

Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos*

F. Nava-Alonso*, E. Elorza-Rodríguez*, A. Uribe-Salas* y R. Pérez-Garibay*

Resumen

En el proceso de cianuración para la obtención de oro y plata a partir de sus minerales, el análisis químico del cianuro es una operación compleja y de gran importancia para su control y para la descarga de sus efluentes. El cianuro se encuentra formando diferentes compuestos, cada uno de ellos con diferente estabilidad y, por lo tanto, diferente toxicidad, diferente método de análisis y diferente método de eliminación. Para el análisis de cianuro existe una gran variedad de métodos analíticos disponibles, pero estos métodos presentan dificultades a causa de la interferencia de algunos elementos presentes en la solución. El análisis resulta complicado y los resultados pueden variar según el método utilizado. En este artículo se presentan los principales métodos de análisis químico disponibles para el cianuro: volumetría, electrodo específico y destilación, presentando las interferencias y los problemas asociados a cada técnica, con el objeto de interpretar con más precisión los resultados obtenidos con cada método.

Palabras clave

Análisis químico de cianuro. Cianuración. Cianuro.

Chemical analysis of cyanide in cyanidation process: Review of methods

Abstract

In cyanidation, the world wide method for precious metals recovery, the chemical analysis of cyanide, is a very important, but complex operation. Cyanide can be present forming different species, each of them with different stability, toxicity, analysis method and elimination technique. For cyanide analysis, there exists a wide selection of analytical methods, but most of them present difficulties because of the interference of species present in the solution. This paper presents the different available methods for chemical analysis of cyanide: titration, specific electrode and distillation, giving special emphasis on the interferences problem, with the aim of helping in the interpretation of the results.

Keywords

Cyanide chemical analysis. Cyanidation. Cyanide.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los métodos actualmente más utilizados para la extracción de oro y plata es el de cianuración^[1], que consiste en la disolución de los metales preciosos de un mineral molido en una solución alcalina diluida de cianuro. A pesar de los problemas ambientales que presenta el uso del cianuro^[2] y de la gran can-

tidad de investigaciones sobre otros procesos de disolución menos contaminantes^[3 y 4], actualmente, se sigue utilizando ampliamente debido a su bajo costo y a su simplicidad^[1 y 3].

El análisis químico es fundamental para el control y seguimiento del proceso de obtención del oro y la plata por cianuración. Por un lado, desde el punto de vista de operación de la planta de cianuración: consu-

* Trabajo recibido el día 31 de octubre de 2005 y aceptado en su forma final el día 26 de octubre de 2006.

** Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Carretera Saltillo-Monterrey km 13, Ramos Arizpe, Coahuila, México 25900; Tel. (52-844) 438-9645, Fax (52-844) 438-9610, fabiola.nava@cinvestav.edu.mx

mo de reactivos y eficiencia del proceso; y, por otro lado, desde el punto de vista ambiental: toxicología y daños al medio ambiente. A pesar de su importancia fundamental, el análisis de cianuro es una fuente de preocupación y confusión, tanto para los metalurgistas como para los que establecen las normas ambientales y verifican su cumplimiento^[2].

Existen métodos de análisis para los diferentes tipos de cianuro. El objetivo de este artículo no es presentar nuevas técnicas, sino llamar la atención sobre las imprecisiones y los problemas de interpretación que se presentan en el análisis de cianuro desde el punto de vista del proceso de cianuración. Se examinan las técnicas más usadas y se discuten los resultados y los problemas a los que se enfrenta el usuario.

2. ANTECEDENTES

Cuando el mineral que contiene a los minerales preciosos contiene también cobre, como es el caso de muchos minerales^[5-7], una dificultad típica de las plantas de cianuración es que se suele tener una buena disolución del oro y la plata y una buena recuperación en la precipitación de estos metales, sólo al inicio de la operación. Después de unas cuantas semanas, la eficiencia de extracción disminuye, aún cuando se sigue manteniendo la misma concentración de cianuro libre. Este, es un problema común en el caso de minerales que contienen cobre y donde se analiza el cianuro libre por titulación (volumetría). Cuando se presenta esta situación, lo que se hace, normalmente, es descartar la solución e iniciar el proceso con solución fresca (con la consecuente pérdida de reactivos y de valores)^[6]. En la práctica de cianuración en la que se recircula la solución de cianuro, cuando la concentración de cobre va aumentando, se dice que la solución se contamina, deteriorándose la eficiencia de extracción de oro y plata. En estas circunstancias, si bien el método de titulación proporciona una medida de la cantidad de cianuro libre, la solución está contaminada (*fouled*) y la medida de cianuro libre no será suficiente para garantizar la eficiencia de la cianuración^[7 y 8]. Se ha demostrado que la contaminación de la solución es mínima cuando la relación cianuro/cobre se mantiene en 4 pero, para poder hacer uso de esta información y no perder eficiencia del proceso, se requeriría analizar el cobre además del cianuro^[9].

Por otro lado, el análisis de cianuro libre no será suficiente para garantizar que el efluente no represente ningún peligro para el medio ambiente. Existen cianuros complejos que pueden descomponerse con la luz ultravioleta del sol o con el ácido carbónico producido por la absorción del CO₂ del aire y, con el tiempo, generar concentraciones de cianuro peligrosas para la vida acuática y humana. Es necesario, en este

caso, realizar análisis de cianuro total y tener información sobre el tipo y la concentración de los metales presentes, lo que indicará la toxicidad a corto y a largo plazo del efluente que se descarta.

2.1. Compuestos relacionados con el cianuro

Como resultado del proceso de cianuración, de la degradación natural de los efluentes del proceso o del tratamiento químico de éstos, se forman diversos compuestos solubles relacionados con el cianuro, entre los que figuran, además del cianuro libre y de los complejos metálicos de cianuro, el tiocianato, el cianato y el amoniaco. Todos estos compuestos son importantes, tanto desde el punto de vista toxicológico como desde el punto de vista de tratamiento. Los principales compuestos relacionados con el cianuro son:

- El cianuro libre (CN_l). Comprende el ácido cianhídrico (HCN) y el ión cianuro (CN⁻) presentes en la solución.
- Los complejos metálicos de cianuro. Son todos aquellos compuestos metal-cianuro solubles que, según su estabilidad, se clasifican en fuertes o estables (hierro, oro, cobalto, etc.) y débiles (cobre, zinc).
- El cianuro total (CN_t). Comprende el cianuro presente en la solución, en todas sus formas, incluyendo los cianuros estables (cianuros de hierro). La técnica disponible no cuantifica los cianuros de oro, cobalto y platino.
- El tiocianato (SCN⁻). La presencia del tiocianato en las soluciones de cianuración se debe a la reacción del cianuro con átomos de azufre inestable durante la aireación previa o durante la lixiviación. El tiocianato es química y biológicamente degradable, siendo los subproductos el ión amonio, el carbonato, el cianuro y el sulfato. En ciertos casos, el tiocianato es más fácilmente oxidable que el cianuro, por lo que la eliminación del cianuro en efluentes con tiocianato supone un mayor consumo de oxidante y encarece el costo de tratamiento. El tiocianato como tal no es muy tóxico para la vida acuática y, actualmente, no está restringido por las normas ambientales, pero puede llegar a biodegradarse en medios alcalinos y generar cianuro. Por otro lado, si la solución se va a tratar con cloro para la eliminación del cianuro, existe la probabilidad de formación de cloruro de cianógeno (CNCl), el cual es un gas extremadamente tóxico y de muy baja solubilidad en agua.
- El amoniaco (NH₃). La presencia de amoniaco en efluentes mineros se debe, principalmente, a la hidrólisis del cianato. Durante el proceso de

cianuración se genera cianato, aunque la mayor parte viene de la oxidación del cianuro. El cianato se hidroliza, generalmente en cierto grado, en las presas de solución residual, sin embargo, persiste a menudo en concentraciones suficientes para causar mortalidad en los peces. El amoníaco libre forma complejos solubles con muchos metales pesados (cobre, níquel, plata, zinc), por consiguiente, su presencia en los efluentes puede inhibir la precipitación de estos metales a valores básicos de pH por encima de 9, que es el intervalo de precipitación de los iones metálicos.

2.2. Tratamiento preliminar de las muestras

El primer paso para tener un buen análisis de cianuro consiste en obtener una buena muestra. Se debe tomar un volumen de solución lo suficientemente pequeño para poder transportarse pero que represente adecuadamente la solución que se desea analizar. Es importante utilizar botellas nuevas de plástico, no contaminadas con cianuro (pueden contaminarse por humos si los frascos se almacenan junto a cianuro sólido o soluciones de cianuro). Es aconsejable conocer la composición básica de la solución (presencia de sulfuros, oxidantes, sólidos, pH, etc.), para realizar un pretratamiento, si se requiere.

Debido a su toxicidad, es importante manejar con precaución las soluciones de cianuro. Se debe trabajar bajo campana o en un lugar bien ventilado. Hay que tener especial cuidado cuando se requiere disminuir el pH de la solución (para análisis del cianato, por ejemplo, o para conservación del tiocianato), porque a valores de pH menores de 9 se genera ácido cianhídrico (HCN), gas tóxico.

El pretratamiento de las muestras depende de las interferencias que se presenten en la solución. Los sulfuros y agentes oxidantes se eliminan por métodos especiales; la mayoría de las otras interferencias son eliminadas durante la destilación. Los cianuros son reactivos e inestables, por lo que es importante analizar las muestras lo antes posible. El análisis debe hacerse dentro de las 24 horas posteriores a la toma de la muestra. Si ésta no se va a analizar inmediatamente, debe adicionarse NaOH u otra base fuerte, hasta un pH de 12-12,5, y guardar la muestra herméticamente cerrada, con el mínimo de aire, protegida de la luz del sol y a una temperatura de 4° C ^[10].

Si la muestra contiene sólidos, éstos pueden reaccionar con el cianuro, por lo que se recomienda guardar las muestras eliminando el sólido por decantación. Es preferible no filtrar, puesto que en la filtración existe el riesgo de que el cianuro se vea disminuido^[2].

Es importante tomar en cuenta que los conservantes químicos para preservar las muestras aumentan la variabilidad del análisis y causan interferencias con las técnicas de análisis químico empleadas.

2.3. Interferencias en el análisis de cianuro

La presencia de diferentes elementos o compuestos en la solución puede interferir de una manera positiva o negativa en el resultado del análisis químico de cianuro, según la técnica utilizada. Las principales sustancias que causan interferencia en el análisis de cianuro son^[11]:

2.3.1. Turbidez de la solución

La turbidez de la solución puede afectar las técnicas de análisis colorimétricas. Normalmente, una destilación de la solución es suficiente para eliminar todo color.

2.3.2. Agentes oxidantes

Los agentes oxidantes (Cl⁻, O₂, O₃, H₂O₂) son una interferencia negativa en el análisis, porque pueden oxidar o continuar la oxidación del cianuro entre la toma de muestra y el análisis. Se puede detectar la presencia de oxidantes con papel indicador de yoduro de potasio-almidón humedecido con una solución tampón de acetato, pH = 4: si el papel se torna azul, existen oxidantes en la solución. Para eliminar la interferencia se puede adicionar un agente reductor, como el ácido ascórbico (un exceso que no pase de 30 mg/l), o bien 0,1 g de arsenito de sodio (NaAsO₂/l, hasta que el papel no cambie de color). También, puede utilizarse tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃, cuidando de no tener un exceso de más de 0.1 g/l). Se prefiere el uso de arsenito de sodio porque no afecta los análisis posteriores.

2.3.3. Sulfuros

Los sulfuros son una interferencia habitual en los efluentes mineros con un pH elevado y un contenido deficiente de oxígeno. El sulfuro puede ser destilado junto con el ácido cianhídrico, colorear la solución y alterar el resultado. También, puede reaccionar con el cianuro para formar tiocianato, especialmente a valores elevados de pH, y disminuir la cantidad de cianuro medida. El sulfuro destilará con el cianuro y afectará también la lectura del electrodo específico. Se puede verificar la presencia de sulfuros colocando una gota de la muestra en papel de acetato de plomo previamente humedecido con solución

buffer, pH = 4. Si el papel se oscurece, indica la presencia de sulfuros. Para evitar esta interferencia se añade una sal de plomo (acetato de plomo, por ejemplo) para precipitar los sulfuros. Si la cantidad de sulfuros es grande, es mejor adicionar carbonato de plomo ($\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$) para evitar que disminuya considerablemente el pH de la solución. Hay que adicionar la sal poco a poco hasta que la solución no se torne oscura, debido al precipitado de plomo que se forma.

2.3.4. *Tiocianato*

El tiocianato puede transformarse en cianuro bajo las condiciones ácidas de la destilación y aumentar la cantidad original de cianuro^[12]. El mecanismo de transformación no está claro y no se puede controlar ni predecir la cantidad de tiocianato que se descompone. Para evitar la interferencia del tiocianato se utiliza en la destilación el ácido clorhídrico en vez del cloruro de magnesio. Si la concentración de tiocianato en la solución es muy elevada, la interferencia puede disminuirse añadiendo ácido sulfúrico y cloruro de magnesio.

2.3.5. *Nitritos*

Los nitritos pueden formar ácido cianhídrico con los compuestos orgánicos durante la destilación. Para evitar la interferencia de los nitritos, se adiciona ácido sulfámico antes de la destilación (2 g, a la muestra, antes de la destilación).

2.3.6. *Carbonatos*

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

2.3.7. *Tiosulfatos, sulfatos y otros compuestos de azufre*

Estos compuestos de azufre pueden reaccionar con el cianuro y formar tiocianato disminuyendo la cantidad de cianuro medida. Durante la destilación, estos productos desprenden SO_2 , lo que afecta el color final de la solución y complica el análisis por colorimetría. Para minimizar la interferencia de los compuestos de azufre, se destila una cantidad mínima de la solución y se precipitan los sulfuros adicionando una sal de plomo^[13].

2.3.8. *Metales*

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

3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS QUÍMICO

La elección de una técnica de análisis químico depende de varios factores: el tipo de cianuro que se quiere analizar, la concentración de cianuro, la precisión requerida, la claridad de la solución y, principalmente, la presencia de sustancias que pueden interferir con el método de análisis. Es importante, entonces, subrayar la dificultad del análisis de cianuro y la posibilidad de una falta de concordancia entre las diferentes técnicas. Las técnicas de análisis químico de compuestos de cianuro más empleadas en los procesos de cianuración son la titulación (volumetría) y el electrodo específico para analizar el cianuro libre y la destilación para el cianuro total. Estas técnicas se presentan en el Apéndice. Existen otros métodos que no serán presentados aquí por ser menos empleados (colorimetría para cianuro libre, destilación para cianuro disociable por un ácido débil, colorimetría para el tiocianato y el electrodo específico de amoníaco para el cianato). Se presentan, a continuación, las características principales de estas técnicas que se encuentran descritas en el apéndice.

3.1. **Cianuro libre por volumetría**

Standard Methods 4500-CN-D^[11]; ASTM D-2036-91^[14]. Se utiliza este método para concentraciones de cianuro mayores de 5 mg/l (ppm) y en soluciones claras; el método es rápido y fácil. La técnica se basa en la reacción del nitrato de plata con el ión cianuro en solución alcalina para formar el complejo soluble $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ según la reacción:



Cuando no queda más cianuro en solución, el exceso de plata precipita como AgCN o reacciona con el indicador (generalmente KI) para formar AgI. En ambos casos, el punto final de la titulación lo proporciona la aparición de una turbidez permanente, blanca o amarilla opalescente. En ausencia de un indicador y habiendo metales en solución, el método cuantifica el cianuro libre, los cianuros de zinc y una parte (< 10 %) de los cianuros de cobre. Para evitar la sobreestimación del cianuro libre contenido en soluciones de cianuración con cobre, es necesario adicionar co-

mo indicador un mililitro de KI al 5 %. Además del uso de otros indicadores (rodanina), es posible detectar el punto final de la titulación por medio de un electrodo específico para Ag^+/S^- , el cual registrará, por medio de un potenciómetro, la lectura en mV de la solución. En el momento en que el cianuro libre se agota, se presenta un cambio brusco en la pendiente de la curva mV contra tiempo, el cual nos indica el punto final de la titulación^[15]. Como en todas las técnicas de volumetría, se recomienda realizar la titulación tres veces y sacar un promedio del resultado. En la titulación de soluciones en las que además de oro y plata existe una gran diversidad de iones, se recomienda el uso del indicador yoduro de potasio.

3.2. Cianuro libre por electrodo específico de cianuro

Standard Methods 4500-CN-F; ASTM D-2036-91. Se utiliza este método para concentraciones bajas de cianuro. La técnica permite medir de manera muy precisa cantidades mínimas de cianuro (el rango de trabajo es de 0,05 a 10 mg/l) tanto en soluciones claras como en pulpas o soluciones con color. El electrodo para medir cianuro tiene una membrana de sulfuro de plata y yoduro de plata que reacciona con el cianuro de la solución y libera una cantidad proporcional de ión yoduro, según la siguiente reacción^[15]:



El yoduro liberado es detectado por el electrodo. Es necesario realizar una curva de calibración de concentración de soluciones estándar contra voltaje del potenciómetro al que está conectado el electrodo específico y, por interpolación, encontrar la concentración correspondiente a la medida de voltaje que presenta una muestra problema. El electrodo detecta todo el cianuro libre y todos los complejos de cianuro que poseen una constante de estabilidad menor que la del cianuro de plata (cianuros de zinc y de cadmio). Algunos de los iones metálicos que forman complejos con el cianuro también forman hidróxidos en solución. En una solución 0,1 M de hidróxido, se tienden a formar los hidróxidos de zinc y de cadmio antes que los cianuros de estos metales^[15]. La dureza del agua no afecta el resultado del análisis, puesto que los iones calcio y magnesio no forman complejos con el cianuro. Los cloruros, nitratos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, sodio, potasio y amoníaco, a los niveles a los que normalmente se encuentran en aguas residuales, no interfieren en la cuantificación de cianuro por electrodo específico. Los complejos de hierro no se detectan con el electrodo a menos que se hayan sometido a destilación ácida. El cobre y níquel formarán complejos de cianuro aún en soluciones muy básicas,

disminuyendo la cantidad de cianuro detectado por el electrodo. Estas soluciones deben pretratarse con EDTA a pH = 4, temperatura de 50 °C durante 5 min a fin de liberar el cianuro. Después, es necesario añadir nuevamente una base para conservar el cianuro en su forma iónica.

Este método tiene el inconveniente de que su resultado es afectado por la presencia de ciertos iones (S_2 , Cl^- , Hg^+ , F^- y Br^-). La presencia de oxidantes no afecta su funcionamiento. Es muy importante tener el mismo valor de pH tanto en las soluciones estándar que se usaron para construir la curva de calibración como en las soluciones a identificar. También es importante que la temperatura sea la misma, tanto en los estándares como en las muestras problema (y menor de 80 °C).

En este tipo de análisis, las soluciones estándar preparadas con agua destilada pueden afectar el resultado en los casos en que la muestra problema tenga una matriz muy diferente al agua destilada. En la medida de lo posible conviene tratar de reproducir en los estándares la matriz de la solución. En otros casos, el electrodo puede contaminarse con recubrimientos que se forman en la membrana por lo que se recomienda siempre verificar la superficie del electrodo y limpiarla cuando sea necesario.

3.3. Cianuro total por destilación

Standard Methods 4500-CN-C^[11]; ASTM D 2036-91^[14]. Este método cuantifica el cianuro libre, los cianuros simples y la mayoría de los complejos metálicos de cianuro (excepto los de oro, platino y cobalto). Existen numerosas versiones de la técnica de destilación, con diferentes reactivos según los complejos de cianuro que se quieran disociar. La variante más utilizada de este método para el análisis de cianuro total es una destilación ácida a reflujo que utiliza cloruro de magnesio (MgCl_2) como catalizador para descomponer los complejos metálicos; sin embargo, algunos complejos muy estables como los de oro, cobalto, platino y paladio no serán disociados completamente^[16].

La destilación ácida genera ácido cianhídrico, que es arrastrado y absorbido en una solución alcalina, en la cual se cuantifica el cianuro libre por alguno de los métodos indicados anteriormente (volumetría o electrodo específico). El límite de detección es de 0,005 mg/l. El inconveniente principal de este método es la interferencia de ciertos elementos presentes en la solución (principalmente el tiocianato, las especies de azufre, los agentes oxidantes y los nitritos).

Se ha demostrado, en diferentes estudios, que el método de cianuro total por destilación con sulfúrico cuantifica más cianuro de lo esperado cuando se tiene la presencia de tiocianato en la muestra. La magni-

tud del error aumenta con la concentración de tiocianato^[2]. Se recomienda sustituir el ácido sulfúrico por ácido fosfórico para disminuir este error. Existe un método de destilación propuesto por Ingersoll^[13], en el cual se evita la interferencia del tiocianato por medio de agentes secuestrantes. El método consiste en llevar a cabo una destilación a reflujo por media hora a pH = 4.5 en presencia de ácido 4,5 dihidroxi-m-benzedisulfónico (o tetraetilenpentaamina) y en presencia de iones plomo (II), los cuales neutralizan la interferencia causada por la presencia de sulfuros.

En experimentos realizados en laboratorio con soluciones de cianuro (10 mg/l CN) y sin presencia de metales, se tuvieron recuperaciones del 98 % por el método de destilación. Cuando la solución además de esa concentración de cianuro tiene 2 mg/l de cobre y 1 mg/l de plata, el cianuro total detectado se reduce, al 70 % si se hace la destilación con ácido sulfúrico, a 70 % si se adiciona además ácido sulfámico y EDTA, y a 75 %, si se hace la destilación con ácido acético y EDTA. Si a la misma solución (10 mg/l cianuro, 1 mg/l plata y 2 mg/l cobre) se le adiciona tiocianato (2 mg/l), la recuperación aumenta a 88-90 % destilando con ácido sulfúrico, es decir, una parte del tiocianato se descompone a cianuro. Se probó destilar con ácido fosfórico en vez de sulfúrico para evitar la descomposición del tiocianato, obteniéndose recuperaciones del 79 % de cianuro.

Es muy importante la relación que guarda la concentración de cianuro con la de los metales. Por ejemplo, si en la solución la concentración inicial de cianuro aumenta de 10 a 25 mg/l manteniéndose los metales constantes (1 mg/l plata y 2 mg/l cobre), la recuperación de cianuro por destilación utilizando ácido sulfúrico es del 99 %.

4. CONCLUSIONES

Debido a la variabilidad de las técnicas y a la imposibilidad de corroborar los resultados de los análisis, es importante entender que los resultados no son valores precisos sino que representan un rango de valores. Se recomienda tomar en cuenta los siguientes factores:

- Dentro de lo posible, decantar la muestra en vez de filtrar.
- Considerar que a mayor dilución de muestra hay mayor imprecisión del análisis.
- Mantener las muestras antes de analizar a pH = 12, a 4 °C y protegidas de la luz solar.
- Usar frascos plásticos limpios.
- Adicionar arsenito sódico si hay oxidantes presentes.
- Adicionar carbonato o acetato de plomo si hay sulfuros presentes.

- Realizar análisis de otras especies para hacer un balance que ayude en la interpretación de resultados (metales, cianato, tiocianato, amoníaco, etc.).

Con el objeto de tener una mejor interpretación del análisis de cianuro realizado y cierta seguridad en los resultados obtenidos, se puede hacer un balance de masa para corroborar el análisis. Es necesario analizar los 4 metales más importantes (hierro, cobre, níquel y zinc) y hacer las siguientes consideraciones: se puede suponer que el hierro está enlazado con 6 moles de cianuro, el cobre, con 3, el níquel, con 4 y que el zinc está completamente dissociado. Estos son los 4 metales más importantes pero pueden añadirse más si se tienen datos. Partiendo de estas consideraciones y del análisis de cianuro libre, se podría estimar el cianuro total o, a la inversa, a partir del cianuro total y del análisis de metales, inferir el cianuro libre. Estos datos son importantes tanto para evaluar la toxicidad del efluente como para optimizar la eficiencia de disolución cuando existe el riesgo de acumulación de cobre en la solución.

Un análisis mucho más preciso se podría conseguir si en lugar de asumir que una mol de hierro está enlazada con 6 de cianuro, una de cobre, con 3, etc., se realizara un cálculo preciso de cada una de las especies en base a los equilibrios termodinámicos de formación de todos los complejos cianuro-metal involucrados, en función del pH.

Agradecimientos

Los autores agradecen al grupo Peñoles y al COECYT Coahuila por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo a través del proyecto SiReyes 19990605007; al M.C. Juan Antonio González Anaya y al personal del CINVESTAV por los análisis y demás apoyos proporcionados, y a la Universidad de Guanajuato y su Departamento de COSUPERA por la beca otorgada al M.C. Enrique Elorza para realizar estudios de postgrado.

REFERENCIAS

- [1] P. NAVARRO, C. VARGAS, R. ALVAREZ Y F.J. ALGUACIL, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 12-20.
- [2] A. SMITH Y T. MUDDER, *Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*, Mining Journal Books Limited, London, 1991.
- [3] P. NAVARRO, C. VARGAS, F.J. ALGUACIL Y R. ALVAREZ, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2005) 69-73.
- [4] J.J. YÁÑEZ-TRASLAVIÑA, M.A. VARGAS-AVILA, I.H. GARCÍA-PÁEZ Y J.E. PEDRAZA-ROSAS, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 116-125.

- [5] L. CHACÓN, F. RUIZ Y R. ZAPICO, *Rev.Metal. Madrid*. Vol. Extr. (2005) 390-394.
- [6] J. LU, D.B. DREISINGER Y W.C. COOPER, *Hydrometallurgy* 66 (2002) 23-36.
- [7] K.L. REES Y J.S.J. VAN-DEVENTER, *Miner. Eng.* 12 (1999) 877-892.
- [8] R. SHANTZ Y J. REICH, *Hydrometallurgy* 3 (1978) 99-109.
- [9] N. HEDLEY Y D.M. KENTRO, *Trans.Can. Inst. Min.Metall.* XLVIII (1945) 237-251.
- [10] ASTM, *Standard Practices for Preparation of Sample Containers and for Preservation of Organic Constituents*, 1995.
- [11] L.S. CLESCERI, A.E. GREENBERG Y R.R. TRUSSELL, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th ed., 1989.
- [12] R. BERMAN, D. CHRISTMANN Y C. RENN, *American Environmental Laboratory* (1993)
- [13] D. INGERSOLL, W.R. HARRIS Y D.C. BOMBERGER, *Anal. Chem.* 53 (1981) 2.254-2.258.
- [14] ASTM, *Standard Test Methods for Cyanides in Water D-2036-91*, 1991.
- [15] J.H. RISEMAN, *American Laboratory* (1972) 63-67.
- [16] L. BARK Y H. HIGSON, *Analyst* (1963) 751-760.

APÉNDICE TÉCNICAS DE ANÁLISIS QUÍMICO

1. Cianuro libre por volumetría

EQUIPO

- Agitador magnético.
- Bureta o microbureta.

REACTIVOS

- Solución indicadora de yoduro de potasio al 5 %. Disolver 5 g de yoduro de potasio (KI) en 95 ml de agua destilada. Si se prefiere utilizar rodanina como indicador (200 mg/l), disolver en 100 ml de acetona 0,02 g de p-dimetilaminobenzalrodanina.
- Solución estándar de nitrato de plata. Disolver 0,6522 g de nitrato de plata (AgNO_3) en agua y aforar a un litro. Mezclar bien. Guardar en botella oscura y proteger de la luz. Descartar la solución después de un mes.
- Solución de hidróxido de sodio 1 M. Disolver lentamente y con cuidado 4 g de NaOH en agua destilada, esperar a que se enfríe y aforar a 100 ml.

PROCEDIMIENTO

- Verificar que las muestras a las que se va a medir el cianuro estén alcalinas. Si no es el caso, adicionar gotas de la solución de NaOH 1 M hasta tener un pH de 11.
- Verter con una pipeta volumétrica 10 ml de la solución problema en un vaso de precipitado y adicionar unas gotas (tres) del indicador (KI o rodanina).
- Titular con la solución estándar de nitrato de plata hasta cambio de color de transparente incoloro a amarillo claro opaco si está utilizando yoduro de potasio, o hasta vire a amarillo si está utilizando rodanina. Si no utiliza ningún indicador, la solución se volverá ligeramente turbia.
- Registrar el volumen de solución utilizado.
- Repetir el análisis en blanco (utilizando agua destilada como muestra).
- Un ml de la solución de nitrato de plata equivale a 20 mg/l de cianuro cuando se toma una alícuota de 10 ml de la muestra problema.
- Concentración de cianuro (mg/l) = $(A - B) \times 20$
 - A = ml de nitrato de plata empleados en titular 10 ml de la muestra problema.
 - B = ml de nitrato de plata empleados en titular 10 ml de agua.
- Si se tienen soluciones muy concentradas de cianuro puede prepararse una solución de nitrato de plata 10 veces más concentrada o bien tomar menos volumen de muestra y hacer la corrección necesaria. Para el caso de soluciones diluidas se recomienda, mejor, utilizar el método de electrodo específico que es más preciso para concentraciones bajas.

2. Cianuro libre por electrodo específico para cianuro

EQUIPO

- Potenciómetro.
- Agitador magnético.
- Electrodo específico para medir cianuro.
- Si el electrodo de cianuro no es combinado es necesario electrodo de referencia.

REACTIVOS

- Solución de NaOH 10 M. Disolver lentamente y con cuidado 40 g de NaOH en agua destilada, esperar a que se enfríe y aforar a 100 ml.
- Solución madre de cianuro (1000 mg/l CN^-). Disolver 2,5803 g de KCN (97 %) o bien 1,928 g de

NaCN (97,7 %) en, aproximadamente 100 ml de agua destilada, a la cual, previamente, se le adicionaron 10 ml de solución 10M de NaOH. Aforar a un litro. Esta solución puede conservarse durante algunos meses si está bien cerrada y protegida de la luz.

- Solución estándar 100 mg/l de cianuro. Tomar con pipeta volumétrica 10 ml de la solución madre de cianuro, agregar 1 ml de la solución 10 M de NaOH y aforar a 100 ml con agua destilada. De la misma manera, para preparar las soluciones estándar de 10, 1 y 0,1 mg/l de cianuro se hacen diluciones sucesivas (10 ml en 100) de las soluciones de 100, 10 y 1 mg/l.
- Estas soluciones no pueden conservarse como estándares por estar diluidas. Es necesario preparar nuevas diluciones cada vez, por lo menos cada semana.

PROCEDIMIENTO

- Es importante que el pH de la muestra a medir sea igual al pH de los estándares que se prepararon. Verificar que la superficie del electrodo esté bien (limpia y sin grietas).
- Verificación de la operación del electrodo:
 - En un vaso de precipitado poner 100 ml de agua destilada y 1 ml de solución 10 M de NaOH. Colocar el vaso en el agitador magnético y agitar a velocidad constante (no muy alta, y utilizar exactamente la misma agitación para todas las lecturas).
 - Conectar el electrodo específico de cianuro al potenciómetro (en el caso de que el electrodo no sea combinado, conectar también el electrodo de referencia). Utilizar la modalidad de lectura en mV.
 - Introducir el electrodo a la solución.
 - Adicionar a la solución del vaso un ml de la solución madre (1000 mg/l de cianuro). Cuando la lectura sea estable, registrar el valor de mV.
 - Adicionar 10 ml más de la misma solución madre y registrar los mV medidos.
 - Cuando el electrodo está operando correctamente la diferencia entre estas dos lecturas debe ser de 57 ± 2 mV (para una temperatura de 20 – 25 °C). Si el electrodo no está funcionando correctamente, es necesario consultar el manual de cada electrodo para verificación de solución, de la superficie, etc. Si el electrodo trabaja correctamente se puede proceder a elaborar la curva de calibración.
- Curva de calibración:
 - Preparar las soluciones de 0,1, 1,0 y 10,0 mg/L de cianuro.

- Verter un poco de cada una de ellas en vasos de precipitado. No importa el volumen de la muestra siempre y cuando el electrodo pueda medir sin problemas. No debe haber residuos de agua de lavado en el vaso porque se diluye la solución.
- Colocar la solución de 0.1 mg/L en el agitador magnético, y registrar la lectura cuando ésta se haya estabilizado (dos minutos mínimo).
- Enjuagar el electrodo y repetir el procedimiento con las otras muestras.
- Es importante que todas las muestras se agiten con la misma intensidad y que se enjuague el (o los) electrodos entre cada lectura. La temperatura de las muestras debe ser la misma que la de los estándares y no debe haber cambios de ella durante la medición con electrodo. También es importante saber que si se introduce el electrodo en soluciones concentradas (100 mg/l o más) se desgasta rápidamente la membrana y su vida útil se ve reducida.
- Mientras más diluida es la solución más tiempo tarda en estabilizarse la lectura. Generalmente, es suficiente con dejar cada muestra 2 min. Se recomienda empezar por el estándar de menor concentración porque se llega al equilibrio más rápido.
- Cuando se tienen estas tres lecturas (o más, si se desea preparar más soluciones estándar), se traza una gráfica en papel semilogarítmico, donde en el eje de las X, con escala logarítmica se localiza la concentración de cianuro en mg/l y en el eje Y, escala aritmética, el potencial del electrodo (mV). La línea que une estos puntos debería ser una línea recta.

— Medición de cianuro:

- Para medir la concentración de cianuro en una muestra, se toma una muestra de solución suficiente para que el electrodo esté sumergido unos dos centímetros, se verifica el pH (que debe ser el mismo que el de los estándares utilizados para trazar la gráfica) y se registra el potencial medido por el electrodo.
- La concentración de cianuro se interpola utilizando la gráfica trazada en el paso anterior, o bien usando la ecuación ajustada. Algunos potenciómetros, previa calibración, pueden medir directamente en mg CN/l. En este caso, no es necesario hacer la curva de calibración sino introducir al equipo los valores obtenidos para cada estándar.