



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
LA DETERMINACIÓN DE CIANURO TOTAL Y
SOLUBLE EN MATRICES AMBIENTALES**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

ANA KARLA VIZCAINO SIXTO



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz**

VOCAL: **Profesor: Luis Gerardo Martínez Jardines**

SECRETARIO: **Profesor: Marcos Francisco Villanueva
Hernández**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Silvia Citlalli Gama González**

2do SUPLENTE: **Profesor: Águeda Elena Ceniceros Gómez**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA AMBIENTAL, FACULTAD DE
QUÍMICA, UNAM**

ASESOR DEL TEMA:

Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz

SUPERVISOR TÉCNICO:

Norma Ruth López Santiago

SUSTENTANTE:

ANA KARLA VIZCAINO SIXTO

Contenido

Listado de Cuadros	vii
Listado de Figuras	ix
Resumen.....	x
Introducción	xi
I. Marco teórico	1
1. Química del cianuro	1
1.1 Formas químicas de cianuro.....	1
1.2 Reacciones de oxidación del CN-	6
2. Aspectos ambientales	8
2.1 Cianuro en la naturaleza	8
2.2 Fuentes naturales y antropogénicas	9
2.3 Destino de los cianuros en el ambiente	11
3. Cianuro en la minería.....	12
4. Toxicidad del cianuro	15
4.1 Mecanismos de toxicidad	15
4.2 Accidentes, riesgos y medidas de control.....	17
4.3 Riesgos	20
4.4 Legislación y límites permisibles	23
5. Métodos analíticos	28
5.1 Preservación de la muestra.....	29
5.2 Determinación de cianuro total.....	29
5.3 Determinación de cianuro disociable en ácido débil (WAD).....	32
5.4 Determinación de cianuro susceptible a la cloración.....	32
5.5 Determinación de cianuro en suelos.....	33
5.6 Validación de métodos analíticos	34
II. Parte experimental	38
6. Reactivos, disolventes, materiales y equipos.....	38
6.1 Reactivos y disolventes	38

6.2	Materiales utilizados	38
6.3	Equipos empleados	39
6.4	Preparación de disoluciones y matriz de suelo	40
7.	Experimentación	41
7.1	Cuantificación espectrofotocolorimétrica de cianuro	42
7.1.1	Procedimiento.....	43
7.1.2	Método espectrofotocolorimétrico para el análisis de muestras.....	45
7.1.3	Validación del método analítico	45
7.2	Determinación de cianuro total.....	47
7.2.1	Procedimiento general para la determinación de cianuro total en muestras de agua y suelo.....	48
7.2.2	Optimización de la destilación para matriz de suelo	50
7.2.3	Confirmación en matriz.....	51
7.3	Determinación de cianuro soluble	52
7.3.1	Procedimiento general de la determinación de cianuro soluble para muestras de suelo.....	52
7.3.2	Optimización determinación de cianuros solubles en matrices de agua y suelo adicionadas	53
7.3.3	Confirmación en matriz (cianuro soluble)	54
7.4	Determinación de cianuro total y soluble en muestras ambientales de suelo.....	55
III.	Resultados y discusión	58
8.	Método espectrofotocolorimétrico	58
8.1	Intervalo lineal y de trabajo.....	59
8.2	Límite de detección y límite de cuantificación	60
8.3	Precisión y veracidad	61
9.	Optimización de la determinación de cianuro total en matriz de suelo adicionado	63
10.	Optimización de cianuro soluble en matriz de agua y suelo	65

11. Determinación de cianuro total y soluble en muestras ambientales de suelo.....	69
12. Determinación de cianuro total y soluble en muestras adicionadas con cianuro.....	70
IV. Conclusiones.....	71
V. Bibliografía.....	72

Listado de Cuadros

Cuadro 1. Propiedades físicas de algunos compuestos de cianuro	3
Cuadro 2. Constantes de formación de algunos complejos metal -CN ⁻	4
Cuadro 3. Procesos oxidativos más relevantes	7
Cuadro 4. Ventajas y desventajas de los procesos oxidativos más relevantes	8
Cuadro 5. Cianicidas más relevantes	14
Cuadro 6. Límites permisibles para agua potable	23
Cuadro 7. Límites permisibles para cianuro libre en agua dulce	24
Cuadro 8. Límites permisibles para aguas subterráneas	24
Cuadro 9. Límites permisibles para suelos	25
Cuadro 10. Límites máximos permisibles para cianuros NOM-001-ECOL-1996	27
Cuadro 11. Límites máximos permisibles NOM-002-ECOL-1996	28
Cuadro 12. Especies de cianuro disuelto más comunes	28
Cuadro 13. Intervalo de aplicación de las diferentes técnicas de cuantificación	32
Cuadro 14. Interferencias presentes en la determinación de cianuro	36
Cuadro 15. Métodos para determinar Cianuro Total	37
Cuadro 16. Métodos para determinar cianuro libre	37
Cuadro 17. Preparación de curva de calibración	44
Cuadro 18. Condiciones de preparación de la curva de calibración	45
Cuadro 19. Condiciones de preparación para muestras	45
Cuadro 20. Plan de validación	46
Cuadro 21. Interferencias	47
Cuadro 22. Método Büchi vs Método EPA 9010 C	48
Cuadro 23. Condiciones de destilación	49
Cuadro 24. Confirmación en matriz	52
Cuadro 25. Preparación de disoluciones para la determinación de cianuros solubles en suelo	53
Cuadro 26. Confirmación en matriz para cianuros solubles	55

Cuadro 27. Muestras LABQA analizadas	56
Cuadro 28. Estadística de la regresión	59
Cuadro 29. Límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LDC)....	60
Cuadro 30. Repetibilidad	62
Cuadro 31. Precisión intermedia y veracidad	62
Cuadro 32. Precisión intermedia (estadística de los tres días)	62
Cuadro 33. Optimización de CN^- total en matriz de suelo adicionado.....	63
Cuadro 34 Resultados de la confirmación en matriz	64
Cuadro 35. Estadísticos de Cantidad recuperada= f (Cantidad adicionada) de cianuros totales	65
Cuadro 36. Optimización de cianuro soluble en matriz de agua	66
Cuadro 37. Resultados de la cuantificación de cianuros solubles.....	66
Cuadro 38. Confirmación en matriz de cianuro soluble en matriz de agua y suelo	68
Cuadro 39. Estadísticos de Cantidad recuperada= f (Cantidad adicionada) de cianuros solubles	69
Cuadro 40. Resultados obtenidos de la medición de cianuro total y soluble en muestras de suelo	69
Cuadro 41. Resultados de la determinación de cianuro total en muestras de agua y suelo adicionadas	70
Cuadro 42. Resultados de la determinación de cianuro soluble en muestras de agua y suelo adicionadas.....	70

Listado de Figuras

Figura 1. Formas químicas del cianuro en sistemas	2
Figura 2. Diagrama de abundancia relativa del sistema HCN/CN ⁻ en función del pH	4
Figura 3. Clasificación de complejos de cianuro.....	29
Figura 4. Determinación de cianuro en muestras de agua y suelo.....	42
Figura 5. Procedimiento Espectrofotocolorimétrico.....	44
Figura 6. Curva de calibración	45
Figura 7. Determinación espectrofotocolorimétrica en muestras.....	45
Figura 8. Unidad de destilación K-355.....	48
Figura 9. Procedimiento de determinación de cianuro total	50
Figura 10. Procedimiento para la determinación de cianuro total en muestras de suelo.....	51
Figura 11. Determinación de cianuro soluble en muestras de suelo	54
Figura 12. Procedimiento para la determinación de cianuro soluble en muestras de suelo.....	55
Figura 13. Control de calidad	57
Figura 14. Espectro UV-vis. Máximo de absorción en 581 nm del compuesto colorido	58
Figura 15. Curva de calibración para cuantificación de cianuro por espectroscopia UV.....	60
Figura 16. Cantidad recuperada= f (Cantidad adicionada) de la determinación de cianuro total en matriz de agua adicionadas.....	64
Figura 17. Cantidad recuperada= f (Cantidad adicionada) de la determinación de cianuro total en matriz de suelo adicionada.....	65
Figura 18. Cantidad recuperada= f (Cantidad adicionada) de la determinación de cianuro soluble en matriz de agua.....	67
Figura 19. Cantidad recuperada= f (Cantidad adicionada) de la determinación de cianuro soluble en matriz de suelo adicionada	68

Resumen

Los compuestos de cianuro son ampliamente utilizados en la industria, especialmente en la minera, en donde es el reactivo más empleado para recuperar metales preciosos como el oro y la plata. Dadas las diferencias en toxicidad de las especies de cianuro y los diferentes impactos que cada una produce en el ambiente es muy importante contar con métodos analíticos confiables para su cuantificación, así mismo, el análisis químico del cianuro es muy útil para el análisis de rendimiento y eficiencia del proceso de cianuración durante el proceso metalúrgico.

Existen varios métodos para la determinación de las diferentes especies del cianuro dependiendo de su forma química y de la matriz en la que se encuentran. La técnica más empleada para la determinación de cianuro total se basa en una destilación ácida para que los cianuros libres formen HCN (\uparrow), que una vez separado de la matriz se colecta en una disolución de NaOH. La cuantificación de los cianuros de sodio solubles, separados de la matriz original se puede llevar a cabo por volumetría, espectroscopia de ultravioleta visible, o mediante un electrodo selectivo de iones cianuro.

En este trabajo se validaron los métodos analíticos para la determinación de cianuro total y soluble, en las matrices ambientales agua y suelo. Los parámetros de desempeño obtenidos cumplieron con criterios de aceptación establecidos demostrando que las metodologías antes señaladas cumplen con su propósito y que se obtienen resultados confiables. Adicionalmente se puede conocer la concentración de cianuros coordinados por diferencia entre el cianuro total y cianuro soluble presentes en una muestra.

Introducción

En México, la minería es una de las principales actividades económicas, en especial la minería del oro que en los últimos años ha adquirido una gran importancia en diversos estados, el liderazgo lo lleva el estado de Sonora ubicado en el noroeste del país que representa el 24% de la producción nacional (Servicio Geológico Mexicano, 2016).

La cianuración se utiliza para la recuperación de oro y plata, esta es una técnica muy controvertida por la alta toxicidad del cianuro (Moran, 2006). Por estos motivos, y por los accidentes que han ocurrido se ha generado preocupación por los impactos ambientales y riesgos para la salud humana por lo que es muy importante contar con metodologías de análisis y regulaciones sobre el uso, transporte, almacenamiento, operación y almacenaje de las colas que contienen compuestos de cianuro (Australian Government, 2008).

Las especies de cianuros libres (HCN y CN^-) son muy tóxicas, en cambio, la toxicidad de las especies coordinadas dependen de la labilidad del enlace metal-cianuro, ya que si no se libera este último bajo las condiciones del organismo o compartimento natural, no representa peligro. Por lo tanto, es durante el transporte de las sales de cianuro que el riesgo aumenta, así como cuando hay incendios, ya que los compuestos más estables del cianuro y de menor riesgo se descomponen y liberan especies tóxicas.

En los procesos minerales de recuperación del oro y la plata se utilizan soluciones de cianuro muy básicas para evitar su liberación (volatilización) como ácido cianhídrico y también del oxígeno ya que el agua saturada con estos gases ataca al oro con formación de cianuro de oro insoluble, evitando la formación y recuperación de los cianoauratos solubles. Por otra parte, el cianuro libre en el ambiente tiende a descomponerse o combinarse con iones transicionales, especialmente hierro, y su movilidad y toxicidad se reducen drásticamente.

En la literatura existen diversos métodos de análisis para cianuros, dependiendo del tipo de especie química que se quiera estudiar y el modo de cuantificación que sea mejor para cubrir las necesidades. La elección de la técnica analítica depende de varios factores como la concentración de la muestra, la precisión requerida y las interferencias que puedan afectar el análisis (Ghosh et al, 2006), especialmente es importante el control del pH para no generar HCN, que es el compuesto más tóxico con consecuencias letales.

El objetivo de este estudio fue validar metodologías analíticas para la determinación de cianuro total y soluble en matrices ambientales, con las siguientes metas para lograrlo:

- Validar el método por espectrofotocolorimétrico para la determinación de cianuro
- Establecer las condiciones óptimas de preparación de muestra para la determinación de cianuro total de matrices ambientales (suelo y agua).
- Optimizar las condiciones de extracción de cianuro soluble de matrices ambientales (suelo y agua).
- Validar los métodos analíticos propuestos y confirmarlos en matrices las ambientales suelo y agua.
- Aplicar las metodologías optimizadas para cuantificar el cianuro total y cianuro soluble en muestras de agua y suelo.

I. Marco teórico

1. Química del cianuro

Los compuestos de cianuro se caracterizan por contener al grupo ciano el cual está formado por un átomo de carbono unido por un triple enlace a un átomo de nitrógeno ($\text{-C}\equiv\text{N}$). El ion cianuro tiene un enlace sigma, dos enlaces pi y dos orbitales de enlace vacíos. Los dos primeros orbitales en su estructura se llenan con la cantidad máxima de electrones (s y p con dos electrones), mientras que los otros dos orbitales están vacíos, esto hace que sea un ligante muy fuerte para especies aceptoras de electrones (Mudder et al, 2001). El enlace triple $\text{-C}\equiv\text{N}$ es fácilmente hidrolizado por álcalis fuertes, ácido fórmico y amoníaco, una temperatura más alta favorece estas reacciones (Ringbom & Montuenga, 1979; Donato et al, 2007).

Los cianuros son sustancias tóxicas que pueden llegar a ser letales en cantidades considerables si se inhala o se ingiere, para la vida animal son muy peligrosos ya que se unen con metales elementales del organismo como el hierro (República del Perú, s.f.). Son compuestos que están presentes en la naturaleza o son productos de la industria.

1.1 Formas químicas de cianuro

El cianuro se puede presentar en diversas formas físicas en el agua y el suelo, de esto depende su destino ambiental y el transporte así como su toxicidad. En la Figura 1 se describen las formas químicas más comunes de los cianuros que están presentes en agua y suelo.

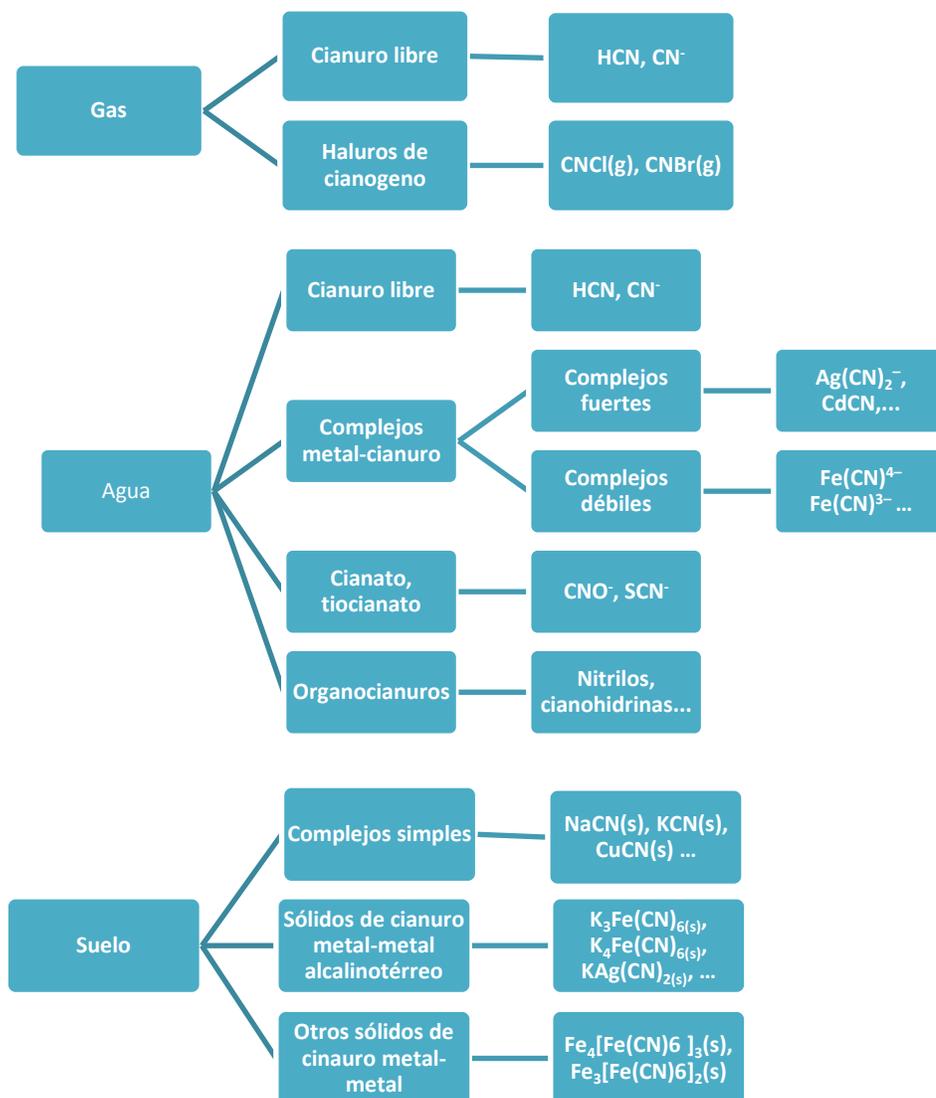


Figura 1. Formas químicas del cianuro en sistemas
(Ghosh et al, 2006)

A. Cianuro libre

El cianuro libre es la forma más tóxica de los compuestos de cianuro. Esta especie se encuentra en equilibrio entre ácido cianhídrico ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}\uparrow$), (también llamado cianuro de hidrógeno) y su forma desprotonada el anión de cianuro CN^- . Muchos metales pueden unirse con el anión de cianuro para formar sales simples o compuestos de coordinación con diferentes

constantes de estabilidad, los cuales pueden ser solubles o insolubles (Ghosh et. al, 2006).

El cianuro de hidrógeno puro es un líquido incoloro, muy venenoso y altamente volátil, que hierve a 26 °C. Es ligeramente ácido (pKa 9.3) y sus sales son conocidas como cianuros, es miscible con agua, y tiene un olor característico a almendras amargas (Facultad de Química, 2013). En el Cuadro 1 se muestran las propiedades físicas de algunos compuestos de cianuro.

Cuadro 1. Propiedades físicas de algunos compuestos de cianuro

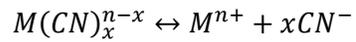
Propiedad	NaCN	KCN	HCN
Aspecto	Polvo blanco	Sólido cristalino	Líquido incoloro
Olor	Débil a almendras amargas	Débil a almendras amargas	Característico a almendras amargas
Peso molecular	49.02 g/mol	65.11 g/mol	27.03 g/mol
Punto de ebullición	1496 °C	1625 °C	-13.24 °C
Punto de fusión	563 °C	634 °C	25.7 °C
Presión de vapor (kPa)	0.1013 (800 °C), 41.8 (1360 °C)	-	6.697 (-29.5 °C), 35.24 (0 °C) y 107.6 (27.2 °C)
Solubilidad	600 g/L en agua a 20 °C	71.6g/100 g de agua a 25 °C	Miscible con agua, etanol y ligeramente con éter

El CN⁻ es fácilmente hidrolizado cuando el pH es menor a 9.3 (pKa a 25 °C, I=0), formando cianuro de hidrógeno, Figura 2, siendo la velocidad de reacción proporcional a la temperatura (Ringbom & Montuenga, 1979; Donato et. al, 2007).

B. Complejos metal-cianuro

Los cianuros metálicos pueden ser representados por la fórmula general $M(CN)_x^{n-x}$, donde M es un metal, x es el número de grupos ciano, el cual depende del número de valencia de M y n la carga del metal. Dependiendo del tipo de metales, algunos complejos de cianuros pueden disolverse en agua formando iones metálicos y de cianuro, como se indica en el siguiente modelo general:

Ecuación 1 Disolución de complejos de cianuro



Donde M es el metal, n la carga del metal, x es el número de CN^- unidos al metal. En disolución los compuestos de coordinación metal-cianuro formado pueden destruirse para formar otro complejo, la sustitución depende de las constantes de formación respectivas, ver Cuadro 2, (Ringbom & Montuenga, 1979). Los iones metálicos en disolución también pueden formar complejos con el cianuro que luego pueden precipitar generalmente como complejos hidróxido insolubles (Donato et. al, 2007).

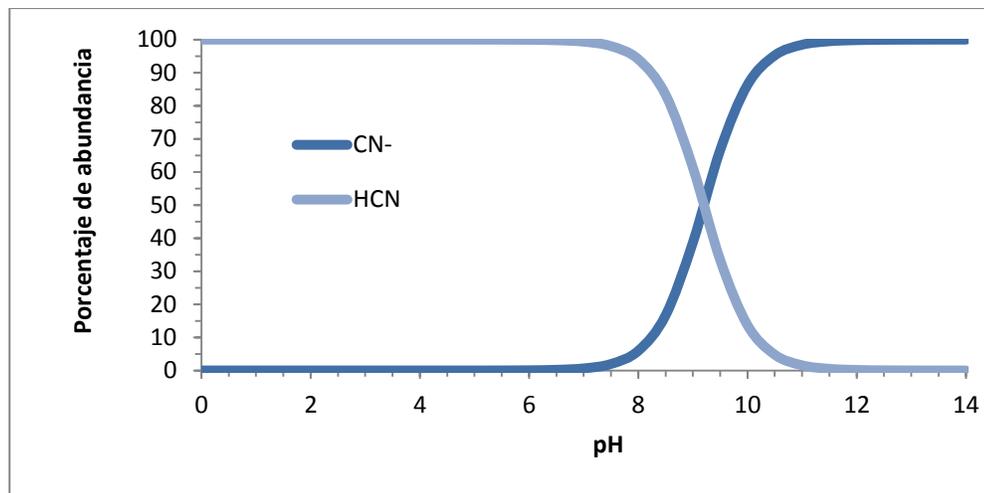


Figura 2. Diagrama de abundancia relativa del sistema HCN/ CN^- en función del pH
(Elaboración propia)

Cuadro 2. Constantes de formación de algunos complejos metal $-CN^-$

Catión	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_6$
H⁺	9.2	-	-	-	
Ag⁺	-	21.1	21.8	20.7	
Au⁺	-	38.3	-	-	
Cd²⁺	5.5	10.6	15.3	18.9	
Cu⁺	-	24.0	28.6	30.3	
Fe²⁺	-	-	-	-	35.4
Fe³⁺					43.6
Hg²⁺	18.0	34.7	38.5	41.5	
Ni²⁺	-	-	-	31.3	
Pb²⁺	-	-	-	10.0	
Tl³⁺	13.21	-	-	-	
Zn²⁺	-	11.07	-	16.7	

Los cianuros pueden clasificarse a groso modo en 3 categorías (Logsdon et al, 2006):

- i. Cianuros solubles**, como por ejemplo: NaCN, KCN, Ca(CN)₂ y **cianuros relativamente insolubles**, como Zn(CN)₂, Cd(CN)₂, Cu(CN)₂. Incluye a los cianuros libres que son los que se encuentran como HCN o CN⁻ que son las especies más tóxicas debido a que están disponibles para reaccionar dentro de los organismos y, por lo tanto, presentan un elevado potencial de inhibición metabólica.
- ii. Cianuros disociables en medio de ácido débil (CN⁻ WAD, weak acid dissociable cyanides)**, que son compuestos de coordinación con metales de transición relativamente lábiles. Incluyen al Cd, Cu, Ag, Hg, Ni y Zn, y se disocian bajo condiciones neutras o ligeramente ácidas a CN⁻ y iones metálicos. La mayoría de los metales que forman este tipo de compuesto de coordinación pertenecen a los grupos 10, 11 y 12. Los aniones de estos complejos son sorbidos en oxi-hidróxidos de Fe, Al, Si, Mn y en arcillas; dependiendo del metal, de los sorbentes y de las condiciones de la solución, lo cual para ciertas especies es un mecanismo de remoción de la solución e inmovilización mientras no cambien drásticamente las condiciones del cuerpo natural. Los complejos débiles son fácilmente oxidados a CNO⁻ por agentes oxidantes fuertes como el cloro o el ozono.
- iii. Cianuros disociables con ácido fuerte o de complejos estables (CN⁻ SAD, strong acid dissociable cyanide)**. Son complejos fuertes con metales como el Fe, Co, Pt, Pd y Au, que son muy estables, por lo que se descoordinan solamente bajo condiciones de acidez extremas; como por ejemplo, el ferricianuro [Fe(CN)₆³⁻] (hexacianoferrato II) y el ferrocianuro [Fe(CN)₆⁴⁻] (hexacianoferrato III). En suelos y acuíferos, en un ambiente predominante oxidante y con un pH mayor a 5, la especie dominante del cianuro son los complejos de Fe formados con los iones de este elemento producidos por la disolución de los óxidos. En el ambiente más

oxidante se forma el ferricianuro y en el relativamente más reductor, el ferrocianuro. No obstante, los sistemas naturales no alcanzan el equilibrio termodinámico, por lo que son los factores cinéticos quienes determinan las especies presentes.

C. Cianatos y tiocianatos

El cianuro libre puede ser oxidado a cianato CN^- , o dependiendo del pH puede ser protonado a HCNO . Los cianatos son sustancias menos tóxicas que el cianuro libre y raramente se encuentran en sistemas acuosos, pueden oxidarse para formar gas nitrógeno y carbonato, siempre que se usen agentes oxidantes fuertes (República del Perú, s.f.). El tiocianato SCN^- se forma por la reacción del cianuro libre con sustancias que contienen azufre, pueden formar complejos con algunos metales (Ghosh et al, 2006). Son compuestos más estables que los cianatos en disolución. La degradación de tiocianato da como productos amoníaco y sulfato. Pueden oxidarse por diversos agentes como cloro u ozono para formar cianato.

D. Compuestos organocianurados

El grupo de los organocianurados están formados por cianuros unidos covalentemente a las cadenas orgánicas. Estos compuestos son producidos industrialmente pues tienen diversos usos, pero también existen en la naturaleza, en lutitas bituminosas, en plantas o como hormona del crecimiento vegetal, o como la vitamina B12 que puede ser sintetizada por microorganismos o en el intestino de animales, la cual es esencial para los humanos ya que es utilizada para el funcionamiento de los nervios y para la síntesis de DNA y RNA (Rajat, Ghosh et al. en Dzombak et al. 2006).

1.2 Reacciones de oxidación del CN^-

Miles de toneladas de compuestos de cianuro son producidos en todo el mundo cada año producto de la industria de la galvanoplastia de metales,

la industria del acero, en la fabricación de pinturas procesos de fotografía y en actividades como la minería del oro (Weathington, 1988), en la manufactura del adiponitrilo (materia prima del nylon) (Midwest Research Institute, 1993) entre otros.

En un residuo el cianuro puede encontrarse en diversas formas y especies, y sus características como la forma en la que se encuentran son las que determinan la tecnología de tratamiento, se debe de considerar (Wong-Chong et al, 2006):

- El tipo de desecho y sus características físicas
- La cantidad de desecho a tratar
- La matriz de residuos
- Otros componentes a recuperar en los residuos
- Calidad de desperdicio tratado
- Costo

En el Cuadro 3 se listan algunos de los procesos oxidativos más relevantes y en el Cuadro 4 se describen sus ventajas y desventajas.

Cuadro 3. Procesos oxidativos más relevantes

Tecnología de oxidación	Tiempo de reacción	Tipos de CN ⁻ que se eliminan	Condiciones de proceso
Cloración Alcalina	15 minutos	Todas las formas de cianuro excepto los complejos estables de hierro y cianuro de cobalto	pH óptimo 10.3
Ozonización		Altamente destructiva de tiocianato y los WAD, pero no es destructiva para los ácidos fuertes disociables	
Peróxido de hidrógeno	De 30 min a 3 hrs	Puede oxidar a los WADS pero tiene poco o ningún efecto para el tiocianato y los SAD	pH 9.5-10.5
SO₂/aire		Cianuro libre y complejos metálicos Los SADS no reaccionan	pH 9
Ácido de caro	1-5 minutos	Los compuestos SADS no reaccionan	

Cuadro 4. Ventajas y desventajas de los procesos oxidativos más relevantes

Proceso	Ventajas	Desventajas
Cloración alcalina	<ul style="list-style-type: none"> • El tiocianato se oxida • El cloro está disponible en varias formas • El cianato y amoníaco se puede eliminar mediante la cloración • Los metales pesados precipitan como hidróxidos 	<ul style="list-style-type: none"> • El costo del proceso puede ser alto • El pH del proceso debe de cuidarse • Se tiene que eliminar el amoníaco y el hierro complejado • El cianuro se destruye, no se recupera
Peróxido de hidrógeno	<ul style="list-style-type: none"> • Los costos \leq en comparación con otros tratamientos de degradación • las formas complejas de hierro se pueden eliminar a través de una combinación de oxidación y precipitación • El proceso no produce grandes cantidades de lodo de desecho • El proceso es eficiente a gran escala 	<ul style="list-style-type: none"> • El consumo de sulfato de cobre y peróxido de hidrogeno pueden ser altos • Se pueden producir altas concentraciones de cianato • El proceso no elimina el amoníaco o el tiocianato • El cianuro no se recupera
Ácido de caro	<ul style="list-style-type: none"> • La cinética de reacción es rápida • Los reactivos estén ampliamente disponibles • Los costos pueden ser más bajos en comparación con otros procesos de tratamiento químico • El proceso es relativamente simple en diseño y operación 	<ul style="list-style-type: none"> • El tratamiento tiene que aplicarse <i>in situ</i> • se produce amoníaco y tiocianato • La reacción puede ser peligrosa • El cianuro no se recupera
Foto-disociación	<ul style="list-style-type: none"> • No se generan productos indeseables como el amoníaco 	<ul style="list-style-type: none"> • El costo de esa tecnología es elevado

2. Aspectos ambientales

Como se ha mencionado anteriormente los compuestos de cianuro son tóxicos para el medio ambiente, sin embargo existen especies como las plantas y hongos y algunos artrópodos que pueden producir compuestos cianogénicos los cuales no son cantidades significativas para el medio ambiente, sin embargo la producción de cianuro por medio de actividades industriales si representa un riesgo para flora y fauna.

2.1 Cianuro en la naturaleza

El cianuro juega un papel fundamental en el desarrollo prebiótico de aminoácidos, péptidos, nucleótidos, lípidos y membranas; y continúa siendo parte de la Tierra y el universo. Se ha demostrado que el cianuro forma microciclos de nutrimentos en el ambiente. Estos microciclos involucran organismos tanto cianógenos (que producen cianuro) como

organismos que asimilan el nitrógeno y el carbono como fuente de crecimiento. En la mayoría de los organismos en los que se encuentra cianuro (animales, plantas, hongos, microbios) se utiliza para disuadir ataques herbívoros o patógenos y para regular procesos bioquímicos específicos como la síntesis del etileno y el metabolismo del nitrilo (Wong-Chong et al, 2006). Los organismos que pueden metabolizar cianuro juegan un rol importante en el tratamiento de residuos que contienen esta especie. Los productos resultantes pueden variar, por ejemplo *Fusarium solani* (fungi) degrada cianuro en CO₂ y NH₃ (Towill et al, 1978).

2.2 Fuentes naturales y antropogénicas

A. Cianuro en plantas

Las plantas son la mayor fuente de producción de cianuro (cianogénesis) en la naturaleza (Castillo Rodriguez et al, 2005). La cianogénesis en plantas se refiere a la liberación enzimática de HCN a partir de glucósidos cianogénicos (Wong-Chong et al, 2006). Las plantas producen más de 300,000 metabolitos diferentes entre ellos los glucósidos cianogénicos que están distribuidos en toda la planta. Se conocen más de 60 glucósidos cianogénicos. Su papel principal en la naturaleza es la defensa debido al sabor amargo y la liberación de cianuro de hidrógeno ante un ataque herbívoro, se ha demostrado que son compuestos de almacenamiento de nitrógeno y azúcares que pueden ser utilizados cuando el metabolismo los requiere (Zagrobely et al, 2008).

La yuca, las almendras, las semillas de limón, papas, habas, bambú, frutas como las cerezas, duraznos, chabacanos, manzanas, pera; y cultivos forrajeros como maíz, linaza y mijo son algunos de los alimentos que producen cianuro, probablemente representan la mayor fuente de exposición de cianuro al hombre y a los animales. Los glucósidos pseudocianogénicos, cianuros orgánicos (nitrilos) son altamente tóxicos, se encuentran principalmente en las cáscaras de las frutas (Eisler R., 1991). El cianuro también se produce en etapas de estrés como la sequía,

las inundaciones, temporada de invierno, exposición al ozono y cuando sufren daño físico.

B. Cianuro en animales

El cianuro es producido y contenido por varios microorganismos. Los microorganismos cianogénicos han sido identificados en diferentes clases de algas, bacterias y fungí. Las cantidades de HCN producidas probablemente no sean significativas para el medio ambiente. En el caso de los hongos (patógeno natural de las plantas), el HCN es excretado por sí mismo o inducido enzimáticamente por la planta huésped, es un mecanismo natural para proporcionar nutrimentos de crecimiento. El papel de la cianogénesis en artrópodos se atribuye como método de defensa o antidepredador. Los mamíferos, incluyendo a los humanos pueden ingerir cantidades subletales de HCN sin efectos adversos, el HCN se desintoxica enzimáticamente a tiocianato y se excreta en la orina. Algunos herbívoros en especial los insectos que se alimentan de plantas cianogénicas han adquirido la capacidad de metabolizar glucósidos cianogénicos y los utilizan para su propia defensa contra los depredadores (Zagrobelny et al, 2008).

C. Cianuro antropogénico

Las fuentes antropogénicas son el resultado de las actividades humanas y se clasifican según su movilidad o distribución espacial (Rico Méndez et al, 2001). Las principales formas de cianuro antropogénico son el ácido cianhídrico, cianuro de sodio y cianuro de potasio (Razanamahandry et al, 2017), así como los complejos de cianuro-hierro (Dzombak et al, 2006).

Entre las fuentes antropogénicas generadoras de cianuro se encuentran los residuos generados en procesos industriales, manufactura de aluminio, pinturas y plásticos; actividades metalurgistas, proceso de gasificación de carbón, refinación de petróleo (Eisler R, 1991), fuentes de ácido cianhídrico como las emisiones vehiculares, el humo del cigarrillo y las emanaciones

en la quema de basura y en los incendios (Quiroga & Olmos, 2009). Dependiendo del origen del cianuro el receptor podrá ser el suelo, las aguas subterráneas o superficiales, como en el caso de los incendios forestales en los que los océanos son los principales receptores (Wong-Chong et al, 2006).

2.3 Destino de los cianuros en el ambiente

El cianuro es introducido a los sistemas naturales por procesos naturales o por actividades industriales, a pesar de que los residuos de cinauro se tratan por reacciones de oxidación no se remueven por completo algunos compuestos (Alesii & Fuller, 1976). La movilidad y/o persistencia de los cianuros depende varios factores (Young et al, 2006), para el agua influye el pH, la solubilidad de los complejos, y la concentración, para los suelos depende de las condiciones del sitio como la porosidad, el contenido de materia orgánica, contenido de arcilla, condiciones atmosféricas como la temperatura, presión y densidad así como la presencia de microorganismos aerobios y anaerobios. Los cianuros tienen una baja movilidad en el suelo cuando el pH es bajo y la cantidad de óxidos de hierro y arcilla es alta (Razanamahandry et al, 2017).

Adsorción

La propiedades del suelo, como pH bajo, y la presencia de óxidos de hierro y aluminio así como material arcilloso con alta capacidad para intercambiar aniones, influyen en la capacidad de adsorber complejos de cianuro en el suelo y aguas subterráneas (Young et al, 2006).

Higging y Dzombak, (en Dzombak, 2006) demostraron la sorción en materia orgánica y desarrollaron una relación entre la concentración de HCN sorbido (C_s), la concentración en la fase acuosa (C_{aq}), utilizando un coeficiente de distribución del carbono orgánico, normalizado $K_{CO} = K_d/f_{co}$

Ecuación 2

$$C_s = K_{CO} C_{aq} f_{co} = (6.5 \text{ L/g}_s) C_{aq} f_{co}$$

Donde C_s se expresa en $\mu\text{g/g}$, C_{aq} en $\mu\text{g/L}$ y f_{CO} es la fracción de carbono orgánico en el adsorbente.

Dzombak y Morel (1990), calcularon las constantes de complejamiento en superficie para la adsorción de CN^- , CNO^- y SCN^- en oxi-hidróxidos de hierro basadas en la correlación de las constantes de acidez y las constantes de acomplejamiento ajustadas a los datos de adsorción de otros iones inorgánicos.

Fotodisociación

Algunos compuestos de cianuro pueden descomponerse mediante la fotodisociación como los complejos de hierro en agua, esta actividad depende del pH, la intensidad de la luz solar, la temperatura, la turbidez y la profundidad del agua (Young et al, 2006).

Volatilización

El HCN es un compuesto volátil en aguas poco profundas y en suelos. Este proceso tiene transformaciones atmosféricas a sustancias químicas menos tóxicas (Logsdon et al, 2001).

3. Cianuro en la minería

El cianuro es un compuesto primordial en la recuperación de metales de gran valor comercial como la plata y el oro. Se ha utilizado la lixiviación de metales por medio de la cianuración desde 1880 (López Aburto, 1987), desde entonces se han realizado mejoras en los procesos de cianuración con el fin de tener un menor impacto ambiental. Existe una gama muy amplia de técnicas para separar el oro: bromo/bromuro/ácido sulfúrico, hipoclorito/cloruro, tiosulfato de amonio/amoniaco/cobre y tiourea/sulfato férrico/ácido sulfúrico. Sin embargo, la cianuración sigue siendo el método de elección debido a su costo, afinidad y estabilidad con metales, experiencia en el proceso, así como por la facilidad de degradación química y biológica. A menos que existan circunstancias que impidan su uso como las restricciones reglamentarias se puede aplicar el uso de otra técnica de

lixiviación a pesar que las alternativas pueden ser igual o incluso más dañinas para el medio ambiente que el cianuro (Australian Government, 2008).

Los principales métodos de lixiviación que conllevan el uso del cianuro son (Universidad Nacional de Jujuy, 2012):

- **Lixiviación por agitación.** Este método se utiliza para metales de alta ley o para disoluciones muy concentradas. La forma de agitación puede ser mecánica o con aire.
- **Lixiviación por agitación a presión.** Este tipo de lixiviación permite la operación a temperaturas más altas a presión atmosférica. Esto incrementa la solubilidad de los reactivos gaseosos, resultando en un incremento en la velocidad de lixiviación.

El cianuro es el principal componente activo de la lixiviación del oro, ya que permite la formación de compuestos de coordinación de oro solubles, bajo un estricto control del O_2 y el pH. Por lo general, se utilizan disoluciones de cianuro de calcio o cianuro de sodio (República del Perú, s.f.), siendo la de sodio más utilizada a nivel industrial. Las sales de cianuro se transportan en forma sólida y es en la mina donde se preparan las soluciones que se utilizan en el proceso. Se usan disoluciones muy diluidas, aproximadamente de 100 a 500 mg/L (Logsdon et al, 2001). La disolución con la que se extraen los metales preciosos comúnmente es reciclada. Para evitar cualquier pérdida de la disolución se debe mantener condiciones óptimas de pH, contenido de cianuro y de oxígeno disuelto (Van Zyl et al, 1988).

La velocidad de lixiviación depende de la cantidad disponible de oxidante (República del Perú, s.f.). El oxidante universalmente utilizado es el oxígeno contenido en el aire atmosférico. En la lixiviación los metales deben estar en contacto con la disolución de cianuro para ser disueltos, con tal de tener mayor superficie de contacto se puede recurrir a una

molienda previa. Las disoluciones alcalinas de cianuros débiles tienen una acción disolvente preferencial en el oro y la plata contenidos en un mineral (Van Zyl et al, 1988).

Para evitar la formación de HCN, el cual tiene efectos tóxicos para el medio ambiente y no tiene efectos de disolución en metales, se utilizan compuestos que aumentan la alcalinidad del proceso como cal (Sarquis & Perucca, 2005), hidróxido de sodio o de potasio. La alcalinidad también ayuda a evitar pérdidas de cianuro y mejorar la eficiencia en los tratamientos de degradación de residuos (Félix, 1990). Los cianicidas son constituyentes del mineral que participan en reacciones secundarias en el proceso de cianuración. Las reacciones de estas especies con los cianuros tienen consecuencias importantes para el ambiente. Los cianicidas más comunes se muestran en el Cuadro 5 (República del Perú, s.f.).

Cuadro 5. Cianicidas más relevantes

Compuesto	Efecto
Sulfuros	<ul style="list-style-type: none"> • Reacciona con el cianuro produciendo tiocianato • Consume el oxígeno que se utiliza para la oxidación
Cobre	<ul style="list-style-type: none"> • El ion cúprico es inestable en presencia de cianuro, por lo tanto parte de este se reducirá y luego precipitará como cobre cuproso • Disminuye el poder lixivante ya que existe una competencia entre el cobre y el metal de interés a extraer por el cianuro disponible
Hierro	<ul style="list-style-type: none"> • Se encuentra en casi todos los minerales que se someten al proceso de lixiviación • Complejos de hierro férrico y/o ferroso son estables, pueden permanecer por largos periodos de tiempo • Son difíciles de eliminar
Zinc (sulfato de zinc)	<ul style="list-style-type: none"> • Se adiciona para precipitar a los metales que se desea extraer • Se puede adicionar cal para que precipite el zinc como zincato

Al terminar un proceso de lixiviación en terreros para la recuperación de metales preciosos es necesario neutralizar el cianuro dentro del sistema.

Los compuestos del cianuro que se encuentran en el mineral agotado y en las disoluciones estériles pueden ser inestables y, por lo tanto, tóxicos. Por lo mismo, pueden causar un impacto potencial a la calidad del agua y a los recursos subterráneos acuíferos. Por ello, es conveniente degradarlos mediante métodos químicos o biológicos.

4. Toxicidad del cianuro

El cianuro es altamente tóxico para los humanos y los mamíferos. La exposición se puede dar por inhalación, ingestión y exposición a la piel.

La toxicidad en humanos depende de la naturaleza de la exposición. El LC_{50} para concentración de HCN gaseoso es de 100 a 300 mg/L, la inhalación de cianuro en este intervalo causa la muerte entre 10 y 60 minutos. La inhalación de 2000 mg/L de HCN causa la muerte en un minuto. El LD_{50} por ingestión es 50-200 mg o 1-3 mg/kg de peso corporal. Por contacto epidérmico el LD_{50} es de 100 mg /kg peso corporal (International Cyanide Management Code for the gold mining Industry, 2002)

4.1 Mecanismos de toxicidad

El gas o líquido de HCN y sales de cianuro alcalinas pueden entrar al cuerpo mediante inhalación, ingestión o adsorción a través de los ojos o la piel. Las sales inhaladas de cianuro se disuelven fácilmente y se adsorben al contacto con las membranas mucosas húmedas.

El HCN en disolución es rápidamente adsorbido por la piel, inhalado a través de los pulmones y de las membranas mucosas. El ion cianuro es rápidamente adsorbido después de la administración oral o parenteral. El cianuro no se acumula en la sangre y los tejidos después de una exposición oral crónica. Una gran parte del cianuro adsorbido en cantidades pequeñas es rápidamente detoxificado por conversión a tiocianato el cual es excretado en la orina en algunos días (Egekeze & Oehme, 1980). Los estudios acerca de los mecanismos de toxicidad del cianuro comenzaron en 1795 con Fontana (Bhattachayra, 2000). La mortalidad depende de la magnitud de la dosis, forma de cianuro y la ruta de envenenamiento. Existen una serie de antídotos disponibles para la intoxicación con cianuro que se han estudiado a través de los años.

Es importante mencionar que la acción del cianuro se refiere al cianuro libre como CN^- ya que el cianuro coordinado fuertemente con los metales como el Fe, es poco tóxico ya que la liberación de cianuro es limitada.

El perfil toxicológico del cianuro (Borowitz et al, 2006) establece que los seres humanos pueden ser adquirir pequeñas cantidades de cianuro del agua potable (aproximadamente $2 \mu\text{g}/\text{día}$) y de alimentos (por ejemplo en semillas $0.1\text{-}3 \mu\text{g}/\text{g}$ y granos de cereal $0.001\text{-}2.45 \mu\text{g}/\text{g}$) en el aire del ambiente (aproximadamente $3.8 \mu\text{g}/\text{día}$), los cigarrillos pueden ser una fuente importante de cianuro, ya que cada uno puede contener entre $10\text{-}400 \mu\text{g}$. La adsorción de cianuro a través de la mucosa gastrointestinal depende del pH de intestino, del pKa, de la solubilidad de los lípidos y del compuesto de cianuro en particular. El ambiente ácido en el estómago favorece la forma no ionizada de cianuro de hidrógeno y facilita la adsorción, es ligeramente soluble en lípidos por lo que permite cruzar rápidamente las membranas mucosas (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2006).

El cianuro cuando entra en contacto al organismo se distribuye rápidamente por la sangre gracias a que es un nucleófilo fuerte puede formar una variedad de aductos en los sistemas biológicos (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2006). Los sitios de acción en los que el cianuro actúa principalmente son (Borowitz et al, 2006):

- **Cerebro.** Las neuronas son severamente afectadas tanto en exposiciones agudas, como crónicas. Las áreas que controlan la actividad del músculo esquelético (ganglios basales, cerebelo) la memoria (hipocampo) y la capacidad cognitiva (corteza) son más sensibles a la acción del cianuro, la exposición subletal aguda del cianuro (20 a $40 \text{ mg}/\text{Kg}$ de HCN durante varias horas) tiene efectos de comportamiento, causando miedo vértigo náuseas/vómito, dolor de cabeza, taquicardia, visión alterada e incapacidad para concentrarse. El cianuro también libera diversos neurotransmisores.

- **Corazón.** El objetivo principal es la enzima citocromo oxidasa, que contiene dos grupos hemo y dos iones cobre; el cianuro tiene especial afinidad al ion hemo. El cianuro inhibe la función oxidativa de la citocromo oxidasa y evita que las células usen oxígeno para la función celular (Nelson, 2006), además el cianuro altera la actividad eléctrica del corazón esto es por la disminución de trifosfato de adenosina (ATP), la falta de ATP deteriora los canales de iones de potasio en las membranas celulares y el flujo de potasio aumenta. También se ha relacionado con efectos de presión arterial baja. Cuando el cianuro bloquea el metabolismo oxidativo en las mitocondrias las células cambian su metabolismo y se produce una mayor utilización de la glucosa (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2006).

4.2 Accidentes, riesgos y medidas de control

A pesar del conocimiento acerca de la toxicidad del cianuro se han producido alrededor del mundo diversos accidentes ambientales significativos principalmente producidos en la industria minera en los cuales se han visto involucrados en su mayoría cuerpos de agua así como afectaciones a poblaciones enteras. A continuación se describen algunos de los más importantes.

- **Kirguistán.** 20 de mayo de 1998 un camión que transportaba cianuro a la mina de Kumtor se cayó de un puente derramando aproximadamente 1800 kg de cianuro de sodio en las aguas superficiales (Moran R. , 1998).
- **Guyana.** 1995. Durante 5 días ocurrió un derrame de cuatro millones de m³ de residuos cargados de cianuro al río Omai, el principal de este país. Se detectó una concentración de 28 ppm, motivo por la cual la mina de oro Omai cerró en 2005 (UNEP, 2010).
- **Rumania.** 30 de enero de 2000. Se produjo un derrame de una presa utilizada para el procesamiento del oro en el río Tisza causada por las fuertes lluvias, de aproximadamente 100 000 toneladas de

cianuro así como cobre y otros metales pesados afectando varios kilómetros de aguas matando a gran parte de la vida acuática. Un accidente ambientalmente desastroso y ruinoso para muchos (Csagoly, 2000).

- **Nueva Guinea.** 21 de marzo de 2000. En la mina de oro Tolukuma debido a las dificultades que existían para llegar a la mina, desde su apertura en 1995, personal y todos los materiales necesarios para su explotación eran transportados en helicópteros. En marzo del 2000 una caja que contenía una tonelada de cianuro de sodio fue accidentalmente tirada a una jungla inhabitada. Más del 98% de NaCN fue rescatado, aproximadamente 20 kg de pellets de NaCN quedaron expuestos y fueron tratados con sulfato ferroso, sin embargo existe la posibilidad que la lluvia solubilizara parte del cianuro y este llegara a arroyos. Finalmente en abril del mismo año terminaron los trabajos de tratamiento ambiental (Noler & Saulep, 2004).
- **Honduras.** En enero 2003 se produjo un derrame supuestamente accidental de aproximadamente 1200 L de disolución de cianuro de sodio sobre el río Lara afectando seriamente la vida acuática y a los habitantes de las comunidades localizados a los alrededores de la mina Minerales del Occidente (Observatorio Latinoamericano de Conflictos Ambientales, 2002).

En México se han ocurrido diversos accidentes que involucran disoluciones de cianuro de sodio utilizado en actividades mineras, la mayoría de ellos se han ocurrido en el estado de Sonora, debido a que es el líder en producción minera a nivel nacional, produce el 24% de oro del país ocupando el segundo lugar después del Estado de Zacatecas (Secretaría de Economía del Estado de Sonora, 2015). A continuación se enlistan los derrames más significativos que han afectado el medio ambiente en nuestro país.

- **Altar, Sonora.** Abril 2016. Minera Santa Rita, S. de R.L de C.V. Se produjo una ruptura de soldadura de un tubo de conducción de cianuro de sodio provocando un derrame de 10 m³ en el cual no se reportó afectación a cuerpos de agua pero si a un terreno natural de aproximadamente 600 m². Se neutralizo lo derramado con disolución de hipoclorito de sodio (Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, 2016).
- **Magdalena de Kino, Sonora.** Diciembre 2015. Minera Columbia de México. Se presenta un derrame de disolución cianurada debido a la presencia de una fisura en un tubo de que transporta dicha disolución a los patios de lixiviación. El derrame fue de 8 a 12 m³, de solución 120 mg/L. Se detectó afectación a terrenos naturales en aproximadamente 1150 m², sin observar daños a flora, fauna ni cuerpos de agua. Se aplicó disolución clorada para reducir los efectos de cianuro y se recolectaron 140 m³ de suelo que fueron depositados en patios de lixiviación de la empresa (Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, 2015).
- **Caborca, Sonora.** Enero 2015. Minera Penmont S. de R.L. de C.V. Se reporta el derrame de aproximadamente 82 m³ de disolución cianurada agotada. El derrame fue controlado y se construyó un bordo de contención, 64 m³ fueron reebombados a los patios de lixiviación y el resto de disolución fue absorbida por el material utilizado para la construcción del bordo dispuesto posteriormente a los patios de lixiviación. No se reportó afectación en el medio ambiente (Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, 2015).
- **Ojo Caliente, Zacatecas.** junio 2013. Mina Real de Ángeles, Unidad El Coronel S.A. de C. V. Se registró un derrame de disolución cianurada debido a la ruptura de un ducto producido por la presión en un tubo de 24 pulgadas. Se vertieron aproximadamente 70 m³ de disolución tóxica afectando a más de mil metros cuadrados de suelo natural donde se vio afectada la vegetación existente en la zona (Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, 2013).

- **Carretera Federal No. 16 Hermosillo-Yécora, Sonora.** Agosto 2013. Mina Mulatos. Se atendió la emergencia tras la volcadura de una pipa que transportaba entre 2500 y 3000 L de disolución de cianuro de sodio. La volcadura se produjo debido a un exceso de velocidad, tras el percance hubo una persona fallecida y 5 personas intoxicadas. La PROFEPA indica que la sustancia tóxica escurrió aproximadamente 400 m hasta llegar al margen del río Yaqui sin incorporarse a la corriente del mismo. Sin embargo, se vieron afectados 50 m² de suelo, viéndose afectada la flora y fauna silvestre (Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, 2013).
- **El Oro, Durango.** Agosto 2014. Mina Proyecto Magisterial. Se derramaron 2000 m³ de solución cianurada debido a las fuertes lluvias. El cianuro se incorporó al río La Cruz afectando en su trayectoria 400 m² de suelo natural (Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, 2014).

4.3 Riesgos

Los riesgos son definidos como la posibilidad que exista un accidente, pérdida o daño. Anticipar un riesgo es un manera de evaluar la frecuencia con la que puede ocurrir un accidente y cuál podría ser la gravedad de este (República del Perú, s.f.). Es de gran importancia evaluar los riesgos ambientales que existen al trabajar con cianuro (Australian Government, 2008):

- La exposición de cianuro en relación a la fabricación, transporte, manipulación y almacenamiento.
- Los efectos que podría causar al ambiente a través de las liberaciones de cianuro en las superficies terrestres y acuáticas.

Las exposiciones a cianuros se pueden clasificar en (Lanno & Menzie, 2006):

- Exposiciones cortas situaciones donde la vida silvestre podría ingerir agua u otras sustancias con alto contenido de cianuro.

- Exposiciones crónicas (a largo plazo). Los riesgos dependen de la magnitud y la duración de las exposiciones.

Los cianuros en agua y suelo pueden poseer diferentes riesgos para los receptores ecológicos, dependiendo de la especie química y la concentración a la que sean expuestos. Los receptores que tienen más probabilidades de estar más expuestos a formas tóxicas de cianuro son aquellos que están en contacto íntimo con los medios ambientales afectados (Lanno & Menzie, 2006). El destino medio ambiental del cianuro puede implicar el movimiento entre estos medios, por ejemplo, si agua contaminada se usa para riego, el suelo y las cosechas se verán de igual manera contaminados (Barber & Vaughan, 1997).

Las aguas residuales utilizadas para la extracción de metales a menudo se almacenan en estanques pueden representar riesgos significativos para la vida silvestre (Barber & Vaughan, 1997), así como la descarga de residuos de cianuro en ríos donde las concentraciones exceden de 5 a 7 $\mu\text{g/L}$, donde se ve afectada principalmente la población de peces en aguas superficiales, a lo largo de algunos kilómetros (Fiksel et al, 1981).

A. Riesgos para humanos

De acuerdo a los procedimientos de recuperación de cianuro en la minería la población no debería de estar en riesgo por las descargas de cianuro en el medio ambiente ya que los niveles de exposición de cianuro para estos casos deberían de estar por debajo del umbral del efecto agudo. Puede existir un bajo riesgo de intoxicación por la ingestión de alimentos con altas concentraciones de cianuros de origen natural. La inhalación de humo principalmente de cigarrillos puede dar como resultado altas dosis de cianuro pero durante el periodo de tiempo de desintoxicación del cuerpo se produce una protección adecuada. El escenario crítico de intoxicación con cianuro es tras la ingestión o inhalación accidental de una dosis única y grande en un periodo corto de tiempo. El intervalo de dosis letales por

medio de inhalación o de ingestión es muy superior a los niveles típicos de exposición ambiental (Fiksel et al, 1981).

B. Riesgo para flora y fauna

En los ambientes terrestres la exposición de flora y fauna a fuentes antropogénicas de cianuro ocurre principalmente a través del contacto con los suelos. Por ejemplo, los invertebrados que viven dentro del este compartimento natural. Los vertebrados tienen un bajo riesgo a intoxicarse a través de la ingestión accidental de suelos contaminados o por el consumo de agua. Los casos de mayor riesgo se relacionan con la ingestión de agua contaminada con descargas de residuos que no fueron correctamente tratados, y para las plantas el estar expuestas a absorber vía radicular cianuros solubles presentes en la fase acuosa del suelo (Fiksel et al, 1981). La exposición de especies del cianuro inorgánicas a través de la cadena alimentaria no se considera significativa para los animales de la vida silvestre, ya que no se bioacumulan (Eisler R., 1991). En los sistemas acuáticos existe un riesgo mayor a la intoxicación de cianuro. El riesgo para los organismos acuáticos se relaciona con descargas de efluentes ricos en cianuro, en concentraciones mayores a 10 µg/L (Fiksel et al, 1981). Sin embargo, como ya se ha comentado, la vida media de los cianuros en las aguas superficiales es relativamente corta, debido a reacciones fotolíticas, de coordinación, oxidación, etc. No obstante, en los momentos de los derrames de sales cianuros como productos o residuos, se producen la muerte de muchos peces, aunque también como ya se comentó, éstas disminuyen rápidamente por los mecanismos de atenuación natural y las rápidas emigraciones de los peces a zonas no contaminadas.

La liberación de disoluciones concentradas de NaCN para la captura de peces de alto valor o para consumo humano presenta un riesgo de intoxicación en consumir este tipo de especies, y tiene consecuencias de destrucción de arrecifes corales ya que el NaCN al contacto con el agua produce HCN. Las especies que logran sobrevivir a estas actividades

metabolizan el cianuro y lo excretan a través de la orina (Barber & Vaughan, 1997). Algunos organismos acuáticos pueden producir compuestos tóxicos de cianuro (organismos cianogénicos), sin embargo estos procesos no tienen impactos ambientales significativos (Eisler, 1991).

4.4 Legislación y límites permisibles

La legislación indica que los residuos de lixiviación generados a partir de la extracción de oro y otros metales deben de cumplir las condiciones de máxima seguridad con el fin de garantizar la protección de la población, actividades económicas o sociales y en general, el equilibrio ecológico.

El cianuro es un químico comúnmente utilizado en todos los países industrializados y por lo tanto es un contaminante regulado.

Agua

Las concentraciones máximas aceptables de cianuro libre en el agua potable que se ha establecido por la Organización Mundial de la Salud y por algunos otros países se enumeran en el Cuadro 6 (National Drinking Water Clearinghouse). Posteriormente se presentan los valores permisibles en México.

Cuadro 6. Límites permisibles para agua potable

Cianuro	mg/L
Estados Unidos (EPA)	0.2
Australia	0.08
Canadá	0.2
Reino Unido	0.05
Alemania	0.05
Unión Europea	0.05
Organización Mundial de la Salud	0.07

Muy pocos países han establecido límites permisibles en relación al cianuro en cuerpos de agua superficial y profunda. En el Cuadro 7 se enumeran los criterios de cianuro libre en agua dulce en algunos países, los criterios varían de 5 a 250 µg/L, sin diferenciar la exposición aguda o crónica. Este

amplio intervalo de valores aporta evidencia de que hay poco conocimiento de los efectos del cianuro en diferentes especies naturales, o que en algunos casos se consideran más mecanismos de atenuación que otros.

Cuadro 7. Límites permisibles para cianuro libre en agua dulce

Cianuro ($\mu\text{g/L}$)		
Australia ^[1]		5
Canadá ^[2]		30
Francia ^[3]	valor del contaminante en suelo	25
	valores de impacto fijo	Uso sensible (consumo humano, uso doméstico)
		Uso no sensible (uso industrial, trabajos para la construcción)
		50
		250

[1] Australian Guideline on the Investigation Levels for Soil and Groundwater (National Environment Protection Council, 1999), [2] Selected International Quality Guidelines for Cyanide in Surface Freshwater (Protection of Aquatic Life) (Nakles, Dzombak, Ghosh, Wong-Chong, & Theis, 2006), [3] The French approach to contaminated-land management (Darmendrail, 2001)

En el Cuadro 8 se listan los límites permisibles para aguas subterráneas que han sido establecidos por distintos países para las diferentes formas de cianuro. Incluyen cianuro total y cianuro libre; y solamente en los países bajos norman la concentración de cianuros coordinados.

Cuadro 8. Límites permisibles para aguas subterráneas

País	Cianuro total mg/L	Cianuro libre mg/L	Cianuros coordinados mg/L
Australia	NA	5	NA
Austria	30	NA	NA
Dinamarca	50	NA	NA
Francia	NA	50	NA
Alemania	50	10	NA
Países Bajos	NA	5	10

NA: No aplica

Suelo

En muchos países industrializados se han establecido criterios de calidad del suelo. Entre los contaminantes considerados se encuentra el cianuro en sus diferentes formas que como se comentó presentan diferentes toxicidades y diferente grado de movilidad en el suelo. Esta es la razón de que el intervalo de valores sea muy amplio. Algunos países le dan

prioridad al control de cianuro libre, mientras otros limitan las concentraciones totales o coordinadas, Cuadro 9 (Nakles et al, 2006).

Sedimentos

El cianuro libre se biodegrada fácilmente en los sedimentos, por lo que no se bioacumulan y en consecuencia no se han emitido a nivel nacional e internacional, normas o criterios internacionales para su control en esta matriz (Nakles et al, 2006).

Cuadro 9. Límites permisibles para suelos

País	Especificación	Cianuro total mg/kg	Cianuro libre mg/kg	Cianuro complejo mg/kg
Australia	Uso doméstico	NA	250	500
	Uso doméstico (con poco acceso al suelo)	NA	1000	2000
	Parques, espacios recreativos	NA	500	1000
	Uso comercial/industrial	NA	1250	2500
Austria		25	NA	NA
Canadá	Uso agrícola	NA	0.9	NA
	Uso doméstico	NA	0.9	NA
	Uso industrial/comercial	NA	8.0	NA
Dinamarca		500	10	
Francia		NA	25	
Alemania	Uso doméstico/parques	50	NA	NA
	Industria	100	NA	NA
Países bajos		NA	5	10

NA: No aplica

Programas voluntarios de la industria

Existe un programa voluntario de la industria para compañías mineras de oro llamado "Código Internacional para el Manejo del Cianuro para la Fabricación, el Transporte y el Uso del Cianuro en la Producción de Oro", el código proporciona una guía para el manejo de cianuro en la minería mundial. Para el desarrollo de este código participaron organizaciones mundiales como las Naciones Unidas, gobiernos, grupos de defensa del medio ambiente, compañías mineras de oro, asociaciones industriales, el instituto del Oro y varios consultores técnicos expertos. Este código fue el primero en poner en práctica voluntaria el buen manejo del cianuro, la

protección de la salud humana y la reducción de impactos ambientales (Australian Government, 2008).

Los principales puntos que se establecen son los siguientes (Instituto Internacional para el Manejo del Cianuro, 2014):

- Producción: manufacturación responsable de cianuro
- Transporte: proteger al medio ambiente durante el transporte de cianuro
- Manipulación y almacenamiento: proteger a los trabajadores durante la manipulación y el almacenamiento del cianuro.
- Operaciones: manejar adecuadamente las disoluciones de los procesos
- Desmantelamiento: implementar de planes de desmantelamiento de las instalaciones de cianuro.
- Seguridad de los trabajadores: proteger la salud de los trabajadores y su seguridad de la exposición por cianuro.
- Respuesta ante emergencias: diseño de estrategias y capacidades de respuesta ante emergencias.
- Capacitación: capacitar al personal para el buen manejo de cianuro.
- Diálogo: participar en tareas de divulgación y consultas públicas.

En México hay normas que regulan el manejo y destino de los residuos de cianuro, provenientes de diferentes actividades antropogénicas, principalmente la minería, en algunos casos incluyen los límites permisibles de cianuro.

- Norma Mexicana NMX-AA-058-SCF12001, Análisis de aguas, determinación de cianuros totales en aguas naturales, potables, residuales, y residuales tratadas. Esta norma establece dos métodos de análisis para la determinación de cianuros en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas. Los métodos que se describen es el método potenciométrico y el método espectrofotocolorimétrico.

- NORMA Oficial Mexicana NOM-155-SEMARNAT-2007, Que establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata. En esta norma se describen los requisitos de protección ambiental para las actividades de lixiviación de minerales de oro y plata en México. Así como la caracterización de los minerales a partir de muestras de mineral lixiviado, gastado y del sitio, así como los requisitos de protección ambiental para las etapas de preparación del sitio, construcción, operación, cierre y monitoreo de los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata. **Cuadro 10. Límites máximos permisibles para cianuros NOM-001-ECOL-1996**

Parámetro	Cianuro	mg/L	
Ríos	Uso en riego agrícola	PM	1
		PD	3
	Uso público urbano	PM	1
		PD	2
	Protección de vida acuática	PM	1
		PD	2
Embalses naturales y artificiales	Uso en riego agrícola	PM	2
		PD	3
	Uso público urbano	PM	1
		PD	2
Aguas costeras	Explotación pesquera, navegación y otros usos	PM	1
		PD	2
	Recreación	PM	2
		PD	3
	Estuarios	PM	1
		PD	2
Suelo	Uso en riego agrícola	PM	2
		PD	3
	Humedales naturales	PM	1
		PD	2

PD: promedio diario Es el valor en un día PM: promedio mensual, es el promedio ponderado en función del caudal de los valores en un periodo de un mes.

- Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Con el objeto de proteger su calidad y posibilitar sus usos. El cianuro se considera en esta norma como aquel que en concentraciones por encima de determinados límites, pueden producir efectos negativos a la salud humana, flora o fauna. En el Cuadro 10 se muestra los máximos permisibles para

cianuros NOM-001-ECOL-1996. **Cuadro 11. Límites máximos permisibles NOM-002-ECOL-1996**

Parámetro mg/L	Promedio diario	Promedio mensual	Instantáneo
Cianuro total	1	1.5	2

- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano establece el límite permisible de calidad y tratamientos de la concentración de CN^- en agua potable en 0.07 mg/L.

5. Métodos analíticos

La elección de una técnica de análisis depende de varios factores: el tipo de cianuro que se quiere analizar, la concentración del cianuro, la precisión requerida, la matriz y principalmente las presencia de sustancias que puedan interferir con el método de análisis.

Las mediciones de cianuro pueden ser realizadas manualmente o por técnicas automáticas. A continuación se describen los principales métodos: cianuro total, cianuro susceptible y cianuro disociable en ácidos débiles. El Cuadro 12 presenta las formas más comunes en que se puede encontrar al cianuro disuelto en las matrices ambientales de interés.

La medición más común para suelos y agua es por medio de la determinación de cianuro total mediante una destilación seguida de la cuantificación de la concentración de cianuro por medio de técnicas espectrofotocolorimétricas, volumétricas o electroquímicas.

Cuadro 12. Especies de cianuro disuelto más comunes

Especie disuelta	Clasificación de especie disuelta
CN^- (pH>9.2), HCN (pH<9.2)	Cianuro libre
$\text{Cu}(\text{CN})_2^{-4}$, $\text{Zn}(\text{CN})_2^{-4}$, $\text{Ag}(\text{CN})^{-2}$, $\text{Ni}(\text{CN})_2^{-4}$	Disociables en ácido débil
$\text{Fe}(\text{CN})_3^{-6}$, $\text{Fe}(\text{CN})_4^{-6}$, $\text{Co}(\text{CN})_3^{-6}$	Disociable en ácidos fuertes

5.1 Preservación de la muestra

Las muestras de agua de cianuro se conservan en un pH de 12 con la adición de NaOH para evitar pérdida por volatilización de HCN durante el almacenamiento y para evitar la precipitación de complejos metal-cianuro. Se mantienen en refrigeración (4°C) para limitar la biodegradación del cianuro libre. En caso que la muestra contenga sólidos las muestras se deben de filtrar después de la preservación con NaOH. Se deben de eliminar las interferencias que puedan afectar la medición de cianuro, algunas se indican en el Cuadro 14 (Ghosh et al, 2006).

Las muestras de suelo de pueden ser recolectadas con base en lo descrito en la norma NMX-AA-132-SCFI-2016, Muestreo de Suelos para la Identificación y la Cuantificación de Metales y Metaloides, y Manejo de la Muestra.

5.2 Determinación de cianuro total

El cianuro total se refiere a la suma de todos los compuestos que contienen cianuro en una muestra, se incluye al cianuro libre y complejos de cianuro, Figura 3, para disociar estos cianuros se requieren condiciones acidas para liberar cianuro libre.

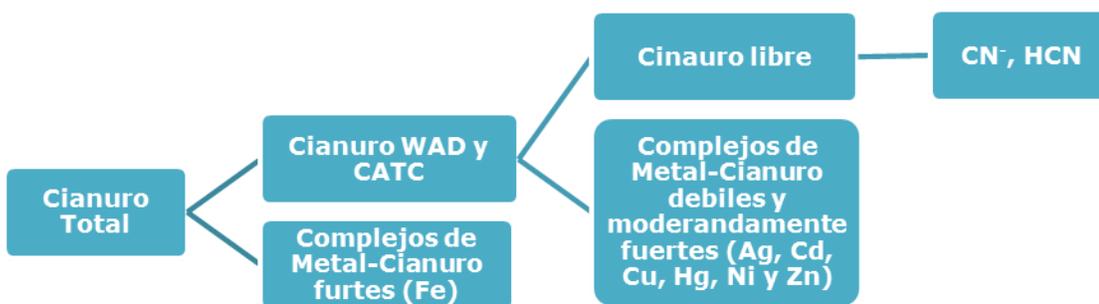


Figura 3. Clasificación de complejos de cianuro

Los cianuros susceptibles a la cloración, CATC (por sus siglas en inglés Cyanide Amenable to Chlorination) se refieren a los complejos de cianuro que se oxidan y se disocian cuando se exponen a cloro bajo condiciones

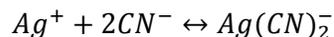
alcalinas. Son compuestos de cianuro libre y complejos WAD (cianuros dissociables en ácido débil; WAD por sus siglas en inglés, weak acid dissociable cyanides (OI Analytical, 2009).

El método de determinación de cianuro total, comúnmente, involucra una destilación manual de la muestra a 125°C bajo condiciones fuertemente ácidas (pH<2), para liberar los cianuros ligados a los metales en los complejos fuertes y débiles, formando HCN. Posteriormente el destilado (HCN) se detecta en una disolución alcalina y convierte el HCN a cianuros de sodio que son muy solubles y se encuentran en formas de iones Na^+ y CN^- en la disolución. La cuantificación del cianuro en la disolución de se realiza por vía espectrofotocolorimétrica, volumetría o por electrodo selectivo de cianuro. Los organocianuros y algunos complejos metal-cianuro extremadamente fuertes como el cianuro de cobalto no se descomponen completamente bajo las condiciones de la destilación. Para llevar a cabo la determinación del cianuro total las técnicas más usuales son la espectrofotocolorimetría, la volumetría y la potenciometría directa con electrodo selectivo.

Método volumétrico

El ion cianuro presente en la disolución alcalina después de la destilación se valora con una solución patrón de nitrato de plata el cual reacciona con el ion cianuro en solución alcalina para formar el complejo soluble cianuro de plata $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (Ghosh et al, 2006).

Ecuación 3



Cuando se agota el cianuro, el exceso de plata precipita como AgCN o reacciona con el indicador que generalmente es yoduro de potasio (KI) para formar AgI . La concentración de cianuro en disolución de adsorción se calcula a partir de la normalidad del valorante y el volumen del titulador para alcanzar el punto final en ausencia de un indicador y en presencia de

metales el método cuantifica cianuro libre, cianuro de zinc y cianuro de cobre (Nava Alonso, Elorza Rodríguez, Uribe Salas, & Pérez Garibay, 2007)

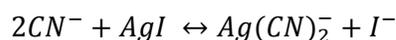
Método espectrofotocolorimétrico

En el método espectrofotocolorimétrico el ion cianuro de la disolución de adsorción alcalina después de la destilación, se convierte en CNCl por reacción con cloramina-T a $\text{pH} < 8$. Después de la formación de CNCl se agrega ácido piridín-barbitúrico a la disolución, que convierte el CNCl en un complejo azul-rojizo. El complejo coloreado exhibe un máximo de absorción estable en aproximadamente 580 nm. La concentración de cianuro en la disolución de recolección se determina espectrofotométricamente por comparación con una curva de calibración estándar en un intervalo de concentraciones de 0.02 y 0.2 mg/L. Debido a su sensibilidad de detección e intervalo de calibración, el procedimiento espectrofotocolorimétrico es la técnica analítica de cuantificación de cianuro preferida para la mayoría de los métodos de análisis de cianuro (Ghosh R. S., Dzombak, Drop, & Zheng, 2006).

Electrodo selectivo de ion cianuro

Esta técnica tiene la ventaja de medir disoluciones claras como coloridas. El ion cianuro de la disolución de recolección alcalina después de la destilación se determina potenciométricamente usando un electrodo selectivo de iones CN^- y un medidor asociado. El electrodo selectivo a cianuro tiene una membrana de sulfuro de plata y yoduro de plata que reacciona con el cianuro de la solución y libera una cantidad proporcional de ion yoduro:

Ecuación 4



El yoduro liberado es detectado por el cianuro por el electrodo. El electrodo detecta todo el cianuro libre y los complejos de cianuro que poseen una constante de estabilidad menor que la del cianuro de plata (cianuros de

zinc y de plata) (Nava et al, 2007). La concentración de ion cianuro en la disolución de recolección se determina por comparación con una gráfica de calibración estándar de concentración logarítmica de cianuro frente a potencial (mV). Este método es menos sensible en términos de detección que el método espectrofotocolorimétrico y está sujeto a numerosas interferencias. Por esta razón es la técnica menos empleada (Ghosh et al, 2006). En el Cuadro 13 se presentan los intervalos en que cada técnica de cuantificación de cianuro puede aplicarse.

Cuadro 13. Intervalo de aplicación de las diferentes técnicas de cuantificación

Técnica	Intervalo de aplicación
Volumetría	0.1-10 mg/L
Espectrofotocolorimetría	0.02-0.2 mg/L
Electrodo Selectivo de Cianuro	0.05-10 mg/L

5.3 Determinación de cianuro disociable en ácido débil (WAD)

Para este tipo de especies se aplica una destilación de la muestra bajo condiciones fuertemente ácidas. Este método no recupera los CN^- de los complejos fuertes de metal-cianuro. Otra forma de determinar los cianuros WAD (también detecta cianuro libre y complejos de cianuro-mercurio), mediante la adición de los reactivos de intercambio de ligandos para desplazar los iones de cianuro de los complejos de metal y cianuro de estabilidad media y débil. La cuantificación para este método es por amperometría, se adiciona HCl para convertir el ion cianuro en HCN, que se difunde a través de una membrana en una trampa alcalina donde se reconvierte a CN^- , esta trampa se analiza amperométricamente utilizando un electrodo de trabajo de plata, un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y un contraelectrodo de platino (Ghosh et al, 2006).

5.4 Determinación de cianuro susceptible a la cloración

La técnica fisicoquímica para el tratamiento de residuos industriales de compuesto de cianuro es la cloración alcalina. Los cianuros de hierro no se oxidan por cloración porque no se disocian por completo, por eso es

importante diferenciar entre el cianuro total y el cianuro susceptible a la cloración. Este método es aplicable a especies que tras la cloración los complejos de cianuro se disocian y se destruye el cianuro libre liberado. En general todos los compuestos de coordinación de diversos metales con cianuros (complejos de Cu, Ni, Zn, Ag, y Cd) son susceptibles de cloración así como el cianuro libre. Para el análisis, es necesario destilar dos muestras una que ha sido clorada para destruir todo el cianuro susceptible presente y la otra sin clorar. Se analiza el cianuro total en ambas muestras, la diferencia de concentraciones será la correspondiente a los cianuros susceptibles a cloración.

5.5 Determinación de cianuro en suelos

El análisis del contenido de cianuro de los sólidos implica la disolución acuosa de las especies de interés de cianuro usando una disolución ácida, neutra o alcalina, seguido de la separación de los sólidos residuales y finalmente el análisis de los extractos acuosos. La selección del método de extracción depende de la forma del cianuro y la manera con la que se asocia al sólido. Para la determinación de cianuro insoluble se puede llevar a cabo una destilación en condiciones ácidas, como se describe en apartado 7.2.

Para el determinar el cianuro soluble en matrices solidas se utiliza agua desionizada, a pH neutro, la mezcla se agita durante una, el cianuro presente en la fase acuosa se puede determinar por titulación, electrodo selectivo de CN^- o por espectrofotocolorimetría.

La extracción de cianuro de sólidos con disoluciones de pH, ácido o base, neutra debe depender de la forma de cianuro en la fase sólida, ya que la solubilidad del sólido depende del pH (Dzombak et al, 2006).

Algunas interferencias ocurren durante el proceso de muestreo, preservación y almacenamiento y se aplican en cierta medida a todos los métodos de cianuro, Cuadro 14.

Los métodos para la determinación de cianuro se diseñaron para las diferentes formas de cianuros. En los Cuadros 15 y 16 se presenta un resumen de los métodos.

5.6 Validación de métodos analíticos

Un método analítico es la descripción de la secuencia de actividades, recursos, materiales y parámetros que se deben cumplir, para llevar a cabo el análisis de un componente específico (analito) de una muestra (Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos, 2002).

La validación de un método es el proceso de definir una necesidad analítica y confirmar que el método en cuestión tiene capacidades de desempeño consistentes y que el método es adecuado para su propósito, con las que requiere la aplicación. Esta implica la necesidad de evaluar las capacidades de desempeño del método. Para que un resultado analítico concuerde con el propósito requerido, debe ser lo suficientemente confiable para que cualquier decisión basada en éste pueda tomarse con confianza. Así el desempeño del método debe validarse y debe estimarse la incertidumbre del resultado a un nivel de confianza dado.

Un método debe validarse cuando sea necesario verificar que sus parámetros de desempeño son adecuados para el uso en un problema analítico específico por ejemplo (Eurachem, 2014):

- Un nuevo método desarrollado para un problema específico
- Un método ya establecido revisado para incorporar mejoras o extenderlo a un nuevo problema
- Cuando el control de calidad indica que un método ya establecido está cambiando con el tiempo
- Un método establecido usado en un laboratorio diferente o con diferentes analistas o con diferente instrumentación
- Para demostrar la equivalencia entre dos métodos

Las características de desempeño evaluadas habitualmente durante la validación del método se describen a continuación (Eurachem, 2014):

- **Selectividad.** Es el grado en el que un método puede ser utilizado para determinar analitos particulares en mezclas o matrices sin interferencias de otros componentes de comportamiento similar.
- **Sensibilidad analítica.** Es la variación de la respuesta del instrumento que corresponde a una variación de la magnitud media.
- **Intervalo de trabajo.** Es en el cual el método proporciona resultados con una incertidumbre aceptable, el extremo inferior del intervalo de trabajo está definido por el límite de cuantificación, el extremo superior está definido por las concentraciones a las cuales se observan anomalías significativas en la sensibilidad analítica.
- **Límite de detección.** Es la concentración mínima del analito en una muestra, que puede ser detectada por un método a un nivel de confianza especificado.
- **Límite de cuantificación.** Es el nivel más bajo en el cual el desempeño es aceptable para una aplicación típica.
- **Exactitud.** Expresa la proximidad de un único resultado a un valor de referencia.
- **Veracidad.** Proximidad de la medida de un número infinito de resultados a un valor de referencia.
- **Sesgo.** Comparación entre la media de los resultados del método con un valor de referencia.
- **Precisión:** Medida de cuan cerca están los resultados entre sí, se presentan como Repetibilidad y reproducibilidad.
- **Repetibilidad.** Medida de la variabilidad en los resultados utilizando una medición, se lleva a cabo por un solo analista utilizando el mismo equipo en un corto plazo de tiempo.
- **Reproducibilidad.** Medida de la variabilidad en los resultados entre laboratorios.

Cuadro 14. Interferencias presentes en la determinación de cianuro

Análisis	Interferencia	Proceso/ técnica de medición	Descripción de la interferencia
Muestreo, preservación y almacenamiento	Cloro residual, peróxido u otros oxidantes	N/A	Reaccionan con el cianuro en disolución disminuyendo rápidamente la concentración de cianuro. Los oxidantes pueden coexistir con el cianuro.
	Cloraminas	N/A	Reaccionan con las muestras a pH>10 aumentando la concentración de cianuro
	Sulfuro	N/A	Reacciona con el cianuro para formar tiocianato el cual disminuye la concentración de cianuro. Esta reacción es especialmente rápida si hay sulfuros metálicos, como sulfuro de plomo están presentes
	Azufre nativo (azufre coloidal)	N/A	Reacciona con el cianuro para formar tiocianato el cual disminuye la concentración de cianuro. La reacción es muy rápida con azufre coloidal
	Sulfito	N/A	Reacciona con complejos de cianuro fuerte a pH>10 disminuyendo la concentración de cianuro. La reacción es casi inmediata a pH>12
	Luz (<350 nm)	N/A	Reacciona con complejos fuertes metal-cianuro liberando cianuro libre
	Ácido ascórbico	N/A	Reacciona con el cianuro disminuyendo la concentración de cianuro. El tiempo de retención de la muestra cuando se agrega ácido ascórbico es < 48 horas. En algunas muestras el ácido ascórbico puede reaccionar con amoníaco u otras fuentes de nitrógeno y aumentar la concentración de cianuro
	Formaldehido	N/A	Reacciona con el cianuro disminuyendo la concentración. En algunas muestras, el formaldehido reacciona con amoníaco u otras fuentes de nitrógeno y aumenta la concentración de cianuro
Procesamiento de la muestra	Oxidantes	Destilación	Reacciona con el cianuro disminuyendo la concentración
	Sulfuro	Destilación	Destilado absorbido en una solución reacciona con el CN formando tiocianato
	Sulfito (o dióxido de azufre)	Destilación	Reacciona con el cianuro disminuyendo la concentración. se destila en la solución absorbente y reacciona con cianuro disminuyendo su concentración
	Tiosulfato y otras especies de azufre oxidado (excepto sulfato)	Destilación	Se descompone para formar azufre y dióxido de azufre nativos. Reacciona con cianuro disminuyendo su concentración. el dióxido de azufre se destila en una disolución adsorbente y reacciona con el cianuro disminuyendo su concentración
	Tiocianato	Cianuro susceptible a la cloración	Reacciona con el cloro durante la cloración alcalina y genera cianuro. Causa resultados negativos
		Destilación	Descompone al dióxido de azufre y reacciona con el cianuro disminuyendo su concentración. el dióxido de azufre se destila en la solución de absorción
		Irradiación UV	Puede reaccionar a <280 nm para formar cianuro
	Tiocianato + nitrato o nitrito	Destilación	Se descompone para formar cianuro
	Residuos orgánicos + nitrato o nitrito	Destilación	Se descompone para formar cianuro
Carbonato	Destilación	Exceso de espuma y posible liberación violeta de dióxido de carbono	
Medición	Sulfuro	titulación	Se detecta como cianuro
		Electrodo selectivo	se detecta como cianuro
		Espectrofotocolorimetría	Se detecta como cianuro (en >10mg S/L)
		GD-amperometría	Se detecta como cianuro (en >50mg S/L)
	Tiocianato	Espectrofotocolorimetría	Se detecta como cianuro
	Ácidos grasos	Valoración	Enmascaramiento en el punto final
Dióxido de azufre	Espectrofotocolorimetría	Aumenta la demanda de cloramina-T dando como resultado un sesgo negativo. El aumento de la demanda no se notara en métodos automatizados	

Referencias (OI Analytical, 2009)

Cuadro 15. Métodos para determinar Cianuro Total

Metodología	EPA ¹	ASTM ²	SM ³	Otro
Destilación + espectrofotocolorimetría	335.4	D2036-98 A, -06A	4500- CN C +4500-CN- E	USGS I-3300-85 Kelada-01 ⁴
Destilación + electrodo selectivo			4500-CN- C	
Micro destilación, Inyección de flujo, Colorimetría				QuikChem 10-204-00-1-X

- 1 EPA: United States Environmental Protection Agency**
- 2 ASTM: American Society for Testing and Materials** (ASTM, 2018)
- 3 SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** (American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999)
- 4 EPA: United States Environmental Protection Agency. Kelada 01: Kelada automated test methods for total cyanide, acid dissociable cyanide and thiocyanate** (EPA, 2001)

Cuadro 16. Métodos para determinar cianuro libre

Metodología	EPA	ASTM	SM	Otro
Cianuros susceptibles de cloración + Espectrometría		D2036-98 A, -06 A + D2036-98 B, -06 B	4500-CN- G + 4500-CN- C + 4500-CN- E	
Electrodo selectivo de cianuros			4500-CN- F	
Espectrofotometría				Kelada-01
Amperometría		D6888-04		
Cromatografía de gases en el espacio de cabeza/Espectrometría de masas				ME355.01

II. Parte experimental

En esta sección se describen los métodos utilizados para la determinación de cianuros y la validación de los métodos.

6. Reactivos, disolventes, materiales y equipos

6.1 Reactivos y disolventes

Ácido sulfámico ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$), Meyer, pureza del 99.3%

NaOH (NaOH), J. T. Baker, pureza del 97%

Cloramina-T hidratada ($\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$), Aldrich, pureza del 95%

Cloruro de magnesio hexahidratado ($\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), J. T. Baker, pureza del 99%

Ácido barbitúrico ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$), Aldrich, pureza del 95%

Acetato de sodio trihidratado ($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), J. T. Baker, pureza del 99%

Cianuro de potasio (KCN), J. T. Baker, pureza del 98.7%

Piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), reactivos Monterrey, pureza del 99%

Ácido acético glacial (CH_3COOH), J. T. Baker, pureza del 99%

Ácido clorhídrico (HCl), J T. Baker, pureza del 37%

Ácido sulfúrico (H_2SO_4), Meyer, pureza del 98%

Agua desionizada nanopura con resistividad de 17 $\text{m}\Omega\text{ cm}$ (tipo I)

Agua destilada

6.2 Materiales utilizados

Micropipetas Pippet-Lite XLS de capacidad variable (20-200, 100-1000, 500-5000 μL)

Matraces volumétricos (10, 25, 50, 100, 250 y 500 mL)

Matraces Erlenmeyer de 250 mL

Vasos de precipitados (25, 50, 100, 200 y 600 mL)

Matraces de bola (125, 250 y 500 mL)

Espátula de acero inoxidable

Naves para pesar

Tubos de muestra para Unidad de Destilación K-355, Marca Büchi (300 y 500 mL)

Pinzas para tubos de la Unidad de Destilación K-355, Marca Büchi

Celdas de cuarzo para Espectrofotómetro Cary UV, de 10 mm, Varian

Pipetas volumétricas (5, 10, 20 y 25 mL)

Pera de succión

Frascos de plástico (30, 70, 120, 500 y 1000 mL)

6.3 Equipos empleados

Agitador orbital Heidolph Unimax 20109

Parrilla de agitación magnética marca Thermo Scientific

Balanza analítica Sartorius modelo 1416MP8

Unidad de destilación K-355 Büchi

Espectrofotómetro UV-VIS CARY 3E, Varian

Refrigerador General Electric

Sistema de agua Nanopure Barnsted modelo D4741

Potenciómetro Accumet. Marca Fisher Scientific modelo 10

Electrodo de vidrio

6.4 Preparación de disoluciones y matriz de suelo

Todas las disoluciones se prepararon con agua tipo I.

Disoluciones de NaOH (NaOH). En concentración 0.04 M. Se preparó disolviendo 0.8 g de NaOH en 500 mL de agua. En concentración 1.25 M se preparó disolviendo 25 g de NaOH en 500 mL de agua.

Disolución de cloramina-T. Se disolvieron 0.5 g de cloramina-T en 50 mL, esta disolución se preparó semanalmente y se conservó en refrigeración.

Disolución de ácido sulfámico. Se disolvieron 20 g del reactivo en 500 mL de agua.

Disolución de ácido-piridín barbitúrico. Se pesaron 15 g de ácido barbitúrico, se colocaron en un matraz volumétrico de 250 mL, para lavar las paredes del matraz se utilizaron 5 mL de agua desionizada, posteriormente se adicionaron 75 mL de piridina, se mezcló y se adicionaron 15 mL de ácido clorhídrico concentrado, se mezcló perfectamente y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se llevó al aforo (250 mL) con agua desionizada y se mezcló hasta que el ácido barbitúrico se disolvió. Esta disolución se conservó en refrigeración en un frasco color ámbar.

Disolución de cloruro de magnesio. Se pesaron 51 g del reactivo cloruro de magnesio hexahidratado y se llevaron a 100 mL con agua desionizada en un matraz volumétrico.

Disolución amortiguadora de acetato de sodio. Se pesaron 102.5 g de acetato de sodio y se disolvieron en 250 mL de agua desionizada. Se adicionó poco a poco ácido acético glacial midiendo el pH con el electrodo de vidrio y con el potenciómetro hasta obtener un pH de 4.5.

Disolución concentrada de ácido sulfúrico. Se preparó una disolución (9:10) con agua desionizada.

Las disoluciones de cianuro se prepararon con base en la aplicación Destillation Unit K-355 Cyanide determination (Büchi, 2006).

Disolución madre de cianuro 1000 mg/L. Se pesaron 0.4 g de NaOH y 0.6275 g de cianuro de potasio, se disolvieron en 250 mL de agua.

Disolución estándar de cianuro 100 mg/L. Se tomaron 2.5 mL de la disolución madre y se llevaron a 250 mL con la disolución de NaOH 0.04 M.

Disolución de trabajo de cianuro 10 mg/L. Se tomaron 10 mL de la disolución estándar de cianuro y llevaron a un volumen de 100 mL con la disolución de NaOH 0.04 M. Esta disolución se preparó cada día que se utilizó.

Matriz de suelo. Se utilizó una muestra de suelo proveniente de Baja California Sur, previamente homogenizada y molida de acuerdo a la norma NMX-AA-132-SCFI-2016.

7. Experimentación

La determinación de cianuro en muestras de agua y suelo depende de la forma química en que se encuentre: como cianuro total o cianuro soluble (o libre). La cuantificación de cualquiera de las dos formas de cianuro en este trabajo se determina por el método espectrofotocolorimétrico.

Para el análisis de cianuro total se somete la muestra a una destilación en medio ácido, el cianuro recuperado, en forma de ácido cianhídrico (HCN), es colectado en una disolución de NaOH.

Para el análisis de cianuro soluble la muestra se pone en agitación con agua destilada (lixiviación).

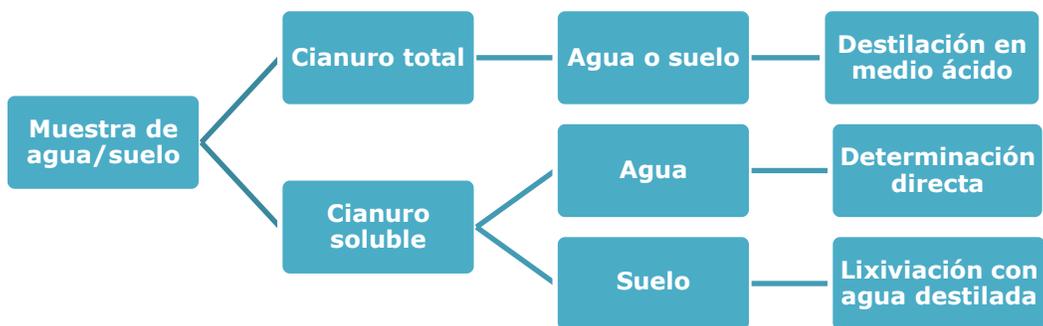


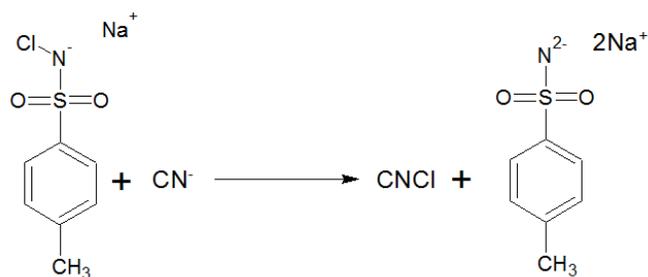
Figura 4. Determinación de cianuro en muestras de agua y suelo

7.1 Cuantificación espectrofotométrica de cianuro

La determinación espectrofotométrica se realiza para cuantificar los iones cianuro y aplica tanto las muestras de agua como de suelo una vez que se realizó la extracción (destilación o lixiviación). El método es aplicable en un intervalo de concentración de cianuro de 0.02 a 0.2 mg/L (EPA, 2014).

Los iones cianuro son convertidos a cloruro de cianógeno (CNCl) por reacción con cloramina-T a un pH menor de 8 evitando que se lleve a cabo la hidrólisis de cianuros.

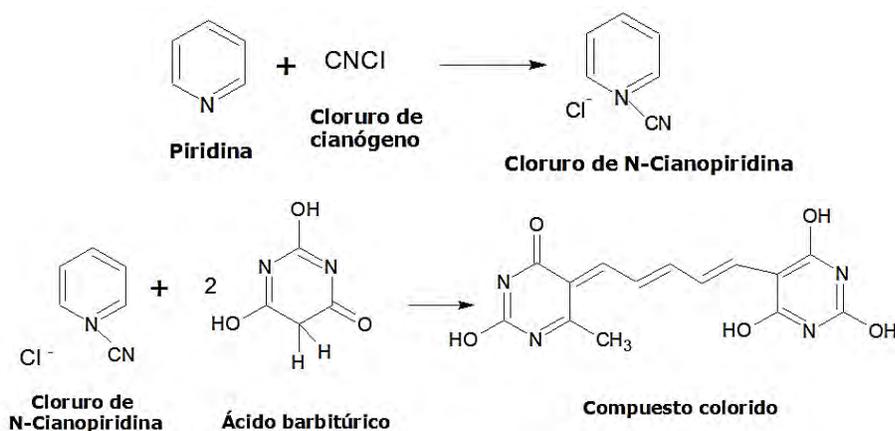
Ecuación 5. Formación de cloruro de cianógeno



Después de que la reacción se completa, el desarrollo de color se obtiene al adicionar ácido piridín-barbitúrico.

Ecuación 6. Reacción de la formación del complejo colorido

Modificada de (Jumat Salimon, 2012)



El máximo de absorbanza del compuesto colorido se encuentra de 575 a 582 nm como lo indica el documento Standard methods for the examination of water and wastewater: 4500-CN⁻ (American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999). Experimentalmente se observa en 581 nm.

7.1.1 Procedimiento

El procedimiento que indica la Norma mexicana NMX-AA-058-SCFI-2001 (Secretaría de Economía, 2001) para el método espectrofotocolorimétrico fue el utilizado para la cuantificación de cianuros. En la Figura 5 se describe dicha metodología.



Figura 5. Procedimiento Espectrofotocolorimétrico

La curva de calibración consta de 7 niveles de concentración que van de 0.02 a 0.2 mg/L. Se preparó una disolución de 1 mg/L a partir de la disolución de trabajo de cianuros.

En matraces volumétricos de 10 mL se adicionaron las alícuotas de cianuro y NaOH como se indica en la Cuadro 17.

Cuadro 17. Preparación de curva de calibración

Concentración mg/L	Alícuota de cianuros 1mg/L	Alícuota de NaOH 0.04 M	Alícuota de agua
0.02	200 µL	7800 µL	2000 µL
0.05	500 µL	7500 µL	2000 µL
0.08	800 µL	7200 µL	2000 µL
0.11	1100 µL	6900 µL	2000 µL
0.14	1400 µL	6600 µL	2000 µL
0.17	1700 µL	6300 µL	2000 µL
0.20	2000 µL	6000 µL	2000 µL

Las condiciones de trabajo para el desarrollo del complejo de la curva de calibración se indican en el Cuadro 18, y se ilustran en la Figura 6.

Cuadro 18. Condiciones de preparación de la curva de calibración

Reactivo/disolución	Cantidad
Disolución amortiguadora de acetato de sodio	200 µL
Disolución de cloramina-T	400 µL
Disolución de ácido piridín-barbitúrico	1000 µL



Figura 6. Curva de calibración

7.1.2 Método espectrofotométrico para el análisis de muestras

Para el análisis de las muestras procedentes de la extracción (destilación o lixiviación) en un matraz de 50 mL se adicionaron 40 mL de muestra y se siguió lo descrito en NMX-AA-058-SCFI-2001. Las condiciones de trabajo se indican en el Cuadro 19.

Cuadro 19. Condiciones de preparación para muestras

Disolución/reactivos	Cantidad
Disolución amortiguadora de acetato de sodio	1000 µL
Disolución de cloramina-T	2000 µL
Disolución de ácido piridín-barbitúrico	5000 µL



Figura 7. Determinación espectrofotométrica en muestras

7.1.3 Validación del método analítico

Para validar el método de determinación de CN^- descrito en el apartado anterior, se estudiaron los siguientes parámetros de desempeño:

linealidad, sensibilidad analítica, límite de detección (LDD), límite de cuantificación (LDC), precisión (repetibilidad y precisión intermedia) y veracidad (como recobro). El plan de validación así como los criterios de aceptación se definieron de acuerdo a lo recomendado en la Guía de validación de métodos analíticos (Colegio Nacional de Químicos Farmaceuticos Biólogos, 2002) y la Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos (Magnusson & Örnemark, 2016) y se indican en el Cuadro 20.

Cuadro 20. Plan de validación

Parámetro	Analizar	Obtener	Criterio de aceptación
Intervalo lineal y de trabajo	Una curva de calibración de 7 niveles de concentración en un intervalo de 0.02 a 0.2 mg/L. Por triplicado.	Coefficiente de determinación (r^2)	$r^2 \geq 0.98$
Sensibilidad	Se midió un blanco de agua y un blanco de reactivos.	Pendiente (m) Ordenada al origen (b)	$m \geq 0$
Límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LDC)	6 muestras independientes de la concentración más baja de la curva de calibración.	$LDD = \frac{3s}{m}$ $LDC = \frac{6s}{m}$ Donde s es la desviación y m la pendiente	LDC debe ser menor a la concentración más baja del intervalo lineal y el LDD más bajo que el LDC
Repetibilidad	6 preparaciones independientes de una disolución en concentración a la mitad de intervalo de concentraciones definido. Las determinaciones se realizan bajo las mismas condiciones de trabajo.	$DER = \frac{s}{ \bar{x} } \cdot 100\%$ Donde \bar{x} es la media	$DER \leq 3\%$
Precisión intermedia	6 preparaciones independientes de una disolución de concentración a mitad del intervalo de trabajo. Se realiza el análisis en 3 días diferentes a las mismas condiciones de trabajo.	$DER = \frac{s}{ \bar{x} } \cdot 100\%$	$DER \leq 3\%$
Veracidad	6 preparaciones independientes de una disolución estándar en concentración a la mitad de intervalo de concentraciones definido.	$R(\%) = \frac{\bar{x}}{x_{ref}} \times 100$ Donde x_{ref} es un valor de referencia	Criterio de aceptación: R% de 97-103% $DER \leq 3\%$

7.2 Determinación de cianuro total

Se basa en la descomposición de casi todos los cianuros mediante una destilación en medio ácido utilizando un catalizador de magnesio ($MgCl_2$). El cianuro se recupera en forma de ácido cianhídrico y se captura en una disolución de NaOH, la concentración del cianuro contenido en esta disolución se determina por espectrofotocolorimetría (EPA, 2004).

Las interferencias que pueden afectar el análisis espectrofotocolorimétrico son eliminadas por la destilación, salvo algunas indicadas en el Cuadro 21.

Cuadro 21. Interferencias

Interferencia	Muestras	Eliminación
Sulfuros	Que contienen ácido sulfhídrico, sulfuros metálicos u otro compuesto que pueda producirlo antes de la destilación	Nitrato de bismuto
Nitratos y/o nitritos	Durante la destilación, los nitratos y nitritos formarán ácido nitroso, el cual reaccionará con algunos compuestos orgánicos para formar óxidos.	Ácido sulfámico

El método 9010 C “Total and amenable cyanide: distillation” para la determinación de cianuro total (EPA, 2004) indica colocar la muestra que contiene cianuro en el matraz de ebullición del equipo de destilación y añadir agua, si se sospecha que las interferencias podrían afectar el análisis espectrofotocolorimétrico adicionar los reactivos mencionados en el Cuadro 21 para eliminarlos. Adicionar ácido sulfúrico y el catalizador de cloruro de magnesio. En el tubo de adsorción adicionar la disolución de NaOH. Llevar a reflujo durante al menos 1 hora. La muestra que contiene al ácido cianhídrico (destilado) se lleva a análisis espectrofotocolorimétrico.

En el desarrollo de este trabajo se utilizó un equipo de destilación automática “Unidad de destilación K-355, marca Büchi”, el cual reduce el tiempo de destilación, disminuye los volúmenes de trabajo a comparación del método tradicional, lo cual ayuda para reducir la cantidad de residuos generados en el proceso en comparación con la destilación clásica, este método permite mayor seguridad en el manejo del equipo.

El procedimiento experimental se desarrolló a partir de lo descrito en la aplicación Destillation Unit K-355 Cyanide determination (Büchi, 2006), que es una modificación de los métodos EPA 9010 C y 9014, Figura 8.



Figura 8. Unidad de destilación K-355

Las diferencias de la aplicación Destillation Unit K-355 Cyanide determination con el método EPA 9010 (EPA, 2004) se describen en el Cuadro 22.

Cuadro 22. Método Büchi vs Método EPA 9010 C

Características	Destilación	
	Método Büchi	Método EPA 9010 C
Tipo de destilación	Por arrastre de vapor	Reflujo
Tiempo de destilación	3.5 min	60 min
Cantidad de muestra	100 mL	500 mL
Ácido sulfúrico 18 N adicionado	10 mL	50 mL
Disolución de MgCl ₂ adicionada	4 mL	20 mL
Disolución de NaOH 1.25 M adicionada al matraz receptor	10 mL	50 mL

7.2.1 Procedimiento general para la determinación de cianuro total en muestras de agua y suelo

El método de la aplicación Destillation Unit K-355 Cyanide determination se describe a continuación:

- Colocar la muestra en el tubo de destilación (agua o suelo)

- Adicionar la disolución de cloruro de magnesio (catalizador)
- Para eliminar las interferencias adicionar ácido sulfámico
- Con el sistema automatizado de acción de ácido, agregar 10 mL de H_2SO_4 .
- En el matraz receptor adicionar NaOH (para evitar la formación de HCN)
- Llevar a cabo la destilación a un tiempo de 3.5 min y con un porcentaje de vapor del 90%
- Se recuperan aproximadamente 87 mL de destilado
- Se lleva al aforo con agua desionizada
- Se hace la determinación de CN^- por el método espectrofotocolorimétrico según lo descrito en el apartado 7.1.

Para la determinación de cianuro total en matriz de agua y suelo se siguió lo descrito en la aplicación, sin embargo en el caso del suelo se realizó la optimización de la cantidad de matriz, las condiciones de destilación se describen en el Cuadro 23 y se ilustran en la Figura 9.

Cuadro 23. Condiciones de destilación

Condiciones de trabajo	Agua	Suelo
Cantidad de muestra	100 mL	100, 250 o 500 mg de suelo + 100 mL de agua
Catalizador ($MgCl_2$)	4 mL	4 mL
Ácido sulfámico	10 mL	10 mL
Ácido sulfúrico	10 mL	10 mL
NaOH en el matraz receptor	10 mL	10 mL
Condiciones de destilación	3.5 min, 90% vapor	3.5 min, 90% vapor

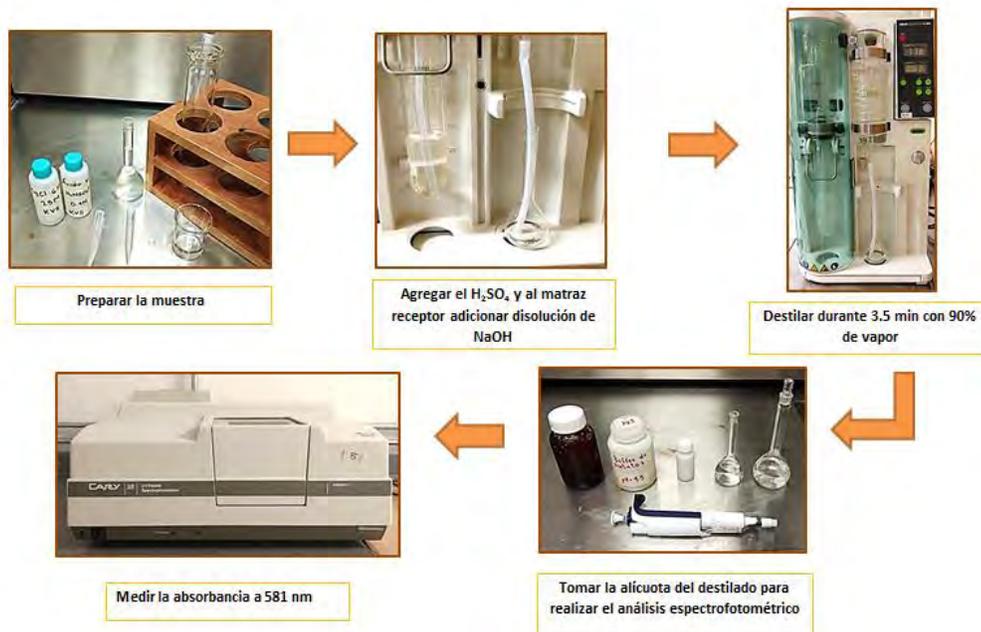


Figura 9. Procedimiento de determinación de cianuro total

7.2.2 Optimización de la destilación para matriz de suelo

Para la optimización de la destilación de CN^- total en la matriz de suelo se utilizó la muestra de suelo proveniente de Baja California Sur, la cual fue adicionada con solución estándar de CN^- en concentraciones de 25.8, 51.7 y 129.3 mg/kg. Se hicieron variaciones en la cantidad de matriz: 100, 250 y 500 mg adicionando 100 mL de agua destilada en cada prueba con el fin de identificar cual es la cantidad de matriz óptima para los posteriores análisis. La destilación se llevó a cabo inmediatamente después que a la matriz de suelo de le adicionó la alícuota de disolución estándar de cianuro.

Las condiciones de destilación se indican en el Cuadro 23. Posterior a la extracción se cuantifico la cantidad de cianuro por el método espectrofotocolorimétrico (apartado 7.1), Figura 10.

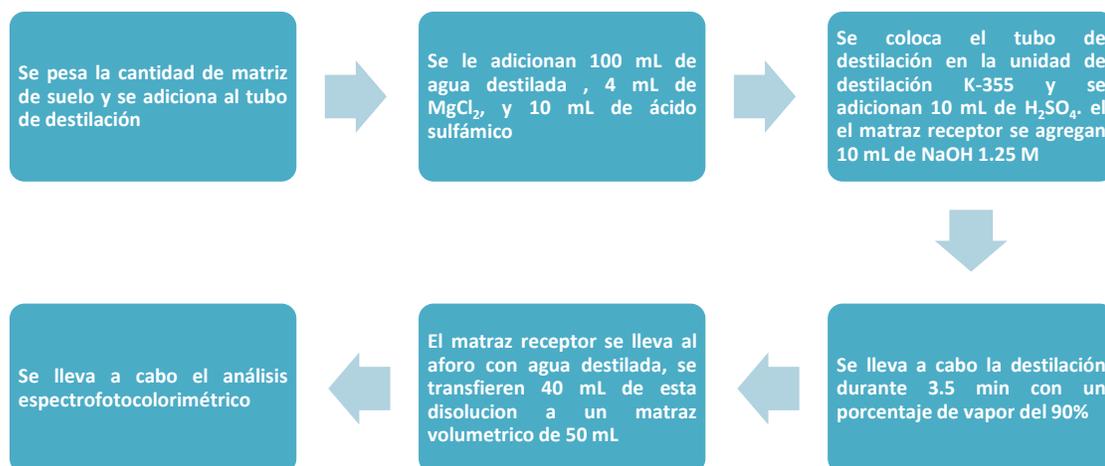


Figura 10. Procedimiento para la determinación de cianuro total en muestras de suelo

7.2.3 Confirmación en matriz

Para confirmar el método en cada matriz se utilizaron matrices de agua y suelo adicionadas con cianuro de potasio, a tres niveles de concentración, como se señala en el Cuadro 24. Estas pruebas se realizaron por triplicado de forma independiente. Para el caso de la matriz de agua se utilizó agua corriente y para el suelo se utilizó la matriz de suelo descrita en la sección 6.4. Los análisis en suelo se realizaron en matriz de suelo adicionada con disolución estándar de cianuro y se efectuaron con la cantidad de muestra optimizada (100 mg). Se realizó la destilación con las condiciones de trabajo descritas en el Cuadro 23 y posteriormente la cuantificación de cianuro por espectrofotometría, como se describe el apartado 7.1. Se obtuvieron la precisión, el recobro y la curva de cantidad recuperada en función de la cantidad adicionada, siguiendo la Ecuación 7.

Ecuación 7. Confirmación en matriz

$$\text{Cantidad recuperada} = f(\text{Cantidad adicionada})$$

Las curvas deben presentar los criterios de aceptación establecidos:

- $r^2 \geq 0.98$

- El Intervalo de confianza de la pendiente debe incluir la unidad

Cuadro 24. Confirmación en matriz

Nivel de concentración	Matriz adicionada de agua Concentración mg/L	Matriz adicionada de suelo Concentración mg/kg
1	0.08	86.20
2	0.11	129.31
3	0.14	172.41

7.3 Determinación de cianuro soluble

El método requiere una lixiviación de muestra de suelo con agua destilada hasta establecer un equilibrio de solubilidad. Posteriormente se realiza el análisis de cianuro en el lixiviado. Las concentraciones bajas de cianuro pueden indicar la presencia de cianuro metálico poco soluble. Los niveles altos de cianuros en el lixiviado indican cianuro soluble en la muestra sólida. Cuando se agita la muestra sólida, la concentración del lixiviado (mg/L) multiplicada por mil dará el nivel de solubilidad del cianuro contenido en la muestra sólida en mg/kg. El lixiviado se puede analizar el cianuro libre (determinación espectrofotocolorimétrica) (American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999).

7.3.1 Procedimiento general de la determinación de cianuro soluble para muestras de suelo

Para la determinación de cianuro soluble en muestras de suelo se siguió el procedimiento descrito en el documento de Standard methods for the examination of water and wastewater: 4500-CN (American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999) descrito de forma general a continuación:

- Pesar 500 mg de la muestra de suelo
- Ponerla en agitación con 500 mL de agua destilada durante una hora (lixiviación)
- Cuantificar la cantidad de cianuro

7.3.2 Optimización determinación de cianuros solubles en matrices de agua y suelo adicionadas

Para la optimización de la determinación de cianuro soluble en matriz de agua adicionada se cuantificó directamente la concentración de cianuro mediante espectrofotocolorimetría como se indica en el apartado 7.1.

Para la optimización del proceso de lixiviación del cianuro de la matriz de suelo adicionada, se realizaron pruebas con en tres volúmenes de extracción distintos 100, 250 y 500 mL y 100, 250 y 500 mg de muestra respectivamente, variando el modo de agitación utilizando una parrilla de agitación y una barra magnética o un agitador orbital a 230 rpm. Las pruebas se llevaron a cabo en matriz de suelo adicionadas con disolución estándar de CN^- . Esta matriz de suelo ya estaba previamente molida y homogenizada, para el análisis se tomó directamente la matriz de suelo y se le adiciono la alícuota del estándar de cianuro, en el Cuadro 25 y Figura 11 se indica la preparación de muestra y se ilustra el procedimiento que se siguió.

- Se pesó la cantidad de matriz de suelo
- Se le adiciono la alícuota de estándar de cianuro
- Se puso en agitación con agua destilada durante una hora
- Se dejó en reposo durante una hora para sedimentar la matriz de suelo
- Se separa la solución por decantación
- Se toma la alícuota de interés, y
- Se cuantificó la cantidad de cianuro por el método espectrofotocolorimétrico, el cual se desarrolla en el apartado 7.1.

Cuadro 25. Preparación de disoluciones para la determinación de cianuros solubles en suelo

Volumen mL	Cantidad de matriz de suelo mg	Alícuota cianuros 100 mg/L mL
500	500	0.55
250	250	0.27
100	100	0.11

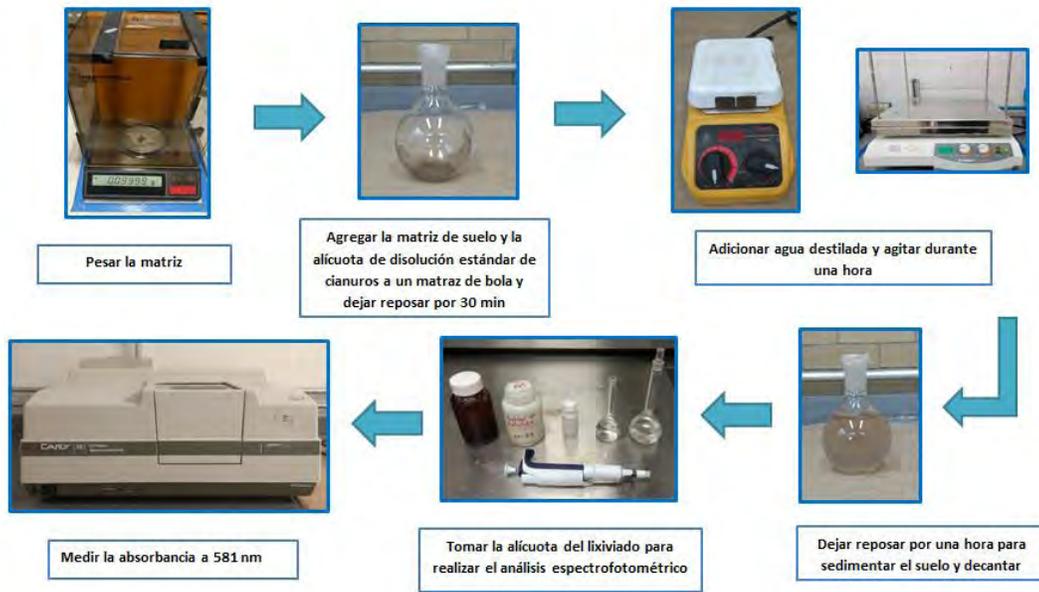


Figura 11. Determinación de cianuro soluble en muestras de suelo

7.3.3 Confirmación en matriz (cianuro soluble)

Para confirmar el método en cada matriz se utilizaron matrices de agua y suelo adicionadas con disolución estándar de cianuro de potasio, a tres niveles de concentración, ver Cuadro 26 y Figura 12. Estas pruebas se realizaron por triplicado de forma independiente. En el caso de la matriz de suelo, con la cantidad de muestra optimizada (250 mg) y con el agitador orbital a 230 rpm se realizó la lixiviación según el apartado 7.3.2 y posteriormente la cuantificación de cianuro por espectrofotocolorimetría como se describe el apartado 7.1. Para la matriz de agua se utilizó agua de la llave a la cual se le adiciono una alícuota de disolución estándar de cianuro homogenizando el sistema mediante agitación por inversión, se realizó la determinación espectrofotocolorimétrica directa como se menciona en el apartado y 7.1. Se obtuvieron la precisión, el recobro y la curva de cantidad recuperada en función de la cantidad adicionada, según la Ecuación 7.

Cuadro 26. Confirmación en matriz para cianuros solubles

Nivel de concentración	Muestras de agua Concentración mg/L	Muestras de suelo Concentración mg/kg
1	0.08	80.0
2	0.11	110.0
3	0.14	140.0

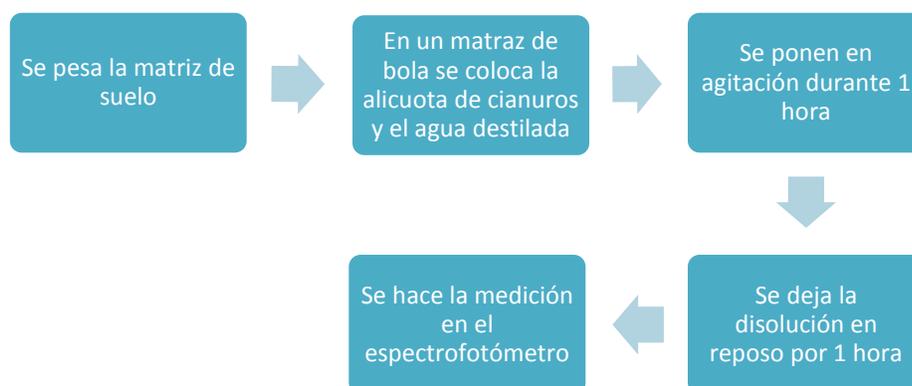


Figura 12. Procedimiento para la determinación de cianuro soluble en muestras de suelo
(American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999)

La determinación de cianuro coordinado depende de la concentración de cianuro total y soluble determinado en los métodos anteriores.

Ecuación 8. Determinación de cianuro coordinado

$$CN_{\text{coordinado}}^{-} = CN_{\text{total}}^{-} - CN_{\text{soluble}}^{-}$$

7.4 Determinación de cianuro total y soluble en muestras ambientales de suelo

Para la aplicación del método validado, se analizó un lote de 10 muestras de suelo aplicando un control de calidad con el fin de asegurar confiabilidad en el método.

La determinación de cianuro total se realizó con base en lo descrito en el apartado 7.2.

Para la determinación de cianuro soluble se siguieron las condiciones descritas en el apartado 7.3. El volumen del lixiviado en todas las muestras fue de 100 mL.

La cuantificación de cianuro de ambos métodos se basó en lo descrito en el apartado 7.1.2.

El control de calidad se aplicó por cada 10 muestras y consto de:

- Comprobar la linealidad de la curva de calibración
- Verificar la curva de calibración con un estándar de concentración a la mitad de la curva de calibración
- Un blanco de agua
- Un blanco adicionado
- Una muestra duplicada
- Una muestra adicionada

Las muestras analizadas se mencionan en la Cuadro 27, y en la Figura 13 se muestra el control de calidad seguido.

Cuadro 27. Muestras LABQA analizadas

Muestras LABQA			
1	A	6	F
2	B	7	G
3	C	8	H
4	D	9	I
5	E	10	J

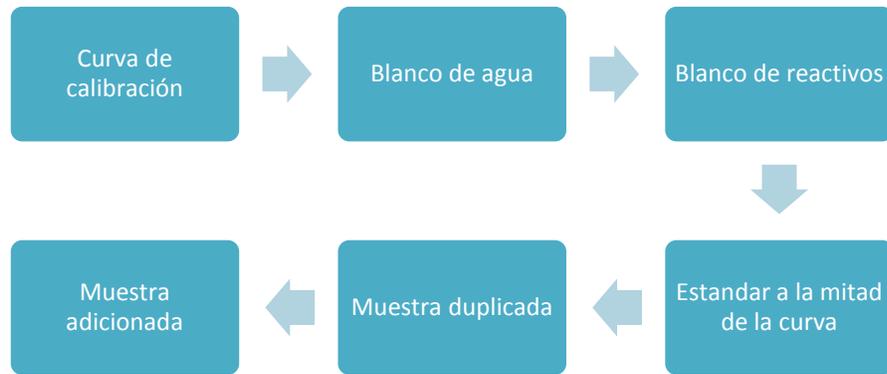


Figura 13. Control de calidad

III. Resultados y discusión

En este apartado se analizan los resultados obtenidos en la validación en contraste con los criterios de aceptación y adecuaciones para su propósito y definir si el método es confiable. Se colocan también los resultado de del análisis de cianuro total y soluble en muestras de suelo.

8. Método espectrofotométrico

Para encontrar el máximo de absorbancia del complejo colorido bajo las condiciones operativas del laboratorio se obtuvo el espectro de UV-VIS el cual se presenta en la Figura 14, en la que se observa el máximo en 581 nm, el cual se encuentra dentro del intervalo de 575-582 nm indicado por APHA (American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999).

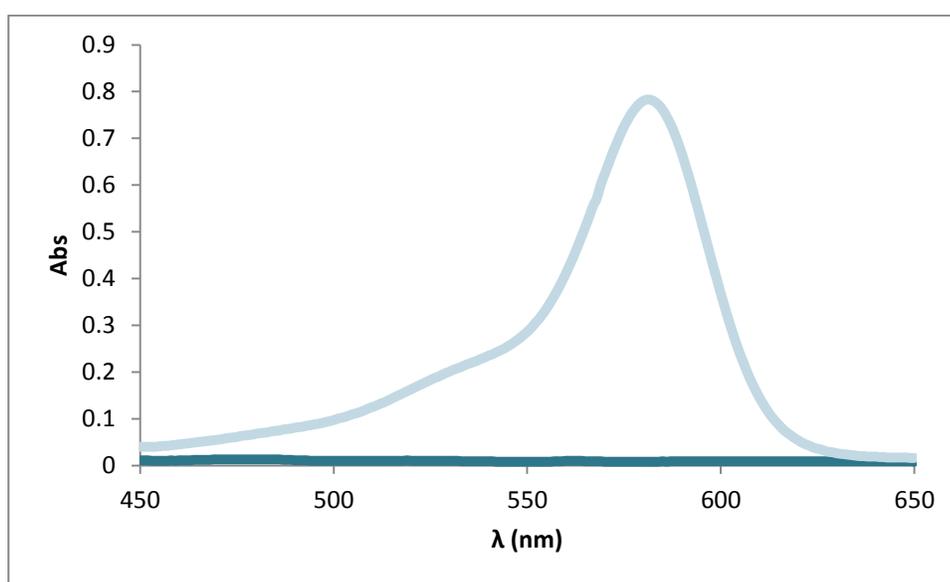


Figura 14. Espectro UV-vis. Máximo de absorción en 581 nm del compuesto colorido

Para la validación del método espectrofotométrico se determinaron experimentalmente los siguientes parámetros de desempeño: intervalo lineal y de trabajo, sensibilidad analítica, LDD, LDC, precisión (Repetibilidad y Precisión intermedia) y veracidad (recobro), con el fin de asegurar que el método cumple con su propósito. Las referencias y

criterios de aceptación en las que se basó fueron tomadas de los documentos Guía de validación de métodos analíticos (Colegio Nacional de Químicos Farmaceuticos Biólogos, 2002) y la Guía Eurachem: La Adecuación al Uso de los Métodos Analíticos (Magnusson & Örnemark, 2016).

8.1 Intervalo lineal y de trabajo

Para obtener el intervalo lineal y de trabajo se midieron 7 niveles de concentración en el intervalo de 0.02-0.2 mg/L. El análisis se realizó por triplicado, para evaluar la linealidad y sensibilidad se graficó *la Concentración medida vs la Absorbancia*, Figura 15. En la gráfica se observa un comportamiento lineal de la respuesta analítica en función de la concentración.

Para obtener la pendiente y la ordenada al origen se hizo una regresión lineal mediante el método de mínimos cuadrados utilizando el programa estadístico Excel. Del análisis de regresión lineal se obtuvieron los parámetros de regresión mostrados en el Cuadro 28, el coeficiente de regresión obtenido es de 0.9995 el cual cumple con el criterio de aceptación para el intervalo lineal ($r^2 \geq 0.98$).

Cuadro 28. Estadística de la regresión

Parámetro	Valor		Criterio de aceptación
Intervalo lineal	0.02 a 0.2 mg/L		NA
Centro de gravedad	mg/L	0.11	NA
	A	0.465	
Coefficiente de correlación R	0.9996		R ≥ 0.99
Coefficiente de determinación R²	0.9994		R² ≥ 0.98
Sensibilidad analítica	4.1163		No debe de incluir al cero
Intervalos de confianza al 95%	Inferior	Superior	NA
	4.0678	4.1646	
Ordenada al origen	0.0122		NA

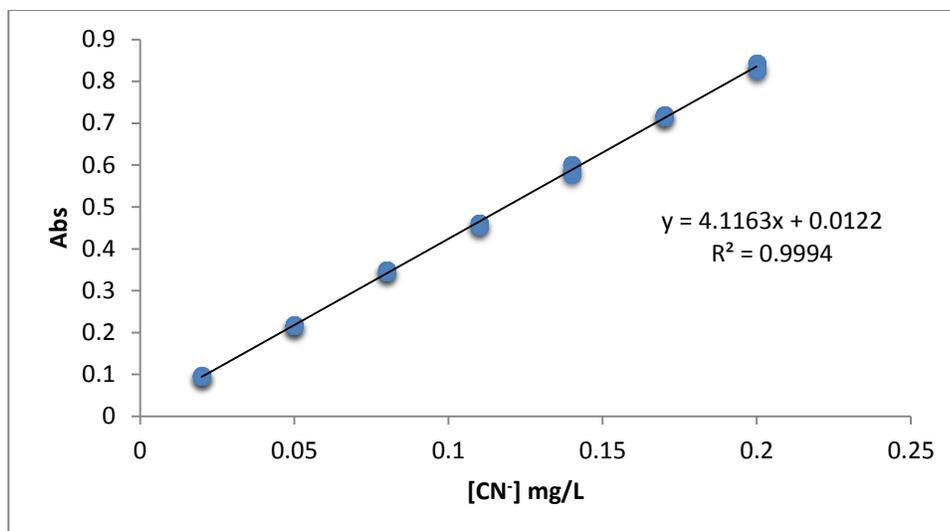


Figura 15. Curva de calibración para cuantificación de cianuro por espectrofotocolorimetría

8.2 Límite de detección y límite de cuantificación

El límite de detección es el extremo inferior del intervalo de trabajo, es importante conocer la concentración más baja del analito que puede ser detectada por el método. El límite de cuantificación es la concentración más baja establecido en el que el desempeño es aceptable para la aplicación (Magnusson & Örnemark, 2016).

Para obtener estos parámetros se midieron 6 disoluciones de cianuro a la concentración más baja de la curva de calibración.

Cuadro 29. Límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LDC)

Método espectrofotocolorimétrico		
	mg/L	Abs
1	0.02	0.262
2	0.02	0.268
3	0.02	0.265
4	0.02	0.264
5	0.02	0.265
6	0.02	0.268
s		0.0037
LDD	3s/m	0.0027
LDC	6s/m	0.0054

Como criterios de aceptación se estableció que el límite de cuantificación debe ser menor a la concentración más baja del intervalo lineal, en este caso debe de ser menor a 0.02, lo cual si cumple ya que el LDC es de 0.0054. El segundo criterio de aceptación establece que el límite de detección debe de ser menor al límite de cuantificación, lo cual también se cumple como se puede apreciar en el Cuadro 29.

8.3 Precisión y veracidad

La repetibilidad se estableció a partir de la medición de 6 disoluciones independientes a la concentración a mitad del intervalo lineal (0.11 mg/L), el objetivo es encontrar variación entre los resultados cuando las mediciones se realizan bajo las mismas condiciones de trabajo, Cuadro 30. En el caso de la precisión intermedia se realizan las mediciones variando alguna condición de trabajo, en este caso se realizaron las pruebas en tres días diferentes, Cuadro 31.

El recobro se determinó con la medición de 6 disoluciones independientes a la mitad de la concentración de intervalo de lineal (0.11 mg/L) con el fin de obtener la desviación estándar relativa y el porcentaje de recobro el cual nos indica la cantidad de analito recuperada en términos de porcentaje con el fin de evaluar la eficiencia del método Cuadro 31.

Los criterios de aceptación establecidos son:

- Repetibilidad: desviación estándar relativa (DER) $\leq 3\%$
- Precisión intermedia: desviación estándar relativa (DER) $\leq 3\%$

Como criterios de aceptación de la veracidad como recobro se establecieron:

- Porcentaje de recobro de 97-103%
- **Desviación estándar relativa (DER) $\leq 3\%$**

Los resultados obtenidos se muestran en los Cuadros 30 y 31.

En todos los casos se cumple el criterio de aceptación, una desviación estándar relativa menor a 3 y un porcentaje de recobro dentro del intervalo establecido (97-103%) por lo que podemos decir que la metodología utilizada es exacta y precisa ya cumple con los criterios de aceptación referidos en el Cuadro 20.

Cuadro 30. Repetibilidad

Medición	A	Concentración medida mg/L
1	0.485	0.115
2	0.487	0.115
3	0.489	0.116
4	0.481	0.114
5	0.479	0.113
6	0.481	0.114
x		0.115
s		0.001
DER		0.83

Cuadro 31. Precisión intermedia y veracidad

	Día 1		Día 2		Día 3	
	[CN ⁻] mg/L	Recobro %	[CN ⁻] mg/L	Recobro %	[CN ⁻] mg/L	Recobro %
1	0.111	100.9	0.114	103.3	0.11	100.4
2	0.112	102.2	0.112	102.2	0.114	103.3
3	0.113	102.4	0.114	104.0	0.11	99.6
4	0.114	103.5	0.113	103.1	0.111	101.3
5	0.113	103.1	0.112	101.8	0.11	100.0
6	0.114	103.5	0.113	102.4	0.112	102.0
x	0.113	102.6	0.113	102.8	0.111	101.1
s	0.001	1.011	0.001	0.810	0.002	1.397
DER	0.99		0.79		1.38	

Cuadro 32. Precisión intermedia (estadística de los tres días)

Estadística de los tres días		
	[CN ⁻] mg/L	Recobro %
x	0.112	102.2
s	0.001	1.07
DER	1.05	

9. Optimización de la determinación de cianuro total en matriz de suelo adicionado

Los resultados de la optimización de la destilación de cianuro total en matriz de suelo se muestran en el Cuadro 33.

Cuadro 33. Optimización de CN⁻ total en matriz de suelo adicionado

	Masa								
	100			250			500		
	mg/kg esperada	mg/kg medida	% Recobro	mg/kg esperada	mg/kg medida	% Recobro	mg/kg esperada	mg/kg medida	% Recobro
1	129.31	132.38	102.4	51.72	53.41	103.3	25.862	26.47	102.4
2	129.31	133.53	103.3	51.74	55.26	106.8	25.862	26.70	103.3
3	129.31	129.30	100.0	51.72	50.49	97.6	25.862	26.70	103.3
x		131.7	101.9	x	53.05	102.6	x	26.63	103.0
s		2.18	1.691	s	2.40	4.649	s	0.13	0.51
DER		1.66	1.66	DER	4.53	4.53	DER	0.5	0.5

Para el análisis de estos resultados se efectuó un análisis de ANOVA en hoja de cálculo de Excel, este análisis arrojó un valor crítico para F de 5.1 y una F de 0.1 lo cual nos dice que las tres cantidades de muestra son viables para trabajar en el análisis de cianuro. Sin embargo, la cantidad que experimentalmente se utilizó en el resto de las determinaciones fueron 100 mg ya que se obtuvo una mejor DER y un % de recobro en comparación con las otras cantidades de muestra.

Para confirmar el método se efectuaron mediciones en matrices de agua y suelo adicionadas a tres niveles de concentración, las cuales se indican en el Cuadro 24, estas pruebas se realizaron por triplicado. Para la matriz de suelo se aplicó el método descrito en la sección 7.2.1, bajo las condiciones de optimización desarrolladas en el apartado 7.2.2. Con los resultados obtenidos se calculó la desviación estándar relativa (DER) y el recobro a los tres niveles de concentración. En el Cuadro 34 se detallan los resultados obtenidos de los cálculos de precisión y recobro. Se graficaron las curvas de cantidad recuperada en función de la cantidad adicionada, según la Ecuación 7, las cuales se muestran en las Figuras 16 y 17.

Cuadro 34 Resultados de la confirmación en matriz

Replica	Agua			Suelo		
	Nivel de concentración adicionada mg/L	mg/L recuperada	% Recobro	Nivel de concentración mg/kg	mg/kg	% Recobro
1	0.08	0.091	98.65	86.206	86.838	100.732
2	0.08	0.089	96.35	86.206	88.856	103.073
3	0.08	0.089	96.64	86.206	87.847	101.902
	x	0.089	97.21	x	87.847	101.902
	s	0.001	1.25	s	1.009	1.170
	DER	1.28		DER	1.14	
1	0.11	0.132	104.36	129.310	126.187	97.585
2	0.11	0.129	102.06	129.310	128.205	99.145
3	0.11	0.127	100.39	129.310	127.196	98.365
	x	0.129	102.27	x	127.196	98.365
	s	0.003	1.99	s	1.009	0.780
	DER	1.95		DER	0.79	
1	0.14	0.164	102.04	172.413	171.590	99.522
2	0.14	0.166	103.35	172.413	171.590	99.522
3	0.14	0.165	102.69	172.413	172.263	99.913
	x	0.17	102.69	x	171.82	99.65
	s	0.00	0.66	s	0.388	0.225
	DER	0.64		DER	0.22	

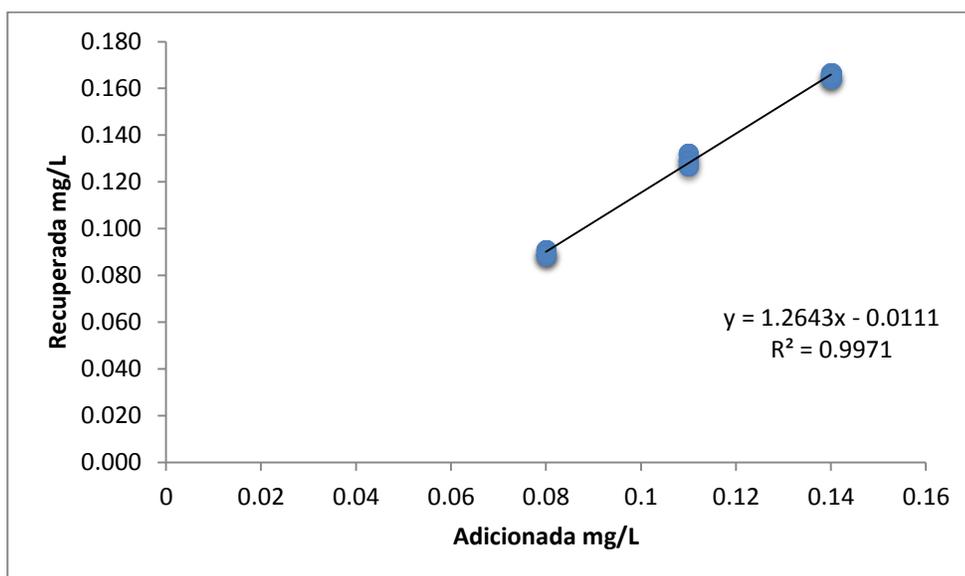


Figura 16. Cantidad recuperada= f (Cantidad adicionada) de la determinación de cianuro total en matriz de agua adicionadas

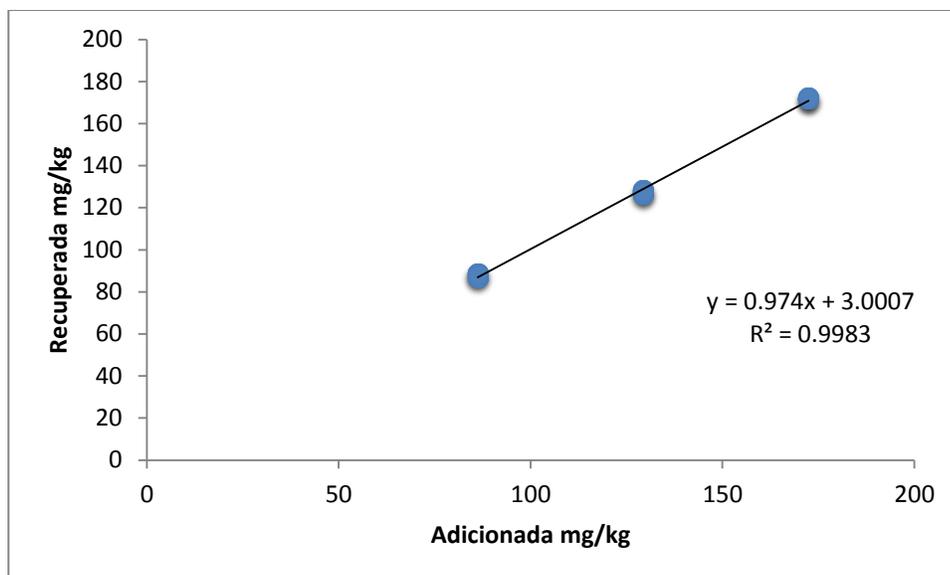


Figura 17. Cantidad recuperada= f (Cantidad adicionada) de la determinación de cianuro total en matriz de suelo adicionada

Cuadro 35. Estadísticos de Cantidad recuperada=f(Cantidad adicionada) de cianuros totales

Parámetro	Agua		Suelo	
Intervalo de concentraciones	0.08-0.14 mg/L		86.20-172.41 mg/kg	
Coefficiente de correlación r	0.9985		0.9991	
Coefficiente de determinación r²	0.9971		0.9983	
Pendiente	1.264		0.974	
Ordenada al origen	-0.0111		3.0007	
Intervalos de confianza al 95% Pendiente	Inferior	Superior	Inferior	Superior
	0.9942	1.3446	0.9285	1.0181

Con base en los resultados obtenidos se puede establecer que el método es viable y no presenta interferencias para la determinación de cianuro total en matriz de agua en 0.08 a 0.14 mg/L y en matriz de suelo entre 86.2 y 172.4 mg/kg. En las Figuras 15 y 16 se muestra que las curvas cumplen con los criterios de aceptación establecidos con $R^2 \geq 0.98$ en ambos casos.

10. Optimización de cianuro soluble en matriz de agua y suelo

La optimización de cianuro soluble en matriz de agua adicionada se basó en medir la concentración de cianuro a una matriz de agua adicionada

mediante el método espectrofotocolorimétrico a una concentración de 0.11 mg/L, el análisis se realizó por triplicado, Cuadro 36.

Cuadro 36. Optimización de cianuro soluble en matriz de agua

Replica	Concentración medida (mg/L)	Recobro (%)
1	0.113	102.466
2	0.111	101.138
3	0.110	99.588
x	0.469	101.064
s	0.006	1.441
DER	1.42	

Para la optimización de cianuro soluble en matriz de suelo se realizaron pruebas a diferentes volúmenes de lixiviación variando el modo de agitación. Los resultados se presentan en el Cuadro 37.

Cuadro 37. Resultados de la cuantificación de cianuros solubles

	Parrilla			Agitador orbital		
	100 mL/100 mg			100 mL/100 mg		
	mg/kg esperados	mg/kg medidos	Recobro (%)	mg/kg esperados	mg/kg medidos	Recobro (%)
1	110	139.284	126.622	110	102.644	93.313
2	110	136.144	123.767	110	104.215	94.741
3	110	120.615	109.650	110	104.215	94.741
	x	132.015	120.013	x	103.691	94.265
	s	9.996	9.087	s	0.907	0.824
	DER	7.57		DER	0.87	
	250 mL/250 mg			250 mL/250 mg		
	mg/kg esperados	mg/kg medidos	Recobro (%)	mg/kg esperados	mg/kg medidos	Recobro (%)
1	275	327.274	119.009	275	282.782	102.830
2	275	325.965	118.533	275	276.239	100.451
3	275	335.125	121.864	275	284.091	103.306
	x	329.455	119.802	x	281.038	102.195
	s	4.954	1.802	s	4.206	1.530
	DER	1.50		DER	1.49	
	500 mL/500 mg			500 mL/500 mg		
	mg/kg esperados	mg/kg medidos	Recobro (%)	mg/kg esperados	mg/kg medidos	Recobro (%)
1	550	591.736	107.588	550	570.799	103.782
2	550	607.439	110.443	550	562.948	102.354
3	550	594.353	108.064	550	570.799	103.782
	x	597.843	108.699	x	568.182	103.306
	s	8.413	1.530	s	4.533	0.824
	DER	1.40		DER	0.79	

El tipo de agitación optimizada es con el agitador orbital a 230 rpm. Con este tipo de agitación se trabajó el resto del proyecto. La cantidad de

muestra y el volumen de matriz que se eligió como la óptima para las siguientes pruebas fueron de 250 mL con 250 mg de muestra de suelo debido a que presenta una mejor DER y un mejor porcentaje de recobro.

A partir de la experimentación descrita previamente se confirmó el método de determinación de cianuro soluble en matrices de agua y suelo siguiendo el método optimizado descrito en la sección 7.3.2. Con los resultados se calculó la desviación estándar relativa (DER) y el recobro de los tres niveles de concentración. En el Cuadro 38 se detallan los resultados obtenidos de los cálculos de precisión y recobro.

Se graficaron las curvas de cantidad recuperada en función de la cantidad adicionada, siguiendo la Ecuación 20, las gráficas obtenidas se presentan en las Figuras 18 y 19 y ambas cumplen con los criterios:

- $r^2 \geq 0.98$
- El intervalo de confianza de la pendiente debe de incluir a la unidad

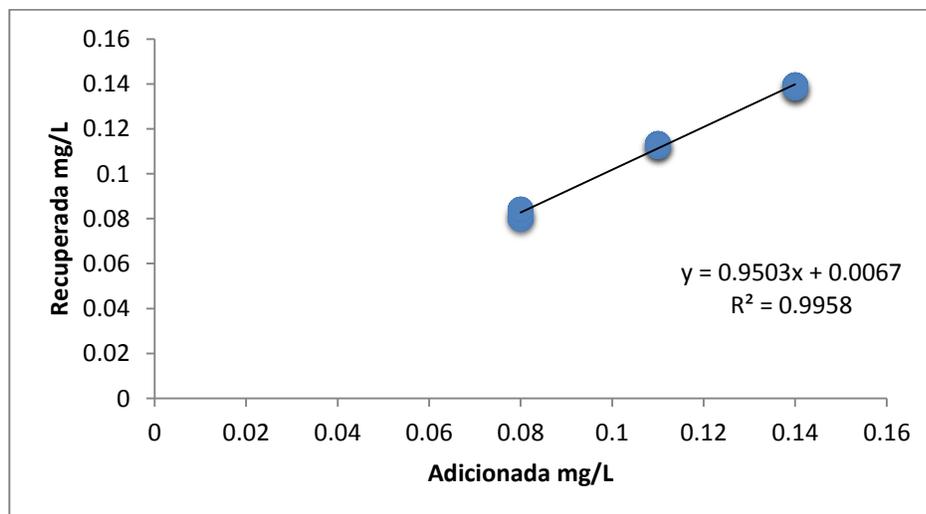


Figura 18. Cantidad recuperada= f (Cantidad adicionada) de la determinación de cianuro soluble en matriz de agua

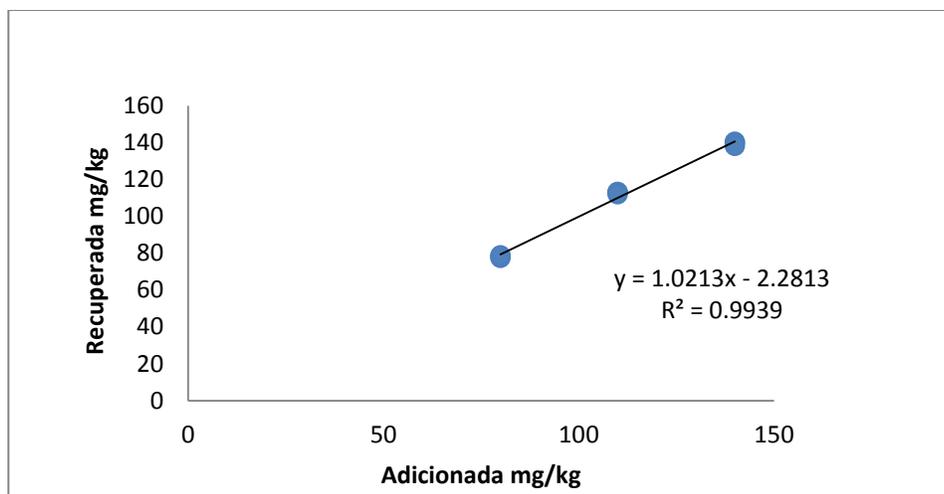


Figura 19. Cantidad recuperada= f (Cantidad adicionada) de la determinación de cianuro soluble en matriz de suelo adicionada

Cuadro 38. Confirmación en matriz de cianuro soluble en matriz de agua y suelo

Replica	Agua			Suelo		
	mg/L esperada	mg/L medida	% Recobro	mg/L esperada	mg/L medida	%Recobro
1	0.08	0.080	99.666	80	77.319	96.648
2	0.08	0.081	98.184	80	78.227	97.784
3	0.08	0.084	95.074	80	78.833	98.541
	x	0.082	97.641	x	78.126	97.658
	s	0.002	2.343	s	0.762	0.953
	DER	2.42	2.40	DER	0.97	0.97
1	0.11	0.112	102.266	110	113.055	102.778
2	0.11	0.113	102.926	110	113.055	102.778
3	0.11	0.113	102.706	110	111.844	101.676
	x	0.113	102.633	x	112.652	102.411
	s	0.000	0.336	s	0.699	0.636
	DER	0.32	0.32	DER	0.62	0.62
1	0.14	0.140	99.734	140	140.312	100.223
2	0.14	0.138	98.869	140	139.707	99.790
3	0.14	0.139	99.215	140	138.192	98.709
	x	0.139	99.273	x	139.404	99.574
	s	0.001	0.436	s	1.092	0.780
	DER	0.43	0.43	DER	0.78	0.78

Cuadro 39. Estadísticos de Cantidad recuperada=f (Cantidad adicionada) de cianuros solubles

Parámetro	Agua		Suelo	
Intervalo de concentraciones	0.08-0.14 mg/L		80-140 mg/Kg	
Coefficiente de correlación r	0.9978		0.9969	
Coefficiente de determinación r²	0.9958		0.9939	
Pendiente	0.9503		1.0213	
Ordenada al origen	0.0067		-2.2813	
Intervalos de confianza al 95% Pendiente	Inferior	Superior	Inferior	Superior
	0.8789	0.9831	0.9244	1.0857

Con base en los resultados obtenidos se puede establecer que el método es viable y no presenta interferencias para la determinación de cianuro soluble en matriz de agua en 0.08 a 0.14 mg/L y en matriz de suelo entre 80.0 y 140.0 mg/kg. En las Figuras 18 y 19 se muestra que las curvas cumplen con los criterios de aceptación establecidos con $R^2 \geq 0.98$ en ambos casos.

11. Determinación de cianuro total y soluble en muestras ambientales de suelo

Se realizó el análisis de las muestras de suelo en un lote de 10 muestras, mediante la determinación de cianuro total y de cianuro soluble los resultados se presentan en el Cuadro 40.

Cuadro 40. Resultados obtenidos de la medición de cianuro total y soluble en muestras de suelo

Muestra LABQA	Concentración de CN ⁻ total	Concentración de CN ⁻ soluble	Concentración de CN ⁻ coordinado
A	ND	ND	ND
B	ND	ND	ND
C	ND	ND	ND
D	ND	ND	ND
E	ND	ND	ND
F	ND	ND	ND
G	ND	ND	ND
H	ND	ND	ND
I	ND	ND	ND
J	ND	ND	ND

ND: No detectado

La cuantificación de cianuros coordinados se obtiene restando la cantidad de cianuro soluble al cianuro total medido.

Las muestras de suelo analizado no presentan presencia de cianuro total ni soluble, por lo tanto no existe la presencia de cianuro coordinado. Esto se puede atribuir al tiempo transcurrido entre el muestreo y el análisis realizado debido a alguna degradación química y/o bacteriana.

12. Determinación de cianuro total y soluble en muestras adicionadas con cianuro

Debido a que no se detectó la presencia de cianuro en las muestras de suelo analizadas, se prepararon matrices de suelo y agua, adicionadas con disolución estándar de cianuro, a tres niveles de concentración. Estas pruebas se realizaron por triplicado de forma independiente. Los análisis para la determinación de cianuro total en suelo se determinaron con 100 mg de matriz de suelo y para la determinación de cianuro soluble en matriz de suelo con 250 mg, la optimización se presenta en los apartados 9 y 10. Los resultados se muestran en los Cuadros 41 y 42.

Cuadro 41. Resultados de la determinación de cianuro total en muestras de agua y suelo adicionadas

CN ⁻ total			
Agua		Suelo	
Nivel de concentración mg/L	Concentración medida mg/L	Nivel de concentración mg/Kg	Concentración medida mg/kg
0.08	0.078	86.20	88.451
0.11	0.113	129.31	126.009
0.14	0.140	172.41	177.418

Cuadro 42. Resultados de la determinación de cianuro soluble en muestras de agua y suelo adicionadas

CN ⁻ soluble			
Agua		Suelo	
Nivel de concentración mg/L	Concentración medida mg/L	Nivel de concentración mg/Kg	Concentración medida mg/kg
0.08	0.079	80.0	85.032
0.11	0.113	110.0	110.731
0.14	0.140	140.0	143.742

IV. Conclusiones

Se validó el método espectrofotocolorimétrico para la cuantificación de cianuro en un intervalo de trabajo de 0.02 a 0.2 mg/L, los parámetros de desempeño obtenidos cumplen con los criterios de aceptación establecidos.

Se optimizaron las condiciones de preparación de muestra para extracción de cianuro total en matriz de suelo por medio de destilación, realizando pruebas variando la cantidad de muestra, 100 mg fue la más óptima.

Para la optimización de cianuro soluble en matriz de suelo se varió el modo de agitación y la cantidad de matriz, el modo de agitación óptimo es con un agitador orbital y 250 mg de muestra. El método fue confirmado en matriz en el intervalo de concentraciones 80-140 mg/Kg.

Para la determinación de cianuro soluble en matriz de agua se confirmó la metodología en matriz en un intervalo de 0.08-0.14 mg/L.

Se aplicaron las metodologías de cianuro total y cianuro soluble validadas a muestras de suelo, siguiendo un control de calidad, sin embargo las muestras no presentaron cianuro, por lo que se prepararon muestras de agua y suelo adicionadas de cianuro y con ello se reafirmó que el método es apto para su propósito.

Los métodos validados permiten la obtención de resultados confiables para la determinación de cianuro total y cianuro soluble en matrices ambientales.

V. Bibliografía

International Cyanide Management Code for the gold mining Industry.

(Mayo de 2002). Recuperado el 2 de Febrero de 2018, de <https://www.cyanidecode.org/cyanide-facts/environmental-health-effects>

Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2006). *A toxicological profile for cyanide*. Atlanta.

Alesii, B. A., & Fuller, W. H. (1976). The mobility of three cyanide forms in soils. En W. H. Fuller, *Residual management by land disposal proceedings of the hazardous waste research symposium* (págs. 213-223). Arizona: EPA.

American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

ASTM. (2018). *American Society for Testing and Materials*. Recuperado el 29 de Enero de 2018, de <https://www.astm.org/>

Australian Government. (2008). *Cyanide Management. LEADING PRACTICE SUSTAINABLE DEVELOPMENT PROGRAM FOR THE MINING INDUSTRY*. Australia: Commonwealth of Australia.

Barber, V., & Vaughan, P. (1997). *Sullied seas: strategies for combating cyanide fishing in southeast Asia and beyond*. Washington, D.C.,: World Resources Institute.

Bhattachayra, R. (2000). Antidotes to cyande poisoning: present status. *Indian Journal of Pharamacology 2000, 32*, 94-101.

Borowitz, J. L., Isom, G. E., & Nakles, D. V. (2006). Human Toxicology of cyanide. En D. A. Dzombak, R. S. Gosh, & G. M. Wong-Ching, *Cyanide in water and soil. Chemistry, risk and management* (págs. 237-250). Florida: Taylor & Francis.

Büchi. (2006). *Determination of Free Cyanide (CNF) and Weak Acid Dissociable Cyanide (CNWAD) in Waste Water According to Modified EPA Method 9010 C/335.2. Using the Pyridine-Barbituric Acid Spectrophotometric Method According to EPA Method 9014*. Suiza: Büchi.

- Canadian of Ministers of the Environment. (1999). *Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Cyanide /free) (1997)*. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the environment.
- Castillo Rodriguez, F., Roldan Ruiz, M. D., Blasco Plá, R., Huertas Romera, M. J., Caballero Dominguez, F., Moreno Vivian, C., y otros. (2005). *Biotecnología Ambiental*. Madrid: Tebar S.L.
- Colegio Nacional de Químicos Farmaceuticos Biólogos. (2002). *Guía de Validación de Métodos Analíticos*. México.
- Csagoly, P. (2000). *The cyanide spill at Baia Mare, Pomania*. Hungary: The Regional Environmental Center for Central and Eastern Europe.
- Darmendrail, D. (Agosto de 2001). *Sanaterre*. Recuperado el 11 de Diciembre de 2017, de http://www.sanaterre.com/guidelines/french_before_2007.html
- Dirección General de Inocuidad Agroalimentaria, Acuicola y Pesquera. (2017). *Guía de validación de métodos para el análisis de residuos de plaguicidas vegetales por espectrometría de masas/masas*. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación.
- Donato, D., Nichols, O., Possingham, H., Moore, M., Ricci, P., & Noller, B. (2007). A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife. *Environment International*, **33**, 974-984.
- Dzombak, D. A., Bushey, J. T., Drop, S. M., & Ghosh, R. S. (2006). Analysis of cyanide in solids and semi-solids. En D. A. Dzombak, R. S. Ghosh, & G. M. Wong-Chong, *Cyanide in water and soil. Chemistry risk and management* (págs. 155-169). Florida: Taylor & Francis.
- Dzombak, D. A., Roy, S. B., Anderson, T. L., Kavanaugh, M. C., & Deeb, R. A. (2006). Anthropogenic cyanide in the marine environment. En D. A. Dzombak, R. S. Ghosh, & G. M. Wong-Chong, *Cyanide in water and soil. Chemistry, risk and management* (págs. 209-236). Florida: Taylor & Francis Group.
- Egekeze, J. O., & Oehme, F. W. (1980). Cyanide and their toxicity: A literature review. *Veterinary Quarterly*, **2**(2), 104-114.

- Eisler, R. (1991). Cyanide hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. *U.S. Fish and Wildlife Service*, 33.
- Eisler, R. (Diciembre de 1991). Cyanide Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review. *U.S. Fish and Wildlife Service Patuxent Wildlife Research Center*, 85(1.23).
- EPA. (2001). *Method Kelada-01. Kelada Automated Test methods for total cyanide, acid dissociable cyanide and thiocyanate*. Office of water. Washington DC: EPA.
- EPA. (Noviembre de 2004). *Environmental Protection Agency*. Recuperado el 17 de octubre de 2017, de <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-9010c-total-and-amenable-cyanide-distillation>
- EPA. (2004). *Method EPA 9010 C. Total and amenable cyanide: distillation*.
- EPA. (2010). *Method OIA 1677-09: Aviable cyanide by ligand exchange and flow injection analysis (FIA)*. Washinton DC: EPA.
- EPA. (Julio de 2014). *Environmental Protection Agency*. Recuperado el 17 de Octubre de 2017, de <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-9014-cyanide-waters-and-extracts-using-titrimetric-and-manual>
- Eurachem. (1998). *The fitness for propose af analytical methods. A laboratory guide to method validation and related topics*. Reino Unido : Eurachem.
- Facultad de Química. (2013). Recuperado el 14 de 08 de 2013, de Facultad de Química: <http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/20cianuros.pdf>
- Félix, B. (1990). *Lixiviación de minerales Complejos de Oro Oxidados y Sulfurosos, con Soluciones de Cianuro de Sodio y BIO-D Leachent*. Sonora: Unviersidad de Sonora.
- Fiksel, J., Cooper, C., Eschenroeder, a., Guyer, M., Perwak, J., Scow, K., y otros. (marzo de 1981). *United States Environmental Protection Agency*. Recuperado el 06 de diciembre de 2017, de <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/2000LL3M.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1981+Thru+1985&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=>

- Ghosh, R. S., Dzombak, D. A., & Wong-Chong, G. M. (2006). Physical and Chemical Forms of Cyanide. En D. M. Dzombak, R. S. Ghosh, & G. M. Wong-Chong, *Cyanide in water and soil. Chemistry, Risk and Manangement* (págs. 15-23). Taylor & Francis.
- Ghosh, R. S., Dzombak, D. A., Drop, S. M., & Zheng, A. (2006). Analysis of cyanide in water. En D. A. Dzombak, R. S. Ghosh, & G. M. Wong-Chong, *Cyanide in water and soil. Chemistry, risk and management* (págs. 123-153). Florida: Taylor & Francis.
- Hilson, G., & Monhemius, A. (2006). Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *Journal of Cleaner Production*, *14*, 1158-1167.
- Instituto Internacionl para el Manejo del Cianuro. (Diciembre de 2014). *International Cyanide Management Code por the Gold Mining Industry*. Recuperado el 07 de diciembre de 2017, de <http://www.cyanidecode.org/bienvenido-al-icmi>
- Jumat Salimon, B. M. (2012). Rubber (*Hevea brasiliensis*) seed oil toxicity effect and Linamarin compound analysis. *BioMed Central*, *7*.
- Kjeldsen, P. (1998). *Behaviour of cyanides in soil and groundwater: a review*. Denmark.
- Lanno , R., & Menzie, C. (2006). Ecological Risk Assessment of Cyanide in Water and Soil. En D. Dzombak, R. Gosh, & G. Wong-Chong, *Cyanide in Water and Soil. Chemistry, isk, and Management* (págs. 331-349). Florida: Taylor & Francis Group.
- Logsdon, M., Hagestein, K., & Mudder, T. (2001). *The Management of Cyanide in Gold Extraction*. The International Council on Metals and the Environment.
- López Aburto, V. M. (1987). *Apuntes de procesos de concentracion de minerales*. Ciudad de México: UNAM.
- Magnusson, B., & Örnemark, U. (2016). *Eurachem*. Recuperado el 10 de Junio de 2017, de https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_ES.pdf
- Midwest Research Institute. (1993). *Preliminary data search report for locating and estimating air emissions from sources of cyanide compounds*. Carolina del Norte: EPA.

- Ministerio de Salud de Costa Rica. (s.f.). *Guía de validacion de metodo analiticos*.
- Moran, R. (1998). *Cyanide Uncertainties- Observations on the chemistry, toxicity, and analysis of cyanide in mining*. Washinton DC: Related waters: Mineral policy center issue.
- Moran, R. (2006). *las incertidumbres asociadas con el cianuro, obsevaciones sobre la quimica, toxicidad y analisis del cianuro en las aguas de la mineria*. Washington: Tribunal Latinoamericano del agua.
- Mudder, T., Botz, M. M., & Smith, A. (2001). *Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*. Londres: MINING JOURNAL BOOKS LTD.
- Nakles, D., Dzombak, D., Ghosh, R., Wong-Chong, G., & Theis, T. (2006). Regulation of cyanide un water and soil. En D. Dzombak, R. Ghosh, & G. Wong-Chong, *Cyanide in water and soil, Chemistry, risk and management* (págs. 351-386). Nueva York: Taylor & Francis Group .
- National Drinking Water Clearinghouse. (s.f.). *National Drinking Water Clearinghouse*. Recuperado el 11 de Diciembre de 2017, de http://www.nesc.wvu.edu/ndwc/articles/OT/SP03/Inter_DWRegs.html
- National Environment Protection Council. (1999). *Sanaterre*. Recuperado el 11 de Dicimebre de 2017, de <http://www.sanaterre.com/guidelines/australian.html>
- Nava Alonso, F., Elorza Rodríguez, E., Uribe Salas, A., & Pérez Garibay, R. (Febrero de 2007). Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos. *Revista de metalurgia*, 43(1), 20-28.
- Nelson, L. (2006). Acute Cyanide Toxicity: Mechanisms and Manifestations. *Journal of Emergency Nursing*, S8-S11.
- Noler, B., & Saulep, G. (2004). Evaluation of cleanup following loss of cyanide in flight to Tolokuma (Papa New Guinea) gold mine. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 49-61.
- Observario Latinoamericano de Conflictos Abientales. (15 de Enero de 2002). *Observario Latinoamericano de Conflictos Abientales*.

Recuperado el 4 de diciembre de 2017, de
<http://www.olca.cl/oca/honduras/minerahn02.htm>

OI Analytical. (2009). *An overview and comparison of methods for cyanide analysis*. Chicago, Illinois: OI Analytical.

Procuraduría Federal de Protección al Ambiente. (junio de 2013). *gb.mx*. Recuperado el 04 de diciembre de 2017, de
http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/5122/1/mx.wap/profepa_atiende_derrame_de_cianuro_en_mina_en_zacatecas.html

Procuraduría Federal de Protección al Ambiente. (13 de agosto de 2014). *gob.mx*. Recuperado el 04 de diciembre de 2017, de
http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/6216/1/mx/atiende_profepa_emergencia_ambiental_en_durango_por_derrame_de_solucion_cianurada.html

Procuraduría Federal de Protección al Ambiente. (09 de diciembre de 2015). *gob.mx*. Recuperado el 04 de diciembre de 2017, de
http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/7843/1/mx/derrame_en_mina_de_magdalena_de_kino_sonora_bajo_control:_profepa.html

Procuraduría Federal de Protección al Ambiente. (09 de enero de 2015). *gob.mx*. Recuperado el 04 de diciembre de 2017, de
http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/6736/1/mx/atiende_profepa_oportunamente_derrame_de_cianuro_en_el_interior_de_mina_en_caborca_sonora.html

Procuraduría Federal de Protección al Ambiente. (03 de mayo de 2016). *gob.mx*. Recuperado el 04 de diciembre de 2017, de
http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/8324/1/mx/atiende_profepa_derrame_de_solucion_de_cianuro_de_sodio_en_minera_santa_rita_s_de_rl_de_cv_sonora.html

Procuraduría Federal de Protección al Ambiente. (22 de agosto de 2013). *gob.mx*. Recuperado el 04 de diciembre de 2017, de
http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/5314/1/mx.wap/sin_afecciones_al_rio_yaqui_por_derrame_de_cianuro_de_sodio_en_sonora:_profepa.html

Quiroga, P. N., & Olmos, V. (2009). Revisión de la toxicocinética y la toxicodinamia del ácido cianhídrico y los cianuros. *Acta Toxicologica Argentina*, 17(1), 20-32.

- Razanamahandry, L. C., Karoui, H., Andrianisa, H. A., & Yacouba, H. (Junio de 2017). Bioremediation of soil and water polluted by cyanide: A review. *African Journal of Environmental Science and Technology* , **11**(6), 272-291.
- Republica del Perú. (s.f.). *Guía ambiental para el manejo de cianuro*. Lima, Perú.
- Rico Méndez, F. G., López , C. R., & Jaimes Figueroa, E. (2001). *Daños a la salud por contaminación atmosférica*. Toluca: IMSS.
- Ringbom, A. (1979). *Formacion de complejos en Química Analítica*. Alhambra.
- Ringbom, A., & Montuenga, C. (1979). *Formación de complejos en química analítica*. España, España: Alhambra.
- Sarquis, P., & Perucca, J. (02 de Agosto de 2005). Lixiviación con cianuro. *Diario de cuyo*.
- Secretaría de Economía. (2001). *Anlisis de aguas-Determinacion de Cianuros otales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas- Metodo de prueba*. Ciudad de México: Secretaría de Economía.
- Secretaria de Economía del Estado de Sonora. (2015). *Gobierno del Estado de Sonora*. Recuperado el 04 de diciembre de 2017, de <http://www.economiasonora.gob.mx/portal/minero>
- Servicio Geológico Mexicano. (2016). *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana 2015*. Pachuca, Hidalgo: Servicio Geológico Mexicano.
- Towill, L., Drury, J., Whitfield, B., Lewis, E., Galyan, E., & Hammons , A. (1978). *Reviews of the environmental effects of pollutants: V. Cyanide*. Oak Ridge National Laboratory.
- UNEP. (2010). *Latin America and the Caribbean Atlas of Our Changing Environment*. Recuperado el 30 de 11 de 2017, de http://www.cathalac.org/lac_atlas/index.php?option=com_content&view=article&id=40:omai-guyana&catid=1:casos&Itemid=5
- Universidad Nacional de Jujuy. (2012). *La Minería y el Cianuro*. San Salvador de Jujuy, Argentina: Área de Minas, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Jujuy.

- Van Zyl, D. J., Hutchison, I. P., & Kiel, J. E. (1988). *Introduction to evaluation, design and operation of precious metal heap leaching projects*. Colorado: Society of Mining Engineers, Inc.
- Weathington, C. B. (1988). *Destruction of cyanide in wastewaters: review and evaluation*. Ohio: EPA.
- Wong-Chong, G. M., Ghosh, R. S., & Dzombak, D. A. (2006). Cyanide treatment technology: Overview. En G. M. Wong-Chong, R. S. Ghosh, & D. A. Dzombak, *Cyanide in wastewater and soil: Chemistry, risk and Management* (págs. 387-391). Florida: Taylor & Francis.
- Wong-Chong, G. M., Ghosh, R. S., Bushey, J. T., Ebbs, S. D., & Neuhauser, E. F. (2006). Natural Sources of Cyanide. En D. A. Dzombak, R. S. Ghosh, & G. M. Wong-Chong, *Cyanide in water and soil. Chemistry, risk and management* (págs. 25-40). Florida: Taylor & Francis Group.
- Young, T. C., Zhao, X., & Theis, T. L. (2006). Fate and transport of anthropogenic cyanide. En D. A. Dzombak, R. S. Ghosh, & G. M. Wong-Chong, *Cyanide in water and soil. Chemistry, risk and management* (págs. 171-208). Florida: Taylor & Francis.
- Zagrobelny, M., Bak, S., & Lindberg Moller, B. (2008). Cyanogenesis in plants and arthropods. *Elsevier*, **69**, 1457–1468.
- Zagury, G. J., Oudjehanib, K., & Deschênes, L. (2004). Characterization and availability of cyanide in solid mine tailings from gold extraction plants. *Science of the Total Environment*, **320**, 211–224.