

EVALUACION DE CIANURO EN LIXIVIADOS ORIGINADOS EN EL RELLENO
SANITARIO ANTANAS DE LA CIUDAD DE SAN JUAN DE PASTO

AMALIA JOHANA OJEDA VELÁSQUEZ
XIMENA ANDREA ORTEGA MORENO

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMATICAS
PROGRAMA DE QUIMICA
PASTO – COLOMBIA
2006

EVALUACION DE CIANURO EN LIXIVIADOS ORIGINADOS EN EL RELLENO
SANITARIO ANTANAS DE LA CIUDAD DE SAN JUAN DE PASTO

AMALIA JOHANA OJEDA VELÁSQUEZ
XIMENA ANDREA ORTEGA MORENO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Químico

Director, M.Sc. JUAN JOSE LOZADA CASTRO

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMATICAS
PROGRAMA DE QUIMICA
PASTO – COLOMBIA
2006

Nota de aceptación:

Director

Jurado

Jurado

San Juan de Pasto, Mayo de 2006

“Las ideas y conclusiones aportadas en la tesis de grado, son responsabilidad de sus autores”.

Artículo 1º Del Acuerdo No. 324 de octubre 11 de 1966, emanado del Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

AGRADECIMIENTOS

Al M.Sc. Juan José Lozada Castro director de este trabajo de investigación por el apoyo brindado.

A la Empresa Metropolitana de Aseo EMAS, S.A., E.S.P., por la co-financiación de esta investigación, en especial al Doctor Efrén Muñoz, Ing. Rolando y Juan Miguel Zambrano.

A la Vicerrectoria de Postgrados e investigaciones, VIPRI, por la co-financiación de esta investigación.

A la sección de laboratorios especializados de la Universidad de Nariño, principalmente a: Profesor Germán Chávez, Lic. Mónica Hernández, Téc. Piedad Rebolledo, Téc. María del Rosario Carreño e Ing. Sandra Espinoza; por su valiosa colaboración.

A los profesores del Departamento de Química por haber aportado en nuestra formación académica.

Al Ing. Ramiro Ortega por la ayuda prestada.

Y a nuestros amigos y familiares.

DEDICATORIA

A Dios Padre todo poderoso, centro de mi vida, quien todos los días me muestra su grandeza, la fuerza que me motivo para no desfallecer. Gracias Señor por permitirme entregarte tu obra terminada.

A las personas que más amo en la vida, artífices de este éxito...

Mi madre Martha Velásquez quien con su ejemplo hizo de mi una mejor persona, la inspiración para salir adelante, gracias al amor que día a día me demuestra pude culminar mi sueño.

Mi padre Mario Ojeda quien me dio el ser, me enseñó el valor de la responsabilidad y la constancia hoy su esfuerzo se ve retribuido.

Mi hermana Cristina y mi sobrino Kevin Stiben por el amor que me brindan y por haberme mostrado la ternura de la vida.

Y especialmente a mi hermano Mario Leandro por haber caminado junto a mí durante mi carrera, el apoyo, las palabras de aliento y su compañía. Parte de lo que soy ahora es obra suya.

A Ximena mi compañera y amiga por haberme brindado su amistad incondicional.

A Mileidy mi mejor amiga por estar siempre junto a mi.

A los Señores: Guido Chamorro y Libardo Suárez por confiar en mí para que pudiera ver mi sueño realizado.

Amalia Johana Ojeda Velásquez

A Dios porque su infinito amor es el motor de mi vida, gracias por ayudarme a convertir mis sueños en realidad; por darme fortaleza, fe y perseverancia para superar los tropiezos del camino y seguir adelante.

A mis padres Socorro Moreno y Ramiro Ortega por su gran amor y sabios consejos que siempre me acompañan y me guían, por su comprensión, por ser mi pilar y el ejemplo de vida y superación personal que deseo seguir para ser una mejor persona; gracias por permitirme aprender de ustedes, espero hoy, con la culminación de esta etapa en mi vida, haber retribuido su esfuerzo y poder seguir haciéndolo.

A mi familia, tíos, primos y parientes, especialmente a mis abuelitos Marianita y Alejandro, Maruja y Marcial y a mi tía Gatica por su interés en mi estudio y bienestar.

A mi tío Gilberto (+) por ser mi ángel de la guarda y guiarme en el transcurso de mi carrera.

A mi compañera de tesis y amiga, Johana, por su valiosa amistad y por confiar en mí.

Ximena Andrea Ortega Moreno

Nosotras dedicamos este trabajo a nuestros amigos y compañeros: Jenny, Jacqueline, Diana, Paola, William D., Raquel, Javier, Jonny, Nancy, Johana D., William P., Manuel, Oscar y David; por haber hecho más amena nuestra vida.

Johana y Ximena

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCION	23
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	26
2. OBJETIVOS	27
2.1 OBJETIVO GENERAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3. MARCO TEORICO	28
3.1 RELLENO SANITARIO	28
3.1.1 Residuo sólido	28
3.1.2 Lixiviado	28
3.1.3 Niveles de cianuro en rellenos sanitarios	29
3.2 CIANUROS	29
3.2.1 Clasificación del cianuro	30
3.2.2 Toxicidad del cianuro	31
3.2.3 Acción fisiológica del cianuro	31
3.2.4 Contaminación ambiental por cianuro	31
3.2.5 Factores ambientales que inciden en la presencia y transformación del cianuro	32
3.3 ANALISIS DE CIANURO	33
3.3.1 Preparación de la muestra	33
3.3.2 Métodos para la cuantificación de cianuro	33

3.3.3 Elección del método para el análisis de cianuro en lixiviados	34
3.4 ESTANDARIZACION Y VALIDACION DE LA METODOLOGIA	34
3.4.1 Técnica colorimétrica	34
3.4.2 Técnica de destilación	37
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	39
4.1 ESTANDARIZACIÓN Y VALIDACION ESTADISTICA DE LAS TECNICAS DE COLORIMETRIA Y DESTILACION PARA LA EVALUACIÓN DE CIANURO	39
4.1.1 Técnica colorimétrica	39
4.1.2 Técnica de destilación	40
4.2 EVALUACION DE CIANURO EN MUESTRAS DE LIXIVIADO	42
4.2.1 Muestreo	42
4.2.1.1 Ubicación del relleno sanitario Antanas	42
4.2.1.2 Toma de muestras	42
4.2.2 Eliminación de interferencias de la matriz	44
4.2.2.1 Tratamiento para sulfuros	44
4.2.2.2 Tratamiento para agentes oxidantes	45
4.2.2.3 Tratamiento para grasas y aceites	46
4.2.2.4 Tratamiento para nitritos y nitratos	46
4.2.3 Destilación de cianuro total	46
4.2.4 Técnica colorimétrica	49
4.2.4.1 Preparación de reactivos	49
4.2.4.2 Preparación de la curva de calibración y desarrollo del color	49
4.2.4.3 Cálculos	50

5. RESULTADOS Y DISCUSION	52
5.1 ESTANDARIZACION Y VALIDACION ESTADISTICA DE LA TECNICA COLORIMETRICA Y DE DESTILACION PARA EL ANALISIS DE CIANURO	52
5.1.1 Técnica colorimétrica	52
5.1.2 Técnica de destilación	59
5.2 EVALUACION DE CIANURO EN MUESTRAS DE LIXIVIADO	65
5.2.1 Eliminación de interferencias de la matriz	65
5.2.1.1 Sulfuros	65
5.2.1.2 Agentes oxidantes	66
5.2.1.3 Grasas y aceites	67
5.2.1.4 Nitritos y nitratos	67
5.2.2 Destilación de cianuro total	68
5.2.3 Técnica colorimétrica	69
5.2.3.1 Preparación de la curva de calibración y desarrollo del color	69
5.2.4 Análisis de cianuro en muestras de lixiviado	71
5.2.5 Efecto de la temperatura y del pH sobre la concentración de cianuro en las muestras de lixiviado	82
6. CONCLUSIONES	85
7. RECOMENDACIONES	88
BIBLIOGRAFIA	89
ANEXOS	93

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Análisis fisicoquímico parcial de lixiviados (Relleno sanitario Antanas)	40
Tabla 2. Agentes oxidantes y sulfuros	40
Tabla 3. Coeficientes de regresión y determinación para los rangos de concentración ensayados	52
Tabla 4. Coeficientes de regresión y correlación para las repeticiones de la curva de calibración 3.	53
Tabla 5. Cálculo de la homocedasticidad de las varianzas	54
Tabla 6. Datos para el cálculo del límite de confianza del intercepto	55
Tabla 7. Intervalos de confianza para los interceptos	55
Tabla 8. Residuos de interpolación para la curva de calibración 3 y sus repeticiones	56
Tabla 9. Cocientes A/C para las curvas de calibración 3 y sus repeticiones	57
Tabla 10. Intervalos de confianza para las pendientes	57
Tabla 11. Datos de la señal del blanco para el cálculo de LD y LC	58
Tabla 12. Recuperación de CN ⁻ en presencia de sustancias interferentes	59
Tabla 13. Exactitud del método	60
Tabla 14. Resultados de recuperación de cianuro	61
Tabla 15. Precisión del método en términos de repetitividad	62
Tabla 16. Precisión del método en términos de reproducibilidad	63
Tabla 17. Criterios óptimos de aceptación para precisión emitidos por la USP y la AOAC	64
Tabla 18. Precisión del instrumento	65
Tabla 19. Concentración promedio de cianuro en muestras de lixiviado (mañana)	71
Tabla 20. Concentración promedio de cianuro en muestras de lixiviado (tarde)	71
Tabla 21. Concentración promedio de cianuro (ppm) y desviación estándar en cada punto de muestreo	71
Tabla 22. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk, punto de muestreo 2 mañana	74
Tabla 23. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk, punto de muestreo 3 mañana	74
Tabla 24. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk, punto de muestreo 4 mañana	75
Tabla 25. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk, punto de muestreo 2 tarde	75
Tabla 26. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk, punto de muestreo 3 tarde	75

Tabla 27. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk, punto de muestreo 4 tarde	75
Tabla 28. Prueba de homogeneidad de Hartley (mañana)	76
Tabla 29. Prueba de homogeneidad de Hartley (tarde)	76
Tabla 30. Concentración de cianuro total por punto de muestreo (mañana)	77
Tabla 31. Análisis de varianza (mañana)	77
Tabla 32. Concentración de cianuro total por punto de muestreo (tarde)	77
Tabla 33. Análisis de varianza (tarde)	77
Tabla 34. Valores de temperatura y pH para cada muestra de lixiviado	83

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diagrama del tratamiento biológico y fisicoquímico de los lixiviados; 1, 2, 3 y 4 son puntos de muestreo	43
Figura 2. Transporte de las muestras de lixiviado	44
Figura 3. Filtración al vacío	45
Figura 4. Diagrama de flujo: muestreo y eliminación de interferencias de la muestra de lixiviado	46
Figura 5. Destilador de cianuro	47
Figura 6. Diagrama de flujo: proceso de destilación de CN total	48
Figura 7. Espectrofotómetro UV-VIS Perkin-Elmer Lambda 11	50
Figura 8. Diagrama de flujo: método colorimétrico para la determinación de CN en lixiviado	51
Figura 9. Especificidad de la técnica de destilación. a. Muestra de referencia no dopada, b. Muestra de referencia dopada	60
Figura 10. Gráfica: cantidad recuperada de cianuro vs cantidad adicionada de cianuro	61
Figura 11. Precipitado de sulfuro de plomo	66
Figura 12. Gráfica: disminución de cianuro a través de los puntos de muestreo. Mañana y tarde	72
Figura 13. Efecto del pH sobre la concentración de cianuro	83
Figura 14. Efecto de la temperatura sobre la concentración de cianuro	84

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Curva de calibración 3 y sus repeticiones.	93
Anexo B. Gráfica de residuos de interpolación versus concentración de CN^- para la curva de calibración 3 y sus repeticiones.	94
Anexo C. Gráfica de la relación A/C versus concentración de CN^- para la curva de calibración 3 y sus repeticiones.	95

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Métodos para la cuantificación de cianuro	33
Cuadro 2. Biodegradación de compuestos de cianuro, los organismos bacterianos responsables de la degradación y las ecuaciones relevantes	80

RESUMEN

Los cianuros son compuestos que tienen en su estructura uno o varios iones CN^- , este ión está formado por carbono y nitrógeno unidos por un enlace triple y es capaz de reaccionar con facilidad inclusive en muy bajas concentraciones con metales pesados. Debido a que el cianuro es altamente tóxico por inhalación o absorción y que se encuentra entre las sustancias peligrosas más reguladas en las descargas al ambiente, estableciéndose en el decreto 1594 de 1984 un límite máximo permisible de 0.2 ppm para vertimientos; es necesario llevar a cabo un control de este parámetro en fuentes potenciales de contaminación como los vertederos.

En este trabajo de investigación se evaluó la concentración de cianuro total presente en los lixiviados generados en el relleno sanitario Antanas de la ciudad de San Juan de Pasto y su remoción a lo largo del tratamiento biológico y fisicoquímico, para dicha evaluación se utilizaron las técnicas de destilación y colorimetría que se estandarizaron y validaron estadísticamente con el fin de garantizar la confiabilidad y calidad de los resultados obtenidos.

Se estableció de acuerdo a las curvas de calibración obtenidas un rango lineal de concentraciones entre 0.02 ppm y 0.6 ppm de CN^- con un coeficiente de determinación, $r^2 = 0.997$ en promedio. Los límites de detección y cuantificación instrumentales obtenidos fueron: 0.0015 ppm y 0.005 ppm de CN^- , respectivamente, lo que indica que el equipo ofrece determinaciones confiables para concentraciones bajas del analito. El método es exacto con valores de porcentaje de recuperación entre 92.60 y 97.08% y preciso en términos de repetitividad con coeficientes de varianza entre 0.30 y 1.10% y de reproducibilidad con coeficientes de varianza entre 1.16 y 3.6%.

Con el método estandarizado y validado se consiguieron los siguientes resultados totales de concentración de cianuro; $0.0393 \pm 3.98 \times 10^{-4}$ ppm para el afluente de la laguna aerobia (1), $0.0287 \pm 3.54 \times 10^{-3}$ ppm para el efluente de la laguna aerobia (2), $0.0256 \pm 2.18 \times 10^{-3}$ ppm para el efluente de la laguna anaerobia (3) y $0.0175 \pm 1.27 \times 10^{-3}$ ppm para la zona de aspersion (4); los cuales se encuentran cerca al valor promedio ($0.0203 \pm 3.7 \times 10^{-3}$ ppm) reportado en otras investigaciones. En los cuatro puntos de muestreo la concentración de cianuro no sobrepasa el límite permisible establecido en el decreto 1594, por lo cual la remoción dada por el sistema de tratamiento que se realiza a los lixiviados en el relleno sanitario Antanas, se ajusta a los niveles de la normativa en cuanto a cianuro. Las concentraciones de cianuro encontradas se deben posiblemente a la degradación y a reacciones de transformación que sufren algunos residuos de

carácter domestico como alimentos, productos para la limpieza de metales, cosméticos, productos farmacéuticos, entre otros.

ABSTRACT

The compounds of cyanide have in their structure one or several ions CN^- , this ion is formed by carbon and nitrogen united by a triple union and it is able to react easiness in very low concentrations with heavy metals. The cyanide is highly toxic for inhalation or absorption and that it is among the dangerous substances more regulated in the discharges to the atmosphere, settling down in the ordinance 1594 of 1984 a permissible maximum limit of 0.2 ppm for discharges to the environment; therefore is necessary to carry out a control of this parameter in potential sources of contamination like the rubbish dump.

In this investigation work the concentration of total cyanide present in the leached generated in the Antanas rubbish dump of the San Juan of Pasto city, was evaluated and its removal along the biological and physiochemical treatment, for this evaluation the distillation techniques and colorimetric were standardized and they were statistically validated with the purpose of guaranteeing the dependability and quality of the obtained results.

A lineal range of concentrations settled down according to the obtained calibration curves between 0.02 ppm and 0.6 ppm of CN^- with a coefficient of determination, $r^2 = 0.997$ on the average. The instrumental detection limit and instrumental quantification limit were: 0.0015 ppm and 0.005 ppm of CN^- , respectively, what indicates that the spectrophotometer offers reliable determinations for low concentrations of the cyanide. The method is exact with values of recovery percentage between 92.60 and 97.08% and the method is specific in terms of repeatability with variance coefficients between 0.30 and 1.10% and in terms of reproducibility with variance coefficients between 1.16 and 3.6%.

With the standardized method and validated method the following results of total cyanide concentration were gotten; $0.0393 \pm 3.98 \times 10^{-4}$ ppm for the tributary of the aerobic lagoon (1), $0.0287 \pm 3.54 \times 10^{-3}$ ppm for the effluvium of the aerobic lagoon (2), $0.0256 \pm 2.18 \times 10^{-3}$ ppm for the effluvium of the lagoon anaerobia (3) and $0.0175 \pm 1.27 \times 10^{-3}$ ppm for the aspersion area (4); which are close to the value average ($0.0203 \pm 3.7 \times 10^{-3}$ ppm) reported in other investigations. In the four sampling points the cyanide concentration doesn't surpass the permissible limit settled down in the ordinance 1594, reason why the removal given by the treatment system that is carried out to those leached in the Antanas rubbish dump, is adjusted at the levels of the normative one as for cyanide. The opposing cyanide concentrations possibly owe to the degradation and transformation reactions that suffer some residuals of domestic character as foods, products for the cleaning of metals, cosmetics, pharmaceutical products, among others.

ABREVIATURAS

ANOVA: análisis de varianza
AOAC: Association of Official Analytical Chemists
APHA: American Public Health Association
ATP: adenosín trifosfato
AWWA: American Water Works Association
CN: ión cianuro
CV: coeficiente de variación
DBO: demanda bioquímica de oxígeno
DQO: demanda química de oxígeno
EMAS: Empresa Metropolitana de Aseo
EPA: Environmental Agency Protection
FDA: Administración de Alimentos y Drogas
IUPAC: Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
MDS: mínima diferencia significativa
nm: nanómetro
OMS: Organización Mundial de la Salud
OSHA: Administración de Salud y Seguridad Ocupacional
pH: potencial de hidronio
RCRA: Resource Conservation and Recovery Act
USP: Farmacopea de Estados Unidos
UV: ultravioleta
VIS: visible
WPCF: Water Pollution Federation Control
 α : error estadístico

INTRODUCCION

En la ciudad de San Juan de Pasto la Empresa Metropolitana de Aseo, EMAS, S.A. E.S.P. se encarga de prestar el servicio de recolección, transporte, disposición y tratamiento de residuos sólidos domésticos, actividades regidas dentro del marco legal de las leyes 142/94, 286/96, 632/00, 689/02 y sus decretos 605/96, 891/02, 1713/02, 1140/03, 1505/03, 838/05 para la prestación del servicio y regulación tarifaria; las leyes 9/79, 99/93, el decreto ley 2811/74 y los decretos 1594/84, 1220/05 de regulación sanitaria y ambiental y por último la ley 388/98 y su decreto 4002/04 de ordenamiento territorial.

La descarga y acumulación de residuos sólidos domésticos en sitios urbanos o rurales, bien sea en botaderos a cielo abierto o en rellenos sanitarios, generan en su proceso de descomposición líquidos llamados lixiviados los cuales fluyen dentro de estos y en su movimiento desplazan otros materiales contaminantes afectando el recurso hídrico superficial y subterráneo; el suelo que puede ser contaminado con organismos patógenos, metales pesados, sustancias tóxicas e hidrocarburos clorados y el aire contribuyendo con la generación de gases que deterioran la calidad atmosférica produciendo un gran impacto ambiental.

La composición y volumen de los lixiviados es difícil de predecir por las variaciones que día a día se presentan en la basura, por los fenómenos ambientales e hidrológicos propios de cada sitio donde quedan ubicados los rellenos sanitarios y por las diferentes modalidades de operación y construcción.¹ Sin embargo, hay tres grupos de sustancias que se encuentran generalmente en las cercanías de los rellenos:

- ★ Los compuestos orgánicos volátiles formados básicamente por átomos de carbono e hidrógeno que se evaporan fácilmente.
- ★ Los metales contenidos en los residuos depositados en los rellenos que son disueltos y transportados por los líquidos lixiviados.
- ★ Otros compuestos químicos como orgánicos sintéticos, sustancias tóxicas y alcoholes.²

¹ LOAIZA, Diana; RODRIGUEZ, Guillermo y TABARES, Mario. Uso de un lisímetro como elemento predictivo de un relleno sanitario. En: AINSA. Vol. 12, No. 2 (jul. – dic. 1992); p. 19

² ODRIOSOLA, Verónica. Rellenos sanitarios: enterrar basura, sepultar el futuro [en línea], 25-10-2004 [citado 23-02-2005]. Disponible en Internet: <<http://ecologia.pais-global.com.ar/>>

Una de las sustancias tóxicas que se encuentran en los lixiviados son los compuestos de cianuro. Estos son considerados venenos potentes porque bloquean la citocromo-oxidasa impidiendo con ello la respiración celular y produciendo la muerte por anoxia, especialmente en las células del cerebro y el músculo cardíaco.³

Los efluentes que contienen cianuro, pueden contaminar aguas superficiales y subterráneas afectando la vida acuática e inutilizándolas irremediablemente por un largo tiempo para el consumo humano. En el aire, el cianuro está presente principalmente como ácido cianhídrico gaseoso (HCN) y una pequeña porción como pequeñas partículas de polvo que eventualmente se depositan sobre el suelo y el agua. El HCN es difícil de remover del aire por deposición o a través de la lluvia dado que la vida media de este compuesto en la atmósfera es alrededor de 1 a 3 años. En el suelo los cianuros son relativamente móviles y pueden ser removidos a través de varios procesos biológicos y por transformaciones químicas. Sin embargo, en elevadas concentraciones, todo el cianuro no puede ser asimilado por los microorganismos del suelo y estos no los pueden transformar a otras formas químicas, por lo que el cianuro puede pasar a través del suelo hacia el agua subterránea.⁴

El análisis de cianuro total se realiza en países como México, Argentina, Perú, Colombia, Bolivia, Estados Unidos, entre otros; para aguas potables y residuales, como un mecanismo de control de sustancias tóxicas y su efecto en el medio ambiente. El gobierno de Estados Unidos desarrolla reglamentos y recomendaciones que pueden ser impuestos por ley para proteger la salud pública; la Agencia de Protección Ambiental (EPA), la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) y la Administración de Alimentos y Drogas (FDA) son algunas agencias federales que desarrollan reglamentos para sustancias tóxicas. A nivel mundial la Organización Mundial de la Salud (OMS) establece como límite permisible de cianuro en el agua de consumo humano 0.07 ppm y la EPA, 0.2 ppm como la cantidad más alta permisible para vertimientos.⁵

El elevado valor tóxico del cianuro para el ser humano, la flora y la fauna, demanda un especial cuidado para el control de dicha sustancia en fuentes potenciales de contaminación como los rellenos sanitarios. Por lo tanto es necesario validar y estandarizar una metodología para el análisis de cianuro total en lixiviados originados en el relleno sanitario Antanas de la ciudad de San Juan de Pasto, que permita conocer de manera confiable el nivel de cianuro presente en los vertimientos finales y también contribuir en la búsqueda de alternativas para

³ GOMEZ BARRERA, Milton. Sustancias tóxicas presentes en algunos alimentos vegetales. *En*: Documentos: Química. Vol. 2, No. 3 (jul. 1994); p. 101-103

⁴ SALUD PUBLICA: Cianuro [en línea], 22-10-2004 [citado 20-02-2005]. Disponible en Internet: <http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs8.html>

⁵ *Ibid.*, p. 2

reducir el impacto ambiental causado por esta sustancia si se encontrara fuera del límite permisible establecido en el decreto 1594 de 1984, que es 0.2 ppm.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los lixiviados generados en un relleno sanitario son una importante fuente de contaminación, se componen principalmente de materia orgánica y en menor proporción de metales pesados y sustancias tóxicas. Anteriormente los estudios de impacto ambiental en los rellenos sanitarios se limitaban a llevar un control de los parámetros DBO (demanda bioquímica de oxígeno) y DQO (demanda química de oxígeno), que determinan la presencia de carga orgánica. Sin embargo, hoy en día se realizan análisis de sustancias tóxicas como el cianuro.

En la actualidad en el relleno sanitario Antanas de la ciudad de San Juan de Pasto no se realiza un seguimiento ni se dispone de una metodología válida para la determinación y cuantificación de cianuro presente en los lixiviados generados a partir de la descomposición de residuos sólidos domésticos, tanto en su etapa de origen como al final del tratamiento biológico y fisicoquímico al que se someten; por lo cual se desconoce si se cumple o no con el decreto 1594 del 26 de junio de 1984 que estipula como concentración máxima permisible de cianuro 0.2 ppm.⁶

Debido al impacto ambiental que genera el cianuro en agua, aire y suelo, además de su toxicidad para animales y humanos, se requiere determinar su concentración y remoción a lo largo del tratamiento que el relleno sanitario realiza a los lixiviados. Para ello se estandarizará y validará estadísticamente la técnica colorimétrica y de destilación propuesta en el Standard Methods,⁷ garantizando de esta manera que los resultados sean confiables. Con esta investigación se conocerá la situación del relleno sanitario Antanas frente a este parámetro y se contribuirá a la implementación de medidas de control que mejoren los procesos de remoción biológica y fisicoquímica, si los niveles de cianuro sobrepasan los límites permisibles. Además la estandarización y validación de ésta metodología permitirá su implementación en los laboratorios especializados de la Universidad de Nariño para análisis de cianuro total en aguas que requieran control ambiental.

Cabe anotar que esta investigación está contemplada dentro del marco del convenio EMAS - UDENAR.

⁶ EMPRESA METROPOLITANA DE ASEO, EMAS. Proyección planta de tratamiento de líquido lixiviado relleno sanitario Antanas, San Juan de Pasto: EMAS, 2000. pp 1-28: (Tomo XIV).

⁷ APHA-AWWA-WPCF. Standard methods for the examination of water and waste-water. Washington: American Public-Health Association, 1995. p 4-22 – 4-50.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la concentración de cianuro total presente en los lixiviados originados en el relleno sanitario Antanas de la ciudad de San Juan de Pasto.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ★ Estandarizar y validar estadísticamente las técnicas de destilación y colorimetría para el análisis de cianuro total en los lixiviados originados en el relleno sanitario Antanas.
- ★ Realizar un seguimiento al cianuro presente en lixiviados durante el tratamiento biológico y fisicoquímico al que son sometidos.

3. MARCO TEORICO

3.1 RELLENO SANITARIO

El relleno sanitario es una técnica de eliminación y disposición final de residuos sólidos en el suelo que tiene como objetivo disminuir los riesgos sobre la salud de la comunidad tanto durante su operación como después de terminado. La técnica se basa en el principio de compactar la basura en capas cubriendo cada capa con material adecuado conforme avanza la operación.⁸

3.1.1 Residuo sólido. Es cualquier producto, materia o sustancia resultante de la actividad humana o de la naturaleza, que ya no tiene más función para la actividad que se generó. Pueden clasificarse de acuerdo a su origen como: domiciliario, industrial, comercial, institucional, público; de acuerdo a su composición como: materia orgánica, vidrio, metal, papel, plástico, cenizas, polvos, inertes o de acuerdo a su peligrosidad: tóxicos, reactivos, corrosivos, radioactivos, inflamables e infecciosos.⁹

3.1.2 Lixiviado. Es el líquido que se ha filtrado a través del desperdicio sólido y extraído de él materiales disueltos y en suspensión. En la mayor parte de los rellenos la parte líquida del lixiviado está compuesta por el líquido producido por la descomposición de los desperdicios y el líquido que entra al relleno procedente de fuentes externas como el agua de lluvia.¹⁰

Los lixiviados se componen fundamentalmente de sales de tipo orgánico e inorgánico, dentro de las cuales se destaca el cianuro como uno de sus más peligrosos componentes, debido a su toxicidad, impacto ambiental y efectos adversos a la salud humana, éste, puede provocar intoxicaciones si es absorbido, también acidosis metabólica, alteraciones del transporte de oxígeno, aumento del ácido láctico, daños cerebrales, del corazón, estado de coma e inclusive la muerte.¹¹

Generalmente se desconoce que los compuestos de cianuro se encuentran en la naturaleza y en un gran número de plantas alimenticias, entre las que figuran las almendras, cerezas, legumbres, alfalfa, rábanos, repollos, col, coliflor, brócoli y

⁸ ODRIOZOLA, Op. cit., p. 12

⁹ *Ibíd.*, p. 13

¹⁰ PERRY, Robert; GREEN, Don W. y MALONEY, James O. Manual del ingeniero químico. 6 ed. México: McGraw-Hill, 1998, V.6, p. 26-70

¹¹ GIL PAVAS, Edison *et al.* Oxidación fotocatalítica de cianuro. Cuaderno No 29. Medellín, 2005 30p. Trabajo de investigación. Universidad EAFIT. Grupo de investigación procesos ambientales y biotecnológicos

nabos. Las personas suelen entrar en contacto con los compuestos de cianuro a través de alimentos y otros productos, que son eliminados por el hígado por lo que no llegan a alcanzar concentraciones dañinas para la salud.

La seda, lana, acrílicos, plásticos nitrogenados y poliuretanos dispuestos en un relleno sanitario contribuyen en menor proporción a la generación de ácido cianhídrico por degradación, el cual al entrar en contacto con otras sustancias presentes en los lixiviados forman compuestos de cianuro, estos también se originan a partir de la descomposición de reactivos fotográficos, solventes como el acetonitrilo utilizado en productos cosméticos como el removedor de esmalte, hules plásticos, sintéticos y adhesivos.¹²

3.1.3 Niveles de cianuro en rellenos sanitarios. El análisis de cianuro en residuos sólidos y/o en lixiviados de un relleno sanitario es escasamente reportado en la literatura, debido a que la mayoría de los estudios se enfocan en la determinación y remoción de carga orgánica llevando un registro de los parámetros: DBO y DQO. En la actualidad se ha tomado conciencia de que los residuos que se depositan en un relleno sanitario pueden contener o generar sustancias tóxicas, como es el caso de los cianuros, bifenilos policlorados, pesticidas organoclorados y organofosforados, metales pesados, entre otros. Un estudio realizado por el Instituto de ingeniería sanitaria y ambiental de la facultad de ingeniería de la Universidad de Buenos Aires reporta un valor promedio de cianuro total de 0.11 ± 0.02 mg/Kg. en residuos sólidos y un valor de $0.0203 \pm 3 \times 10^{-3}$ ppm en lixiviados, originados a partir de los residuos sólidos domésticos de la ciudad de Buenos Aires (Argentina).¹³

3.2 CIANUROS

El término cianuro incluye a todas las moléculas que tienen grupos CN en su estructura, que se puedan determinar como ión cianuro, CN^- . El ión CN^- , es un anión que contiene carbono y nitrógeno unidos por un enlace triple, que es capaz de reaccionar con facilidad, inclusive en muy bajas concentraciones con metales pesados, es una sustancia altamente tóxica que puede absorberse por los tejidos con facilidad y es una de las sustancias más reguladas en las descargas al ambiente por ser considerada como una sustancia de desecho peligrosa clase P por la RCRA (Resource Conservation and Recovery Act).¹⁴ Puede encontrarse cianuro tanto en estado gaseoso como formando sales; cuando se combina con hidrógeno forma ácido cianhídrico (HCN), que es un gas a temperatura ambiente

¹² DEFENSORIA DEL PERU. Guía ambiental para el manejo de cianuro [en línea], [citado 24-10-2004]. Disponible en Internet: <<http://www.ombudsman.gob.pe>>

¹³ INSTITUTO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, IIS-UBA. Calidad y gestión de los residuos sólidos, ciudad de Buenos Aires, Buenos Aires: s.n., 2001. p. 20, 25.

¹⁴ ODRIÓZOLA, Op. cit.

y cuando se combina con cationes como sodio (Na^+) o potasio (K^+) forma sales solubles en agua.¹⁵

3.2.1 Clasificación del cianuro. Los compuestos de cianuro en los cuales puede obtenerse como CN^- son clasificados como cianuros simples y cianuros complejos. Los simples se representan con la fórmula $\text{A}(\text{CN})_x$, donde A puede ser Na, K, NH_3 o un metal y x es la valencia de A. En soluciones acuosas de cianuros alcalinos simples el grupo CN está presente como CN^- y HCN molecular, la proporción depende del pH y de la constante de disociación para el HCN molecular que es $\text{p}K_a \approx 9.2$. En soluciones de cianuros metálicos simples el grupo CN puede aparecer también en la forma de complejos aniónicos metal-cianuro de estabilidad variable. La mayoría de estos complejos simples son escasamente solubles o casi insolubles (CuCN , AgCN , $\text{Zn}(\text{CN})_2$), pero estos, en presencia de cianuros alcalinos forman una variedad de complejos metal-cianuro altamente solubles.

Los cianuros metálicos alcalinos normalmente pueden ser representados por $\text{AyM}(\text{CN})_x$, A representa el elemento alcalino presente “y” veces, M el metal pesado y x el número de grupos CN. La disociación inicial de cada uno de estos complejos de cianuro solubles producen un anión que es el radical $\text{M}(\text{CN})_x\text{y}$. Este se puede disociar más adelante dependiendo de muchos factores, con la liberación de CN^- y la consecuente formación de HCN.¹⁶

Los cianuros también pueden clasificarse así:

★ Complejos débiles y fuertes de cianuro: los complejos débiles de cianuro, con frecuencia denominados cianuros “disociables en ácidos débiles” pueden disociarse en solución y producir concentraciones ambientalmente significativas de cianuro libre. Los complejos débiles incluyen complejos de cianuro de Cd, Cu, Ni, Ag y Zn. El grado en el cual se disocian estos complejos depende en gran medida del pH de la solución. Los complejos fuertes de cianuro se degradan mucho más lentamente en condiciones químicas y físicas normales. Los complejos de cianuro con Au, Fe y Co son fuertes y estables en solución.

★ Cianuro libre: es el término utilizado para describir tanto al ión cianuro como al ácido cianhídrico.

★ Cianuro total: comprende el cianuro libre, cianuro débilmente complejado y cianuro fuertemente complejado.¹⁷

¹⁵ GIL PAVAS, Op. cit., p. 8

¹⁶ APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods, Op. cit., p. 4-23

¹⁷ LOGSDON M. J.; HAGELSTEIN, K. y MUDDER, T. I. El manejo del cianuro en la extracción del oro. Canadá: Consejo internacional de metales y medio ambiente, 2001. p. 15

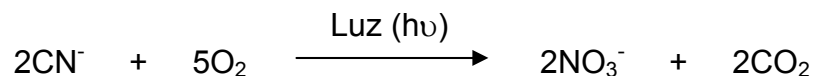
3.2.2 Toxicidad del cianuro. La presencia de cianuro libre y complejos de cianuro en corrientes líquidas residuales es un gran problema debido a la bien conocida toxicidad de estas especies para los organismos vivos inclusive a valores de concentración muy bajos. La toxicidad del ión cianuro es menor que la del ácido cianhídrico, el cual se forma por la hidrólisis de compuestos de cianuro en medio ácido y es un riesgo potencial para la vida acuática debido a que la mayoría de los cuerpos de agua donde se disponen las corrientes residuales presentan un pH menor al pKa del HCN molecular (<9.2), causando que el cianuro se convierta en su forma más tóxica como HCN.¹⁸

El cianuro es reconocido como el tóxico más poderoso por su velocidad de acción; se tiene así que la dosis letal media para algunos animales es: 544 ppm por 5 minutos para ratas, 300 ppm por 3 minutos para perros y 0.1 ppm por 3 minutos para peces. En cuanto a la toxicidad para seres humanos la exposición a 150 ppm entre media hora y una hora puede poner en peligro la vida; por una exposición de pocos minutos a 300 ppm puede sobrevenir la muerte y se estima que la dosis letal media es 50 a 60 ppm.

La exposición a bajos niveles de cianuro por largos períodos de tiempo se deriva en dificultades para respirar, ataques al corazón, vómito, convulsiones, dolores de cabeza y problemas de tiroides, a pesar de no ser acumulativo. Sus manifestaciones clínicas y tratamiento dependen de la vía de entrada al cuerpo humano.¹⁹

3.2.3 Acción fisiológica del cianuro. El cianuro impide el empleo útil del oxígeno transportado por la sangre. Su acción de envenenamiento tiene las siguientes bases fisiológicas: el cianuro actúa ligando el átomo férrico de la enzima citocromo-c oxidasa responsable de la respiración celular, impidiendo que el oxígeno actúe como receptor de electrones e interrumpiendo la producción de adenosín trifosfato (ATP). Sin el ATP, las células mueren, al igual que todo el organismo en cuanto se terminen sus reservas. Este proceso teóricamente no es reversible por restitución de oxígeno a la sangre.²⁰

3.2.4 Contaminación ambiental por cianuros. Las sales de cianuro son muy solubles en agua presentándose el riesgo de infiltración a acuíferos. En cuanto a la permanencia del cianuro por tiempo prolongado en el suelo se tiene que éste se descompone en:



¹⁸ APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods, Op. cit., p. 4-23

¹⁹ BARRENECHEA MARTEL, Ada. Aspectos fisicoquímicos de la calidad del agua: capítulo 1. Canadá: s.p.i. 24-25p

²⁰ BAKER, D. J. Pathophysiological aspects of clinical management following toxic trauma. En: Indian Society of Critical Care Medicine. Vol. 7, No. 4 (oct. – dic. 2003); p. 253-254

Sin embargo la reacción necesita abundante oxígeno, medio neutro y luz solar. Aunque estas condiciones se cumplieran, la reacción es muy lenta y como ocurre en diferentes etapas se conoce la presencia de varios productos intermedios también tóxicos, tales como: cianógeno, cianatos, tóxicos, cloruro de cianógeno, amonio, entre otros.

El ácido cianhídrico, una de las formas químicas más abundantes de cianuro ocasiona problemas ambientales como alteraciones metabólicas en plantas y organismos.²¹

3.2.5 Factores ambientales que inciden en la presencia y transformación del cianuro. Debido a su reactividad el cianuro presente en el medio ambiente puede ser degradado con el fin de disminuir sus efectos, por varios procesos como:

★ Complejación. El cianuro forma compuestos iónicos de diferente estabilidad con muchos metales. La mayoría de estos compuestos son menos tóxicos que el cianuro en estado libre; sin embargo, los complejos débiles de cianuro como los de Cu y Zn son inestables y devuelven el cianuro al medio del que provino. Los complejos de cianuro de hierro son importantes debido a la abundancia de hierro en el suelo y su estabilidad en la mayoría de las condiciones ambientales, pero es susceptible a la descomposición fotoquímica y puede liberar el cianuro si se lo expone a rayos ultravioleta.

★ Absorción. Los complejos de cianuro son absorbidos por los componentes orgánicos e inorgánicos del suelo, incluso por los óxidos de Al, Fe y Mn, ciertos tipos de arcilla, feldspatos y carbón orgánico. El poder de retención del cianuro en materia inorgánica no es muy conocido, sin embargo se conoce que el cianuro es fuertemente retenido por la materia orgánica.

★ Volatilización. En los pH más comunes del ambiente, el cianuro toma la forma de ácido cianhídrico gaseoso. La cantidad de cianuro que se pierde en este proceso se incrementa con menores valores de pH, con mayor aireación de la solución y con temperaturas altas. También se pierde cierta cantidad de cianuro por volatilización de la superficie del suelo.

★ Biodegradación. En condiciones aerobias, la actividad microbiana convierte al cianuro en amoníaco, que a su vez se convierte en nitrato. Este proceso ha resultado efectivo con concentraciones de cianuro de hasta 200ppm. Si bien también existe degradación biológica en condiciones anaerobias estos microorganismos no pueden soportar concentraciones altas de cianuro.

²¹ GONZALEZ, Silvia y SAHORES, Marta. Impacto ambiental debido al uso del cianuro en la minería a cielo abierto [en línea], [citado 19-09-2004]. Disponible en Internet: <<http://www.esquelonline.com/~noalamina/cianurosilvia.htm>>

★ Hidrólisis. El ácido cianhídrico puede ser hidrolizado a ácido fórmico o formiato de amonio. Si bien la reacción no es inmediata, es significativa en aguas freáticas en condiciones anaerobias.²²

3.3 ANALISIS DE CIANURO

3.3.1 Preparación de la muestra. Se debe eliminar de manera preliminar a la destilación las interferencias de la matriz tales como: sulfuros, agentes oxidantes, grasas, nitritos y nitratos y posteriormente preservar la muestra agregando hidróxido de sodio, NaOH 1N hasta alcanzar un pH de 12. La destilación consiste en convertir el cianuro total en HCN, que se libera a partir de la acidificación de la muestra por destilación y purga de aire y se recolecta en una solución de NaOH, obteniendo el cianuro en la forma química deseada y libre de interferencias para su cuantificación.²³ Para este procedimiento es necesario un equipo de destilación específico de cianuro SCHOOT DURAN.

3.3.2 Métodos para la cuantificación de cianuro. Los métodos reportados en la literatura para la determinación de cianuro se resumen en siguiente cuadro.²⁴

Cuadro 1. Métodos para la cuantificación de cianuro

Método	Principio	Ventajas	Desventajas
Titulométrico	Consiste en valorar el cianuro del destilado alcalino con nitrato de plata estándar para formar el complejo de cianuro soluble, utilizando p-dimetilaminobenzalrodanina como indicador.	Permite determinar una concentración de cianuro superior a 1 ppm.	No acepta una adecuada preparación de muestra, dado que disminuye la precisión del método. No es sensible para concentraciones de cianuro inferiores a 1 ppm.
Ión Selectivo	Consiste en determinar potenciométricamente el cianuro del destilado alcalino, utilizando un electrodo cianuro selectivo en combinación con un electrodo de referencia de doble empalme y un medidor de pH con escala de milivoltios expandida.	Permite determinar concentraciones de cianuro en el rango de 0.05 a 10 ppm.	Presenta resultados erróneos por la inadecuada calibración de los electrodos. El electrodo se disuelve a concentraciones superiores a 10 ppm de cianuro.
Colorimétrico	Consiste en convertir el cianuro del destilado alcalino, en cloruro de cianógeno por reacción con cloramina-T a pH 8 y formar un colorante violeta al añadir el reactivo: piridina - ácido barbitúrico. Leer la absorbancia de la solución a 578nm.	Permite determinar concentraciones de cianuro hasta un límite inferior de 0.02 ppm	Requiere del uso de reactivos tóxicos. El colorante formado es inestable para periodos de tiempo superiores a 11 min.

²² AR MINERA. Efectos del cianuro en la salud humana y en el medio ambiente. En: Código internacional para el manejo del cianuro en la minería del oro. Vol. 25, No. 3 (sep. 2004)

²³ APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods, Op. cit., p. 4-31

²⁴ *Ibíd*, p. 4-33 – 4-38

3.3.3 Elección del método para el análisis de cianuro en lixiviados. El método de preparación de muestra se eligió por su especificidad y sencillez.

El método colorimétrico se prefiere por su sensibilidad a bajas concentraciones, acorde con el límite permisible para cianuro estipulado en el decreto 1594 de 1984;²⁵ y además, porque permite la determinación de cianuro total, que incluye los cianuros casi no disociables, los fácilmente disociables y los complejos con estabilidad intermedia.

3.4 ESTANDARIZACION Y VALIDACION DE LA METODOLOGIA

El método que se someterá a estudio para su estandarización y validación en los laboratorios especializados de la Universidad de Nariño es el método para análisis de cianuro reportado en el Standard Methods.²⁶ Este procedimiento se realiza en dos etapas, así:

3.4.1 Técnica colorimétrica.

a) Curva de calibración. Se optimizan factores que influyen de manera determinante en el adecuado desarrollo de ésta técnica, tales como: pH, rango de concentración y tiempo de lectura, los cuales no se definen claramente en el método reportado en el Standard Methods.

b) Determinación de parámetros analíticos.

★ Linealidad: es la capacidad de un ensayo para obtener resultados directamente proporcionales a la concentración del analito en una muestra.²⁷ Se confirma la linealidad si se cumplen los siguientes criterios:

- Homocedasticidad (se dice que un grupo de valores son homocedásticos cuando todos ellos tienen igual ponderación al calcular la pendiente y la ordenada al origen de la recta de regresión)
- El intercepto debe pasar por cero, para ello se debe realizar el cálculo del intervalo de confianza con un error α de 0.05,²⁸ teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones:

²⁵ EMPRESA, Op. cit., p. 28

²⁶ APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods, Op. cit., p. 4-23 – 4-50

²⁷ SOTO, Carmen *et al.* Validación de una técnica colorimétrica para la determinación de carbohidratos. En: VacciMonitor. Vol. 11, No. 3 (jul. – sep. 2002); p. 2-3

²⁸ GUIA DE validación de métodos analíticos. Guía 01. En: La Gaceta. Vol. 22, No. 49 (mar. 2004); p. 8

Error estadístico:

$$S_{y/x} = (\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - 2)^{1/2}$$

donde el término $y_i - \hat{y}_i$ son los residuos de “y” (absorbancia), \hat{y} son los valores de “y” ajustados y el término $n - 2$ expresa el número de grados de libertad.

Después de obtener el valor de $S_{y/x}$, se puede calcular el valor de S_a (desviación estándar de la ordenada en el origen), que está dado por:

$$S_a = S_{y/x} (\sum_i (x_i)^2 / n \sum_i (x_i - \bar{x})^2)^{1/2}$$

donde x es la concentración de la solución, \bar{x} el promedio de las concentraciones ensayadas y n el número de concentraciones de la curva de calibración.

El valor de S_a se usa para estimar el límite de confianza de la ordenada en el origen o intercepto, así:

$$a \pm tS_a$$

donde el valor de t se obtiene para el límite de confianza deseado y $n - 2$ grados de libertad.²⁹

- El coeficiente de correlación de la regresión lineal debe encontrarse entre 0.98 y 1.00 y el coeficiente de determinación debe ser mayor que 0.995.³⁰ Para comprobar si el coeficiente de correlación r es realmente significativo se debe practicar una prueba estadística t , así:

$$t = |r| \sqrt{(n - 2) / (1 - r^2)}$$

donde r corresponde al coeficiente de correlación, r^2 es el coeficiente de correlación al cuadrado y el valor de t obtenido se compara con el tabulado al nivel de significancia deseado, usando una prueba t de dos colas y $n - 2$ grados de libertad.³¹

- Distribución aleatoria de los residuos de interpolación (tendencias sistemáticas son indicativas de no linealidad). Los residuos de interpolación se calculan mediante la relación:

$$R_i = \langle A \rangle_i - A_i$$

²⁹ MILLER, J. C. y MILLER, J. N. Estadística para química analítica. Londres: Adisson-Wesley Iberoamericana, 1993. p. 96

³⁰ GUIA, Op. cit., p. 8

³¹ MILLER, Op. cit., p.94

Donde el residuo de interpolación para el i -ésimo punto experimental, R_i , es calculado como la diferencia entre la señal medida A_i y la correspondiente señal interpolada en la curva $\langle A \rangle_i$.

- El cociente señal/concentración (A/C) no debe ser mucho mayor o mucho menor que el valor de la pendiente m de la curva de calibración. El cociente A/C está definido por:

$$\frac{(A)_i}{(C)_i} = \frac{A_i - a}{C_i}$$

Donde el cociente señal/concentración para el i -ésimo punto de la curva analítica, $(A/C)_i$, es calculado a partir de la correspondiente señal medida, A_i , de la concentración C_i correspondiente al intercepto (a) de la curva de calibración.³²

★ Límite de detección: es la cantidad o concentración más pequeña del analito que produce una señal x_L significativamente diferente de la señal que produce un blanco analítico x_b .

El criterio utilizado para que la concentración mínima detectable sea distinguible con certeza (significativamente diferente o estadísticamente diferente) del blanco analítico es que la diferencia entre sus señales sea igual a tres veces la desviación estándar de la señal de los blancos utilizados para medir el ruido de fondo. Es decir que:

$$x_L - \bar{x}_b = 3\sigma_b$$

donde x_L es la señal límite, obtenida para la concentración mínima detectable de analito, \bar{x}_b es la señal promedio de los blancos, σ_b es la desviación estándar de las lecturas del blanco en absorbancia y el número 3 según Long y Winefordner indica un nivel de confianza del 99.86%.

Experimentalmente, el límite de detección se determina involucrando todos los factores que afectan la medida y se define, en general, para obtenerlo en unidades de concentración como:

$$LD = 3\sigma_b / m_{cal}$$

Donde, σ_b = desviación estándar de los blancos, m_{cal} es la pendiente de una curva de calibración (A vs C) en unidades de Absorbancia/Concentración del sistema,

³² CHEMKEYS. Parámetros de una calibración lineal [en línea] 25-04-2004 [citado 19-05-2005]. Disponible en Internet: <<http://www.chemkeys.com>>

por lo tanto, al calcular la relación el límite de detección se obtiene en unidades de concentración. Este criterio es recomendado por la IUPAC.³³

★ Límite de cuantificación: corresponde a la cantidad o concentración del analito a partir de la cual es confiable realizar determinaciones cuantitativas y se define como:³⁴

$$LC = 10\sigma_b / m_{cal}$$

3.4.2 Técnica de destilación. Se revisa cada etapa de ésta técnica y se determina las condiciones adecuadas para su desarrollo.

a) Especificidad: se define como la habilidad de evaluar inequívocamente el analito en presencia de componentes que se puede esperar que estén presentes.³⁵

b) Exactitud: indica que tan cercana está una medición de su valor verdadero o aceptado y se expresa como error o en valores de recuperación del método, es decir, la diferencia entre el promedio de las mediciones y el valor considerado como verdadero.³⁶

Porcentaje de recuperación:

$$R = \bar{x} / x * 100$$

Desviación absoluta:

$$B = x - \bar{x}$$

Desviación relativa o error relativo:

$$B\% = B / x * 100$$

donde:

\bar{x} = valor medio de las concentraciones

x = valor real (verdadero) de la concentración

³³ CORLEY JOHANNES. Best practices in establishing detection and quantification limits for pesticide residues in food. En: Handbook of residue analytical methods for agrochemicals. (oct.2002); p3-5.

³⁴ UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. Establecimiento de un método espectrofotométrico: Facultad de ciencias bioquímicas. Santa fe de Bogotá: s.p.i. 4-6p

³⁵ CASTILLO, B y GONZALEZ, R. Protocolo de validación de métodos analíticos para la cuantificación de fármacos. En: Revista Cubana de Farmacia. Vol. 30, No. 1 (ene.-abr. 1996); p. 8

³⁶ BASTIDAS, Adriana; BENAVIDES, Norma y BRAVO, Patricia. Estandarización y validación del método cromatográfico para la determinación y seguimiento de pesticidas organoclorados en el proceso de tratamiento de lixiviados del relleno sanitario Antanas de la ciudad de San Juan de Pasto – Colombia, San Juan de Pasto, 2005, 54 p. Trabajo de grado (Químico). Universidad de Nariño, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas. Departamento de Química.

c) Precisión: indica la dispersión de las medidas o la variabilidad del método, es decir, que tan semejantes son los resultados que se han obtenido exactamente de la misma manera. En los métodos espectrofotométricos se determina tanto la precisión del instrumento como la del método.³⁷

- Repetitividad: refleja la precisión de un método cuando se desarrolla bajo las mismas condiciones, utilizando la misma muestra, analizada por el mismo analista, en el mismo laboratorio, con los mismos equipos y reactivos y durante una misma sesión de trabajo en un período corto.³⁸

- Reproducibilidad: es la medida de la precisión de los resultados de ensayos realizados sobre la misma muestra, pero ejecutados por diferentes analistas en días diferentes y se expresa con los mismos parámetros matemáticos que la repetitividad.³⁹

- Precisión del método: se mide mediante un parámetro estadístico de dispersión, generalmente se utiliza la desviación estándar, s:

$$s = [\sum (x - \bar{x})^2 / (n - 1)]^{1/2}$$

Donde x es la variable medida (absorbancia), \bar{x} el valor medio de la variable medida y n el número de medidas. Un valor pequeño de desviación estándar con relación al valor medio indica que las medidas presentan poca dispersión o que son precisas.⁴⁰

- Precisión del instrumento: se define por el error instrumental o error fotométrico ΔT , que indica la repetitividad de las lecturas en un espectrofotómetro.⁴¹ Es común tomarlo como:

$$\Delta T = 2 \sum (T - T_{\text{promedio}}) / n$$

³⁷ UNIVERSIDAD, Op. cit., p. 6-7

³⁸ CASTILLO, Op. cit., p. 5

³⁹ Ibid., p. 7

⁴⁰ UNIVERSIDAD, Op. cit., p. 6

⁴¹ Ibid., p. 6

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 ESTANDARIZACION Y VALIDACION ESTADISTICA DE LAS TECNICAS COLORIMETRICA Y DE DESTILACION PARA LA EVALUACION DE CIANURO

La estandarización de las técnicas de colorimetría y destilación que se utilizan para la determinación cuantitativa de cianuro y para la preparación de la muestra de lixiviado, se realizó en dos etapas, así:

4.1.1 Técnica colorimétrica.

➤ Curva de calibración. Se optimizaron los factores: pH, rango de concentración y tiempo de lectura, realizando ensayos a diferentes valores. Esto debido a que las pruebas preliminares con los parámetros establecidos en el Standard Methods de la APHA-AWWA-WPCF,⁴² presentaron resultados poco confiables.

- pH: 7, 8 y 10
- Rango de concentración: 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 ppm
0.02, 0.04, 0.08, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 ppm
0.02, 0.08, 0.2, 0.4, 0.6 ppm
- Tiempo de lectura: 11 y 15 minutos

➤ Determinación de parámetros analíticos:

★ Linealidad. Se prepararon en forma independiente soluciones estándar a partir de un patrón de 10 ppm de cianuro a cinco niveles de concentración. Este procedimiento se repitió tres veces para evaluar estadísticamente la regresión lineal, realizando curvas de calibración de absorbancia contra concentración de cianuro para cada una de las repeticiones.

Posteriormente se calculó la homocedasticidad mediante una prueba F de comparación de varianzas, el intervalo de confianza para el intercepto, el coeficiente de correlación y de correlación al cuadrado, los residuos de interpolación y la razón A/C.

★ Límite de detección (LD). Se determinó según el procedimiento recomendado por la IUPAC, preparando cinco soluciones del blanco; adicionando a 40ml de NaOH 0.04N, en un matraz volumétrico de 50ml los reactivos

⁴² APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods, Op. cit., p. 4-35 – 4-36

necesarios para el desarrollo del color de las soluciones de cianuro, expuestos más adelante. Se leyeron las respectivas absorbancias y se realizó el cálculo del límite de detección como se indicó anteriormente.

★ Límite de cuantificación. Para su determinación se utilizaron los datos de absorbancia obtenidos para el cálculo del límite de detección.

4.1.2 Técnica de destilación. Se revisó cada etapa de ésta técnica y se determinaron las condiciones adecuadas para su desarrollo.

➤ Pruebas preliminares para la eliminación de interferencias. Se realizaron con el fin de determinar la respuesta del método frente a las posibles sustancias interferentes que pueden contener las muestras de lixiviados, que afectan el análisis de cianuro total y así establecer procedimientos específicos de eliminación que permitan mejorar dicha respuesta.

Para ello se prepararon dos muestras de referencia de 500ml teniendo en cuenta el análisis fisicoquímico parcial (tabla 1) realizado por la sección de laboratorios especializados de la Universidad de Nariño. Los parámetros como agentes oxidantes y sulfuros que no se reportan en el análisis, pero que están presentes en los lixiviados se adicionaron a la muestra de referencia en las concentraciones que se indican en la tabla 2, según los valores reportados en el estudio de Calidad y gestión de los residuos sólidos, ciudad de Buenos Aires.⁴³

Tabla 1. Análisis fisicoquímico parcial de lixiviados (relleno sanitario Antanas)

Parámetro	Método	Concentración
Hierro (Fe)	Absorción atómica	2.89 ppm
Cobre (Cu)	Absorción atómica	1.81 ppm
Cromo (Cr)	Absorción atómica	3.78 ppm
Manganeso (Mn)	Absorción atómica	224 ppm
Zinc (Zn)	Absorción atómica	76 ppm
Grasas y aceites	Extracción con Soxhlet	43.5 ppm
Nitritos (NO ₂ ⁻)	Espectrofotometría	1.89 ppm
Nitratos (NO ₃ ⁻)	Espectrofotometría	34.5 ppm
DQO	Oxidación ácida	8360 ppm

Tabla 2. Agentes oxidantes y sulfuros

Parámetro	Método	Concentración
Agentes oxidantes, K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.25N	EPA SW-846	20 ppm
Sulfuros (Na ₂ S * 6H ₂ O)	EPA SW-846	73.5 ppm

La primera muestra de referencia se dopó con una concentración de cianuro de 0.6 ppm y se adicionó como sustancias interferentes: agentes oxidantes, grasas,

⁴³ INSTITUTO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, Op. cit. p.20

nitritos y nitratos, además de las sustancias restantes reportadas en la tabla 1 en las concentraciones especificadas.

La segunda muestra de referencia se preparó de igual forma que la primera pero, adicionando en lugar de agentes oxidantes, sulfuros; a razón de que la presencia de agentes oxidantes indica la ausencia de sulfuros y viceversa (los agentes oxidantes convierten los sulfuros a sulfatos).

Cada una de las muestras de referencia se analizó por el método completo por triplicado. Los procedimientos para la eliminación de interferencias se indican a continuación:

- Eliminación de agentes oxidantes: el método reportado en el Standard Methods recomienda utilizar tiosulfato de sodio a una concentración de 0.1g/L para eliminar esta interferencia. Sin embargo, se utilizó este reactivo a una concentración de 0.025N, puesto que permite una mayor eliminación de los agentes oxidantes.

- Eliminación de sulfuros: se siguió el procedimiento descrito en el Standard Methods utilizando una solución de acetato del plomo al 5% para precipitar el sulfuro como sulfuro de plomo.

- Eliminación de grasas: se modificó el procedimiento indicado en el Standard Methods realizando la extracción de las grasas y aceites de la muestra de referencia a pH 12, con hexano.

- Eliminación de nitratos y nitritos: se adicionó 1.5g de amido sulfonato de amonio a la muestra de referencia antes de someterse a destilación. Este procedimiento es reportado por CORPONARIÑO.⁴⁴

- Especificidad. Se prepararon dos muestras de referencia como se indicó anteriormente teniendo en cuenta la tabla 1. La primera de ellas con una concentración de 0.02 ppm de cianuro y la otra sin analito, las cuales se pasaron por el método analítico completo; posteriormente se determinó de acuerdo a las diferencias de color la presencia positiva (color violeta) o negativa del analito.

- Exactitud. Se prepararon tres muestras de referencia a tres niveles de concentración diferentes, 0.1, 0.6 y 1 ppm, que se analizaron por triplicado por el método analítico completo, para un total de nueve muestras, leyendo su absorbancia a 578nm.

- Precisión. Se preparó una solución de cada concentración, 0.2, 0.4 y 0.6 ppm, las cuales se encuentran dentro del rango lineal, a partir de una solución patrón de

⁴⁴ CORPORACION AUTONOMA REGIONAL DE NARIÑO, CORPONARIÑO. Recuperación de cianuro total en aguas de desecho por destilación ión-electrodo iónico. San Juan de Pasto, 1992

10 ppm de cianuro, se leyó su absorbancia por triplicado (repetitividad) y se repitió este procedimiento durante tres días (reproducibilidad).

4.2 EVALUACION DE CIANURO EN MUESTRAS DE LIXIVIADO

4.2.1 Muestreo

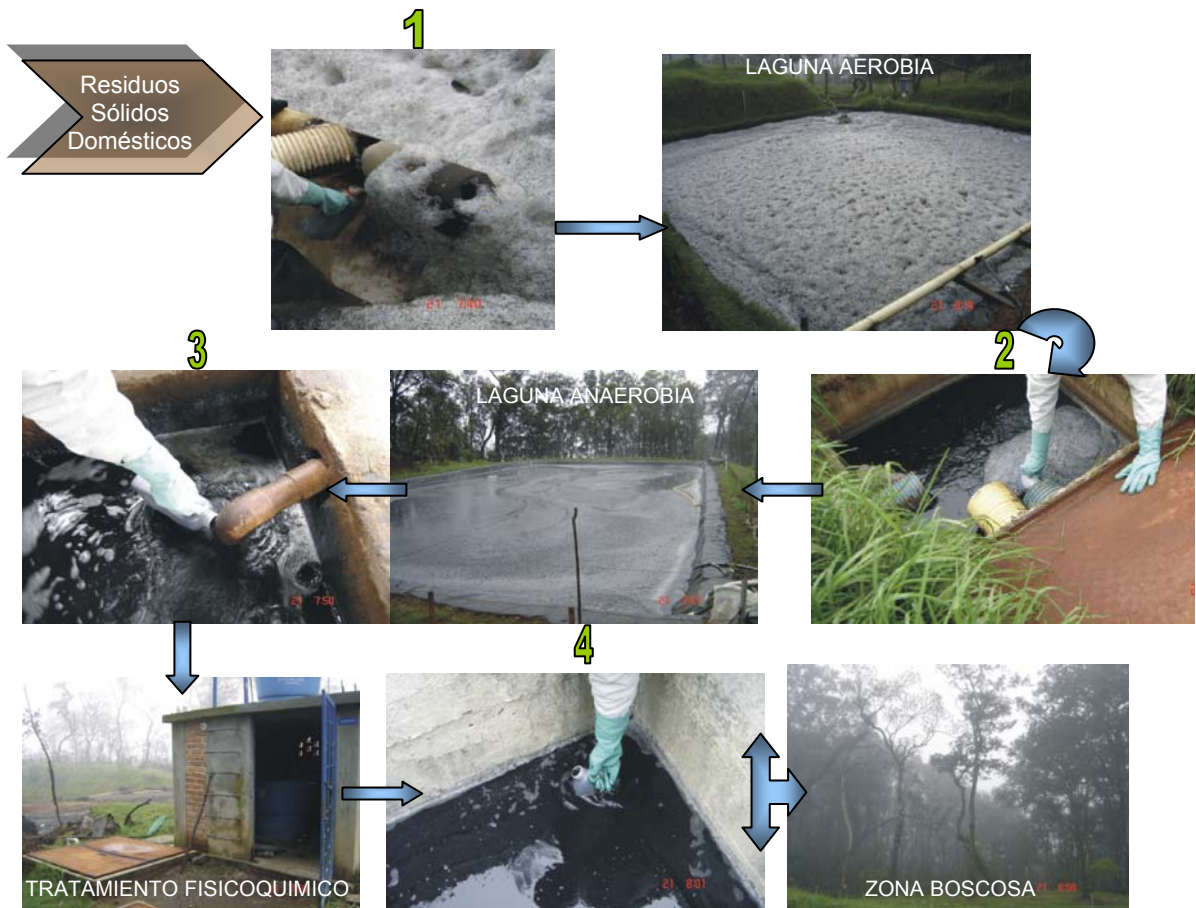
4.2.1.1 Ubicación del relleno sanitario Antanas. El relleno sanitario Antanas de la ciudad de San Juan de Pasto (Nariño), se localiza en el sector conocido como Daza, a 12km de la ciudad por la vía panamericana norte y 3Km por la troncal hacía Buesaco; limitado por dicho municipio y por la quebrada Yuyas. Se encuentra a 2750m.s.n.m a una temperatura media de 12°C y presenta una pluviosidad de 1200mm por año. La zona residencial más cercana es el caserío San Carlos que dista aproximadamente unos 1300m del lugar, perteneciente a la vereda la Josefina del corregimiento de Morasurco. Realiza una operación diaria con 530ton de residuos domiciliarios y maneja un efluente de lixiviados de 1L/s en época de invierno y de 0.3 a 0.4L/s en época de verano, estos lixiviados son llevados hasta lagunas de tratamiento una aerobia y otra anaerobia donde se lleva a cabo la remoción de carga orgánica, seguido por un tratamiento fisicoquímico que se realiza con el fin de coagular y flocular los sólidos suspendidos mediante la adición de sulfato de aluminio con previa regulación del pH a valores entre 8-9 y finalmente el lixiviado se somete a la etapa de cloración para su aspersion a una amplia zona boscosa lo que puede ocasionar por escorrentía o precipitaciones que los contaminantes alcancen las corrientes de la quebrada Yuyas y del río Bermúdez.⁴⁵

4.2.1.2 Toma de muestras. Teniendo en cuenta los objetivos propuestos en esta investigación y el tratamiento biológico y fisicoquímico del lixiviado en el relleno sanitario Antanas se seleccionaron cuatro puntos de muestreo como se indica en la figura 1. Se tomaron muestras puntuales que representan la composición del vertimiento para el lugar, tiempo y circunstancias particulares en las que se realizó su captación.⁴⁶ Este tipo de muestras se eligió debido a que los compuestos de cianuro están sujetos a cambios significativos e inevitables durante su almacenamiento además, su análisis exige la eliminación de interferencias antes de su preservación en medio alcalino, por lo tanto el tiempo de recolección y de análisis de las muestras debe ser lo más corto posible para evitar la degradación de los compuestos de cianuro.

⁴⁵ EMPRESA, Op. cit., p. 8

⁴⁶ CORPORACION AUTONOMA REGIONAL DEL CENTRO DE ANTIOQUIA, CORANTIOQUIA. Protocolo para toma de muestras y preservación de muestras de agua, Medellín, 2001. p. 3-4

Figura 1. Diagrama del tratamiento biológico y fisicoquímico de los lixiviados; 1, 2, 3 y 4 son puntos de muestreo.



Para determinar el número de muestras se utilizó la relación matemática:⁴⁷

$$N = (z\sigma / e)^2$$

donde:

N = número de muestras

z = nivel de confianza

σ = desviación estándar

e = error máximo admitido

Con un nivel de confianza del 95%, $z = 1.96$, una desviación estándar $\sigma = 1.47 \times 10^{-3}$, correspondiente a la estimada en investigaciones⁴⁸ anteriores para el análisis

⁴⁷ DE LA TORRE, Leticia. Curso: Estadística I, Chihuahua, 2003, 60p. Año Sabático. Instituto tecnológico de Chihuahua, Facultad de ingeniería industrial.

⁴⁸ INSTITUTO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, Op. cit., p.20

de cianuro y admitiendo un error máximo de 0.0005; se tiene un número de muestras igual a 30.

La recolección de muestras se llevó a cabo durante cinco semanas (con clima variado), dos veces a la semana, alternando los tiempos de muestreo entre mañana y tarde, hasta completar 30 muestras, incluyendo 4 muestras de referencia del punto 1. Este muestreo es representativo, debido principalmente a que la composición de los residuos sólidos domésticos dispuestos en el vertedero no varía con respecto al tiempo. Además se realizó éste diseño de muestreo porque se ajustó al presupuesto del proyecto sin dejar de ser representativo.

Las muestras se analizaron por triplicado y se transportaron al laboratorio en recipientes de plástico de 1L bajo condiciones de refrigeración (4°C) y oscuridad (figura 2).

Figura 2. Transporte de las muestras de lixiviado



En el sitio de recolección se tomaron datos de pH y temperatura de las muestras, también se realizaron pruebas para determinar y tratar la presencia de agentes oxidantes y sulfuros. Después del tratamiento, se adicionó solución de NaOH 1N hasta alcanzar un pH de 12 en el cual se asegura que el cianuro presente en la muestra se conserve en la forma química adecuada hasta su análisis.⁴⁹

4.2.2 Eliminación de interferencias de la matriz

4.2.2.1 Tratamiento para sulfuros. Esta prueba se realizó in situ antes de adicionar la solución de NaOH 1N, con algunas modificaciones al método presentado en el Standard Methods de la APHA-AWWA-WPCF,⁵⁰ debido a que no se contó con el papel de acetato de plomo para la determinación de sulfuros que se propone en éste método. Por consiguiente el tratamiento para sulfuros de las muestras de lixiviado se realizó como se describe a continuación:

Las muestras recolectadas se filtraron al vacío (figura 3) utilizando papel filtro franja azul, posteriormente se analizaron los sulfuros colocando gotas de las muestras

⁴⁹ APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods, Op. cit., p. 4-29

⁵⁰ *Ibíd.*, p. 4-23

en una placa de porcelana, se adicionó una gota de solución tampón de ácido acético pH = 4 y acetato de plomo, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ al 5%; el oscurecimiento de la solución o formación de un precipitado indica la presencia de sulfuros. En los casos en que la prueba dio positiva se adicionó a la muestra $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ al 5%, se filtró nuevamente y la prueba se repitió hasta que no se observó cambio en la muestra. La presencia de sulfuros indica la ausencia de agentes oxidantes, por lo cual se procedió a conservar la muestra adicionando solución de NaOH 1N hasta alcanzar un pH de 12.

Figura 3. Filtración al vacío



4.2.2.2 Tratamiento para agentes oxidantes. Esta prueba se realizó in situ antes de adicionar la solución de NaOH 1N a las muestras de lixiviado, utilizando en lugar del papel de yoduro potásico recomendado por el Standard Methods⁵¹ para la determinación de agentes oxidantes, el procedimiento que se describe a continuación:

La presencia de agentes oxidantes se probó colocando en diferentes tubos de ensayo unos mililitros de solución KI – almidón y luego gotas de cada una de las muestras, dejando reposar unos minutos, una coloración azul – violeta indica la presencia de agentes oxidantes. Para las pruebas positivas se agregó unos mililitros de solución de tiosulfato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.025N hasta que no se presentó formación de color. Luego, se agregó a la muestra solución de NaOH 1N hasta alcanzar un pH de 12.

NOTA: la solución KI – almidón, se preparó disolviendo 0.5g de almidón en 10ml de agua fría que se adicionaron a 20ml de agua caliente, se dejó hervir la solución unos minutos, luego se enfrió rápidamente y se adicionó yoduro de potasio, KI agitando la mezcla hasta su disolución.⁵²

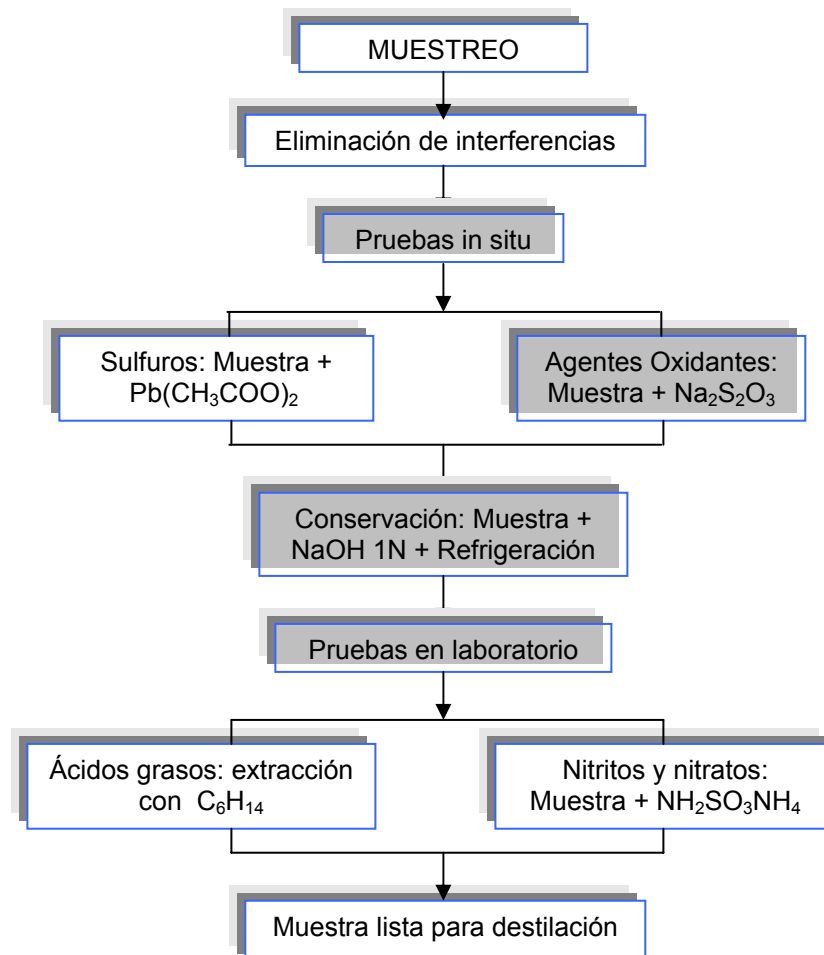
⁵¹ *Ibíd.*, p. 4-23

⁵² MATERIALES: Equipos y soluciones especiales [en línea], [citado 8-10-2004]. Disponible en Internet: <<http://www.geocities.com/Athens/Academy/1369/Materiales-s.htm>>

4.2.2.3 Tratamiento para grasas y aceites. Para la eliminación de ácidos grasos se realizó una extracción a un pH de 12 de cada una de las muestras con 50ml de hexano, C_6H_{14} .

4.2.2.4 Tratamiento para nitritos y nitratos. A cada muestra se adicionó 1.5g de la sal amido sulfonato de amonio, $NH_2SO_3NH_4$ antes de la destilación⁵³ en lugar del ácido sulfámico, NH_2SO_3H , recomendado por el Standard Methods.⁵⁴

Figura 4. Diagrama de flujo: muestreo y eliminación de interferencias de la muestra de lixiviado.



4.2.3 Destilación de cianuro total. Se trabajó con un equipo de destilación específico para cianuro (figura 5), colocando 500ml de muestra en el matraz de ebullición; en el tubo de dispersión de gas se agregaron 10ml de solución de

⁵³ COORPONARIÑO, Op. cit., p. 2

⁵⁴ APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods, Op. cit., p. 4-23

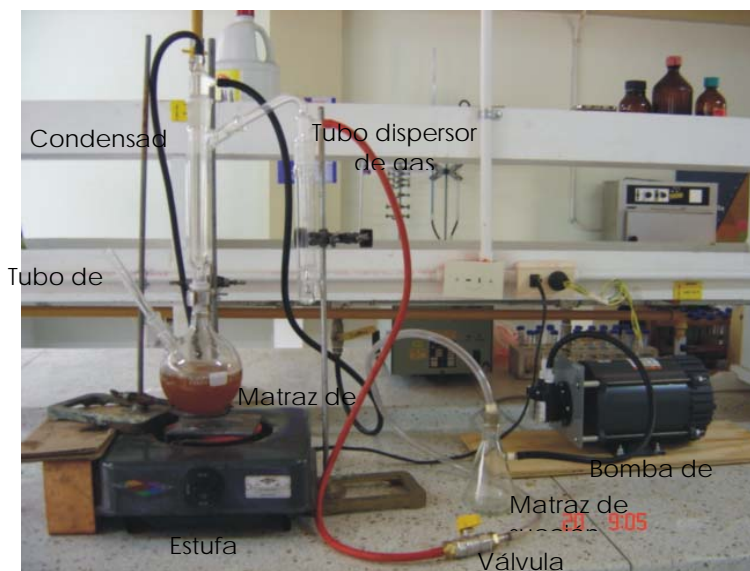
NaOH 1N y 10ml de agua destilada para tener una profundidad de líquido adecuada en el absorbente.

El matraz de ebullición se conectó al resto del equipo de destilación y a la bomba de vacío, la succión se ajustó a dos burbujas de aire por segundo manteniendo este flujo de aire durante toda la reacción. Mediante el tubo de cardo se añadió 50ml de ácido sulfúrico, H_2SO_4 (1:1) dejando que el aire mezcle el contenido del matraz durante 3 minutos; luego se agregó 20ml de cloruro de magnesio hexahidratado, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 2.5M; realizando un lavado con agua destilada después de la adición de cada reactivo. Posteriormente se sometió a calentamiento con ebullición rápida. El reflujo se mantuvo durante 1 hora con una velocidad de flujo de 40-50 gotas/minuto en la salida del condensador. Luego se suspendió el calentamiento manteniendo el flujo de aire y dejando que la muestra se enfriara por 15 minutos.

El contenido del tubo de dispersión de gas se pasó a un matraz aforado de 250ml, lavando el tubo de conexión entre éste y el condensador, los lavados realizados se añadieron al matraz y se aforo hasta la marca con agua destilada.⁵⁵

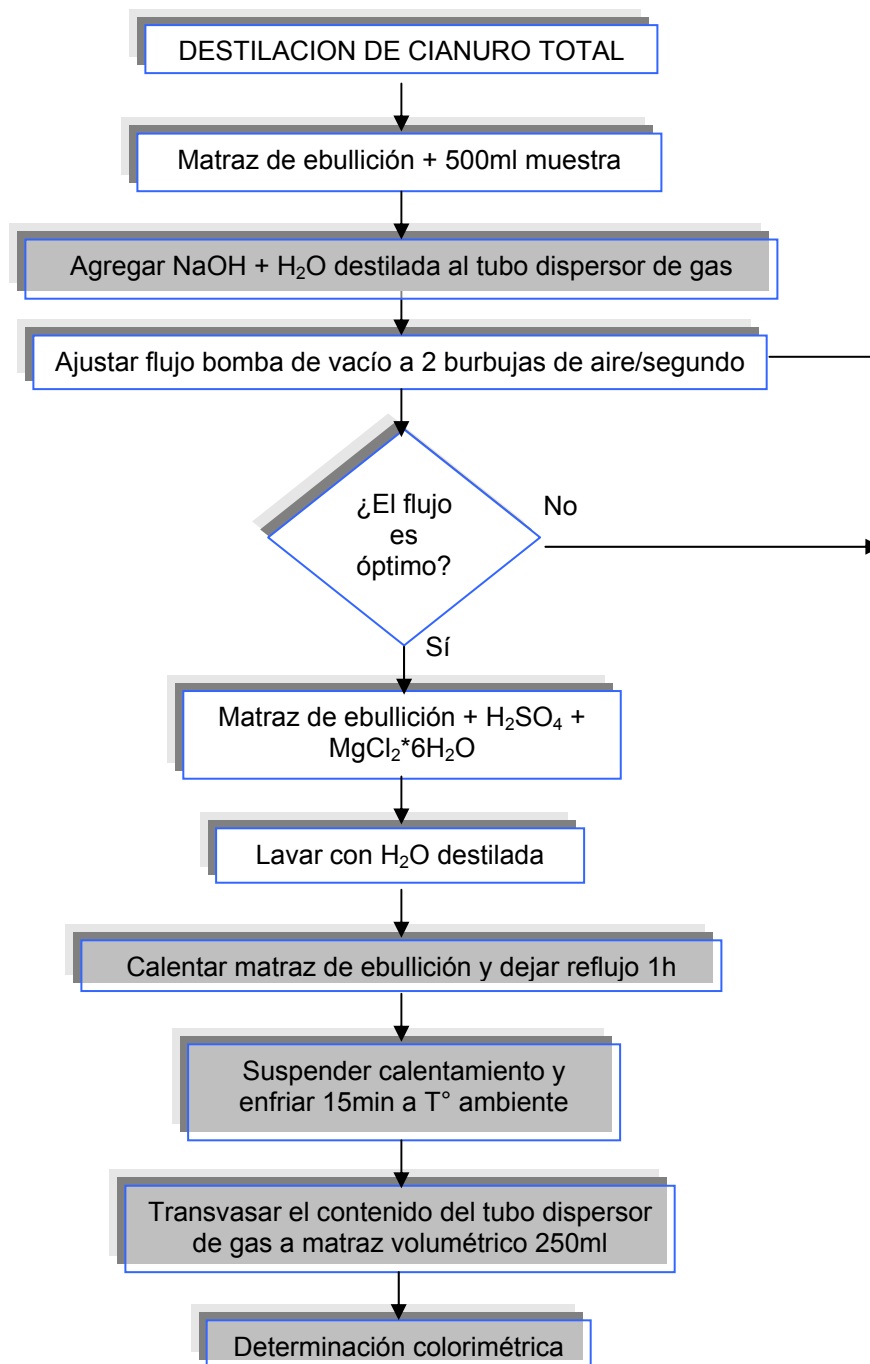
Realizado el anterior procedimiento se determinó la concentración de cianuro por la técnica colorimétrica.

Figura 5. Destilador de cianuro



⁵⁵ Ibid., p. 4-31 – 4-33

Figura 6. Diagrama de flujo: proceso de destilación de cianuro total.



4.2.4 Técnica colorimétrica

4.2.4.1 Preparación de reactivos.

- Solución stock de cianuro. Se preparó disolviendo 0.9418g de cianuro de sodio, NaCN (el peso depende de la pureza del reactivo) y 0.77g de hidróxido de sodio, NaOH en agua destilada y se aforó hasta 500ml para una concentración de 1000 ppm (1ml = 1mg CN⁻).⁵⁶
- Solución de cianuro. De la solución stock de cianuro se tomaron 50ml en un matraz volumétrico de 500ml y se aforó hasta la marca con solución de hidróxido de sodio, NaOH 0.04N, para una concentración de 100 ppm (1ml = 100µg CN⁻).⁵⁷
- Solución patrón de cianuro. De la anterior solución se tomaron 10ml en un matraz volumétrico de 100ml y se aforó hasta la marca con solución de NaOH 0.04N, para una concentración de 10 ppm (1ml = 10µg CN⁻). Esta solución se preparó a diario.⁵⁸
- Hidróxido de sodio, NaOH 0.04N. Se pesó 1.6g de NaOH y se llevó a un matraz volumétrico de 1L, por último se aforó con agua destilada.⁵⁹

Los reactivos: cloramina-T $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCINa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; piridina-ácido barbitúrico $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ y fosfato diácido de sodio monohidratado $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$; se prepararon de acuerdo al método reportado por el Standard Methods de la APHA-AWWA-WPCF.⁶⁰

4.2.4.2 Preparación de la curva de calibración y desarrollo del color. A partir de la solución patrón se prepararon las siguientes soluciones, adicionando en diferentes matraces aforados de 50ml: 0, 0.1, 0.4, 1, 2 y 3ml de la solución patrón de 10 ppm y se completó cada una hasta un volumen de 40ml con solución de NaOH 0.04N. Estas soluciones contienen las concentraciones: 0.0, 0.02, 0.08, 0.2, 0.4 y 0.6 ppm de CN⁻, respectivamente.

Para las muestras de lixiviado se tomaron tres alícuotas de la solución obtenida de la destilación en diferentes matraces aforados de 50ml, completando el volumen

⁵⁶ Ibid., p. 4-35

⁵⁷ NORMA MEXICANA, NMX AA-058-SCFI-2001. Análisis de aguas – determinación de cianuros totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas – Método de prueba. México: s.n., 2001. 7p

⁵⁸ CALIFORNIA. AIR RESOURCES BOARD, Method 426 : determination of cyanide emissions from stationary sources. California: s.n., 1987. 7p

⁵⁹ NORMA, Op. cit., p. 6

⁶⁰ APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods. Op. cit., p. 4-35

hasta 40ml con solución de NaOH 0.04N.⁶¹ Esto con el fin de reducir la variabilidad de la respuesta⁶² en la lectura de la absorbancia.

Para el desarrollo del color del blanco, estándares y muestra problema se agregó 4ml de solución tampón de NaH₂PO₄ * H₂O 1M hasta alcanzar un pH de 8. Se añadió 0.5ml de cloramina-T, mezclando por inversión y dejando reposar durante 2 minutos, luego se adicionó 5ml de solución de piridina-ácido barbitúrico mezclando con cuidado. Se aforó hasta la marca con agua destilada y se mezcló nuevamente por inversión.

Para la lectura de la absorbancia se utilizó un espectrofotómetro UV-VIS Perkin-Elmer Lambda 11 (figura 7) y se ajustó la absorbancia a 0 con ayuda del blanco. La señal se midió a una longitud de onda de 578nm⁶³ después de los 11 minutos siguientes a la adición del reactivo piridina-ácido barbitúrico, utilizando una celda de cuarzo de 1cm de paso.

Figura 7. Espectrofotómetro UV-VIS Perkin-Elmer Lambda 11



4.2.4.3 Cálculos. La concentración de cianuro total en la muestra problema se determinó de la siguiente manera:

de la ecuación:

$$y = mx + a$$

donde:

y = absorbancia

m = pendiente de la curva de calibración

x = concentración de cianuro total en mg/L (ppm)

a = intercepto

⁶¹ CALIFORNIA, Op. cit., p. 19

⁶² PRAT, Albert *et al.* Métodos estadísticos: control y mejora de la calidad. Barcelona: Alfaomega, 2000. 139p

⁶³ APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods, Op. cit., p. 4-36

despejando x, se obtiene:

$$x = y - a / m$$

donde el dato obtenido corresponde a los miligramos/Litro (ppm) de cianuro total leídos en el espectrofotómetro.

Luego se aplicó la siguiente ecuación:

$$\text{CN}^-, \text{ en mg/L (ppm)} = (A \times B / C \times D) \times 1000$$

donde:

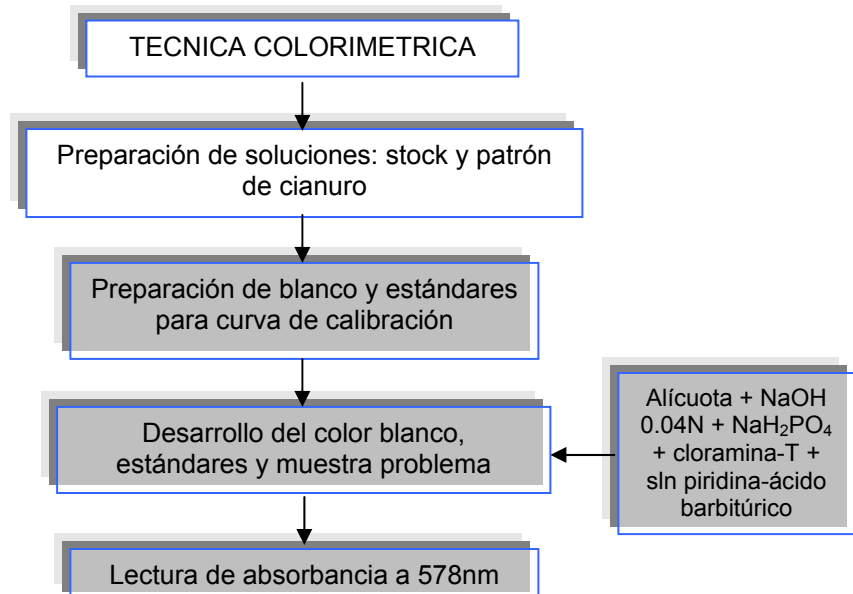
A = mg de CN⁻ total leídos en la curva de calibración.

B = volumen total de la solución absorbente procedente de la destilación, en ml.

C = volumen de muestra original utilizado en la destilación, en ml.

D = volumen de solución absorbente utilizado en la prueba colorimétrica, en ml.⁶⁴

Figura 8. Diagrama de flujo: técnica colorimétrica para la determinación de cianuro en lixiviado



⁶⁴ Ibid., p. 4-36

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 ESTANDARIZACION Y VALIDACION ESTADISTICA DE LAS TECNICAS COLORIMETRICA Y DE DESTILACION PARA EL ANALISIS DE CIANURO TOTAL

Debido a que el método reportado en el Standard Methods⁶⁵ presenta las condiciones óptimas para el análisis de cianuro total en muestras de agua potable y residual doméstica; y no para muestras de lixiviados se vio la necesidad de estandarizar y validar esta metodología en los laboratorios de la Universidad de Nariño con el fin de asegurar la confiabilidad de los resultados obtenidos.

5.1.1 Técnica colorimétrica.

a. Curva de calibración. El pH óptimo para el desarrollo del color de las soluciones de cianuro es 8, debido a que en el ensayo realizado a un pH de 10, la solución no adquirió el color violeta característico y a un pH de 7 a pesar de que la solución desarrolló color la absorbancia obtenida no es lineal con la concentración esperada.

Se tiene entonces que un valor de pH mayor o menor a 8 causa la degradación del cloruro de cianógeno (CNCl) que se forma al adicionar cloramina-T, hasta ión cianato (CNO⁻), lo cual impide la formación del colorante violeta de polimetino afectando el análisis cuantitativo.⁶⁶

Después de realizar diferentes curvas de calibración y obtener los coeficientes de regresión (a y b) y de correlación (r^2), sometiendo los datos a una regresión lineal para establecer el rango de concentración en el cual se cumple la ley de Beer, se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 3. Coeficientes de regresión y determinación para los rangos de concentración ensayados.

Curva de calibración	Rango (ppm)	Ecuación	Coefficiente de determinación (r^2)
1	0.02 – 0.3	$Y = 3.4532x - 0.0798$	0.9479
2	0.02 – 1	$Y = 4.2745x + 0.3134$	0.9962
3	0.02 – 0.6	$Y = 5.1519x - 0.0409$	0.9980

⁶⁵ Ibid., p. 4-35

⁶⁶ Ibid., p. 4-35

De acuerdo a los datos reportados en la tabla se tiene que la curva de calibración 3 presenta el rango de concentraciones óptimo: 0.02, 0.08, 0.2, 0.4 y 0.6ppm, con un $r^2 = 0.998$, el cual es un estimativo de la calidad de la curva obtenida, pues cuanto más próximo a la unidad mayor es la precisión del conjunto de datos experimentales y menor la incertidumbre de los coeficientes de regresión estimados.⁶⁷

Por lo tanto la ecuación que mejor representa la relación lineal entre la absorbancia y las concentraciones de las soluciones de cianuro es:

$$y = 5.1519x - 0.0409$$

Sin embargo, solamente es válida hasta una concentración máxima de cianuro de 0.6ppm y una concentración mínima de 0.02ppm. Cualquier incremento o disminución en la concentración de estos límites causa una desviación en el valor de la absorbancia medida.

Los datos obtenidos de las repeticiones de la curva de calibración 3 (Anexo A) para asegurar que el rango de concentraciones elegido fuera el óptimo, se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Coeficientes de regresión y correlación para las repeticiones de la curva de calibración 3.

Curva de calibración	Ecuación	Coefficiente de correlación (r)	Coefficiente de determinación (r^2)
3.1	$y = 4.8982x + 0.0717$	0.998	0.996
3.2	$y = 4.7763x - 0.1456$	0.999	0.998
3.3	$y = 4.1633x + 0.3007$	0.998	0.997

El tiempo de lectura estimado en el cual las soluciones de cianuro desarrollan el color adecuado para su determinación cuantitativa es 11 minutos, debido a que en este tiempo el colorante violeta de polimetino es estable. Cuando se realizó la lectura de absorbancia a los 15 minutos como lo recomienda el Standard Methods,⁶⁸ se presentó desviación en la lectura de la absorbancia, debido a la degradación evidente que mostró el colorante mediante precipitación.

⁶⁷ CHEMKEYS, Op. cit.

⁶⁸ APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods, Op. cit., p. 4-46

b. Determinación de parámetros analíticos.

- Linealidad. Para confirmar la linealidad del método entre las concentraciones de cianuro de 0.02ppm y 0.6ppm, en las que se cumple la ley de Beer, se realizaron las pruebas estadísticas que se presentan a continuación:

Homocedasticidad. Para la verificación de esta prueba se compararon los coeficientes de variación de dos valores de concentración alejados en la recta, para este caso 0.08ppm y 0.6ppm. Se tomaron los valores de absorbancia de la curva de calibración 3 y sus repeticiones. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 5. Cálculo de la homocedasticidad de las varianzas.

Concentración (ppm)	Absorbancia	Desviación estándar (s)	Coefficiente de varianza (CV)
0.08	0.337	0.199	47.04%
	0.444		
	0.222		
	0.689		
	$\bar{x} = 0.423$		
0.6	2.967	0.147	5.16%
	2.964		
	2.663		
	2.793		
	$\bar{x} = 2.847$		

Una vez obtenidos estos datos se realizó la prueba F para varianzas de dos muestras así:

$$F_{(3,3)} = 5.16 / 47.04 = 0.1096$$

El valor de $F_{(3,3) (0.05) \text{ crítico}}$ es 9.28, la regla de decisión establece que si $F < F_{\text{crítico}}$, entonces existe homocedasticidad y lo que es igual, los valores presentados en la curva de calibración tienen igual ponderación al calcular la pendiente y la ordenada al origen de la recta.⁶⁹ Por consiguiente la curva de calibración propuesta cumple con éste parámetro.

Intervalo de confianza para el intercepto (IC). Los datos necesarios para aplicar las ecuaciones descritas en el marco teórico para el cálculo del límite de confianza del intercepto se resumen en la siguiente tabla.

⁶⁹ BADIAS, Pablo. Evaluación de una curva de linealidad: análisis de regresión no ponderado [en línea], 24-08-2001 [citado 20-02-2006]. Disponible en Internet: <<http://calidadbioquimica.com.ar/evacal.htm>>

Tabla 6. Datos para el cálculo del intervalo de confianza del intercepto.

Curva de calibración	x_i (ppm)	y_i	x_i^2	$(x_i - \bar{x})^2$	\hat{Y}	$(y_i - \hat{y})^2$
3	0.02	0.029	4×10^{-4}	0.0576	0.0621	1.09×10^{-3}
	0.08	0.337	6.4×10^{-3}	0.0324	0.3713	1.17×10^{-3}
	0.2	1.024	0.04	3.6×10^{-3}	0.9895	1.19×10^{-3}
	0.4	2.136	0.16	0.0196	2.0198	1.34×10^{-2}
	0.6	2.967	0.36	0.1156	3.0503	6.92×10^{-3}
	$\bar{x} = 0.26$		$\Sigma = 0.5668$	$\Sigma = 0.2288$		$\Sigma = 0.023$
3.1	0.02	0.103	4×10^{-4}	0.0576	0.1696	4.44×10^{-3}
	0.08	0.440	6.4×10^{-3}	0.0324	0.4635	5.5×10^{-4}
	0.2	1.169	0.04	3.6×10^{-3}	1.0513	1.3×10^{-2}
	0.4	2.050	0.16	0.0196	2.0309	3.6×10^{-4}
	0.6	2.964	0.36	0.1156	3.0106	2.17×10^{-3}
	$\bar{x} = 0.26$		$\Sigma = 0.5668$	$\Sigma = 0.2288$		$\Sigma = 0.0214$
3.2	0.02	-0.084	4×10^{-4}	0.0576	-0.0501	1.14×10^{-3}
	0.08	0.222	6.4×10^{-3}	0.0324	0.2365	2.07×10^{-4}
	0.2	0.840	0.04	3.6×10^{-3}	0.8096	9.18×10^{-4}
	0.4	1.840	0.16	0.0196	1.7648	5.64×10^{-3}
	0.6	2.663	0.36	0.1156	2.7201	3.26×10^{-3}
	$\bar{x} = 0.26$		$\Sigma = 0.5668$	$\Sigma = 0.2288$		$\Sigma = 0.011$
3.3	0.02	0.380	4×10^{-4}	0.0576	0.3840	2×10^{-5}
	0.08	0.689	6.4×10^{-3}	0.0324	0.6338	3×10^{-3}
	0.2	1.047	0.04	3.6×10^{-3}	1.1334	7.47×10^{-3}
	0.4	2.007	0.16	0.0196	1.9661	1.68×10^{-3}
	0.6	2.793	0.36	0.1156	2.7987	3×10^{-5}
	$\bar{x} = 0.26$		$\Sigma = 0.5668$	$\Sigma = 0.2288$		$\Sigma = 0.0122$

A partir de la tabla 6 y utilizando las ecuaciones presentadas en el marco teórico se calculó: el error estadístico, $S_{y/x}$; la desviación estándar del intercepto, S_a y el límite de confianza al 95% con n-2 grados de libertad del intercepto ($t = 3.18$), para la curva de calibración 3 y sus repeticiones.

Tabla 7. Intervalos de confianza para los interceptos.

Curva de calibración	$S_{y/x}$	S_a	IC _(95%) para intercepto
3	0.088	0.062	-0.0409 ± 0.1997
3.1	0.084	0.060	0.0717 ± 0.1890
3.2	0.060	0.042	-0.1456 ± 0.1567
3.3	0.064	0.045	0.3007 ± 0.1430

De lo anterior se infiere que el intercepto de tres de las curvas de calibración presentadas para el análisis de cianuro total en muestras de lixiviado pasa por cero con un nivel de confianza del 95%, lo que indica que sus IC contienen puntos en común, por lo cual los valores de los interceptos de estas curvas presentan diferencias pequeñas. Sin embargo para la repetición 3.3 de la curva de calibración propuesta el valor del intercepto se aleja del cero. Teniendo en cuenta que el intercepto corresponde al valor de la absorbancia cuando la concentración

es cero, la causa de que el IC para la curva 3.3 no contenga el cero es que al momento de realizar las lecturas de absorbancia el ruido de fondo del equipo era mayor.

Residuos de interpolación. Los resultados de los residuos de interpolación para la curva de calibración 3 y sus repeticiones se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Residuos de interpolación de la curva de calibración 3 y sus repeticiones.

Curva de calibración	Concentración CN ⁻ (ppm)	A*	<A>*	R*
3	0.02	0.029	0.0621	-0.0331
	0.08	0.337	0.3712	-0.0342
	0.2	1.024	0.9894	0.0345
	0.4	2.136	2.0198	0.1161
	0.6	2.967	3.0502	-0.0832
3.1	0.02	0.103	0.1696	-0.0666
	0.08	0.44	0.4635	-0.0235
	0.2	1.169	1.0513	0.1177
	0.4	2.05	2.030	0.0190
	0.6	2.964	3.0106	-0.0466
3.2	0.02	-0.084	-0.0501	-0.0338
	0.08	0.222	0.2364	-0.0144
	0.2	0.84	0.8096	0.0303
	0.4	1.84	1.7648	0.0751
	0.6	2.663	2.7201	-0.0571
3.3	0.02	0.38	0.3840	-0.0040
	0.08	0.689	0.6337	0.0552
	0.2	1.047	1.1333	-0.0864
	0.4	2.007	1.9660	0.0409
	0.6	2.793	2.7986	-0.0057

A*: absorbancia medida

<A>*: absorbancia interpolada

R*: residuo de interpolación

Con estos datos se graficaron los residuos de interpolación contra la concentración de analito (Anexo B). En estas gráficas se observa para las curvas de calibración 3 a 3.2 tendencia de los residuos hacia valores positivos, situación adversa al criterio de aceptación que establece que los residuos de interpolación deben distribuirse aleatoriamente y que tendencias hacia valores negativos indica que las concentraciones elegidas se encuentran por fuera del rango lineal; la tendencia presentada por estas curvas de calibración se explica por la presencia de errores experimentales bien sean aleatorios o sistemáticos como también porque el número de datos utilizado es pequeño y esto causa que las tendencias originadas por dos datos (0.2 y 0.4 ppm) sean significativas. La curva 3.3 cumple con el criterio de aceptación por lo que se infiere que el rango lineal elegido es el apropiado a pesar de la situación que se presenta para las curvas restantes debido a que éstas no presentan tendencias negativas sino positivas.⁷⁰

⁷⁰ CHEMKEYS, Op. cit.

Cociente señal/concentración (A/C). Los datos obtenidos de los cocientes señal/concentración (A/C) para la curva de calibración 3 y sus repeticiones se reportan en la siguiente tabla.

Tabla 9. Cocientes A/C para la curva de calibración 3 y sus repeticiones.

Cocientes Absorbancia/Concentración								
Concentración	3		3.1		3.2		3.3	
	A/C	m*	A/C	m*	A/C	m*	A/C	m*
0.02	3.495	5.1519	1.566	4.8982	3.082	4.7763	3.963	4.1633
0.08	4.724		4.604		4.595		4.853	
0.2	5.324		5.487		4.928		3.731	
0.4	5.442		4.946		4.964		4.266	
0.6	5.013		4.821		4.681		4.154	

m*: pendientes de las curvas de calibración

La IUPAC propone como una regla general para la evaluación del intervalo de linealidad de curvas de calibración de cualquier técnica analítica, que el parámetro cociente señal/concentración no debe ser $(A/C)_i \ll m$ ó $(A/C)_i \gg m$.⁷¹

Como se observa en la tabla 6 los datos A/C en su mayoría no difieren significativamente del valor de la pendiente (m), lo que da la certeza de que el intervalo de linealidad escogido para la elaboración de la curva de calibración para el análisis de cianuro total es el óptimo. También los gráficos de la razón A/C vs C (Anexo C), confirman lo anterior, debido a que los puntos se encuentran alineados con el valor de la pendiente.

Además se infiere que los valores de las pendientes de las cuatro curvas de calibración son equivalentes, dado que las lecturas son sobre el mismo analito y en el mismo rango de concentraciones; lo que se confirma al observar los intervalos de confianza ($b \pm tS_b$) calculados para las pendientes de las curvas de calibración que tienen puntos en común, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 10. Intervalos de confianza para las pendientes.

Curva de calibración	S_b	$IC_{(95\%)} \text{ para la pendiente}$
3	0.18	5.152 ± 0.58
3.1	0.17	4.898 ± 0.54
3.2	0.13	4.776 ± 0.39
3.3	0.13	4.163 ± 0.41

Coefficiente de correlación (r) y de determinación (r^2). Como se observa en la tabla 4, los valores de r se encuentran entre 0.98 y 1 y en consecuencia los valores de r^2 son mayores que 0.995, lo que indica que existe correlación lineal entre las

⁷¹ Ibid.

variables x y “y”, además de una buena calidad de las curvas de calibración analizadas.

Con el fin de asegurar que el valor de r es realmente significativo como indicativo de la calidad de la curva de calibración propuesta, se sometió éste parámetro a la prueba estadística t, planteando la hipótesis nula de que, H_0 : no existe correlación entre las variables x y “y” de la curva de calibración propuesta. Se tiene que $t = 38.7, 27.3, 38.6$ y 31.6 , respectivamente para la curva de calibración 3 y sus repeticiones.

La regla de decisión afirma que si el valor de t calculado es mayor que el de t tabulado, se rechaza la hipótesis nula; el valor de $t_{0.025}$ es 3.182. Debido a que los valores calculados de t son mayores que dicho valor se rechaza H_0 y se concluye que existe correlación entre las variables x y “y” de la curva de calibración.

Teniendo en cuenta que se satisfacen los cinco parámetros utilizados en la evaluación de la linealidad para la mayoría de las curvas de calibración analizadas, se confirma que la curva de calibración propuesta para el análisis de cianuro total presenta la mejor relación lineal entre la concentración de cianuro y la absorbancia.

- Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC). Se escogió el método de la IUPAC para la determinación de LD y LC, porque ofrece una buena estimación de estos límites para técnicas que usan medidas estáticas como la espectrofotometría UV-VIS.⁷² Sin embargo, el método empleado no tiene en cuenta los efectos de la matriz, lo que no es inconveniente, debido a que en el pre-tratamiento de las muestras de lixiviado se eliminan todas las interferencias minimizando los efectos sobre la lectura de absorbancia del analito.

Los datos de la señal del blanco para el cálculo del límite de detección y de cuantificación se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Datos de la señal del blanco para el cálculo de LD y LC.

Señal del blanco	Valor medio de la señal del blanco	Desviación estándar de la señal del blanco (S_b)	Pendiente (m)
-0.080			
-0.076			
-0.075	-0.0758	2.58×10^{-3}	5.152
-0.075			
-0.073			

⁷² CORLEY, Op. cit., p.8

Los límites instrumentales de detección y cuantificación obtenidos son: 0.00150ppm y 0.005ppm respectivamente. Lo que indica que el equipo puede detectar y cuantificar bajas concentraciones de cianuro; estos valores se ajustan a la concentración mínima esperada en el análisis de cianuro en lixiviado, asegurando la confiabilidad de los resultados. Además, el límite de detección corresponde a un valor menor a la décima parte del límite máximo permisible del analito (0.2ppm CN⁻)⁷³ acorde con lo establecido por el decreto 475/98.⁷⁴

5.1.2 Técnica de destilación. Las pruebas preliminares de eliminación de interferencias presentaron los siguientes resultados:

Tabla 12. Recuperación de CN⁻ en presencia de sustancias interferentes.

Muestra referencia	Sustancias interferentes	Cantidad CN ⁻ adicionada	Cantidad CN ⁻ recuperada Standard Methods	Cantidad CN ⁻ recuperada método modificado
1	Agentes oxidantes Grasas y aceites Nitritos y nitratos	0.6 ppm	0.451ppm	0.570 ppm
2	Sulfuros Grasas y aceites Nitritos y nitratos	0.6 ppm	0.297ppm	0.579 ppm

Debido a los valores de recuperación presentados en la tabla anterior por el método reportado en el Standard Methods, se vio la necesidad de modificar los diferentes tratamientos utilizados para la eliminación de sustancias interferentes, con el fin de obtener resultados confiables para el posterior análisis de cianuro en las muestras de lixiviado.

La discusión de los tratamientos empleados para la eliminación de sustancias interferentes se detalla mas adelante.

a. Especificidad. Una vez preparadas las muestras de referencia una con una concentración de cianuro de 0.02 ppm y otra sin el analito de interés y después de haber desarrollado el color de las soluciones, se determinó que la técnica de destilación es específica para el análisis de cianuro total, lo que se evidencia en la diferencia de color entre las dos muestras como se indica en la figura 9.

⁷³ EMPRESA, Op. cit., p. 28

⁷⁴ MINISTERIO DE SALUD. Decreto 475 de 1998. Normas de calidad de agua potable. Colombia. 1998.

La muestra de referencia preparada sin el analito presentó un color amarillo debido a los reactivos utilizados, mientras que la muestra de referencia dopada con cianuro exhibe un tenue color violeta característico del colorante formado.

Figura 9. Especificidad de la técnica de destilación. a. Muestra de referencia no dopada y b. Muestra de referencia dopada.



b. Exactitud. Con los datos de concentración obtenidos después de pasar por el método analítico completo las nueve muestras de referencia de lixiviado que se prepararon con las concentraciones de 0.1, 0.6 y 1ppm, las primeras seleccionadas por encontrarse dentro del rango lineal establecido y la última para evaluar si el método ofrece una buena recuperación para concentraciones mayores al límite superior del intervalo de linealidad (se debe tener en cuenta que para el desarrollo del color de soluciones concentradas se realizó diluciones para poder utilizar la curva de calibración propuesta), se calculó el porcentaje de recuperación, la desviación o error real y la desviación o error relativo (tabla 13).

Tabla 13. Exactitud del método.

EXACTITUD				
Concentración ppm	Datos recuperación	Porcentaje de recuperación*	Desviación absoluta	Desviación relativa
1	0.9183	92.77 ± 2.095	0.0723	7.23%
	0.9345			
	0.9305			
	$\bar{x} = 0.9277$			
0.6	0.598	97.08 ± 3.47	0.0175	2.92%
	0.57			
	0.5796			
	$\bar{x} = 0.5825$			
0.1	0.093	92.6 ± 0.62	0.0074	7.40%
	0.09			
	0.095			
	$\bar{x} = 0.0926$			

* El intervalo del porcentaje de recuperación se calculó con el 95% de confianza⁷⁵

⁷⁵ MILLER, Op. cit., p. 28-29

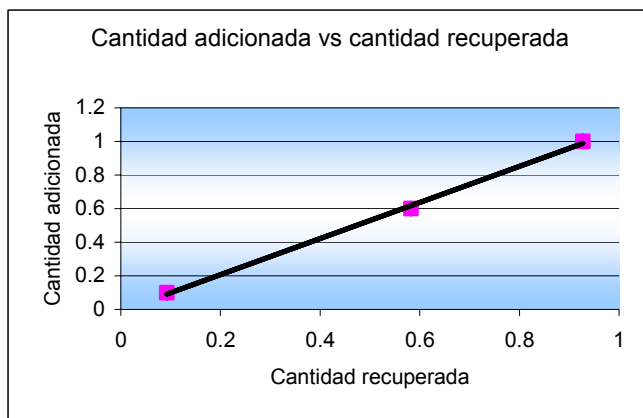
Con los valores dados en la tabla anterior y según el criterio de aceptación reportado en la Guía para validación de métodos analíticos,⁷⁶ se establece que el método presenta una buena exactitud con porcentajes de recuperación superiores al 90% en las diferentes concentraciones analizadas, debido a que para analitos de baja concentración se espera porcentajes de recuperación entre 80 y 100%. Además, cuando se grafica el promedio de la cantidad recuperada de cianuro en las muestras de referencia contra la cantidad adicionada de cianuro (figura 10) se obtiene una relación lineal representada por la ecuación:

$$y = 1.0739x - 0.0071$$

Tabla 14. Resultados de recuperación de cianuro.

Cantidad recuperada de CN ⁻	Cantidad adicionada de CN ⁻
0.0926ppm	0.1ppm
0.5825ppm	0.6ppm
0.9277ppm	1ppm

Figura 10. Gráfica: cantidad recuperada de CN⁻ vs cantidad adicionada de CN⁻.



Con un $r = 0.999$, que indica que las variables relacionadas presentan una relación lineal. Según Castillo y González⁷⁷ el coeficiente de correlación obtenido en la verificación de la exactitud de un método analítico debe ser mayor que 0.997, el valor del intercepto debe ser cercano a cero y la pendiente debe tener un valor cercano a 1. Estas condiciones se cumplen para el caso estudiado; sin embargo, el valor recuperado de cianuro no es igual al valor adicionado (verdadero), debido a errores aleatorios que no permiten que estas dos cantidades sean exactamente

⁷⁶ GUIA, Op. cit., p. 3-5

⁷⁷ CASTILLO, Op. cit., p. 8

iguales. Para decidir si la diferencia entre la cantidad recuperada de cianuro y la cantidad adicionada se puede justificar por errores aleatorios y no por errores sistemáticos, se aplicó la siguiente prueba de significación, así:

$$t = (\bar{x} - \mu) \sqrt{n/s}$$

donde \bar{x} es la media muestral o promedio, μ es el valor verdadero o cantidad adicionada, n es el tamaño de la muestra y s es la desviación estándar.

Teniendo como hipótesis nula que las diferencias entre la cantidad recuperada de cianuro y la cantidad adicionada (verdadera), se justifican por errores aleatorios; se obtuvo el valor de t que es igual a 0.556, 0.256 y 0.256, respectivamente para las concentraciones ensayadas 1, 0.6 y 0.1 ppm.

El valor crítico de $t_{0.05}$ es 4.3 para dos grados de libertad. Dado que el valor calculado de t es menor que el valor crítico se acepta la hipótesis nula⁷⁸ y se concluye que las diferencias entre las variables relacionadas se atribuyen a errores aleatorios y por consiguiente no existen evidencias de haberse presentado errores sistemáticos en el método estudiado.

Dado lo anterior se infiere que las técnicas de destilación y colorimetría presentan una muy buena exactitud por lo tanto son confiables para realizar el análisis de cianuro total en lixiviados.

c. Precisión. Se determinó de acuerdo a lo recomendado por la Facultad de ciencias bioquímicas y farmacéuticas.⁷⁹

- Precisión del método.

Tabla 15. Precisión del método en términos de repetitividad.

Concentración CN ⁻ (ppm)	Absorbancia	s	CV
0.1	0.454	0.00305	0.68%
	0.452		
	0.448		
0.4	1.843	0.02	1.10%
	1.827		
	1.803		
0.6	2.547	0.0076	0.30%
	2.561		
	2.559		

⁷⁸ MILLER, Op. cit., p. 40-41

⁷⁹ UNIVERSIDAD, Op. cit., p. 6-7

Teniendo en cuenta los coeficientes de variación hallados se puede decir que el método presenta buena repetitividad, dado que siguiendo los criterios de aceptación reportados por la Guía de validación de métodos analíticos,⁸⁰ el coeficiente de variación o desviación estándar relativa debe ser $\leq 2\%$.

Tabla 16. Precisión del método en términos de reproducibilidad.

Concentración ppm	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia	s	CV
0.1	0.454	0.460	0.448	0.0057	1.26%
	0.452	0.459	0.448		
	0.448	0.461	0.447		
0.4	1.843	1.840	1.968	0.068	3.6%
	1.827	1.845	1.968		
	1.803	1.841	1.965		
0.6	2.547	2.605	2.620	0.029	1.16%
	2.561	2.603	2.625		
	2.559	2.601	2.622		

De acuerdo a los criterios de aceptación reportados por la Guía de validación de métodos analíticos, el coeficiente de variación para la reproducibilidad del método puede ser 2 o 3 veces la repetitividad, indicando que el método analizado posee buena reproducibilidad.⁸¹

Además los coeficientes de variación obtenidos para la repetitividad y reproducibilidad se compararon con los criterios de aceptación emitidos por la USP⁸² y la AOAC⁸³ (tabla 17), para reforzar las anteriores afirmaciones.

⁸⁰ GUIA, Op. cit., p. 4-5

⁸¹ Ibid., p. 4-5

⁸² QUATTROCHI, Alberto; ANDRIZZI, Sara y LABA, Raúl. Introducción a la HPLC: aplicación y práctica. Buenos Aires: Artes Gráficas Farro, 1992. 301.

⁸³ ROSERO, Milton. Estudio exploratorio sobre la presencia de materia orgánica y subproductos de la desinfección con cloro. Caso sistema de tratamiento de aguas de consumo humano, puerto Mallarino, Cali-Colombia, Santiago de Cali, 2004, 53p. Trabajo de tesis para optar el título de Magister en Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Universidad del Valle, Facultad de ingeniería. Escuela de ingeniería de recursos naturales y del ambiente.

Tabla 17. Criterios óptimos de aceptación para precisión emitidos por la USP y la AOAC.

USP		AOAC	
Límite de aceptación	Duplicado o más	Unidades	%CV
	%CV método		
98.5 – 101.5%	0.8	10%	2.8
97 – 103%	1.6	1%	2.7
95 – 105%	2.7	0.1%	3.7
93 – 107%	3.8	100ppm	5.3
90 – 110%	5.5	10ppm	7.3
-	-	1ppm	11
-	-	100ppb	15
-	-	10ppb	21
-	-	1ppb	30

- Repetitividad. Según los criterios de aceptación reportados en la tabla anterior y teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se puede afirmar que el método presenta buena repetitividad debido a que los CV para las concentraciones de 0.1 y 0.6 ppm de CN^- , se ubican entre el 98.5 - 101.5% de aceptación y el CV para la concentración de 0.4 ppm de CN^- está dentro del límite de aceptación del 97 – 103%.

- Reproducibilidad. La evaluación de los CV obtenidos señala que el método presenta una buena reproducibilidad debido a que este parámetro estadístico se encuentra entre el 97 - 103% de aceptación para las concentraciones 0.1 y 0.6 ppm de CN^- , mientras que el CV para la concentración de 0.4 ppm de CN^- , está dentro del rango de aceptación 93 – 107%.

Además, los valores de CV obtenidos para los parámetros de repetitividad y reproducibilidad para el rango de concentraciones de 100 ppb a 1 ppm, son aceptados según el criterio de la Asociación Oficial de Química Analítica, que establece para estas concentraciones, CV entre 11 y 15%.⁸⁴

De lo anterior se infiere que el método presenta una muy buena precisión en términos de repetitividad y reproducibilidad; además la desviación estándar (s) de los datos, presenta valores muy pequeños para las tres concentraciones, lo que significa que los datos tienen baja dispersión entre sí y por tanto el método ofrece resultados confiables.

- Precisión del instrumento. Según la ecuación:

$$A = -\log T$$

⁸⁴ Ibid., p. 53

donde:

A = absorbancia medida en el espectrofotómetro

T = transmitancia

Se llegó a los valores de transmitancia que permitieron el cálculo del error instrumental o error fotométrico ΔT para las distintas concentraciones establecidas, determinándose que a mayor concentración menor error instrumental y mayor precisión en la lectura de la absorbancia.

Tabla 18. Precisión del instrumento

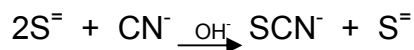
Concentración ppm	Absorbancia	Transmitancia	T_{promedio}	ΔT
0.1	0.454	0.351	0.353	0.0006
	0.452	0.353		
	0.448	0.356		
0.4	1.843	0.0143	0.0149	0.00006
	1.827	0.0148		
	1.803	0.0157		
0.6	2.547	0.00283	0.00277	0.000013
	2.561	0.00274		
	2.559	0.00276		

5.2 EVALUACION DE CIANURO EN MUESTRAS DE LIXIVIADO

5.2.1 Eliminación de interferencias de la matriz. Para garantizar la confiabilidad de los resultados obtenidos en el análisis de cianuro total se hizo necesario eliminar las interferencias que presenta la muestra de lixiviado.

5.2.1.1 Sulfuros. Se determinó la presencia de sulfuros en el punto de muestreo 3, correspondiente al efluente de la laguna anaerobia, debido a que en ésta ocurre la digestión de la materia orgánica por medio de bacterias anaeróbicas; donde inicialmente un grupo de éstas descomponen las moléculas orgánicas a ácidos orgánicos, dióxido de carbono, sulfuros, amoníaco y materia celular.⁸⁵

Esta prueba se realizó in situ antes de conservar la muestra a un pH de 10 para este caso, dado que los sulfuros transforman rápidamente el ión cianuro CN^- en tiocianato SCN^- , especialmente a pH básico, alterando los resultados de la prueba colorimétrica,⁸⁶ como lo indica la siguiente reacción:



⁸⁵ BASTIDAS, Op. cit., p. 32-35

⁸⁶ APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods, Op. cit., p. 4-28

Para la eliminación de los sulfuros se adicionó acetato de plomo, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ al 5% con el fin de precipitarlos en forma de sulfuro de plomo, PbS de color negro (figura 11), según la reacción:



Figura 11. Precipitado de sulfuro de plomo



Este procedimiento se realizó hasta que no se observó la formación de precipitado.

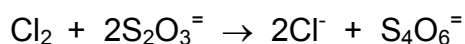
Este tratamiento es una modificación del método reportado en el Standard Methods y se empleó preferiblemente debido a que las pruebas preliminares mostraron un alto porcentaje de recuperación de cianuro en presencia de esta interferencia.

5.2.1.2 Agentes oxidantes. Se determinó la presencia de agentes oxidantes en los puntos de muestreo 1, 2 y 4, correspondientes a: afluente laguna aerobia, efluente laguna aerobia y zona de aspersión, respectivamente. En la laguna aerobia las bacterias de acuerdo a su acción metabólica generan flóculos que permiten la separación por decantación de los sólidos floculados. Estos procesos de baja carga mineralizan la materia orgánica dando origen a importantes cantidades de fosfatos. Al llegar a la zona de aspersión los lixiviados han pasado por un tratamiento fisicoquímico que consta de un proceso de floculación – coagulación en donde se utiliza sulfato de aluminio, en este proceso se separan del líquido los lodos activados obtenidos, los cuales se utilizan con fines agrícolas después de un previo secado; a continuación los lixiviados se filtran y por último se someten a una cloración con diferentes propósitos, entre los cuales se destaca la oxidación de los cianuros.⁸⁷

Los agentes oxidantes, como el cloro y condiciones aerobias descomponen la mayoría de los cianuros. La reacción inicial entre el cloro y el cianuro conduce a la formación de cloruro de cianógeno, CNCl el cual continúa reaccionando hasta convertirse en CO_2 y N_2 .⁸⁸

⁸⁷ BASTIDAS, Op. cit., p. 33-34

Para la eliminación de agentes oxidantes se agregó solución de tiosulfato de sodio, Na₂S₂O₃ 0.025N, presentándose la siguiente reacción:



En la cual el cloro se reduce a ión cloruro y el tiosulfato se oxida a tetratiónato; impidiendo así que el cloro actúe como agente oxidante ante el cianuro.⁸⁹

Se prefirió la utilización de una solución de tiosulfato de sodio a una concentración 0.025N, dados los resultados que se presentaron en las pruebas preliminares.

5.2.1.3 Grasas y aceites. La extracción de ácidos grasos se realizó para todas las muestras, debido a que en el análisis de lixiviados realizado por los laboratorios especializados de la Universidad de Nariño (tabla 1), se reportan valores considerables de grasas y aceites.

Los ácidos grasos pueden interferir durante la destilación de la muestra formando jabones al entrar en contacto con soluciones alcalinas.⁹⁰

Para la eliminación de ácidos grasos se utilizó hexano como reactivo extractor dada su afinidad con las grasas y aceites, este procedimiento resultó efectivo porque no se observó la formación de jabones durante la destilación.

Se realizó la extracción de ácidos grasos a un pH básico y no a un pH ácido como lo indica el método reportado en el Standard Methods, dado que siguiendo éste último procedimiento el porcentaje de recuperación de cianuro baja considerablemente.

5.2.1.4 Nitritos y nitratos. Se realizó el tratamiento para todas las muestras recolectadas, dado que en la laguna aerobia y anaerobia además de la formación de fosfatos por procesos de mineralización, se forman también cantidades considerables de nitratos y nitritos, por acción de las bacterias presentes mediante procesos de oxidación y reducción. Este parámetro se reporta también en el análisis realizado por los laboratorios de la Universidad de Nariño (tabla 1).

Los nitritos interfieren formando ácido cianhídrico durante la destilación de la muestra por reacción con los compuestos orgánicos. También los nitratos pueden reducirse a nitritos afectando el posterior análisis cuantitativo.⁹¹

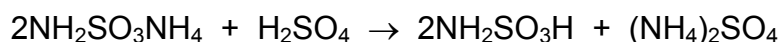
⁸⁸ ACS MEDIO AMBIENTE. Oxidación de cianuro [en línea], [citado 23-01-06]. Disponible en Internet: <http://www.acs.com.mx/equipos/reduccion_de_cianuro.htm>

⁸⁹ SKOOG, Douglas; WEST, Donald; HOLLER, James y CROUCH, Stanley. Química Analítica. México: McGraw-Hill, Séptima Edición, 2000. p. 466-467

⁹⁰ APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods, Op. cit., p. 4-29

⁹¹ Ibid., p. 4-30

Para evitar la interferencia se adicionó 1.5g de $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ antes de someter la muestra a destilación, presentándose las siguientes reacciones:



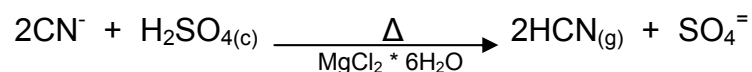
El amido sulfonato de amonio por acción del ácido sulfúrico presente en el matraz de ebullición del aparato de destilación, se convierte en la forma química apropiada para la eliminación de nitritos.



Los nitritos son reducidos hasta nitrógeno gaseoso por acción del ácido sulfámico,⁹² impidiendo así su conversión a cianuro durante la destilación.

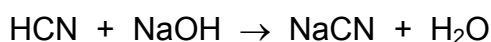
Para la eliminación de nitritos y nitratos se empleó la sal amido sulfonato de amonio, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ proporcionada por la Universidad de Nariño; en lugar del ácido sulfámico, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ recomendado en el método reportado en el Standard Methods, debido a que cumple la misma función en condiciones ácidas, se utiliza una menor cantidad del reactivo y además por el elevado costo del ácido sulfámico. Esta decisión fue sustentada con las pruebas preliminares; con las que se obtuvo valores confiables de recuperación de cianuro en presencia de esta interferencia.

5.2.2 Destilación de cianuro total. Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de destilación de cianuro son:



El ácido sulfúrico, H_2SO_4 convierte el cianuro total presente en la muestra de lixiviado en ácido cianhídrico, en presencia de un catalizador que contribuye a la acidificación de la muestra para que el proceso de conversión del cianuro sea completo.

El ácido cianhídrico producido llega al absorbedor de gas que contiene hidróxido de sodio, NaOH y se lleva a cabo la siguiente reacción:



Para que éste proceso sea efectivo, deben cumplirse las condiciones descritas en la metodología.

⁹² SKOOG, Op. cit., p. 206

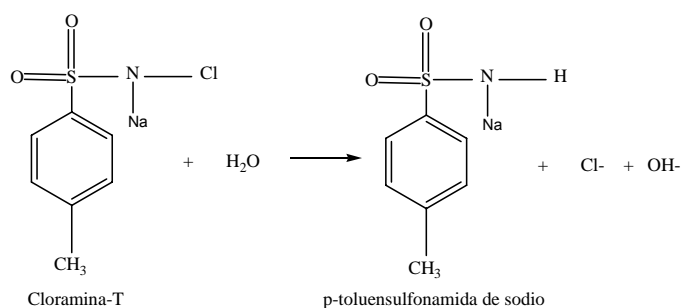
La solución recuperada del absorbedor de gas y sus lavados, se llevaron a un matraz volumétrico de 250ml, concentrando la solución de cianuro al doble de la muestra original.

5.2.3 Técnica colorimétrica

5.2.3.1 Preparación de la curva de calibración y desarrollo del color. Se neutralizó la solución de cianuro luego de la adición de NaOH 0.04N, con una solución de fosfato diácido de sodio monohidratado con el fin de preservar el medio de reacción para la posterior formación del colorante violeta de polimetino.

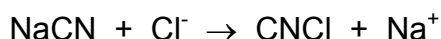
Las reacciones que se llevan a cabo en el desarrollo del color de las soluciones de cianuro, son las siguientes:

La cloramina-T, se hidroliza con el fin de dejar el ión cloro libre, como lo muestra la reacción:

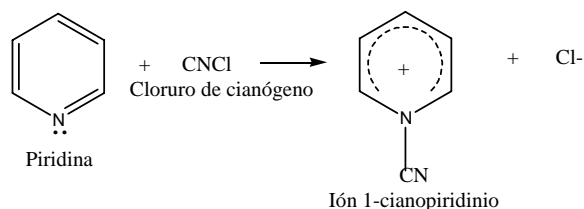


Una deficiente adición de cloro altera la formación de cloruro de cianógeno y con ello del colorante; mientras que la adición de exceso puede destruir el colorante.

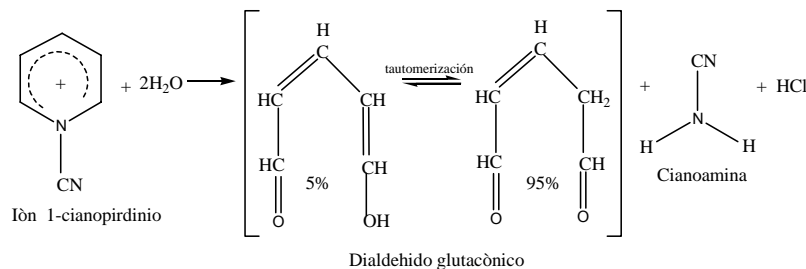
El cianuro, CN^- , forma con el ión cloro el gas cloruro de cianógeno, CNCl , así:



La próxima etapa de reacción es el desdoblamiento del anillo de piridina por el cloruro de cianógeno. Formando primeramente el ión 1-cianopiridinio:

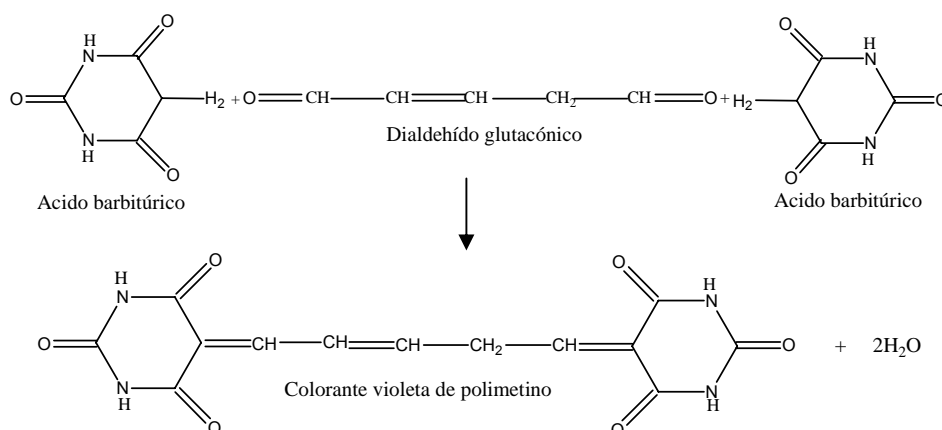


Luego por hidrólisis del ión 1-cianopiridinio, se separa el grupo –NCN de manera que a partir de 1 mol de cianuro se forma 1 mol de cianoamina y queda 1 mol de dialdehído glutacónico como resto del anillo de piridina:⁹³



Según Asmus y Garschagen,⁹⁴ el dialdehído glutacónico es un componente de acoplamiento que condensa en cada caso con 2 moles de ácido barbitúrico para dar un colorante violeta de polimetino mediante la reacción de condensación de Knoevenagel.

En primer lugar se observó la formación de un colorante amarillo (posiblemente una combinación 1:1 entre el dialdehído glutacónico y el ácido barbitúrico), el cual dentro de breve tiempo pasó al colorante esperado tras pasar por tonalidades anaranjadas y rojas.



La absorbancia del colorante obtenido se leyó a 578nm (región visible) en el espectrofotómetro Perkin-Elmer UV-VIS Lambda 11, ésta longitud de onda debido a que presenta grupos cromóforos como C=C y conjugación de dienos aislados en su estructura.

⁹³ MERCK. Cianuro [en línea], [citado 26-01-2006]. Disponible en Internet: <<http://www.meckchemie.fr/servlet/PB/show/176510/1147985.pdf>>

⁹⁴ Ibid., p. 2

5.2.4 Análisis de cianuro en muestras de lixiviado

Después de realizar la estandarización y validación estadística de las técnicas colorimétrica y de destilación se analizaron las muestras de lixiviado recolectadas en los cuatro puntos seleccionados del relleno sanitario Antanas, los datos obtenidos se resumen en las tablas 19 y 20.

Tabla 19. Concentración promedio de CN^- en las muestras de lixiviado (mañana)

Concentración promedio de CN^- ppm (Mañana)					
Punto de muestreo	Muestreo 1	Muestreo 3	Muestreo 5	Muestreo 7	Muestreo 9
P1*	0.0396			0.0393	
P2*	0.0228	0.0225	0.0310	0.0373	0.0322
P3*	0.0213	0.0249	0.0277	0.0263	0.0317
P4*	0.0177	0.0192	0.0189	0.0190	0.0153

P1*: afluente laguna aerobia
P2*: efluente laguna aerobia
P3*: efluente laguna anaerobia
P4*: aspersión

Tabla 20. Concentración promedio de CN^- en las muestras de lixiviado (tarde)

Concentración promedio de CN^- ppm (Tarde)					
Punto de muestreo	Muestreo 2	Muestreo 4	Muestreo 6	Muestreo 8	Muestreo 10
P1		0.0392			0.0390
P2	0.0310	0.0227	0.0310	0.0306	0.0263
P3	0.0270	0.0223	0.0271	0.0232	0.0242
P4	0.0155	0.0146	0.0194	0.0181	0.0169

Para cada punto de muestreo se determinó el valor promedio de la concentración de cianuro encontrada y la desviación estándar de los datos (tabla 21).

Tabla 21. Concentración promedio de CN^- (ppm) y desviación estándar en cada punto de muestreo

Punto de muestreo	Mañana		Tarde	
	\bar{x}	s	\bar{x}	s
P1	0.0395	2.1×10^{-4}	0.0391	1.4×10^{-4}
P2	0.0291	6.3×10^{-3}	0.0283	3.7×10^{-3}
P3	0.0263	3.8×10^{-3}	0.0248	2.2×10^{-3}
P4	0.0180	1.6×10^{-3}	0.0169	1.9×10^{-3}

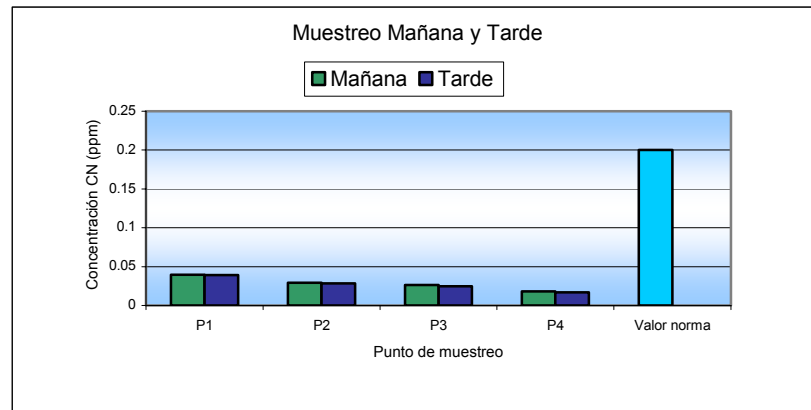
\bar{x} : valor promedio

s: desviación estándar

En el punto uno de muestreo se encontró la mayor concentración de cianuro, en los puntos dos y tres la concentración de cianuro disminuyó y en el punto cuatro se presentó la menor cantidad de cianuro (figuras 12 y 13). Cabe anotar que la

concentración de cianuro total para los cuatro puntos de muestreo se encuentra por debajo del valor permisible (0.2 ppm).

Figura 12. Grafica: disminución de cianuro a través de los puntos de muestreo. Mañana y tarde



Con el fin de obtener mayor claridad en el análisis de los resultados obtenidos se estudiará cada punto de muestreo.

— Afluente laguna aerobia: este punto de muestreo presenta la mayor concentración de cianuro, debido a que el lixiviado originado por la descomposición de los desechos en el relleno sanitario Antanas aún no ha recibido ningún tratamiento.

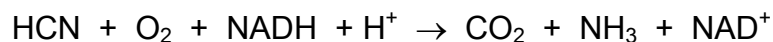
Se debe tener en cuenta que la procedencia de cianuro en los lixiviados del relleno sanitario es diversa, a pesar de que los residuos presentes son de carácter doméstico. Según Odriozola⁹⁵ ciertos materiales usados comúnmente en el hogar pueden contener residuos de cianuro, así:

- Los fumigantes de edificios contienen ácido cianhídrico
- Productos utilizados en limpieza, endurecimiento y refinamiento de metales; sustancias empleadas en las joyerías para la recuperación de oro en los minerales y reactivos fotográficos, contienen cianuro en forma de sales
- El acetonitrilo que es un solvente utilizado en productos cosméticos como el removedor de uñas; el acrilonitrilo usado en la producción de hules, plásticos y adhesivos; son químicos cianogénicos, es decir que en uno de sus pasos se metabolizan a cianuro.

⁹⁵ ODRIOZOLA, Op. cit.

- Alimentos como el brócoli, ñame, batata, remolacha azucarera, alfalfa, rábanos, repollos, col, coliflor, nabos, duraznos; las semillas del limón, cereza, manzana, pera, ciruela y almendras amargas; tienen tres glucósidos cianogénicos: la amigdalina, la durrina y la faceolutina, que pueden liberar cianuro por transformaciones biológicas y químicas.⁹⁶
- El cianuro también se encuentra presente en algunos productos farmacéuticos y colorantes y puede liberarse mediante su degradación.
- Además existe la posibilidad de formación de cianuro en presencia de gases que contengan carbono y nitrógeno, como el metano, CH₄, monóxido de carbono, CO y amoníaco, NH₃, a altas temperaturas.⁹⁷

_ Efluente laguna aerobia y laguna anaerobia: en la primera etapa del tratamiento de los lixiviados la concentración de cianuro disminuyó. Posiblemente la degradación del cianuro se deba a reacciones hidrolíticas, oxidativas y de sustitución-adición. Según Wang⁹⁸ algunas bacterias en condiciones aerobias pueden oxidar el cianuro hasta dióxido de carbono, CO₂ y amoníaco, NH₃, la conversión depende del oxígeno presente en el medio y del NADH (niacin adenosin dinucleótido reducido); por 1 mol de cianuro degradado se consume 1 mol de cada uno, según la reacción:



Antiguas investigaciones sugieren que una enzima de tipo oxigenasa está de algún modo involucrada en el metabolismo del cianuro y en la actualidad existen fuertes evidencias de que esta enzima es una monooxigenasa.

La hidrólisis del cianuro produce ácido fórmico, HCOOH y amonio, NH₃. Las reacciones de sustitución-adición implican la producción de tiocianato, SCN⁻ y de tiosulfato, S₂O₃⁼ o formación de cianoalanina, serina o cisteína.⁹⁹

Además, la degradación de cianuro por acción de bacterias aerobias se favorece a temperaturas superiores a los 10°C, de modo que la actividad microbiana se produce a una velocidad aceptable.¹⁰⁰ Lo que es conforme con la temperatura promedio de ésta laguna (26.3°C)

⁹⁶ GOMEZ, Op. cit., p. 101-103

⁹⁷ MERCK, Op. cit.

⁹⁸ WANG, C. S; KUNZ D. & VENABLES J. Incorporation the molecular oxygen and water during enzymatic oxidation of cyanide by *Pseudomonas fluorescens*. En: Applied and Environmental Microbiology. Vol. 62, No. 6 (jun. 1996); p 2195-2197.

⁹⁹ LUQUE, V. *et al.* Biodegradación alcalina de cianuro por los pseudoalcaligenes CECT5344 de *Pseudomonas*. En: Biochemical Society Transactions. Vol. 33, No. 168 (ago. 2005); p. 2

¹⁰⁰ PROTECCION PETROLERA. El uso de microorganismos en la actividad minera: preservación y remediación ambiental. En: Revista Protección. No. 59 (ago.-sep. 2005); p.10

En el efluente de la laguna anaerobia el cianuro sufrió una leve disminución con respecto a la primera laguna, por lo cual se vio la necesidad de someter los datos de concentración de cianuro obtenidos del tratamiento biológico y además del fisicoquímico a un análisis estadístico que nos permita determinar si la disminución de cianuro en los diferentes puntos de muestreo es significativa y establecer así las conclusiones adecuadas.

En primer lugar se verificaron los siguientes parámetros:

- La normalidad de los datos reportados
- La homogeneidad de las varianzas

Estos parámetros son los requisitos necesarios para obtener un análisis de varianza (ANOVA) válido.¹⁰¹

a. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk. Se escogió esta prueba por su sensibilidad a la no normalidad. Los datos requeridos para efectuar esta prueba se resumen en las tablas 22 a 27.

Tabla 22. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk, punto de muestreo 2 – mañana

Punto 2 – Mañana						
x_i^*	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	k^*	b^*	W^*	$W_{(0.05,5)}^*$
0.0225	-6.6×10^{-3}	4.4×10^{-5}	2	0.012	0.89	0.762
0.0228	-6.4×10^{-3}	4.0×10^{-5}				
0.0310	1.8×10^{-3}	3.4×10^{-6}				
0.0322	3.0×10^{-3}	9.2×10^{-6}				
0.0373	8.1×10^{-3}	6.6×10^{-5}				
$\bar{x} = 0.02916$		$\Sigma = 1.6 \times 10^{-4}$				

x_i^* : concentraciones promedio de cianuro en ppm

b^* : parámetro requerido por la prueba

k^* : grados de libertad de los tratamientos

w^* : valor estadístico calculado

$w_{(0.05,5)}^*$: valor estadístico tabulado

Tabla 23. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk, punto de muestreo 3 – mañana

Punto 3 – Mañana						
x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	K	b	W	$W_{(0.05,5)}$
0.0213	-5.0×10^{-3}	2.6×10^{-5}	2	7.6×10^{-3}	0.99	0.762
0.0249	-1.5×10^{-3}	2.2×10^{-6}				
0.0263	-8.0×10^{-5}	6.4×10^{-9}				
0.0277	1.3×10^{-3}	1.7×10^{-6}				
0.0317	5.3×10^{-3}	2.8×10^{-5}				
$\bar{x} = 0.02638$		$\Sigma = 5.8 \times 10^{-5}$				

¹⁰¹ DIAZ, Abel. Diseño estadístico de experimentos. Colombia: Editorial Universidad de Antioquia, 1999. p. 37-126

Tabla 24. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk, punto de muestreo 4 –mañana

Punto 4 – Mañana						
x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	K	b	W	$W_{(0.05,5)}$
0.0153	-2.8×10^{-3}	7.4×10^{-6}	2	2.9×10^{-3}	0.79	0.762
0.0177	-3.2×10^{-4}	1.0×10^{-7}				
0.0189	8.8×10^{-4}	7.7×10^{-7}				
0.0190	9.8×10^{-4}	9.6×10^{-7}				
0.0192	1.2×10^{-3}	1.4×10^{-6}				
$\bar{x} = 0.01802$		$\Sigma = 1.1 \times 10^{-5}$				

Tabla 25. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk, punto de muestreo 2 – tarde

Punto 2 – Tarde						
x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	K	b	W	$W_{(0.05,5)}$
0.0227	-5.6×10^{-3}	3.2×10^{-5}	2	6.6×10^{-3}	0.80	0.762
0.0263	-2.0×10^{-3}	4.0×10^{-6}				
0.0306	2.3×10^{-3}	5.2×10^{-6}				
0.0310	2.7×10^{-3}	7.2×10^{-6}				
0.0310	2.7×10^{-3}	7.2×10^{-6}				
$\bar{x} = 0.02832$		$\Sigma = 5.5 \times 10^{-5}$				

Tabla 26. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk, punto de muestreo 3 – tarde

Punto 3 – Tarde						
x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	K	b	W	$W_{(0.05,5)}$
0.0223	-2.5×10^{-3}	6.0×10^{-6}	2	4.1×10^{-3}	0.87	0.762
0.0232	-1.6×10^{-3}	2.4×10^{-6}				
0.0242	-5.6×10^{-4}	3.1×10^{-7}				
0.0270	2.2×10^{-3}	5.0×10^{-6}				
0.0271	2.3×10^{-3}	5.5×10^{-6}				
$\bar{x} = 0.02476$		$\Sigma = 1.9 \times 10^{-5}$				

Tabla 27. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk, punto de muestreo 4 – tarde

Punto 4 – Tarde						
x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	K	b	W	$W_{(0.05,5)}$
0.0146	-2.3×10^{-3}	5.3×10^{-6}	2	3.8×10^{-3}	0.97	0.762
0.0155	-1.4×10^{-3}	1.9×10^{-6}				
0.0169	0	0				
0.0181	1.2×10^{-3}	1.4×10^{-6}				
0.0194	2.5×10^{-3}	6.3×10^{-6}				
$\bar{x} = 0.0169$		$\Sigma = 1.5 \times 10^{-5}$				

De acuerdo a la regla de decisión que establece que: sí $W < W_{(\alpha,n)}$, entonces los datos no presentan una distribución normal. Para los tres puntos de muestreo en la mañana y en la tarde $W > W_{(0.05,5)}$, por lo cual con un error del 5% se concluye que los datos provienen de una población normal.

b. Prueba de homogeneidad de las varianzas de Hartley. Esta prueba exige normalidad de los datos e igualdad entre grupos.¹⁰²

Los datos necesarios para realizar esta prueba se presentan en las siguientes tablas.

Tabla 28. Prueba de homogeneidad de Hartley (mañana)

	Punto 2	Punto 3	Punto 4	$F_{\text{máx}}$	$F_{(0.05,3,4)}$
s	6.3×10^{-3}	3.8×10^{-3}	1.6×10^{-3}	15.4	15.5
s^2	4.0×10^{-5}	1.4×10^{-5}	2.6×10^{-6}		

Tabla 29. Prueba de homogeneidad de Hartley (tarde)

	Punto 2	Punto 3	Punto 4	$F^*_{\text{máx}}$	$F_{(0.05,3,4)}$
s	3.7×10^{-3}	2.2×10^{-3}	1.9×10^{-3}	3.69	15.5
s^2	1.3×10^{-5}	4.8×10^{-6}	3.6×10^{-6}		

$F^*_{\text{máx}}$: se calculó dividiendo el mayor valor de varianza entre el menor, calculado para los puntos de muestreo analizados

La regla de decisión dice que, si $F_{\text{máx}} < F_{(\alpha,k,r-1)}$, existe homogeneidad entre las varianzas. Entonces para los anteriores casos se concluye que no existe evidencia de heterogeneidad entre las varianzas dado que $F_{\text{máx}} < F_{(0.05,3,4)}$.

Teniendo en cuenta que la población de datos estudiados es normal y que existe homogeneidad entre sus varianzas, se procedió a realizar el ANOVA, que permite la comparación de dos o más tratamientos en donde cada uno estos representan una población. En este caso se conoce de antemano que las medias de los tratamientos son distintas, debido a que las muestras no se tomaron en tiempo real pero el análisis de varianza se puede aplicar debido a que las concentraciones de cianuro encontradas están cerca del valor promedio reportado en otros estudios.¹⁰³ Los tratamientos que se compararon corresponden a los puntos de muestreo 2,3 y 4, en la mañana y en la tarde, por separado.

Se establece la hipótesis nula $H_0 =$ no existen diferencias significativas entre las concentraciones de cianuro total encontradas en los tres puntos de muestreo comparados.

¹⁰² Ibid., p. 65

¹⁰³ INSTITUTO, Op. cit., p. 20

Los datos necesarios y el cálculo del ANOVA se presentan a continuación:

Tabla 30. Concentración de cianuro total por punto de muestreo (mañana)

Repeticiones	Punto 2	Punto 3	Punto 4	
1	0.0225	0.0213	0.0177	
2	0.0228	0.0249	0.0192	
3	0.0310	0.0277	0.0189	
4	0.0373	0.0263	0.0190	
5	0.0322	0.0317	0.0153	
Totales	0.1455	0.1315	0.09	= 0.367
Medias	0.0291	0.0263	0.0180	

Tabla 31. Análisis de varianza (mañana)

Fuente de variación	SC*	gL*	MC*	F*	$F_{(0.05,2,12)}$
Punto de muestreo	3.36×10^{-4}	2	1.68×10^{-4}	8.68	3.89
Error	2.32×10^{-4}	12	1.93×10^{-5}		
Total	5.68×10^{-4}	14			

SC*: sumatoria de cuadrados

F*: parámetro utilizado en la prueba de significación calculado

gL*: grados de libertad

$F_{(0.05,2,12)}$: parámetro de significación tabulado

MC*: medias cuadradas

Tabla 32. Concentración de cianuro total por punto de muestreo (tarde)

Repeticiones	Punto 2	Punto 3	Punto 4	
1	0.0310	0.0270	0.0155	
2	0.0227	0.0223	0.0146	
3	0.0310	0.0271	0.0194	
4	0.0306	0.0232	0.0181	
5	0.0263	0.0242	0.0169	
Totales	0.1415	0.124	0.0845	= 0.35
Medias	0.0283	0.0248	0.0169	

Tabla 33. Análisis de varianza (tarde)

Fuente de variación	SC	gL	MC	F	$F_{(0.05,2,12)}$
Punto de muestreo	3.4×10^{-4}	2	1.7×10^{-4}	22.90	3.89
Error	8.9×10^{-5}	12	7.4×10^{-6}		
Total	4.3×10^{-4}	14			

La regla de decisión para las hipótesis del ANOVA enuncia que se debe rechazar H_0 si $F > F_{(\alpha, v1, v2)}$. Por lo tanto se rechaza la hipótesis nula H_0 debido a que $F > F_{(0.05,2,12)}$ y se concluye que las concentraciones promedio de cianuro total son diferentes dependiendo del punto de muestreo tanto en las horas de la mañana como en las de la tarde.

Después de realizar el análisis de varianza según la prueba F y haber determinado que existen diferencias entre las medias de las concentraciones de cianuro total

entre los puntos de muestreo, se encontró las medias que son significativamente diferentes y se estimó su diferencia; para ello se utilizó el método de Fisher, MDS (Mínima diferencia significativa), que establece un segundo paso cuando en el ANOVA se rechaza H_0 y es aplicar la prueba t de diferencia de medias a cada par de medias con el mismo α del ANOVA.¹⁰⁴

El cálculo de la prueba de Fisher se muestra a continuación:

Prueba de Fisher para las muestras de lixiviado recolectadas en la mañana:

$$* \text{MDS} = t_{\alpha/2, v} \sqrt{\text{MCE} (1/r_i + 1/r_j)}$$

donde:

$t_{\alpha/2, v}$: t de student para 0.05/2, $v = n - k$, $n = \#$ total de datos y $k = \#$ de tratamientos

MCE: medios cuadrados del error

r_i y r_j : repeticiones de los dos tratamientos comparados

$$\text{Entonces: MDS} = 6.59 \times 10^{-3}$$

* Las medias de las concentraciones de cianuro total ordenadas en forma ascendente son:

$$\text{Punto 4} = 0.0180$$

$$\text{Punto 3} = 0.0263$$

$$\text{Punto 2} = 0.0291$$

* Las diferencias entre las medias son:

$$P2 - P3 = 0.0291 - 0.0263 = 2.8 \times 10^{-3}$$

$$P2 - P4 = 0.0291 - 0.0180 = 0.011$$

$$P3 - P4 = 0.0263 - 0.0180 = 8.3 \times 10^{-3}$$

* La regla de decisión dice que diferencias mayores que el valor de MDS son significativas al 5%, por lo tanto:

$$P2 - P3 < \text{MDS}$$

$$P2 - P4 > \text{MDS}$$

$$P3 - P4 > \text{MDS}$$

Prueba de Fisher para las muestras de lixiviado recolectadas en la tarde:

$$* \text{MDS} = 3.6 \times 10^{-3}$$

¹⁰⁴ Ibid., p. 126

* Las medias de las concentraciones de cianuro total ordenadas en forma ascendente son:

Punto 4 = 0.0169

Punto 3 = 0.0248

Punto 2 = 0.0283

* Las diferencias entre las medias son:

$P2 - P3 = 0.0283 - 0.0248 = 3.5 \times 10^{-3}$

$P2 - P4 = 0.0283 - 0.0169 = 0.0114$

$P3 - P4 = 0.0248 - 0.0169 = 7.9 \times 10^{-3}$

* La regla de decisión dice que diferencias mayores que el valor de MDS son significativas al 95%, por lo tanto:

$P2 - P3 < MDS$

$P2 - P4 > MDS$

$P3 - P4 > MDS$

De lo anterior se concluye que:

- Tanto para el muestreo realizado en la mañana como para el realizado en la tarde, la reducción en la concentración de cianuro total en el punto de muestreo 4 es significativamente mayor que en los puntos 2 y 3.

- No existen diferencias significativas en la reducción de la concentración de cianuro total entre los puntos de muestreo 2 y 3.

Los resultados arrojados por el análisis de varianza son coherentes con lo esperado para la degradación de cianuro, dado que en condiciones anaerobias el cianuro como fuente de nitrógeno y carbono puede ser escasamente aprovechado y la degradación de éste es insignificante¹⁰⁵.

Según González,¹⁰⁶ las bacterias poseen mayor capacidad de degradar cianuro en condiciones aerobias, que en condiciones anaerobias, por lo cual la degradación de cianuro en la laguna aerobia es mas efectiva, justificando los resultados de la prueba de significación. A continuación se relacionan las principales bacterias degradadoras de cianuro así como algunos mecanismos postulados para su degradación.

¹⁰⁵ WANG, Op. cit., p. 2195

¹⁰⁶ GONZALEZ, Edgardo. Efecto alelopático de glucósidos cianogénicos sobre plántulas de Nemaguard, Santiago de Chile, 2003, 41p. Residencia presentada como parte de los requisitos para optar al título de Ingeniero Agrónomo. Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Agronomía e Ingeniería Ambiental. Departamento de Fruticultura y Enología

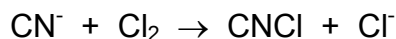
Cuadro 2. Biodegradación de compuestos de cianuro, los organismos bacterianos responsables de la degradación y las ecuaciones relevantes

Condición	Compuesto degradado	Microbio	Reacción
Aerobia	HCN vía HCNO	<i>P. fluorescens</i>	$\text{NADH} + \text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{HCN} \rightarrow \text{HCNO} + \text{H}_2\text{O} + \text{NAD}^+$ $\text{HCNO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_3$
	HCN	<i>Stemphylium loli</i>	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCONH}_2$
	HCN	<i>Alcalygenes</i> <i>Xyloxidans Subs.</i> <i>Denytrificans</i>	No establecida en la literatura
	NaCN	<i>P. putida</i>	No establecida en la literatura
	KCN	<i>P. slutzeri AK61</i>	No establecida en la literatura
	KCN	<i>Bacillus pumilis</i>	No establecida en la literatura
	Cianuros orgánicos	<i>P. aeruginosa</i>	No establecida en la literatura
Anaerobia	HCN	Cultivos mixtos*	$\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{NH}_4^+$

* Los microorganismos anaerobios específicos no fueron determinados.

- Zona de aspersión. Una de las conclusiones de la prueba de significación fue que la disminución en la concentración de cianuro total para el punto de muestreo 4 es significativa, teniendo una concentración promedio de 0.0180ppm en las horas de la mañana y de 0.0169ppm en las horas de la tarde; esto en consecuencia a la oxidación del cianuro por efecto del cloro adicionado al lixiviado en la última etapa del tratamiento fisicoquímico.

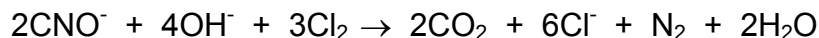
La oxidación de cianuro por acción del cloro se lleva a cabo en dos etapas; la primera consiste en la transformación del cianuro en cloruro de cianógeno que es un gas tóxico de solubilidad limitada.¹⁰⁷



El cloruro de cianógeno continúa reaccionando a pH alcalino hasta convertirse en ión cianato CNO^- :



La segunda etapa de la reacción es la oxidación del ión cianato con cloro a un pH casi neutro, para producir dióxido de carbono, CO_2 y nitrógeno, N_2 :



Esta etapa también puede realizarse en medio ácido y el CNO^- se convierte en NH_4^+ :

¹⁰⁷ ACS, Op. cit.



Para que el cianuro sea convertido a estos productos menos tóxicos se deben cumplir ciertas condiciones de reacción como:

pH: en la "primera etapa" de la reacción, la oxidación a cloruro de cianógeno es lenta por debajo de un pH de 8. Por encima de 8.5 la reacción se completa en menos de 30 minutos, incluso puede ser más rápida con un pH mayor. Puesto que el cloruro del cianógeno es más soluble a medida que el pH aumenta (menos volátil), el índice de conversión del cianuro aumenta dramáticamente al aumentar el pH, por lo que la reacción de la "primera etapa" deberá ser generalmente en un pH de 11.

La oxidación de la "segunda etapa" también depende del pH. En un pH de 8.5, la reacción generalmente termina en 10 minutos y en un pH de 10, la reacción requiere generalmente de 40 minutos. La reacción dos es lenta dependiendo de las condiciones de pH generados en la reacción uno, esto es, el paso uno condiciona al paso dos.

Dosificación de Cloro: los requisitos estequiométricos de cloro demuestran que el 40% de la demanda total serán consumidos en el paso uno y el 60% en el paso dos. En realidad, se ha demostrado que del 70% al 80% de la demanda total de cloro serán consumidos en el paso uno. Por lo tanto, una porción significativa del cianato será oxidado en el paso uno. También, la experiencia demuestra que la cantidad real de cloro consumida por la reacción puede ser tanto como 200% de la cantidad teórica.

Si se agrega insuficiente cloro a la reacción del primer paso, cianuro libre saldrá al segundo paso, con un pH bajo, por lo que la oxidación será incompleta, obteniéndose cianógeno como producto final.

La oxidación de cianuro mediante cloro puede generar productos intermedios tóxicos como: el cloruro de cianógeno, CNCl que es un gas volátil y oloroso, que al alcanzar el aire es transportado y puede ser un molesto lacrimador (sustancia similar al gas lacrimógeno), muy incómodo a cualquier persona en el área y los cianatos, CNO^- , considerados también como sustancias tóxicas.¹⁰⁸

Para este punto de muestreo la concentración de cianuro total presenta el menor valor encontrado de los cuatro puntos analizados, por debajo de la concentración permitida por el decreto 1594 (0.2 ppm), gracias a la etapa de cloración. Por lo cual la remoción dada por el sistema de tratamiento que se realiza a los lixiviados

¹⁰⁸ *Ibid.*

en el relleno sanitario Antanas, se ajusta a los niveles de la normativa en cuanto a cianuro.

Sin embargo, a pesar de que el cloro oxida al cianuro hasta convertirlo en sustancias menos tóxicas como se explicó anteriormente, la remoción no es completa. La pequeña cantidad de cianuro que se dispone en la amplia zona boscosa, puede llegar eventualmente por escorrentías hasta la quebrada Yuyas y el río Bermúdez; esto puede causar daños ambientales a largo plazo debido a que estos desechos pueden movilizar metales pesados por la gran afinidad que presenta el cianuro por estos compuestos inclusive a bajas concentraciones y generar drenajes ácidos por la formación de ácido sulfúrico producido por la oxidación de sulfuros contenidos en las rocas.

Además, produce efectos químicos nocivos al medio ambiente como la permanencia del cianuro y los efectos de sus productos de descomposición aún tóxicos por un tiempo considerable; así mismo cuando el ambiente proporciona un medio ácido a estos desechos el cianuro se volatiliza como ácido cianhídrico que se acumulará en la atmósfera y probablemente contribuirá a formar otros compuestos lo que traerá graves consecuencias como los hoy conocidos efecto invernadero y adelgazamiento de la capa de ozono.¹⁰⁹

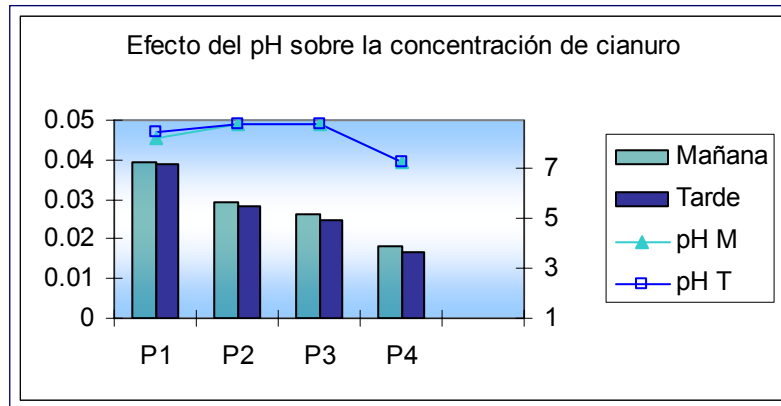
5.2.5 Efecto de la temperatura y del pH sobre la concentración de cianuro total en las muestras de lixiviado. Las medidas de temperatura y pH de cada muestra de lixiviado se tomaron in situ y sus valores se presentan en la siguiente tabla.

¹⁰⁹ GONZALEZ, Op. cit., p. 4

Tabla 34. Valores de temperatura y pH para cada muestra de lixiviado

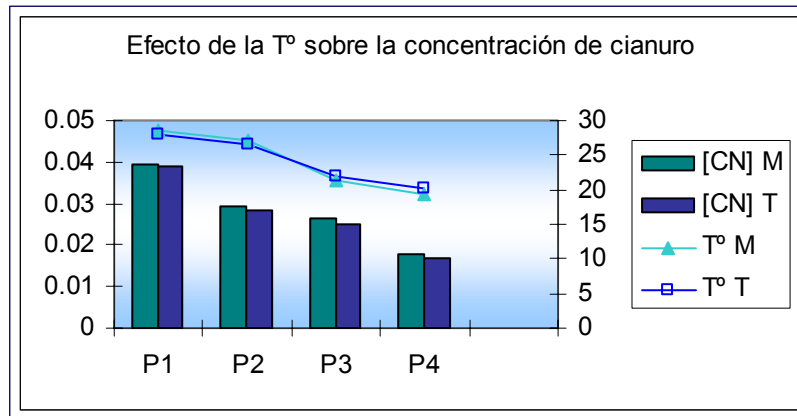
Mañana					Tarde				
Muestreo	Punto de muestreo	[CN] ppm	T (°C)	pH	Muestreo	Punto de muestreo	[CN] ppm	T (°C)	pH
1	1	0.0396	28	8.25	2	2	0.0310	26	8.24
	2	0.0228	26	8.96		3	0.0270	23	8.20
	3	0.0213	22	8.88		4	0.0155	21	7.19
	4	0.0177	18	7.12		4	1	0.0392	29
3	2	0.0225	28	8.27	6	2	0.0227	27	8.96
	3	0.0249	22	8.23		3	0.0223	23	8.94
	4	0.0192	18	7.50		4	0.0146	20	7.12
5	2	0.0310	26	8.91	8	2	0.0310	26	8.90
	3	0.0277	21	8.81		3	0.0271	21	8.84
	4	0.0189	19	7.21		4	0.0194	20	7.51
7	1	0.0393	29	8.15	10	2	0.0306	27	8.71
	2	0.0373	26	8.75		3	0.0232	21	8.82
	3	0.0263	21	8.83		4	0.0181	20	7.10
	4	0.0190	20	7.12		10	1	0.0390	27
9	2	0.0322	29	8.80		2	0.0263	26	8.96
	3	0.0317	21	8.80		3	0.0242	21	8.86
	4	0.0153	21	7.43		4	0.0169	20	7.31

Figura 13. Efecto del pH sobre la concentración de cianuro.



Según los resultados del análisis de varianza, la disminución en la concentración de cianuro entre los puntos de muestreo 2 y 3 no es significativa, por lo tanto se tiene que: mientras la concentración de cianuro disminuye significativamente entre P1 y P3, el valor del pH aumenta y cuando la concentración de cianuro disminuye entre P3 y P4, el pH también disminuye. Por lo cual no se puede establecer con claridad una relación entre estas variables.

Figura 14. Efecto de la temperatura sobre la concentración de cianuro.



En la gráfica se observa que cuando la concentración de cianuro disminuye significativamente entre los puntos de muestreo P1 - P2 y P3 - P4, el valor de la temperatura disminuye levemente y cuando la disminución en la concentración de cianuro no es significativa, la temperatura baja notablemente. Por lo tanto no se puede establecer una relación entre estas dos variables.

6. CONCLUSIONES

Mediante los ensayos realizados se determinaron los valores óptimos de pH y tiempo de lectura correspondientes a pH = 8 y a un tiempo de 11 minutos; con los cuales se logró el adecuado desarrollo del color de las soluciones de cianuro para su posterior análisis cuantitativo.

La curva de calibración propuesta para el análisis de cianuro total con un rango de concentraciones entre 0.02 ppm y 0.6 ppm, presenta la mejor relación lineal entre la concentración de cianuro y la absorbancia cumpliendo satisfactoriamente con los parámetros: homocedasticidad, coeficientes r y r^2 superiores a 0.998 y 0.995 respectivamente y coeficientes A/C cercanos al valor de la pendiente. Los parámetros: residuos de interpolación y paso del intercepto por cero se cumplieron para la mayoría de las curvas analizadas, debido principalmente a errores de carácter experimental.

Los límites de detección y cuantificación instrumentales determinados según el criterio de la IUPAC fueron: 0.00150 ppm y 0.005 ppm de CN^- respectivamente; lo que indica que el equipo utilizado puede detectar y cuantificar bajas concentraciones de cianuro además, estos valores se encuentran por debajo del límite máximo permisible de cianuro en vertimientos estipulado en el decreto 1594, 0.2 ppm CN.

Los valores de porcentaje de recuperación de 92.60, 92.77 y 97.08% para las diferentes concentraciones de cianuro analizadas por el método completo, establecen una buena exactitud según el criterio de aceptación reportado en la Guía para validación de métodos analíticos, dado que para analitos de baja concentración se espera porcentajes de recuperación entre 80 y 100%.

Teniendo en cuenta los coeficientes de variación: 0.30, 0.68 y 1.10%, para la repetitividad y 1.16, 1.26 y 3.6% para la reproducibilidad de las concentraciones de cianuro analizadas se afirma que el método es repetitivo, reproducible y por lo tanto preciso, dados los criterios reportados por la Guía de validación de métodos analíticos que determina que el coeficiente de variación para la repetitividad debe ser $\leq 2\%$ y el de la reproducibilidad 2 o 3 veces el de la repetitividad. Además los CV calculados se encuentran dentro de los criterios de aceptación establecidos por la USP y la AOAC.

Con las modificaciones realizadas al método reportado en el Standard Methods, tales como: el uso de solución de acetato de plomo en lugar de papel de acetato de plomo para la determinación de sulfuros; la utilización de solución yoduro de potasio-almidón en lugar del papel indicador correspondiente y tiosulfato de sodio en una concentración mayor a la reportada para agentes oxidantes; la extracción

de grasas y aceites en medio alcalino y la eliminación de nitritos y nitratos con la sal amido sulfonato de amonio. Se logró determinar y tratar las sustancias interferentes de manera eficiente, elevando la cantidad recuperada de cianuro.

Las muestras de lixiviado presentaron sustancias interferentes como: agentes oxidantes, sulfuros, grasas, nitritos y nitratos, que se eliminaron satisfactoriamente mediante tratamientos específicos modificados antes de someter las muestras a destilación.

La técnica de destilación empleada permitió obtener el cianuro total presente en las muestras de lixiviado en la forma química adecuada como cianuro de sodio, para su posterior determinación cuantitativa. Además; la adaptación de una válvula comercial reguladora de gas al equipo permitió obtener una adecuada entrada de aire en el matraz de ebullición, logrando su óptimo desempeño.

La evaluación de cianuro total en las muestras de lixiviado presentó concentraciones totales de: $0.03927 \pm 3.98 \times 10^{-4}$ ppm para el afluente de la laguna aerobia (1), $0.02874 \pm 3.54 \times 10^{-3}$ ppm para el efluente de la laguna aerobia (2), $0.02557 \pm 2.18 \times 10^{-3}$ ppm para el efluente de la laguna anaerobia (3) y $0.01746 \pm 1.27 \times 10^{-3}$ ppm para la zona de aspersión (4); las cuales se encuentran cerca al valor promedio ($0.0203 \pm 3.7 \times 10^{-3}$ ppm) reportado en otras investigaciones. Cabe anotar que los puntos de muestreo 1, 2 y 3, presentaron las mayores concentraciones de cianuro mientras que el punto 4 presentó una notable disminución.

Los cuatro puntos de muestreo analizados presentaron concentraciones de cianuro total por debajo del valor permisible establecido en el decreto 1594; por lo cual la remoción dada por el sistema de tratamiento que se realiza a los lixiviados en el relleno sanitario Antanas, es efectiva en cuanto a cianuro.

A pesar de que el relleno sanitario Antanas dispone residuos de carácter doméstico, se detectó y cuantificó pequeñas cantidades de cianuro posiblemente generadas por la degradación y reacciones de transformación que sufren los alimentos como: brócoli, legumbres, repollos, col, coliflor, nabos y duraznos; fumigantes; productos utilizados en limpieza de metales; reactivos fotográficos; solventes de productos cosméticos; algunos productos farmacéuticos; colorantes y en menor proporción por la descomposición de hules, plásticos y adhesivos. Además existe la posibilidad de formación de cianuro en presencia de gases como el metano, monóxido de carbono y amoniaco, a altas temperaturas.

Con el análisis de varianza (ANOVA) y mediante la prueba de significación de Fisher, se logró establecer con el 95% de confianza que la disminución en la concentración de cianuro entre la laguna aerobia y anaerobia, no es significativa, mientras que la disminución presentada en la zona de aspersión sí lo es.

Con este trabajo de investigación se logró realizar un seguimiento al cianuro presente en los lixiviados originados en el relleno sanitario Antanas a través del tratamiento biológico y fisicoquímico al que son sometidos, por medio de una metodología válida que permitió establecer los niveles de cianuro en cada etapa y determinar que su remoción se debe posiblemente a procesos de degradación hidrolítica, oxidativa y de sustitución-adición, llevados a cabo por bacterias aerobias y a procesos químicos de oxidación mediante cloración.

7. RECOMENDACIONES

Implementar la metodología estandarizada y validada, expuesta en este trabajo de investigación en la sección de laboratorios especializados de la Universidad de Nariño para el análisis de cianuro total en muestras de aguas crudas, potables, residuales y lixiviadas, ya que los objetivos propuestos en este trabajo se cumplieron satisfactoriamente.

Evaluar los parámetros de pH y dosificación de cloro en la etapa de cloración del tratamiento fisicoquímico realizado en el relleno sanitario Antanas con el fin de lograr la total remoción del cianuro antes de su vertimiento a la zona boscosa.

Adelantar un estudio a nivel de planta piloto para determinar el efecto de la temperatura y del pH en la biodegradabilidad de los cianuros.

Realizar un estudio que permita mejorar la eficiencia de la biodegradación de cianuro en lixiviados en la laguna aerobia mediante identificación y aislamiento de bacterias reductoras de cianuro.

Identificar y cuantificar en los lixiviados del relleno sanitario Antanas, otros compuestos contaminantes que causen impacto ambiental, con el fin de establecer procedimientos específicos de reducción.

Realizar una investigación que permita conocer el impacto ambiental que causa la concentración de cianuro en la zona de aspersion del relleno sanitario Antanas.

BIBLIOGRAFIA

ACS MEDIO AMBIENTE. Oxidación de cianuro [en línea], [citado 23-01-06]. Disponible en Internet: <http://www.acs.com.mx/equipos/reduccion_de_cianuro.htm>

APHA-AWWA-WPCF. Standard Methods for the examination of water and wastewater. Washington, USA: American Public-Health Association, 1995. p 4-22 – 4-50.

AR MINERA. Efectos del cianuro en la salud humana y en el medio ambiente. En: Código internacional para el manejo del cianuro en la minería del oro. Vol. 25, No. 3 (sep. 2004)

BADIAS, Pablo. Evaluación de una curva de linealidad: análisis de regresión no ponderado [en línea], 24-08-2001 [citado 20-02-2006]. Disponible en internet: <<http://calidadbioquimica.com.ar/evacal.htm>>

BAKER, D. J. Pathophysiological aspects of clinical management following toxic trauma. En: Indian Society of Critical Care Medicine. Vol. 7, No. 4 (oct. – dic. 2003); p. 253-254

BARRENECHEA MARTEL, Ada. Aspectos fisicoquímicos de la calidad del agua: capítulo 1. Canadá: s.p.i. 24-25p

BASTIDAS, Adriana; BENAVIDES, Norma y BRAVO, Patricia. Estandarización y validación del método cromatográfico para la determinación y seguimiento de pesticidas organoclorados en el proceso de tratamiento de lixiviados del relleno sanitario Antanas de la ciudad de San Juan de Pasto – Colombia, San Juan de Pasto, 2005, 54 p. Trabajo de grado (Químico). Universidad de Nariño, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas. Departamento de Química.

CALIFORNIA. AIR RESOURCES BOARD, Method 426: determination of cyanide emissions from stationary sources. California: s.n., 1987. 7p

CASTILLO, B y GONZALEZ, R. Protocolo de validación de métodos analíticos para la cuantificación de fármacos. En: Revista Cubana de Farmacia. Vol. 30, No. 1 (ene.-abr. 1996); p. 8

CORLEY JOHANNES. Best practices in establishing detection and quantification limits for pesticide residues in food. En: Handbook of residue analytical methods for agrochemicals. (oct.2002); p3-5

CORPORACION AUTONOMA REGIONAL DEL CENTRO DE ANTIOQUIA, CORANTIOQUIA. Protocolo para toma de muestras y preservación de muestras de agua, Medellín, 2001. p. 3-4

CORPORACION AUTONOMA REGIONAL DE NARIÑO, CORPONARIÑO. Recuperación de cianuro total en aguas de desecho por destilación ión-electrodo iónico. San Juan de Pasto, 1992

CHEMKEYS. Parámetros de una calibración lineal [en línea] 25-04-2004 [citado 19-05-2005]. Disponible en Internet: <<http://www.chemkeys.com>>

DE LA TORRE, Leticia. Curso: Estadística I, Chihuahua, 2003, 60p. Año sabático. Instituto tecnológico de Chihuahua, Facultad de ingeniería industrial.

DEFENSORIA DEL PERU. Guía ambiental para el manejo de cianuro [en línea], [citado 24-10-2004]. Disponible en Internet: <<http://www.ombudsman.gob.pe>>

DIAZ, Abel. Diseño estadístico de experimentos. Colombia: Editorial Universidad de Antioquia, 1999. p. 37-126

EMPRESA METROPOLITANA DE ASEO, EMAS. Proyección Planta de Tratamiento de Líquido Lixiviado Relleno Sanitario Antanas, San Juan de Pasto: EMAS, 2000. p. 1-28

GIL PAVAS, Edison *et al.* Oxidación fotocatalítica de cianuro. Cuaderno No 29. Medellín, 2005 30p. Trabajo de investigación. Universidad EAFIT. Grupo de investigación procesos ambientales y biotecnológicos

GOMEZ BARRERA, Milton. Sustancias tóxicas presentes en algunos alimentos vegetales. En: Documentos: Química. Vol. 2, No. 3 (jul. 1994); p. 101-103

GONZALEZ, Edgardo. Efecto alelopático de glucósidos cianogénicos sobre plántulas de Nemaguard, Santiago de Chile, 2003, 41p. Residencia presentada como parte de los requisitos para optar al título de Ingeniero Agrónomo. Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Agronomía e Ingeniería Ambiental. Departamento de Fruticultura y Enología

GONZALEZ, Silvia y SAHORES, Marta. Impacto ambiental debido al uso del cianuro en la minería a cielo abierto [en línea], [citado 19-09-2004]. Disponible en Internet: <<http://www.esquelonline.com/~noalamina/cianurosilvia.htm>>

GUIA DE validación de métodos analíticos. Guía 01. En: La Gaceta. Vol. 22, No. 49 (mar. 2004); p. 8

INSTITUTO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, IIS-UBA. Calidad y gestión de los residuos sólidos, ciudad de Buenos Aires, Buenos Aires: *s.n.*, 2001. p. 20, 25

LOAIZA, Diana; RODRIGUEZ, Guillermo y TABARES, Mario. Uso de un lisímetro como elemento predictivo de un relleno sanitario. En: AINSA. Vol. 12, No. 2 (jul. – dic. 1992); p. 19

LOGSDON M. J.; HAGELSTEIN, K. y MUDDER, T. I. El manejo del cianuro en la extracción del oro. Canadá: Consejo internacional de metales y medio ambiente, 2001. p. 15

LUQUE, V. *et al.* Biodegradación alcalina de cianuro por los pseudoalcaligenes CECT5344 de *Pseudomonas*. En: Biochemical Society Transactions. Vol. 33, No. 168 (ago. 2005); p. 2

MATERIALES: Equipos y soluciones especiales [en línea], [citado 8-10-2004]. Disponible en Internet: <<http://www.geocities.com/Athens/Academy/1369/Materiales-s.htm>>

MERCK. Cianuro [en línea], [citado 26-01-2006]. Disponible en Internet: <<http://www.meckchemie.fr/servlet/PB/show/176510/1147985.pdf>>

MILLER, J. C. y MILLER, J. N. Estadística para química analítica. Londres: Adisson-Wesley Iberoamericana, 1993. p. 96

MINISTERIO DE SALUD. Decreto 475 de 1998. Normas de calidad de agua potable. Colombia. 1998

NORMA MEXICANA, NMX AA-058-SCFI-2001. Análisis de aguas – determinación de cianuros totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas – Método de prueba. México: *s.n.*, 2001. 7p

ODRIOZOLA, Verónica. Rellenos sanitarios: enterrar basura, sepultar el futuro [en línea], 25-10-2004 [citado 23-02-2005]. Disponible en Internet: <<http://ecologia.pais-global.com.ar/>>

PERRY, Robert; GREEN, Don W. y MALONEY, James O. Manual del ingeniero químico. 6 ed. México: McGraw-Hill, 1998, V.6, p. 26-70

PRAT, Albert *et al.* Métodos estadísticos: control y mejora de la calidad. Barcelona: Alfaomega, 2000. 139p

PROTECCION PETROLERA. El uso de microorganismos en la actividad minera: preservación y remediación ambiental. En: Revista Protección. No. 59 (ago.-sep. 2005); p.10

QUATTROCHI, Alberto; ANDRIZZI, Sara y LABA, Raúl. Introducción a la HPLC: aplicación y práctica. Buenos Aires: Artes Gráficas Farro, 1992. 301

ROSERO, Milton. Estudio exploratorio sobre la presencia de materia orgánica y subproductos de la desinfección con cloro. Caso sistema de tratamiento de aguas de consumo humano, puerto Mallarino, Cali-Colombia, Santiago de Cali, 2004, 53p. Trabajo de tesis para optar el título de Magíster en Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Universidad del Valle, Facultad de ingeniería. Escuela de ingeniería de recursos naturales y del ambiente.

SALUD PUBLICA: Cianuro [en línea], 22-10-2004 [citado 20-02-2005]. Disponible en Internet: <http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs8.html>

SKOOG, Douglas; WEST, Donald; HOLLER, James y CROUCH, Stanley. Química Analítica. México: McGraw-Hill, Séptima Edición, 2000. p. 466-467

SOTO, Carmen *et al.* Validación de una técnica colorimétrica para la determinación de carbohidratos. En: VacciMonitor. Vol. 11, No. 3 (jul. – sep. 2002); p. 2-3

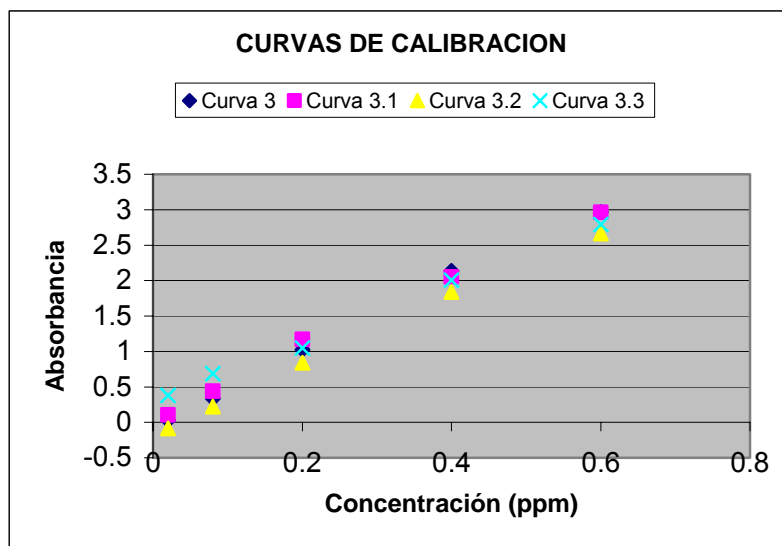
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. Establecimiento de un método espectrofotométrico: Facultad de ciencias bioquímicas. Santa fe de Bogotá: s.p.i. 4-6p

WANG, C. S; KUNZ D. & VENABLES J. Incorporation the molecular oxygen and water during enzymatic oxidation of cyanide by *Pseudomonas fluorescens*. En: Applied and Environmental Microbiology. Vol. 62, No. 6 (jun. 1996); p2195-2197.

ANEXOS

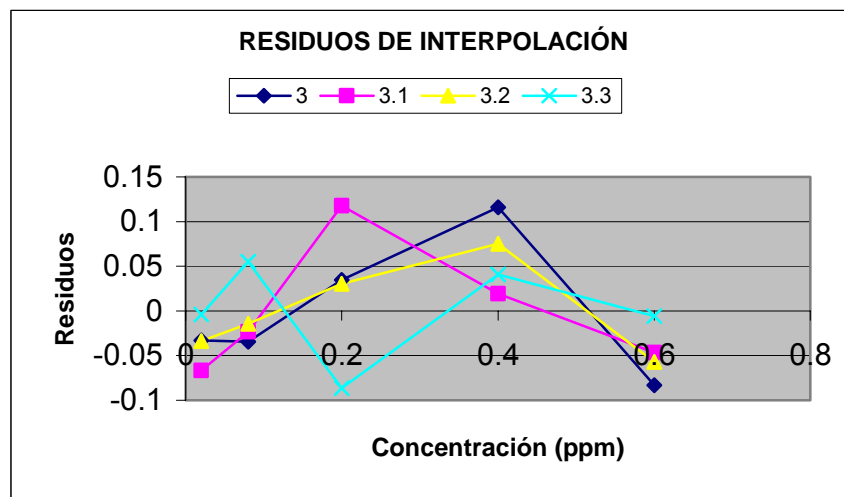
Anexo A. Curva de calibración 3 y sus repeticiones.

Concentración (ppm)	Absorbancia			
	3	3.1	3.2	3.3
0.02	0.029	0.103	-0.084	0.38
0.08	0.337	0.44	0.222	0.689
0.2	1.024	1.169	0.84	1.047
0.4	2.136	2.05	1.84	2.007
0.6	2.967	2.964	2.663	2.793



Anexo B. Gráfica de residuos de interpolación versus concentración de CN^- para la curva de calibración 3 y sus repeticiones.

Concentración (ppm)	Residuos de interpolación			
	3	3.1	3.2	3.3
0.02	-0.0331	-0.0666	-0.0339	-0.004
0.08	-0.0343	-0.0235	-0.0145	0.0552
0.2	0.0345	0.1177	0.0304	-0.0864
0.4	0.1161	0.0191	0.0751	0.0409
0.6	-0.0833	-0.0466	-0.0571	-0.0057



Anexo C. Gráfica de la relación A/C versus concentración de CN^- para la curva de calibración 3 y sus repeticiones.

Concentración (ppm)	Relación Absorbancia/Concentración			
	3	3.1	3.2	3.3
0.02	3.495	1.566	3.082	3.963
0.08	4.724	4.604	4.595	4.853
0.2	5.324	5.487	4.928	3.731
0.4	5.442	4.946	4.964	4.266
0.6	5.013	4.821	4.681	4.154

