

**IMPLEMENTACIÓN DE DOS MÉTODOS VOLTAMPEROMETRICOS:
DETERMINACIÓN DE MERCURIO Y CIANURO LIBRE EN AGUA POTABLE
Y FUENTES DE AGUA SIN TRATAMIENTO EN EL LABORATORIO
DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA DE SANTANDER**

FREDDY ANDRÉS BLANCO RIOS

LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA ATÓMICA Y MOLECULAR

ESCUELA DE QUÍMICA

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

2011

**IMPLEMENTACIÓN DE DOS MÉTODOS VOLTAMPEROMETRICOS:
DETERMINACIÓN DE MERCURIO Y CIANURO LIBRE EN AGUA POTABLE
Y FUENTES DE AGUA SIN TRATAMIENTO EN EL LABORATORIO
DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA DE SANTANDER**

FREDDY ANDRÉS BLANCO RIOS

TRABAJO DE GRADO PARA OBTAR EL TITULO DE

MAGISTER EN QUÍMICA

DIRECTOR

DR. ENRIQUE MEJÍA OSPINO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA

BUCARAMANGA

2011

Agradecimientos

El autor expresa los más sinceros agradecimientos:

A mi madre Fanny Ríos y hermanos Giovanni y Constanza por su apoyo y motivación

Al Dr. Enrique Mejía Ospino, director del proyecto, por su infinita colaboración y compromiso con la realización del proyecto.

Al químico Hugo Gualdron, químico de soporte técnico y analítico de polco s.a. por su invaluable conocimiento y experiencia en el manejo de la voltamperometria.

A los profesores Ing. Química Dionisio Laverde por su interés en nuestro proyecto.

A los ingenieros químicos Edgar Zarate, Jorge Armando Mendoza, Marcela Valderrama, Oscar Saenz y estudiantes de Ing. Sofia Silva, estudiante de química Loraine Chaparro por su colaboración y entrega en el desarrollo de este proyecto quienes hacen parte de esta escuela de conocimiento al rededor de la voltamperometria infinitas gracias amigos.

A mi esposa Laura Smith moreno por su apoyo incondicional y a mis hijas Sofia Isabella y Maria Daniela mis angelitos.

TABLA DE CONTENIDO

Introducción	16
1. Justificación	18
2. Fundamento teórico	19
2.1. Voltamperometria	19
2.2. Voltamperometría de redisolución anódica (ASV)	22
2.3. Voltamperometría de redisolución catódica (CSV)	22
2.4. Voltamperometría de redisolución adsortiva (AdSV)	23
3. Generalidades del mercurio	24
3.1. Ciclo biológico del mercurio	25
3.2. Aparición del mercurio en agua potable	25
3.2.1. Epidemiología	26
3.2.2 .Mecanismos de acción	27
3.2.3. Cinética	27
3.2.4. Distribución y vida media	27
3.2.5. Eliminación	28
3.2.6. Dosis tóxica	28
3.3. Manifestaciones clínicas	28
3.3.1. Intoxicación aguda	28
3.3.2. Intoxicación crónica	28
3.4. Efectos en la salud	29

3.5. Legislación y límites prudentes de mercurio	30
3.6. Generalidades cianuro	33
3.7. Toxicidad del cianuro.	34
3.8. Legislación y límites prudentes de cianuro libre	35
3.9. Interferencias al realizar el análisis de cianuro	36
3.9.1. Turbidez de la solución	36
3.9.2. Agentes oxidantes	36
3.9.3. Sulfuros	37
3.9.4 Tiocianato	37
3.9.5. Nitritos	37
3.9.6. Carbonatos	38
3.9.7.Tiosulfatos, sulfatos y otros compuestos de azufre	38
3.9.8.Metales	38
3.9. Pretratamiento de muestras para la determinación de Cianuro	24
3.10. Pretratamiento de muestras para la determinación De cianuro	38
3.11.Polarografía	39
3.11.1. Cianuro total después de la destilación.	39
3.12. Características del electrodo de gotas de mercurio (drop mercury electrode)modo DME	40

3.13. Modo DME (dropping mercury electrode)	42
3.14. Electrolito de fondo	44
3.15. Polarograma	45
3.16. Determinación de cianuro mediante polarografía.	47
3.16.1. Cianuro total después de la destilación	47
3.17. Método de Adiciones de volúmenes estándares	47
3.18. Cálculo de precisión, exactitud	49
3.18.1. Precisión	49
3.18.2. Exactitud	49
3.19. Estado del arte	51
4. Metodología	57
4.1. Metodología implementada para la determinación De mercurio	57 58
4.2. Determinación de mercurio por voltamperometría de redisolución Anódica utilizando electrodo de oro	58
4.2.1. Soluciones usadas para el análisis de mercurio por voltamperometría de redisolución anódica	61
4.3 Preparación de la muestra de agua para análisis de mercurio	61
4.4. Determinación de mercurio por voltamperometría	61
4.5. Preparación del equipo para las determinaciones De mercurio	62
4.6. Preparación del electrodo de referencia	62
4.7. Calculo de la curva de calibración	62
4.8. Limpieza y acondicionamiento del equipo para medición de mercurio	66
4.9. Parámetros para limpieza y acondicionamiento del equipo	66
4.9.1. Adecuación de los parámetros de trabajo para la	

determinación de mercurio	68
4.9.2 Determinación del límite de detección y cuantificación	68
4.10 Exactitud y precisión del método voltamperométrico experimental para la determinación de mercurio.	69
4.11. Determinación de los niveles de mercurio en agua potable.	74
4.11.1. Lugar de estudio.	74
4.11.2 Toma de muestras para análisis de mercurio	75
4.11.3. Manejo de las muestras.	76
4.11.4. Determinación de mercurio en muestras de vetas	76
4.12. Parámetros voltamperométrico para la determinación De mercurio por adición estándar	76
4.13. Metodología implementada para la Determinación de cianuro libre	80
4.13.1. Descripción del equipo	81
4.13.2. Soluciones usadas en la técnica polarográfica	81
4.14. Adecuación de los parámetros óptimos de trabajo	82
4.15. Cálculo de la precisión	83
4.16. Cálculo de la exactitud	83
4.17. Parámetros para la determinación de cianuro libre	84
4.18. Determinación de cianuro por polarografía con adiciones estándares en muestras problema	84
4.19. Parámetros para la determinación de cianuro libre	86
5. Resultados y análisis para la determinación de cianuro libre	87
5.1 Adecuación de los parámetros óptimos de trabajo	87

5.1.1. pH	87
5.1.2. Tiempo entre pulsos (t. Step).	88
5.1.3. Tiempo de purga y agitacion (t. Stir.)	89
5.1.4. Curva de calibración	89
5.2. Precisión y exactitud	91
5.3. Determinación de cianuro en el río Vetas	92
5.3.1. Determinación de cianuro	92
6. Conclusiones	94
7. Recomendaciones	96
Bibliografía	99

Tablas

Tabla 1. Límite máximo permisibles de mercurio	
Resolución 2115 del 2007	31
Tabla 2. Límite máximo permisibles de cianuro libre resolución 2115 del 2007	35
Tabla 3. Resultados de concentración vs. Corriente inducida en un potencial aplicado de 620 (mv)	64
Tabla 4. Parámetros para limpieza y acondicionamiento del equipo	67
Tabla 5. Límite de detección en función del tiempo de electro deposición	68
Tabla 6. Valores obtenidos para 3 soluciones estándar de concentración 100 µg/l	71
Tabla 7. Determinación de la exactitud y precisión del método voltamperométrico	71
Tabla 8. Curvas de calibración experimentales	73
Tabla 9. Caracterización de las muestras	75
Tabla 10. Parámetros voltamperométrico para la determinación de mercurio por adición estándar	76
Tabla 11. Contenido de mercurio en las aguas analizadas por voltamperometría de redisolución anódica.	78
Tabla 12. Valores obtenidos para tres soluciones estándar 2.	83
Tabla 13. pH y O₂ disuelto, medidos en los puntos de muestreo	85
Tabla 14. Parámetros para la determinación de cianuro.	86
Tabla 15. Variación del paso del tiempo de caída de gota de mercurio (t. Step)	88

Tabla 16. Variación del tiempo de mezcla. (t. Stir)	91
Tabla 17. Determinación de la exactitud y precisión del método polarográfico	91
Tabla 18. Muestras problema analizadas por el método de polarografía por adición estándar para la determinación de cianuro	92

Figuras

Figura 1. Imagen de un electrodo de mercurio electrodo de trabajo para determinar cianuro libre	41
Figura 2. Electrodo de gotas de mercurio dividido en todos sus Componentes	42
Figura 3. Diagrama de flujo metodología para la determinación de mercurio por voltamperometría	57
Figura 4. Etapas en voltamperometría de redisolución anódica	58
Figura 5. Electrodo de trabajo para la determinación de mercurio	60
Figura 6. Curva de calibración determinación de mercurio para adiciones de 10 µg/l, 30 µg/l, 60 µg/l ,120 µg/l,240 µg/l, en un potencial aplicado de 620 (mv), potencial aplicado vs. Corriente inducida	63
Figura 7. Curva de calibración determinación de mercurio para adiciones de 10 µg/l, 30 µg/l, 60 µg/l ,120 µg/l,240 µg/l, en Un potencial aplicado de 620 (mv), concentración vs. Corriente Inducida	64
Figura 8. Proceso voltamperométrico para la determinación de mercurio por adición estándar.	65
Figura 9. Voltamperograma del programa limpieza del electrodo de oro con hidróxido de sodio “cleaning of au electrode in NaOH”.	67
Figura 10. Dependencia de la concentración de mercurio	

Con el tiempo de electro deposición	69
Figura 11. Curva característica para la determinación de mercurio por adición estándar, concentración de la muestra 987.60 µg/l	72
Figura 12. Diagrama de flujo metodología implementada para la determinación de cianuro libre	79
Figura 13 .electrodos de trabajo para la determinación de Cianuro libre	80
Figura 14. Medición de pH y medición oxígeno disuelto	81
Figura 15. Corriente inducida vs. Potencial aplicado. polarograma de respuesta del equipo a las adiciones de 20 ppm y 40 ppm de CN ⁻	85
Figura 16. Curva de calibración concentración vs. Corriente Inducida; Voltaje aplicado (mV) vs.corriente inducida (nA)	89
Figura 17. Concentraciones de CN ⁻ de cada muestra problema	90

ANEXOS

ANEXO 1.Tabla A1. Características químicas que tienen reconocido efecto adverso en la salud humana	105
ANEXO 2. Mapa de muestreo municipio de Vetas	106
ANEXO 3. Mapa de muestreo municipio de California y Surata	107
ANEXA 4 .Programación de la secuencia de cálculo de la curva de calibración para determinación de mercurio	108
ANEXO 5. Programación de la secuencia de cálculo de la curva de calibración para determinación de mercurio	109

ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

AAS : Espectroscopia de Absorción Atómica

AdSV: *Voltamperometría De Redisolución Adsorptiva*

ASV : *Voltamperometría De Redisolución Anódica*

Aux.: Electrodo Auxiliar

CSV: *Voltamperometría De Redisolución Catódica*

DME: Del ingles “**Drop Mercury Electrode**”o Electrodo de Gota de Mercurio

E_r : Error Relativo

ICP: Espectroscopia de Emisión con Plasma Acoplado Inductivamente

RDE: Electrodo de Disco de Rotación.

Metrohm 746 VA TRACE ANALYZER: *Analizador de Trazas Marca Metrohm 746-VA*

R.S.D : Desviación Estándar Relativa .

S.D: La Desviación Estándar

RE: Electrodo de Referencia

WE: Electrodo de Trabajo

TITULO: IMPLEMENTACIÓN DE DOS MÉTODOS VOLTAMPEROMÉTRICOS: DETERMINACIÓN DE MERCURIO Y CIANURO LIBRE EN AGUA POTABLE Y FUENTES DE AGUA SIN TRATAMIENTO EN EL LABORATORIO DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA DE SANTANDER

AUTOR: FREDDY ANDRES BLANCO RIOS

PALABRAS CLAVES: Voltamperometría, cianuro, mercurio, electrodo de gotas de mercurio, polarografía.

DESCRIPCIÓN:La industria de minería artesanal el departamento de Santander en los municipios de Vetás y California se ha venido desarrollando principalmente durante muchos años utilizando grandes cantidades de mercurio y cianuro para el proceso de explotación de minas de oro. Desde el contexto de vigilancia la secretaria de salud del departamento por la **resolución 2115 de 2007** obliga a controlar la calidad del agua de las afluentes utilizadas para el proceso de potabilización de agua para el consumo humano de esta manera surge la necesidad de implementar métodos analíticos sensibles y confiables para realizar vigilancia en las fuentes hídricas que tienen un alto impacto ambiental negativo con el vertimiento de mercurio y cianuro es así como el objetivo es Implementar dos técnicas Voltamperométricas para la identificación y cuantificación de mercurio y cianuro libre presente en aguas analizadas en el LDSP para ello se ajustan parámetros como: tiempo de electrodeposición del mercurio en el electrodo de oro para la determinación de mercurio ,tiempo de caída de la gota de mercurio (t. step) para la determinación de cianuro libre, tiempo de homogenización (t. stir), pH óptimo de trabajo y la precisión y exactitud de las técnicas, determinando concentraciones de mercurio en el municipio de vetas y cianuro libre en el municipio de California por el método de adición estándar con la ventaja que hubo una manipulación mínima de la muestra, excelentes valores de precisión y exactitud de las técnicas debido a sus bajos valores de incertidumbre y desviación estándar encontrando concentraciones bajas de mercurio y concentraciones altas de cianuro libre en las muestras problema de acuerdo a la legislación colombiana.

IMPLEMENTATION OF TWO VOLTAMMETRIC METHOD : DETERMINATION OF MERCURY AND CYANIDE IN DRINKING WATER AND SOURCES WATER FREE OF TREATMENT, IN DEPARTMENTAL PUBLIC HEALTH LABORATORY OF SANTANDER

AUTHOR: FREDDY ANDRES BLANCO RIOS

KEY WORDS: Voltamperometry, cyanide, mercury, electrode of drops of mercury, polarography

DESCRIPTION:The gold mining industry of Santander department promptly in the municipalities of Vetás and California has been developing for many years using large amounts of mercury and cyanide to process gold mining. From the reply of the secretary of health surveillance of the department by resolution 2115 of 2007 requires a water quality monitoring of tributaries used for water treatment process for human consumption thus arises the need to implement sensible and reliable analytical methods to realise for monitoring water sources which have a high negative environmental impact with the dumping of mercury and cyanide. As well as, the goal is to implement two voltammetric techniques for the identification and quantification of mercury and free cyanide present in water samples analyzed in LDSP. for this fit parameters such as time of electrodeposition of mercury on the gold electrode for determination of mercury drop time drop mercury (t step) for the determination of free cyanide, homogenization time (t stir), pH optimum of work and the precision and accuracy of the techniques, determining mercury concentrations in Vetás town and free cyanide in California town for the standard addition method with the advantage that there was a minimum of sample handling, excellent precision and accuracy values of the techniques because of their low values of standard deviation uncertainty and low concentrations found high concentrations of mercury and cyanide free test samples agree to Colombian law.

*Proyecto de Grado

**Facultad de ciencias. Escuela de Química. Posgrado en química, Director Enrique Mejía Ospino

INTRODUCCIÓN

En los municipios de Vetás y California ubicados en el Departamento de Santander (Colombia), desde hace muchos años se trabaja la minería en forma artesanal, y producto de estas labores se vierten diariamente desechos contaminados con mercurio y cianuro a fuentes hídricas que son utilizadas para acueductos veredales y acueductos municipales.

La legislación Colombiana (resolución 2115 de 2007) obliga a controlar la calidad del agua y sus características de fuentes hídricas utilizadas para potabilizar aguas destinadas para consumo humano por parte de las secretarías de salud departamentales de esta manera surgió la necesidad de implementar métodos analíticos por parte de el Laboratorio Departamental de Salud Pública de Santander para realizar vigilancia en fuentes hídricas que tienen un alto impacto ambiental negativo con el vertimiento de mercurio y cianuro.

En este trabajo se Implementaron dos técnicas voltamperométricas para la determinación de mercurio y cianuro libre que tiene como ventajas una alta sensibilidad y mínima manipulación química de las muestras, en donde se utilizan procedimientos electroquímicos con electrodos de trabajo de una alta tecnología y eficiencia donde según la literatura se pueden detectar concentraciones de partes por millón y partes por trillón con un alto grado de confiabilidad.

Para la determinación de mercurio se utilizó como electrodo de trabajo el **electrodo de disco rotatorio de oro o (RDE)** y para la determinación de cianuro libre se utilizó como electrodo de trabajo el electrodo de gotas de mercurio o del Ingles “**drop mercury electrode**” (DME) de acuerdo a lo reportado en literatura.

En este proyecto de Investigación se realizó la implementación de polarografía de gotas de mercurio para la cuantificación cianuro libre presente en aguas de fuentes del municipio de California (Santander-Colombia); Para la determinación de mercurio se realizó la implementación con el electrodo de oro en modo de rotación para la determinación de mercurio en muestras de fuentes del municipio de Vetas (Santander-Colombia); por ser zonas de alto impacto ambiental negativo en la de explotación minera de oro.

La investigación se realizó mediante el convenio entre la Universidad Industrial de Santander y la Gobernación de Santander/Secretaria de Salud, dirigido por el Dr. Enrique Mejía Ospino en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica Molecular de la Universidad Industrial de Santander y Laboratorio Departamental de Salud Pública.

1. JUSTIFICACIÓN

La necesidad de implementar métodos de fácil aplicabilidad, sensibilidad y reproducibilidad en el Laboratorio Departamental de Santander, a causa del alto crecimiento del uso indiscriminado de sustancias químicas como mercurio y cianuro libre en algunos sectores de explotación minera dentro de la región. Por otra parte, la legislación colombiana (resolución 2115 de 2007) obliga a las secretarías de salud departamentales a controlar la calidad del agua de consumo humano y sus características.

La espectrometría de Absorción Atómica (AAS) y espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP) son ampliamente utilizadas para la determinación de mercurio y cianuro, sin embargo presentan como principal desventaja el alto costo económico de estas técnicas y tratamientos previos de las muestras como digestiones ácidas las cuales conllevan a una posible contaminación; es así como surgió la necesidad de implementar dos métodos electroquímicos utilizando una gran variedad de electrodos. Las técnicas voltamperométricas en los últimos años, han sufrido numerosas modificaciones, mejorando significativamente su sensibilidad y selectividad.

Los métodos de voltamperometría describen una variedad de procedimientos electroquímicos que tienen una etapa inicial común característica. En todos estos procedimientos, el analito se depositó primero sobre un microelectrodo, normalmente desde una disolución agitada, después de un tiempo medido se detuvo la electrólisis y el analito se depositó, posteriormente se determinó por algún procedimiento voltamperométrico, del que se obtuvieron picos que pueden correlacionarse con la concentración del analito en la solución. Durante la etapa de la redisolución el analito del microelectrodo se desprendió a un potencial característico, lo que da nombre al método. En los métodos de redisolución anódica el microelectrodo se comportó como un cátodo (en el que se reducen los cationes) durante la etapa de deposición y como un ánodo durante la etapa de redisolución en la que el analito se reoxidó a su forma original.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. VOLTAMPEROMETRIA

La voltamperometría engloba a un conjunto de técnicas electroanalíticas basadas en la relación que existe entre corriente y voltaje en un proceso electroquímico. En la voltamperometría tradicional se utiliza un electrodo sobre el que se aplica una diferencia de potencial variable de modo que cada especie química de interés en la disolución a analizar será oxidada a un determinado valor de potencial en el caso de que el electrodo funcione como ánodo, o bien será reducida en el caso de que al electrodo funcione como cátodo.¹

Aunque existen diferentes tipos de voltamperometría, una de las más utilizadas para el análisis de metales en aguas es la de redisolución, que puede ser anódica o catódica. En el análisis de redisolución el analito se concentra primero por electrodeposición sobre un microelectrodo formado por una gota de mercurio, y la especie electroactiva se redisuelve a continuación al aplicar un barrido de voltaje en sentido inverso. Dependiendo del carácter reductor u oxidante del microelectrodo durante la etapa de redisolución se habla de redisolución catódica o anódica. En los métodos de redisolución anódica el microelectrodo se comporta como un cátodo durante la etapa de deposición y como un ánodo durante la etapa de redisolución, mientras que en la de voltamperometría de redisolución catódica ocurre lo contrario. La corriente medida durante la etapa de redisolución corresponde a la cantidad de analito que se había depositado inicialmente. La redisolución es la técnica polarográfica más sensible, ya que el analito se concentra a partir de una disolución diluida y cuanto más dura el periodo de concentración más sensible es el análisis.

Pero hay que tener en cuenta que sólo se deposita una fracción de analito, por lo que en un análisis el depósito debe hacerse siempre durante el mismo tiempo.²

La electroanalítica ha desarrollado técnicas de preconcentración propias, es decir, basadas en aumentar la corriente inducida (I_d) a base de concentrar la especie electroactiva presente en la disolución problema (una parte representativa de ésta) en la superficie de un electrodo sólido o en una gota o película de mercurio.

Esta etapa de preconcentración consiste en un barrido de potenciales durante el cual ocurre la redisolución de las sustancias acumuladas en el electrodo, utilizando para ello técnicas voltamperométricas tales como la de barrido lineal, diferencial de impulsos, de onda cuadrada, etc.^{1,2}

La preconcentración conlleva un nuevo incremento de sensibilidad de otros 2 o 3 órdenes de magnitud, por lo que es factible operar con concentraciones de analito 10^{-10} M o incluso inferiores; sensibilidades que son comparables, por lo tanto, a las de otras técnicas no electroanalíticas caracterizadas por su gran sensibilidad, una cualidad más de estas técnicas de redisolución se configura en el procedimiento de preconcentración del mismo, caracterizado por su rapidez, el no necesitar en general la adición de reactivos, no requerir cambios de fase (de ahí que se le haya calificado también de preconcentración interna), todo ello frente a otros procedimientos que conllevan aspectos negativos desde el punto de vista analítico: adición de reactivos, precipitación, eliminación o cambio de disolvente, etc.^{1,3}.

Los métodos de redisolución encierran una variedad de procedimientos electroquímicos que constan de tres pasos, con una **etapa inicial común característica de**

¹ Bard, Allen J., Faulkner, Larry R.; 1980, *Electrochemical Methods*, Cap 12, Jhon Wiley & Sons, . Pág.(538 -540).

² Skoog, Douglas A. y Leary, James J.;1994, *Análisis Instrumental*, 4º ed., Mc. Graw-Hill / Interamericana, Pág.653 – 655.

preconcentración del analito sobre el electrodo de trabajo en una disolución agitada, donde se logra concentrar la especie en un volumen mucho más reducido, comparado con el volumen de la disolución, es decir, la concentración del analito es mucho mayor en la superficie del electrodo que en el seno de la disolución. La transformación no es cuantitativa, por lo que para conseguir resultados reproducibles es necesario controlar perfectamente los parámetros hidrodinámicos como: el tiempo de concentración, agitación, temperatura, área del electrodo y potencial inicial aplicado. Esta técnica se puede usar tanto con electrodo de gota de mercurio suspendida como con ciertos electrodos sólidos.

Después de la preconcentración sigue una **etapa de reposo** la cual consiste en suspender la electrolisis y la agitación, pero se mantiene constante el potencial inicial. Durante este tiempo se consigue homogeneizar la sustancia sobre el electrodo y recuperar el régimen de difusión.^{3,4}

Posteriormente se finaliza con la **etapa de redisolución** en la cual se determina la cantidad de analito depositado mediante un procedimiento voltamperométrico, previa redisolución del mismo por aplicación de un barrido de potenciales en sentido contrario al inicial. Este barrido puede realizarse por diversas técnicas, aunque las basadas en impulsos son las más generalizadas porque proporcionan mejores resultados.^{1,2}

Estas técnicas voltamperométricas de redisolución (con acumulación previa o preconcentración) se pueden clasificar según la naturaleza de los procesos de acumulación y redisolución en tres grupos a continuación se describen.⁴

⁴ Sawyer, D., Sobkowiak, A., Roberts; 1995, J. *Electrochemistry for Chemists*, 2ª Ed, J. Wiley & Sons Inc., USA.

2.2. La Voltamperometría De Redisolución Anódica (ASV)

El analito se deposita electrolíticamente sobre el electrodo al aplicarle un potencial constante más negativo que el de la especie redox de interés, quedando ésta reducida y acumulada en el electrodo. Al aplicar posteriormente un barrido de potencial positivo al electrodo, se origina la redisolución de la especie en forma oxidada, que causa una corriente anódica que se registra en forma de voltamperograma. Para esto, se pueden usar tanto electrodos sólidos como de mercurio.^{4, 5}

2.3. Voltamperometría de redisolución catódica (CSV)

En primer lugar se aplica al electrodo de trabajo un potencial más positivo que el del analito. Existe dos variedades de esta técnica, dependiendo del tipo de electrodo utilizado. Cuando se emplea un electrodo de trabajo, el analito se acumula en su superficie formando una capa de sal poco soluble, compuesta por la sustancia a determinar y los iones procedentes del electrodo de trabajo; esto tiene interés para el análisis tanto de sustancias orgánicas como inorgánicas. Así, si el material del electrodo es mercurio, éste se oxida y reacciona con el analito dando una sal poco soluble.^{4, 5}

Posteriormente se aplica al electrodo un barrido de potencial negativo, de forma que se redisuelve la sal mercuríca por reducción del ión mercuríco, originándose una corriente catódica que será representada gráficamente en forma de un voltamperograma. Para obtener resultados reproducibles es recomendable utilizar electrolitos de fondo de elevada pureza, electrodos de mercurio y eliminar de forma efectiva el oxígeno de la disolución a analizar. La segunda variante es la que se realiza sobre electrodos inertes de carbono o de metales nobles y tiene utilidad para

la determinación de iones como Mn (II) o Pb (II), que pueden acumularse por deposición anódica de sus óxidos de valencia superior.⁵

2.4. Voltamperometría de redisolución adsorptiva (AdSV)

Se diferencia de las anteriores en que no se lleva a cabo una deposición electrolítica, sino que se produce una deposición por adsorción física del analito sobre el electrodo de trabajo, aunque el proceso de adsorción se favorece aplicando al electrodo un potencial algo más positivo que el propio de la sustancia electroactiva. Una vez transcurrido el tiempo estimado de adsorción, se aplica un barrido de potenciales hacia valores más negativos al electrodo y durante el barrido de potenciales catódicos se registra la intensidad, que será proporcional a la concentración del analito. Esta variante, en ocasiones, se ha clasificado dentro de la voltamperometría de redisolución catódica CSV, pues la etapa de redisolución es la misma. En cualquiera de estos procesos de redisolución, la sensibilidad alcanzada depende de la concentración de la especie a determinar en el electrodo, por lo tanto, de su geometría de éste, así como de la duración y rendimiento de la etapa de preconcentración.⁵

3. Generalidades del mercurio

Es un metal líquido a temperatura ordinaria, de color plateado metálico. Tiene densidad alta (13,5g/cc), habilidad para alearse fácilmente y tendencia a formar compuestos muy tóxicos. Tiene símbolo Hg, su número atómico es 80 y peso molecular 200,61g/mol. Su temperatura de ebullición es 357,3°C, la de fusión es de 38,9°C. Es único entre los metales porque puede revolatilizarse después de ser precipitado.⁶

El mercurio elemental tiene baja solubilidad, no es soluble ni reacciona con el agua, sin embargo reacciona violentamente con el amonio y el cloro. No se combina con ligandos orgánicos e inorgánicos. El mercurio tiene la propiedad de combinarse con algunos metales, disolviéndose, para formar la amalgama del metal que se ha disuelto en él. Esta propiedad se ha utilizado durante largo tiempo para extraer el oro de las arenas auríferas y otros minerales. También se utiliza para la obtención de metales alcalinos utilizando electrodos de mercurio en cubas electrolíticas.^{6,7}

El mercurio existe en tres formas básicas según el estado de valencia en que se puede presentar y los compuestos que puede formar con otros elementos: Mercurio elemental, inorgánico y orgánico. Estas formas difieren en sus características biológicas y tóxicas. Los inorgánicos comprenden las sales de Hg (I), los iones de Hg (II) y los complejos en los cuales el Hg (II) está irreversiblemente unido a ligandos trigonales. Los orgánicos (especialmente mercurio metílico) son compuestos en los cuales el mercurio está directamente unido a un átomo de carbono por un enlace covalente.⁸

El mercurio se une covalentemente con el azufre, propiedad responsable de las características biológicas del metal. El mercurio inhibe los mecanismos enzimáticos celulares.⁷

Mediante su combinación con los grupos sulfhidrilo (-SH); por esta razón, las sales solubles del mercurio son tóxicas para todas las células. Las grandes concentraciones alcanzadas durante la excreción renal provocan lesión específica de los glomérulos y túbulos renales.⁷

⁶ Torres Leedham, Verónica M., Brando, Omar Alberto, *El mercurio y los Alimentos*, Sociedad Argentina de Toxicología, N° 2, 1981. (33 - 37).

⁷ Ministerio de la Protección Social convenio Universidad Nacional De Colombia Facultad De Medicina - Departamento De Toxicología -Centro De Información Y Asesoría Toxicológica, Guías Para El Manejo De Urgencias Toxicológicas “ Grupo De Atención De Emergencias Y Desastres. pag.(213-255), 2008.

3.1. Ciclo biológico del mercurio

El mercurio en cualquier forma química a los ecosistemas acuáticos y en presencia de oxígeno se puede ionizar y transformar en Hg^{+2} . Una vez ionizado forma una gran variedad de compuestos. El Hg^{+2} se reduce para dar mercurio elemental, reacción que llevan a cabo bacterias del género *Pseudomonas* en un ambiente aeróbico. La segunda reacción es la metilación del Hg^{+2} dando compuestos como metil mercurio y dimetil mercurio el cual ocurre por vías aeróbicas y anaeróbicas.

La metilación anaeróbica se produce por bacterias metanogénicas en un ambiente reductor. La metilación por esta vía es escasa, ya que también en este medio reductor se forma sulfuro de mercurio y no queda mercurio disponible para la metilación. En medio aeróbico, el mercurio se metila por procesos celulares normales. Cuando el metil mercurio está libre, atraviesa fácilmente las membranas biológicas debido a su liposolubilidad y su afinidad por los grupos sulfhidrilo de las proteínas, hace que se incorpore rápidamente a las cadenas tróficas acuáticas presentando gran peligrosidad para todos los seres vivos. El mercurio se bioacumula en el cuerpo de peces y es eliminado muy lentamente.^{8,9}

3.2. Aparición del mercurio en agua potable

⁸ J. Wang;1980 Stripping Analysis. Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1985; A. M. Bond, Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry, capítulo 9. New York: Marcel Dekker.

⁹ COLOMBIA. Ministerio de la Protección Social y Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial las *Características químicas de sustancias que tienen reconocido efecto adverso en la salud humana*. Resolución 2115 del 2007.

Los compuestos de mercurio inorgánico son las principales formas en las que el mercurio se encuentra en el agua potable. Los compuestos de mercurio orgánico son poco frecuentes en el agua potable. El mercurio puede introducirse en el agua potable por muchas vías distintas:

- La lluvia y la nieve pueden transportar mercurio del aire a los suministros superficiales de agua, como lagos, ríos y embalses.
- El mercurio puede filtrarse a los suministros de agua subterráneos desde vertederos de sustancias peligrosas e industriales.
- Los productos utilizados en el hogar que no se desechan debidamente, como el mercurio presente en la pintura de exteriores, pueden filtrarse a través del suelo y llegar a pozos de suministro privados.
- Antiguas aplicaciones de pesticidas con compuestos de mercurio en zonas agrícolas, como granjas y conreos de árboles frutales, pueden llegar hasta aguas superficiales cercanas o filtrarse a través del suelo a suministros de agua subterráneos.
- En muchos lagos y ríos, hay cantidades muy pequeñas de mercurio. Las bacterias presentes en aguas superficiales pueden convertir el mercurio metálico y algunos tipos de mercurio inorgánico en formas orgánicas.⁹

3.2.1 Epidemiología

Las intoxicaciones por mercurio se producen predominantemente en el ámbito laboral, siendo una intoxicación infrecuente en nuestro medio.

3.2.2 Mecanismos de acción

El mercurio inhibe los grupos SH presentes en la mayoría de procesos enzimáticos, ocasionando necrosis y muerte celular. Las grandes concentraciones alcanzadas durante la excreción renal causan lesiones de los glomérulos y túbulos renales.⁸

3.2.3. Cinética

Las principales vías de absorción de los compuestos mercuriales son la respiratoria, digestiva, cutánea y transplacentaria.

Los vapores de mercurio atraviesan fácilmente las membranas celulares, alcanzando con rapidez el torrente circulatorio.

El mercurio metálico prácticamente no se absorbe por vía digestiva mientras que otros compuestos mercuriales se absorben por vía oral diferentes compuestos mercuriales atraviesan la barrera placentaria, encontrándose concentraciones similares de mercurio en sangre materna y en el cordón umbilical.

También se han descrito casos de absorción de mercurio por vía parenteral, describiéndose casos mortales debido a un embolismo pulmonar.

3.2.4. Distribución y vida media

El mercurio se distribuye más del 80% entre sangre, músculo, hígado y riñones con una vida media entre 1 y 2 meses. Alrededor del 4% de mercurio se retiene en el sistema nervioso central siendo su vida media de varios años.

3.2.5. Eliminación

El mercurio se elimina principalmente por la vía renal y en menor proporción por tracto gastrointestinal, secreción biliar, sudor, pelo y leche materna.⁸

3.2.6. Dosis tóxica

La dosis letal de sales mercúricas como el cloruro de mercurio es de 1 gramo. El cloruro mercurioso y los mercuriales orgánicos (merbromina, mercocresol, nitromersol, timerosal) sus dosis letales son de dos a cuatro veces mayor que el cloruro de mercurio.

La concentración máxima permisible de mercurio ambiental en los lugares de trabajo es de 25 µg.

3.3. Manifestaciones clínicas

3.3.1. Intoxicación aguda

La ingesta de una sal de mercurio, puede ocasionar un cuadro clínico que se caracteriza por una gastroenteritis aguda, estomatitis y colitis ulcero-hemorrágica, también puede presentarse una insuficiencia renal aguda, como consecuencia de una necrosis tubular aguda que afecta esencialmente a los túbulos proximales, en los casos graves se presenta shock e incluso puede conllevar la muerte.

También se han descrito alteraciones cutáneas en forma de erupción morbiliforme.^{7, 8} La inhalación de altas concentraciones de mercurio puede producir una irritación del parénquima pulmonar que conlleve a un edema agudo de pulmón.

3.3.2. Intoxicación crónica

Las manifestaciones clínicas debida a la exposición crónica al mercurio suelen cursar en forma de gingivitis y estomatitis, con salivación excesiva y dolor gingival, algunas

veces se observa un rodete mercurial (pigmentación de las encías) y con frecuencia hay pérdida de piezas dentarias.

Las alteraciones del sistema nervioso central se manifiesta por cambios de carácter y de personalidad (eretismo mercurial); el paciente puede presentar una timidez excesiva, insomnio, irritabilidad, pérdida de memoria, alucinaciones y estados maníaco-depresivos. También puede aparecer un temblor de tipo intencional (temblor mercurial).

Aunque son excepcionales también puede ocasionar polineuropatías, sensitivo-motora que afectan a las extremidades inferiores.

También se han descrito alteraciones renales (insuficiencia renal crónica) con afectación de los glomérulos y de los túbulos renales. ^{7, 8}

3.4. Efectos en la salud

El mercurio puede inducir diversos efectos perjudiciales para la salud. El tipo y la gravedad de estos efectos en la salud dependen de la forma y la cantidad de mercurio a la que se esté expuesto, y de la cantidad de mercurio que se haya acumulado en el cuerpo con el tiempo. No es probable que los compuestos de mercurio inorgánico perjudiquen la salud de personas adultas con los niveles que se han encontrado a veces en los suministros de agua potable. Los niños pequeños son más sensibles que los adultos al mercurio inorgánico ya que sus cuerpos lo absorben más fácilmente. Se necesita más información sanitaria para determinar si la exposición a niveles bajos de mercurio inorgánico puede generar efectos perjudiciales en las personas.

En niveles elevados de contaminación (que no suelen encontrarse en el agua potable), el mercurio inorgánico puede afectar el sistema nervioso induciendo

síntomas como irritabilidad, nerviosismo, cambios en la vista y el oído, y problemas de memoria.

En estudios realizados con animales, se ha demostrado que pequeñas cantidades de mercurio inorgánico pueden pasar del cuerpo de la madre al feto. Otros efectos sobre la salud, como daños en los riñones, ciertos tipos de tumores y cambios en el sistema inmunológico, han sido detectados en animales expuestos a niveles muy elevados de mercurio inorgánico.

Los compuestos de mercurio orgánico son las formas más perjudiciales del mercurio. La sangre los absorbe con facilidad a través del tracto digestivo y, en niveles elevados, puede llegar a dañar el sistema nervioso y los riñones. El mercurio orgánico es especialmente perjudicial para los niños pequeños puesto que puede penetrar con facilidad en el sistema nervioso e interferir en el desarrollo del cerebro. También puede pasar fácilmente de la sangre de la madre al feto e inducir daños en el cerebro.

No se dispone de suficiente información para demostrar que el mercurio orgánico provoca cáncer en las personas. Los efectos perjudiciales del mercurio en el sistema nervioso están bien documentados a partir de casos en los que algunas personas estuvieron expuestas a niveles elevados de mercurio en la comida y en el lugar de trabajo .^{7,8}

3.5. Legislación y límites prudentes de mercurio

Según la legislación Colombiana se establece por el ministerio de la protección social, ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial en la resolución número **2115 artículo 5° del 22 junio 2007** que Las características químicas del agua para

consumo humano de los elementos, compuestos químicos y mezclas de compuestos químicos diferentes a los plaguicidas y otras sustancias que al sobrepasar los valores máximos aceptables tienen reconocido efecto adverso en la salud humana, deben enmarcarse dentro de el valor máximo aceptable que es 0.001 (mg/L) como indica el cuadro a continuación ⁹:

<i>Sustancia</i>	<i>Expresado como</i>	<i>Valor Máximo Aceptable (mg/L)</i>
Mercurio	Hg	0,001

Tabla 1. Límite máximo permisibles de mercurio Resolución 2115 del 2007 ⁹

3.6. Generalidades del cianuro

Se denomina cianuro a los grupos CN^- determinados como ion cianuro CN^- , por los métodos utilizados; los compuestos de cianuro obtenidos como CN^- se clasifican en cianuros simples y complejos. Los cianuros simples, en los que el cianuro puede obtenerse como CN^- , se representan por la fórmula $A(CN)_x$, donde A es Na^+ , K^+ , NH_4^+ o un metal y los Cianuros complejos normalmente se representan por A y $M(CN)_X$, donde A es el Metal Alcalino y M es el Metal Pesado (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^+ , Ag^+ , Zinc y otros). En la mayoría de las aguas naturales predomina el HCN.

Algunos seres vivos como las bacterias, hongos y algas pueden producir cianuro. Los cianuros se encuentran en forma natural como parte de azúcares o de otros compuestos naturales en algunas plantas comestibles, por ejemplo almendras, algunos tipos de frijoles, soya, espinaca, raíces de mandioca, entre otros.

Debido a que el cianuro está compuesto por elementos comunes como lo son el carbono y el nitrógeno y a la facilidad con la cual reacciona con otras sustancias, es uno de los principales compuestos utilizados por la industria química siendo esta la mayor fuente de los cianuros presentes en el suelo o el agua. Las sales de cianuro con mayor probabilidad de ocurrir en el ambiente son las de hidrógeno, cianuro de sodio y cianuro de potasio producto de las actividades industriales.¹⁰

El cianuro de hidrógeno es un gas incoloro con leve olor amargo a almendra; las sales de cianuro y el cianuro de hidrógeno se usan en galvanoplastia, metalurgia, producción de sustancias químicas orgánicas, revelado de fotografías, manufactura de plásticos, fumigación de barcos y en algunos Procesos de minería. Anualmente se utiliza más de un millón de toneladas de cianuro, que representa alrededor del 80% de la producción total, en la producción de químicos orgánicos como el nitrilo, el nylon y los plásticos acrílicos. El 20% restante de la producción de cianuro se utiliza para fabricar cianuro de sodio, una forma sólida de cianuro cuya manipulación es relativamente fácil y segura. De este porcentaje, el 90%, es decir, el 18% de la producción total, se utiliza en minería.

Existen también grupos de compuestos formados por azufre, carbono y nitrógeno llamados tiocianatos. Los tiocianatos se encuentran en varios alimentos y plantas; son producidos principalmente por la reacción de cianuro libre con azufre. Esta reacción se lleva a cabo en el ambiente (por ejemplo, en arroyos de desechos industriales que contienen cianuro) y en el cuerpo humano después que el cianuro entra en él. El tiocianato es el producto principal que el cuerpo forma con el cianuro que es ingerido, y es la manera que tiene el cuerpo para deshacerse del cianuro. Aunque los tiocianatos son menos perjudiciales que el cianuro en seres humanos, se

sabe que afectan la glándula tiroides, reduciendo la habilidad de la glándula para producir hormonas que son necesarias para el funcionamiento normal del cuerpo.

El tiocianato de amonio se usa en preparaciones de antibióticos, plaguicidas, combustibles líquidos para cohetes, pegamentos y cerillas. También se usa en procesos fotográficos, para aumentar la resistencia de sedas y como herbicida.

Los tiocianatos se encuentran en el agua principalmente debido a descargas generadas por el procesamiento de carbón, la extracción de oro y plata y la minería. Los tiocianatos en el suelo provienen de la aplicación directa de herbicidas, plaguicidas rodenticidas y de la disposición de subproductos generados en procesos industriales.¹⁰

El cianuro de sodio y el cianuro de potasio son sólidos blancos con leve olor amargo a almendras en ambientes húmedos. El cianuro de sodio es el compuesto de cianuro que se utiliza con mayor frecuencia en la industria minera, seguido del cianuro de calcio. El cianuro de sodio se obtiene por reacción del hidróxido de sodio con el cianuro de hidrógeno. Las concentraciones de los compuestos sintéticos de cianuro que se emplean en los procesos industriales son mucho más elevadas que aquéllas que se encuentran en la naturaleza y son tóxicas para una serie de organismos. En consecuencia, el empleo industrial de los compuestos de cianuro debe ser controlado, con el fin de evitar su descarga en concentraciones que excedan la capacidad de asimilación del medio ambiente.¹¹

¹¹CARREÑO, WOLFF ERWIN; 2001 Proyecto Río Surata: *Líneas de acción para reducir la contaminación proveniente de la pequeña minería aurífera en Vetas y California (Departamento de Santander, Colombia). Jornada Internacional por la minería aurífera artesanal en Iberoamérica*. Lima, Perú.

¹²R. Contreras Moreno, J.M. Pinzón Ángel, *Propuesta de manejo integrado del mercurio en el proceso de amalgamación en Vetas y California (Departamento de Santander, Colombia), Jornada internacional sobre el*

El oro posee un gran valor debido a la resistencia que ofrece al ataque de la mayoría de los químicos, sin embargo, el cianuro es una excepción. Una solución de NaCN muy diluida, típicamente entre 0.01% y 0.05% de cianuro (100 a 500 ppm), es usada en minería para extraer oro y plata del mineral, en particular del mineral que no puede tratarse fácilmente mediante procesos físicos simples como la trituración y a separación por gravedad.

3.7. Toxicidad del cianuro

Para las plantas y los animales, el cianuro es extremadamente tóxico. Derrames de cianuro pueden matar la vegetación e impactar la fotosíntesis y las capacidades reproductivas de las plantas. En cuanto a los animales, el cianuro puede ser absorbido a través de la piel, ingerido o aspirado. Concentraciones en el aire de 200 partes por millón (ppm) de cianuro de hidrógeno son letales para los animales, mientras que concentraciones tan bajas como 0.1 miligramos por litro (mg/l) son letales para especies acuáticas sensibles. Concentraciones sub-letales también afectan los sistemas reproductivos, tanto de los animales como de las plantas.¹²

Las dosis letales para humanos son, en caso de que sean ingeridas, de 1 a 3 mg/kg del peso corporal, en caso de ser asimilados, de 100-300 mg/kg, y de 100-300 ppm si son aspirados. Esto significa que una porción de cianuro más pequeña que un grano de arroz sería suficiente para matar a un adulto. La exposición a largo plazo a una dosis sub-letal podría ocasionar dolores de cabeza, pérdida del apetito, debilidad, náuseas, vértigo e irritación de los ojos y del sistema respiratorio. Hay que tener mucho cuidado al manejar el cianuro, para efectos de prevenir el contacto dañino de parte de los trabajadores. Sin embargo, según la industria, no hay ningún

impacto ambiental del mercurio utilizado por la minería aurífera artesanal en Iberoamérica (2001), disponible en la red: http://www.gama-peru.org/jornada-hg/contreras_pinzon.pdf

caso de fatalidades humanas en las minas que usan las técnicas de lixiviación con cianuro.^{9, 10}

Ante este hecho, utilizado frecuentemente como un argumento por las compañías mineras, Philip Hocker (op.cit.) señala: "limitar nuestra preocupación por el cianuro al hecho de que no hayan sido reportadas muertes humanas es caer en lo que los bioquímicos llaman en la teoría de toxicología "los muertos en las calles": la actitud según la cual, si no se ven cadáveres, todo está en orden. A pesar de la ausencia de cadáveres humanos no hay evidencia de que todo está en orden.

Los trabajadores mineros suelen tener contacto con el cianuro, sobre todo durante la preparación de la solución de cianuro y la recuperación del oro de la solución. Para los trabajadores mineros, los riesgos son el polvo de cianuro, los vapores de cianuro (HCN) en el aire provenientes de la solución de cianuro y el contacto de la solución de cianuro con la piel. .¹⁰

3.8. Legislación y límites prudentes de cianuro libre

Según la legislación Colombiana se establece por el Ministerio de la Protección Social, ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial en la **Resolución número 2115 artículo 5º del 22 junio 2007** que Las características químicas del agua para consumo humano de los elementos, compuestos químicos y mezclas de compuestos químicos diferentes a los plaguicidas y otras sustancias que al sobrepasar los valores máximos aceptables tienen reconocido efecto adverso en la salud humana, deben enmarcarse dentro de los valor máximo aceptable para cianuro libre es de 0.05 que se señalan a continuación⁹:

<i>Sustancia</i>	<i>Expresado como</i>	<i>Valor Máximo Aceptable (mg/L)</i>
------------------	-----------------------	--------------------------------------

Cianuro Libre	CN ⁻	0.05
---------------	-----------------	------

Tabla 2. Limite máximo permisibles de Cianuro Libre, resolución 2115 del 2007 ⁹

3.9. Interferencias al realizar el análisis de cianuro

La presencia de diferentes elementos o compuestos en la solución puede interferir de una manera positiva o negativa en el resultado del análisis químico de cianuro, según la técnica a utilizar.

Las principales interferencia en el análisis de cianuro son:

3.9.1. Turbidez de la solución

La turbidez de la solución puede afectar las técnicas de análisis colorimétricas. Para eliminar todo el color es suficiente con la destilación e la solución.

3.9.2. Agentes oxidantes

Los agentes oxidantes (Cl⁻, O₂, O₃, H₂O₂) son una interferencia negativa en el análisis, porque pueden oxidar o continuar la oxidación del cianuro entra la toma de muestra y el análisis. Se puede detectar la presencia de oxidantes con papel indicador de yoduro de potasio-almidón humedecido con una solución tampón de acetato, pH=4: si el papel se torna azul, existen oxidantes en la solución. Para eliminar la interferencia se puede adicionar un agente reductor, como el ácido ascórbico (un exceso que no pase de 30 mg/L), o bien 0.1 g de arsenito de sodio porque no afecta los análisis posteriores.

3.9.3. Sulfuros

Los sulfuros son una interferencia habitual en los efluentes mineros con un pH elevado y un contenido deficiente de oxígeno. El sulfuro puede ser destilado junto con el ácido cianhídrico, colorear la solución y alterar el resultado. También, puede reaccionar con el cianuro para formar tiocianato, especialmente a valores elevados de pH, y disminuir el cianuro medido. Se puede verificar la presencia de sulfuros colocando una gota de la muestra en papel de acetato de plomo previamente humedecido con solución buffer, pH=4. Si el papel se oscurece, indica la presencia de sulfuros. Para evitar esta interferencia se añade una sal de plomo para precipitar los sulfuros. Si la cantidad de sulfuros es grande, es mejor adicionar carbonato de plomo ($\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$) para evitar que disminuya considerablemente el pH de la solución. Hay que adicionar la sal poco a poco hasta que la solución no se torne oscura, debido al precipitado de plomo de que se forma.

3.9.4 Tiocianato

El tiocianato puede transformarse en cianuro bajo las condiciones ácidas de la destilación y aumentar la cantidad original de cianuro. El mecanismo de transformación no está claro y no se puede controlar ni predecir la cantidad de tiocianato que se descompone. Para evitar la interferencia del tiocianato se utiliza en magnesio. Si la concentración de tiocianato se utiliza en la destilación el ácido clorhídrico en vez del cloruro de magnesio. Si la concentración de tiocianato en la solución es muy elevada, la interferencia puede disminuirse añadiendo ácido sulfúrico y cloruro de magnesio.

3.9.5. Nitritos

Los nitritos pueden formar ácido cianhídrico con los compuestos orgánicos durante la destilación. Para evitar la interferencia de los nitritos, se adiciona ácido sulfámico antes de la destilación.

3.9.6. Carbonatos

Una concentración elevada de carbonato en la solución puede inducir la formación excesiva de gas durante la destilación. El CO_2 formado reduciría la concentración de NaOH en la solución de absorción dificultando la absorción de cianuro destilado. Se puede verificar la presencia de carbonatos por medio de un análisis de alcalinidad.

3.9.7. Tiosulfatos, sulfatos y otros compuestos de azufre

Estos compuestos de azufre pueden reaccionar con el cianuro y formar tiocianato disminuyendo la cantidad de cianuro medida. Durante la destilación, estos productos desprenden SO_2 , lo que afecta el color final de la solución y complica el análisis por colorimetría. Para minimizar la interferencia de los compuestos de azufre, se destila una cantidad mínima de la solución y se precipitan los sulfuros adicionando una sal de plomo.

3.9.8. Metales

La presencia de metales tales como el hierro, el cobalto y el mercurio puede disminuir la cantidad de cianuro presente en la muestra a causa de la formación de complejos muy estables que no pueden ser detectados por las técnicas de análisis habituales.

3.10. Pretratamiento de muestras para la determinación de cianuro

El pretratamiento de las muestras depende de las interferencias presentes en la solución. Los sulfuros y agentes oxidantes se eliminan por métodos especiales; la mayoría de las otras interferencias son eliminadas durante la destilación. Si la muestra contiene sólidos, éstos pueden reaccionar con el cianuro, por lo que se recomienda guardar las muestras eliminando el sólido por decantación. Es preferible no filtrar, puesto que en la filtración existe el riesgo de que el cianuro se vea

disminuido. Los cianuros son compuestos inestables, por lo que el análisis debe realizarse dentro de las 24 horas posteriores a la toma de la muestra. Si ésta no se va a analizar inmediatamente, debe adicionarse NaOH u otra base fuerte, hasta un pH de 12-12.5 unidades, y guardar la muestra herméticamente cerrada, con el mínimo de aire, protegida de la luz del sol y a una temperatura de 4°C.¹⁰

3.11. Polarografía

De los métodos voltamperométricos se obtiene la información sobre el analito se obtiene a partir de medidas de la intensidad de corriente, en función del potencial aplicado al electrodo indicador o de trabajo. Las medidas voltamperométricas implican un consumo mínimo de especie electroactiva (tiene lugar una micro-electrólisis) y pueden enfocarse desde dos puntos de vista:

- Determinación de la concentración de la especie electro-activa a partir de la medida de la intensidad de corriente. Esta técnica utiliza normalmente un electrodo indicador de gotas de mercurio.
- Determinación del punto final de una valoración por medida de la intensidad de corriente en función de la cantidad de reactivo valorante. Este es el caso de las valoraciones amperométricas, que pueden ser volumétricas o coulombimétricas.¹³

La determinación de la concentración del analito por medida de la intensidad de la corriente de electrólisis utilizando electrodos sólidos, como por ejemplo platino, presenta toda una serie de dificultades asociadas con la no reproducibilidad de las respuestas del electrodo por depósitos producidos sobre su superficie. El electrodo de gotas de mercurio (EGM) constituye la solución a este problema. Además, para disminuir la resistencia de la celda electrolítica y asegurar que la especie electroactiva se acerque al electrodo por difusión, se opera en presencia de una

concentración relativamente alta de un electrolito indiferente llamado, electrolito soporte.^{14,15}

3.12. Características del electrodo de gotas de mercurio “drop mercury electrode” modo DME)

En toda polarografía el electrodo de trabajo es el electrodo de gotas de mercurio (“**dropping mercury electrode**” , modo DME) creado por Heyrovsky Este electrodo posee un gran número de ventajas derivadas del mercurio (el mercurio es un elemento cuyo comportamiento se asemeja al de un metal noble, posee un sobre potencial de hidrogeno elevado, es fácil de limpiar, es un buen conductor de electricidad) la superficie activa del electrodo se está renovando constantemente, por lo que las propiedades de la superficie son perfectamente reproducibles.^{14,15}

El mercurio es usado en la práctica de la química electroanalítica tanto como electrodo de trabajo como para electrodo de referencia. El mercurio es adecuado para el uso como electrodo de trabajo debido a varias razones. El mercurio permanece en estado líquido durante un amplio margen de temperaturas (-38.9 ° C hasta 356.9 °C a presiones normales). La superficie de cada electrodo de mercurio es muy uniforme y reproducible si el mercurio es sustituido continuamente.^{16, 17}

¹⁴ J Karchmer, Marjorie Walker; 1955, *Use of Empirically Derived Correction Factors: Polarographic Determination of Free Cyanide in Presence of Sulfides*, Anal. Chem., 1955, 27 (1), pp 37–41, January

¹⁵ Protti, Pierpaolo; 2001, *Introduction to Modern Voltammetric and Polarographic Analysis Techniques*, 4º ed., Amel Electrochemistry, pag. 1-35

¹⁶ R. M. Wightman, Science, 1988, 240, 415; Anal. Chem., 1981, 53, 1325A; J. Heinze, Agnew. Chemo- Int. Ed., 1993, 32, 1268; R. M. Wightman y D. O. Wipf, en *Electroanalytical Chemistry*, Volumen XV, A. J. Bard, Ed. New York: Marcel Dekker, .

Otra de las razones que permiten la aplicación del mercurio como electrodo de referencia es que posee un elevado sobre potencial respecto al hidrógeno. De esta forma es posible reducir iones metálicos en electrodos de mercurio en medio básico a potenciales más negativos que 2.0 V dando ondas polarográficas relativamente bien definidas. .¹⁸



Figura 1. Imagen de un electrodo de mercurio; electrodo de trabajo para determinar cianuro libre ¹⁶

¹⁷J.Pérez, Ó. Higuera; 2008, *Comportamiento electroquímico del Cianuro*, Universidad Tecnológica de Pereira, Vereda La Julita, Facultad de Ingeniería Mecánica, Pereira (Risaralda). (2008)

¹⁸SEGURA MARTÍN, JESÚS;2003, *Polarografía Moderna: Una herramienta indispensable en el análisis de contaminantes a niveles de trazas y ultra trazas*. Química e Industria. 541. Pág. 18-28.

¹⁹ J. Oswaldo Cruz, Raul Díaz;2008 *La Polarografía En Los Fenómenos Físico-Químicos Como Método De Análisis Electroquímico*, REVISTA COLOMBIANA DE FISICA, VOL. 33, No. 2.

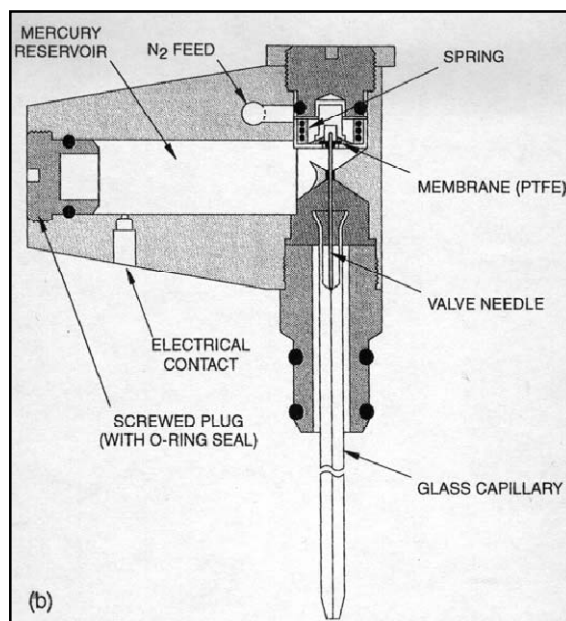


Figura 2. Electrodo de gotas de mercurio dividido en todos sus componentes ¹⁶

La parte más importante del electrodo de gotas de mercurio es el capilar. Los tubos capilares son muy finos de un diámetro interior de unas 25 micras, y de una longitud de unos 20 centímetros. El tubo debe permanecer siempre a la misma altura desde donde queda el capilar hasta el lugar donde cae la gota para conseguir una homogeneidad en la corriente. El paso de mercurio desde el depósito hasta el capilar también se debe regular para que el flujo de mercurio permanezca constante y por tanto las gotas caigan siempre al mismo ritmo. ^{19, 20}

3.13. Modo DME (dropping mercury electrode)

El modo **DME** es el componente esencial de un experimento polarográfico. Fue creado por Kucera el 1903, aunque posteriormente Heyrovsky aplicó este electrodo al polarógrafo original. El modo **DME** está formado por un tubo capilar de cristal conectado a un depósito de plástico donde se guarda el mercurio de reserva si el nivel de mercurio es suficientemente elevado se podrá formar una pequeña gota de

mercurio en el extremo del capilar. Esta gota irá creciendo hasta que por su propio peso caerá. En ese mismo momento comenzará a formarse otra nueva gota de mercurio iniciándose otra vez el proceso. Estas gotas tendrán una forma esférica con una masa que no suele superar los 15 mg. y de un radio alrededor de 0.05 mm. Los intervalos con los que cada gota cae son siempre constantes, cayendo tiempo en un mismo intervalo de tiempo. El proceso de electrólisis que se produce en la polarografía tiene lugar en la superficie de las gotas de mercurio. Una de la ventaja más importante de el modo **DME** es la continua regeneración de la superficie del electrodo de modo que con cada gota que hace se consigue un electrodo nuevo.

Es importante que la altura desde la gota hasta el depósito de mercurio desde donde llégale mercurio sea siempre sea la misma a que existe una dependencia lineal entre la masa el tamaño de la gota que cae y dicha altura.

Características del modo DME: el capilar sea lo más uniforme posible, ya que no debe poseer ni irregularidades que pudieran crear variaciones en la detección de las corrientes.

La punta del capilar debe estar cortada perfectamente en perpendicular a la vertical para obtener la mayor reproducibilidad de corrientes, pero sin llegar a estar pulida mecánicamente.

Una vez acabado el experimento, el electrodo debe ser cuidadosamente lavado y limpiado con abundante agua destilada y secado con papel de filtro. El depósito de reserva debe tener un volumen de unos 100-200 cm³.^{20, 21,22}

Es muy importante que la solución en la que se encuentra trabajando el electrodo no entre nunca dentro del capilar, ya que en caso contrario se taponaría el capilar impidiendo el goteo del mercurio. Una vez se haya acabado el polarograma, el electrodo de mercurio deberá ser retirado de la celda de trabajo donde tenemos el

electrolito de fondo y se lavará en abundante agua destilada dejándolo gotear si hace falta dentro del agua destilada para evitar la obturación del capilar. Una vez limpio se secará la punta con papel de filtro y se dejara el electrodo dentro de agua destilada hasta su próxima utilización. Algunas veces es recomendable dejar colgando una gota del extremo del capilar, pero este procedimiento puede estimular algún problema de variaciones en el comportamiento del electrodo del capilar antes mencionado.

Esto se debe a que siempre queda algún tipo de impureza en el mercurio que puede ser oxidado en presencia de aire en el extremo del capilar. Entonces existe la posibilidad de que una pequeña muestra de solución quede retenida en el extremo del capilar y pueda evaporarse dejando un residuo sólido, lo cual puede cambiar los parámetros del electrodo impidiendo a la vez la renovación de la gota de mercurio.^{18, 20,21}

3.14. Electrolito de fondo

Es una disolución de un electrolito inerte que se encuentra presente en unas concentraciones de hasta 50 veces mayor que la de la sustancia a analizar. Su finalidad es soportar la migración iónica por efecto del campo eléctrico entre los electrodos, haciendo que los iones a estudiar únicamente se mueven por difusión eléctrica, sin intervención de la migración eléctrica.

Estos electrolitos deben ser elegidos de modo que no produzcan onda polarográfica debido a la oxidación o reducción de sus propios iones dentro del campo de aplicación. Asimismo debe permitir la existencia en disolución de las sustancias a estudiar, bien en forma solvatada o de iones complejos pero nunca en forma de micela coloidal, no permitiendo nunca que formen precipitados con los iones que se

han de estudiar. El electrolito soporte o electrolito de fondo debe poseer una conductividad eléctrica elevada.

Pueden ser ácidos básicos o neutros. Normalmente se trata de disoluciones de cloruros, sulfatos, cianuros, hidróxidos, etc. de elementos alcalinos o alcalinotérreos en concentraciones entre 10^{-2} a 10^{-1} M, pero siempre a una concentración mucho mayor que la de la sustancia a analizar. Los nitratos no son recomendables debido a que en presencia de iones trivalentes producen una onda a -0.6 V. Las soluciones ácidas presentan la desventaja de que los iones hidrógeno son fácilmente reducidos sobre el mercurio. Los electrolitos de fondo que contienen reactivos complejantes son muy útiles en el análisis de ciertas mezclas. La formación de complejos produce siempre un desplazamiento de potencial de semionda hacia valores más negativos y en casos favorables se puede utilizar este desplazamiento de potencial de semionda para calcular las constantes de formación de los complejos. .

Cada sustancia e ion tienen un potencial característico en cada disolución fondo, constituyendo una de las bases de la utilización de la polarografía.^{23, 24}

3.15. Polarograma

Los polarogramas son gráficos donde se representa la variación de intensidad de corriente (i) al modificarse el potencial en el cátodo (E_c). Estos gráficos están

²³ BRETT, C. M. A., AND A. M. O. BRET;1993, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford: Oxford University Press,

²⁴ Zolotov, Y.A.; Kuzmin, N.M.;1990 *Preconcentration of Trace Elements*, Ed. Elsevier, Amsterdam,.

²⁵ Christensen, P. A., And A. Hamnet;1994, *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*. New York: Chapman & Hall,.

constituidos por dientes de sierra, debido al tiempo de vida de la gota de mercurio (τ): el tramo ascendente se debe a la formación y crecimiento de la gota, durante el cual se va cargando con los cationes del analito presentes en la disolución, hasta llegar al máximo, cuando la gota se desprende,²⁵ depositándose sobre el fondo del recipiente (tramo descendente). En dichos gráficos, existen puntos a destacar:

La intensidad controlada por difusión molecular (i_d), que es la diferencia entre la intensidad en el tramo superior (a tiempo infinito, cuando prácticamente la concentración en la superficie de la gota es cero) y la intensidad en el tramo inferior. Este parámetro se caracteriza por ser directamente proporcional a la concentración del Analito en la disolución:

$$\text{Ecuación (1)} \quad \boxed{i_d \cong k.C}$$

Por tanto, permite realizar un análisis cuantitativo del analito.

El potencial de semionda o de media onda ($E_{1/2}$), corresponde a la lectura del potencial (eje de abscisas) que concierne al punto donde la curva paralela a la principal y con una intensidad de la mitad de la i_d corta a la curva principal. Se trata de una variable caracterizada por ser específica e inequívoca para cada especie, pues está relacionado con el potencial estándar de reducción de dicha especie. Por tanto, permite identificar el analito y realizar un análisis cualitativo.

Para diversas especies en disolución, al realizar el polarograma, se obtiene un gráfico aditivo:

Se obtienen curvas para cada especie en la muestra, con sus respectivos valores de $E_{1/2}$ y i_d , y por tanto permite identificar cualitativa y cuantitativamente las especies analizadas.^{25, 26}

3.16. Determinación de cianuros mediante polarografía

3.16.1. Cianuro total después de la destilación

La destilación se lleva a cabo para separar y cuantificar el cianuro libre, los cianuros simples y la mayoría de los complejos metálicos de cianuro (exceptuando los de oro, platino y cobalto) tanto en macro cantidades como a nivel de trazas. El grado de actividad de los cianuros en la destilación varía según se encuentren en la muestra; los cianuros simples se convierten fácilmente en HCN durante la destilación, siendo éste último liberado a partir de una muestra acidificada por destilación y purga con aire. El HCN se recoge pasándolo a través de una solución depuradora de NaOH.

3.17. Método de adiciones de volúmenes estándares.

El método de las adiciones estándares es usado normalmente para determinar la concentración de un analito que se encuentra en una matriz, donde la medición depende de condiciones instrumentales con alto grado de precisión y difíciles de controlar, como es el caso del polarógrafo. El uso de este método se basa en que la matriz posiblemente contenga componentes adicionales que pueden interferir en la

²⁶ Domínguez F, *Aplicación De Métodos De Preconcentración/Determinación De Metales Pesados En Sedimentos Y Aguas: Membranas Líquidas-Espectroscopía Atómica Y Voltametría De Redisolución*. Tesis Doctoral, Departamento De Química Analítica Facultad De Ciencias Universidad De Cádiz, pp(248-259)(2006)

¹³ J.Pérez, Ó. Higuera, Comportamiento electroquímico del Cianuro, Universidad Tecnológica de Pereira, Vereda La Julita, Facultad de Ingeniería Mecánica, Pereira (Risaralda). (2008)

señal de respuesta del analito, produciendo errores en la determinación de la concentración.

Las adiciones estándares son cantidades fijas de analito que se añaden a cada muestra tras una primera medida inicial, medida que se vuelve a repetir tras cada adición. Las adiciones se llevan a cabo entre dos y tres veces, y por una extrapolación se determina la concentración de analito presente en la muestra problema. Esta adición de las soluciones estándares se realiza siempre después de completado la preparación de la muestra. Es importante que cada adición realizada tenga la misma cantidad de analito y que esta sea perfectamente conocida y exacta. El procedimiento a llevar a cabo es el siguiente:

1. Se realiza una medida de la muestra a analizar
2. Se añade una cantidad conocida de analito (el estándar de adición).
3. La muestra adicionada se mide otra vez en las mismas condiciones
4. Repetir los procesos 1 y 2 las veces necesarias (2 veces más)
5. Se calcula la concentración del analito en la muestra inicial (muestra problema) a partir de los datos por extrapolación.

Es importante indicar que en este método la concentración del analito inicial se verá diluida por el volumen de la primera adición estándar, y a medida que se vaya realizando más adiciones estándar, la concentración del analito presente en ese momento se verá disminuida por el volumen del siguiente diluyente.

La extrapolación es realizada por el equipo a medida que se realizan las adiciones. La respuesta del instrumento es medida para cada una de las diluciones (o adiciones), recogiéndose una tabla con la concentración del analito que se añade a cada muestra y la intensidad de corriente medida por el instrumento. A la muestra problema se le asigna una concentración de valor 0, puesto que es la muestra inicial.

Se realiza la regresión lineal calculando el coeficiente de correlación r , y la ecuación de regresión lineal, y de esta forma se obtiene la concentración del analito de la muestra problema al extrapolar la recta para el valor de $y = 0$; obteniéndose una recta del tipo:

$$S = m * V_s + b \quad (2) \text{ ecuación de la recta}$$

3.18. Cálculo de precisión, exactitud

3.18.1. Precisión

La precisión indica la concordancia entre los resultados obtenidos para réplicas de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajo condiciones prefijadas. Esta es expresada en términos de la desviación estándar (S.D) ó también en términos de la desviación estándar relativa (R.S.D):

$$R.S.D. = \frac{(S.D)}{X} * 100 \quad (3) \text{ ecuación cálculo desviación estándar}$$

3.18.2. Exactitud

En un procedimiento experimental que proporciona el valor de una magnitud X , el resultado no coincide exactamente con el valor real de dicha magnitud, por tanto, la cercanía que exista entre el valor real y el valor encontrado expresa la exactitud de la medida; sin embargo, la diferencia entre el valor esperado y el valor dado se debe a la presencia de errores, de los cuales los dos que se utilizan son: el error absoluto y el error relativo.

- ✓ **Error absoluto:** Se denomina así a la diferencia entre el valor de la medida y el valor tomado como exacto.

- ✓ **Error relativo (E_r):** Es el cociente entre el error absoluto y el valor exacto multiplicado por 100, es adimensional y es éste error el que expresa la exactitud de la medida.

$$E_r = \frac{(\mu - x) \times 100}{\mu} \quad \text{(4) Ecuación calculo error relativo}$$

Donde μ es el valor conocido de la solución estándar y x el valor hallado por el equipo.

Además, puede estimarse un rango denotado como ΔX se conoce como la incertidumbre absoluta y siempre se usa para expresar el resultado de una medida), en el cual se encuentra el valor real de la medida denominado incertidumbre de la medida, por tanto el valor real de la medida se encuentra en el intervalo: $X_{real} \in [X_{med} - \Delta X, X_{med} + \Delta X]$, donde X_{med} se encuentra en el punto medio del intervalo; por ello, el resultado de una medida se escribe siempre en la forma:

$$X = X_{med} \pm \Delta X \quad (5)$$

3.19. Estado del arte

La determinación de vestigios de mercurio Hg(II), en aguas naturales, es importante dada su toxicidad. Este metal es tóxico para la mayoría de las especies de animales, y hasta la actualidad no se le ha encontrado función biológica en ninguna molécula. Las dos mayores epidemias de intoxicación producidas hasta el presente por ingestión de aguas y productos alimenticios derivados son, la de Bahía de Minamata (1953-1960) y en 1965 en Niligata Japón, con 500 y 700 casos totales respectivamente y más de 60 casos fatales en cada una.²⁸

La espectrometría de Absorción Atómica (AAS) y espectrometría de emisión con plasma (ICP) son ampliamente utilizadas para la determinación de vestigios de mercurio, sin embargo presentan como principal desventaja el alto costo económico de estas técnicas.²⁹

Las técnicas voltamperométricas en los últimos años, han sufrido numerosas modificaciones, las que produjeron aumentos significativos en su sensibilidad y selectividad. La voltimetría de redisolución forma parte los métodos de redisolución que comprenden una variedad de procedimientos electroquímicos que tienen una etapa inicial común característica.

²⁹ Allen, H.E.;2000, *Importance of clean techniques and speciation in assessing waters quality for metals*. Hum. Ecol. Risk. Asses., Vol.(6),Pág 989-1002

³⁰A. Brett , Oliveira Brett A;1996, *Anodic stripping voltammetry of trace metals by batch injection analysis*, *Analytica Chimica Acta* 322 Pág. 151 – 157

En todos estos procedimientos, el analito se deposita primero sobre un micro electrodo, normalmente desde una disolución agitada y después de un tiempo perfectamente medido se detiene la electrólisis y la agitación y el analito depositado se determina por algún procedimiento voltamperométrico, del que se obtienen picos que pueden correlacionarse con la concentración del analito en la solución. Durante la etapa de la redisolución el analito del micro electrodo se desprende a un potencial característico, lo que da nombre al método.

En los métodos de redisolución anódica el micro electrodo se comporta como un cátodo (en el que se reducen los cationes) durante la etapa de deposición y como un ánodo durante la etapa de redisolución en la que el analito es reoxidado a su forma original.

En todos los análisis de redisolución se debe tener un cuidadoso control del tiempo de deposición, que depende de los niveles de concentración del catión en la muestra, para obtener resultados reproducibles.

El electrodo más ampliamente utilizado para los análisis por esta técnica es el de gota de mercurio, que no se aplica a la determinación de iones Hg, sin embargo pueden usarse otros materiales en la construcción de los microelectrodos, tales como el carbón-vítreo, carbón-vítreo oro-platinado, o electrodos sólidos como el de Oro o Platino.

El uso de electrodos de carbón-vítreo descubierto, fue investigado por *Allen y Jonson*²⁹. Ellos notaron que la deposición de Hg en este electrodo desde soluciones muy diluidas ocurría solo cuando un segundo catión metálico podía co-depositarse con él, tales como el Cu o el Au que deben estar presentes en la solución.

Según el método 7472 del US EPA para la determinación de Hg (II) propone una deposición electroquímica de una delgada lámina de oro sobre un electrodo carbón-vítreo, lo que prolonga el tiempo de análisis y produce aumento del costo.²⁸

Jayaratna, determinaron de Hg (II) con electrodo de Pt por voltamperometría de redisolución anódica ha sido estudiada por numerosos investigadores. El principal inconveniente que presenta este tipo de electrodo, es que en la reducción del Hg sobre la superficie de platino se forman numerosas especies entre el Pt y el Hg, por lo que se obtienen varios picos que interfieren en el análisis. Se ha propuesto que la aparición de estos picos múltiples se debe a las diferentes velocidades de oxidación de las especies formadas durante la primera etapa.³¹

El uso de un electrodo de oro sólido para el análisis del Hg en muestras de suelo ha sido propuesto recientemente. En el trabajo de *Pellerano* se encuentra una buena correlación entre los valores obtenidos comparados con el método del electrodo de placa de oro sobre carbón-vítreo propuesto por la EPA. El electrodo de oro sólido ha sido de lenta aceptación, probablemente, debido a la fuerte interacción que se produce entre el mercurio y la superficie de oro, lo que hizo necesario el diseño de métodos de limpieza de la superficie del electrodo antes de cada determinación.²⁸

Una forma de remediar esta situación, tal vez sea la limpieza electroquímica del electrodo luego de cada análisis. Este procedimiento es fácil de llevar a cabo y es realmente conveniente para aplicar en sistemas automatizados.³²

³¹ Jayaratna, H. G.;1997 *Determination of Trace Mercury by Anodic Stripping Voltammetry*, Current Separations, vol. 16, N° 3, Pág. 93 – 96

³²Fischer E., Van den Berg C;1999 *Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury electrode and thiocyanate*, Analytica Chimica Acta 385,Pág.273-280

El uso continuo del electrodo de oro sólido con limpieza electroquímica, puede ser el más adaptable al campo de muestras ambientales. Esta técnica no requiere la evacuación del aire de la muestra, por lo que la automatización se puede llevar a cabo fácilmente.

Pellerano, realizó la estandarización los parámetros de la técnica de voltamperometría de redisolución anódica con electrodo de oro sólido, para la determinación de Hg en aguas naturales, utilizando un procedimiento de limpieza electroquímico de la superficie del electrodo antes de cada determinación.²⁸

Para la determinación de cianuro libre se han realizado estudios de su comportamiento electroquímico en donde se realizaron mediciones de cianuro libre variando condiciones de pH demostrando que en soluciones ácidas el cianuro libre se transforma en ácido cianhídrico (HCN) registrando mediciones de corrientes bajas y en condiciones básicas pH mayores que [10-12] se encuentran corrientes altas y reproducibles es por eso que las muestras de aguas tomadas en el sitio de

³³ PEREZ DOMÍNGUEZ, JULIO CESAR., HIGUERA COBOS, OSCAR FABIAN; 2008, *Comportamiento electroquímico del cianuro*. Ingeniería y Desarrollo. Universidad del Norte. Pág 63 -76.

³⁴ J Karchmer, M. Walker; 1955 *Use of Empirically Derived Correction Factors: Polarographic Determination of Free Cyanide in Presence of Sulfides*, Anal. Chem., 27 (1), Pág 37-41,³⁵ Y. Arboleda, Experiencias en el control de cianuro y mercurio en la planta Bosconia, Corporación para la defensa de la meseta de Bucaramanga - CDMB, disponible en la red: <http://www.cdm.gov.co/prs/conferencias/Experiencias%20en%20el%20Control%20de%20Hg%20y%20CN%20en%20la%20Planta%20Bosconia%20.pdf>

trabajo se llevan a pH básico de 12, además el oxígeno disuelto en el medio contribuye a los fenómenos de absorción y reducción del cianuro.³⁶

Karchmer y Walter, recomiendan la determinación de cianuro libre a pH de 10.5 a 10.8 por polarografía convencional, ajustan el pH preparando el electrolito soporte con ácido bórico para mejorar los valores de corriente hasta en ± 0.2 , además la polarografía es una técnica que reduce las interferencias que puedan presentar la presencia de iones sulfato ($\text{SO}_4^{=}$) y iones nitrato ($\text{NO}_3^{=}$) presentes en las muestras de aguas ya que utilizando otro método de medición como la determinación volumétrica de cianuro total se requiere eliminar estas interferencias adicionando reactivos previamente a la destilación.³⁴

Pérez e Higuera, realizaron la determinación de trazas de cianuro por polarografía proponen un método indirecto de determinación, primero se realiza la destilación de el cianuro en un medio ácido y el destilado es recolectado en un medio básico de NaOH de concentración 1 N, el cianuro es reactivo con un exceso de iones Cu^{+2} con este método se determina la concentración de cianuro presente en la muestra.³³

³⁶ D.R. CANTERFORD;1975, *Simultaneous determination of cyanide and sulfide with rapid direct current polarography*. Anal. Chem. 47Pág. 88-92.

³⁷SEGURA MARTÍN, JESÚS;2003 *Polarografía Moderna: Una herramienta indispensable en el análisis de contaminantes a niveles de trazas y ultra trazas*. Química e Industria. 541. Pág. 18-28.

³⁸ Methrom. *Application Bulletin No. 110/2e.Polarographic determination of free cyanide*.

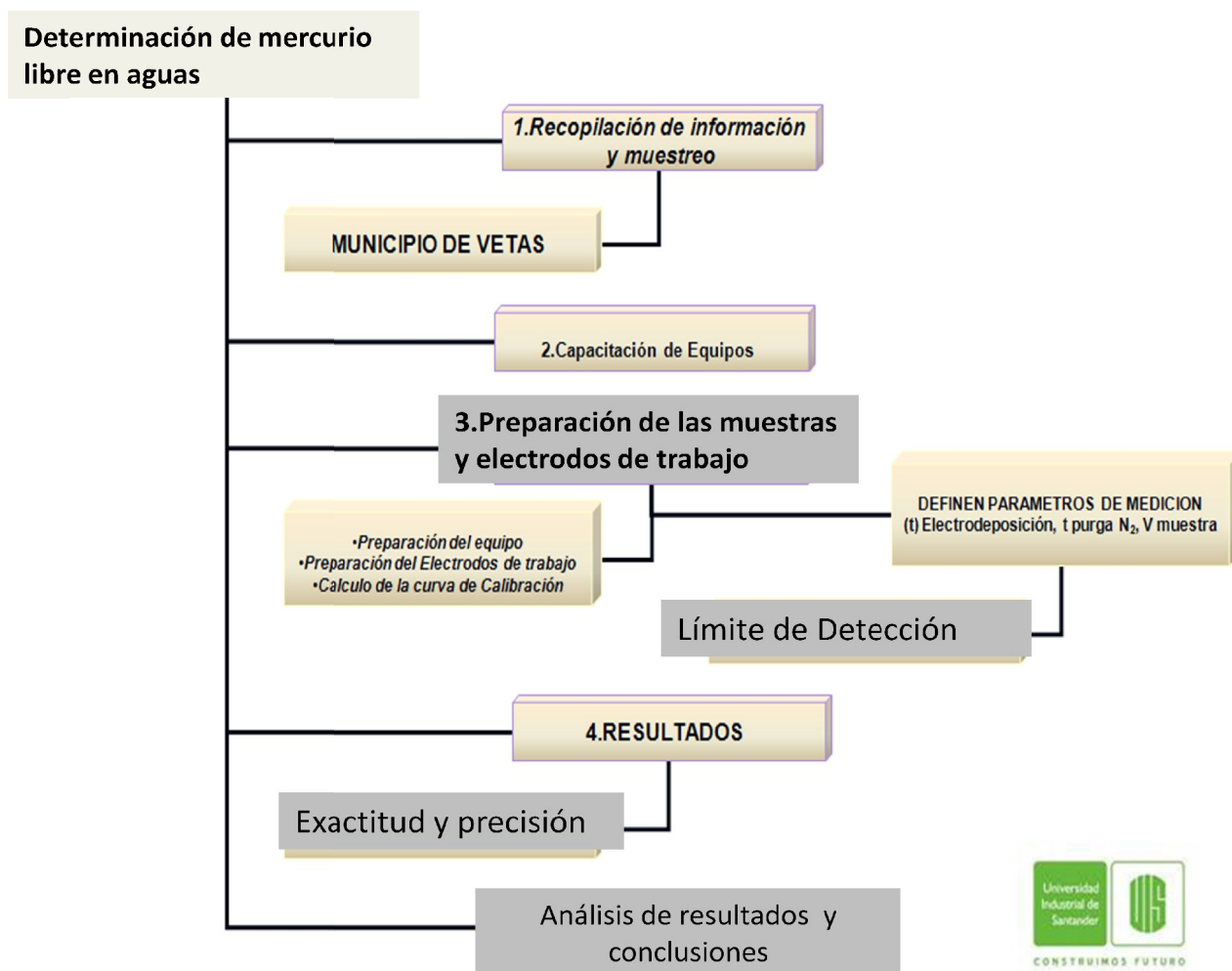
³⁸José L. Nava e Ignacio González;2007 *Las técnicas electroquímicas y los electrodos de pasta de carbono en el estudio de los mecanismos de disolución de minerales metálicos*, Bol. Soc. Quím. Méx. 1(1), 2-18 ⁴⁰LOGSDON, MARK J., KAGELSTEIN, KAREN. MUDDER, TERRY; 2007, *El manejo del cianuro en la extracción del oro*. Consejo Internacional de Metales y Medio Ambiente – ICME.

, Sociedad Química de México, ISSN 1870-1809.

Tesarova y Baldrianova, han desarrollado nuevos electrodos de trabajo como Electrodo de pasta de carbono recubierto con una película de Antimonio y Bismuto (*SbF-CPE*) y (*BiF-CPE*) para la determinación de alguna traza de metales como Cd^{+2} y Pb^{+2} mostrando mayor respuesta de corriente inducida variando parámetros como tiempo de electrodeposición y la concentración de los iones antimonio y bismuto ofreciendo una buena reproducibilidad para electrodo de pasta de carbono recubierto de una película de antimonio sin embargo para electrodo de carbono con recubrimiento de bismuto observaron poca reproducibilidad.^{41,42}

4. Metodología

4.1. Metodología implementada para la determinación de mercurio



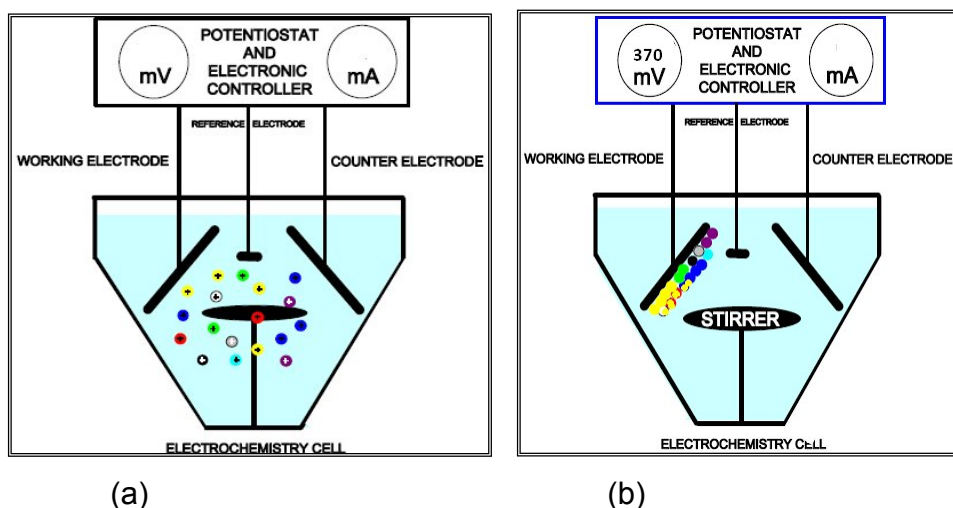
⁴¹Tesarovaa,b , Baldrianovaa L. *Anodic stripping voltammetric measurement of trace heavy metals at antimony .Im carbon paste electrode* (2009) (2009) a Analytical Chemistry Laboratory, National Institute of Chemistry Slovenia, Hajdrihova 19, SI-1001 Ljubljana, Slovenia, *Electrochimica Acta* 54.Pag.1506–1510.

⁴²VALCARCEL CASES, M y GÓMEZ HENZ, A. *Técnicas analíticas de separación*. Edición en español. España: Editorial Reverté, 1988.Pag 162-163

Figura3. Diagrama de flujo metodología para La determinación de mercurio por voltamperometría

4.2. Determinación de mercurio por voltamperometría de redisolución anódica utilizando electrodo de oro

La Voltamperometría de redisolución anódica forma parte los métodos de redisolución que contienen una variedad de procedimientos electroquímicos que tienen una etapa inicial común característica. El mercurio se depositó por reducción sobre un micro electrodo de oro en forma de Hg^0 (metálico), normalmente desde una solución agitada, después de un tiempo se detiene la electrolisis y la agitación (Etapa de preconcentración del analito de interés). Luego, durante la etapa de la redisolución el mercurio se óxido a su ión más estable desprendiéndose del microelectrodo de oro a un potencial característico (El potencial al cual se convierte en su ión más estable es característico de cada metal y puede usarse para identificarlos), la oxidación del mercurio crea una corriente, la cual es proporcional a la concentración de mercurio en el electrodo, posteriormente se calculó la concentración del metal.



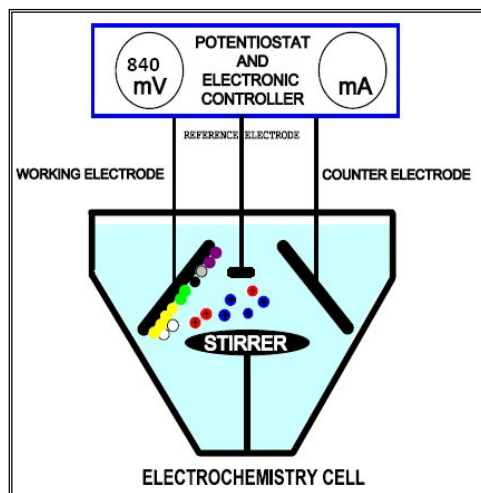


Figura 4. Etapas en Voltamperometría de redisolución Anódica: a) etapa de polarización de la muestra, b) etapa de reducción de los iones de interés y preconcentración en el electrodo de trabajo, c) etapa de barrido para la determinación de la concentración del analito de interés

En los métodos de redisolución anódica, el micro electrodo se comportó como un cátodo (en el que se reducen los cationes) durante la etapa de deposición y como un ánodo durante la etapa de redisolución en la que el analito es reoxidado a su forma original.

En todos los análisis de redisolución, se debe tener un cuidadoso control del tiempo de deposición, que depende de los niveles de concentración del catión en la muestra, para obtener resultados reproducibles.

Para la determinación de mercurio fue utilizado El Equipo Metrohm 746 VA Trace Analyzer. El equipo es un sistema robusto dotado de un teclado piezoeléctrico claramente estructurado garantizando un cómodo manejo y fácil acceso a las funciones del equipo. Cuenta con una pantalla LCD retro iluminada que muestra los

métodos, secuencias, curvas de calibrado, voltamperógramas y resultados, mostrando así todo tipo de información actualizada, El equipo está constituido por:

- ✓ **Sistema celda electroquímica stand VA 747:** equipo en el cual se realizan las medidas de corriente y potencial, y se llevan a cabo los procesos electroquímicos.
- ✓ **Electrodo de referencia de Ag/AgCl:** es de material sintético con diafragma cerámico relleno de KCl de concentración 3 mol/L
- ✓ **Electrodo auxiliar: Electrodo de carbono vitrificado** el cual es un mango para electrodo auxiliar dotado con una varilla de carbono vitrificado de superficie inerte.
- ✓ **Electrodo de trabajo: electrodo de disco rotatorio de oro:** Electrodo tubular de material sintético dotado en su parte inferior lateral con una superficie circular de oro de aproximadamente 2mm², utilizado principalmente para la determinación de mercurio y arsénico por voltamperometría de redisolución anódica.

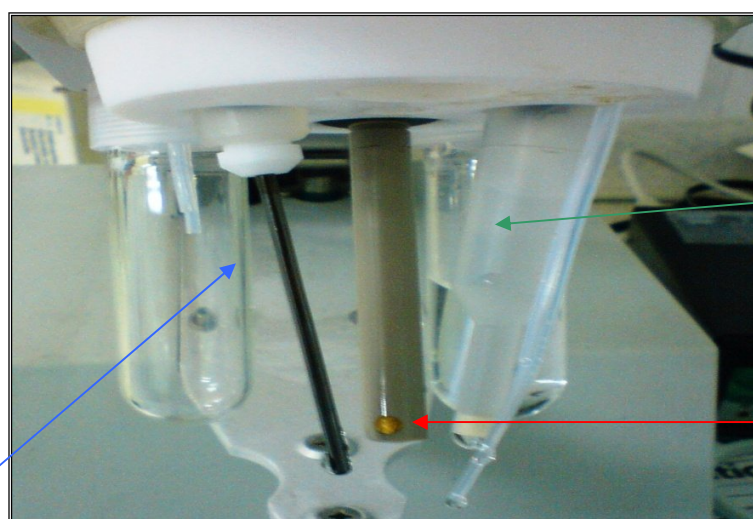


Figura 5. Electrodo de trabajo para la determinación de mercurio

4.2.1-Soluciones usadas para el análisis de mercurio por voltamperometría de redisolución anódica

- Solución Estándar de mercurio β (Hg^{+2})=1000 μ g/L (MERCK).
- Solución Estándar de Acido Nítrico (HNO_3) al 65% (MERCK).
- Solución Estándar de Acido Sulfúrico (H_2SO_4) al 99,2% (MALLINCKRODT).
- Cloruro de Sodio para Análisis (MERCK).
- Solución Estándar de Na_2 -EDTA $2H_2O$ de 0,1mol/L (MERCK).
- Solución Estándar de Acido Perclórico (H_2ClO_4) al 70%.
- Hidróxido de Sodio (NaOH) granulado para Análisis (CARLO ERBA REAGENTS)
- Solución Estándar de Cloruro de Potasio (KCl) de 3mol/L (METROHM).

4.3. Preparación de la muestra de agua para análisis de mercurio

Las muestras de aguas fueron tomadas a temperatura ambiente ($24.\pm 2$) C° y conservadas en refrigeración y no requirió ningún tratamiento químico previo como digestiones acidas, excepto separación física como la filtración de partículas sólidas que puedan alterar el flujo de corriente y mantenerlas muestras en medio ácido HNO_3 .

4.4. Determinación de mercurio por voltamperometra

La determinación de mercurio se realizó por voltamperometría de redisolución Anódica (ASV) con adición estándar de mercurio (Hg^{+2}).

4.5. Preparación del equipo para las determinaciones de mercurio

- Se procedió a hacer limpieza del electrodo de oro de la siguiente forma se midieron 15mL de solución de ácido nítrico/agua relación 1:1, se adicionaron a la celda vessel y se puso en el equipo 746 VA Trace Analyzer haciendo funcionar el electrodo de trabajo o electrodo rotatorio de oro, el tiempo de limpieza fue de 100 segundos, posteriormente se hizo limpieza del electrodo y de la celda vessel con agua destilada.

4.6. Preparación del electrodo de referencia

- Se desarmó el electrodo de referencia **Ag/AgCl** para llenar su interior con una solución de KCl de concentración 3 [mol/L], posteriormente se agitó el electrodo para que la solución cubriera todo el interior del electrodo.

4.7. Cálculo de la curva de calibración

La curva de calibración se utiliza para determinar el potencial al cual el mercurio se reduce a su ion más estable después de estar concentrado en el electrodo de Oro, además para determinar el límite máximo de detección posible con el método.

Se agregó en la celda vessel (Recipiente de Forma cónica de Vidrio especial donde se deposita la muestra de análisis y los electrodos) sucesivamente el electrolito soporte (400µL de Na₂-EDTA 2H₂O de 0,1mol/L, 300µL de ácido perclórico (HClO₄), 1mL de Cloruro de Sodio (NaCl)) y 10mL de mercurio con concentración 10 µg/L. Se corrió el programa ***Determinación de mercurio con curva de calibración (CRVCALHg.mth)*** en modo calibración.

Se preparó la curva de calibración para la determinación de mercurio por adiciones de 10 µg/L, 30 µg/L, 60 µg/L, 120 µg/L, 240 µg/L

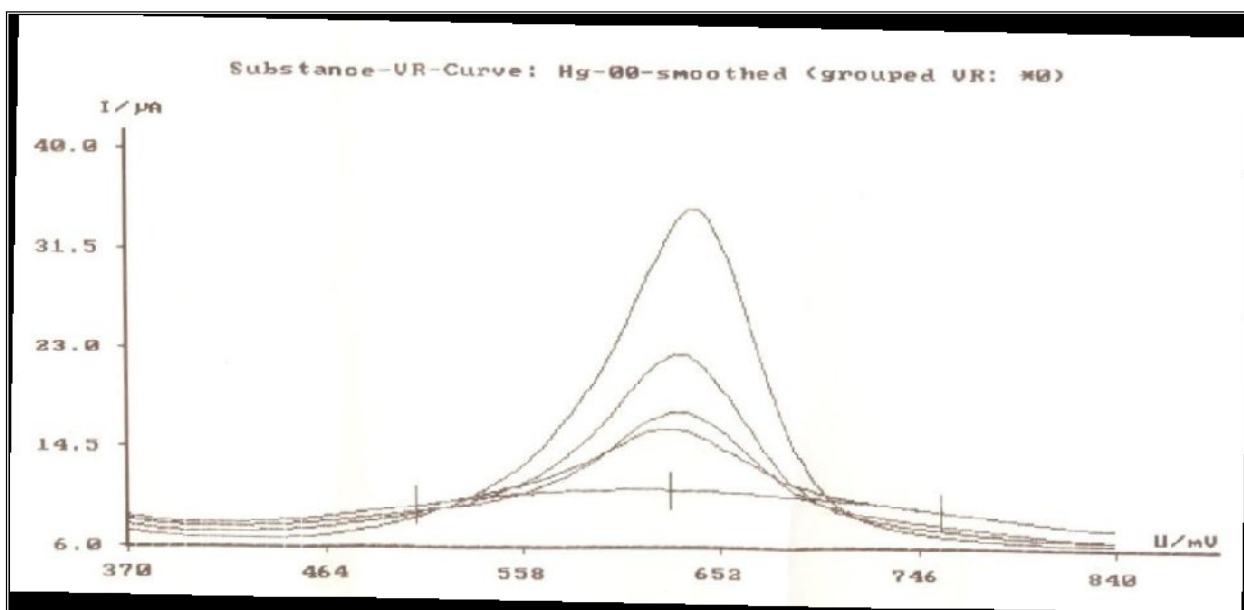


Figura6. Curva de calibración determinación de mercurio para adiciones de 10 µg/L, 30 µg/L, 60 µg/L, 120 µg/L, 240 µg/L, en un potencial aplicado de 620 (mV), potencial aplicado Vs. corriente inducida

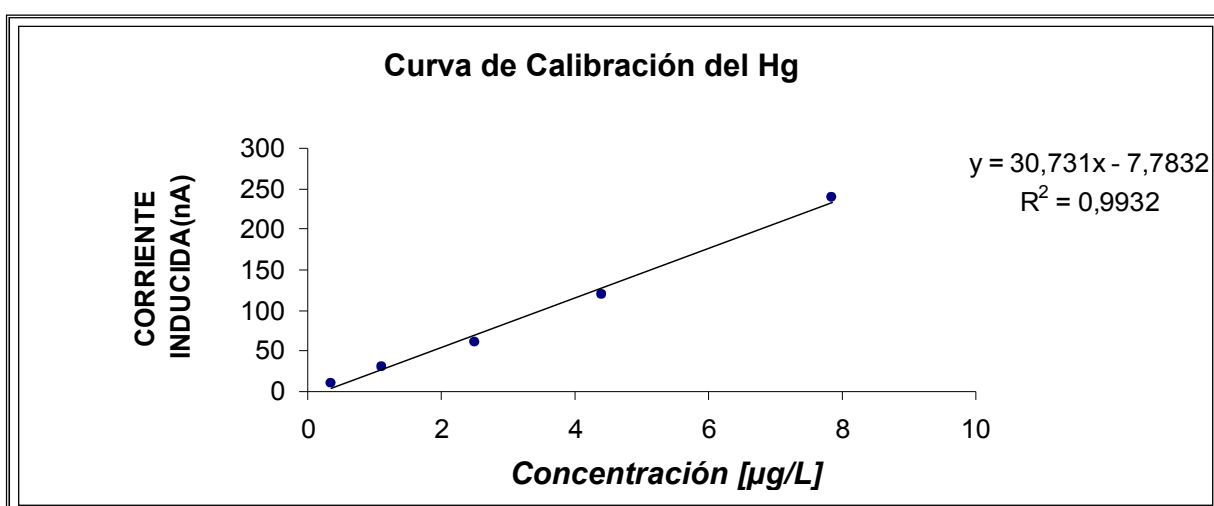


Figura 7. Curva de calibración determinación de mercurio para adiciones de 10 µg/L, 30 µg/L, 60 µg/L ,120 µg/L,240 µg/L, en un potencial aplicado de 620 (mV),Concentración Vs. Corriente inducida

Concentración(µg/L)	Corriente (nA)
10.0	0,357
30.0	1,120
60.0	2,496
120.0	4,402
240.0	7,860

TABLA 3. Resultados de concentración Vs. corriente Inducida en un potencial aplicado de 620 (mV)

Inicialmente se procedió a realizar la curva de calibración con soluciones estándar de 10 µg/L, 30 µg/L, 60 µg/L,120 µg/L,240 µg/L, con el propósito de obtener experimentalmente el valor de potencial al cual el mercurio se oxida en su ion más estable después de estar preconcentrado en un electrodo de oro de área aproximada de 2mm², utilizando como electrolito soporte Na₂-EDTA 2H₂O, ácido Perclórico (HClO₄) y cloruro de sodio (NaCl). El valor obtenido fue de 620mV y es un valor aceptable debido a que en presencia del electrolito soporte mencionado se espera conseguir una respuesta de oxidación para el mercurio entre el rango de valores [580m ≤ V ≤ 680mV].³

En la gráfica 8 y tabla 3, Se observa una correlación lineal directamente proporcional entre la concentración de la muestra conocida y la corriente inducida al aplicar una diferencia de potencial de 620 mV, el valor del coeficiente de correlación es **0.9932** a si mismo a partir de los parámetros de la recta se puede verificar la

linealidad del método como el valor de la pendiente es significativamente distinta de cero, que la recta pasa por el origen de coordenadas, es decir, su intervalo de confianza debe incluir el cero esta determinación de la curva de calibración se realizó por triplicado utilizando tres días distintos para el mismo grupo de patrones.

Una vez completado el proceso voltamperométrico de medición se obtuvieron las curvas Voltamperométricas en donde se puede concluir finalmente el potencial al cual el mercurio se reduce en su ion más estable en presencia del electrolito soporte escogido.

El electrolito soporte utilizado para la determinación de mercurio es 400 μL de $\text{Na}_2\text{-EDTA } 2\text{H}_2\text{O}$ de 0,1mol/L, 300 μL de ácido perclórico (HClO_4), 1mL de cloruro de sodio (NaCl) equivalentes a un total de 1,7mL, esta solución es la más recomendada ya que presenta excelentes características para la difusión y deposición de mercurio en electrodos de oro.³

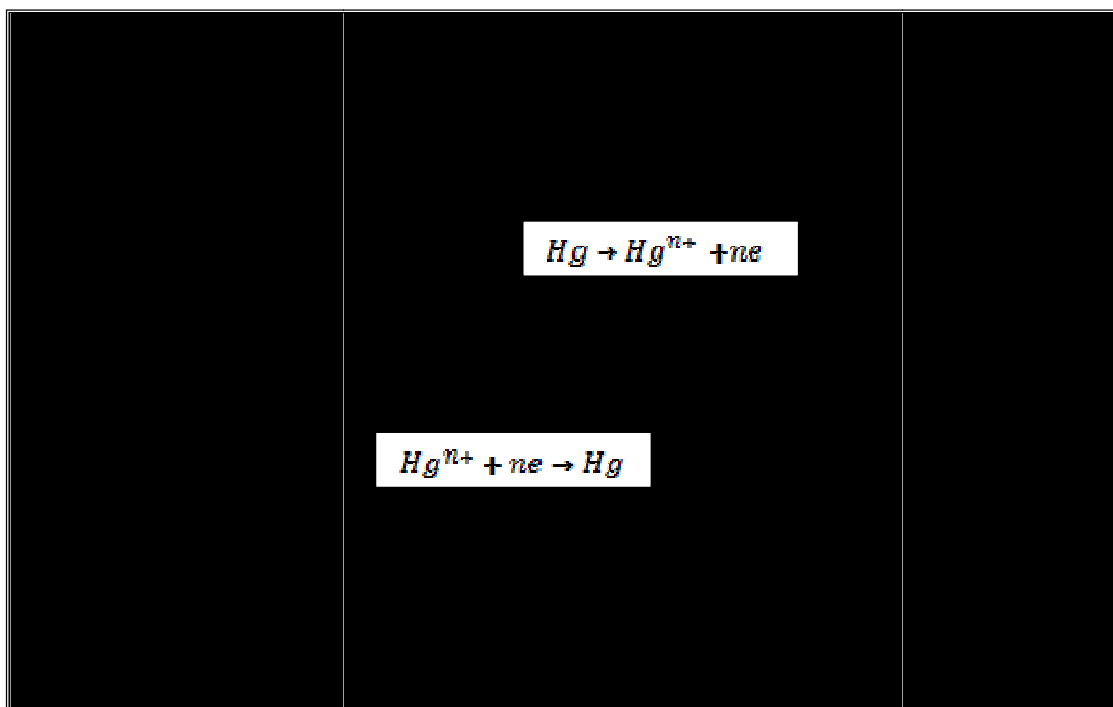


Figura 8. Proceso voltamperométrico para la determinación de mercurio por adición estándar

En la figura 8. Se puede observar que para la determinación de mercurio se tiene inicialmente un proceso de deposición donde el mercurio se reduce sobre la superficie del electrodo de oro durante un tiempo de 700 segundos, tiempo que se considera prudentemente suficiente para capturar, reducir y retener el mercurio presente en la muestra. Trascurrido el tiempo de deposición se procede a hacer un barrido lineal desde 370mV hasta 840mV para reducir todo el mercurio presente en la superficie del electrodo de trabajo midiendo la corriente que se genera tras este proceso de oxidación del metal. Las etapas subsecuentes a la medida son parte de un proceso de limpieza del electrodo donde se aumenta el potencial hasta 1300mV para asegurar que no quede depositado ningún metal en la superficie del electrodo.

4.8. Limpieza y acondicionamiento del equipo para medición de mercurio

Con el propósito de establecer el estado del equipo y las condiciones de funcionamiento se procedió a realizar el análisis del método limpieza del electrodo de oro con Hidróxido e Sodio “Cleaning of Au electrode in NaOH” (AB96_cle.mth) utilizando para este fin 20mL de NaOH 0.1M. y aplicando los siguientes parámetros en el método.

4.9. Parámetros para limpieza y acondicionamiento del equipo

Parámetro de Limpieza	Elemento		
Modo de electrodo de trabajo RDE	RDE	Parámetro de limpieza	Elemento
Velocidad del agitador(rpm)	200	Inicio de barrido (V)	0 V

Modo de trabajo	DPMODE	Finalización de barrido (V)	+0.8 V
Tiempo de purga (s)	30s	Paso de voltaje (V)	0.006 V
Potencial de limpieza (v)	-1.5 V	Paso voltaje de barrido(s)	0.1 s
Tiempo de limpieza (s)	30 s	Velocidad de barrido (V/s)	0.06 V/s
Potencial de deposición (v)	+0.7 V	amplitud de pulso (V)	0.05 V
Tiempo de deposición (s)	30 s	tiempo de pulso (s)	0.4 s
Tiempo equilibrio muestra (s)	5 s	numero de replicas	10

Tabla4. Parámetros para limpieza y acondicionamiento del equipo

Los resultados obtenidos tras la corrida de este programa muestran en la figura 9 satisfactoriamente la calidad en la reproducibilidad de las mediciones y el perfecto funcionamiento del equipo metrohm 747 VA trace analyzer.

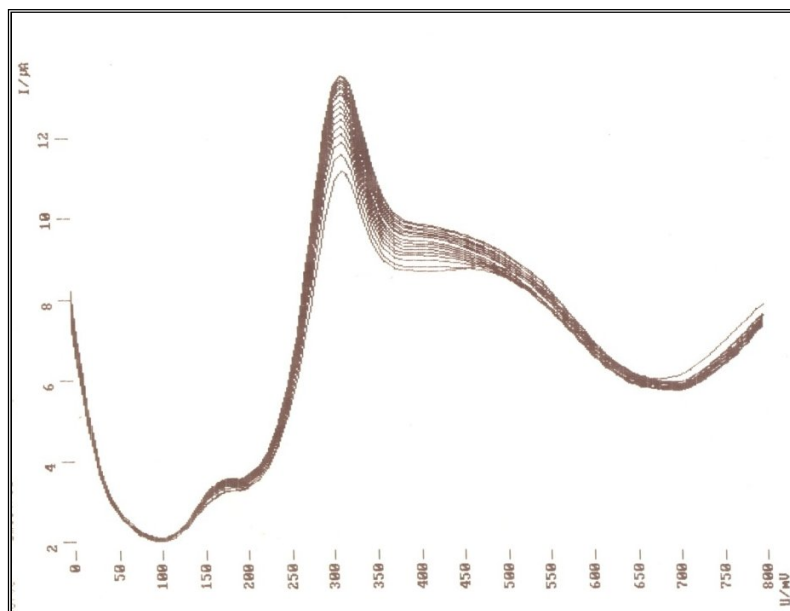


Figura 9. Voltamperograma del programa limpieza del electrodo de oro con hidróxido de sodio

4.9.1. Adecuación de los parámetros de trabajo para la determinación de mercurio

4.9.2. Determinación del límite de detección y cuantificación.

Para la determinación del límite de detección se utiliza el mismo programa solo que se paso al modo prueba "Test", en el cual se fueron agregando soluciones de 30 µg/L, 15 µg/L, 5 µg/L , 3 µg/L, 1 µg/L, 0.5 µg/L y una solución blanco con agua ultra pura tipo HPLC

Debido a que influyen diferentes variables en la determinación por Voltamperometría de redisolución anódica como son la concentración de la solución estándar, el tiempo de electrodeposición, el volumen de la muestra y el volumen de la solución estándar, se realizó el análisis del límite de detección experimentalmente variando solo los parámetros del tiempo de electro deposición y manteniendo constantes las otras variables, el volumen de solución estándar agregado en estas determinaciones fue de 50 µL a una concentración de 1mg/L, a continuación se muestra los resultados obtenidos tras varias pruebas realizadas:

	<i>Tiempo de Electrodeposición</i>			
	30s	90s	180s	2400s
<i>límite de detección</i>	2 µg/L	0.4 µg/L	0.2 µg/L	22 ng/L

Tabla 5. Límite de detección en función del tiempo de electro deposición



Figura 10. Dependencia de la concentración de Mercurio con el tiempo de electro deposición

El límite de la detección fue calculado como $LOD = 3 \cdot \text{Desviación estándar}$. Según la literatura el límite de detección de **22 ng/L** fue tomado de la literatura ya que en el laboratorio no se contaba con la instrumentación necesaria para la preparación de soluciones de dicha concentración.³

4.10. Exactitud y precisión del método voltamperométrico o experimental para la determinación de mercurio.

Para establecer la exactitud y la precisión de la técnica se empleó el cálculo del error relativo (**Er**) con respecto a la concentración conocida de cada uno de los patrones y por la determinación de la desviación estándar (**S.D**) y la desviación estándar relativa (**R.S.D**) de las mediciones, las cuales se realizaron por triplicado.

Se prepararon tres (3) soluciones de mercurio **1 [mg / L]** y a cada una de estas se le realizó tres análisis con el método respectivamente, Los resultados se muestran a continuación:

Las expresiones utilizadas para el cálculo son:

Muestra solución estándar	Replica	Mediciones muestra solución estándar (µg/L)	promedio mediciones muestras estándar (µg/L)
1	Replica 1	987.60	989,51
	Replica 2	989.93	
	Replica 3	991,00	
2	Replica 1	986.45	989,11
	Replica 2	989.43	
	Replica 3	991.45	
3	Replica 1	995.32	991,14
	Replica 2	989.34	
	Replica 3	988.76	

Tabla 6. Valores obtenidos para tres soluciones estándar de concentración 100 µg/L.

No. Patrones	Concentración nominal,[$\mu\text{g/L}$]	Promedio de mediciones muestras estándar de Hg, [$\mu\text{g/L}$] (n=2)	R.S.D (%)	Er (%)
1	1000	989.51 \pm 1.27	1.06	1.05
2	1000	989.11 \pm 1.77	1.10	1.09
3	1000	991.14 \pm 1.45	0.89	0.87

Tabla 7 .Determinación de la Exactitud y Precisión del método Voltamperométrico

De los resultados obtenidos se puede observar que la desviación estándar relativa (**R.S.D**) para todas las mediciones realizadas encontrando por debajo del **<2%** lo que hace constatar que el método voltamperométrico empleado para la determinación de mercurio en aguas es bastante reproducible y debido a que el error calculado es menor al **<1.5%** se puede asegurar que la exactitud el método es considerablemente buena.

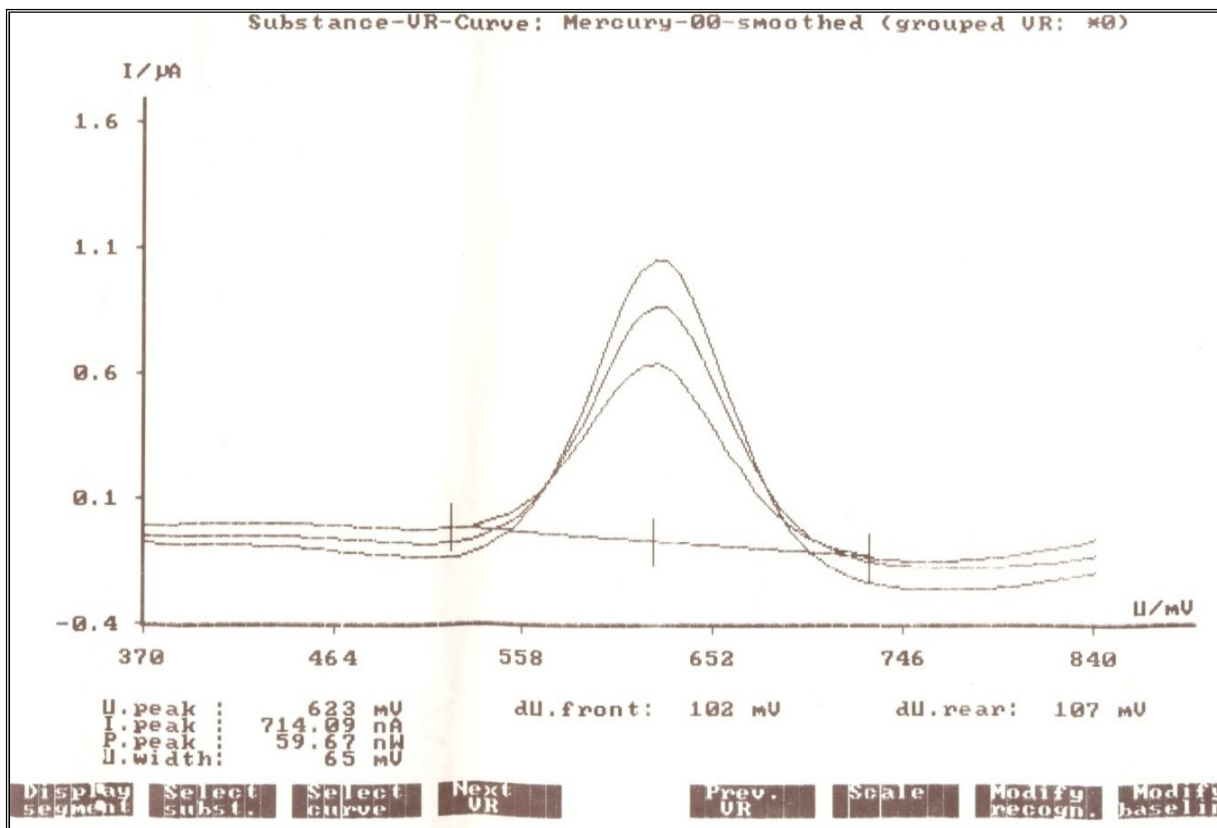


Figura 10. Curva característica para la determinación de mercurio por adición estándar, concentración de la muestra 987.60 µg/L.

Para la determinación de concentraciones más pequeñas el R.S.D aumenta progresivamente hasta un valor no poco mayor al 12%.

Prueba curva de calibración	Intervalo de concentración (µg/L)	Ecuación de la curva de calibración	Desviación media
1	[0-100]	$y = 1.403 \times 10^{-9} x + 7.375 \times 10^{-9}$	1.943×10^{-8}
	[0-120]	$y = 6.165 \times 10^{-6} x - 0.01237$	1.441×10^{-6}
2	[0-100]	$y = 1.530 \times 10^{-9} x + 5.785 \times 10^{-9}$	1.838×10^{-8}
	[0-120]	$y = 3.396 \times 10^{-6} x + 0.3330$	4.87×10^{-7}
3	[0-100]	$y = 1.058 \times 10^{-9} x + 9.435 \times 10^{-8}$	1.425×10^{-8}
	[0-120]	$y = 1.026 \times 10^{-7} x + 0.06775$	1.166×10^{-8}

Tabla 8. Curvas de calibración experimentales

De acuerdo a la literatura³, el mercurio es depositado en el electrodo de oro y no se difunde profundamente en el oro, por lo menos a escala del experimento: por lo tanto, a concentraciones bajas el área pequeña de la superficie del electrodo asegura una deposición más eficiente y una sensibilidad más alta. También la pérdida de linealidad en las concentraciones más altas que 100 µg/L es presumible a una saturación parcial con mercurio en la superficie de electrodo. Este cambio en la sensibilidad debe ser tenido en cuenta cuando se analiza muestras reales y es conveniente llevar a cabo la calibración con soluciones estándar cercanas al valor de la muestra para determinar los factores influyentes.

4.11. Determinación de los niveles de mercurio en agua potable

4.11.1. Lugar de estudio

El Municipio de Vetas (Santander) es uno de los municipios con más alta influencia por la actividad minera en la explotación de oro debido a sus reservas auríferas, Vetas cuenta en la actualidad con 13 compañías dedicadas a la explotación aurífera: Reina de Oro, Tajo Abierto, Potosí, Real Minera, Trompetero, La Elsy, Providencia, San Bartolo, Delirios, La Peter, El Dorado, Mármol de San Turban, El Guane.

Tomando en cuenta que desde hace algunos años se ha estado trabajando en la reducción de mercurio en las vertientes del río Surata, se propuso por parte del laboratorio departamental de salud hacer un estudio sobre la influencia de las diferentes compañías mineras sobre los principales ríos y quebradas presentes en el municipio de Vetas.

4.11.2. Toma de muestras para análisis de mercurio

Las muestras fueron tomadas en 9 puntos estratégicos. La elección de los puntos de muestreo se hizo en base a zonas que por su situación son susceptibles de presentar niveles altos de metales o por su contacto directo con la población y son muestras concertadas con el municipio.

La muestra 1 está localizada en la quebrada que cruza la vereda el mortío que se encuentra a 7 Km del casco urbano del municipio. La muestra 2 está localizada en la quebrada Laguna seca, principal efluente del acueducto municipal. Las muestras 3, 4, 5, 6, 7, 8 fueron tomadas durante el trayecto del río Volcán que recorre las principales empresas extractoras de oro del municipio, la muestra 3 se encuentra ubicada a tres metros del ingreso a la empresa reina de Oro, la muestra 4 localizada

escasos siete metros de los efluentes de la empresa Reina de Oro, la muestra 5 se ubico entre las compañías Los Delirios y Trompeteros, La muestra 6 localizada entre las empresas Peter y Delirios, la muestra 7 tomada a tres metros de los efluentes de la compañía Providencia, la muestra ocho en la compañía providencia entre las plantas de trituración y cianuración. Y finalmente la muestra 9 fue tomada a 1Km de la unión de las quebradas el Volcán y Laguna Seca.

No. Muestra	Conductividad (S/cm)	pH	Temperatura (°C)
<i>muestra 1</i>	42.6	7.58	11.1
<i>muestra 2</i>	23.9	7.62	11.3
<i>muestra 3</i>	21.7	7.71	12
<i>muestra 4</i>	23.6	7.4	12.5
<i>muestra 5</i>	23.8	7.3	12.8
<i>muestra 6</i>	22.5	7.5	13.6
<i>muestra 7</i>	22.9	7.4	14.6
<i>muestra 8</i>	24.3	7.5	14.2
<i>muestra 9</i>	24.5	5.1	14.1

Tabla 9. Caracterización de las muestras.

4.11.3. Manejo de las muestras.

Las muestras fueron recolectadas en frascos de vidrio de 500mL limpios y fijados con ácido nítrico concentrado, a una concentración de 0.1M.

A las muestras tomadas inmediatamente se les agregó 5 mL de ácido nítrico para su conservación, el análisis se realizó dentro de los siete subsiguientes días al muestreo.

4.11.4. Determinación de mercurio en muestras de Vetas (Santander).

Tras realizar análisis preliminares con diferentes soluciones estándar de mercurio y muestras de aguas de Bucaramanga, se logró determinar los parámetros más influyentes para el análisis voltamperométrico de redisolución Anódica, los cuales se muestran en la tabla 10.

4.12. Parámetros voltamperométrico para la determinación de mercurio por adición estándar

Los siguientes son los parámetros experimentales de trabajo para la determinación de mercurio en aguas de interés para el LDSP.

Parámetro	Sustancia Hg	Parámetro	Sustancia Hg
Potencial de reconocimiento V.Verify(mV)	580mV ≤V≤ 680mV	Velocidad de agitación Rot .speed (rpm)	2000 rpm
Velocidad de barrido Sweep rate (mV/S)	20 mV/s	Tiempo de deposición o electrolisis	180 s

		Means(s)	
Potencial de electrolisis V. means(mV)	-370.0	Electrodo auxiliar AE	Carbón vitrificado
Potencial inicial V. Start (mV)	-200.0	Electrodo de referencia RE	Ag/AgCl saturado KCl 3.0 M
Potencial final V.end(mV)	-840.0	Electrodo de trabajo WE	Electrodo de oro modo (RDE)
Tiempo de purga (N₂) (s)	300 s	Volumen de la muestra	10 mL
Volumen de adición estándar	50 ppm (de de Solución [mg/L]		

Tabla 10. Parámetros voltamperométricos para la determinación de mercurio por adición estándar

La determinación de estos parámetros se realizó individualmente teniendo las siguientes consideraciones:

- A mayor volumen de muestra mayor será la cantidad de mercurio presente (si es que lo hay).
- Si el tiempo de electrodeposición aumenta la posibilidad de reducir más mercurio sobre la superficie del electrodo de oro.
- El volumen de la solución estándar y su concentración permiten aproximarnos a los valores de las muestras y obtener valores más fiables solo si la cantidad de mercurio agregado es de la misma magnitud que la muestra.

muestra	Concentración (ng de Hg/L)	R.S.D (%)
1	50.3 ± 2,3	0.3
2	No se encontró ninguna señal	—
3	197.2 ± 2.9	6.1
4	413.175 ± 4.283	2.383
5	187.952 ± 0.787	0.673
6	487.799± 11.048	5.365
7	300.134 ± 2.016	1.105
8	160.543 ± 2.516	3.151
9	451.330 ± 0.604	0.476

Tabla 11. Contenido de Mercurio en las aguas analizadas por Voltamperometría de redisolución anódica.

El equipo no encontró ninguna señal con la muestra 2 y lo reporta como "missing evaluations values" pudo suceder porque la solución no contiene mercurio o su valor se encuentra por debajo del límite de detección del equipo.

Los resultados obtenidos muestran que las concentraciones en todos los puntos de análisis se encuentra por debajo de lo establecido en las normas, con lo cual se puede dar fe de el alcance de los proyectos practicados en el municipio de Vetas y el compromiso de las empresas extractoras de oro para disminuir el uso mercurio y el cuidado de los efluentes hídricos de la región

En la Figura 12 se presentan las muestras, en un histograma de concentración de mercurio.

En las muestras estudiadas las concentraciones de mercurio son muy variables de acuerdo a cada sitio, cambiando en un rango de 241ng/L hasta 48.067ng/L. Al comparar estos resultados con las leyes y decretos que regulan la concentración permisible de mercurio en aguas se obtiene que todas las muestras presentan niveles que no superan los valores establecidos, esto se debe a que la gran mayoría de empresas se han acoplado a los diferentes proyectos por la conservación del río Surata.

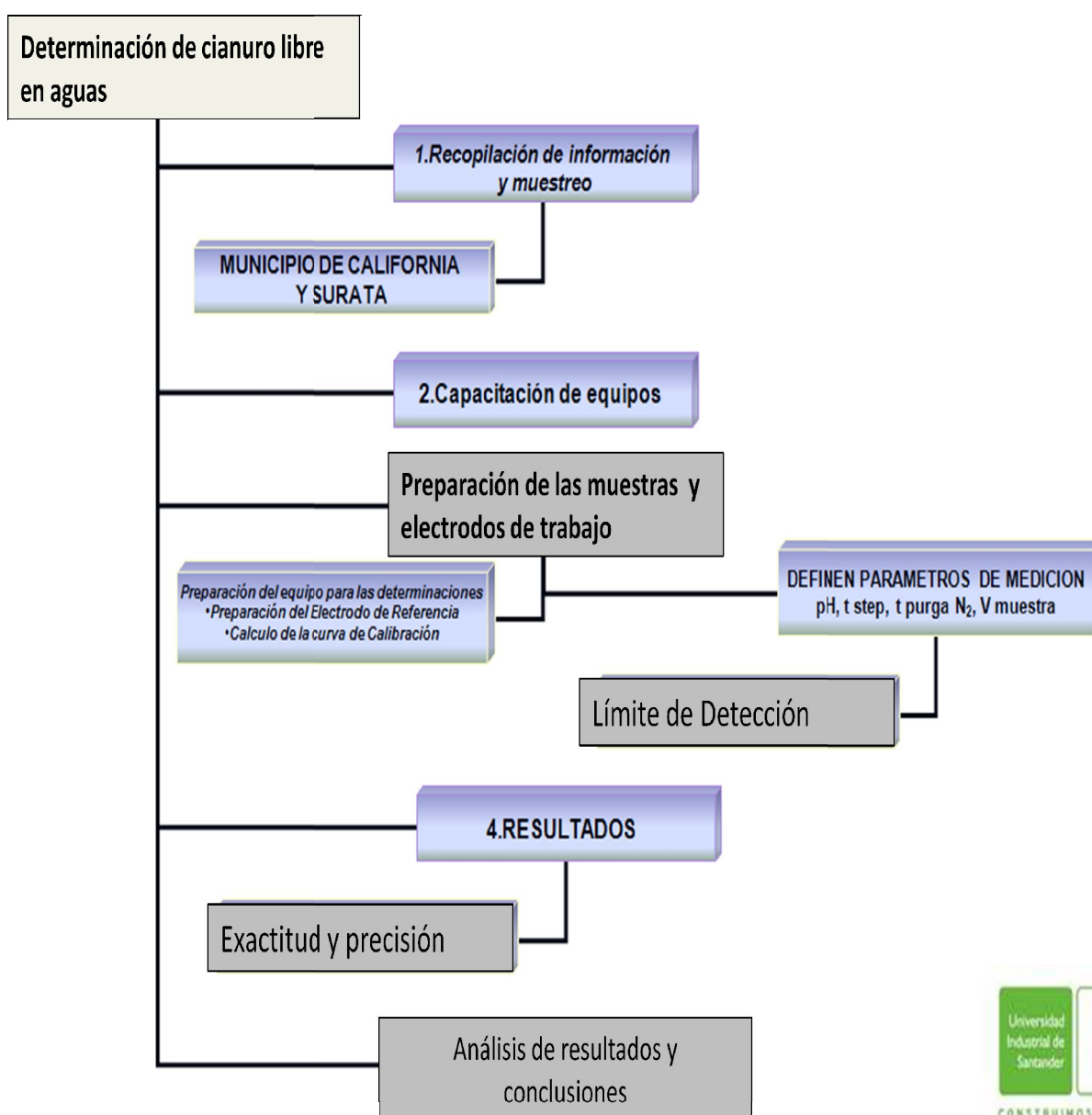


Figura 12. Concentración de Mercurio en los diferentes puntos de Análisis.

Cabe resaltar que durante todo el recorrido del río el Volcán se puede apreciar un aumento considerable en la concentración de mercurio durante el paso de la mina La reina de oro, causado principalmente por los procesos de amalgamación que aún continúan realizando dicha empresa. La cantidad de mercurio permanece presente en su curso hasta presentar nuevamente un leve aumento al pasar por la empresa Peter y Delirios y disminuye su concentración paulatinamente siendo adsorbido por el medio ambiente.

4.13. Metodología implementada para la determinación de cianuro libre

Figura 13. Diagrama de flujo metodología implementada para la determinación de cianuro libre



4.13.1. Descripción del equipo

El equipo METROHM 746 VA TRACE ANALYZER permite realizar la determinación de cianuros libres de forma rápida y precisa. Con este equipo es posible determinar cianuros aún en presencia de otras especies como sulfuros, nitratos o nitritos lo que constituye una ventaja frente a otros métodos existentes en los cuales los sulfuros representan una interferencia difícil de eliminar. Consta de una interfaz de fácil acceso, con un teclado piezoeléctrico y una pantalla LCD retro iluminada. Además, posee herramientas para el re cálculo de resultados. El equipo está constituido por:

- ✓ **Sistema celda electroquímica Stand VA 747:** equipo en el cual se realizan las medidas de corriente y potencial, y se llevan a cabo los procesos electroquímicos.
- ✓ **Electrodo de referencia de Ag/AgCl:** es de material sintético con diafragma cerámico relleno de KCl de concentración 3 mol/L
- ✓ **Electrodo auxiliar:** Electrodo auxiliar de Pt
- ✓ **Electrodo de trabajo: electrodo de gotas de mercurio modo DME (Drop mercury electrode) por sus siglas en ingles):** capilar de vidrio conectado por un tubo de teflón a un depósito de mercurio.

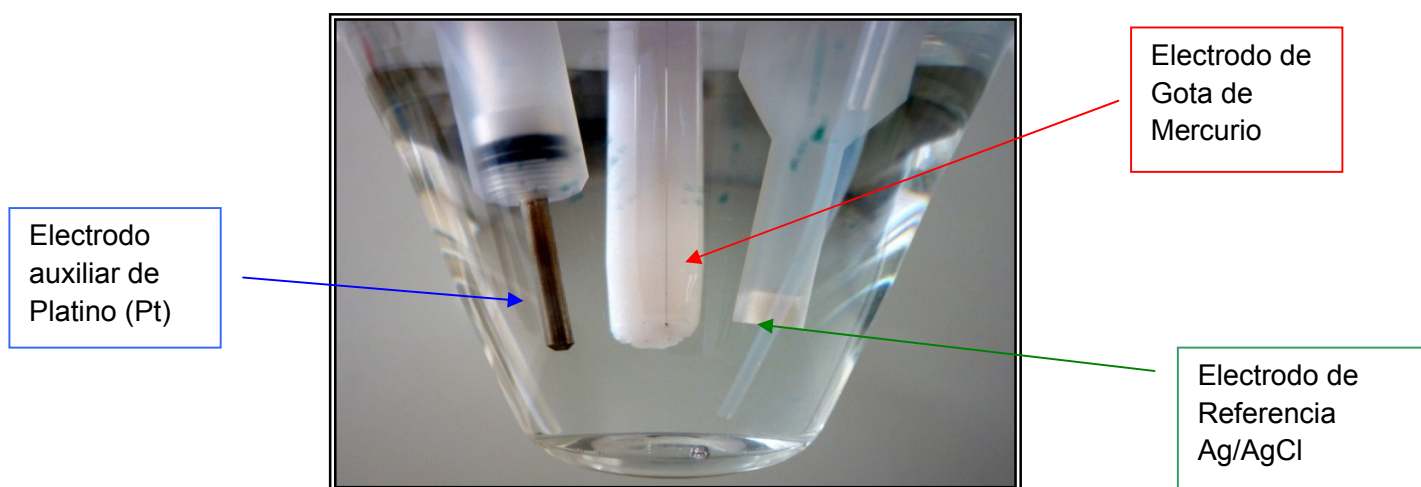


Figura 14 .Electrodos de trabajo para la determinación de cianuro libre

4.13.2. Soluciones usadas en la técnica polarográfica

- ✓ Electrolito Soporte: $c(\text{H}_3\text{BO}_3)=0.2 \text{ mol/L}$, $c(\text{KOH})=0.17 \text{ mol/L}$, $\text{pH}=10.2$
- ✓ Solución de hidróxido de potasio: $c(\text{KOH})= 0.01 \text{ mol/L}$
- ✓ Solución estándar 1 de cianuro de Merck grado analito: a partir de una solución de $1 \text{ CN}^- \text{ g/L}$ se preparó una solución estándar de $10 \text{ CN}^- \text{ mg/L}$ la cual se adicionó a 10 mL de electrolito de soporte para establecer los parámetros óptimos de operación del equipo, obteniéndose finalmente una solución de $100 \mu\text{g/L CN}^-$.
- ✓ Solución estándar 2 de cianuro de Merck grado analito: a partir de una solución de 1 g/L CN^- se preparó una solución estándar de 7 mg/L CN^- la cual se adicionó a 10 mL de electrolito de soporte obteniéndose finalmente una solución de $70\mu\text{g/L CN}^-$.
- ✓ Solución estándar 3 de cianuro de Merck grado analito: a partir de una solución de 1 g/L de CN^- se preparó una solución estándar de 80 mg/L de CN^- la cual se adicionó a 10 mL de electrolito de soporte obteniéndose finalmente una solución de $800\mu\text{g/L de CN}^-$. Esta solución se uso como referencia del equipo (punto de comparación interna) para aquellas muestras problema del río Vetas donde según la prueba preliminar se presentaban elevadas concentraciones de cianuro, para las restantes muestras se uso la *solución estándar 2*.

4.14. Adecuación de los parámetros óptimos de trabajo

Inicialmente se llevó a cabo la adecuación del equipo, examinando los parámetros óptimos de funcionamiento variando el pH, el tiempo de homogenización de la mezcla (*t. stir*) y el tiempo de paso de caída de la gota de mercurio (*t. step*). Esto se

llevó a cabo analizando la *solución estándar 1* de 100µg/L de CN⁻ contenida en el electrolito soporte, para cada vez que se adecuó un parámetro.

4.15. Cálculo de la precisión

Una vez determinados los parámetros óptimos de trabajo para la determinación de CN⁻, se procedió a hallar la precisión del método mediante el cálculo de la desviación estándar relativa **R.S.D** los resultados obtenidos de las mediciones realizadas por triplicado a tres **soluciones estándar 2 (de 70 µg/L de CN)**

4.16. Cálculo de la exactitud

La exactitud del método se calculó igualmente con los resultados obtenidos de las mediciones realizadas por triplicado a las tres *soluciones estándar 2* (de 70 µg/L de CN), calculando el error relativo E_r .

Solución Estándar 2	Replica	Concentración (µg/L)
1	Replica 1	55,39
	Replica 2	55,27
	Replica 3	55,79
2	Replica 1	55,27
	Replica 2	51,07
	Replica 3	51,07
3	Replica 1	66,26
	Replica 2	69,53
	Replica 3	69,43

Tabla 12. Valores obtenidos para tres soluciones estándar 2.

4.17. Realización de la curva de calibración

Después de establecer el **pH**, el tiempo de homogenización de la mezcla (**t. stir**) y el tiempo de paso de caída de la gota de mercurio (**t. step**) óptimos para trabajar, y señalar la precisión y exactitud del método, se realizó una curva de calibración con adiciones de 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm y 40 ppm de CN^- a una solución de 10 mL de electrólito soporte; estas adiciones se hicieron según el protocolo del programa *CN (determinación con curva de calibración)*.

4.18. Determinación de cianuro por polarografía con adiciones estándares en muestras problema

Para finalizar, se analizaron muestras procedentes del Río Vetas en el municipio de California, Santander con el fin de poner a prueba el método recién implementado; para esto se ubicaron ocho estaciones de muestreo en puntos estratégicos por su posición respecto a las minas artesanales existentes en la región de la Quebrada la Baja; iniciando en el sector donde se encuentra ubicado el campamento de la compañía GREYSTAR, continuando río abajo hasta la confluencia del Río Suratá y el Río Vetas (afluente de la quebrada La Baja), incluyendo los acueductos de los municipios de California y Suratá.

A cada muestra se efectuó el respectivo pre tratamiento (siguiendo lo indicado en 1.4.2) así como la caracterización *in situ*, midiendo parámetros tales como el pH y la cantidad de oxígeno disuelto confinándolas en envase de vidrio y almacenándolas según lo establecido en el Standard Methods Ed. 21 del 2005, en una cava con hielo para su traslado al Laboratorio Departamental de Salud Pública de Santander.

El procedimiento seguido fue el establecido según la literatura para determinación de CN^- para un equipo METROHM 746 VA TRACE ANALYZER. Cada muestra contó con un pretratamiento, comenzando con una destilación de 100 mL de la muestra de agua durante 5 minutos, recogiendo el destilado en una solución de 40 mL de

NaOH 1N; este proceso se llevó a cabo en una unidad destiladora BUCHI K-355; luego se prosiguió a la adecuación del pH entre el rango de [10,55 – 10,7] unidades. Después de destilar y de adecuar el pH, se realizó una prueba preliminar para evaluar la posible presencia o no de cianuro comparando las corrientes obtenidas durante la prueba.



Figura 15. Medición de pH y medición oxígeno disuelto

Muestra	pH	O ₂ [mg/L]
1	6,32	8
2	6,36	7,8
3	6,49	7,5
4	6,1	7,5

Tabla 13. pH y O₂ disuelto, medidos en los puntos de muestreo

El equipo METROHM 746 VA TRACE ANALYZER cuenta con un programa para la determinación de CN⁻, en la siguiente tabla se muestra los parámetros óptimos para la determinación de cianuro libre.

4.19. Parámetros para la determinación de cianuro libre

Parámetro	Sustancia CN	Parámetro	Sustancia CN
Potencial de reconocimiento v.verify(mv)	-240	Tamaño de gota Hg drop size	5.0
Tiempo de barrido sweep(s)	53.0	Tiempo de electrolisis Means(ms)	20
Potencial de electrolisis v. means(mv)	-500 .0	Velocidad de Barrido Sweep rate (mV/s)	10
Potencial inicial v. start(mv)	0	Electrodo auxiliar AE	Pt (Platino)
Potencial final v.end(mv)	-500.0	Electrodo de referencia RE	Ag/AgCl saturado KCl 3.0 M
Tiempo de purga (N ₂) (s)	600	Electrodo de trabajo WE	GOTA DE MERCURIO MODO (DME)
Velocidad de agitación rot .speed (rpm)	2000	Volumen de la muestra	10 mL
		Volumen de adición estándar	100 µL de de Solución patrón

KCN 10 [mg/L]

Tabla 14. Parámetros para la determinación de Cianuro Libre

5. Resultados y análisis para la determinación de cianuro libre

5.1 Adecuación de los parámetros de trabajo

5.1.1. pH: La variación del pH se hizo debido a la influencia que tiene sobre el cianuro; el potencial de la curva del cianuro no solo depende de la concentración de su solución, sino que también del pH de la solución matriz; además, se observó que la mejor separación entre el CN^{-1} y el HCN se puede obtener si el pH se encuentra entre el rango de 10 – 10,8 unidades. Los resultados se muestran en la Tabla 14 donde cada medición se realizó por triplicado.

pH*	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	Er (%)
9,5	143,6 \pm 2,55	43,6
10	135,7 \pm 2,60	28,7
10,5	103,3 \pm 1,99	3,3
10,55	123,8 \pm 2,49	23,8
10,72	123,2 \pm 1,54	23,2
10,8	69,53 \pm 1,68	30,47

Tabla 15. Variación del pH

*

En la Tabla 15, se observa que el rango de pH al cual la solución mostró menor calculo de porcentaje de error fue en **pH= 10,5** unidades.

5.1.2. Tiempo Entre Pulsos (t. step). Se varió igualmente el paso del tiempo de caída de gota de mercurio o *t. step*, según lo muestra la Tabla 15:

t. step (s)*	Concentración masa (µg/L)	Er (%)
0.40	22,8 ± 2,46	77,2
0.60	51,30 ± 2,64	48,7
0.80	87.46 ± 2,69	12,54

TABLA 16. Variación del paso del tiempo de caída de gota de mercurio (t. step)

Como lo muestra la Tabla 15, no necesariamente a un menor tiempo de paso de caída de mercurio se obtienen mejores resultados y aunque en la literatura se sugiere un *t step* de 0.60 s, se determinó que a un *t step* de 0.80 s no solo se obtienen mejores resultados, sino que también se ahorra en la cantidad de mercurio a usar en un análisis.

5.1.3. Tiempo de purga y agitación (t. stir.)

Otro de los factores importantes para el análisis por polarografía, es el tiempo de homogeneización de la matriz que contiene la solución de la muestra problema; este tiempo es conocido como *t. stir* y se varió según lo indicado en la **Tabla 16**

t. stir (s)*	Concentración masa (µg/L)	Er (%)
200	68,55 ±2,85	31,45
400	45,89 ±1,85	54,11
600	92,3 ± 2,67	7,7

Tabla 16. Variación del tiempo de mezcla. (t. stir)

Así, En la Tabla 16 se observa que a un mayor tiempo de agitación (*t. stir*) el error relativo es menor, esto se debe a que a un mayor tiempo de homogeneización, mejor

es el contacto entre las moléculas, facilitando así el intercambio iónico. También, este tiempo está intrínsecamente relacionado con el tiempo de purga en el cual, a mayor tiempo de purga (el gas inerte en este caso el N_2) retira mayor cantidad del oxígeno presente en la solución.

5.1.4. Curva de calibración

Para la realización de la curva de calibración se comenzó adicionando el estándar de menor concentración (1 ppm) y se fue aumentando la concentración progresivamente, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm finalizando con 40 ppm de CN^{-1} a medida que el equipo lo iba requiriendo según su programación; a continuación el equipo registraba y media las ondas con las cuales generaba un polarograma, que representaba la intensidad (altura de los picos) de la corriente en función de la concentración.

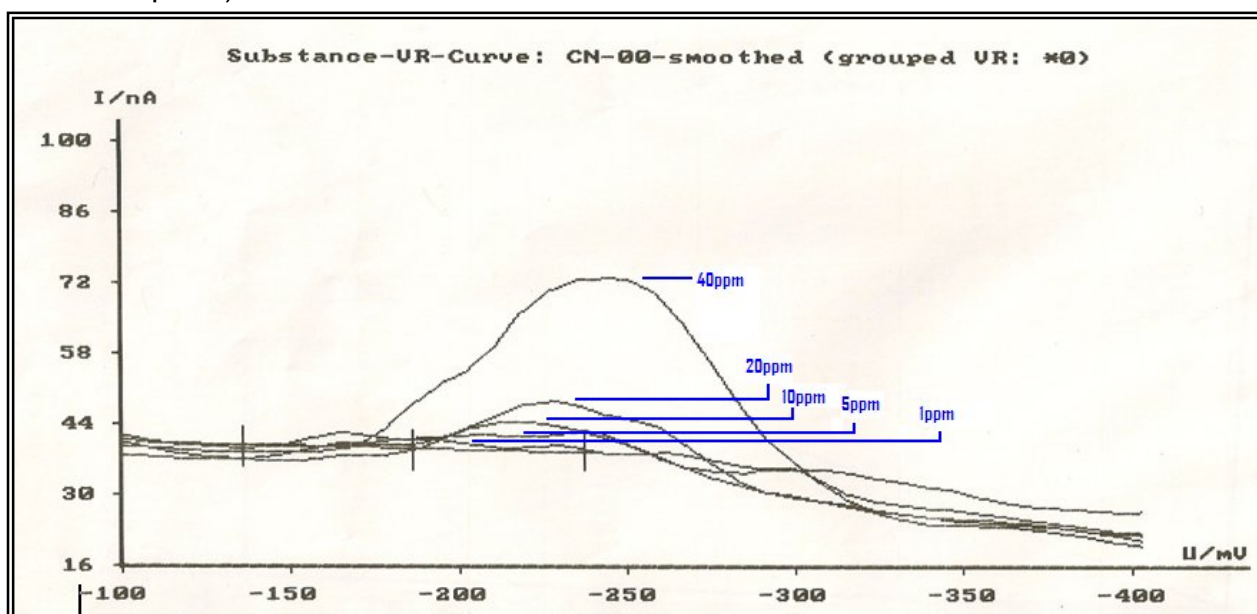


Figura 16. Corriente inducida vs. Potencial aplicado. Polarograma de respuesta del equipo a las adiciones de 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm y 40 ppm de CN^{-1}

La **Figura 16 y 17** permite observar, que aún cuando se manejan concentraciones bajas como 1 ppm el equipo registra intensidades de corrientes, lo que refleja el alto grado de sensibilidad que tiene el equipo. Es importante mencionar que para cada muestra que el equipo analiza, este genera internamente una curva de calibración.

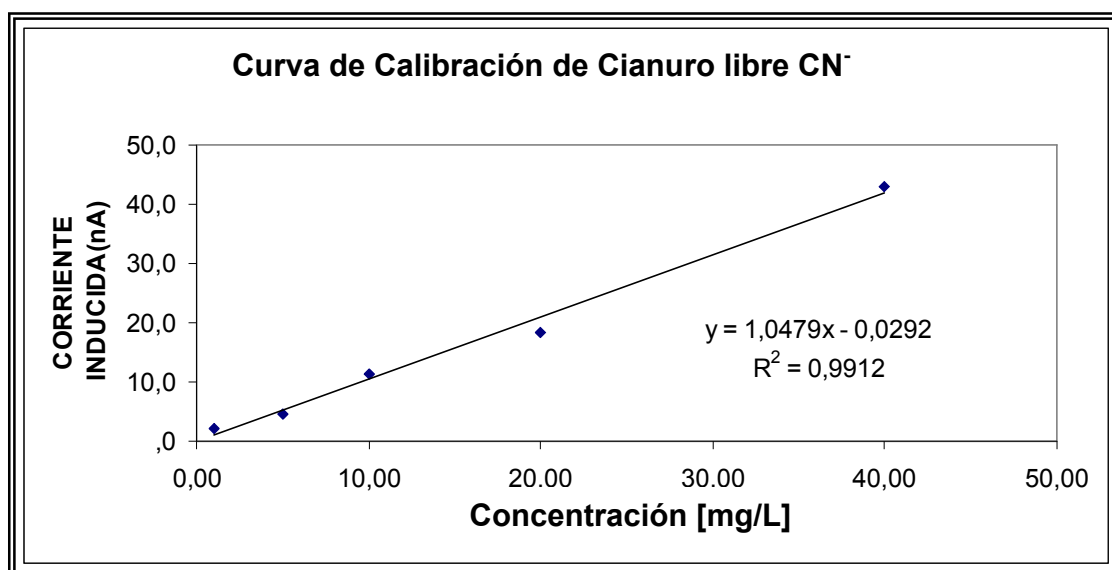


Figura 17. Valores de curva de calibración concentración [mg/L] Vs. Corriente inducida(nA)

Inicialmente se procedió a realizar la curva de calibración con soluciones estándar de 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L, con el propósito de obtener experimentalmente el valor de potencial al cual el cianuro libre se reduce oxidando el mercurio cuando la especie CN⁻ forma una amalgama con la caída de la gota de mercurio se utiliza como electrolito soporte ácido bórico (H₃BO₃) 0.2 mol/L, Hidróxido de potasio (KOH)=0.17 mol/L en un pH 10.2 El valor obtenido soporte fue de -240 mV es un valor aceptable debido a que en presencia del electrolito soporte mencionado se espera conseguir una respuesta de oxidación para el cianuro entre los [240mV ± 50 mV].

Se observa una correlación lineal directamente proporcional entre la concentración de la muestra conocida y la corriente inducida al aplicar una diferencia de potencial dentro del intervalo de trabajo , el valor del coeficiente de correlación es 0.9912 a si mismo a partir de los parámetros de la recta y sus respectivos errores se puede verificar la linealidad del método como el valor de la pendiente es significativamente distinta de cero, que la recta pasa por el origen de coordenadas, es decir, su intervalo de confianza debe incluir el cero, se realizó por triplicado utilizando tres días distintos para el mismo grupo de patrones.

Una vez completado el proceso voltamperométrico de medición se obtuvieron las curvas Voltamperométricas en donde se puede concluir finalmente el potencial al cual el mercurio se reduce en su ion más estable en presencia del electrolito soporte escogido.

5.2. Precisión y Exactitud

Para el cálculo de la exactitud y precisión del método, se analizaron en total tres *soluciones estándar 2* (de 70 $\mu\text{g/L}$ de CN^-) por triplicado. Con los resultados obtenidos, se calculó el error relativo (E_r), se determinó la desviación estandar relativa (R.S.D) (ecuación (5)) de las mediciones, a partir de la desviación estándar (S.D), la cual es calculada por el equipo, siendo ésta última, una medida de la precisión del método la Tabla 19 presenta los resultados del cálculo del E_r y de R.S.D, realizada con el promedio de la concentración de CN^- determinada por el equipo para cada solución patrón.

Solución Estándar 2	Concentración Nominal ($\mu\text{g/L}$)	Concentracion De CN^- ($\mu\text{g/L}$)	R.S.D (%)	Er (%)
1	70,0	55,48 \pm 1,56	2,131*10 ⁻⁹	20,74

2	70,0	52,47 ±1,70	8,365*10 ⁻¹⁰	25,00
3	70,0	68,41 ±1.61	8,335*10 ⁻¹⁰	2,27

Tabla 17. Determinación de la exactitud y precisión del método polarográfico

Según la **Tabla 17**, las medidas realizadas poseen un alto grado de precisión, teniendo en cuenta el valor bajo arrojado por el R.S.D, Sin embargo, teniendo en cuenta los valores del error relativo (E_r) calculados para cada medición, se infiere la ocurrencia de errores aleatorios presentes de forma marcada en el análisis de las soluciones estándar 1 y 2; estos errores se presentan en la preparación de la solución y durante el análisis por la inestabilidad del analito. Un porcentaje de error de 20 – 25% es alto para concentraciones de $\mu\text{g/L}$., Ahora bien, la solución 3 presentó el menor porcentaje de error relativo, por lo que se usó para la adición estándar en las determinaciones de CN^- a las muestras tomadas en la Quebrada la Baja.

5.3 Determinación de cianuro en el río Vetas

5.3.1. Determinación de cianuro: A todas las muestras problema se les realizó una prueba preliminar, y a aquellas muestras que mostraban un pico de corriente se procedía a su análisis polarográfico, los resultados se muestran en la tabla 20.

MUESTRA	CONTENIDO DE CN^- (mg/L)	CORRIENTE I (pA)	R.S.D
1	0,915 ± 0,15	- 293,98	7.592*10 ⁻⁸
2	0,278 ± 0.11	- 265,22	2.463*10 ⁻⁷
3	3,366 ± 1,18	-330,43	2.301*10 ⁻⁷
4	0,165 ± 0,04	- 229,32	1.030*10 ⁻⁷

Tabla 18. Muestras problema analizadas por el método de polarografía por adición estándar para la determinación de cianuro

Las muestras aquí señaladas como 1, 2, 3 y 4 son las muestras que en la prueba preliminar registraron una señal característica de cianuro y no necesariamente son las muestras tomadas en los primeros puntos de muestreo. El Anexo 3 ubica en un mapa los lugares corresponden a estos 4 puntos.

Cada dato publicado en la tabla 20 corresponde al promedio del análisis realizado por triplicado a cada muestra, figura 18 se muestran los datos obtenidos de los análisis:

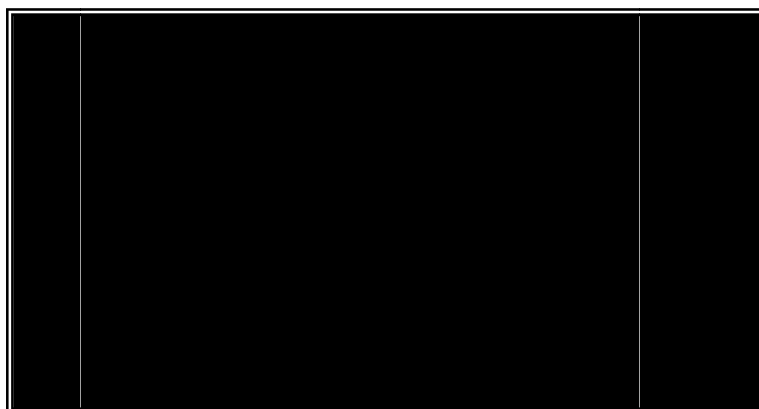


Figura 18. Concentraciones de CN^- de cada muestra problema

Según la figura 2, cuatro de las ocho estaciones de muestreo sobre el río Vetás sobrepasan los límites permisibles de cianuro establecidos en la legislación Colombiana para agua de consumo humano. Esto se presenta como consecuencia de la gran cantidad de minas artesanales ubicadas en el sector de la quebrada la Baja que finalmente desemboca en el río Vetás.

6. Conclusiones

- ✓ Dentro de las variables más representativas para la cuantificación de mercurio se destaca el tiempo de electrodeposición ya que permitió determinar el límite de detección donde se concluye que para 180 segundos de electrodeposición el límite de detección es de $0.2 \mu\text{g/L}$ por lo cual se determinaron las concentraciones de mercurio en las muestras de interés en 180 s de electrodeposición es de anotar que la literatura³, establece límites de detección hasta 2400 s del orden de 22 ng/L pero no se cuenta con la instrumentación para medir estas concentraciones del orden $\geq \text{ng/L}$.
- ✓ Las concentraciones determinadas para las muestras problema se concluye que existe contaminación de mercurio en los afluentes donde se tomaron muestras de interés. Estas concentraciones están cumpliendo con la norma por debajo de lo establecido por la norma 2115 artículo 5 del 22 junio de 2007 menores $< 0.001\text{mg/L}$, sin embargo cabe resaltar que el mercurio no es eliminado o biotrasformado en el medio por lo tanto el medio ambiente tiene un impacto negativo y existe alta probabilidad que en los afluentes de los acueductos municipales y veredales comunicados con estos afluentes donde se tomaron las muestras de interés presenten esta contaminación. la cual en el proceso de potabilización del agua para el consumo no existe un procedimiento implementado para eliminar mercurio.
- ✓ En la determinación de la precisión y exactitud del método para determinación de mercurio por voltamperometría de redisolución anódica con electrodo rotatorio de oro de los resultados obtenidos se puede observar que desviación estándar relativa (R.S.D.) para todas las mediciones realizadas se

encuentra por debajo del $< 2\%$ lo que hace constatar que el método Voltamperométrico empleado para la determinación de mercurio en aguas es bastante reproducible y debido a que el error es menor al $< 1.5\%$ se puede asegurar que la exactitud el método es considerablemente buena, además de poseer una sensibilidad alta.

- ✓ En la determinación de la curva de calibración para el mercurio Se observa una correlación lineal directamente proporcional entre la concentración de la muestra conocida y la corriente inducida al aplicar una diferencia de potencial dentro del intervalo de trabajo , el valor del coeficiente de correlación es **0.9932** a si mismo a partir de los parámetros de la recta se puede verificar la linealidad del método como el valor de la pendiente es significativamente distinta de cero ,que la recta pasa por el origen de coordenadas ,es decir ,su intervalo de confianza debe incluir el cero, se realizo por triplicado utilizando tres días distintos para el mismo grupo de patrones.

- ✓ Para la determinación de Cianuro libre se vario el pH debido a que el potencial de la curva no solo depende de la concentración de la muestra sino también de el grado de acidez, donde se demostró que el rango mas optimo de trabajo de pH es de [10.0-10.8] donde el cianuro se encuentra en forma de cianuro libre (CN^-) ,para $\text{pH} < 10.0$ el cianuro se transforma en HCN el cual es volátil a temperatura ambiente y altamente toxico se concluye que para un $\text{pH} = 10.5$ presenta menor porcentaje de error del orden de 3.3%.

- ✓ Al variar el tiempo de caída de la gota de mercurio (**t. step.**) expresado en segundos [s]se concluye que para **0.80 [s]** se obtiene un mejor resultado que para tiempos $< 0.8 [s]$ en la literatura se recomendaba trabajar con **0.6 [**

s] pero se demostró experimentalmente que da mejores resultados en **0.8 [s]** , además esto nos permite disminuir la cantidad de mercurio requerida para el análisis de las concentraciones de cianuro libre presentes en las aguas.

- ✓ En la determinación de la curva de calibración para el cianuro libre Se observa una correlación lineal directamente proporcional entre la concentración de la muestra conocida y la corriente inducida al aplicar una diferencia de potencial dentro del intervalo de trabajo , el valor del coeficiente de correlación es 0.9912 a si mismo a partir de los parámetros de la recta se puede verificar la linealidad del método como el valor de la pendiente es significativamente distinta de cero ,que la recta pasa por el origen de coordenadas ,es decir ,su intervalo de confianza debe incluir el cero, se realizo por triplicado utilizando tres días distintos para el mismo grupo de patrones.
- ✓ Las concentraciones determinadas para las muestras como son Planta el Gigante, punto el cuatro, Quebrada la Baja, corregimiento La Plata Unión Río Surata y Río Vetas se concluye que existe contaminación de cianuro en estas afluentes. En el la muestra en corregimiento de La Plata existe un incumpliendo con valores de concentraciones **3,366 ± 1,18[mg/L]** valores por encima de lo establecido por la norma **2115 articulo 5 del 22 junio de 2007** menores **< 0.05 mg/L.** por lo tanto se debe realizar una vigilancia mas rigurosa y reportar en el SIVICAP programa de vigilancia de aguas para tomar medidas de alerta y tomar acciones correctivas.
- ✓ Los parámetros del calidad método son evaluados estadísticamente de la determinación de cianuro libre por polarografía utilizando el equipo METHROM 747 VA Trace Analyze, que contempla el calculo del porcentaje

de error relativo ($\%E$), las medidas realizadas poseen un alto grado de precisión, teniendo en cuenta el valor bajo arrojado por el R.S.D, Sin embargo, teniendo en cuenta los valores del error relativo (E_r) calculados para cada medición, se infiere la ocurrencia de errores aleatorios presentes de forma marcada en el análisis de las soluciones estándar 1 y 2 observadas en la tabla 19; estos errores aleatorios se presentan en la preparación de la solución y durante el análisis por la inestabilidad del analito. Un porcentaje de error de 20 – 25% es alto para concentraciones de $\mu\text{g/L}$., Ahora bien, la solución 3 observada en la tabla 19 presentó el menor porcentaje de error relativo, por lo que se usó para la adición estándar en las determinaciones de CN^- a las muestras tomadas en la Quebrada la Baja.

7. RECOMENDACIONES

- ✓ Se recomienda para hacer monitoreo periódico de cianuro libre y Mercurio la Voltamperometría ya que reduce los costos de análisis y tiene características confiables como reproducibilidad y repetitividad.
- ✓ Se recomienda trabajar en condiciones de seguridad adecuadas para evitar posibles intoxicaciones con estas sustancias presentes en las muestras de interés.
- ✓ Se recomienda adquirir un equipo de voltamperometría para que los estudiantes tengan mejor formación teórico –práctica en dichos métodos y formar un semillero de investigación en el área de Electroquímica dado sus aplicaciones en la industria y soluciones ambientales.

BIBLIOGRAFIA

A. Brett , Oliveira Brett A;1996 *Anodic stripping voltammetry of trace metals by batch injection analysis*, ,Analytica Chimica Acta 322 pág 151 – 157.

A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2 ed., John Wiley & Sons, New York, 2001. Pág. 833 .

Allen J. Bard y Larry R. Faulkner, Métodos Electroquímicos Fundamentos y Aplicaciones, Capítulo 3, catedras.quimica.unlp.edu.ar/qa2/guias/cap-3-bard.pdf

Allen, H.E.; 2000, Importance of clean techniques and speciation in assessing waters quality for metals. Hum. Ecol. Risk. Asses. 6 (6), 989-1002

Arboleda Y., Experiencias en el control de cianuro y mercurio en la planta Bosconia, Corporación para la defensa de la meseta de Bucaramanga-CDMB, disponible en la red: <http://www.cdmb.gov.co/prs/conferencias/Experiencias%20en%20el%20Control%20de%20Hg%20y%20CN%20en%20la%20Planta%20Bosconia%20.pdf>

Baars, A., M. Sluyters-Rehbach, And J. H. Sluyters; 1994, *Application of the Dropping Mercury Microelectrode in Electrode Kinetics*, Journal of Electroanalytical Chemistry Pág 364, 189

Bard, Allen J., Faulkner, Larry R;1980., *Electrochemical Methods*, Cap 12, Jhon Wiley & Sons,. (538 -540).

Brett, C. M. A., and A. M. O. Bret; 1993, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford: Oxford,University Press.

CARREÑO, WOLLF ERWIN. Proyecto Río Suratá: Líneas de acción para reducir la contaminación proveniente de la pequeña minería aurífera en Vetas y California

(Departamento de Santander, Colombia). Jornada Internacional por la minería aurífera artesanal en Iberoamérica. Lima, Perú. 2001.

CHRISTENSEN, P. A., AND A. HAMNET; 1994, *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*. New York: Chapman & Hall.

COLOMBIA. Ministerio de la Protección Social y Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial las *Características químicas de sustancias que tienen reconocido efecto adverso en la salud humana*. Resolución 2115 del 2007.

D.R. CANTERFORD;1975, *Simultaneous determination of cyanide and sulfide with rapid direct current polarography*. Anal. Chem. 47 Pág. 88-92.

Domínguez F, Aplicación De Métodos De Preconcentración/Determinación De Metales Pesados En Sedimentos Y Aguas: Membranas Líquidas-Espectroscopía Atómica Y Voltametría De Redisolución. Tesis Doctoral, Departamento De Química Analítica Facultad De Ciencias Universidad De Cádiz, pp(248-259)(2006)-

Domínguez F;2006, *Aplicación De Métodos De Preconcentración/Determinación De Metales Pesados En Sedimentos Y Aguas: Membranas Líquidas-Espectroscopía Atómica Y Voltametría De Redisolución. Tesis Doctoral*, Departamento De Química Analítica Facultad De Ciencias Universidad De Cádiz, Pág. 248-259

Fischer E., Van den Berg C;1999, *Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury electrode and thiocyanate* ,1 Analytica Chimica Acta 385,Pág.273-280.

J Karchmer, Marjorie Walker; 1955, *Use of Empirically Derived Correction Factors: Polarographic Determination of Free Cyanide in Presence of Sulfides* .Anal. Chem., , (1), Pág 37–41, January

J Karchmer, Marjorie Walker;1955, *Use of Empirically Derived Correction Factors: Polarographic Determination of Free Cyanide in Presence of Sulfides*, Anal. Chem., 1955, 27 (1), pag 37–41, January.

J. Kenkel;1994; *Analytical Chemistry for Technicians*, Lewis Publishers, Boca,Raton (Florida),

J. Oswaldo Cruz, Raul Díaz;2001, *La Polarografía En Los Fenomenos Fisico-Quimicos Como Método De Analisis Electroquímico*, REVISTA COLOMBIANA DE FISICA, VOL. 33, No. 2.

J. Wang;1980 Stripping Analysis. Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1985; A. M. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, capitulo 9. New York: Marcel Dekker.

J.Pérez, Ó. Higuera, *Comportamiento electroquímico del Cianuro*, Universidad Tecnológica de Pereira, Vereda La Julita, Facultad de Ingeniería Mecánica, Pereira (Risaralda). (2008).

JACKMAN, Mike; 2002 *Capacitación en voltimetría de arranque anódico*, UNICEF , Jayaratna, H. G.;1997; *Determination of Trace Mercury by Anodic Stripping Voltammetry*, Current Separations, vol. 16, N° 3, Pág. 93 – 96.

José L. Nava e Ignacio González;2007, *Las técnicas electroquímicas y los electrodos de pasta de carbono en el estudio de los mecanismos de disolución de minerales metálicos*, Bol. Soc. Quím. Méx. , 1(1), 2-18 40LOGSDON.

MARK J., KAGELSTEIN, KAREN. MUDDER;2007, TERRY. *El manejo del cianuro en la extracción del oro. Consejo Internacional de Metales y Medio Ambiente – ICME, Sociedad Química de México, ISSN 1870-1809.*

Methrom. *Application Bulletin No. 110/2e.Polarographic determination of free cyanide..*

Métodos Normalizados Para El Análisis De Aguas Potables Y Residuales. Ediciones Díaz de Santos, S.A. 1992. Pág. 4-23 – 40- 50.

Ministerio de la Protección Social convenio Universidad Nacional De Colombia Facultad De Medicina - Departamento De Toxicología -Centro De Información Y Asesoría Toxicológica; 2008, *Guías Para El Manejo De Urgencias Toxicológicas “ Grupo De Atención De Emergencias Y Desastres.* Pág. (213-255)

PEREZ DOMÍNGUEZ, JULIO CESAR; 2008 HIGUERA COBOS, OSCAR FABIAN. *Comportamiento electroquímico del cianuro.* Ingeniería y Desarrollo. Universidad del Norte. Pág. 63 -76.

Protti, Pierpaolo;2001, *Introduction to Modern Voltammetric and Polarographic Analysis Techniques*, 4º ed., Amel Electrochemistry, pág 1-35.

Protti, Pierpaolo;2001, *Introduction to Modern Voltammetric and Polarographic Analysis Techniques*, 4º ed., Amel Electrochemistry, Pág 1-35.

R Pellerano, F Vazquez; 2001, *Determinación de Vestigios de Mercurio Hg(II) en Aguas Naturales, por Técnicas de Voltamperometría de Redisolución Anódica (ASV) con Electrodo de Oro,* INQUIMAE -Dpto Química Inorgánica, Analítica y Química

Física Fac. Cs. Exactas y Nat. - UBA - pab. 2 - Ciudad Universitaria - Buenos Aires – Argentina.

R. Contreras Moreno, J.M. Pinzón Ángel, *Propuesta de manejo integrado del mercurio en el proceso de amalgamación en Vetas y California (Departamento de Santander, Colombia)*, Jornada internacional sobre el impacto ambiental del mercurio utilizado por la minería aurífera artesanal en Iberoamérica (2001), disponible en la red: http://www.gama-peru.org/jornada-hg/contreras_pinzon.pdf.

R. M. Wightman, *Science*, 1988, 240, 415; *Anal. Chem.*, 1981, 53, 1325A; J. Heinze, *Agnew. Checo- Int. Ed.*, 1993, 32, 1268; R. M. Wightman y D. O. Wipf, *Electroanalytical Chemistry*, Voluinen XV, A. J. Bard, Ed. New York: Marcel Dekker, Sawyer, D., Sobkowiak, A., Roberts;1995, J. *Electrochemistry for Chemists*, 2ª Ed, J. Wiley & Sons Inc., USA.

SEGURA MARTÍN, JESÚS. *Polarografía Moderna: Una herramienta indispensable en el análisis de contaminantes a niveles de trazas y ultra trazas*. Química e Industria. 541. Pág. 18-28. 2003.

SEGURA MARTÍN, JESÚS;2003, *Polarografía Moderna: Una herramienta indispensable en el análisis de contaminantes a niveles de trazas y ultra trazas*. Química e Industria. 541. Pág. 18-28.

Skoog, Douglas A. y Leary, James J.;1994, *Análisis Instrumental*, 4º ed., Mc. Graw-Hill / Interamericana, Pág. (653 – 655).

Tesarovaa,b , Baldrianovaa L.;2009, *Anodic stripping voltammetric measurement of trace heavy metals at antimony .In carbon paste electrode* a Analytical Chemistry Laboratory, National Institute of Chemistry Slovenia, Hajdrihova 19, SI-1001 Ljubljana, Slovenia, *Electrochimica Acta* 54.1506–1510.

Torres Leedham, Verónica M., Brando, Omar Alberto;1981, *El mercurio y los Alimentos", Sociedad Argentina de Toxicología, V2, .Pág (33 - 37).*

VALCARCEL CASES, M y GÓMEZ HENZ, A. *Técnicas analíticas de separación*. Edición en español. España: Editorial Reverté, 1988.Pág. 162-163
Zolotov, Y.A.; Kuzmin, N.M.,1990 *Preconcentration of Trace Elements*, Ed. Elsevier, Amsterdam,

ANEXOS

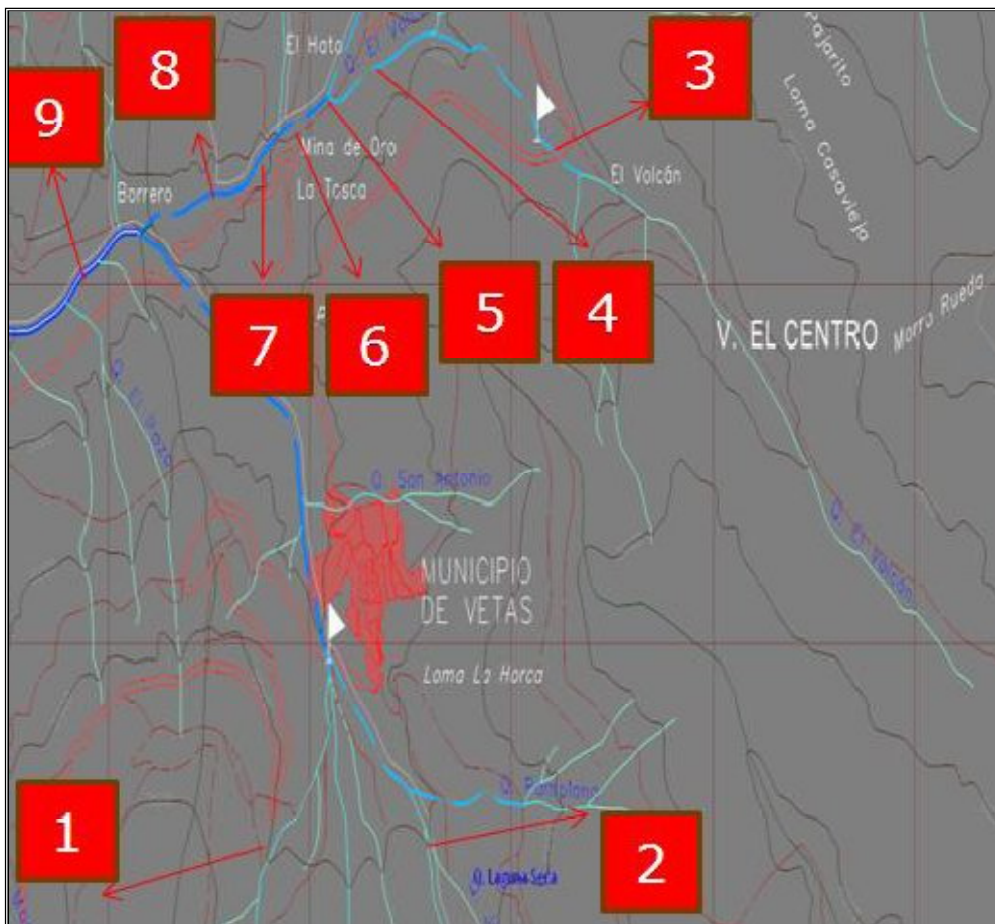
ANEXO 1

Tabla A1. Características químicas que tienen reconocido efecto adverso en la salud humana

<i>Elementos, compuestos químicos y mezclas de compuestos químicos diferentes a los plaguicidas y otras sustancias</i>	<i>Expresados como</i>	<i>Valor máximo aceptable (mg/L)</i>
Antimonio	Sb	0,02
Arsénico	As	0,01
Bario	Ba	0,7
Cadmio	Cd	0,003
<i>Cianuro libre y disociable</i>	<i>CN-</i>	<i>0,05</i>
Cobre	Cu	1,0
Cromo total	Cr	0,05
<i>Mercurio</i>	<i>Hg</i>	<i>0,001</i>
Níquel	Ni	0,02
Plomo	Pb	0,01

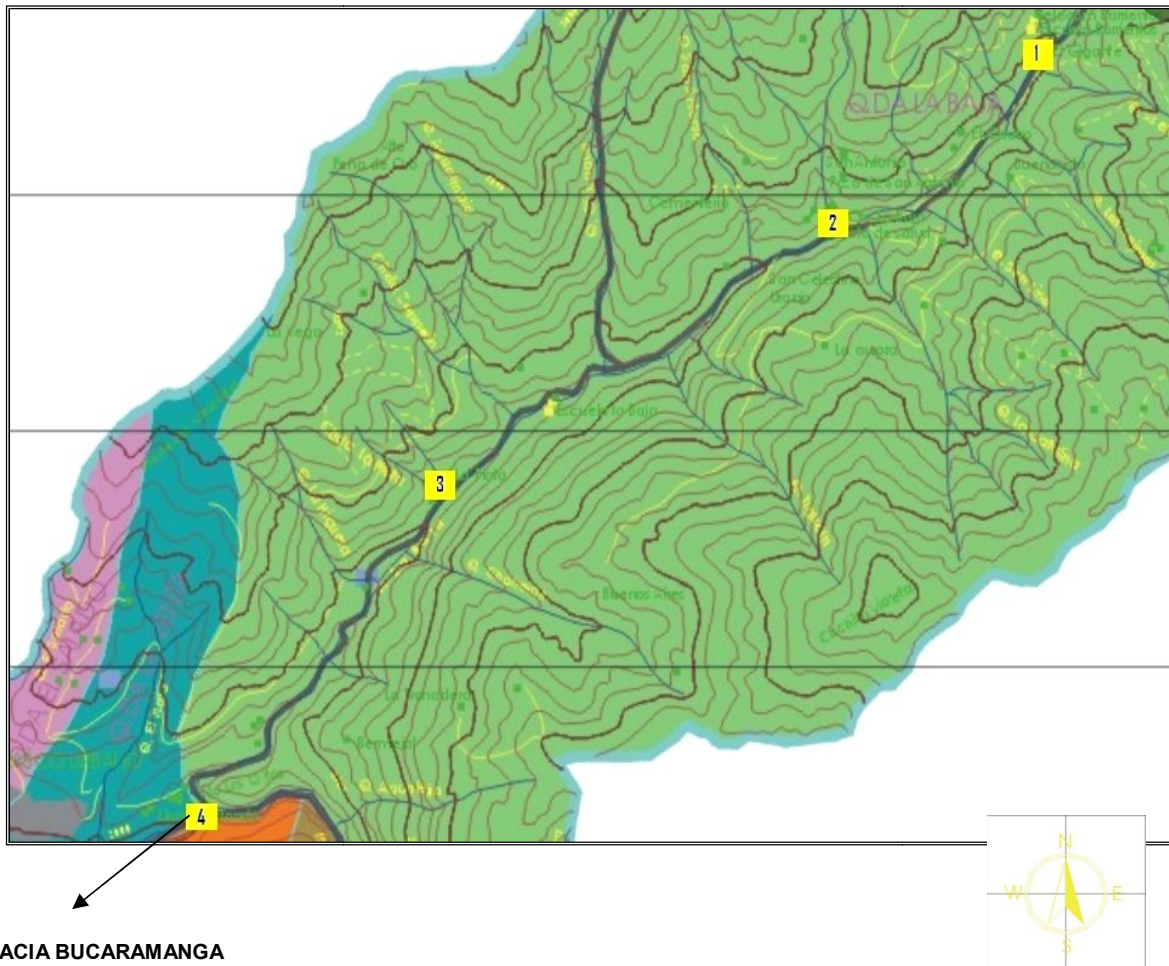
Selenio	Se	0,01
Trihalometanos Totales	THMs	0,2

ANEXO 2. Mapa de muestreo municipio de Vetás



Anexo 3. Mapa de toma de muestras análisis de mercurio sitios donde fueron recogidas las muestras analizadas.

ANEXO 3. Mapa de muestreo municipio de California y Surata



El Anexo 3. ubica en un mapa los lugares corresponden a estos 4 puntos analizados del muestreo, municipio de California, Santander. 1. Planta el Gigante. 2. Punto el Cuatro, Quebrada La Baja. 3. La Plata. 4. Unión Río Surata y Río Vetas.

ANEXO 4

Method: CRVCALHg.mth		OPERATION SEQUENCE			
Title : Determinación de Mercurio con curva de calibración					
Instructions	t/s	Main parameters		Auxiliary parameters	
1 D SMPL>M		V.fraction	mL	V.total	L
2 C <CAL					
3 C CSOLN>M		addition into MEAS			
4 DOS>M		Soln.name		V.add	1.000 mL
5 REM		400 uL Na2-EDTA 0.1M + 1 mL NaCl 0.1M + 300 uL HClO4			
6 PURGE					
7 STIR	30.0	Rot.speed	2000 /min		
8 <REP					
9 RDE	5.0	Rot.speed	2000 /min		
10 DPMODE		U.ampl	50 mV	t.meas	20.0 ms
		t.step	0.10 s	t.pulse	40.0 ms
11 DSWEEP	27.7	U.start	200 mV	U.step	4 mV
		U.end	1300 mV	Sweep rate	40 mV/s
12 ØMEAS	5.0	U.standby	mV		
13 SEGMENT		Segm.name	asv		
14 MEAS	30.0	U.meas	1300 mV		
15 REP>Ø					
16 C RINSE		Cycles	1	V.rinse	mL
17 C CAL>3					
Modify column	Modify line	Delete instr.	Insert instr.		Method labels
Method: CRVCALHg		SEGMENT			
asv					
Instructions	t/s	Main parameters		Auxiliary parameters	
1 <REP					
2 RDE		Rot.speed	2000 /min		
3 DPMODE		U.ampl	50 mV	t.meas	20.0 ms
		t.step	0.10 s	t.pulse	30.0 ms
4 MEAS	700.0	U.meas	370 mV		
5 ØSTIR	5.0				
6 SWEEP	17.3	U.start	500 mV	U.step	2 mV
		U.end	840 mV	Sweep rate	20 mV/s
7 STIR		Rot.speed	2000 /min		
8 REP>Ø					
9 END					

Anexo 4. Esquema de programación para el método Determinación de Mercurio con curva de calibración (CRVCALHg.mth).

Anexo 5. Programación de la secuencia de calculo de la curva de calibración para determinación de mercurio

Modify	Modify	Delete	Insert	Select	Delete	Plot	Segment
Method: CRVICALHg		SUBSTANCES					
		Hg - asv					
Recognition				Display / Plot			
U.verify	680	mV		I.scale	auto		
U.tol (+/-)	100	mV		U.div	50.00	mV/cm	
U.width min	10	mV		U.begin		mV	
U.width max	200	mV		U.end		mV	
I.threshold	200	pA					
Baseline				Evaluation			
Type	linear			Mode	VA		
Scope	whole			Quantity	I.peak		
dU.front	93	mV		Sign. digits	4		
S.front	auto						
dU.rear	68	mV					
S.rear	auto						
Modify	Modify		Select	Link to	Delete	Subst.	>>
column	line		subst.	segment	subst.	name	
Method: CRVICALHg		SUBSTANCES					
		Hg - asv					
Calibration		2009-06-24 15:55:23		Coefficients			
Technique	cal.crv.			Y.offset	-7.078e-07		
Curve type	linear			Slope	0.07749		
Temperature	20.0	°C		Nonlin.			
				Mean dev.	6.886e-09		
Range min		g/L		#	CSoln.name	Mass conc.	
Range max		g/L		0	StdHg-1	10 ug/L	
M.conc./cm		g/L		1	StdHg-2	30 ug/L	
M.conc.begin	auto			2	StdHg-3	50 ug/L	
V0.CSoln.	10.000	mL		3	StdHg-4	100 ug/L	
				4		g/L	
				5		g/L	
				6		g/L	
				7		g/L	
				8		g/L	
				9		g/L	
Modify	Modify		Select	Link to	Delete	Subst.	>>
column	line		subst.	segment	subst.	name	

1. **DOS>M** : Significa agregar el electrolito soporte en el ciclo de adición estándar.
 2. **(BACKGROUND)**: Realiza la determinación de la curva Voltamperométrico para el electrolito soporte.
 3. **SEGMENT**: Llama al procedimiento segment **ASV-Hg**
 4. **BACKGROUND)**: Finaliza el procedimiento realización de la curva Voltamperométrica del electrolito soporte.
 5. **SMPL>M** : Muestra el mensaje agregue la muestra.
 6. **PURGE** : Realiza una purga dentro del vessel con nitrógeno gaseoso durante 30 segundos.
 7. **STIR**: Ejecuta la agitación del electrodo de trabajo para homogenizar la solución durante 30 segundos a una velocidad de 2000r.p.m.
 8. **(ADD)**: Llama a la técnica determinación por curva de calibración con 2 adiciones estándar.
 9. **PURGE: Realiza** Purga con nitrógeno gaseoso durante 10segundos
 10. **STIR**: Ejecuta la agitación del electrodo de trabajo para homogenizar la solución durante 30 segundos a una velocidad de 2000r.p.m.
 11. **(REP** : hace una réplica del procedimiento intrínseco en el, una sola vez.
 12. **SEGMENT**: llama al procedimiento **SEGMENT ASV-Hg**
 13. **REP)0**: finaliza la replica
 14. **ADD>M** : pide la adición de la solución estándar **Hg-std**
 15. **ADD)2**: finaliza el proceso de adición estándar después de haberse realizado 2 veces.
 16. **OMEAS**: detiene los procesos de medidas de corriente.
 17. **END**: Finalización del programa.
- Procedimiento de programación SEGMENT:
 1. **OPURGE**: detiene los procesos de purga.

2. **RDE** : Significa que se está utilizando como electrodo de trabajo el electrodo de disco rotatorio Activación del disco rotatorio a 2000rev/min.
3. **DPMODE** : activación del método PULSO DIFERENCIAL con amplitud de voltaje de 50mV, realizándose medidas cada 20ms; El tiempo entre cada pulso de 0,10s con una magnitud de duración de 40,0ms.
4. **MEAS** : Tiempo de deposición de los iones de mercurio en el electrodo de trabajo de 700,0s a un voltaje de 370mV.
5. **OSTIR** : Detener la agitación durante 10,0s
6. **SWEEP**: Barrido Voltamperométrico durante 23,7s empezando con un potencial de 370mV variando el potencial en 2mV a una velocidad de 20mV/s hasta llegar a un potencial final de 840mV.
7. **OMEAS**: Detiene El Proceso de medida
8. MEAS: aplica un voltaje de 100mV durante 30segundos.
9. DSWEEP: Aplica un proceso de limpieza del electrodo durante 18,6 empezando con un potencial de 200mV variando el potencial en 6mV a una velocidad de 60mV/s hasta llegar a un potencial final de 1300mV.
10. END: Finaliza el procedimiento **SEGMENT ASV-Hg**
11. END: Finalización del procedimiento **SEGMENT**