ha portat a la modificació dels mètodes estàndard que actualment permeten, mitjançant concentracions prèvies de la mostra i derivatitzacions adequades, baixar els LOD entre 1 i 2 ordres de magnitud, però que no resolen totalment les interferències dels mètodes clàssics, i afegeixen temps extra al que es necessita per la destil·lació discontinua o la irradiació UV (MCK 93)(MKC 91) (MKR 89).

Per tal de poder realitzar anàlisis més ràpides s'ha intentat desenvolupar nombrosos mètodes continus automatitzables que utilitzen la destil·lació i la irradiació contínues amb raigs UV, i la detecció dels mètodes clàssics. Alguns d'ells han passat a ser nous mètodes normalitzats que permeten anàlisis de cianurs amb LOD de 0.5 ppb però continuen consumint un temps important en l'anàlisi (KEL 89).

Una variant coneguda d'aquests mètodes en continu són les anàlisis per injecció en flux (FIA) que utilitzen la diàlisi per analitzar el cianur total (LOD 6-70 ppb) amb un temps d'anàlisi petit. Els temps curts de contacte dels mètodes FIA, però, no són suficients per alliberar l'anió CN^- de totes les espècies de cianurs (ACF 91) i els seus LOD són similars o inferiors als dels mètodes de detecció en discontinu.

Els mètodes esmentats fins ara només permeten analitzar el cianur lliure i el total, i encara que els LOD són acceptables els temps d'anàlisi són excessivament llargs.

Per tant, seria convenient el desenvolupament de noves tècniques analítiques que, a més de detectar el cianur total en concentracions menors que les regulades per la llei, fossin suficientment ràpides en el temps total d'anàlisi i poguessin determinar individualment i de manera exacta les diferents espècies dels cianurs. La utilització d'aquestes tècniques analítiques facilitaria la monitorització dels cianurs en el processos industrials (cinètiques de lixiviació, composició de banys, residus) i en el Medi Ambient.

Una manera ràpida d'analitzar simultàniament i individual cada espècie del cianur i d'evitar les interferències, és la utilització de mètodes de separació d'alta eficàcia. Aquestes tècniques permeten tenir una idea més completa de la quantitat total de cianur a la mostra i, a més, conèixer la seva especiació química, que pot ser força útil quan es vulguin analitzar metalls.

D'entre els mètodes resolutius, la cromatografia de gasos d'alta eficàcia (HPGC) solament es pot utilitzar per analitzar cianur lliure derivatitzat, de la mateixa manera que els mètodes clàssics. Tot i que els LOD d'aquests mètodes són bons (0.3-100 ppb) (MKC 91) no eliminen el problema derivat de la llarga destil·lació que es requereix per alliberar tot l'anió CN^- dels cianurs de la mostra.

Els mètodes basats en la cromatografia líquida d'alta eficàcia (HPLC) són bons en temps d'anàlisi, selectivitat i permeten analitzar certes mostres sense

pretactaments. Diferents modalitats permeten detectar de 20 a 500 ppb de ciano-complexos metàl·lics (HAR 88)(POH 88) i de 10 a 50 ppb de cianur en forma d'ió CN^- (POH 84) o oxidat a CNO^- (SIL 85). Alguns mètodes que combinen sistemes de derivatització i HPLC, permeten detectar fins a 0.1 ppb de cianurs (SHJ 90).

Com a nova alternativa, s'ha proposat l'electroforesi capil·lar d'alta eficàcia (HPCE) que obre la possibilitat de reduir encara més el temps d'anàlisi i de separar més nítidament el compostos de la mostra amb LOD raonables en comparació amb la HPLC. Mitjançant aquesta tècnica s'han analitzat ciano-complexos metàl·lics en menys de 5 minuts (AFM 93)(AHZ 89)(BUH 94), en alguns casos amb límits de detecció similars als mètodes basats en HPLC (BST 93).

L'electroforesi capil·lar és una tècnica electroquímica que permet separar espècies en dissolució utilitzant camps elèctrics elevats a l'interior de tubs capil·lars.

La primera electroforesi es remunta als anys trenta amb els experiments de separació de proteïnes en tubs en U fets per Tiselius (TIS 30). Aquest tipus d'electroforesi de frontera mòbil es va anar extenent fins els anys cinquanta, quan es van començar a utilitzar suports (paper, gel, etc) que estabilitzaven el medi millor que quan s'operava solament amb la dissolució lliure i que permetien la separació de les espècies en zones. Tot i així, l'electroforesi en dissolució lliure (FZE) també es va continuar utilitzant exitosament en anys posteriors (HJE 58).

Als anys seixanta es va desenvolupar l'electroforesi sobre gel i es va anar modificant la geometria dels aparells cap a la utilització de canals i columnes que finalment van evolucionar cap a la microelectroforesi, que utilitzava capil·lars de 0.2 a 0.5 mm de diàmetre intern (GRO 65)(NEU 68). L'anàlisi quantitativa en aquests mètodes es basava en l'extracció, tinció i quantificació dels composts i, per tant, era lenta, laboriosa, limitava el tamany de la columna i, conseqüentment, la detecció de petites quantitats de compost i l'ús de voltatges elevats, que escalfaven i dispersaven excessivament les zones.

La posterior evolució de l'electroforesi cap a l'electroforesi capil·lar va ser possible gràcies als avenços d'altres tècniques afins com la cromatografia líquida i la cromatografia de gasos.

Des dels anys quaranta fins a la primera meitat dels seixanta, la cromatografia de gasos havia passat dels fonaments teòrics a convertir-se en una tècnica d'alta eficàcia (HPGC) que ja es comercialitzava i que utilitzava exitosament equips miniaturitzats amb configuracions de detectors "on-column" i columnes capil.lars (WIL 87).

A finals dels seixanta ja s'havien establert els fonaments del que seria la HPLC, i a la primera meitat dels anys setanta es va desenvolupar la seva instrumentació, que incorporava detectors UV-visible (ARR 70), de fluorescència i de conductivitat (VBM 72).

En els anys setanta també es va desenvolupar la isotacoforesi (EVH 70), tècnica que utilitzava la instrumentació de l'electroforesi i de la HPLC i que podia operar amb dissolucions lliures en capil.lars de diàmetres interns inferiors a 1 mm.

La utilització conjunta a finals dels setanta de tota aquesta instrumentació i de fonaments teòrics força coneguts, entre els que destaquen el de l'efecte electroosmòtic, va fer possible desenvolupar a Mikkers i els seus col.laboradors (MEV 79) l'electroforesi capil.lar lliure en tubs de tefló de 0.2 mm de diàmetre i a Jorgenson i Lukacs (JOL 81), dos anys més tard, el que es considera la primera electroforesi capil.lar d'alta eficàcia (HPCE), amb capil.lars de diàmetre inferior a 0.1 mm, voltatges de fins a 30 KV i eficàcies de centenars de milers de plats.

A partir d'aquestes experiències, a mitjans dels vuitanta es va desenvolupar l'electroforesi capil.lar sobre gel (CGE) (HJE 83) i la cromatografia micel.lar electrocinètica (MECC) (TOI 84) amb fonaments de separació diferents als de l'electroforesi capil.lar en zones (CZE), la qual té lloc en una dissolució lliure i és el mode més comú d'electroforesi capil.lar.

Gràcies al coneixement dels principis de la tècnica, la comercialització de columnes del tipus de les de HPGC i dels sistemes de detecció de la HPLC, la instrumentació de l'electroforesi capil.lar va ser comercial a finals dels vuitanta i va fer augmentar notablement les aplicacions i l'estudi general d'aquesta tècnica.

Actualment ja s'han publicat alguns llibres (JAB 93)(LI 93) i nombroses revisions (KUH 90)(KUM 92)(MOK 94) sobre HPCE i aquesta tècnica analítica segueix evolucionant, tot i que ja es considera consolidada en els seus

fonaments i gaudint cada cop de més acceptació, principalment en el camp bioquímic.

Paral·lelament al desenvolupament en camps d'interès biològic, l'electroforesi capil·lar s'ha utilitzat en aplicacions medio-ambientals i en l'anàlisi de dissolucions de processos i operacions industrials tals com, per exemple, l'estudi de plaguicides i dels seus productes de degradació (AFM 93b), de cromats (MAA 94), i de complexos metàl·lics amb EDTA (BMS 95) i amb cianurs (AFM 93)(AHZ 89).

Dins d'aquest contexte, es va pensar immediatament en l'aplicació d'aquesta nova tècnica instrumental a l'estudi del comportament de líquids procedents de l'activitat industrial que contenen espècies metàl·liques i anions inorgànics.

S'intentava abordar fonamentalment dos problemes d'interès. Primer, detectar i quantificar espècies químiques contaminants i separar aquelles de caràcter semblant, com són els cianurs metàl·lics. Paral·lelament, es pretenia indagar en els processos de lixiviació de mostres sòlides, així com estudiar més a fons el comportament de les espècies cianurades en certs processos industrials i el seu destí un cop han finalitzat diferents tipus de tractament.

Des d'aquestes idees preliminars va sorgir el plantejament i desenvolupament de la present tesi, que consisteix fonamentalment en estudiar la viabilitat de l'electroforesi capil·lar com a tècnica instrumental i la seva aplicació a la quantificació i separació d'espècies cianurades, així com la seva capacitat per aportar informació que permeti aprofundir en el coneixement del comportament d'aquestes espècies i del seu destí final.

Com a material d'estudi es van seleccionar els següents sistemes:

- i) Lixiviació de minerals d'or.
- ii) Dissolucions de procés en indústries de recobriments electrolítics.
- iii) Lixiviació intensiva en autoclau de convertidors d'automòbil.

Des del punt de vista de la preparació i presentació d'aquesta memòria s'ha cregut oportú dividirla en tres parts diferents.

En la **primera part** s'ha realitzat un estudi detallat de la tècnica de CZE amb les seves característiques, abast i limitacions i posteriorment s'ha acordat

la metodologia a seguir en les aplicacions als diferents problemes que es recullen en la resta de la memòria. En el primer capítol s'estudien els fonaments teòrics de separació i detecció de la tècnica i la seva instrumentació

És evident que per abordar l'estudi del funcionament i la viabilitat d'una tècnica instrumental nova cal realitzar una experimentació detallada, que es recull en el segon i tercer capítols. Així, a partir dels fonaments de la CZE, en el capítol 2 s'il·lustren les característiques principals de la tècnica i els factors que influeixen sobre les mobilitats (tampons, tensoactius, efecte Joule), els senyals analítics (longitud d'ona, efecte "stacking" (AGM 93)) i l'operativitat de la instrumentació.

Aquests factors estan relacionats directament amb els principals paràmetres d'anàlisi, definits i delimitats en el primer capítol, que són els que mesuren en últim terme la qualitat de la separació i detecció dels cianurs.

La metodologia que s'ha establert per millorar les anàlisis està recollida en el tercer capítol i es recolza sobre dissenys experimentals senzills aplicats a l'optimització dels paràmetres d'anàlisi (MVD 88) que permetran conèixer quines són les variables instrumentals que s'han d'aplicar per optimitzar la relació senyal/soroll, la resolució i l'eficàcia en les anàlisis de cianurs.

La **segona part** d'aquesta memòria, que abarca els capítols 4 i 5, està dedicada preferentment a l'aplicació de l'electroforesi capil·lar a l'estudi dels processos de lixiviació amb dissolucions de cianur de sodi dels metalls preciosos i estratègics presents en els minerals aurífers (Au, Ag) i en convertidors d'automòbils (Pt, Pd, Rh).

Aquest treball està plantejat com una aproximació vers l'aport d'informació experimental que contribueixi al millor coneixement d'alguns problemes d'interès en la química industrial dins del camp de la caracterització i l'anàlisi de cianurs.

Així, en el capítol 4 es tracten de forma detallada els aspectes cinètics i termodinàmics més interessants en els processos de lixiviació de minerals que contenen or que, tot i que són processos coneguts (HAB 87), actualment encara suposen una problemàtica medio-ambiental que ha de ser controlada.

La idea principal era seguir l'evolució de l'espècie $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ durant el procés de lixiviació i estudiar la vida d'aquells metalls i no-metalls que formen una part important en la composició dels minerals i que dificulten els processos

de cianuració i baixen el rendiment extractiu. Aquests elements, anomenats cianicides, són principalment espècies derivades del sofre i metalls (Fe, Cu, Ni), que consumeixen una part important del cianur emprat en el procés generant espècies químiques inesperades en les zones de descàrrega.

En el capítol 5 s'aborda l'estudi de la lixiviació de convertidors d'automòbils. Com en casos anteriors es desenvolupen estudis de caràcter experimental on es segueix un procés industrial prèviament establert.

Donat el gran valor afegit dels metalls dels convertidors s'han desenvolupat diversos processos industrials hidrometal·lúrgics i pirometal·lúrgics per tal de recuperar-los un cop s'ha acabat la vida del convertidor. Entre aquestes alternatives, últimament s'han desenvolupat mètodes basats en la lixiviació intensiva amb NaCN a pressió i temperatures elevades (KAW 92).

Seguint aquesta darrera alternativa, s'han optimitzat els processos de lixiviació de convertidors que contenen Pt, Pd i Rh utilitzant un autoclau i s'ha seguit l'evolució dels ciano-complexos i de les espècies relacionades amb la degradació de l'anió CN^- que s'han generat.

D'altra banda, les condicions de lixiviació i les característiques de la mostra ens han portat a estudiar els processos de recuperació selectiva dels metalls del grup del platí (PGM), donat que és desitjable la seva concentració per aspectes econòmics abans de la fase de refinat. Els aspectes medioambientals igualment fan necessària la recuperació de ciano-complexos de corrents residuals abans de l'abocament.

En aquest sentit s'ha desenvolupat un estudi en "batch" sobre la recuperació de ciano-complexos d'aquesta indústria amb carbó actiu que ens orientarà sobre l'evolució de les espècies cianurades des de la lixiviació fins a l'abocament.

Com a norma general, en aquesta segona part s'han realitzat els màxims esforços per treballar en processos que s'anomenarien "quasi-reals", on s'han utilitzat mostres originals i processos de lixiviació i tractament adaptats a l'escala de laboratori, tot i respectant variables dels processos industrials.

Per això, en el capítol 4 s'han utilitzat minerals provinents de mines del Brasil i sorres de Bolívia, ambdós amb or i argent, i en el capítol 5 s'ha partit de convertidors monolítics verges i usats extrets d'automòbils.

En la fase prèvia a la lixiviació d'aquests sòlids també s'ha dedicat una especial atenció a la caracterització i preparació de les mostres.

Així, a més de reunir les dades suministrades pels proveïdors (anàlisis, normes), s'han realitzat anàlisis mitjançant fluorescència de raigs X i mitjançant microscòpia electrònica dels materials de partida de la lixiviació. Aquestes dades permeten, realitzant la comparació amb les anàlisis de lixiviat, establir quins components són més fàcilment lixiviables.

Com una part prèvia al procés de lixiviació també s'ha realitzat la trituració, mòlta en fase humida i tamisatge (fins el tamany indicat pel procés) per tal d'obtenir un material de partida anàleg al del procés.

Un cop obtinguts els lixiviat d'aquestes mostres reals, s'han abordat els problemes de la separació i detecció de les espècies presents mitjançant electroforesi capil·lar, obtenint finalment un mètode analític que pot ser utilitzat com a eina pel seguiment d'aquest tipus de processos.

Finalment, i com a primer pas cap a la validació dels resultats, les dades analítiques obtingudes mitjançant CE s'han confrontat amb tècniques establertes en l'anàlisi química industrial com AAS i ICP.

S'ha de senyalar l'estudi de les espècies detectades que s'ha realitzat seguint models d'especiació termodinàmica. Aquests models es poden incorporar a programes d'ordinador adequats (PUI 83) que utilitzen informació bibliogràfica (SIM 64) i que permeten anticipar el comportament de les espècies del sistema, tant a nivell d'anàlisi de mostra com a nivell de procés.

La **tercera part** de la memòria està dedicada a l'anàlisi de cianurs en dissolucions i en aigües d'abocament provinents de la indústria de recobriments electrolítics.

Aquesta part del treball s'ha orientat preferentment cap a l'estudi dels diferents aspectes de la determinació i control del cianur lliure, del feblement lligat i del total en mostres complexes de residus líquids amb metalls. També s'ha dedicat un apartat als processos d'oxidació de cianurs per via humida, escollint l'hipoclorit com a espècie oxidant, donat que és un dels mètodes més extesos per tractar les aigües industrials abans d'abocar-les al medi.

Aquesta part de la tesi va sorgir en plantejar el problema del diferent comportament de les diverses formes de cianur presents davant del sistema de detecció emprat.

Fins a l'actualitat, la majoria de detectors comercials utilitzats en CE estan basats en l'absorció UV. Aquests detectors permeten la detecció directa de la major part dels cianurs. Però precisament alguns dels compostos d'interès que són objecte d'estudi en aquesta part de la memòria, com l'ió CN^- , els ciano-complexos de Zn(II) i de Cd(II) (metalls característics de la indústria de recobriments electrolítics) i l'ió CNO^- , relacionat amb l'oxidació dels cianurs no tenen una bona absorptivitat en la regió UV (BRI 57)(BSR 54).

Per tant, per poder analitzar aquests compostos, s'han hagut de plantejar alternatives a la detecció directa per UV i s'han proposat dues opcions diferents, la detecció indirecta i la derivatització, que s'han desenvolupat en els capítols 6 i 7, respectivament.

En el capítol 6 s'ha estudiat la problemàtica de la detecció del cianur lliure i d'espècies relacionades amb la seva oxidació. En aquests cas l'opció escollida ha estat la detecció per fluorescència indirecta que s'ha desenvolupat treballant amb un detector prototipus amb font làsser.

La sistemàtica d'aquest treball ens ha portat a la posada a punt del detector làsser prototipus i a optimitzar els LOD i el temps de detecció del CN^- actuant sobre els paràmetres més rellevants de la detecció indirecta.

Un cop assolits aquests objectius, s'ha aplicat el mètode a la detecció de les espècies CNO^- , SCN^- , NO_3^- i s'ha estudiat la possible interferència dels anions més comuns en aigües naturals i en dissolucions d'oxidació (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- i ClO^-).

Per determinar si el mètode desenvolupat és aplicable a l'estudi de l'oxidació alcalina del cianur, s'ha oxidat una mostra sintètica de CN^- i SCN^- amb ClO^- i s'ha realitzat el seguiment de la mostra tractada.

En el capítol 7 s'ha estudiat la problemàtica dels ciano-complexos presents en mostres reals de processos de recobriments electrolítics.

Com ja s'ha mencionat, alguns d'aquests compostos (cianur lliure i cianurs de Zn(II) , Cd(II)) presenten absorcions molt baixes en la zona de l'UV, la qual cosa dificulta la seva detecció. El fet de que aquests ciano-complexos siguin febles i puguin, per tant, alliberar CN^- fàcilment (BRI 57) ha portat a proposar la derivatització com a tècnica de detecció alternativa.

Aquesta derivatització necessitaria l'alliberament total de l'anió CN^- solament dels cianurs no absorbents, la formació d'un compost detectable per UV, i l'anàlisi d'aquesta nova espècie mitjançant CE, tot en un temps raonable.

El disseny d'un mètode dirigit exclusivament cap a la complexació selectiva d'aquestes espècies no absorbents permetria reduir de forma considerable els temps per analitzar el cianur total pels mètodes estàndard, que es basen en la descomposició total dels ciano-complexos de la mostra.

En aquest capítol s'explora la derivatització selectiva basada en la transformació del cianur lliure i dels ciano-complexos de Zn(II) i Cd(II) a Ni(CN)_4^{2-} utilitzant una dissolució complexant de Ni(II)-NH_3 .

Per tal d'avaluar aquesta derivatització s'han utilitzat dos mètodes: la derivatització per mescla directa del problema amb la dissolució de Ni(II)-NH_3 i la derivatització realitzant una destil·lació àcida parcial de la mostra i recollint el HCN generat sobre la citada dissolució de Ni(II)-NH_3 .

En ambdós casos, un cop optimitzat el mètode, s'ha comprovat el seu funcionament aplicant-lo, primer, a la determinació del cianur lliure i els ciano-complexos de Zn(II) , de Cd(II) i de Cu(I) , comparant les anàlisis per CE amb les del mètode estàndard de valoració.

Finalment, s'ha avaluat l'eficàcia de CE per realitzar el seguiment dels ciano-complexos de Fe(II) , Fe(III) , Co(III) i Ni(II) durant el procés d'oxidació amb hipoclorit en mostres sintètiques.

En aquest capítol no s'ha deixat de banda la intenció d'aplicar els mètodes analítics a mostres reals i, així, un cop realitzat aquests estudis previs amb dissolucions sintètiques, s'ha procedit a aplicar els mètodes desenvolupats a l'anàlisi mitjançant CE de mostres de banys cianurats usats reals de coure, llautó, zinc i or per tal d'avaluar la seva capacitat per determinar el cianur total d'una mostra real.

Aquestes anàlisis tenen dues vessants: l'anàlisi de metalls i l'anàlisi del cianur total.

Per tal d'analitzar el contingut de metalls en els banys s'han aplicat mètodes similars als desenvolupats en els capítols 4 i 5, i els resultats s'han comparat amb ICP i espectrofotometria UV amb calibració multivariant per tal d'avaluar mètodes i validar resultats.

L'anàlisi dels cianurs en les mostres reals s'ha realitzat aplicant els mètodes de complexació desenvolupats en aquest capítol i comparant-los amb els mètodes de destil·lació i anàlisi estàndard establerts per tal de validar l'anàlisi de mostres reals.

Finalment, i de forma paral·lela als capítols 4 i 5 s'ha realitzat l'especiació teòrica de mostres amb cianurs de Zn(II) i Cd(II) i s'ha justificat des del punt de vista termodinàmic l'aplicació del mètode de complexació utilitzant Ni(II)-NH₃.

OBJECTIUS

Per poder desenvolupar les bases de pensament definides a la introducció, s'ha cregut convenient plantejar els següents objectius:

- 1- Elaboració d'una metodologia d'anàlisi mitjançant Electroforesi Capil.lar amb detecció UV (CE-UV) basada en l'avaluació dels fonaments físico-químics i de les característiques d'aquesta tècnica, dels tipus de mostra a analitzar i de l'optimització de les variables analítiques.
- 2- Aplicació de la metodologia d'Electroforesi Capil.lar desenvolupada a l'anàlisi de cianurs presents en lixiviats de minerals d'or i argent, banys electrolítics, i en lixiviats de convertidors d'automòbils.
- 3- Desenvolupament de sistemes de detecció adequats que comprenen sistemes indirectes (UV, fluorescència) i mètodes de derivatització.
- 4- Seguiment, mitjançant anàlisi CE-UV, de l'evolució de les espècies en processos de lixiviació i recuperació de cianurs.
- 5- Aplicació dels mètodes d'anàlisi CE-UV a sistemes medio-ambientals (oxidació de cianurs amb hipoclorit, adsorció de cianurs i acidificació de cianurs).
- 6- Validació de l'Electroforesi Capil.lar mitjançant la comparació dels resultats obtinguts amb els d'altres tècniques d'anàlisi de metalls (ICP, AAS, espectrofotometria UV) i cianurs (valoració estàndard).
- 7- Estudi d'especiació de mostres utilitzant el programari informàtic ECA (SED, PREDOM).

REFERÈNCIES

- (AAW 92) APHA, AWWA, WEF, " Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater " 18th Ed., APHA, AWWA, WEF, Washington D. C., 1992, 4-18 4-35.
- (ACF 91) M. Aguilar, I. Casas, A. Farran, N. Ferrer, E. Figuerola, M.G. Martrat, J. de Pablo, "Miscel.lània Enric Casassas", UAB, Bellaterra,1991, 31-34.
- (AFM 93) M. Aguilar, A. Farran, M. Martínez, J. Chromatogr. 635, (1993), 127-131.
- (AFM 93b) M. Aguilar, A. Farran, V. Martí, Sci. Total Environ.132, (1993), 133-140.
- (AGM 93) M. Albin, P. D. Grossman, S. E. Moring, Anal. Chem. 65, (1993), 489A-497A.
- (AHZ 89) M. Aguilar, X. Huang, R.N. Zare, J. Chromatogr. 480, (1989), 427- 431.
- (ARR 70) L. Arlinger, R. J. Routs, Sci. Tools 17, (1970), 21.
- (AST 91) ASTM, " Annual book of ASTM standards ", Ed. ASTM, Vol 11.02, Washington D. C., 1991, 90-129.
- (BMS 95) B. Baraj, M. Martínez, A. Sastre, M. Aguilar, J. Chromatogr. 695, (1995), 103-111.
- (BOE 86) B.O.E. , 30 abril 1986.
- (BOE 88) B.O.E. 209, 31 agost 1988, 4698.
- (BRI 57) J. Brigando, Bull. Soc. Chim. Fr. 24, (1957), 503-516.

- (BSR 54) R. P. Buck, S. Singhadeja, L. B. Rogers, *Anal. Chem.* 26, (1954), 1240-1242.
- (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.
- (DEE 78) F. Dee Snell "Photometric and fluorimetric methods for analysis. II- Nonmetals" Wiley Interscience, New York, 1978.
- (EVH 70) F. M. Everaerts, W. Horing-Keulemans, *Sci. Tools* 1, (1970), 25.
- (FIG 88) E. Figuerola, *Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona*, 1988.
- (GRO 65) U. Grossbach, *Biochem. Biophys. Acta*, 107, (1965), 180.
- (GUB 85) M. D. Gurol, W. M. Bremen, *Environ. Sci. Tech.* 19, (1985), 804-809.
- (HAB 87) F. Habashi, *CIM Bulletin*, 80, (Sept. 87), 108-114.
- (HAR 88) P. R. Haddad, N. E. Rochester, *Anal. Chem.* 60, (1988), 536-540.
- (HJE 58) S. Hjertén, *Arkiv Kemi* 13, (1958), 151.
- (HJE 83) S. Hjertén, *J. Chromatogr.* 270, (1983), 1.
- (JAB 93) P. Jandik, G. Bonn, "Capillary Electrophoresis of Small Molecules and Ions", VCH, New York, 1993.
- (JOL 81) J. W. Jorgenson, K. D. Lucaks, *Anal. Chem.* 53, (1981), 1298-1302.
- (KAW 92) R. J. Kuczynski, G. B. Atkinson, L. A. Walters, *U. S. Bureau of Mines, report 9428*, 1992.

- (KEL 89) N. B. Kelada, J. Water Pollution Control Federation, 61, (Mar 89), 350-356.
- (KUH 90) W. G. Kuhr, Anal. Chem. 62, (1990), 403R-414R.
- (KUM 92) W. G. Kuhr, C.A. Monnig, Anal. Chem. 64, (1992), 389R-407R.
- (LI 93) S. F. Y. Li, "Capillary Electrophoresis, principles, practice and applications", Elsevier, Amsterdam, 1993.
- (MAA 94) M. Martínez, M. Aguilar, J. Chromatogr. 676, (1994), 443-450.
- (MAH 92) J. Marsden, I. House, "The chemistry of gold extraction", Ellis Horwood, New York, 1992.
- (MEV 79) F. E. P. Mikkers, F. M. Everaerts, Th. P. E. M Verheggen
J. Chromatogr. 169, (1979), 11-20.
- (MKC 91) P. McCarthy, R. W. Klusman, S. W. Cowling, J. A. Rice, Anal. Chem. 63, (1991), 301R-342R.
- (MCK 93) P. McCarthy, R. W. Klusman, Anal. Chem. 65, (1993), 244R-292R.
- (MKR 89) P. McCarthy, R. W. Klusman, J. A. Rice, Anal. Chem. 61, (1989), 269R-304R.
- (MOK 94) C. A. Monnig, R. T. Kennedy, Anal. Chem. 66, (1994), 280R-314R.
- (MVD 88) D. L. Massart, B. G. M. Vandeginste, S. N. Deming, Y. Michotte, L. Kaufman. "Chemometrics: a Textbook. Data Handling in Science and Technology" Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- (NEU 68) V. Neuhoff, Arzneimittel-Forschg (Drug.Res.) 18, (1968), 35.
- (PER 89) J. Peral, Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 1989.

- (POH 84) C. Pohlandt, S. Afr. J. Chem. 37, (1984), 133-137.
- (POH 88) C. Pohlandt, M. J. Hemmings, S. Afr. J. Chem. 41, (1988), 136-140.
- (PUI 83) I. Puigdomènech, "INPUT, SED and PREDOM: Computer programs drawing equilibrium diagrams" .Report Trita-OOK-3010, RIT, Stockholm (1983)
- (SAX 89) N. I. Sax, "Dangerous properties of industrial materials", vol.2 Van Nostrand, New York, 1989, 3057.
- (SHA 76) A. G. Sharpe, " The chemistry of cyano complexes of the transition metals ", Academic Press., London, 1976.
- (SHJ 90) S. Heberling, R.J. Joyce, Metal Finishing, 88, (Nov. 90), 35-8.
- (SIM 64) L. G. Sillen, A. E. Martell, " Stability constants of metal-ion complexes" HMSO, London, 1964, 48-71.
- (SIL 85) P. Sillinger, Plating and Surface Finishing 72, (Nov.1985), 82-5.
- (TIS 30) A. Tiselius, Nova Acta Regiae Goc. Sci. Ups. Ser. iV 4, (1930),1.
- (TOI 84) S. Terabe, K. Otsuka, K. Ichikawa, A. Tsuchiya, T. Ando, Anal. Chem. 56, (1984), 111.
- (VBM 72) Th. P. E. M. Verheggen, E. C. van Ballegooijen, C. H. Massen, F.M. Everaerts, J. Chromatogr. 64, (1972), 185.
- (WEF 91) D. J. Wedl, R. J. Fulk, Metal Finishing 89, (Nov.1991), 33-7.
- (WIL 87) J. E. Willett, "Gas Chromatography(ACOL)", John Wiley & Sons, New York, 1987.
- (YIS 94) L. Yurramendi, E. Ipiñazar, R. Solozábal, J. M. Pavón, J. A. Vieitez. Ingeniería Química, (Oct, 1994), 129-135.

(YEU 89) E. S. Yeung , Acc. Chem. Res. 22, (1989), 125-30.

(YEK 91) E. S. Yeung, W. G. Kuhr, Anal.Chem. 63, (1991), 275A-82A.