

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

SEGONA PART:

ANÀLISI DE CIANO-COMPLEXOS METÀL.LICS MITJANÇANT ELECTROFORESI CAPIL.LAR

CAPÍTOL 4:

ANÀLISI DE LIXIVIATS CIANURATS DE MINERALS D'OR

4.1. INTRODUCCIÓ

4.1.1. CONDICIONS I NECESSITATS ANALÍTIQUES DEL PROCÉS

La lixiviació de minerals aurífers amb NaCN ocupa un lloc predominant dins de les aplicacions dels cianurs en processos industrials. Des de finals del segle passat, aquest mètode és el procés hidrometal·lúrgic més emprat industrialment per l'extracció de l'or dels seus minerals, desplaçant a processos que han quedat obsolets (HAB 87) i a d'altres que, tot i ser menys tòxics i menys perillosos, no són econòmicament rentables (MAH 92).

Els mètodes d'extracció d'or basats en la lixiviació amb cianurs es poden dividir a grans trets, en aquells que realitzen la lixiviació mitjançant agitació del mineral amb el lixiviat i en els que lixivien percolant la dissolució de NaCN a través del mineral. L'elecció d'un mètode o altre depèn principalment del tipus de mineral, del seu contingut inicial d'or i de la quantitat a processar.

En els mètodes per agitació, en primer lloc es realitza la trituració i la mòlta del mineral d'or, seguides de processos de concentració gravimètrica, flotació directa o una combinació de totes dues operacions (YAN 91). A continuació es realitza la lixiviació del mineral utilitzant una dissolució de NaCN en una mescla amb un contingut del 35-50 % de mineral. Aquest procés té lloc en tancs agitats en sèrie a pressió atmosfèrica i amb una bon aireig de la dissolució. En aquests mètodes resulta rentable recuperar or de minerals amb contingut inicial superior a 0.5-1 ppm. Quan el mineral de partida és pobre en or (per sota de 0.5 ppm) i se'n disposa en grans quantitats, els processos per agitació no són rentables i s'utilitza la lixiviació basada en la percolació.

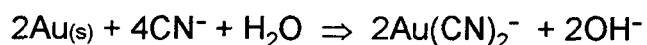
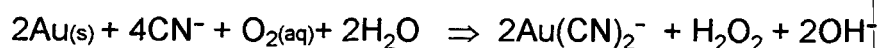
El mètode de percolació més utilitzat és el "heap leaching", que consisteix en triturar el mineral, amuntegar-lo i ruixar-lo per la part superior amb una dissolució de NaCN. La dissolució de lixiviat finalment es recull per la base de la pila (heap) degudament impermeabilitzada, fins que conté una concentració límit econòmicament rentable de 0.05-0.1 ppm d'or (FLE 92).

Procés	Concentració			Temps de residència
	Extracció Au (%)	Au lixiviat (ppm)	Granulometria (mm)	
AGITACIÓ				
Tancs en sèrie	90-99	3-5	0.075-0.15	14-28 hores
PERCOLACIÓ				
Heap leaching	50-80	0.3-3	> 10	Setmanes mesos
Dump leaching	60-70	0.3-3	Sense triturar	Setmanes mesos
Vat leaching	70-80	> 1	< 10	Hores dies

Taula IV.1 Característiques dels mètodes industrials de lixiviació amb NaCN més extesos.

Altres mètodes de lixiviació per percolació són el "dump leaching" (similar al "heap leaching" però sense triturar el mineral) i el "vat leaching" (on el mineral triturat està sumergit en piscines que s'omplen amb la dissolució de NaCN). A la taula IV.1 (YAN 91)(MAH 92)(VIL 94) es resumeixen les característiques dels mètodes de lixiviació amb NaCN amb indicació de la concentració típica d'or que s'obté al final de cada procés.

En tots els casos, les característiques de la dissolució de lixiviació s'han d'optimitzar per cada mineral, però a grans trets s'utilitzen dissolucions de NaCN entre 0.5 i 2 g/l i pH entre 10.5 i 11.5 ajustat amb calç (més econòmic que NaOH). La lixiviació de l'or té lloc segons les reaccions (YAN 91).



La velocitat de lixiviació de l'or vé marcada per la primera reacció i depèn de l'àrea superficial de l'or en el mineral, de la concentració del NaCN i de l'oxigen a la dissolució, i del gruix de la capa límit entorn del mineral. Normalment s'opera amb un excés estequiomètric de NaCN respecte a l'oxigen que fa que la cinètica sigui quasi independent de la concentració de NaCN i de primer ordre respecte la concentració d'oxigen (HAB 87). Això justifica el fet que els mètodes amb bona aireació, agitació i tamany fi de partícula tinguin rendiments d'extracció superiors en períodes més curts de temps.

Un cop s'ha realitzat la lixiviació, el ciano-complexe d'or es recupera utilitzant processos d'extracció com l'adsorció sobre carbó actiu, la interacció amb resines d'intercanvi iònic, l'extracció amb dissolvents o la cementació amb Zn (procés cada cop més obsolet). En els mètodes per agitació el procés d'extracció de l'or del lixiviat es pot realitzar "in pulp" (en fases posteriors a la lixiviació) o "in leach" (conjuntament amb l'etapa de la lixiviació). En els mètodes de percolació es fa passar el lixiviat per columnes farcides amb carbó actiu o resines d'intercanvi d'on s'extreu l'or en forma discontinua (MAH 92).

Tant en un cas com en l'altre és interessant controlar el contingut d'or en aquesta etapa d'extracció fins que baixi per sota d'un valor que es considera com a límit econòmicament rentable i que normalment es fixa en unes 5-20 ppb d'or pel procés d'extracció amb carbó actiu (STA 87).

L'or que ha passat al carbó actiu, resina o extractant s'elueix per donar lloc a dissolucions concentrades (> 30 ppm), a partir de les quals s'obté l'or metàl·lic per electròlisi.

En alguns casos el mineral de partida pot contenir argent que, quan es lixivia dóna lloc a compostos i processos de dependència de l'oxigen similars al cas de l'or (DEH 53).

La recuperació de l'argent utilitzant NaCN es veu limitada als casos en que aquest metall es troba com a subproducte en minerals aurífers, donat que la lixiviació de l'argent en minerals rics en aquest metall actualment es realitza predominantment per complexació amb altres extractants (JHH 89)(TOG 89).

Conjuntament amb l'or i l'argent es troben altres minerals amb metalls i no-metalls que poden consumir NaCN (cianicides) i que poden interferir tant

en la velocitat de reacció, com en els processos posteriors de recuperació de l'or i en les anàlisis dels lixiviat.

Entre els ions metàl·lics més reactius enfront del NaCN podem citar el Fe (II), el Cu(I), el Zn (II) (tots ells provinents de pirites i minerals a base d'òxids, carbonats i silicats) (MAH 92)(YAN 91) i en menor grau el Ni(II) i el Co(III). Tots aquests metalls formen els ciano-complexos corresponents en el lixiviat (SHA 76).

Els no-metalls més reactius que poden estar presents en el mineral són el sofre i l'arsènic (provinents de pirites i arsenopirites) que poden estar en el lixiviat en forma de SCN^- (MAH 92), H_2AsO_3^- i HAsO_4^{2-} .

Donat que tots aquests compostos finalment no es recuperen, passaran a formar part de les aigües residuals, ja que periòdicament caldrà purgar les dissolucions del procés per no acumular quantitats excessives de ciano-complexos metàl·lics que podrien interferir en l'extracció de l'or. Per tant, seria necessari tractar adequadament aquestes aigües per eliminar-ne els cianurs, abans del seu abocament al medi ambient.

El mètode d'eliminació de cianurs per cloració alcalina és dels més extesos i és capaç d'eliminar CN^- , SCN^- i els ciano-complexos de Zn i Cu (MAH 92) però no pot eliminar totalment els ciano-complexos de Fe ni de Ni per la qual cosa s'ha d'acudir a altres sistemes d'eliminació complementaris, com pot ser la precipitació.

Es fa evident que en aquestes etapes d'eliminació de residus es precisa un control analític sumament exhaustiu que permeti determinar la concentració total i la naturalesa dels cianurs en aigües residuals abans de l'abocament (límit legal 0.5-1 ppm de cianur total (BOE 86)) i, fins i tot, en aigües potables de zones pròximes (límit legal 50 ppb de cianur total (BOE 88)).

Així doncs, les principals necessitats analítiques dels processos d'extracció d'or amb cianur es centren en les fases de lixiviació, recuperació de l'or del lixiviat i tractament i control d'aigües residuals i passen per la determinació de l'or i d'altres metalls valuosos (argent principalment) en concentracions a nivell de ppb. Paral·lelament, en aquests processos cal esbrinar el cianur consumit en la lixiviació i analitzar la presència de ciano-complexos metàl·lics i altres productes relacionats, tant en el procés com en els residus generats.

4.1.2. TÈCNIQUES ANALÍTIQUES CLÀSSIQUES

Tradicionalment l'or present en el mineral de partida es determina realitzant una fusió amb $PbO_{(s)}$ i una digestió total en aigua règia (fire assay) utilitzant AAS com a mètode d'anàlisi (MAH 92).

Per tal d'estimar l'extracció d'or del mineral es simulen lixiviacions a escala de laboratori utilitzant els mètodes de l'ampolla rodant (STA 87), dels reactors agitats o de la percolació contínua a través d'una columna, segons els procés que es tingui pensat utilitzar a escala real (MAH 92)(YAN 91). Aquests mètodes no estan normalitzats i es consideren proves metal·lúrgiques més que veritables tècniques d'assaig. Tot i així, estan molt difosos i s'utilitzen per anàlisis rutinàries dels metalls.

L'anàlisi de l'or, l'argent i d'altres metalls presents en els lixiviats s'ha realitzat tradicionalment mitjançant AAS, tot i que sovint són necessaris processos de concentració previs per tal de determinar petites concentracions de metalls preciosos .

Apart de l'AAS, s'utilitzen altres tècniques analítiques per la determinació de l'or i argent, les característiques de les quals apareixen en la taula IV.2. De totes elles, només la Fluorescència de Raigs X (XRF) permet analitzar sòlids directament, mentre que la resta utilitza algun procés de digestió total del mineral, o bé simplement, analitza l'or i l'argent que es poden lixiviar en les condicions del procés.

En aquesta taula es pot observar com l'AAS combinada amb la preconcentració és un mètode molt barat per la detecció satisfactòria d'or en els processos de cianuració, competint en LOD amb l'anàlisi directa per Espectroscopia d'Emissió Atòmica amb font de plasma acoblat per inducció (ICP-emissió), però que resulta molt lent. També es pot observar com, sempre que no calgui detectar or en sòlids, l'AAS pot arribar a ser millor que tècniques més sofisticades.

També hi ha excel·lents tècniques de detecció com l'ICP-Espectroscopia de Masses (MS) que sobrepassen les necessitats analítiques dels processos d'extracció d'or i argent però que per ser molt cares costen molt d'incorporar en aquestes indústries.

Tècnica	LOD (ppb)		Referències	Temps* d'anàlisi	Cost* equip
	Au	Ag			
AAS -flama:					
Directe	300-900	54	(PER 82)(GRO 68)	++	++
Preconcentració	10	4	(MKC 91)(GRO 68)	-	++
ICP-emissió	4	2	(MAH 92)(STL 91)	++	-
ICP-MS	0.07	-	(MAH 92)	++	-
XRF (sòlids)	1000	1000	(MAH 92)	++	+

- més de 30 minuts / més de 10 milions ptes

+ 15-30 minuts / 5-10 milions ptes

++ menys de 15 minuts /menys de 5 milions ptes

Taula IV.2 Detecció de l'Au i Ag per diferents tècniques analítiques clàssiques.

4.1.3. TÈCNiques ANALÍTIQUES ALTERNATIVES

Hi ha noves tècniques alternatives molt sensibles per detectar Au i Ag amb LOD dins del rang de les ppt (MKR 89)(MCK 93) que no apareixen a la taula anterior, tals com l'Anàlisi d'Activació de Neutrons (AAN) i l'Espectrometria Electro-tèrmica d'Absorció Atòmica (ETA-AAS), que pels seus elevats costos fan que la seva incorporació al món analític rutinari sigui molt lenta.

Una de les alternatives per l'anàlisi de metalls en la indústria de minerals d'or són les tècniques de separació HPLC (RPP 91) i CE (MOK 94). Aquestes tècniques tenen l'avantatge respecte les anteriors que permeten separar i detectar més d'un metall de forma simultània i especiar els metalls en forma de ciano-complexe. El cost d'aquests equips es situa en el mateix ordre que l'AAS.

La HPLC amb detecció UV és una tècnica molt extesa en el control de la lixiviació de minerals d'or i en la determinació de diferents ciano-complexos, i la seva eficàcia en nombroses aplicacions ja ha estat demostrada, tal i com es pot constatar a la taula IV.3.

En els darrers anys, el desenvolupament de la CE ha portat a posar a punt metodologies per analitzar ciano-complexos de metalls base i preciosos, tal i com es mostra a la mateixa taula.

A grans trets s'observa que els valors dels límits de detecció en les dues tècniques han evolucionat de manera semblant i són similars en els millors casos (rang intermedi de les ppb). Les condicions utilitzades també són similars, si bé en HPLC s'han utilitzat valors de 214 nm per qüestions de tipus de detector i absortivitat del dissolvent de la fase mòbil, que s'han continuat emprant en CE.

En quant al temps de detecció, s'aprecia com en CE es poden aconseguir temps inferiors, si bé aquest valor depèn del número de ciano-complexos a analitzar. Un altre fet positiu és que en la major part de casos s'ha realitzat l'anàlisi de mostres reals de lixiviats de la mineria de l'or, per la qual cosa el tipus d'aplicació a desenvolupar s'endivina com a factible.

Si es seleccionen de forma adequada les condicions d'anàlisi per CE, es farà possible optimitzar els límits de detecció i els temps d'anàlisi, de manera que es milloraran les prestacions d'aquesta tècnica.

Per tant, utilitzant els tampons i les condicions analítiques que s'han desenvolupat en capítols anteriors, es podran analitzar de forma ràpida i sensible mostres reals de lixiviats de minerals aurífers.

Per poder assolir aquest objectiu, en primer lloc s'estudiaran, utilitzant patrons, una sèrie de paràmetres analítics (calibratge, interval de linealitat, límits de detecció, precisió, exactitud, temps d'anàlisi) que es compararan amb els obtinguts per altres mètodes (AAS, ICP, HPLC) per tal de conèixer les característiques, avantatges i limitacions de la tècnica analítica proposada.

En segon lloc, es procedirà a l'estudi qualitatiu i quantitatiu de l'obtenció de lixiviats dels minerals. S'investigarán diferents mètodes de lixiviació i les cinètiques del procés per tal de poder obtenir una màxima eficàcia de lixiviació.

Ref.	Ciano-complexe (LOD ppb metall)	Temps (min)	λ (nm)	Altres*
- HPLC -				
(POH 85)	Au (200), Cu (300), Fe[II] (300)	13	240	C, MR
(HIH 86)	Au (260), Ag (190), Cu, Fe[II], Ni, Fe[III], Pt, Pd	34	214	F, R
(GWJ 87)	Au, Ag, Cu, Fe[II], Ni, Fe[III], Co (200)	30	210	F, R
(HAR 88)	Au (40), Pd (19), Pt (20)	7	214	L
(POH 88)	Au (77), Ag (67), Cu (38), Fe[II] (5), Ni (36), Fe[III], Co	17	215	F, R
(DIO 89)	Au, Ag, Cu, Fe[II], Ni, Pd, Co, Pt	20	214	N, CN
(HAK 91)	Au, Ag, Cu (152), Ni (360), Fe[II], Pt Pd, Fe[III] (210), Co(27), Cr(400), Mo	17	214	F, C
(FAH 91)	Au, Ag, Cu, Fe[II], S, Fe[III]	16	214	N, R
(GIB 94)	Au, Ag, Cu, Fe[II], Ni, Fe[III], Co	14	215	F, R
- CE -				
(AHZ 89)	Fe[II] (250), Fe[III] (250)	5	214	F, R
(AFM 93)	Au (2820), Ag (3480)	5	214	F, C, B, R
(BST 93)	Ag (47), Cu (25), Fe[II] (35), Ni (100), Fe[III] (70), Pd (106), Cr (52), Co(24), Hg (335)	23	214	F, CN
(BUH 94)	Au (1200), Ag (2500), Fe[II] (160), Fe[III] (210), Pt(390), Pd (640), Cr (1100), Co(150)	12	214	F, CN

* Tampons: F (fosfats), C (carbonats), N (NaOH), L (LiOH), B (borats), CN (NaCN dins tampó)
Mostres: R (real), MR (matriu real)

Taula IV.3. Anàlisi de ciano-complexos metàl·lics per HPLC i CE amb detecció UV directa

Finalment els resultats obtinguts mitjançant l'anàlisi dels lixiviats de minerals utilitzant la tècnica de electroforesi capil·lar desenvolupada es compararan d'una banda, amb els obtinguts en la caracterització prèvia de les mostres de minerals sòlids i, d'altra banda amb els estudis d'especiació dels ciano-complexos.

4.2. PART EXPERIMENTAL

4.2.1. REACTIUS I DISSOLUCIONS

Tots els reactius que es citen en aquest capítol han estat subministrats o sintetitzats com en anteriors capítols. Els patrons de ciano-complexos metàl·lics d'aquest estudi s'han dissolt en 500 ppm de NaCN ajustat a pH=10.5 amb òxid de calç escoriforme per simular una matriu final més real. En el cas del CuCN la matriu del patró va ser 2500 ppm de NaCN per tal d'afavorir la seva dissolució.

A partir d'aquests patrons es van preparar patrons més diluïts, per realitzar el calibratge comparatiu, consistents en mescles entre 1 i 20 ppm de Fe i Ni, 0.8 i 20 ppm de Au i Cu i 0.16 i 4 ppm de Ag en una matriu de 500 ppm NaCN ajustada a pH=10.5 mitjançant òxid de calç. En la preparació aquests patrons es van utilitzar pipetes de 10 ml o més i la dil·lució sempre es va fer per sobre d'una relació 1/50.

Pel càlcul de l'interval de linealitat es van utilitzar patrons entre 4 i 1000 ppm de metalls en forma de ciano-complexos, excepte en el cas de l'Ag en què es van utilitzar concentracions entre 0.8 i 1000 ppm.

Tant els patrons com les mostres es van guardar en flascons foscos de polietilè en lloc fresc mentre no s'utilitzaven.

En aquest capítol s'han utilitzat dissolucions reguladores formades per $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de concentració 20 mM, NaCl 36 mM i TTAB entre 10 i 50 μM en NaCN de concentració 1 mM, ajustades a pH 11 mitjançant NaOH. Aquests tampons són similars als escollits com a idonis en el capítol anterior. Totes les dissolucions reguladores s'han filtrat amb filtres de 0.45 μm de diàmetre de porus Gelman Sciences (Ann Arbor, USA)) abans de la seva utilització. Les dissolucions es van realitzar en aigua purificada mitjançant un sistema purificador d'aigua Millipore Milli-Q.

4.2.2. MINERALS

Els minerals que es van lixiviar corresponen a mostres de sorra aurífera de S. Simón, Iténez (Bolivia) i mineral provinent de Minas Gerais subministrat a través del Departament de Metal·lúrgia de la Universitat de Federal de Rio Grande do Sul (Porto Alegre, Brasil).

4.2.3. INSTRUMENTACIÓ

L'aparell d'electroforesi utilitzat va ésser un model ISCO de les mateixes característiques que en els capítols 2 i 3. Els senyals de detecció de l'aparell d'electroforesi van ésser integrats utilitzant el programa de la Varian Star Workstation (Sugar Land, TX, USA).

Les anàlisis es van realitzar operant amb injecció per buit i amb una longitud d'ona de 200 nm en el cas dels estudis de límits de detecció i de 202 nm en la resta d'experiments, que corresponen als valors optimitzats del capítol 3. Es van utilitzar dos capil·lars del mateix tipus que en la resta de capítols: un amb una longitud total de 52 cm i una longitud de detecció de 29 cm que es va utilitzar en els estudis de límits de detecció i un altre de longitud total de 70 cm i longitud de detecció de 50 cm emprat en la resta d'apartats.

La determinació de la concentració de metalls mitjançant AAS va realitzar-se amb el model d'espectròmetre d'absorció atòmica 2380 de Perkin-Elmer (Norwalk, Connecticut, USA) i l'anàlisi mitjançant ICP amb el model ICP-Spectroflame de Spectro (Kleve, Germany).

Les mesures de potencial redox es van realitzar utilitzant un elèctrode de Pt amb un elèctrode combinat Ag/AgCl de la casa Crison (Alella, Espanya) com a referència.

Els estudis d'especiació que es presenten han estat realitzats mitjançant el programa ECA utilitzant la subrutina PREDOM per realitzar els diagrames de predomini d'espècies (PUI 83).

4.3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.3.1. ANÀLISI DE PATRONS

En els capítols 2 i 3 ja s'han exposat nombroses anàlisis de mostres sintètiques dels ciano-complexos metàl.lics que formen part dels lixiviats de minerals d'or i s'han establert les millors condicions per les seves anàlisis.

El tampó utilitzat en l'anàlisi de patrons en aquest capítol és similar als tampons optimitzats del capítol 3, però se li ha addicionat NaCN en una concentració d'1 mM, donat que s'havia observat que el ciano-complexe de Cu a concentracions relativament baixes no apareixia en l'electroforograma o bé l'àrea que s'obtenia no era lineal amb la concentració. Aquest comportament del Cu ja havia estat descrit per altres autors en l'anàlisi per HPLC (HAK 91)(FAH 91) i CE (BST 93)(BUH 94) i recomenaven l'addició de NaCN entre 1 i 5mM per millorar l'eficàcia dels pics.

En afegir NaCN es va constatar un comportament lineal d'aquest metall així com una millora en la detecció dels ciano-complexos de Ni i Fe a concentracions baixes.

4.3.1.1. Calibratge

Els calibratges per la quantització dels metalls presents als lixiviats es van realitzar amb els patrons ja citats, escollits per tal de cobrir l'interval de concentracions esperat en la mostra. Es van utilitzar 6 patrons que es van analitzar en dos dies diferents per tal de calcular la recta de calibratge de l'àrea normalitzada de cada metall (A) enfront de la concentració en ppm de metall (C). Els resultats obtinguts pels pendents (m) i per les ordenades a l'origen (b), amb la desviació estàndard corresponent, es presenten a la taula IV.4.

Tots els calibratges van presentar valors de $(S_{C_{EXP}}/1)/(S_{C_R}/10)$ més grans que $F_{(1, 10, 0.05)} = 4.96$ i valors de $r^2 > 0.995$ que indiquen que l'ajust d'una recta és correcte (Veure capítols 2 i 3).

Paràmetres	DIA 1		DIA 2	
	m	b	m	b
Cu	1004 ±8	-90±70	920±10	60±70
Ni	650 ±5	-28±50	660±10	-65±50
Fe	970 ±10	191±100	940±20	92±100
Au	117.8 ±0.4	-16±7	104±2	12±9
Ag	343.5±0.5	3±4	318±5	4±6

Taula IV.4. Comparació del calibratge ($A= b + mC$) de patrons en dos dies diferents

En aquest apartat ens interessa veure si estadísticament els pendents i les ordenades a l'origen són les mateixes per dos dies diferents.

Per tal de veure la significació de les ordenades a l'origen es va agafar com a hipòtesi nul·la que $b=0$ i aquesta hipòtesi es va acceptar si es complia que (MCR 87):

$$(b-0) / s_{bi} < t_{(n-p,\alpha)} \tag{4.1}$$

on s_{bi} és la desviació estàndard de l'ordenada a l'origen i t és la distribució t-Student. El valor de $t_{(10, 0.025)}= 2.228$ indica que tots els valors de b s'accepten com a zero des del punt de vista estadístic.

Per tal de comparar els pendents en primer lloc cal verificar que la seva desviació estàndard en dos dies diferents és estadísticament igual. Per això, es va escollir com a hipòtesi nul·la $s_1^2=s_2^2$, que s'accepta si es compleix $s_1^2/s_2^2 < F_{(n_1-p,n_2-p, \alpha)}$. En el cas que ens ocupa $F_{(10,10,0.05)}= 2.978$ i això indica que la precisió dels pendents de cada metall, excepte per l'Au i l'Ag, és la mateixa si es mesuren en dos dies diferents, donat que el seu quocient (per conveni > 1) és inferior a F .

En aquells casos on la precisió és la mateixa es poden comparar els pendents dels dos dies si es calcula una variància ponderada, s_p^2 , a partir de (MCR 87):

$$s_p^2 = (n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2 / (n_1 + n_2 - 2) \quad (4.2)$$

En aquest cas, la hipòtesi nul·la és $m_1 = m_2$, que s'accepta si:

$$(m_1 - m_2) / (s_p [(1/n_1) + (1/n_2)]^{0.5}) < t_{(n_1 + n_2 - 2, \alpha)} \quad (4.3)$$

Com que $t_{(20, 0.025)} = 2.086$ i aplicant la prova d'hipòtesi als valors de la taula IV.4. es va obtenir que solament en el cas del níquel s'acceptava que els dos pendents eren iguals en dos dies diferents. Així, es constata que les rectes de calibratge són diferents i, per tant, cal realitzar un calibratge diari per quantificar, tal i com es va fer en la resta d'apartats de la tesi.

4.3.1.2. Interval de linealitat de el calibratge

Per tal de calcular l'interval de linealitat es van analitzar de menor a major concentració els patrons indicats en l'apartat experimental utilitzant un tampó amb $30 \mu\text{M}$ de TTAB i operant a -20KV i 10 segons de temps d'injecció. La resolució de les anàlisis va ser bona per concentracions inferiors a 400 ppm de metall, a partir de la qual els ciano-complexos de ferro i níquel no es van poder separar. La linealitat de la correlació d'aquests dos ciano-complexos per concentracions superiors es va verificar analitzant patrons individuals.

Un cop obtingudes les àrees normalitzades de cada ciano-complexe en funció de la seva concentració, es van realitzar regressions lineals a partir dels tres primers patrons (6 punts) i es va calcular, a partir d'aquesta recta, quins haurien de ser els senyals extrapolats de la resta de patrons. Si el següent patró més concentrat donava una àrea que es desviava menys del 5% respecte l'àrea extrapolada, s'incorporava a la recta i es feia una nova regressió, a partir de la qual es tornaven a calcular els valors extrapolats per

comparar-los amb el següent patró, i així fins que un patró produïa una desviació superior al 5% del valor teòric, seguint els mètodes clàssics d'anàlisi (POS 84)(DYS 91).

Utilitzant aquesta metodologia es va observar que es perdia la linealitat quan el Fe, el Ni i l'Au passaven de 100 a 200 ppm de metall, quan el Cu passava de 40 a 80 ppm i quan l'Ag passava de 40 a 50 ppm.

Tot i que no es va realitzar el mateix procés pel SCN^- es va constatar que es comportava linealment fins més enllà de 120 ppm utilitzant 25 segons de temps d'injecció i el mateix voltatge i longitud d'ona.

Aquests resultats mostren que l'electroforesi capil·lar aplicada a l'anàlisi de ciano-complexos cobreix un interval de linealitat de dos ordres de magnitud, de manera similar al que succeeix amb la HPLC (FAH 91).

4.3.1.3. Límits de detecció

En el capítol 3 es va veure com l'elecció de voltatges baixos conjuntament amb tampons de poca absorbitat redueix considerablement el soroll de fons, i en els estudis previs de l'efecte "stacking" es va constatar com un temps d'injecció gran i una relació de conductivitats del tampó respecte la matriu on es troba la mostra elevada augmenten l'alçada dels pics (capítol 2).

És per això que en els estudis dels límits de detecció es van seleccionar un voltatge baix de -9 KV, un tampó amb NaCN 1mM amb conductivitat i absorbitat similar a la del capítol 3 i temps d'injecció ≥ 25 segons per tal de millorar la relació alçada/soroll en un pic.

Les dissolucions pel càlcul dels límits de detecció es van preparar diàriament a partir d'una dissolució d'1 ppm de Fe i Cu, 2 ppm de Ni i Ag i 4 ppm d'Au en forma de ciano-complexos i 10 ppm de KSCN que es va diluir a 1/10 i 1/20 en les matrius corresponents. Posteriorment es va comprovar per ICP que les concentracions de cada metall en aquest patró, preparat per dilució de patrons més concentrats, es desviaven entre el 3 i el 15% respecte el valor teòric.

Les mostres es van injectar en un capil·lar de 52 cm de longitud total utilitzant un temps màxim de 100 segons. Tot i que era possible injectar durant més temps (fins a 150 i fins i tot 200 segons), el temps de detecció s'allargava considerablement perquè el corrent deixava de ser constant, dificultant en part la identificació dels compostos.

El càlcul dels límits de detecció (relació senyal/soroll= 2) es va realitzar comparant l'alçada dels pics d'una mostra suficientment diluïda amb l'amplada màxima del soroll de pic a pic mesurat cada 30 segons durant 5 minuts i utilitzant un temps de pujada en el detector (RT) de 0.8 segons, de forma similar a altres capítols (POS 84). En cada anàlisi es va passar prèviament un blanc consistent en la matriu utilitzada en cada mostra per tal de constatar que els pics mesurats corresponien als analits. Els resultats dels límits de detecció, valor mitjà de dues rèpliques, apareixen en la taula IV.5.

Es van escollir les matrius que indica la taula per tal de simular les anàlisis en una aigua residual a pH=11 i una dissolució de procés de lixiviació. Els resultats de l'última fila corresponen aproximadament als límits de detecció que s'obtenen en els calibratges realitzats anteriorment.

Els resultats corroboren altre cop com les matrius de mostra menys conductives donen lloc a un relació senyal/soroll més gran segons prediu l'efecte "stacking" i, per tant, a límits de detecció menors. També es pot observar com duplicar el temps d'injecció té molt poca influència quan ja s'utilitzen temps elevats i matrius poc conductives.

En la figura 4.1. apareix l'electroferograma de la mostra que es va utilitzar pel càlcul dels límits de detecció de la primera fila de la taula IV.5. En el cas de la matriu amb NaCN, els pics que es van obtenir en injectar 50 segons eren amples i poc eficaços. Amb temps d'injecció majors l'alçada no millorava i la resolució no era suficient per identificar alguns pics.

Comparant aquests resultats amb els de la taula IV.2. s'observa com els límits de detecció de l'Au i Ag en l'electroforesi capil·lar es troben per sota de l'AAS directa sense arribar als de l'ICP.

Condicions			LOD (ppb)					
Matriu		t inj (s)	Cu(I)	Ni(II)	Fe(II)	SCN ⁻	Au(I)	Ag(I)
NaOH	pH=11	100	6	8	10	10	80	20
NaOH	pH=11	50	8	10	10	20	80	30
500 ppm NaCN		50	20	30	70	100	100	40
500 ppm NaCN		25	40	70	90	100	200	70

Taula IV.5. Valors dels límits de detecció dels metalls i SCN⁻ per diferents matrius de mostra i diferents temps d'injecció.

D'altra banda, si es comparen els resultats amb els de la taula IV.3 es constata com en les millors condicions s'han disminuït els límits de detecció dels ciano-complexos de Cu, Ni i Ag respecte als de la bibliografia de HPLC i CE, tot i que sota les condicions adoptades en el calibratge els valors s'assemblen més als de la literatura.

Un altre interès de les anàlisis, des del punt de vista ambiental, és la determinació del cianur total que és detectable per aquesta tècnica. Si es suposa que els residus estan lliures d'Au i Ag, la concentració mínima de cianur total complexada en forma de cianurs de Cu, Ni, Fe i SCN⁻ que es podria detectar per les 4 condicions de la taula IV.5., adoptant l'especiació de l'apartat 4.4., serien 55, 76, 290 i 485 ppb de cianur total respectivament, que encara resulta insuficient pel control d'aigües potables, però que és satisfactori pel control de residus abans de l'abocament en tots els casos.

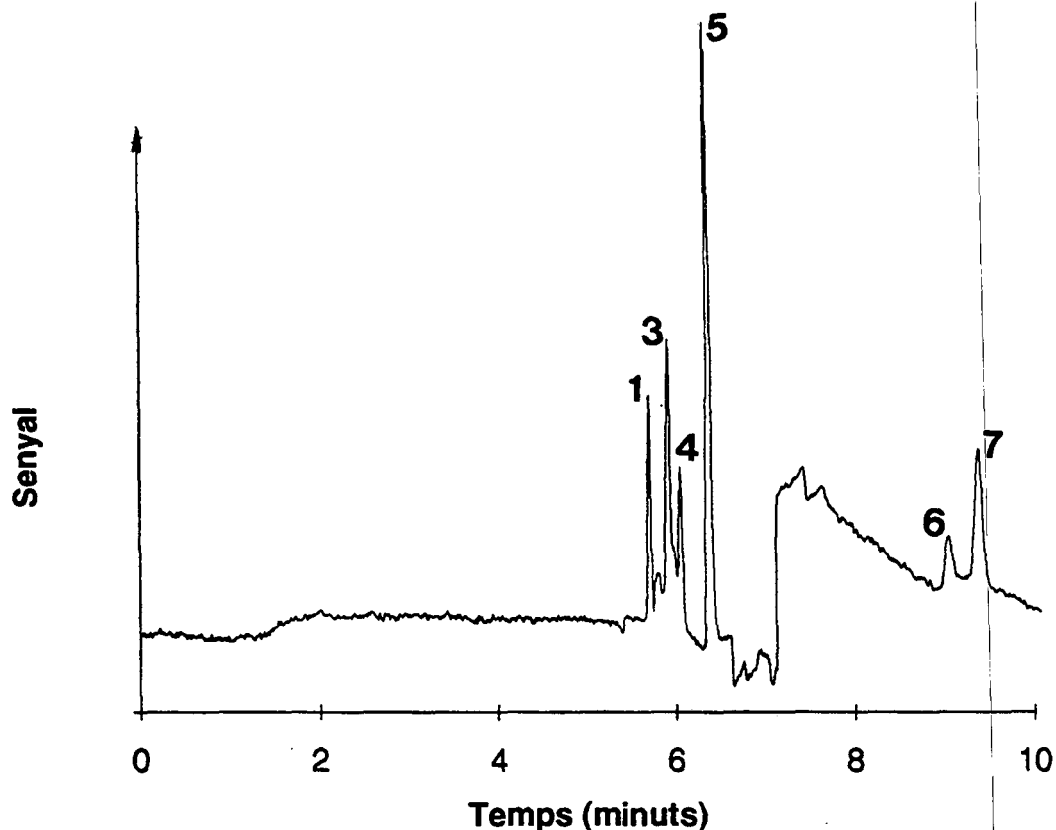


Figura 4.1. Electroforograma d'una mostra de ciano-complexos utilitzada pel càlcul dels límits de detecció (matriu de NaOH pH=11 i temps injecció 100 s):

1- $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 3- $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 4- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 5- SCN^- 6- $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 7- $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

4.3.2. COMPARACIÓ DE L'ANÀLISI DE CIANO-COMPLEXOS METÀL·LICS PER DIFERENTS TÈCNIQUES ANALÍTQUES

Una forma de definir i delimitar una nova tècnica analítica consisteix en establir una comparació crítica de les seves característiques amb les d'altres tècniques ja establertes.

Com s'ha vist a la introducció, les tècniques més utilitzades són d'una banda l'AAS i l'ICP que mesuren concentracions totals, i d'altra banda l'HPLC que és una tècnica de separació com també ho és la CE.

4.3.2.1. Comparació CE-AAS-ICP

Per tal de comparar la precisió, sensibilitat i exactitud de l'electroforesi capil·lar respecte l'AAS i l'ICP es va realitzar el calibratge i l'anàlisi de la concentració de metalls (Au, Ag, Cu, Fe, Ni) en dues mostres diferents i es van utilitzar les expressions de la taula I.1.

Els patrons utilitzats en el calibratge de les tres tècniques van ésser els indicats en l'apartat experimental. Aquests patrons cobrien tant l'interval de concentracions esperat en la mostra com l'interval de linealitat de totes les tècniques utilitzades.

Les mostres a analitzar van consistir en una mescla sintètica de 5 ppm de Fe i Ni, 10 ppm d'Au i Cu i 2 ppm Ag (M1) i una mostra real formada per mescles de lixiviats obtinguts a partir del mineral brasiler després de 24 h en contacte amb una dissolució de 1000 ppm de NaCN a pH=10.5 en una relació de 2 ml dissolució/ gram mineral (M2).

Les condicions d'anàlisi utilitzades en CE van ser -18 KV, 202 nm i 25 segons de temps d'injecció, utilitzant el tampó descrit a l'apartat experimental amb 25 μ M TTAB.

La recta de calibratge es va realitzar analitzant 3 cops cadascun dels 5 patrons de metalls, i les dues mostres es van analitzar 5 cops cadascuna. Excepte en el cas de l'ICP, en el què es va operar sense corrector de soroll de fons, els blancs analitzats no van donar cap senyal.

Els valors de r^2 (quadrat del coeficient de regressió) pels 15 punts van ser més grans de 0.999 per l'ICP i per l'AAS (amb l'excepció del Cu i Fe amb coeficient menor). En el cas de l'electroforesi capil·lar es van assolir coeficients de correlació entre 0.99 i 0.999 i solament en el cas del Cu es va arribar a valors superiors a 0.999. El valor de r^2 de l'Au en AAS va arribar fins valors superiors a 0.9999. El quocient $(SC_{EXP}/1)/(SC_R/10)$ (veure capítol 2) va ser més gran que $F_{(1,13, 0.05)} = 4.67$ en tots els casos, fet que indica que l'ajust d'una recta va ser correcte.

Precisió

En aquest estudi es va comparar en primer lloc la desviació estàndard relativa del senyal analític de les 5 mesures de cada mostra per tal d'esbrinar quina precisió té cada tècnica analítica. En el cas de l'AAS es va substituir el valor estadístic de desviació estàndard de les 5 rèpliques per l'error instrumental (1 compte) donat que l'error estadístic va ser sempre inferior a aquests valors (en la resta de tècniques això no va succeir). Aquest últim fet explica perquè les rectes de regressió en AAS tenien un coeficient de correlació tant gran, donat que en les rèpliques de les mesures donaven pràcticament el mateix valor i no es tenia en compte l'error instrumental.

Els resultats de la Taula IV.6. mostren que la precisió de l'electroforesi capil·lar és marcadament inferior a la resta de les tècniques. Tot i així, valors de precisió de 3-5% són típics en CE (JAB 93) i poden ser en gran part deguts a la precisió de l'equip d'injecció (1 % en l'equip experimental utilitzat) unit a al fet que els conductes d'injecció són molt més estrets que els de l'AAS i l'ICP.

En la mateixa taula es pot apreciar com la baixada de precisió en M2 és més marcada en AAS i CE donat que la mostra és menys concentrada, costa més de detectar i, per tant, el senyal és menor, amb la qual cosa el valor del % RSD és més gran. En el cas de l'ICP, la tècnica continua tenint una molt bona precisió donat que el senyal analític continua sent prou alt respecte la desviació estàndard.

Sensibilitat

A la Taula IV.7. apareixen els valors de sensibilitat de les tres tècniques i es pot comprovar com la sensibilitat de l'ICP és superior a la de CE i AAS. La sensibilitat ha estat calculada dividint el pendent de regressió (m) entre la desviació estàndard del senyal de les 5 mesures de cada metall en cada mostra, terme que equival a l'invers de la desviació estàndard de la concentració de les 5 mesures (veure demostració en capítol 5).

PRECISIÓ (RSD senyal %)					
Mostra	Ag(I)	Au(I)	Cu(I)	Fe(II)	Ni(II)
M1					
AAS	0.69	0.92	0.52	1.55	2.50
ICP	0.28	0.59	0.52	0.35	0.19
CE	4.36	3.12	2.29	2.30	2.17
M2					
AAS	2.27	2.33	1.52	1.23	6.94
ICP	0.15	0.69	0.61	0.48	0.29
CE	11.47	7.37	6.33	4.88	6.40

Taula IV.6. Valors de precisió del senyal analític en l'anàlisi de M1 i M2 per AAS, ICP i CE.

SENSIBILITAT (l/mg)					
Mostra	Ag(I)	Au(I)	Cu(I)	Fe(II)	Ni(II)
M1					
AAS	67.7	10.5	35.7	9.9	7.6
ICP	159.1	15.6	18.5	52.3	80.2
CE	12.0	3.4	4.6	8.7	9.4
M2					
AAS	67.7	10.5	35.7	9.9	7.6
ICP	865.9	35.1	47.9	28.9	111.6
CE	15.8	4.1	5.1	2.7	9.3

Taula IV.7. Valors de sensibilitat en l'anàlisi de M1 i M2 per AAS, ICP i CE.

Les files de M1 i M2 apareixen repetides en el cas de l'AAS donat que s'ha substituït la precisió estadística per la instrumental, que és la mateixa en tots dos casos.

Per tal de veure si es poden acceptar estadísticament com a iguals les sensibilitats de AAS i CE i, donat que representen l'invers de la desviació estàndard de la concentració de cada mostra, es pot fer servir l'estadístic F per comparar les variàncies de les concentracions dels dos mètodes (MCR 87) i veure si s'accepten les sensibilitats com a iguals. Així, la hipòtesi nul·la serà equivalent a:

$$(1/\text{Sens. B})^2 = (1/\text{Sens. A})^2 \quad (4.4)$$

que s'acceptarà si:

$$(\text{Sens. A} / \text{Sens. B})^2 < F_{(4, 4, 0.05)} = 6.388.$$

Realitzant el quocient de sensibilitats i aplicant aquest criteri als valors de la taula IV.7. s'observa que en M1 les sensibilitats de AAS i ICP en mesurar Au, Ag i Cu s'accepten estadísticament com iguals amb una confiança del 95%, mentre que les sensibilitats de AAS i CE en la mateixa mostra pel Fe i Ni també són iguals. En el cas de M2, solament tenen igual sensibilitat les mesures de Cu per ICP i AAS i de Ni per AAS i CE, en la resta de casos la sensibilitat de l'ICP és superior a la resta.

La baixa sensibilitat de la mesura de l'Au mitjançant CE es deu a la baixa absorptivitat UV que té el ciano-complexe $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ respecte els altres complexos (BRI 57) combinada amb la baixa precisió del senyal que fa que per l'anàlisi d'or hi hagi tècniques més sensibles.

En la mateixa taula també es poden comparar les sensibilitats de cada tècnica per mesurar M1 i M2 i s'arriba a la conclusió que en la mateixa tècnica les sensibilitats són estadísticament iguals excepte en les mesures de Ag i Cu per ICP i de Fe per CE. La baixa sensibilitat de la mesura de Fe(II) en M2 és deguda a que en l'electroforograma d'aquesta mostra real el pic de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ i el pic de SCN^- tenen una resolució baixa i això fa disminuir la precisió del senyal i, conseqüentment, la sensibilitat.

Exactitud

El resultat del valor mitjà de les concentracions (ppm de metall) de les 5 repeticions de les dues mostres analitzades per AAS, ICP i CE apareix en la figura 4.2. A grans trets es pot observar com les mesures mitjançant les tres tècniques són més o menys similars i com els valors de les anàlisis de M1 s'apropen a les concentracions preparades .

Per tal d'establir si les tècniques A i B mesuren la mateixa concentració (C), cal que tinguin igual sensibilitat i en aquest cas s'aplica la hipòtesi d'igualtat de mesures, $C_A=C_B$, que s'accepta si (expressió similar a 4.3.):

$$(C_A - C_B) / (s_p [(1/5) + (1/5)]^{0.5}) < t_{(8, 0.025)} = 2.306$$

On, en aquest cas en què les mesures són iguals, (4.2) es transforma en :

$$s_p^2 = (s_A^2 + s_B^2) / 2$$

Si es comparen els valors de les mesures utilitzant aquesta prova, s'arriba a la conclusió de que solament són estadísticament iguals la concentració d'Au en M1 per ICP i AAS i la concentració de Ni en M1 i M2 per AAS i CE.

Una manera de comparar mesures de variabilitat diferent és mesurar els intervals de confiança per tal d'establir entre quins valors es troben els valors mostrats a la figura 4.2. Els intervals de confiança per les concentracions mesurades per CE i ICP (C_{IC}) s'han realitzat a partir de l'expressió (MCR 87):

$$C_{IC} = C_M \pm t (s/\sqrt{n}) \quad (4.5)$$

on C_M és la mitja de la concentració, t és el valor $t_{(n-1, \alpha/2)}$ és la distribució t-Student d'un test de dues cues i n és el nombre de mesures. En el nostre cas i per un interval de confiança del 95% $t_{(4, 0.025)} = 2.776$, els intervals de confiança

de les concentracions per CE i ICP són els que apareixen a les taules IV.8 i IV.9.

S'observa com en tots els casos l'electroforesi capil·lar és una bona tècnica si es precisen mesures de concentració per sota de 0.5 ppm. En el cas de M1 es pot observar com les concentracions teòriques de metalls cauen dins de l'interval de confiança (excepte en el cas del Cu i del Ni que es troben un mica fora), indicant que la mostra sintètica M1 va estar correctament preparada des del punt de vista de l'electroforesi capil·lar.

Els anteriors resultats es poden comparar amb els intervals de confiança de les anàlisis per ICP (taula IV.9.) , que en ser una tècnica més sensible té intervals de confiança molt més estrets. S'observa com aquesta tècnica permet distingir concentracions de 0.05-0.1 ppm de metall o fins i tot inferiors.

De les taules IV.8 i IV.9 es pot veure que en el cas de M2 els IC per l'Au, Ag i Cu mesurats per ICP cauen dins de l'IC de CE i s'accepta que les dues tècniques (dins de la diferent precisió) mesuren el mateix. En la resta de casos l'IC de ICP surt una mica fora del de CE, excepte en el cas de Fe(II) en M2, on hi ha una desviació important.

Aquesta variabilitat tan baixa i el fet que la concentració de M1 mesurada per ICP sigui molt semblant a la calculada, fa que els valors mesurats per aquesta tècnica siguin la millor estimació del veritable valor de la concentració i per tant s'utilitzarà per mesurar la desviació relativa de les altres tècniques (CE, AAS) així com de la pròpia preparació de la mostra, tal i com es mostra en la taula IV.10.

Els valors del percentatge d'error, E_{rel} , que apareixen han estat calculats amb l'expressió (MCR 87):

$$E_{rel}=100(C- C_{ICP}) / C_{ICP} \quad (4.6)$$

on C_{ICP} és la mesura de concentració per ICP i C és la mesura realitzada per una altra tècnica. En aquesta taula s'ha utilitzat per l'Au un valor $C_{ICP}=10.22$ ppm en M1, que correspon al valor mitjà de les tècniques AAS i ICP (que s'ha vist que mesuraven la mateixa concentració des del punt de vista estadístic) i que per tant estima millor el valor de la mesura exacta.

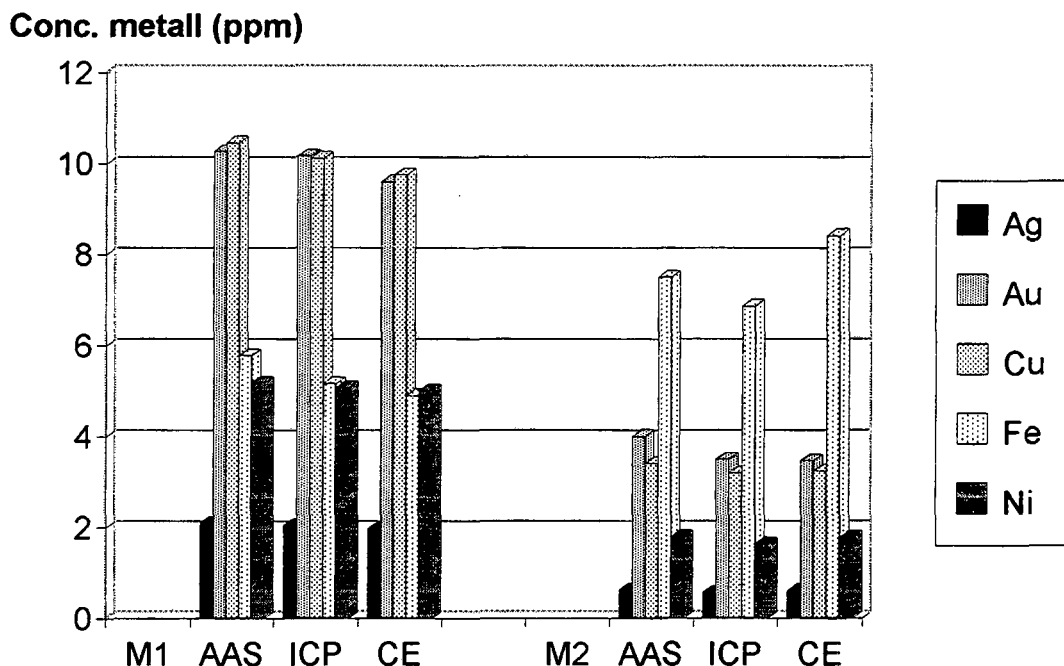


Figura 4.2. Comparació de l'anàlisi de dues mostres (M1 i M2) mitjançant AAS, ICP i CE.

A la taula IV.10 s'aprecia com, amb excepció del Cu i Ni que tenen exactituds similars en valor absolut per les dues tècniques, l'exactitud de M1 és millor quan s'utilitza AAS en lloc de CE, però la situació s'inverteix per M2, (excepte en el cas del Fe(II), degut a la manca de resolució del ciano-complexe de ferro en CE abans comentada).

En el cas de la CE s'observa que en M1 es mesura per sota del valor real mentre que en M2 es fa per sobre. L'AAS sempre mesura per sobre del valor real (fet que es pot deure a petits efectes de matriu). A la mateixa taula s'observa com les concentracions mesurades de M1 mostren que aquest patró va estar correctament preparat amb una petita desviació per sobre del pes teòric calculat.

Altres característiques

Les anàlisis d'electroforesi capil·lar van durar entre 10 i 15 minuts, fet que suposa una freqüència d'anàlisi entre 4 i 6 mostres/h. En el cas de l'anàlisi per ICP el temps d'anàlisi d'una mostra és de l'ordre d'un minut (60 mostres/h) i en el cas de l'AAS aquest temps és similar però s'ha de multiplicar pel número de metalls la qual cosa dóna velocitats d'anàlisi de l'ordre de 12 mostres/h.

Els volums necessaris per realitzar l'anàlisi de mostra van ser d'uns 0.1 ml per la CE, uns 10 ml per ICP i uns 15-20 ml per AAS. En el cas de la CE solament s'injecten uns nl i es poden realitzar diferents assaigs amb un volum mínim de mostra

Els intervals de linealitat depenen de les condicions en què es realitza l'anàlisi (PER 82), tot i que a grans trets la CE mostra un interval de linealitat més ampli que l'AAS i inferior a l'ICP.

4.3.2.2. Comparació CE-HPLC

Precisió

Generalment la precisió de l'electroforesi capil·lar resulta inferior a la de l'HPLC en l'anàlisi de cianurs metàl·lics. Hi ha estudis de precisió d'àrees de ciano-complexos per HPLC que mostren valors de RSD (%) entre 0.5 i 2.8 per concentracions de 5 i 10 ppm (POH 85)(GWJ 87) i entre 1.4 i 6.5 per concentracions per sota de 2.5 ppm (POH 88). Aquestes mostres són comparables a les desenvolupades en aquest capítol i per tant indiquen que l'HPLC té unes prestacions majors en quant a reproductibilitat d'àrees.

IC DE CONCENTRACIONS (95%) CE (mg/l)					
Mostra	Ag(I)	Au(I)	Cu(I)	Fe(II)	Ni(II)
Concentració M1	1.9	9.6	10.5	4.9	5.0
± t (s/√n)	0.1	0.4	0.3	0.1	0.1
Concentració M2	0.61	3.5	3.2	8.4	1.8
± t (s/√n)	0.08	0.3	0.2	0.4	0.1

Taula IV.8. Interval de confiança per les concentracions mesurades per CE.

IC DE CONCENTRACIONS (95%) ICP (mg/l)					
Mostra	Ag(I)	Au(I)	Cu(I)	Fe(II)	Ni(II)
Concentració M1	2.058	10.17	10.12	5.16	5.08
± t (s/√n)	0.008	0.08	0.02	0.04	0.01
Concentració M2	0.576	3.50	3.20	6.86	1.64
± t (s/√n)	0.001	0.04	0.02	0.04	0.01

Taula IV.9. Interval de confiança per les concentracions mesurades per ICP.

EXACTITUD (% d'error)					
Mostra	Ag(I)	Au(I)	Cu(I)	Fe(II)	Ni(II)
CE					
M1	-5.8	-6.0	-3.8	-4.0	-1.8
M2	5.3	-2.0	1.3	20	-8.5
AAS					
M1	1.7	0.5	3.4	12	2.0
M2	8.2	14	6.7	9.3	8.9
Preparació M1	-2.8	-2.2	-1.2	-3.2	-1.6

Taula IV.10. Comparació d'exactituds per CE i AAS agafant mesures de ICP com a valor real.

Sensibilitat

Tot i que no s'ha trobat cap estudi específic de la sensibilitat de l'anàlisi de ciano-complexos amb HPLC tal i com s'ha definit en el capítol 1, ni realitzat a la mateixa longitud d'ona, el fet de que sigui una tècnica amb major precisió que la CE li dona avantatges sempre que el pendent de la recta regressió de les àrees enfront la concentració sigui superior. Sota condicions en les que no es produeix cap concentració dins del capil·lar, i donat que el camí òptic de la cel·la de detecció en HPLC és superior, aquesta situació es produirà, i per tant l'HPLC tindrà una sensibilitat superior. En casos on s'utilitzen mètodes de concentració en columna (efecte "stacking") s'augmentarà el pendent de regressió i podria donar-se el cas que, tot i tenir una precisió d'àrees poc avantatjosa, la CE fós millor en quant a sensibilitat.

Exactitud

Els valors d'exactitud de CE es poden comparar amb la de l'anàlisi de 10 ppm de ciano-complexos mitjançant HPLC (GWJ 87) on es van obtenir valors d'exactitud entre el 1 i el 2.72% , notablement menors que els que s'han obtingut per CE, per tant la HPLC també pot mostrar exactituds superiors.

Altres característiques

Si es comparen els temps d'anàlisi de la CE amb els valors de la taula IV.3 es pot observar com, majoritàriament, la CE és una tècnica més ràpida que la HPLC, que té una freqüència d'anàlisi de 2-3 mostres/h. La precisió del temps de detecció de CE que es va obtenir va ser de l'1 % o més mentre que generalment en HPLC s'obté una precisió al voltant del 0.2 %.

Els volums d'injecció que es gasten en CE (nl) són més petits que els que es gasten en HPLC (μ l) i, per tant, en CE és possible realitzar diverses injeccions amb el volum que es gastaria en HPLC. Una notable diferència està en el volum de fase mòbil que es consumeix en CE, que pot ser tant petit com 5 ml, mentre que en HPLC poden caldre centenars de ml per realitzar les anàlisis. L'eficàcia de CE es pot trobar entre 10^5 - 10^6 enfront de 10^4 - 10^5 plats teòrics de l'HPLC, tot i així en les condicions d'operació d'aquest i altres capítols (on s'injecta una quantitat considerable de mostra) el valors de N es van trobar entre 10^4 - 10^5 , per tant en condicions similars a HPLC.

La resolució entre dos pics consecutius en CE és , generalment, superior a l'obtinguda per HPLC. L'ordre dels analits depèn molt del fonaments de separació que utilitza cada modalitat de CE i HPLC i, per tant, la resolució entre dos compostos específics pot variar de manera important per aquestes causes, fins i tot dins de la mateixa tècnica.

4.3.3. ANÀLISI DE LIXIVIATS DE MINERALS

4.3.3.1. Caracterització dels minerals a lixiviar

Com a fase prèvia a la lixiviació, el mineral brasiler es va homogeneïtzar, es va triturar amb morter i es va moldre en fase humida amb un molí de boles fins fer-lo passar a través d'un tamany de malla de 100# .Tant la sorra boliviana com aquesta fracció de mineral brasiler es van tornar a homogeneïtzar, quartejar i es van introduir en una estufa a 110°C durant 3 h per tal d'eliminar la seva humitat.

Per tal de realitzar la seva caracterització granulomètrica, la mostra de sorra boliviana es va fer passar per una bateria agitada de tamisos entre 0.2 (65 #) i 0.7 mm (24#) de llum de malla . La taula IV.11 mostra la distribució en pes segons la grandària de gra d'aquesta sorra.

La sorra boliviana va ésser analitzada qualitativament utilitzant un espectròmetre de fluorescència per raigs X (XRF), detectant com a elements majoritaris : Al, Si, P, S, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Ba i Pb amb predominància de Si i Fe (AFM 93).

Les anàlisis químiques del mineral brasiler han estat subministrades per mines Gerais i s'han dut a terme per fluorescència de raigs X per determinar els components majoritaris i per AAS per als minoritaris. Aquestes anàlisis van detectar la presència de Si (32 %), Al (7.8 %), Fe(4.39%), K(3.4%), S(1.6 %) i petites quantitats de Mn, Ag, Au i As. Les anàlisis mineralògiques del mateix mineral van revelar com a constituents més importants quars, silicats, miques i pirites (pirrotita (1.5%), arsenopirita i calcopirita). Aquestes últimes poden actuar com a importants cianicides, tal i com s'ha vist a la introducció.

En el cas de la sorra boliviana la lixiviació va ser directa, sense separar cap fracció, mentre que pel mineral brasiler es va lixiviar la fracció de grandària per sota de 100# .

Grandària	% pes
< 65# (mesh)	25.2
> 65# i < 35 #	24.1
> 35# i < 32 #	5.0
> 32# i < 24 #	19.1
> 24#	26.6
Total	100.0

Taula IV.11 Distribució en pes segons tamany de gra de la sorra boliviana.

4.3.3.2. Mètodes de lixiviació de les mostres

Tant pel mineral brasiler com per la sorra boliviana el tamany de gra de la mostra i el contingut esperat d'or fa que les condicions de tractament dels processos en continu siguin més adequades que les discontinües per tal de realitzar la lixiviació en un termini de temps curt (taula IV.1).

Es van experimentar diferents mètodes de lixiviació per escollir el més adient per a les mostres objecte d'estudi.

El mètode dels tubs rotatoris permet airejar contínuament i de manera senzilla la dissolució de lixiviació i obtenir bones extraccions d'or en qüestió d'hores (TOG 89) (JHH 89). Consisteix en introduir una fracció de mineral (5 a 20 g) i la dissolució de NaCN (1 a 5 ml de dissolució per gram de mineral) necessària en diversos tubs d'assaig amb taps roscats i agitar-los amb un mesclador rotatori el temps necessari, passat el qual es separa el mineral de la dissolució de cada tub per centrifugació i es realitza la posterior filtració. La resta de tubs continuen en rotació fins la propera extracció.

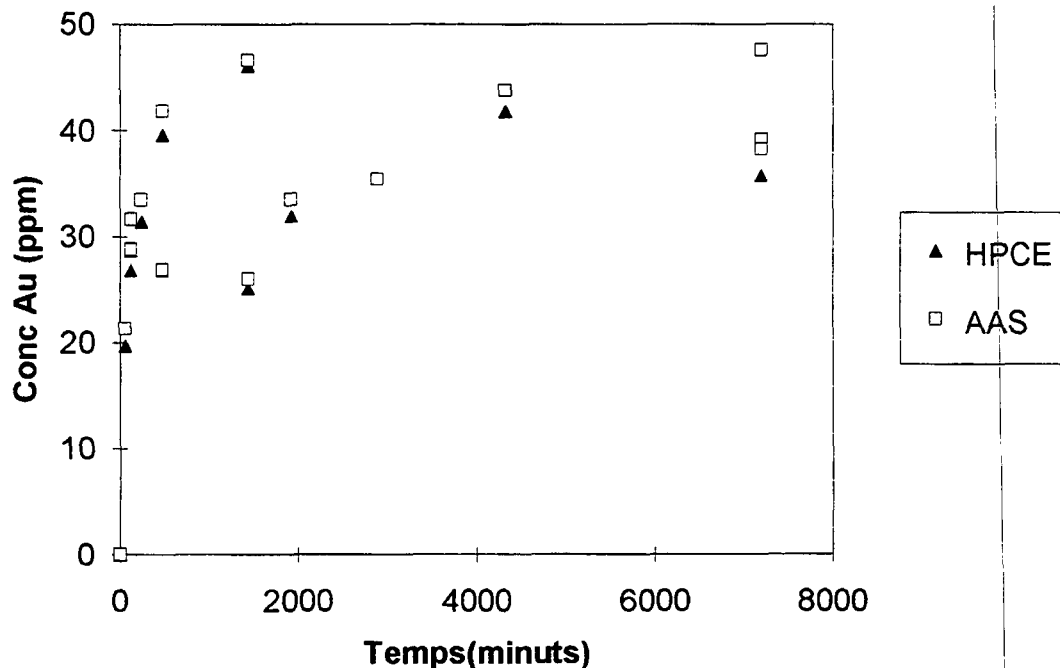


Figura 4.3. Cinètica de lixiviació de l'or de la sorra boliviana en tubs analitzada per HPCE i AAS.

En aplicar aquest mètode a la lixiviació de la sorra boliviana amb una relació d'un ml de dissolució per gram de mineral es va observar que l'anàlisi mitjançant electroforesi capil·lar de dues rèpliques extretes al mateix temps donava concentracions d'or força diferents i que les concentracions en funció del temps no seguien un perfil continu.

Per tal de verificar que aquest fet no era degut a l'anàlisi mitjançant electroforesi capil·lar es van analitzar les mateixes mostres per AAS i es va trobar que, tot i discrepar les concentracions de les rèpliques, els resultats eren coincidents entre totes dues tècniques, tal i com mostra la figura 4.3.

Les discrepàncies importants observades en les dissolucions extretes van ser degudes, per tant, a la manca d'homogeneïtat de la distribució d'or en les fraccions de sorra que hi ha en cada tub (granulometria, efecte palleta, concentració de cianicides, cobriment de partícules d'or per pel·lícules minerals, etc) i per tant es va haver d'utilitzar un altre mètode per realitzar l'extracció de l'or i d'altres metalls.

En el cas del mineral brasiler els resultats obtinguts en les dues rèpliques van ser similars (l'or estava distribuït de manera uniforme en la granulometria del mineral) i, per tant, el mètode dels tubs rotatoris es podria aplicar a l'estudi de lixiviacions del mineral.

Una altra opció era utilitzar el mètode de l'ampolla rodant (STA 87), consistent en fer reaccionar el mineral i la dissolució en majors quantitats en una ampolla rodant i extreure una quantitat de mostra periòdicament, deixant reaccionar la resta fins la propera extracció. Aquest mètode, a diferència del dels tubs, evita l'heterogeneïtat provocada per la mostra en cada extracció i fa possible que el perfil de la lixiviació sigui continu.

En els experiments realitzats, es van utilitzar dos flascons de polietilè, per tal de replicar l'experiment, que es van omplir amb 100 ml de dissolució de NaCN i 50 grams de mineral (2 ml de dissolució per gram de mineral).

Periòdicament s'extreien 5 ml de polpa de cada pot i es centrifugava i filtrava per ser analitzada posteriorment la dissolució per electroforesi capil·lar. Aquest procés va ser realitzat tant per la sorra com pel mineral i es va analitzar la concentració dels metalls Au, Ag, Cu, Ni i Fe presents en forma de ciano-complexos.

4.3.3.3. Identificació de ciano-complexos en els lixiviats de minerals

Per tal d'identificar els ciano-complexos presents en els lixiviats dels minerals, es van analitzar dissolucions de NaCN que havien estat en contacte 24 i 48 hores amb el mineral i la sorra respectivament, abans i després d'afegir un excés de cada patró de ciano-complexe sobre la mostra, utilitzant longituds d'ona de detecció específiques de cada compost (268 nm pel cianur de Ni, 240 nm el cianur de Cu, etc.).

Els electroforogrames de lixiviats de la sorra boliviana i del mineral brasiler apareixen en la figura 4.4. S'observa com en la sorra el ciano-complexe d'Au és un dels predominants, mentre que en el mineral brasiler la presència de SCN^- i de ciano-complexos metàl·lics en el lixiviat és més important donat els cianicides que hi ha presents. En fer la identificació del ferro es va veure que aquest estava present en la forma $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ enlloc de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

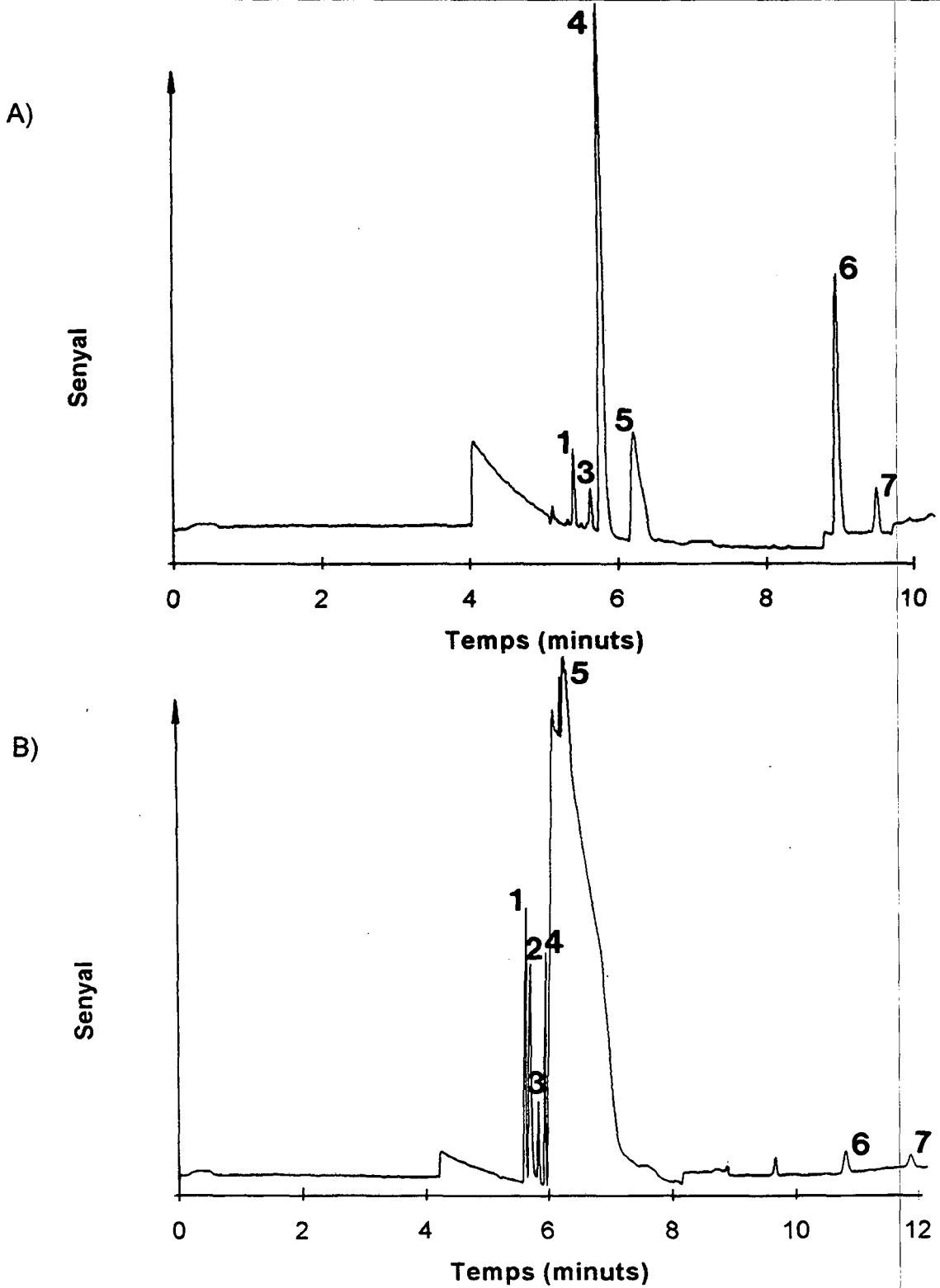


Figura 4.4. Electroforograma de lixiviat de:

A) Sorra boliviana 48 hores de lixiviació

B) Mineral brasiler 24 hores de lixiviació

1- $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 2- HS^- 3- $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 4- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 5- SCN^- 6- $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 7- $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

L'obtenció d'aquesta espècie en lixiviat d'or ja ha estat referenciada anteriorment per altres autors que han treballat amb mostres reals (POH 88)(GWJ 87)(GIB 94).

L'anió HS^- va aparèixer solament en el mineral brasiler i es va identificar afegint una dissolució de Na_2S a $\text{pH}=11$ sobre el lixiviat. Degut a què el tampó conté NaCN , en la identificació també va aparèixer un pic menor en la posició del SCN^- donat que l'anió HS^- reacciona en medi bàsic amb el CN^- , tal i com s'ha citat en la introducció. Aquesta reacció dificulta l'anàlisi quantitativa de l' HS^- utilitzant tampons amb NaCN .

També es va investigar la presència d'espècies derivades de l'arsènic (H_2AsO_3^- i HAsO_4^{2-}) pel mètode de l'addició de patrons sobre la mostra real. Aquestes espècies no estaven en els lixiviats, ja que els patrons van poder ser detectats en l'electroforograma utilitzant les condicions d'anàlisi.

A part de la tècnica d'addició de patrons, l'AAS i l'ICP van constatar la presència d'aquests metalls i de sofre en el lixiviat, amb resultats concordants amb l'electroforesi capil·lar que ratifiquen que l'assignació dels pics és la correcta.

L'aparició en els lixiviats de ciano-complexos metàl·lics d'Au, Ag, Fe, Ni i Cu i la presència de SCN^- també és concordant amb les dades de caracterització dels minerals presentada en l'anterior apartat. La resta de metalls i no metalls presents en el mineral o bé no formen ciano-complexos (Al, Sr, P, As, Si) (SHA 76) o bé, quan en formen, són febles i no detectables (Zn, Mn) (BRI 57).

4.3.3.4. Cinètiques de lixiviació

Amb la finalitat de determinar el temps necessari per obtenir una lixiviació correcta del Au i Ag de la mostra, s'ha estudiat l'evolució amb el temps de la concentració dels ciano-complexos en els lixiviats de la sorra boliviana i del mineral brasiler.

Les figures 4.5 i 4.6 mostren els resultats obtinguts per cada una de les mostres. En l'experiment es va realitzar una lixiviació duplicada pel mineral i per la sorra i en cada extracció es van realitzar dues mesures analítiques, el promig de les quals és el que apareix a les figures.

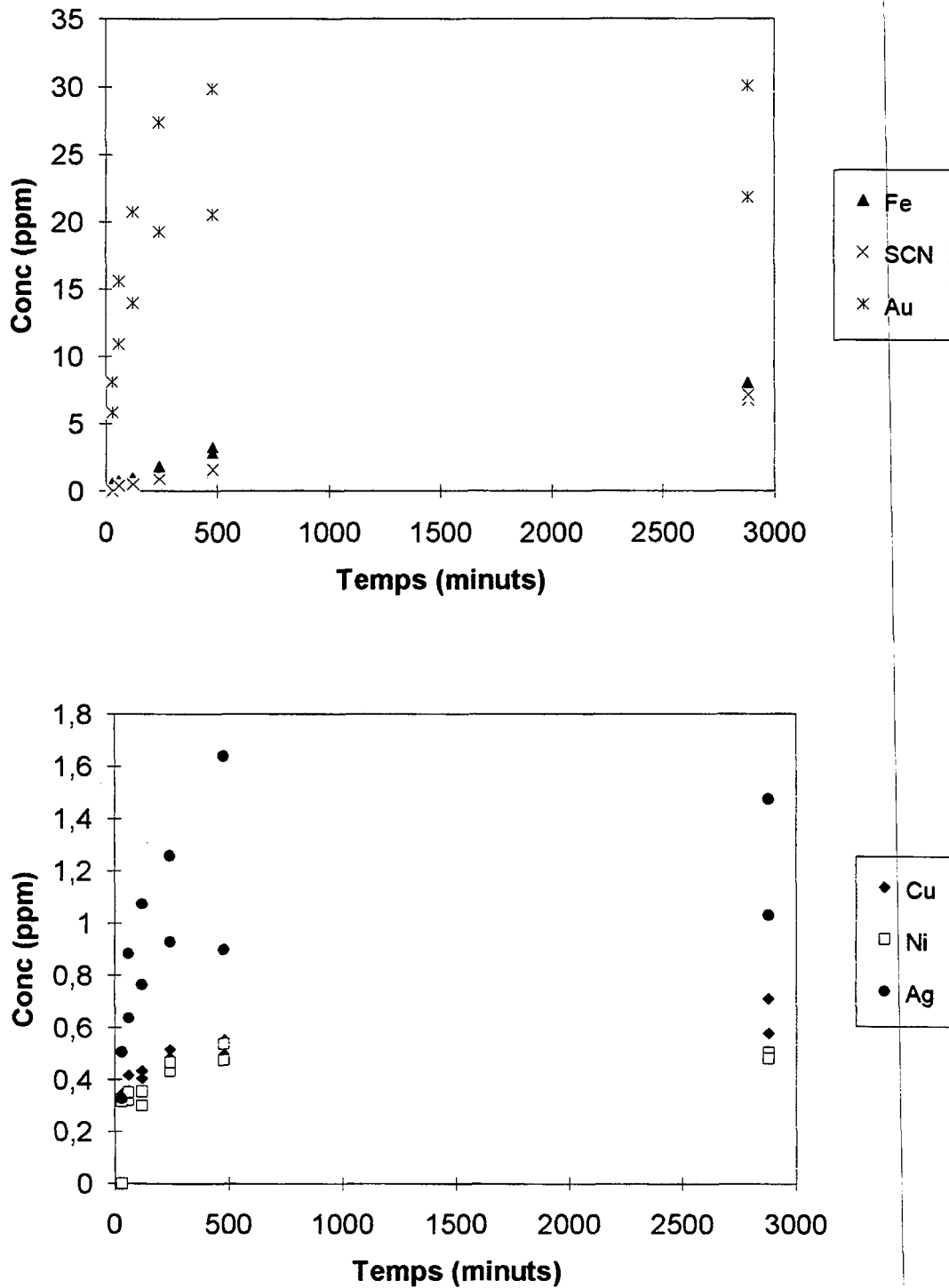


Figura 4.5 Evolució de la concentració dels metalls dels a ciano-complexos en lixivats de sorra boliviana en funció del temps.

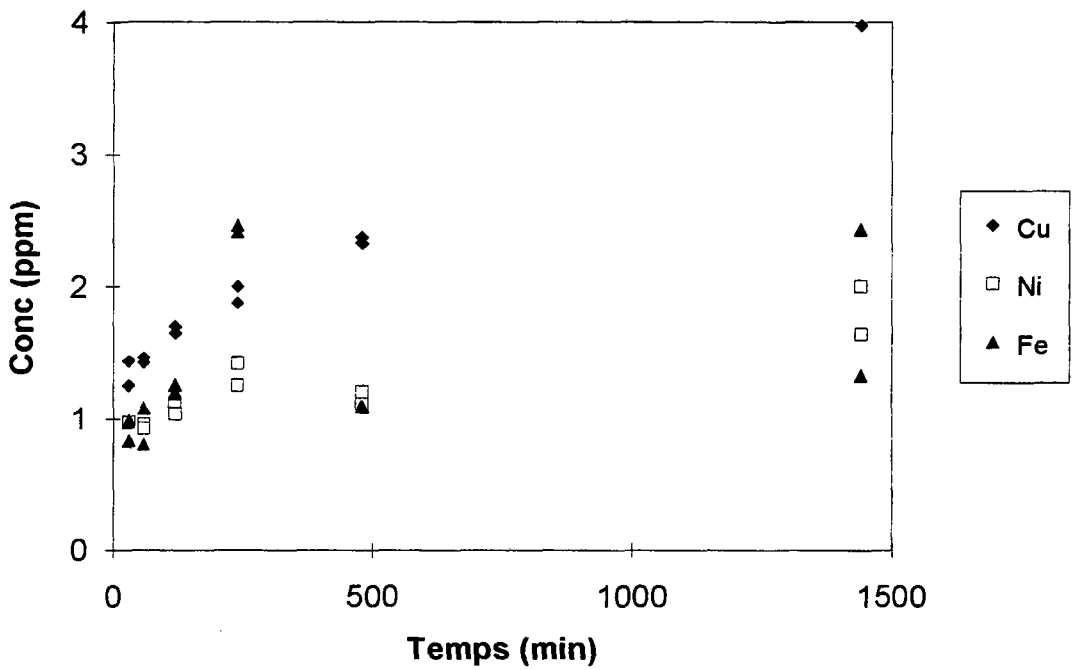
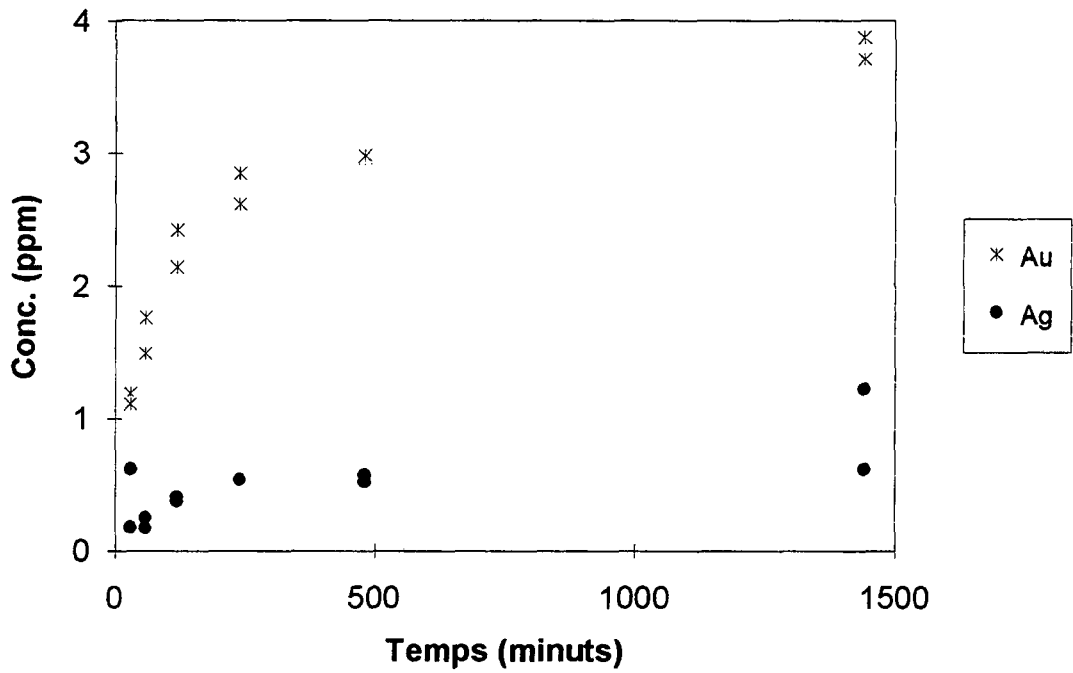


Figura 4.6. Evolució de la concentració dels metalls de a ciano-complexos en lixiviats del mineral brasiler en funció del temps.

Per ambdues mostres es pot observar que el mètode de lixiviació escollit, el de l'ampolla rodant, permet obtenir una variació continua de la concentració dels ciano-complexos en el lixiviat, com s'havia observat en altres estudis (MAH 92). Una diferència important entre la sorra i el mineral és que mentre que pel mineral s'obtenen rèpliques de lixiviació molt semblants, en el cas de la sorra les rèpliques difereixen pel que fa al comportament de l'or i l'argent, donat que aquests es poden trobar en palletes i, per tant, la seva composició és variable segons la mostra que s'agafi, encara que es realitzi l'homogenització. Aquest fet és concordant amb els anteriors estudis en tubs rotatoris. La resta de metalls està distribuït uniformement en els minerals de les mostres i no mostra aquest comportament.

Un altre punt d'interès es troba en les diferents concentracions dels metalls, com a ciano-complexos, obtinguts en la lixiviació de les dues mostres.

En el cas de la sorra, s'extreu una quantitat elevada d'or i el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ i el SCN^- són les principals espècies relacionades amb els cianicides que apareixen al lixiviat. En el cas del lixiviat del mineral, menys ric en or i argent i més ric en altres ciano-complexos, s'observa una elevada concentració de SCN^- (figura 4.4.).

En la figura 4.7. s'estudia l'evolució del sofre total (detectat per ICP) i del sofre en forma de SCN^- (detectat per electroforesi) durant la lixiviació. En el lixiviat teòricament es poden formar un màxim de 673 ppm de S en forma de SCN^- a partir de les 1000 ppm de NaCN de la dissolució de lixiviació de partida, per tant hi ha un consum superior al 55% a les 24 hores de la lixiviació que indica que hi ha un cianicida molt important que ja actua a partir la mitja hora d'iniciar-se el procés.

També es constata que hi ha una discrepància important dels valors de la concentració de sofre, diferència que es pot associar a la presència d'altres espècies comunes esperades en les condicions d'operació, com HS^- (detectat per CE) i el SO_4^{2-} (MAH 92). Les elevades concentracions de SCN^- en el lixiviat es poden explicar per l'elevada cinètica de dissolució de la pirrotita (YAN 91), que està present en un 1.5% en el mineral inicial. Aquest mineral també es podria dissoldre en medi bàsic donant HS^- .

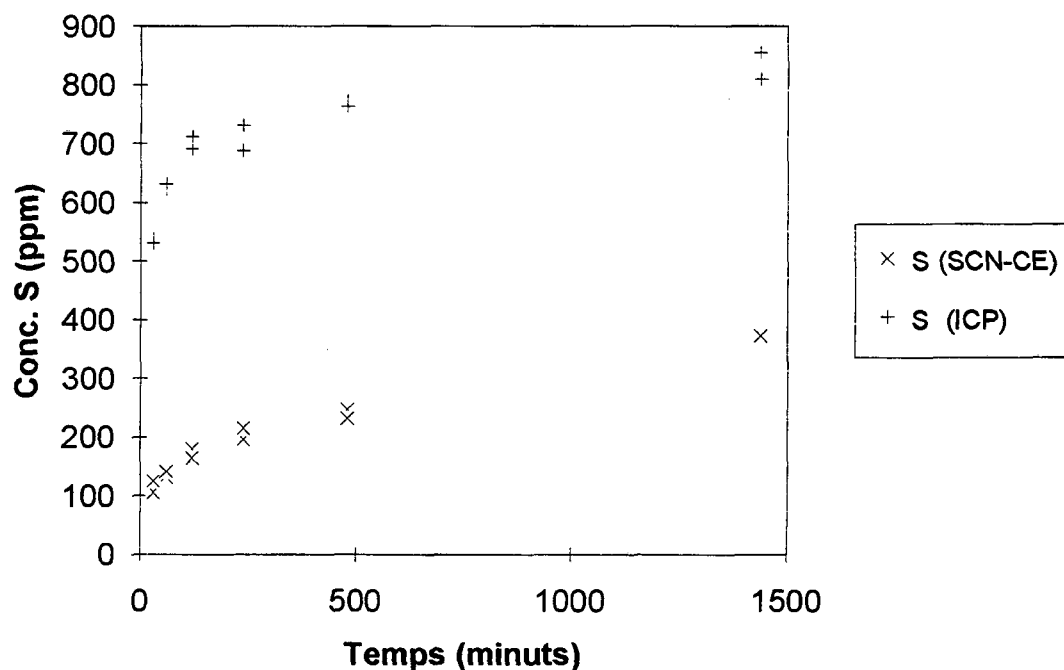


Figura 4.7. Evolució de la concentració de SCN^- (CE) i sofre total (ICP) en el lixiviat del mineral brasiler en funció del temps.

L'estudi de patrons de HS^- mitjançant CE amb el tampó amb NaCN utilitzat per les anàlisis de mostres reals va mostrar pics de HS^- i de SCN^- que indiquen que el HS^- reacciona fàcilment amb el NaCN per donar SCN^- , tal i com mostren alguns autors (MAH 92). Aquesta reactivitat, per tant, va impedir l'anàlisi de HS^- utilitzant el tampó amb 1mM de NaCN.

Finalment, el fet de que entre 8 i 48 hores no hi hagi un augment d'extracció d'or i argent significatiu en tots els casos estudiats justifica que els processos de lixiviació amb NaCN durin solament unes hores.

A les figures 4.8 i 4.9 apareix una superposició d'alguns dels electroforogrames utilitzats pel càlcul de les cinètiques de lixiviació de la sorra i del mineral on es pot apreciar l'evolució de les diferents espècies al llarg del temps.

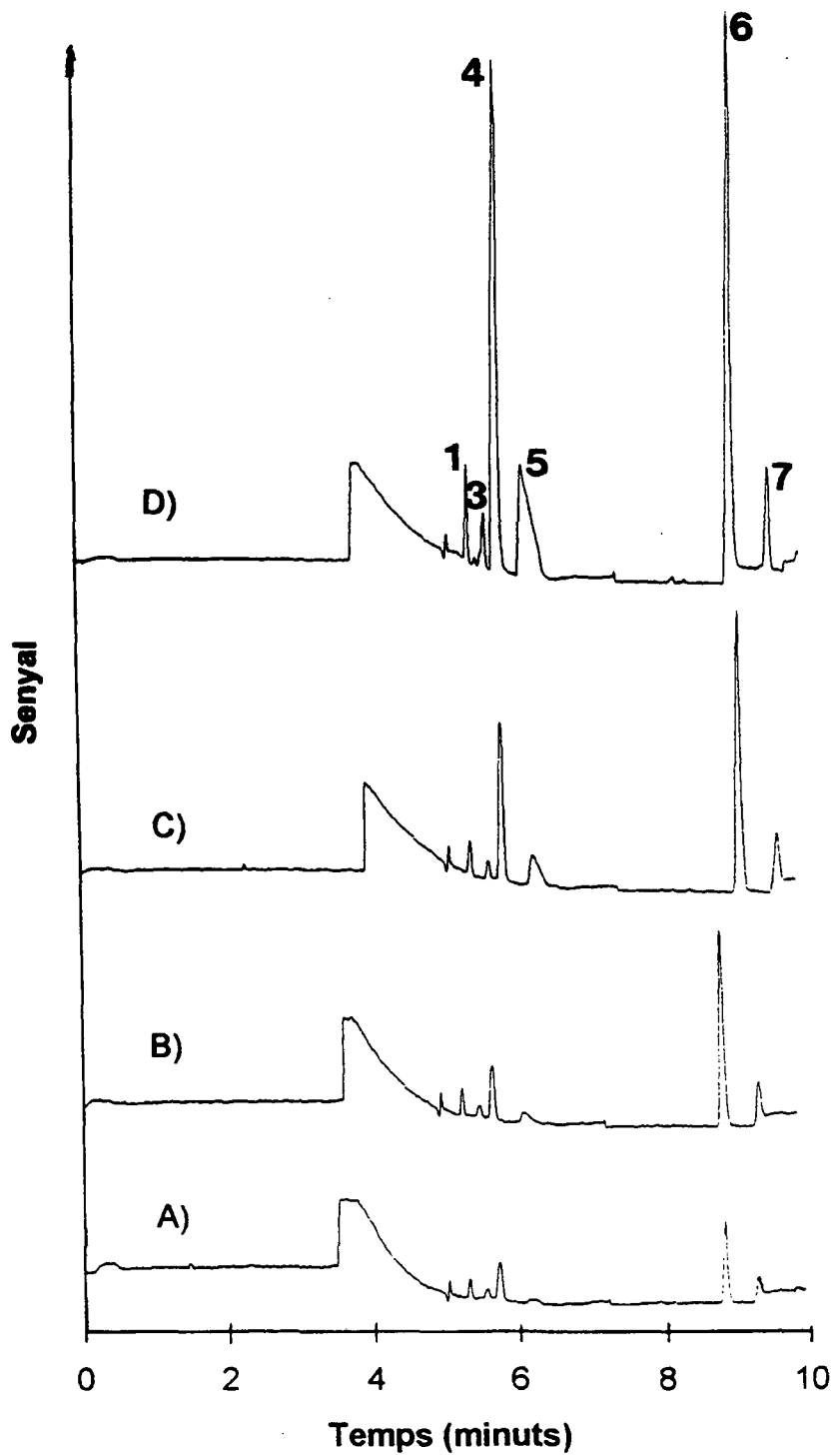


Figura 4.8. Electroforogrames de la cinètica de lixiviació de la sorra boliviana

1- $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 3- $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 4- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 5- SCN^- 6- $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 7- $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

A) 0.5 h B) 2 h C) 8 h D) 24 h

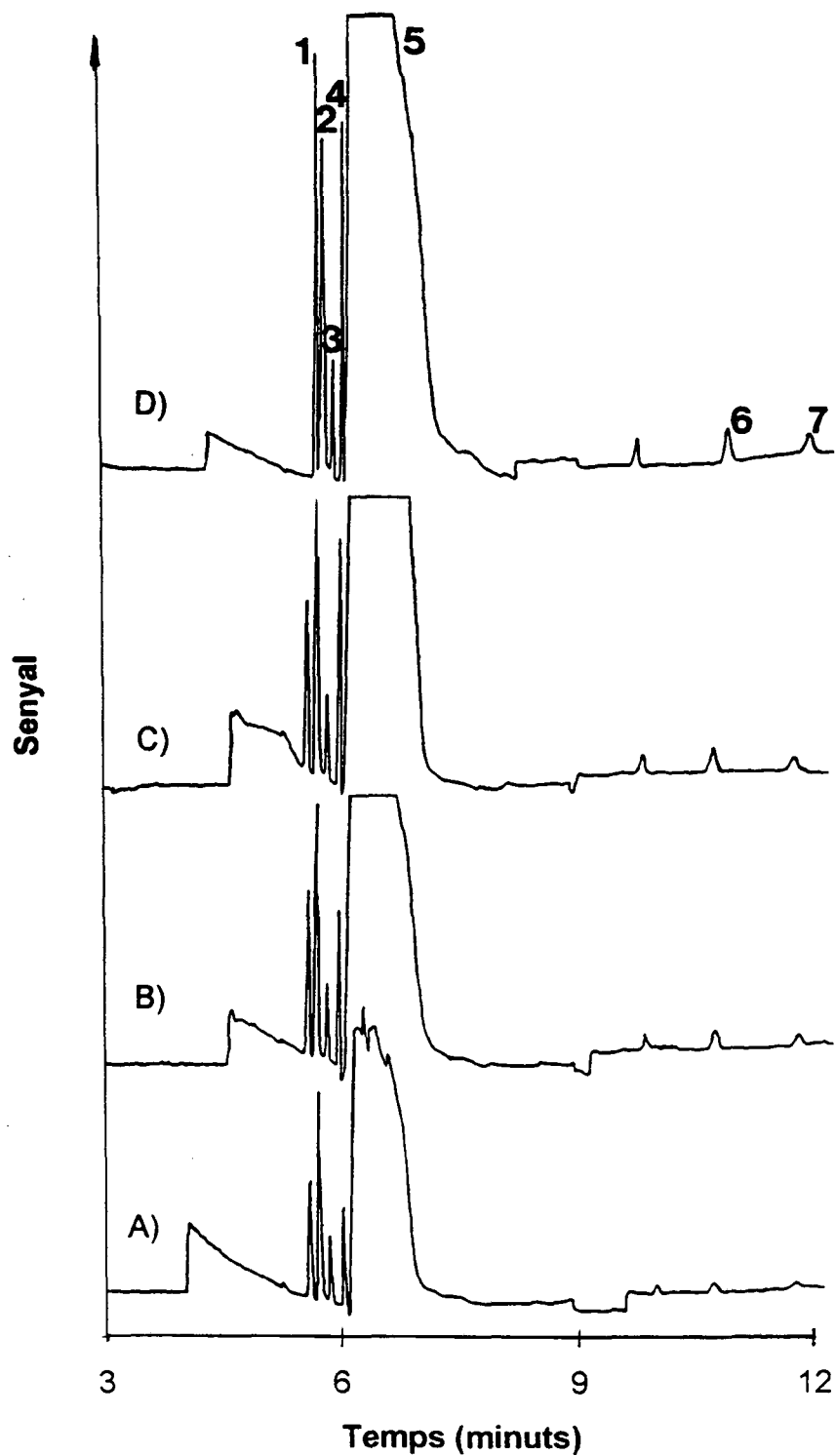


Figura 4.9. Electroforogrames de la cinètica de lixiviació del mineral brasiler

1- $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 2- HS^- 3- $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 4- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 5- SCN^- 6- $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 7- $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

A) 0.5 h B) 2 h C) 4 h D) 24 h

4.3.4. ESPECIACIÓ DE CIANO-COMPLEXOS METÀL·LICS

En aquest apartat s'ha realitzat un estudi teòric de les espècies químiques que es poden trobar en la mostra i en els patrons en funció de les característiques (pH, pe, $[\text{CN}^-]$ total) de la matriu i dels tampons utilitzats en les anàlisis per tal d'establir les espècies que predominen en les condicions de lixiviació ($2 \cdot 10^{-2}$ M NaCN a pH=10.5) i les que predominen en les condicions d'anàlisi (excés de 10^{-3} M NaCN respecte el ciano-complexe format).

Les constants termodinàmiques utilitzades a l'input del programari (PUI 83) provenen de referències especialitzades en equilibris en medi aquós i en ciano-complexos metàl·lics i apareixen en cada una de les taules que es mostren en els diferents apartats. Les concentracions de metalls utilitzades en cada estudi corresponen a valors de l'ordre de magnitud trobats a les mostres reals de lixiviats de l'or, i la concentració de CN^- que apareix en els diagrames és la total que inclou la lligada al complex i la del medi.

4.3.4.1. Mesura del pe

D'entre les diferents característiques de les dissolucions de les mostres, el pH i la concentració total de CN^- són coneguts, però cal saber el potencial redox per tal de conèixer les condicions d'oxidació en les que es troba la mostra. La mesura del potencial redox de les dissolucions ens permetrà calcular el valor de pe a 25°C, que és el que s'utilitza en el programari, mitjançant l'expressió (GAR 60):

$$pe = (E_m + E_{\text{Ag}/\text{AgCl}})/0.059 \quad (4.7)$$

on E_m és el potencial redox (mesurat en V) i $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ el potencial redox de l'elèctrode combinat Ag/AgCl que es pren com a referència.

En les mesures que es van realitzar, es va utilitzar un valor de $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.2$ V que correspon al potencial teòric d'aquest parell en el cas d'utilitzar una dissolució 3M. Els valors empírics dels pe de les dissolucions es mostren a la taula IV.12.

Aquests valors de p_e en pH bàsics són propis d'ambients en contacte amb l'atmosfera, com és el cas de les dissolucions agitadaes en presència d'aire que s'utilitzen per obtenir els lixiviats (GAR 60). En vista d'aquests valors empírics, s'ha introduït al programa ECA un valor general de $p_e=3$ per tal d'estudiar l'especiació dels ciano-complexos en lixiviats.

4.3.4.2. Ciano-complexos de l'or

En la taula IV.13 apareixen les constants emprades per realitzar l'estudi d'especiació de l'or en medi cianur, que s'han extret d'autors que tracten aquesta problemàtica (XUA 85).

En la figura 4.10 s'observa com en medi aquós amb defecte de CN^- , l'Au es troba en forma metàl·lica i com un cop hi ha el CN^- estequiomètric l'or es complexa sota la forma $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Aquesta complexació tan selectiva fa que la lixiviació amb cianurs a pH bàsics sigui una de les tècniques més emprades per extreure l'or dels minerals aurífers.

L'espècie $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ és l'única que es forma segons diverses referències consultades i és molt estable en qualsevol excés de CN^- (fins i tot a pH àcids) per tant és l'espècie predominant, tant en les condicions del procés de lixiviació com en les d'anàlisi, tal i com s'aprecia a la figura.

Com a conseqüència d'això, el reactiu que s'ha utilitzat es pot fer servir com a patró fins i tot en medis que no contenen cianurs i és una espècie difícil de destruir variant el pH del medi. El fet de que sigui espècie única facilita la seva anàlisi.

4.3.4.3. Ciano-complexos de l'argent

Les constants d'equilibri que s'han utilitzat per realitzar l'especiació de l'argent en medi cianur estan basades en les mateixes fonts que en el cas de l'or (XUA 85) i apareixen a la taula IV.14.

Dissolució	pe
NaCN 1000, ppm pH=11	1.9
NaCN 500, ppm pH=11	2.1
Lixiviati del mineral brasiler (30 hores de reacció)	2.8
Tampó 20 mM Na ₂ HPO ₄ , NaCl 36 mM TTAB 10 μ M, pH=11	4.2

Taula IV.12 Mesures de pe de diferents dissolucions utilitzades en el capítol.

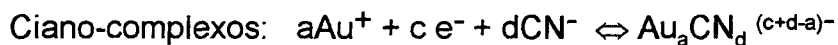
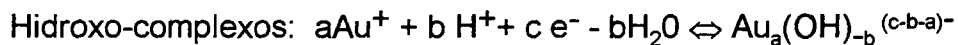
La figura 4.11 mostra que l'Ag(s) té una reactivitat similar a la de l'Au(s) pel que respecta al CN⁻ i dona el complexe predominant Ag(CN)₂⁻, si bé a pH molt alcalins forma espècies amb l'OH⁻ i a concentracions de CN⁻ superiors a 0.1 M forma l'espècie Ag(CN)₃²⁻.

L'espècie Ag(CN)₄³⁻, que no apareix a la figura, es forma amb més d'1 M en CN⁻. Donat que tant en el procés de lixiviació com en el tampó analític s'utilitzen concentracions de CN⁻ per sobre de les estequiomètriques i per sota de 0.1M, l'espècie predominant és sempre Ag(CN)₂⁻. La preparació de patrons de cianur d'Ag en medis sense CN⁻ i no excessivament bàsics també donaria la mateixa espècie.

Aquests resultats expliquen perquè l'anió CN⁻ també s'havia utilitzat normalment per extreure l'argent dels minerals, fins que es van desenvolupar altres metodologies basades en complexos extractius diferents.

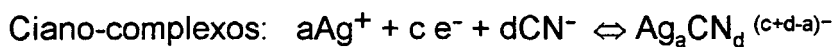
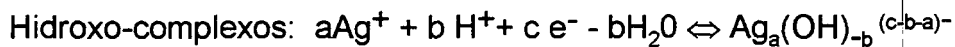
4.3.4.4. Ciano-complexos de coure

El coure presenta una especiació més complexa en medi CN⁻, tal i com mostra la figura 4.12, elaborada amb les referències que apareixen a la taula IV.15.



Complexe	a	b	c	d	log K (25° C)
Au^{3+}	1	0	-2	0	-46.3
$\text{Au}(\text{OH})^{2+}$	1	-1	-2	0	-49.3
$\text{Au}(\text{OH})_2^+$	1	-2	-2	0	-49.8
$\text{Au}(\text{OH})_3$	1	-3	-2	0	-50.8
$\text{Au}(\text{OH})_4^-$	1	-4	-2	0	-62.6
$\text{Au}(\text{OH})_5^{2-}$	1	-5	-2	0	-75.9
$\text{Au}(\text{OH})_6^{3-}$	1	-6	-2	0	-91.9
$\text{Au}_2\text{O}_3(\text{s})$	2	-6	-4	0	-124.8
$\text{Au}(\text{s})$	1	0	1	0	30.5
$\text{Au}(\text{OH})_3(\text{s})$	1	-3	-2	0	-38.3
$\text{AuO}_2(\text{s})$	1	-4	-3	0	-87.5
HCN	0	1	0	1	9.3
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	1	0	0	2	38.9

Taula IV.13. Valors de les constants d'equilibri utilitzades en l'estudi d'especiació dels ciano-complexos d'or.



Complexes	a	b	c	d	log K (25° C)
Ag^{2+}	1	0	-1	0	-33.5
AgOH	1	-1	0	0	-12
$\text{Ag}(\text{OH})_2^-$	1	-2	0	0	-24.1
$\text{Ag}(\text{s})$	1	0	1	0	13.5
$\text{Ag}_2\text{O}_3(\text{s})$	2	-6	-4	0	-126.5
$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$	2	-2	0	0	-12.6
$\text{AgO}(\text{s})$	1	-2	-1	0	-30
HCN	0	1	0	1	9.3
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	1	0	0	2	20.4
$\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$	1	0	0	3	21.4
$\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$	1	0	0	4	20.8
$\text{Ag}(\text{OHCN})^-$	1	-1	0	1	-0.8
$\text{AgCN}(\text{s})$	1	0	0	1	15.7

Taula IV.14. Valors de les constants d'equilibri utilitzades en l'estudi d'especiació dels ciano-complexos d'argent

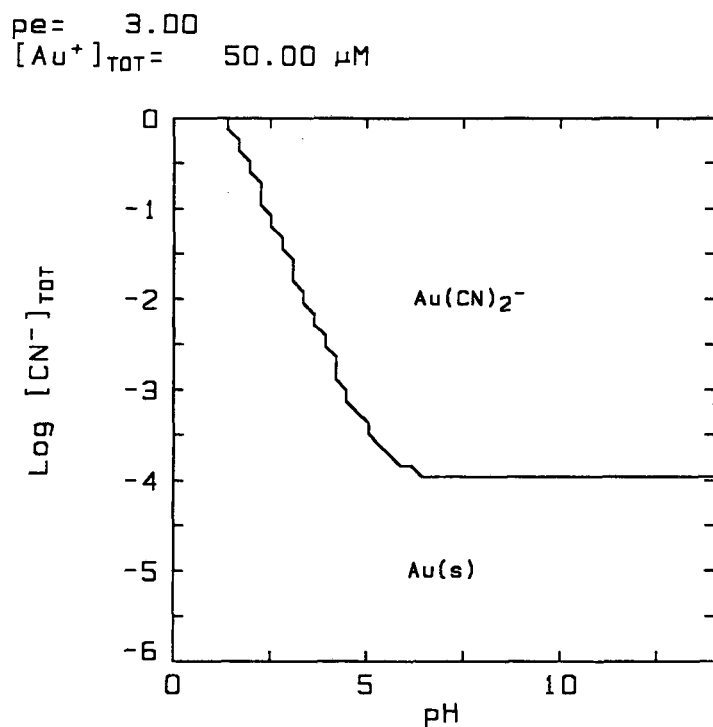


Figura 4.10. Diagrama de predomini de l'Au en medi CN⁻

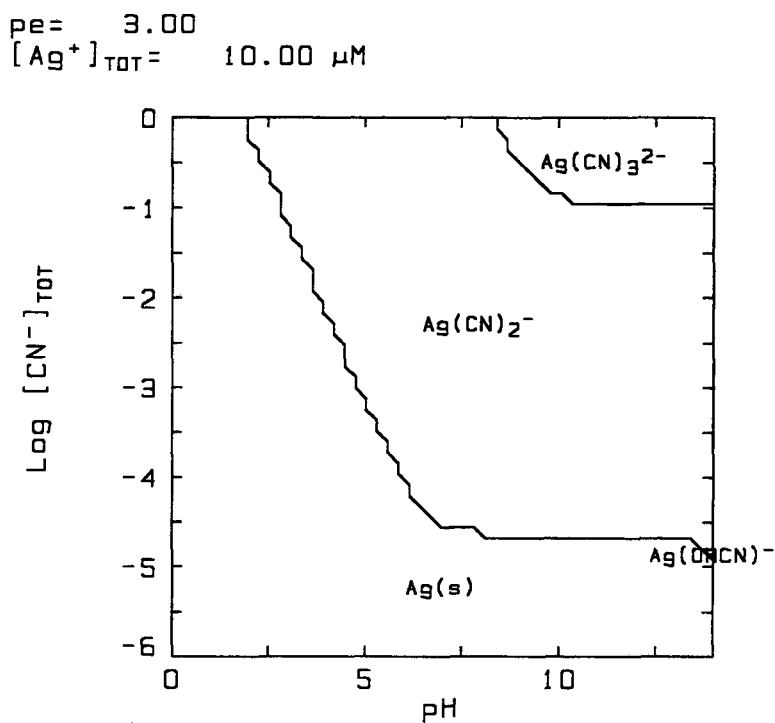


Figura 4.11. Diagrama de predomini de l'Ag en medi CN⁻

Si bé a pH entre 9 i 12 el Cu pot formar diversos complexos cianurats, que van des del $\text{CuCN}_{(s)}$ fins al $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ per concentracions suficients de CN^- , quan aquestes són inferiors a 0.1M l'espècie que predomina és $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$. Per sota de pH 9 els ciano-complexos de coure són molt sensibles al pH.

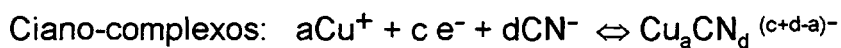
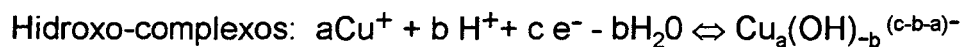
Donat que el reactiu de partida és $\text{CuCN}_{(s)}$ cal garantir un excés de CN^- i un pH bàsic per tal d'evitar precipitats i espècies amb grups OH^- . L'addició de $\text{NaCN } 10^{-3}\text{M}$ al tampó garanteix l'anàlisi del Cu com a $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$.

Aquest complexo es podria destruir si no trobés suficient CN^- o si tingués altres ciano-complexos més reactius enfront CN^- en el medi tal i com sembla que succeïa quan no s'afegia CN^- al tampó.

4.3.4.5. Ciano-complexos de ferro

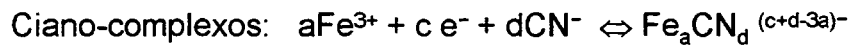
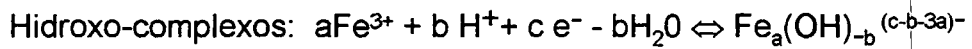
El ferro té la característica de formar ciano-complexos amb grau d'oxidació II i grau III. Això implica que el potencial d'oxidació del medi és un factor important per conèixer l'especiació dels cianurs de ferro. En la figura 4.13 s'aprecia com el ciano-complexo de ferro que teòricament s'espera en l'equilibri és $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ que és precisament el que s'ha identificat empíricament, al igual que altres autors (POH 88)(GIB 94).

El $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, però, pot donar lloc a llarg plaç a complexos de Fe(III) passant per productes intermitjos com el $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$, que s'oxida en presència d'oxigen a $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$ (TOM 75). Aquesta i altres possibles reaccions no s'han inclòs en la taula IV.16 per no disposar d'informació de les constants d'equilibri. El diagrama mostra que és millor afegir un excés de CN^- en patrons de cianur de ferro per assegurar l'espècie $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.



Complexe	a	b	c	d	log K (25° C)	Ref.
Cu^{2+}	1	0	-1	0	-2.7	(PAN 91)
CuOH^+	1	-1	-1	0	-10.7	(BAM 76)
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	1	-2	-1	0	-20.0	(BAM 76)
$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	1	-3	-1	0	-30.5	(BAM 76)
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	1	-4	-1	0	-42.3	(BAM 76)
Cu (s)	1	0	1	0	8.8	(PAN 91)
$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$	1	-2	-1	0	-11.4	(PAN 91)
CuOH (s)	1	-1	0	0	-13.0	(HOG 82)
HCN	0	1	0	1	9.3	(SIM 70)
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	1	0	0	2	21.7	(HOG 82)
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	1	0	0	3	26.8	(HOG 82)
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	1	0	0	4	27.9	(HOG 82)
CuCN (s)	1	0	0	1	19.5	(MAH 92)

Taula IV.15. Valors de les constants d'equilibri utilitzades en l'estudi d'especiació dels ciano-complexos de coure



Complexe	a	b	c	d	log K (25° C)	Ref.
Fe ²⁺	1	0	1	0	13.0	(PAN 91)
Fe(OH) ⁺	1	-1	1	0	3.5	(BAM 76)
Fe(OH) ₂	1	-2	1	0	-7.6	(BAM 76)
Fe(OH) ₃ ⁻	1	-3	1	0	-18.0	(BAM 76)
Fe(OH) ₄ ²⁻	1	-4	1	0	-33.0	(BAM 76)
FeOH ²⁺	1	-1	0	0	-2.2	(BAM 76)
Fe(OH) ₂ ⁺	1	-2	0	0	-5.7	(BAM 76)
Fe(OH) ₃	1	-3	0	0	-12.0	(BAM 76)
Fe(OH) ₄ ⁻	1	-4	0	0	-21.6	(BAM 76)
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	2	-2	0	0	-2.9	(BAM 76)
Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	3	-4	0	0	-6.3	(BAM 76)
FeO(OH) (s)	1	-3	0	0	-2.5	(BAM 76)
Fe(OH) ₂ (s)	1	-2	1	0	0.1	(HOG 82)
Fe (s)	1	0	3	0	-1.9	(PAN 91)
HCN	0	1	0	1	9.3	(SIM 70)
Fe(CN) ₆ ³⁻	1	0	0	6	43.6	(MAH 92)
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	1	0	1	6	48.4	(MAH 92)
H[Fe(CN) ₆] ³⁻	1	1	1	6	52.6	(MAH 92)
H ₂ [Fe(CN) ₆] ²⁻	1	2	1	6	59.4	(MAH 92)

Taula IV.16 Valors de les constants d'equilibri utilitzades en l'estudi d'especiació dels ciano-complexes de ferro

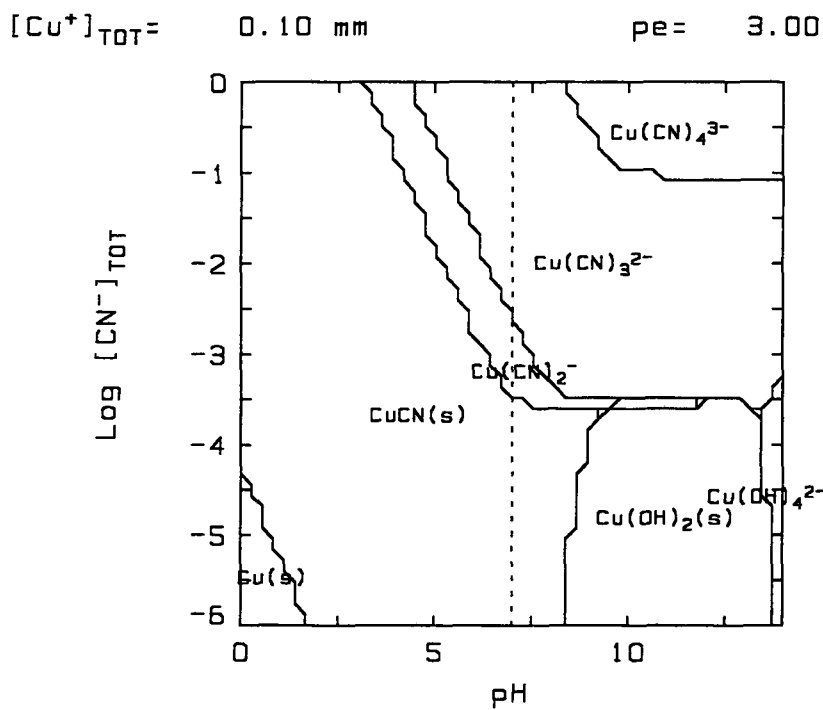


Figura 4.12. Diagrama de predomini del Cu en medi CN^-

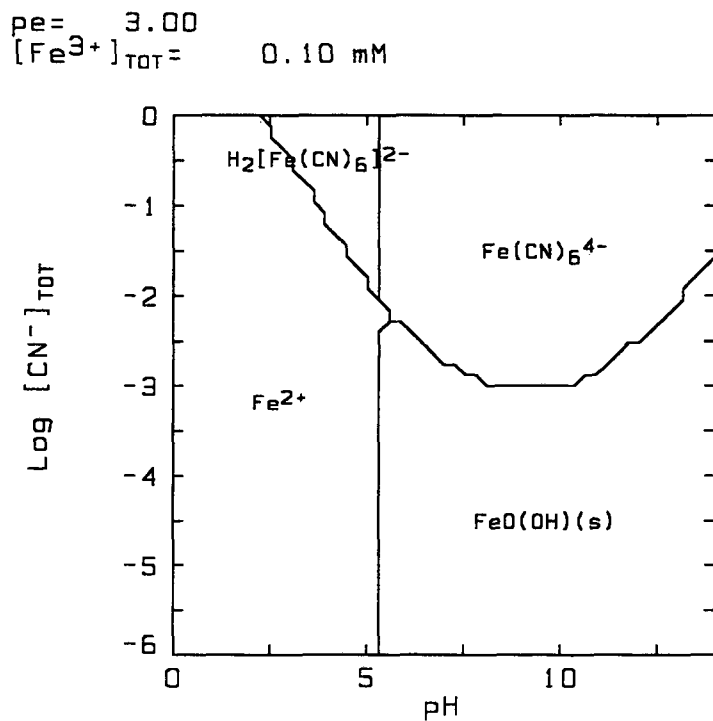
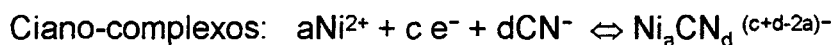
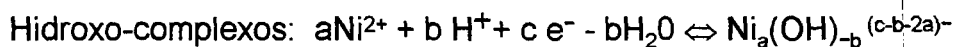


Figura 4.13. Diagrama de predomini del Fe en medi CN^-



Complexes	a	b	c	d	log K (25° C)	Ref.
NiOH ⁺	1	-1	0	0	-9.9	(BAM 76)
Ni(OH) ₂	1	-2	0	0	-19.0	(BAM 76)
Ni(OH) ₃ ⁻	1	-3	0	0	-30.0	(BAM 76)
Ni(OH) ₄ ²⁻	1	-4	0	0	-44.0	(BAM 76)
Ni ₂ (OH) ³⁺	2	-1	0	0	-10.5	(BAM 76)
Ni ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	4	-4	0	0	-27.8	(BAM 76)
Ni (s)	1	0	2	0	-7.8	(SIM 64)
Ni(OH) ₂ (s)	1	-2	0	0	-11.8	(BAM 76)
Ni(OH) ₃ (s)	1	-3	-1	0	16.5	(KEL 91)
HCN	0	1	0	1	9.3	(SIM 70)
Ni(CN) ⁺	1	0	0	1	7.0	(SMM 76)
Ni(CN) ₄ ²⁻	1	0	0	4	30.5	(MAH 92)
HNi(CN) ₄ ⁻	1	1	0	4	35.9	(MAH 92)
H ₂ Ni(CN) ₄	1	2	0	4	40.4	(MAH 92)
H ₃ Ni(CN) ₄ ⁺	1	3	0	4	43.0	(MAH 92)
NiNi(CN) ₄ (s)	2	0	0	4	8.8	(MAH 92)

Taula IV.17. Valors de les constants d'equilibri utilitzades en l'estudi d'especiació dels ciano-complexos de níquel

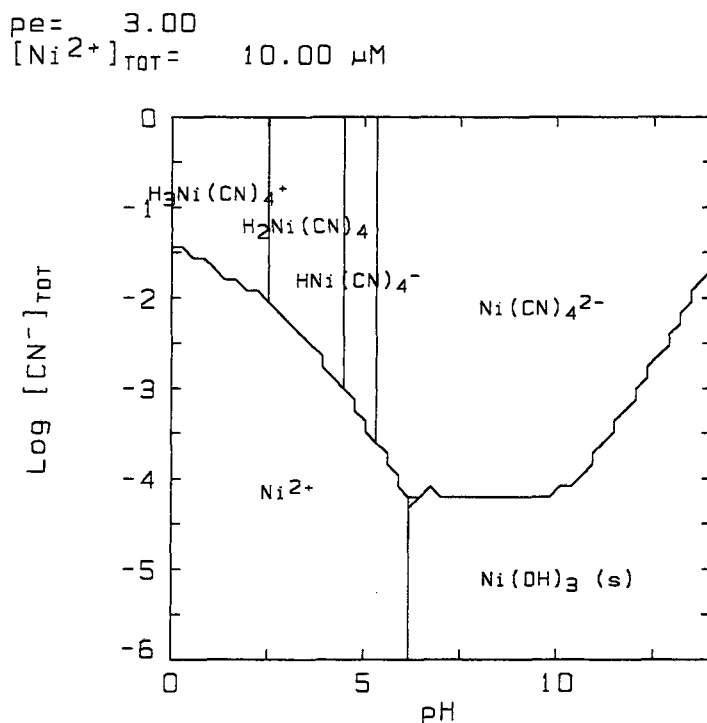


Figura 4.14. Diagrama de predomini del Ni en medi CN^-

4.3.4.6. Ciano-complexos de níquel

A la figura 4.14 (basada en dades de la taula IV.17) s'observa com a pH i concentracions de CN^- com les utilitzades tant en el procés de lixiviació com en l'anàlisi, l'espècie predominant és $Ni(CN)_4^{2-}$, que és estable fins i tot a pH baixos. A pH per sota de 5 es formen els àcids corresponents, com en el cas del ferro.

També s'aprecia com en el cas de què es prepari sintèticament el compost a partir de Ni^{2+} cal garantir un excés suficient de CN^- perquè es formi el complex. En el cas d'operar a pH bàsics considerables cal vigilar que els CN^- del complex no es vegin desplaçats pels OH^- i donin un precipitat de l'hidròxid corresponent. A part d'aquest precipitat, s'observa que no apareix l'espècie $NiNi(CN)_4(s)$ i per tant el complex $Ni(CN)_4^{2-}$ és el predominant a pH moderadament bàsics.

4.4. REFERÈNCIES

- (AFM 93) M. Aguilar, A. Farran, M. Martínez, J. Chromatogr., 635, (1993), 127-131.
- (AHZ 89) M. Aguilar, X. Huang, R.N. Zare, J. Chromatogr. 480, (1989), 427- 431.
- (BAM 76) C. F. Baes jr., R. E. Mesmer, " The hydrolysis of cations" Wiley, New York, 1976.
- (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.
- (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.
- (DEH 53) G.A.Deitz, J.Halpem, J.of Metals (Sept 1953) 1109-1116.
- (DIO 89) Dionex, " Determination of metal cyanides", Application Note AN 55, Nov.1989.
- (DYS 91) N. Dyson, "Chromatographic Integration Methods", Royal Society of Chemistry, Letchworth, 1991.
- (FAH 91) P. A. Fagan, P. R. Haddad, J. Chromatogr. 550, (1991), 559-571.
- (FLE 92) C. A. Fleming, Hydrometallurgy, 30, (1992), 127-162.
- (GAR 60) R. M. Garrels " Mineral Equilibria", Harper & Bros, New York, 1960.

- (GIB 94) L. Giroux, D. J. Barkley. *Can. J. Chem.*, 72 (1994) 269-273.
- (GRO 68) T. Groenewald, *Anal. Chem.*, 40, (1968), 863-866.
- (GWJ 87) B. Grigorova, S. A. Wright, M. Josephson, *J. Chromatogr.*, 410, (1987), 419-426.
- (HAB 87) F. Habashi, *CIM Bulletin*, 80, (Sept. 87), 108-114.
- (HAK 91) P. R. Haddad, C. Kalambaheti, *Anal. Chim. Acta* 250, (1991), 21-36.
- (HAR 88) P. R. Haddad, N. E. Rochester, *Anal. Chem.* 60, (1988), 536-540.
- (HIH 86) D. F. Hilton, P. R. Haddad, *J. Chromatogr.*, 361, (1986), 141-150.
- (HOG 82) E. Hogfeldt "Stability constants of metal-ion complexes. Part A: Inorganic ligands" N° 21 Pergamon Press, (1982).
- (JAB 93) P. Jandik, G. Bonn, "Capillary Electrophoresis of Small Molecules and Ions", VCH, New York, 1993.
- (JHH 89) M. C. Sha, S. D. Hill. "Precious metals '89", TMS, 1989.
- (KEL 91) G. H. Kelsall, *J. Electrochem. Soc.*, 138, (1991), 108-116.
- (MAH 92) J. Marsden, I. House, "The chemistry of gold extraction", Ellis Horwood, New York, 1992.
- (MCK 93) P. McCarthy, R. W. Klusman, *Anal. Chem.* 65, 12, (1993), 244R-292R.
- (MCR 87) D. McCormick, A. Roach "Measurement, statistics and computation ACOL", John Wiley, Chichester, 1987.

- (MKC 91) P. McCarthy, R. W. Klusman, S. W. Cowling, J. A. Rice, Anal. Chem. 63, (1991), 301R-342R.
- (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.
- (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.
- (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.
- (POS 84) C. F. Poole, S. A. Schuette, "Contemporary practice of chromatography", Elsevier, Amsterdam, 1984.
- (PUI 83) I. Puigdomènech, "INPUT, SED and PREDOM: Computer programs drawing equilibrium diagrams" .Report Trita-00K-3010, RIT, Stockholm (1983)
- (RPP 91) K. Robards, P. Starr, E. Patsalides, Analyst, 116, (1991), 1247-1273.
- (SHA 76) A. G. Sharpe, " The chemistry of cyano complexos of the transition metals ", Academic Press., London, 1976.
- (SIM 64) L. G. Sillen, A. E. Martell, " Stability constants of metal-ion complexes" The Chem. Soc. Publication nº 17, London, 1964, 48-71.
- (SIM 70) L. G. Sillen, A. E. Martell " Stability constants of metal-ion complexes- Supplement nº1." The Chem. Soc. Publication nº 25, London, 1970.

- (SMM 76) R. M. Smith, A. E. Martell "Critical Stability Constants" Vol. 4, Plenum Press., New York, 1976.
- (STA 87) G. Stanley " The extractive Metallurgy of gold in South Africa", The Chamber of Mines of South Africa, Vol.1, Johannesburg, 1987.
- (STL 91) G. Steffer, J. Luck , Spectro Report , application note 51/2, Spectro, Kleve, Germany , 1991.
- (TOG 89) A. E. Torm, I. H. Gundiler, "Precious and rare metal technologies" Elsevier, Process Metallurgy 5, 1989.
- (TOM 75) H. E. Toma, Inorganica Chimica Acta , 15, (1975), 205-211.
- (VIL 94) R. C. Villas Bôas " Materials Production and the environment", Hidrometallurgy '94. Chapman&Hall, London, 1994, 107-121.
- (XUA 85) T. Xue, K. Osseo-Asare, Metall. Trans. 16B, (1985), 455-463.
- (YAN 91) J. C. Yannopoulos, "The extractive metallurgy of gold" Van Nostrand, New York, 1991.