

**IMPLEMENTACIÓN DE LA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE
CIANURO LIBRE EN LAS AGUAS SUMINISTRADAS POR EL LABORATORIO
DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA MEDIANTE EL MÉTODO:
VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN**

**OSCAR EDUARDO SÁENZ GARCÍA
CLAUDIA MARCELA VALDERRAMA RIOS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2010**

**IMPLEMENTACIÓN DE LA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE
CIANURO LIBRE EN LAS AGUAS SUMINISTRADAS POR EL LABORATORIO
DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA MEDIANTE EL MÉTODO:
VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN**

**OSCAR EDUARDO SAÉNZ GARCÍA
CLAUDIA MARCELA VALDERRAMA RIOS**

**Trabajo de grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

PRACTICA EMPRESARIAL

Director

DIONISIO LA VERDE

Ph.D. Ingeniero Metalúrgico

Universidad Industrial de Santander

Director de la práctica

FREDDY ANDRES BLANCO

Químico. Laboratorio Departamental de Salud Pública de Santander

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

AGRADECIMIENTOS

Quiero dedicar unas palabras a quienes de una u otra forma hicieron posible este objetivo más, cumplido en mi vida:

A Dios nuestro señor antes que nadie, mentor y gran guía dueño de mi vida y de mi razón de ser, quien nunca fallo durante este recorrido.

A mis padres a quienes les debo todo lo que soy, gracias por su apoyo gracias por su tiempo y gracias por su fe en mi, fe la cual nunca paro por mas difíciles que fueran los momentos, también gracias por su inspiración ya que sus vidas fueron la forma de ver mi futuro sus enseñanzas fueron la manera de llevarlo, y sus objetivos y metas cumplidas fueron la manera de trazar y cumplir los míos; mil gracias padres por las mil y un veces que me tendieron la mano, las mil y un veces que me frenaron, y mil gracias por ser aparte de padres mis maestros en la vida como ser y en la vida como estudiante. A mis hermanos quienes creyeron que yo podía y me apoyaron en sus diferentes formas y maneras, mi hermana porque gracias a ella me propuse ser parte de su inspiración como profesional y que hoy en día puedo decir que doy un gran ejemplo, a mi hermano porque gracias a su manera de llevar su vida me guió la mía.

A la persona que siempre estuvo allí sin siquiera quitarse un momento, a la persona que hasta la última prueba académica fue mi compañera a CLAUDIA MARCELA VALDERRAMA RIOS quien más que una amiga es mi gran colega, mil gracias por todos estos años a mi lado y los mil más que vendrán. A los seres que de una u otra forma entraron en mi vida y me dieron valor a proyectar mi futuro, que estuvieron allí en todos los momentos de este largo proceso; mil gracias amigos YEDXENIA MALDONADO, WILLIAM CACERES, JULIANA GONZALES, JENNIFER CORTES, SAUL SIDEROL, INDIRA ARCHILA y a todos en general.

OSCAR EDUARDO SAÉNZ GARCÍA

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primero que todo a Dios, porque siempre me guió por el camino a seguir y me sostuvo en momentos de grandes pruebas permitiéndome llegar a ser lo que soy hoy.

A mis padres, que de diferentes maneras me ensaaron a trabajar por mis ideales sin dejarme vencer por cualquier adversidad por grande que pareciera, que me enseñaron el valor del sacrificio por los sueños y me demostraron su apoyo incondicional en todo momento por malo que fuese.

A mi hermana Martha Lucia, a quien admiro mucho y siempre ha sido y seguirá siendo mi modelo a seguir, quien me inspira y guía con sus consejos para ser mejor cada día.

A Silvia Andrea, quien siempre quise como otra hermana y me ha enseñado a ser hermana mayor.

A Oscar Eduardo por ser esa persona que, me brindo compañía y amistad sincera hasta el último momento de esta etapa que culmino, quien ocupa un lugar grande en mi corazón, más que amigo, hermano del alma que Dios me regalo.

A todos aquellos que de una u otra forma hicieron realidad este sueño que hoy se cumple.

CLAUDIA MARCELA VALDERRAMA RIOS

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	1
1. MARCO TEORÍCO	2
1.1 CIANUROS	2
1.2 RIESGOS PARA LA SALUD	3
1.3 LÍMITES PERMISIBLES DE CIANURO LIBRE EN AGUA SEGÚN LEGISLACIÓN COLOMBIANA	3
1.4 DETERMINACIÓN DE CIANUROS	3
1.4.1 Interferencias al realizar el análisis de cianuros	3
1.4.2 Pre tratamiento de muestras para el análisis de cianuros	4
1.4.3 Determinación de cianuros mediante polarografía	4
1.4.3.1 Cianuro total después de la destilación	4
1.4.3.2 Polarografía	5
1.4.3.3 Características del electrodo de gotas de mercurio	5
1.4.3.4 Relación entre la intensidad límite y la concentración	6
1.4.3.5 Método de adiciones de volúmenes estándares.	7
1.5 CÁLCULO DE PRECISIÓN, EXACTITUD E INCERTIDUMBRE	8
1.5.1 Precisión	8
1.5.2 Exactitud	9
1.5.3 Cálculo de la incertidumbre de una medida directa	9
2. METODOLOGÍA	11
2.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO	11
2.2 SOLUCIONES USADAS EN EL MÉTODO POLAROGRÁFICO	11
2.3 ADECUACIÓN DE LOS PARÁMETROS ÓPTIMOS DE TRABAJO	12
2.4 CÁLCULO DE LA PRECISIÓN	12
2.5 CÁLCULO DE LA EXACTITUD	12
2.6 CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE	13

2.7 REALIZACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN	13
2.8 DETERMINACIÓN DE CIANURO POR POLAROGRAFÍA CON ADICIONES ESTANDAR	13
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	15
3.1 ADECUACIÓN DE LOS PARÁMETROS ÓPTIMOS DE TRABAJO	15
3.1.1 pH	15
3.1.2 t. step	15
3.1.3 t. stir	16
3.2 CURVA DE CALIBRACIÓN	16
3.3 PRECISIÓN Y EXACTITUD	17
3.4 DETERMINACIÓN DE CIANURO EN EL RIO VETAS	18
3.4.1 Determinación de cianuro	18
CONCLUSIONES	20
BIBLIOGRAFÍA	21
ANEXOS	24

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Variación del pH	15
Tabla 2. Variación del paso del tiempo de caída de gota de mercurio (<i>t. step</i>)	15
Tabla 3. Variación del tiempo de mezcla. (<i>t. stir</i>)	16
Tabla 4. Determinación de la exactitud y precisión del método polarográfico	18
Tabla 5. Muestras problema analizadas por el método de polarografía para la determinación de cianuro	19

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 1. Polarograma de respuesta del equipo a las adiciones de 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm y 40 ppm de CN^{-1}	17
Fig. 2 Concentraciones de CN^{-1} de cada muestra problema	19

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Tabla A1. Características químicas que tienen reconocido efecto adverso en la salud humana	23
Tabla A2. pH y O ₂ disuelto, medidos en los puntos de muestreo	24
Tabla A3. Parámetros para la determinación de Cianuro.	24
Tabla A4. Variación de pH con solución estándar 1	25
Tabla A5. Variación del tiempo de paso de caída de gota de mercurio con solución estándar 1	26
Tabla A6. Variación del tiempo homogeneización de la solución (t. stir) con solución estándar 1	26
Tabla A7. Muestras problema provenientes del río Vetas	27
Tabla A8. Valores obtenidos para tres soluciones estándar 2	28
ANEXO A. MAPA HIDROGRÁFICO MUNICIPIO DE CALIFORNIA	29
ANEXO B. SITIOS DONDE FUERON RECOGIDAS LAS MUESTRAS ANALIZADAS	30
ANEXO C. UNIDAD DE DESTILACION BUCHI K-355	30
ANEXO D. METHROM 747 VA Trace Analyzer	31
ANEXO E. GOTA DE MERCURIO	31
ANEXO F. MEDICIÓN DE pH	32
ANEXO G. MEDICIÓN DE OXÍGENO DISUELTO	32
ANEXO H. RESULTADO PRUEBA PRELIMINAR A UNA MUESTRA SIN PRESENCIA DE CN ⁻¹	33
ANEXO I. POLAROGRAMA DE ADICION ESTANDAR	33

RESUMEN

TITULO: IMPLEMENTACIÓN DE LA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE CIANURO LIBRE EN LAS AGUAS SUMINISTRADAS POR EL LABORATORIO DEPARTAMENTAL DE SALUD PÚBLICA MEDIANTE EL MÉTODO: VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN*

AUTORES: OSCAR EDUARDO SÁENZ GARCÍA

CLAUDIA MARCELA VALDERRAMA RÍOS**

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

CONTENIDO

En la actualidad los investigadores han venido desarrollando diferentes métodos para la determinación de sustancias no permisibles en aguas de consumo humano tales como cianuro, mercurio, plomo etc.; que a su vez obtengan resultados sin interferencias con bajo consumo tanto energético como de reactivos. Es así como, el método voltamperometría de redisolución nos permite la determinación de cianuro a concentraciones tan bajas como ppm (partes por millón) en tiempos muy cortos, valores bajos de reactivos y consumo energético. El objetivo principal de este estudio es Implementar un método para la determinación de cianuro libre en aguas mediante voltamperometría de redisolución con adición estándar, en el Laboratorio Departamental de Salud Pública de Santander por medio del equipo METROHM 746 VA TRACE ANALYSER con electrodo de gotas de mercurio. Para ello se identificaron parámetros como: tiempo de caída de la gota de mercurio (t. step), tiempo de homogenización (t. stir), pH óptimo de trabajo y la precisión y exactitud del método. La metodología que se siguió fue la preparación de electrolito soporte: ($c(\text{H}_3\text{BO}_3)=0.2 \text{ mol/L}$, $c(\text{KOH})=0.17 \text{ mol/L}$, $\text{pH}=10.$) y las soluciones estándar: ($100\mu\text{gCN}^{-1}/\text{L}$, $70\mu\text{gCN}^{-1}/\text{L}$, $800\mu\text{gCN}^{-1}/\text{L}$), seguido se realizó la adecuación de parámetros óptimos de trabajo ($\text{pH}=10.5$ unidades, t. stir = 600 s y t.step= 0.80 s.); luego se determinaron los valores de precisión y exactitud, posterior a esto se realizó la curva de calibración como parte inicial del método, finalmente se analizaron muestras problema. Los resultados obtenidos nos demostraron la excelente precisión y exactitud del método, debido a sus bajos valores de incertidumbre y desviación estándar. Además, se realizó la determinación de cianuro de aguas procedentes del Río California para evaluar la técnica implementada, encontrando la presencia de cianuro en cantidades mayores a las permisibles en la legislación colombiana ($0.05 \text{ mgCN}^{-1}/\text{L}$), esto debido a las minas artesanales ubicadas en la región.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Dionisio La Verde. Codirector Freddy Blanco.

ABSTRACT

TITLE: IMPLEMENTATION OF METHODOLOGY FOR DETERMINATION OF FREE CYANIDE IN WATER SUPPLIED BY THE PUBLIC HEALTH LABORATORY DEPARTMENTAL BY THE METHOD: STRIPPING VOLTAMMETRY*

AUTHORS: OSCAR EDUARDO SÁENZ GARCÍA

CLAUDIA MARCELA VALDERRAMA RÍOS**

KEY WORDS: Stripping voltammetry, cyanide, dropping mercury electrode.

CONTENTS

Currently researchers have been developing different methods for determining non allowable substances in water for human consumption such as cyanide, mercury, lead, etc. Which in turn, this methods would produce results without interferences and with both low energy consumption as reagents. Thus, the stripping voltammetry allow us the cyanide determination in water at concentrations as low as ppm (parts per million) at very short times, and low levels consumption of reagents and energy.

The main objective of this study is to implement a method for free cyanide determination in water by stripping voltammetry with standard addition in the Departmental Laboratory of Public Health of Santander using the METROHM 746 VA TRACE ANALYCER with dropping mercury electrode (DME). These parameters were identified: time of fall of the mercury drop (t. step), homogenization time (t. stirr) and pH optimum of work and the precision and accuracy of the method. The methodology followed was, first the preparation of supporting electrolyte: (c (H₃BO₃) = 0.2 mol/L, c(KOH)=0.17 mol/L, pH=10.) and the standard solutions: (100µgCN⁻¹/L, 70µgCN⁻¹/L, 800µgCN⁻¹/L), then held the adequacy of optimum parameters of work (pH =10.5 units, t. stirr = 600 s and t. step= 0.80 s.), then were determined the values of precision and accuracy, after the calibration curve was done as a initial part of the method, finally sample was analyzed. The results obtained demonstrated the excellent accuracy and precision of the method due to its lower uncertainly values and standard deviation. We also performed the determination of cyanide in water from the California River to evaluate the technique implemented, finding the presence of cyanide in amounts greater than those allowable under Colombian law (0.05 mgCN⁻¹/L), that due to artisanal mining located in the region.

* Graduation Project

** Physical and chemical Enginnering Faculty. Chemical Enginnering School. Director Dinisio La Verde. Codirector Freddy Blanco.

INTRODUCCIÓN

El municipio de California ha sido históricamente reconocido en Santander como un municipio de explotación aurífera, donde la mayoría de las explotaciones siguen realizándose hoy en día de manera rudimentaria sin control en los vertimientos, afectando la calidad fisicoquímica de los cuerpos de agua receptores de estas descargas debido a la presencia de considerables cantidades de cianuro, restringiendo la destinación que se le pueda dar al recurso hídrico que para el municipio de California corresponde a la quebrada la Baja afluente del río Vetas, micro cuenca del río Surata.

En este orden de ideas, el Laboratorio Departamental de Salud Pública de Santander desea contar con un medio rápido y preciso para la medición de cianuro en aguas y determinar de esta forma el grado de afectación que presente el recurso hídrico. Los métodos para la determinación de cianuro usados más comúnmente y de forma generalizada, presentan grandes interferencias con otros iones, lo que se traduce en tediosos pretratamientos de las muestras y reducciones en la precisión y exactitud de las mediciones como en el caso del método del electrodo de ión selectivo, de la amperometría, de la espectrofotometría y de la espectrofluorometría. No obstante, la polarografía posee la ventaja de ser una técnica rápida y sensible, sin el problema que representa las interferencias causadas por ejemplo por la presencia de sulfuros; razón por la cual el Laboratorio Departamental de Salud Pública de Santander desea implementar el análisis de cianuros mediante este método utilizando un polarógrafo METROHM 746 VA TRACE ANALYCER con electrodo de gotas de mercurio (DME por sus siglas en inglés).

1. MARCO TEÓRICO

1.1 CIANUROS

Los compuestos de cianuro obtenidos como CN^{-1} se clasifican en cianuros simples y complejos. Los cianuros simples se representan por la fórmula $\text{A}(\text{CN})_x$, donde A es Na^+ , K^+ , NH_4^+ o un metal, mientras que los cianuros complejos normalmente se representan por A y $\text{M}(\text{CN})_X$, 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).

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. 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 cianuros de sodio o de calcio son los compuestos que se utilizan con mayor frecuencia en la industria minera, debido a que son uno de los pocos productos químicos a los cuales el oro no ofrece resistencia. 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 ciertos 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.

1.2 RIESGOS PARA LA SALUD

La forma como el cianuro actúa depende de las cantidades y de la forma del mismo, por ejemplo: en el cianuro de hidrógeno gaseoso o sales de cianuro, la exposición a niveles altos de cianuro durante un período breve daña el cerebro y el corazón, pudiendo producir coma y la muerte. El cianuro produce efectos tóxicos a niveles de 0.05 miligramos de cianuro por decilitro de sangre (mg/dL) o mayores, y casos fatales han ocurrido a niveles de 0.3 mg/dL o mayores (1 decilitro es la décima parte de 1 litro ó 100 mililitros). En todos los casos de inhalación e ingestión, las personas en un tiempo breve pueden morir si no reciben un tratamiento médico oportuno. La EPA (Environmental Protection Agency) ha determinado que el cianuro no es clasificable en cuanto a carcinogenicidad en seres humanos.

1.3 LIMITES PERMISIBLES DE CIANURO LIBRE EN AGUA, SEGÚN LA LEGISLACIÓN COLOMBIANA

Según la Resolución 2115 del 2007 del Ministerio de la Protección Social y del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial; *por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano*, el límite permisible de cianuro en agua es de 0.05 mg/L. (ver ANEXO Tabla A1)

1.4 DETERMINACIÓN DE CIANUROS

1.4.1 Interferencias al realizar el análisis de cianuros. 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: método titulométrico, colorimétrico, método del electrodo cianuro-selectivo. Las principales interferencias en el análisis de cianuro utilizando estos métodos, son la turbidez (afecta las técnicas colorimétricas), los agentes oxidantes (pueden oxidar o continuar la oxidación del cianuro entra la toma de muestra y el

análisis), los sulfuros (pueden reaccionar con el cianuro para formar tiocianato y disminuir el cianuro medido), los tiocianatos (puede transformarse en cianuro bajo las condiciones ácidas de la destilación y aumentar la cantidad original de cianuro), los nitritos (pueden formar ácido cianhídrico con los compuestos orgánicos durante la destilación), los tiosulfatos, sulfatos y otros compuestos de azufre (pueden reaccionar con el cianuro y formar tiocianato disminuyendo la cantidad de cianuro medida), así como la presencia de metales tales como el hierro, el cobalto y el mercurio que pueden 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.

1.4.2 Pretratamiento de muestras para el análisis de cianuros. 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.

1.4.3 Determinación de cianuros mediante polarografía.

1.4.3.1 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.

1.4.3.2 Polarografía. Dentro de los métodos electro-analíticos, se encuentran los métodos voltamperométricos en los que 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, denominándose polarografía.
- ✓ *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.

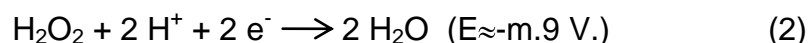
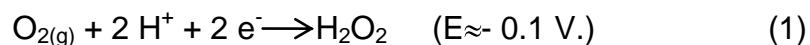
La determinación de la concentración del analito por medida de la intensidad de la corriente de electrólisis utilizando electrodos sólidos, como por ejemplo platino, presenta toda una serie de dificultades asociadas con la no reproducibilidad de las respuestas del electrodo por depósitos producidos sobre 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 electro-activa se acerque al electrodo por difusión, se opera en presencia de una concentración relativamente alta de un electrolito indiferente llamado, *electrolito soporte*.

1.4.3.3 Características del electrodo de gotas de mercurio. El electrodo de gotas de mercurio consiste en un capilar de vidrio (de 0.06-0.08 mm de diámetro interno y entre 10 y 15 cm de longitud) conectado mediante un tubo de

teflón a un depósito contenedor de mercurio. Las gotas de mercurio formadas en el extremo del capilar caen a velocidad constante, actuando cada gota de electrodo indicador. Las principales ventajas del electrodo de gotas de mercurio son:

- ✓ Las curvas intensidad-potencial obtenidas con el EGM son muy reproducibles, ya que el área del electrodo se renueva continuamente (con el que no hay riesgo de contaminación) y se puede controlar perfectamente regulando la altura del depósito de mercurio. Como es un movimiento periódico, cualquier perturbación es momentánea: puede producirse en una gota, pero no en la siguiente.
- ✓ El EGM presenta una *elevada sobre-tensión* para la reducción de los iones H^+ , lo cual amplía considerablemente el campo para efectuar reducciones en medio ácido. Así, mientras que sobre platino los iones H^+ se reducen aproximadamente a un potencial de 0 V., sobre el mercurio puede llegarse hasta potenciales inferiores a 1.1 V. Esto posibilita la reducción de una gran cantidad de especies en medio ácido, cosa que no sería posible con un electrodo de platino.
- ✓ La cantidad de sustancia electrolizada es muy pequeña, ya que el área de la gota y las corrientes de electrólisis también lo son.

Sin embargo, una dificultad inherente al análisis voltamperométrico (y no atribuible exclusivamente al EGM) es la interferencia del *oxígeno disuelto*, debido a que produce dos ondas de reducción correspondientes a los procesos:



1.4.3.4 Relación entre la intensidad límite y la concentración. La intensidad límite, i_l , se establece cuando (en una reducción) el potencial es lo suficientemente negativo para que todo el analíto que llega a la superficie del electrodo se reduzca. Es la variante cuantitativa del método, y normalmente se opera en condiciones en

las que el transporte de materia tenga lugar únicamente por difusión (*corriente límite de difusión*).

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 y se representa según se muestra en la ecuación (1) como la ecuación de *Ilkovi*:

$$i_d \cong k.C \quad (3)$$

Por tanto, permite realizar un análisis cuantitativo del analito y en donde k es una constante cualquiera; e i_d es expresada en Amperios

1.4.3.5 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 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 tras haber 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), recogiendo 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:

$$S = m * V_s + b \quad (4)$$

1.5 CÁLCULO DE PRECISIÓN, EXACTITUD E INCERTIDUMBRE

1.5.1 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): $R.S.D = \frac{(S.D)}{x} * 100 \quad (5)$

1.5.2 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.

$$E_r = \frac{(|\mu - x|)}{\mu} * 100 \quad (6)$$

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 (éste ΔX es conocido 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:

$$X = X_{med} \pm \Delta X \quad (7)$$

1.5.3. Cálculo de la incertidumbre de una medida directa. La discrepancia entre el valor real de una magnitud y el valor medio, es decir el error, se debe a varias causas: la precisión finita del instrumento, denotada por θ , o el procedimiento de medida y factores ambientales aleatorios como pequeñas variaciones de temperatura, vibraciones, etc.

Para la estimación de la incertidumbre debida a factores ambientales aleatorios es necesario repetir la medida varias veces *en las mismas condiciones*. En cada una de estas repeticiones de la medida los factores aleatorios afectan de forma diferente, lo que permite obtener información acerca de su magnitud.

Si se repite n veces la medida de una magnitud X y se denotan por $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ los resultados de las n medidas, entonces el mejor valor es la media aritmética, es decir:

$$\langle X \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (8)$$

Y la incertidumbre debida a factores aleatorios viene dada por (9):

$$\psi = t_{n-1} \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \quad (9)$$

En donde t_{n-1} es la función *t de Student* y σ_{n-1} es la dispersión de las medidas. Los valores de la *t* de Student para 3, 5, 10, 15 y un número muy grande de medidas, son: $t_2 = 9.93$, $t_4 = 4.60$, $t_9 = 3.25$, $t_{14} = 2.97$, $t_{\infty} = 2.58$, respectivamente. Y donde la dispersión viene dada por la fórmula:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\langle X \rangle - X_i)^2} \quad (10)$$

Una vez obtenida la incertidumbre θ debida a la precisión del aparato, y ψ , debida a factores ambientales, se calcula la incertidumbre total de la medida con:

$$\Delta X = \sqrt{\theta^2 + \psi^2} \quad (11)$$

Finalmente, la medida directa debe expresarse en la forma:

$$X = \langle X \rangle \pm \Delta X \quad (12)$$

2 METODOLOGÍA

2.1 DESCRIPCION 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 sulfuros, 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 recálculo de resultados. El equipo está constituido por:

- ✓ *Stand VA 747*: equipo en el cual se realizan las medidas de corriente y potencial, y se llevan a cabo los procesos electroquímicos. Ver ANEXO D.
- ✓ *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 gotas de mercurio (DME por sus siglas en ingles)*: capilar de vidrio conectado por un tubo de teflón a un depósito de mercurio.

2.2 SOLUCIONES USADAS EN EL MÉTODO POLAROGRÁFICO

- ✓ 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 $1 \text{ gCN}^{-1}/\text{L}$ se preparó una solución estándar de $10 \text{ mgCN}^{-1}/\text{L}$ 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 $100\mu\text{gCN}^{-1}/\text{L}$.
- ✓ Solución estándar 2 de cianuro de Merck grado analito: a partir de una solución de $1 \text{ gCN}^{-1}/\text{L}$ se preparó una solución estándar de $7 \text{ mgCN}^{-1}/\text{L}$ la cual se adicionó a 10 mL de electrolito de soporte obteniéndose finalmente una solución de $70\mu\text{gCN}^{-1}/\text{L}$.

- ✓ Solución estándar 3 de cianuro de Merck grado analito: a partir de una solución de $1 \text{ gCN}^{-1}/\text{L}$ se preparó una solución estándar de $80 \text{ mgCN}^{-1}/\text{L}$ la cual se adicionó a 10 mL de electrolito de soporte obteniéndose finalmente una solución de $800 \mu\text{gCN}^{-1}/\text{L}$. 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*.

2.3 ADECUACIÓN DE LOS PARAMETROS 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 $100 \mu\text{gCN}^{-1}/\text{L}$ contenida en el electrolito soporte, para cada vez que se adecuó un parámetro.

2.4 CÁLCULO DE LA PRECISIÓN

Una vez determinados los parámetros óptimos de trabajo para la determinación de CN^{-1} , se procedió a hallar la precisión del método mediante el cálculo de la desviación estándar relativa R.S.D, ecuación (5), con los resultados obtenidos de las mediciones realizadas por triplicado a tres *soluciones estándar 2* (de $70 \mu\text{gCN}^{-1}/\text{L}$).

2.5 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 $70 \mu\text{gCN}^{-1}/\text{L}$), hallando el error relativo, E_r (ecuación (6)).

2.6 CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE

Al igual que con la precisión y la exactitud, la incertidumbre se calculó con los resultados obtenidos del análisis de las *soluciones estándar* 2; los valores de la incertidumbre se calcularon siguiendo lo indicado en la sección 1.5.3.

2.7 REALIZACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN

Después de establecer el *pH*, el *t. stir* y el *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 determination with calibration curve*.¹

2.8 DETERMINACIÓN DE CIANURO POR POLAROGRAFÍA CON ADICIONES ESTANDARS 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 (*ver ANEXO F Y TABLA A2*); confinándolas en envase de vidrio y almacenándolas según lo establecido en el Standard Methods Ed. 21 del 2005, en una caba con hielo para su traslado al Laboratorio Departamental de Salud Pública de Santander.

¹ Base de datos del equipo METHROM 746 VA TRACE ANALYZER

El procedimiento seguido fue el establecido por el Application Bulletin No. 110/2 para determinación de CN^{-1} para un equipo METROHM 746 VA TRACE ANALYZER.² Cada muestra contó con un pre tratamiento, 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; éste 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, Ver ANEXO F. El equipo METROHM 746 VA TRACE ANALYZER cuenta con un programa para la determinación de CN^{-1} Ver Anexo Tabla A3.

² Manual del Usuario METHROM ANALYZER VA 746

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 ADECUACIÓN DE LOS PARAMETROS ÓPTIMOS DE TRABAJO

3.1.1 pH. La variación del pH se hizo debido a la influencia que tiene este sobre el cianuro; como lo reporta D. R Canterford: el potencial de la curva del cianuro no solo depende de la concentración de éste en la 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 1.

Tabla 1. Variación del pH

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

*Cada medición se realizó por triplicado. Ver tablas A4.

En la Tabla 2, se observa que el rango de pH al cual la solución mostró mejor exactitud fue en 10,5 unidades; resultados que se preveían obtener según lo citado en literatura, por D.R. Canterford.

3.1.2 t. step. Se varió igualmente el paso del tiempo de caída de gota de mercurio o *t. step*, según lo muestra la Tabla 2:

Tabla 2. Variación del paso del tiempo de caída de gota de mercurio (*t. step*)

t. step (s)*	Concentración masa ($\mu\text{g/L}$)	Er (%)
0.40	22,8 \pm 2,46	77,2
0.60	51,30 \pm 2,64	48,7
0.80	87,46 \pm 2,69	12,54

Como lo muestra la Tabla 2, no necesariamente a un menor tiempo de paso de caída de mercurio se obtienen mejores resultados y aunque en el Application Bolletin³ 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.

3.1.3 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 3:

Tabla 3. Variación del tiempo de mezcla. (*t. stir*)

<i>t. stir</i> (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

*Cada medición se realizó por triplicado. Ver tablas A6.

Así, la Tabla 3 deja ver que a un mayor *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 N₂) retira mayor cantidad del oxígeno presente en la solución.

3.2 CURVA DE CALIBRACIÓN

Para la realización de la curva de calibración se comenzó adicionando el estándar de menor concentración (1ppm) 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

³ METHROM [en línea] www.methrom.com

representaba la intensidad (altura de los picos) de la corriente en función de la concentración.

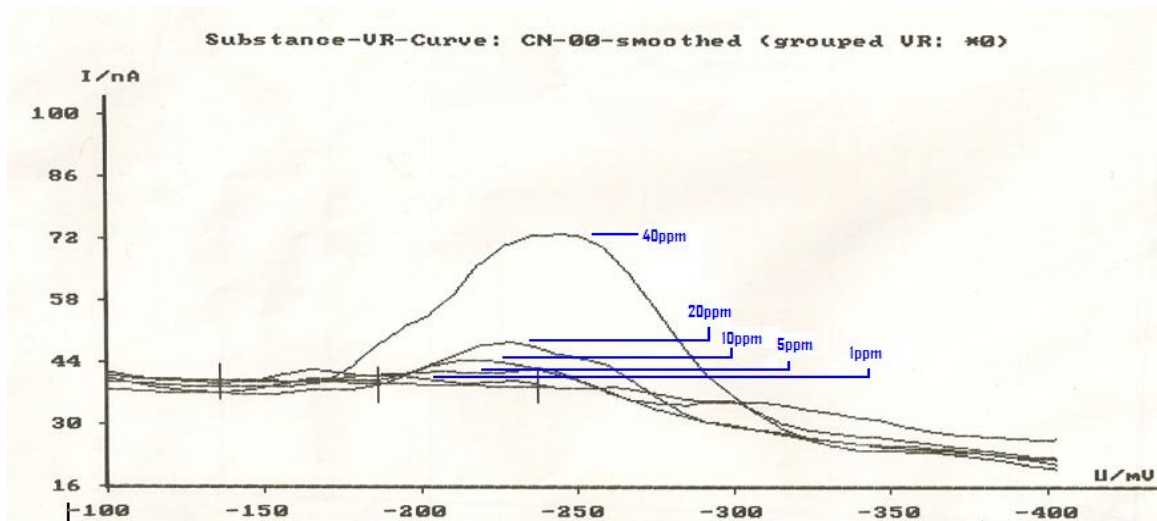


Fig. 1. I vs U. Polarograma de respuesta del equipo a las adiciones de 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm y 40 ppm de CN^{-1}

La Fig.1 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.

3.3 PRECISIÓN Y EXACTITUD

Para el cálculo de la exactitud y precisión del método, se analizaron en total tres *soluciones estándar 2* (de $70 \mu\text{gCN}^{-1}/\text{L}$) por triplicado. Con los resultados obtenidos, se calculó el error relativo (E_r) (ecuación (6)) y la incertidumbre (ecuaciones (8) a la (12)). Asimismo, se determinó la desviación estándar 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. Los valores registrados por el método para cada medición se registran en la Tabla A8 de los anexos; la Tabla 4 presenta los resultados del cálculo del E_r y de R.S.D, realizada con el promedio de la concentración de CN^{-1} determinada por el equipo para cada solución patrón.

Tabla 4. Determinación de la exactitud y precisión del método polarográfico

SOLUCIÓN ESTÁNDAR 2	CONCENTRACIÓN NOMINAL (µg/L)	CONCENTRACION DE CN⁻¹ (µg/L)	R.S.D (%)	Er (%)
1	70	55,48 ±1,56	2,131*10 ⁻⁹	20,74
2	70	52,47 ±1,70	8,365*10 ⁻¹⁰	25,00
3	70	68,41 ±1.61	8,335*10 ⁻¹⁰	2,27

Según la Tabla 4, las medidas realizadas poseen un alto grado de precisión, teniendo en cuenta el valor bajo arrojado por el R.S.D, así como la baja incertidumbre obtenida. 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 aleatorios se presentan en la preparación de la solución y durante el análisis. Un E_r del 20 – 25% se acepta cuando se está hablando de µg/L. Cabe señalar que para la determinación de la incertidumbre, en este caso y en los presentados a continuación, el valor de θ (incertidumbre debida al equipo) de la ecuación (11) se aproximó a cero; ya que la incertidumbre en la medición debida al equipo, radica en el peso y el diámetro de la gota de mercurio, y tanto el peso como el diámetro se mantienen constantes en cada caída de gota, gracias al capilar que posee el electrodo de gota de mercurio, por lo cual este valor es muy pequeño y cercano a cero. 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⁻¹ a las muestras tomadas en la Quebrada la Baja.

3.4 DETERMINACIÓN DE CIANURO EN EL RÍO VETAS

3.4.1 Determinación de cianuro. A todas las muestras problema se les realizó una prueba preliminar (ver ANEXO G), y a aquellas muestras que mostraban un pico de corriente se procedía a su análisis polarográfico, los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Muestras problema analizadas por el método de polarografía para la determinación de cianuro

MUESTRA	CONTENIDO DE CN ⁻¹ (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

Las muestras aquí señaladas como 1, 2, 3 y 4 son las muestras que en la prueba preliminar registraron un pico y no necesariamente son las muestras tomadas en los primeros puntos de muestreo. El Anexo B ubica en un mapa los lugares corresponden a estos 4 puntos. El Anexo H es el polarograma de una muestra con ausencia de cianuro.

Cada dato publicado en la tabla 5 corresponde al promedio del análisis realizado por triplicado a cada muestra, ver Anexo Tabla A7. En la figura 4 se muestran los datos obtenidos de los análisis:

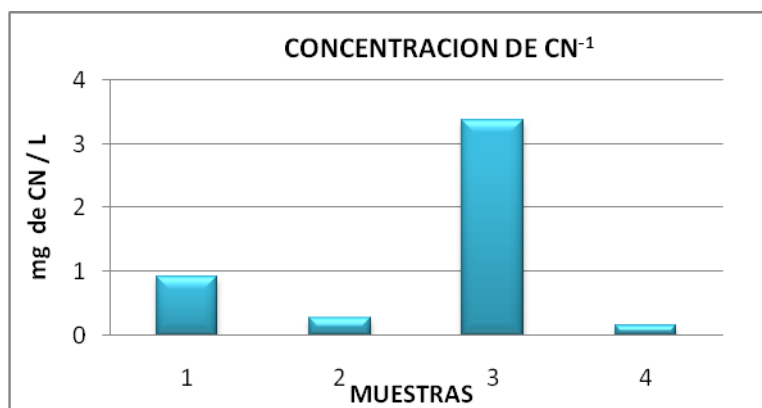


Fig. 2 Concentraciones de CN⁻¹ de cada muestra problema

Según la figura 2, cuatro de las ocho estaciones de muestreo sobre el río Vetas 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 Vetas.

4. CONCLUSIONES

La polarografía es un método rápido y confiable para la determinación de cianuros debido a que éste no presenta las mismas interferencias que presentan otros métodos.

En la optimización del equipo se establecieron como parámetros óptimos: un pH de 10.5 unidades, t. stirr de 600 s y un t.step de 0.80 s. Tanto a pH mayores como menores de 10.5 unidades, los valores registrados son imprecisos e inexactos; entre mayor sean t. stirr mejor es la medición, asegurando una baja concentración de oxígeno disuelto en el medio donde se lleva a cabo el intercambio iónico entre la solución y el electrodo y a un t.step =0.80 s se obtienen buenos resultados ahorrando el gasto de mercurio por medición.

Según el tratamiento estadístico realizado a los resultados obtenidos de la determinación de cianuro mediante polarografía utilizando el equipo METHROM 747 VA Trace Analyze, que contempla el cálculo del error relativo, la desviación estándar relativa (R.S.D) y la incertidumbre de las mediciones, se determina que el método implementado presenta una alta precisión, exactitud, una baja incertidumbre, además de poseer una sensibilidad alta.

Por la alta sensibilidad del equipo es necesario usar una solución estándar de mayor concentración para aquellas muestras que muestren alto contenido de cianuro en la prueba preliminar.

Según el análisis de las muestras problema provenientes del río Vetás, se puede comprobar la presencia de cianuro en las aguas de la quebrada la Baja, en la región de la Plata, en concentraciones que superan el límite permisible establecido en la legislación Colombiana según la Resolución 2115 del Ministerio de protección social del 2007 ($0.005 \text{ mgCN}^{-1}/\text{L}$); por esta razón las aguas de este tramo del río no deben utilizarse en actividades domésticas que impliquen su consumo.

BIBLIOGRAFIA

- ✓ BRAD, ALLEN J., FAULKNES, LARRY C. Electrochemicla Methals, cap 12. Jhon Willey & Sons. 1980 p. 538 – 540
- ✓ CALIFORNIA. Sitio oficial de California en Santander. www.california-santander.gov.co
- ✓ CARREÑO, WOLFF 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
- ✓ 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.
- ✓ CRUZ, OSWALDO. DÍAS, RAUL. FORERO, NELSON. La polarografía en los fenómenos fisicoquímicos como método de análisis electroquímico. Revista Colombiana de Física, vol. 33. No.2. 2001
- ✓ D.R. CANTERFORD. Simultaneous determination of cyanide and sulfide with rapid direct current polarography. Anal. Chem. 47 (1975). 88-92.
- ✓ DEPARTAMENTO DE SALUD Y SERVICIOS HUMANOS DE LOS EE.UU. Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades. Resumen de Salud Pública: Cianuro. Julio. 2006
- ✓ GAVIRIA, ANA C; MEZA S., LUIS A. Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de

Segovia, Antioquia y en la planta de beneficio de la empresa Mineros Nacionales, municipio de Marmato, Caldas. Dyna. Julio, año/vol. 73/ 149. Universidad Nacional de Colombia. Págs. 31-34

- ✓ GONZALES PEREZ, CLAUDIO. Análisis aplicado a la ingeniería química. Tema 9. Métodos Voltamperométricos. Universidad de Salamanca Digital. 2008-9.
- ✓ LOGSDON, MARK J., KAGELSTEIN, KAREN. MUDDER, TERRY. El manejo del cianuro en la extracción del oro. Consejo Internacional de Metales y Medio Ambiente – ICME.
- ✓ MÉTODOS NORMALIZADOS PARA EL ANÁLISIS DE AGUAS POTABLES Y RESIDUALES. Ediciones Díaz de Santos, S.A. 1992. Págs. 4-23 – 4- 50.
- ✓ METHROM. APPLICATION BULLETIN No. 110/2e. Polarographic determination of free cyanide.
- ✓ METRHOM 746 VA TRACE ANALYZER/ 746 STAN MANUAL. Suiza 2009. www.metrhom.ch
- ✓ PERZ DOMÍNGUEZ, JULIO CESAR., HIGUERA COBOS, OSCAR FABIAN. Comportamiento electroquímico del cianuro. Ingeniería y Desarrollo. Universidad del Norte. 24:63 -76. 2008.
- ✓ 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
- ✓ VALCARCEL CASES, M y GÓMEZ HENZ, A. Técnicas analíticas de separación. Edición en español. España: Editorial Reverté, 1988. 162-163p.

ANEXOS

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

Elementos, compuestos químicos y mezclas de compuestos químicos diferentes a los plaguicidas y otras sustancias	Expresados como	Valor máximo aceptable (mg/L)
Antimonio	Sb	0,02
Arsénico	As	0,01
Bario	Ba	0,7
Cadmio	Cd	0,003
Cianuro libre y disociable	CN-	0,05
Cobre	Cu	1,0
Cromo total	Cr	0,05
Mercurio	Hg	0,001
Níquel	Ni	0,02
Plomo	Pb	0,01
Selenio	Se	0,01
Trihalometanos Totales	THMs	0,2
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)	HAP	0,01

Tabla A2. pH y O₂ disuelto, medidos en los puntos de muestreo.

MUESTRA	pH	O₂ mg/L
1	6,32	8
2	6,36	7,8
3	6,49	7,5
4	6,1	7,5

Tabla A3. Parámetros para la determinación de Cianuro.

STIR (Tiempo de agitación)	600 s
Tiempo de purga	300 s
Amplitud del pulso	50 mV
Inicio potencial	0 V
Finaliza potencial	- 500 mV
Velocidad de rotación	2000/min
Volumen de adición estándar	100 ml de KCN de 10 mg/l
Tiempo de barrido	53 s.

Tabla A4. Variación de pH con solución estándar 1

pH	x_i	$\langle x \rangle$	$(\langle x \rangle - x_i)$	$(\langle x \rangle - x_i)^2$	$\Sigma (\langle x \rangle - x_i)^2$	δ_{n-1}	γ	Δx
9,5	144,05	143,63333	-0,4166667	0,17361111	0,39046667	0,44185216	2,53317741	2,53317741
	143,17		0,46333333	0,21467778				
	143,68		-0,0466667	0,00217778				
10	136,13	135,71667	-0,4133333	0,17084444	0,41306667	0,45445939	2,60545573	2,60545573
	135,79		-0,0733333	0,00537778				
	135,23		0,4866667	0,23684444				
10,5	105,62	103,32	-2,3	5,29	7,9998	1,999975	1,98775717	1,98775717
	101,99		1,33	1,7689				
	102,35		0,97	0,9409				
10,55	126,69	123,81667	-2,8733333	8,25604444	12,4898667	2,49898646	2,49274496	2,49274496
	122,61		1,2066667	1,45604444				
	122,15		1,6666667	2,77777778				
10,72	125,13	123,35	-1,78	3,1684	5,0888	1,59511755	1,54029577	1,54029577
	122,05		1,3	1,69				
	122,87		0,48	0,2304				
10,8	71,41	69,526667	-1,8833333	3,54694444	6,05246667	1,73960724	1,68358389	1,68358389
	67,98		1,5466667	2,39217778				
	69,19		0,3366667	0,11334444				

Tabla A5. Variación del tiempo de paso de caída de gota de mercurio con solución estándar 1

t. step	x_i	$\langle x \rangle$	$(\langle x \rangle - x_i)$	$(\langle x \rangle - x_i)^2$	$\Sigma (\langle x \rangle - x_i)^2$	δ_{n-1}	γ	Δx
0,4	23,12	22,7666667	-0,3533333	0,12484444	0,36726667	0,4285246	2,45676932	2,45676932
	22,89		-0,1233333	0,01521111				
	22,29		0,47666667	0,22721111				
0,6	50,98	51,3266667	0,34666667	0,12017778	0,42526667	0,46112182	2,64365206	2,64365206
	51,15		0,17666667	0,03121111				
	51,85		-0,5233333	0,27387778				
0,8	87,92	87,4633333	-0,4566667	0,20854444	0,44286667	0,47056703	2,6978023	2,6978023
	87,49		-0,0266667	0,00071111				
	86,98		0,48333333	0,23361111				

Tabla A6. Variación del tiempo homogeneización de la solución (t. stir) con solución estándar 1.

t. stir	x_i	$\langle x \rangle$	$(\langle x \rangle - x_i)$	$(\langle x \rangle - x_i)^2$	$\Sigma (\langle x \rangle - x_i)^2$	δ_{n-1}	γ	Δx
200	68,85	68,5533333	-0,2966667	0,08801111	0,49326667	0,49662192	2,84717727	2,84717727
	67,98		0,57333333	0,32871111				
	68,83		-0,2766667	0,07654444				
400	46,25	45,8866667	-0,3633333	0,13201111	0,20926667	0,32347076	1,8544864	1,8544864
	45,63		0,25666667	0,06587778				
	45,78		0,10666667	0,01137778				
600	92,78	92,2666667	-0,5133333	0,26351111	0,43446667	0,46608297	2,67209475	2,67209475
	92,15		0,11666667	0,01361111				
	91,87		0,39666667	0,15734444				

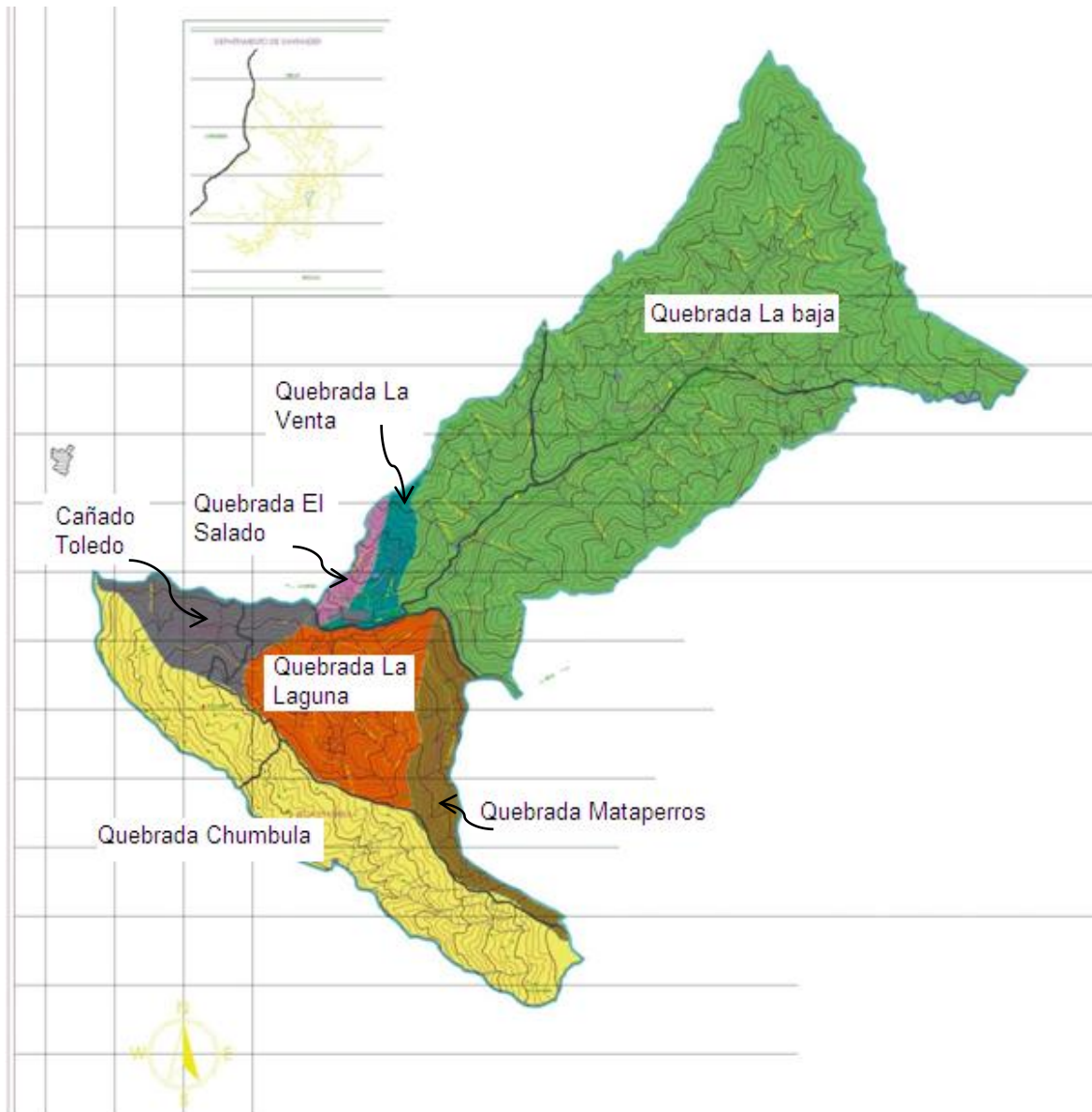
Tabla A7. Muestras problema provenientes del río Vetas.

MUESTRA	x_i	$\langle x \rangle$	$(\langle x \rangle - x_i)$	$(\langle x \rangle - x_i)^2$	$\Sigma (\langle x \rangle - x_i)^2$	δ_{n-1}	γ	Δx
1	0,898	0,915	0,017	0,000289	0,001358	0,02605763	0,14939068	0,14939068
	0,945		-0,03	0,0009				
	0,902		0,013	0,000169				
2	0,278	0,27833333	0,0003333	1,1111E-07	0,00076067	0,01950214	0,11180747	0,11180747
	0,298		-0,0196667	0,00038678				
	0,259		0,0193333	0,00037378				
3	3,479	3,36566667	-0,1133333	0,01284444	0,08406667	0,20502032	1,1753996	1,1753996
	3,129		0,2366667	0,05601111				
	3,489		-0,1233333	0,01521111				
4	0,165	0,16533333	0,0003333	1,1111E-07	8,4667E-05	0,00650641	0,03730181	0,03730181
	0,159		0,0063333	4,0111E-05				
	0,172		-0,0066667	4,4444E-05				

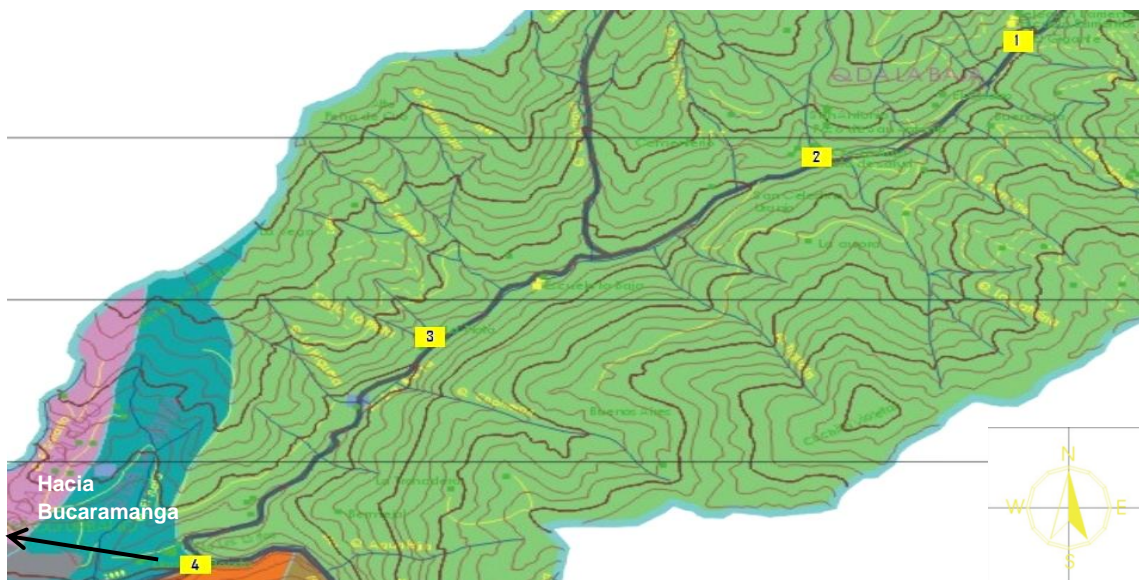
Tabla A8. Valores obtenidos para tres soluciones estándar 2.

SOLUCIÓN ESTÁNDAR 2		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

ANEXO A. MAPA HIDROGRÁFICO MUNICIPIO DE CALIFORNIA.



ANEXO B. SITIOS DONDE FUERON RECOGIDAS LAS MUESTRAS ANALIZADAS



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.

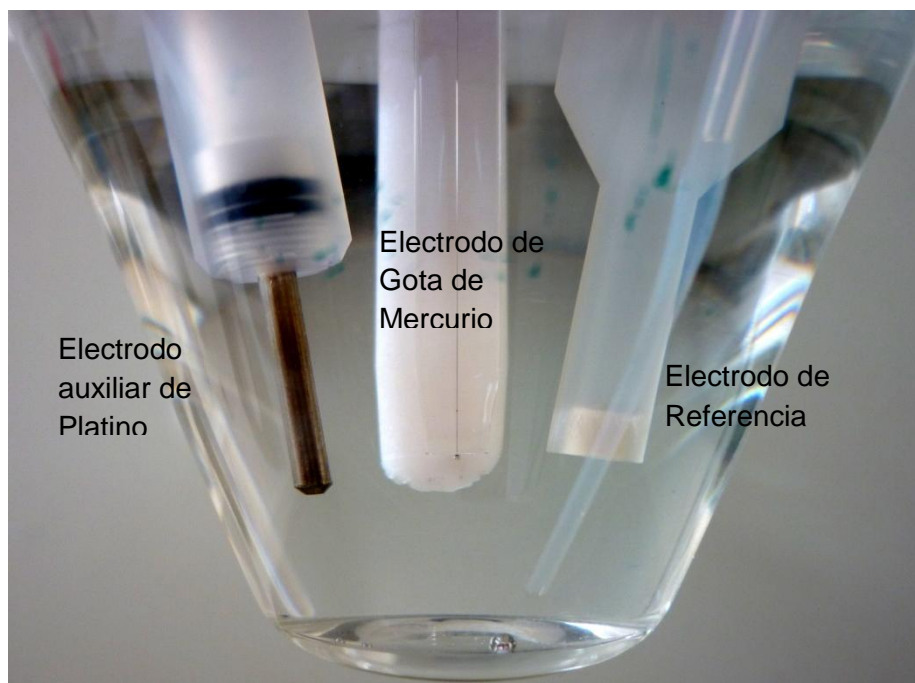
ANEXO C. UNIDAD DE DESTILACION BUCHI K-355



ANEXO D. METHROM 747 VA Trace Analyzer



ANEXO E. GOTA DE MERCURIO



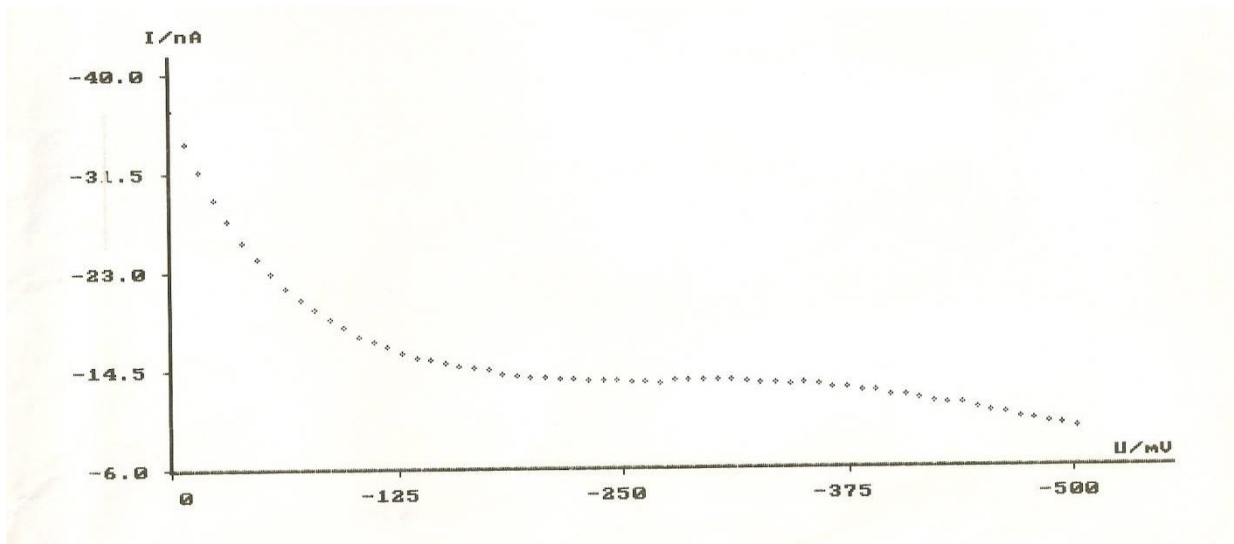
ANEXO F. MEDICIÓN DE pH



ANEXO G. MEDICIÓN DE OXÍGENO DISUELTO



ANEXO H. RESULTADO PRUEBA PRELIMINAR A UNA MUESTRA SIN PRESENCIA DE CN^{-1}



ANEXO I. POLAROGRAMA DE ADICION ESTANDAR

