



EVALUATION OF FREE CYANIDE IN SUPERFICIAL WATERS OF RIVER PARAGUAY NEARBY A STEEL INDUSTRY

Miguel Martínez^{1,*}, Esteban Ferro², Fernando de Pablos³

¹Laboratorio de Análisis de Recursos Vegetales (LAREV), Área Fitoquímica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción (UNA), Av. Mcal López 3492 c/ 26 de Febrero, Campus Universitario, phone +59521585 600/01, San Lorenzo, Central, Paraguay, miguelfacen@gmail.una.py

²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Asunción (UNA), Av. Mcal López 3492 c/ 26 de Febrero, Campus Universitario, phone +59521585562, San Lorenzo, Central, Paraguay, decano@qui.una.py Paraguay

³Facultad de Química, Universidad de Sevilla, C/ Profesor García González, S/N, C.P: 41012 (Sevilla), phone +34954557131/35, España, fpablos@us.es

Keywords: Free cyanide, Analysis, Water, Paraguay, River, Steel, Industry

ABSTRACT

Siderurgical wastewater from steel industrial waste is considered as a high power pollutant due to its toxic and corrosive qualities. Toxicity in wastewaters from coke is due to high concentration of cyanides and heavy metals; the high acidity or basicity, given its corrosive features, is also a strong polluting factor. The aim of this study is determining the free cyanide concentration in samples from superficial water of the Paraguay River nearby a siderurgical plant. The colorimetric method pyridine and barbituric acid was employed. Two samplings were made, in winter and spring (August and November 2011). The results were compared with the maximal permitted limits according to the US Environmental Protection Agency (USEPA), as well as the limits defined by the Secretaría del Medio Ambiente de Paraguay (SEAM, resolution N° 222/02) which establishes the quality indexes of water in the Republic of Paraguay. The latter establishes a concentration of 0.20 mg CN⁻. L⁻¹ as the top allowed value. We've found that stations E₄ and E_{4'} corresponding to the second sampling showed 0.81 y 2.0 mg CN⁻. L⁻¹ as concentration values respectively, exceeding thus the accepted standard values as defined by the two organisms. However, the rest of the stations from both samplings showed values complying with the national and international norm.

*Corresponding author: miguelangelquimi@hotmail.com

RESUMEN

Spanish title: Evaluación de cianuro libre en aguas superficiales del río Paraguay cercanas a una industria del acero. Las aguas residuales siderúrgicas, son consideradas entre muchos, uno de los desechos industriales inorgánicos de gran poder contaminante, por sus características tóxicas y corrosivas. Las características tóxicas, principalmente en las aguas residuales de coque, se deben a las concentraciones normalmente elevadas de cianuros y metales pesados, además de la elevada acidez o alcalinidad de dichas aguas que confieren al desecho un fuerte poder corrosivo. El objetivo del presente trabajo fue determinar la concentración de CN⁻ libre, en muestras de aguas superficiales del río Paraguay aledañas a una industria siderúrgica, correspondientes a dos campañas de muestreo, por el método de la piridina-ácido barbitúrico (colorimetría). Las dos campañas de muestreo se realizaron durante los meses de agosto y noviembre del año 2011, correspondientes a las estaciones de invierno y primavera, respectivamente. Los resultados obtenidos fueron comparados con los Límites Máximos Permisibles por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos y con la resolución N° 222/02 de la Secretaría del Medio Ambiente de Paraguay, a través de la cual se establece el padrón de calidad de las aguas dentro del territorio paraguayo. La misma considera una concentración de 0,20 mg CN⁻. L⁻¹ como valor máximo permitido, hallándose que las estaciones E₄ y E_{4'} correspondientes a la segunda campaña de muestreo, con valores de concentración 0,81 y 2,0 mg CN⁻. L⁻¹ respectivamente, sobrepasaron el valor establecido por ambos entes reguladores, sin embargo, las demás estaciones



pertenecientes a ambas campañas presentaron valores que se encuentran por debajo de los umbrales establecidos por las normativas nacionales e internacionales.

INTRODUCCION

Muchas de las especies químicas que se encuentran en los efluentes industriales son consideradas altamente tóxicas para los organismos acuáticos como es el caso del cianuro (CN^-), especie química biológicamente activa y de nula o escasa abundancia en las aguas naturales [1], por lo cual no pueden ser desechadas directamente en cauces de agua o sistemas de alcantarillado, sin previo tratamiento.

El cianuro se usa ampliamente en la industria, especialmente para la limpieza de metales y en galvanoplastia. Es también uno de los principales contaminantes de los efluentes residuales procedentes del lavado de gases, en las plantas de gas y del coque en los altos hornos. El cianuro también se usa en ciertas operaciones de procesamiento de minerales o de otras fuentes, se han comprobado numerosas muertes de peces en los sistemas acuáticos superficiales [2].

La planta siderúrgica, alrededor de la que se han establecido las estaciones de muestreo, se encuentra ubicada en el centro urbano de la Ciudad de Villa Hayes, a 38 km de la Ciudad de Asunción, en el Departamento de Presidente Hayes de la Región Occidental (Chaco Paraguayo), con coordenadas geográficas $25^\circ 5,0' 29''$ S y $57^\circ 30' 32''$ O. La siderúrgica, desarrolla sus actividades industriales a orillas de uno de los ríos más importantes del país, del cual se extrae el agua, que luego es tratada para el consumo humano.

En la zona se desarrollan además, actividades pesqueras, recreativas, extracción de arena lavada para construcciones, etc., lo que significa que la industria tiene la responsabilidad de cumplir con las normas ambientales impuestas por la autoridad de aplicación en el país. Dichas normas, establecen *Límites Máximos Permisibles (LMP)* para las descargas líquidas industriales que deben ser acatados a cabalidad, con el fin de disminuir la contaminación de recursos naturales y evitar consecuencias sobre la salud humana y animal.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

La primera campaña de muestreo se llevó a cabo en el mes de agosto del año 2011, durante la estación de invierno. En la mayoría de las estaciones de muestreo la concentración del ión CN^- se encontró por debajo del valor del límite de detección del método analítico ($< 0,0013$), con excepción de la E_3 donde se obtuvo una concentración media de $0,034 \text{ mg CN}^- \cdot \text{L}^{-1}$, y en la E_4 una concentración de $0,072 \text{ mg CN}^- \cdot \text{L}^{-1}$. La presencia de CN^- en la mencionada estación, podría deberse a que ésta se encuentra ubicada a 300 metros de uno de los focos de descarga (río Verde) del efluente de la siderúrgica, que desemboca finalmente en ella (E_3 -río Paraguay), al recorrer la mencionada distancia.

La permanencia del CN^- en aguas de la E_3 , no se encontró favorecida por el valor del pH (7,2) que presentaban dichas aguas, sin embargo, su presencia podría deberse a lo siguiente: si la concentración inicial de cianuro fue elevada en el momento de su descarga sobre el río Verde, esto permitió que gran parte del CN^- llegara a la E_3 , pero en el momento del muestreo, es probable que este analito se haya encontrado en su mayor parte degradado, es decir que todo el CN^- libre inicialmente presente en la E_3 se haya transformado en otra especie química (HCN), por reacción con los iones H_3O^+ ($\text{pH} \leq 8,0$) [3], que posteriormente pudo volatilizarse y dispersarse en el aire (Shehong & Baoshan, 2000), lo que implica que grandes concentraciones de CN^- libre en aguas con pH inferior a 8,0; genera grandes cantidades de moléculas HCN que pasan al aire, que de igual manera son potencialmente tóxicas al ser inhaladas por hombres y animales [4].

Valores estadísticos básicos resaltan con claridad que la E_4 presentó una media superior ($0,072 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) y una desviación típica inferior ($0,0010 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) comparadas con las correspondientes a la E_3 ($0,034$ y $0,0037 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), lo cual significa que la concentración de CN^- libre en la E_4 fue superior a la de la E_3 , y que existe además una heterogeneidad entre las muestras (Triplicados) de la E_3 . La heterogeneidad entre las muestras de la E_3 , reflejada en el valor de su desviación típica, podría deberse a que en esta estación desembocan las aguas de la E_3' que arrastran a este analito contaminante distribuyéndose heterogéneamente, con el adicional problema de la degradación natural del CN^- dependiente de varios factores mencionados con anterioridad. El promedio general de la concentración de CN^- entre las estaciones E_3 y E_4 fue de $0,053 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y la desviación típica de $0,021 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

El valor de la desviación típica entre estaciones fue superior a los valores individuales correspondientes a cada estación, lo que resalta la marcada diferencia en la concentración de CN^- entre ambas estaciones, esto fue notorio además al observar los valores mínimos y máximos, donde el máximo de la E_3 se encuentra debajo del valor mínimo de la E_4 . La prueba de Levene generó un valor de $p = 0,13$, con el se puede concluir que los niveles del factor "Estación" son homocedásticos o de varianza constante. Con la previa comprobación de la homocedasticidad, se

procedió a aplicar el ANOVA, análisis que demostró que las medias fueron estadísticamente significativas $p < 0,0001$; dicho de otra forma, la media de la E_4 es significativamente mayor que la de la E_3 .

Los valores obtenidos, tanto de CN^- libre, así como los de pH, correspondientes a la segunda campaña de muestreo, fueron muy distintos a los encontrados en la primera, además en la segunda campaña, que se realizó en el mes de noviembre del año 2011 correspondiente la estación de primavera, se incluyeron resultados de parámetros fisicoquímicos de dos estaciones de muestreo adicionales, que no pudieron ser ubicadas geográficamente durante la primera campaña.

Dichas estaciones adicionales fueron: la E_3' (Figura 1A), ubicada a aproximadamente 30 metros de uno de los focos de descarga del efluente (Figura 2A) y la E_4' (Figura 1B) por donde fluyen las aguas negras (residuales) de la siderúrgica, emitidas por un foco (Figura 2B), localizado a aproximadamente 100 metros de la E_4 en la que finalmente desemboca. No está demás mencionar nuevamente, que ambas estaciones no pudieron ser localizadas durante la primera campaña de muestreo, debido a las dificultades en la ubicación geográfica de los mismos, así como la custodia armada del personal de seguridad de la siderúrgica que no permitió la colecta de las muestras.

Al aumentar el pH, la concentración de CN^- libre permanece prácticamente inalterada. Esto se debe a que cuanto más cercano sea el pH al valor de 7,0; disminuye la concentración de iones hidronio [3], lo que favorece la permanencia de la especie química CN^- como tal en disolución.

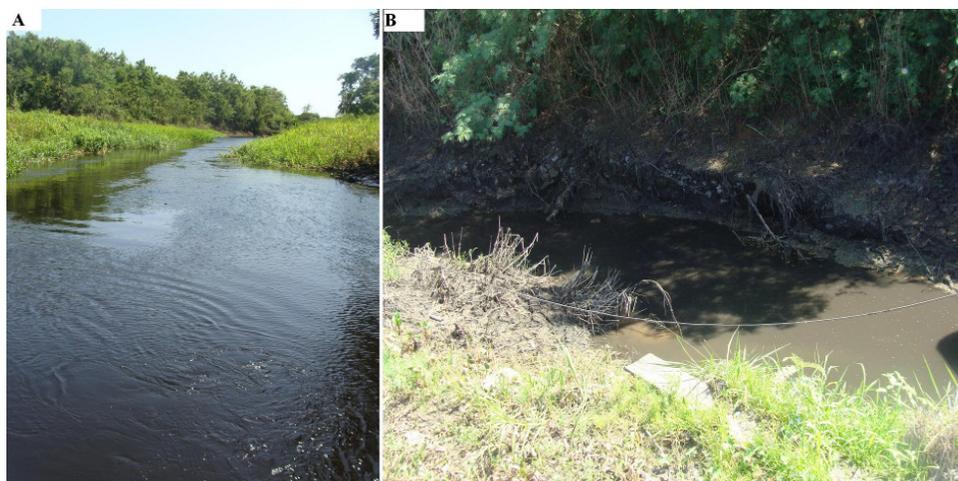


Figura 1. A. Río Verde a 300 metros de su desembocadura en el río Paraguay (E_3'). B. Canal divisor entre Astilleros Chaco S.A. y la siderúrgica referente (E_4'), a 100 metros de su desembocadura en el río Paraguay (E_4).



Figura 2. A. Foco de descarga sobre el río Verde, ubicada a 300 metros de su desembocadura en el Río Paraguay (E_3). B. Foco de descarga del efluente al canal divisor, ubicado entre Astilleros Chaco S.A. y la industria siderúrgica, a 100 metros de su desembocadura en el Río Paraguay (E_4).

De las cuatro estaciones correspondientes a esta campaña, donde el CN^- libre se pudo cuantificar, la E_3 (Figura 3A), es la que presentó menor valor de concentración. Esto es perfectamente lógico, debido a que el pH de las aguas de la E_3 , se encontró por debajo de un valor de 8,0 y los iones H_3O^+ presentes contribuyeron a la formación de HCN volátil, que escapa del agua hacia la atmósfera. Esto pudo haber hecho que la concentración de CN^- disminuyera en la disolución, razón por la cual, el CN^- libre cuantificado en este punto generó un valor medio de $0,066 \text{ mg.L}^{-1}$, que se encuentra por debajo del LMP por la USEPA y la SEAM que es un valor de $0,20 \text{ mg.L}^{-1}$. La posible presencia de esta especie química en la E_3 , pudo haberse debido a que ella se encuentra localizada a una corta distancia del río Verde [(E_3') (Figura 1A)], donde se encontraba uno de los focos de descarga del efluente de la siderúrgica (Figura 2A) que contenía CN^- y que finalmente desembocaba en la E_3 (Figura 3A).

La presencia de CN^- libre en la E_3' fue esperada, ya que la mencionada estación se encontraba ubicada a tan solo 30 metros de uno de los focos de descarga del efluente de la siderúrgica (Figura 2A). El valor medio de la concentración de CN^- que se obtuvo en esta estación fue de $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ y se encuentra por debajo de los LMP establecidos por los entes reguladores, pero se debe tener más que presente que el valor de $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ corresponde al CN^- libre, lo que significa que si se cuantificara el CN^- total, el valor obtenido sería posiblemente superior a $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ y con la probabilidad de que sea cercano o superior al valor LMP que es de $0,20 \text{ mg.L}^{-1}$. El LMP de $0,20 \text{ mg.L}^{-1}$ corresponde entonces al cianuro total, lo que implica que todos los valores obtenidos en este trabajo podrían estar aumentados, ya que dichos valores corresponden al cianuro libre y no al total.

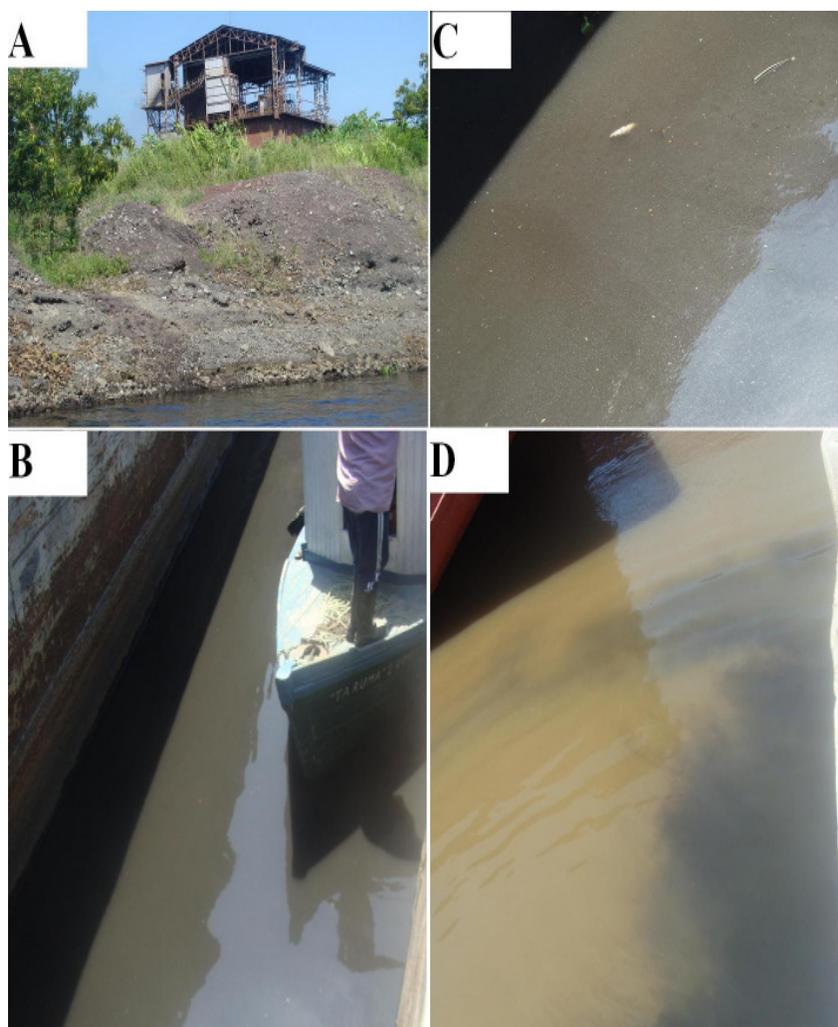


Figura 3. A. Estación tres (E_3), río Paraguay en la desembocadura del río Verde. B. Estación cuatro (E_4), zona de mezcla entre el río Paraguay y las aguas provenientes de la E_4' . C. Estación cuatro (E_4) (Zona de mezcla), donde se observa peces muertos, buscando oxígeno o agonizando. D. E_4 , donde se observa con claridad dos fases distintas, consecuencia de la mezcla entre las aguas de la E_4 y E_4' .



La E₄ (Figura 3B) arrojó un valor de pH igual a 9,5; indicativo de que las concentraciones de las especies químicas HCN y CN⁻ se encontraban en equilibrio [3]. En esta estación se visualizó con claridad dos fases líquidas distintas (Figura 3D), una de color negro proveniente de la E₄' y otra de color marrón claro propio de las aguas río Paraguay, sobre la cual finalmente desembocaban las aguas de la E₄', razón por la cual a la E₄ se denominó zona de mezcla.

Además en la E₄ se observó la presencia de peces muertos (Figura 3C), así como otros con escasa motilidad. La concentración media de CN⁻ libre en esta estación fue de 0,81 mg.L⁻¹, valor que superó los LMP establecidos por los entes reguladores, probable explicación de lo ocurrido con los peces observados (Figura 3C), además del bajo valor de oxígeno disuelto (2,3 mg.L⁻¹) que pudo haber dificultado la vida de muchos organismos acuáticos en las masas de aguas de esta estación. Si el mencionado valor de CN⁻ libre (0,81 mg.L⁻¹) de esta estación de muestreo superó los LMP para CN⁻ total permitido (0,20 mg.L⁻¹), eso implica que el valor de la concentración para el CN⁻ total para esta estación sería mucho más elevado aún.

En la E₄' el valor del pH fue de 10; lo que significa que en las aguas de esta estación la cantidad de iones H₃O⁺ fueron mínimas, indicativo de que casi todo el cianuro presente, se encontraba exclusivamente bajo la forma de CN⁻ [3]. El valor elevado de pH, es un indicio de que las aguas negras que salen de su foco de descarga (Figura 2B) y corren por el canal hacia la E₄, no se encuentran tratadas de la manera correcta, ya que mínimamente se debe de ajustar a un pH óptimo (entere 5,0 a 9,0) antes de ser lanzadas hacia los recursos naturales, según lo establece la resolución N° 222/02 de la Secretaría del Ambiente (SEAM). El valor medio de la concentración de CN⁻ libre de esta estación fue de 2,0 mg.L⁻¹, casi diez veces superior al valor LMP por la USEPA y la SEAM, lo que significa que la concentración para el CN⁻ total se encontraría por encima del valor medio de la concentración de CN⁻ libre encontrada para esta estación. La E₄' es prácticamente el efluente (Figura 1B) que corre por el canal divisor mencionado con anterioridad, antes de llegar al río Paraguay (E₄), y el valor promedio de cianuro libre fue de 6,52 mg.L⁻¹.

Para llevar a cabo el análisis estadístico de los valores obtenidos para la concentración de CN⁻ correspondientes a la segunda campaña de muestreo, fueron incluidas solamente las estaciones E₃; E₃'; E₄ y E₄' ya que las demás (E₁; E₂; E₅; E₆ y E₇) poseen valores inferiores al L_D del método analítico, lo que permitió considerarlos como valores constantes (< 0,0013).

Las medias de las estaciones fueron notoriamente distintas entre sí y sus intervalos se encontraban ampliamente separados, lo cual indica la probabilidad de que las cuatro estaciones difieran significativamente.

La prueba de Levene no proporcionó una adecuada probabilidad para la homocedasticidad, p = 0,0060 (Datos no mostrados), razón por la cual se aplicó una transformación, con el objeto de obtener estabilidad de la varianza. Luego de realizar varias pruebas, la más adecuada resultó ser la transformación denominada 1/Raíz cuadrada

Utilizando los nuevos valores obtenidos para los estadísticos básicos, generados a partir de la transformación de 1/raíz cuadrada de los valores originales de la concentración de CN⁻ libre (Datos no mostrados), se procedió a la aplicación de la prueba de Levene para comprobación de la homocedasticidad, con la que se constató que las varianzas se mantuvieron constantes, p = 0,059. Finalmente se aplicó ANOVA, del cual resultó que las medias fueron estadísticamente significativas, p < 0,00010. Para determinar qué medias hicieron la diferencia se aplicó la prueba de HSD Tukey (Post Hoc).

PARTE EXPERIMENTAL

Muestreo

La toma y conservación de muestras se realizaron según el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th* [5], Sección 4500. Las muestras transferidas a botellas de vidrio color ámbar se preservaron *in situ*, por adición de disolución de hidróxido de sodio 2 N hasta pH ≥ 12 y se mantuvieron refrigeradas a 4 °C, desde su toma hasta el momento del ensayo analítico. El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis fue de 10 días, siendo lo recomendado como máximo 14 días. El lugar de estudio fue el río Paraguay, en el cual se establecieron siete sitios de muestreo para la primera campaña y nueve para la segunda (Figura 4), de los cuales se extrajeron muestras de aguas superficiales, en dos oportunidades, una durante la estación de invierno y la otra en primavera, ambas en el año 2011. Los sitios de muestreo fueron establecidos a partir de un punto de referencia, la siderúrgica, ubicada sobre la margen derecho del mencionado río, con coordenadas geográficas 25° 5,0' 29" S y 57° 30' 32" O.

Referencia de los sitios de muestreo



Las denominaciones de los puntos de muestreo (Referencias) fueron las siguientes: **E₁**: Estación uno-río Paraguay, zona de la desembocadura del riacho Hu, a una distancia de 1410 metros aguas arriba de la E₄. **E₂**: Estación dos-río Paraguay, zona de desembocadura del riacho Dulce a una distancia de 1044 metros aguas arriba de la E₄. **E₃**: Estación tres-río Paraguay, zona de desembocadura del río Verde a una distancia de 504 metros aguas arriba de la E₄ (Zona de descarga). **E₃'**: Estación tres-río Verde a 300 metros de la E₃. **E₄**: Estación cuatro-río Paraguay, zona de mezcla con el efluente de descarga de la industria siderúrgica. **E₄'**: Canal (sin nombre) divisor entre la Empresa Astilleros Chaco y la industria siderúrgica, donde se descarga el efluente de siderúrgica a 300 metros de E₄. **E₅**: Estación cinco-río Paraguay a una distancia de 274 metros aguas debajo de la E₄. **E₆**: Estación seis-río Paraguay a 780 metros aguas debajo de la E₄, frente a la Gobernación de la Ciudad de Villa Hayes. **E₇**: Estación siete-río Paraguay a 1210 metros aguas debajo de la E₄, frente a la fábrica de cal.



Figura 4. Mapa del sitio de muestreo y localización de las estaciones de muestreo. (Google Inc, 2011).

Determinación cianuro libre (CN)



El método analítico utilizado para la cuantificación de esta especie química fue el colorimétrico (Eaton et al., 2005). El CN^- a pH alcalino se convierte en CNCl por reacción con cloramina-T. El CNCl así formado reacciona con piridina para dar cloruro de cianopiridina, que por la acción hidrolítica del medio ácido que otorga el reactivo piridina-ácido barbitúrico da apertura al anillo piridínico, formándose ácido glutacónico, que a su vez reacciona con el ácido barbitúrico, formando el complejo violeta-rojizo, cuya máxima absorción es a 578 nm y es proporcional a la concentración de cianuro existente en la muestra. Las concentraciones finales utilizadas fueron 0,020; 0,040; 0,080; 0,12; 0,16 y 0,20 $\mu\text{g CN}^- \text{ mL}^{-1}$.

Análisis estadístico de los datos obtenidos

El método estadístico aplicado a los datos de concentración de CN^- obtenidos durante las dos campañas de muestreo fue el ANOVA, con un valor p de 0,050. Este método se aplicó a un conjunto de datos que cumple con el supuesto de homocedasticidad (varianza constante).

Para demostrar la homocedasticidad del conjunto de datos se aplicó la prueba de Levene [6], y para determinar que medias marcaron diferencias se aplicó la prueba de Tukey (*Post Hoc*) [7]. Los cálculos fueron realizados utilizando el software estadístico SPSS 11 [8].

RECONOCIMIENTOS

Agradecimientos especiales al Lic. Rodolfo Acuña Kraus, Ing. Carmen Escribá, Lic. Silvia Gómez, Lic. Claudia Ávalos por la colaboración en la toma de muestra, al MSc. Danilo Fernández por su asesoramiento constante y al Decano de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UNA: Lic. Constantino Nicolás Guefos Kapsalis por permitirme realizar mis experimentos en el Área de Fitoquímica del Departamento de Biología de la FACEN.

REFERENCIAS

1. Manosalvas, D. **2007**. *Estudio del tratamiento de las descargas líquidas de la estación de servicios y propuesta de ALTER*. Quito: Universidad Central del Ecuador, 247.
2. Manahan, S.E. **2007b**. Química ambiental de la geósfera. En *Introducción a la química ambiental*. México: Reverte.
3. Logsdon, M.J., Hagelstein, K., Mudder, T., Metals, I.C. on & Environment. **1999**. *The management of cyanide in gold extraction*, International Council on Metals and the Environment.
4. Montenegro, R. **2004**. Estudio sobre el Impacto Ambiental y Sanitario de las Minas de Oro. El caso Cordón Esquel.
5. Eaton, A.D., Franson, M.A.H., Association, A.W.W. & Federation, W.E. **2005**. *Standard methods for the examination of water & wastewater* 21st ed., Washington, DC: American Public Health Association, 1382.
6. Kuehl, R.O.A. **2001**. *Diseño de experimentos: principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones* 21st ed., México: International Thomson Editores, S. A. de C. V., 666.
7. Devore, J.L. **2008**. *Probabilidad Y Estadística para Ingenierías Y Ciencias*, Cengage Learning Editores, 748.
8. Die, N., Bent, D. & Hull, H. 2002. *SPSS Statistics*, Chicago University.