

CIANURO EN EFLUENTES

Mesa Redonda: ALGUNOS ASPECTOS DE LA PROBLEMÁTICA ACTUAL DE LOS EFLUENTES DE LAS CURTIEMBRES

Realizada en la 3° Jornada de la Industria Curtidora - 26 de Noviembre 2010. Paseo La Plaza, Buenos Aires.

Moderadora:

- **Lic. Patricia Casey** (Gerente de Calidad de Curtiembres Fonseca y Vice Presidente de la Comisión Directiva de AAQTIC)

Integrantes del Panel:

- **Ing. Maria Inés Iribarne** (Jefa de Medio Ambiente de la Curtiembre Hispano Argentina)
- **Dr. Carlos Gotelli** (Miembro de la Academia Nacional de Farmacia y Bioquímica; Miembro de la Academia de Ciencias de Nueva York; Director del Centro de Investigaciones Toxicológicas; y Consultor de la Organización Mundial de la Salud en metales pesados)
- **Lic. Horacio González** (Gerente de Negocios de Buckman)
- **Ing. Jorge Garda** (Gerente de Medio Ambiente de Curtiembres Fonseca)
- **Ing. Martín Gelaf** (Director Técnico de la Curtiembre Hispano Argentina)

Disertante principal: Ing. Martín Gelaf

Resumen

La idea principal de la presentación es mostrar los hallazgos que se hicieron sobre un tema que preocupó todo el año 2010 a las Industrias curtidoras en Argentina y que fue la detección de cianuro en los efluentes de distintas curtiembres.

Se han medido valores de concentración de cianuro en efluentes de curtiembres superiores a los permitidos 1 mg/l (1 ppm) según el Standard Method (Edición 20) para el cianuro total ó 0,1mg/l de cianuro destructible por cloración según el Standard Method CN 4500 (apartados C y E). Como resultado, se aplicaron sanciones tales como clausuras.

Esta situación no tiene antecedentes en la industria curtidora nacional ni en la internacional, y para corroborarlo fueron consultados organismos locales como así también se recurrió a la opinión de consultores extranjeros.

Al presentarse esta realidad y sabiendo que los curtidores no utilizan cianuro en los productos para sus procesos, se decidió investigar distintas alternativas las cuales se quieren compartir en esta presentación.

Quedó establecido que el tema es complejo, que las conclusiones son parciales, y que se deben proseguir los estudios. Se buscó:

- Entender lo que se define como cianuro según las normas.
- Saber cómo preparar y preservar las muestras para analizar.
- Entender los distintos métodos de laboratorio para medir los niveles de cianuro y cuestionar los valores obtenidos y las probables interferencias que se presentan.
- Analizar qué productos químicos pueden generar cianuro bajo ciertas condiciones especiales de pH, temperatura, presencia de oxidantes, etc.

De los puntos anteriores quedan muchas dudas ya que los distintos métodos de detección dieron para la misma muestra de efluente valores diferentes de cianuro.

El producto químico más conflictivo y que necesitaría que se prosiga con el estudio es el uso del fungicida TCMTB (C₉H₆N₂S₃) que es el 2-(tiocianometiltio) benzotiazol.

Uno de sus fabricantes, la empresa Buckman, informa que la molécula de TCMTB no genera niveles detectables de cianuro bajo las condiciones normales de aplicación y tratamiento de efluentes de curtiembre, si los métodos analíticos utilizados son los apropiados. La fórmula química del TCMTB no contiene un grupo cianuro labil bajo las condiciones de uso industrial

El TCMTB es un producto que se descompone a $\text{pH} > 10$ y temperaturas $> 120\text{ }^\circ\text{C}$; o sea que el cianuro encontrado fue generado por la toma y preparación de la muestra y el método de medición utilizado.

A pesar de las observaciones basadas en la necesidad de tratar al TCMTB como interferencia en los análisis, varias curtiembres debieron dejar de usar el TCMTB en sus procesos.

Otro punto importantísimo es que se debería trabajar en conjunto con las Reparticiones Oficiales para saber los métodos correctos de detección a utilizar, y asegurarse que las mismas sean aplicadas por personas idóneas y en contacto con los departamentos técnicos de las curtiembres.

Por la información recabada en las empresas inspeccionadas, el método usado por el ente de control no es el establecido en la ley, y los ensayos realizados demuestran que distintos métodos dan distintos resultados

La oxidación con hipoclorito de sodio es el método tradicional de eliminación de cianuro en efluentes de industrias donde se utilizan sales de cianuro (Ej. Galvanoplastia). Se ha comprobado en el caso de un efluente tratado de proceso de recurtido con valores límites de 700 mg/l de DQO y 200 mg/l de DBO que el agregado de hipoclorito de sodio provocó aumento en la concentración de cianuro destructible por cloración detectado por método de laboratorio.

INTRODUCCION

Para ordenar y clarificar los temas y para que sea más entendible la exposición se desarrollaron cinco puntos básicos:

- 1- ¿Cuáles son las especies de cianuro identificadas?
- 2- ¿Qué técnicas de análisis existen y en que difieren? ¿Pueden dar resultados diferentes sobre una misma muestra?
- 3- ¿Cómo puede influir la preservación de las muestras y que interferencias pueden encontrarse?
- 4- ¿Qué productos utilizados en la curtiembre puede dar reacción positiva al ensayo de determinación de cianuro?
- 5- ¿Qué operaciones habituales se han comprobado que pueden contribuir a la formación de cianuro en el efluente?

DESARROLLO

1- *¿Cuáles son las especies de cianuro identificadas?*

a- **Ión Cianuro** $[\text{CN}]^-$

b- **Cianuros inorgánicos:** Compuestos inorgánicos conteniendo uno o más grupos cianuro ligados a un metal o ión amonio, como cianuro simple o como complejos cianometálicos.

c- **Cianuros orgánicos: Compuestos** orgánicos conteniendo un grupo funcional cianuro por ejemplo Glicosidas Cianogénicas. Incluyen también a los nitrilos.

d- **Cianuro libre:** Es la forma biodisponible y conocida por sus efectos tóxicos en organismos y es la suma de **HCN y CN^-**

e- **Cianuros disociables en ácido débil:** Se disocian y liberan cianuro libre cuando son tratados con ácidos débiles (solución buffer de ácido

acético/acetato de sodio). Incluyen iones complejos cianometálicos débiles (Zn, Cu, Ag, Cd, Hg, Ni).

f- **Cianuro Susceptible a la Cloración.** También llamado destructible por cloración. Son aquellos que sufren disociación y oxidación cuando se expone a cloración en condiciones alcalinas = *Cianuro Libre y Complejos Cianometálicos Disociables en Acido Débil.*

g- **Cianuro Total:** Es la suma de todas las formas inorgánicas de cianuro que se disocian y liberan cianuro libre cuando se destila bajo condiciones fuertemente ácidas: Incluyen a **Cianuro Libre** (HCN y CN^-), **Complejos cianometálicos disociables** en ácido débil (Zn, Cu, Ag, Cd, Hg, Ni) y **complejos cianometálicos fuertes** (Fe, Co, Pt, Au). Algunos métodos también consideran que en esta especie se incluyen cianuros provenientes de compuestos orgánicos.

h- **Cianuros disponibles:** Son aquellos que se disocian y desprenden cianuro libre bajo reacciones de desplazamiento de ligandos y es igual a los cianuros libres más los complejos cianometálicos de Zn, Cu, Ag, Cd, Hg, Ni.

2 -¿Qué técnicas de análisis existen y en que difieren?

Las Características en común que tienen los Métodos Generales de Análisis son:

- a.- Formación de ión cianuro (CN^-) en la muestra.
- b.- Liberación y separación del cianuro de hidrógeno (HCN) formado.
- c.- Recolección y medición del ión cianuro (CN^-) obtenido.

A.- Formación de ión cianuro (CN^-) en la muestra.

- a.1- Calentamiento a reflujo en medio ácido fuerte.
- a.2- Digestión UV.

B1.- Liberación y separación de cianuro de hidrógeno (HCN) formado.

- b.1- Destilación a reflujo en medio ácido fuerte.
- b.2- Destilación breve en medio ácido.
- b.3- Difusión a través de membrana

En la **Tabla N°1** están resumidos los métodos descriptos

B2- ¿Pueden dar resultados diferentes sobre una misma muestra?

En la **Tabla N° 2** se aprecian claramente las diferencias sobre una misma muestra. Los análisis fueron realizados sobre efluentes de curtiembres en el Laboratorio Bayer Material Science LLC en Pittsburgh, Pensilvania.

C.- Recolección y medición del ión cianuro (CN^-) obtenido.

EL HCN es recolectado en una solución alcalina convirtiéndose mayoritariamente a ión cianuro. Luego puede medirse por los siguientes métodos:

- c.1- Titulación
- c.2- Electrodo de ión selectivo.
- c.3- Colorimétrico
- c.4- Amperométrico

3¿Cómo puede influir la preservación de las muestras y que interferencias pueden encontrarse?

3a- Toma y preservación de la muestra

SM 4500 CN: Preservación alcalinizando con NaOH y agregando agentes que detengan la acción de sustancias oxidantes.

ASTM D7365-09a: Recomienda el agregado de NaOH, salvo que la concentración de cianuro cambie como resultado de la adición. En el caso de

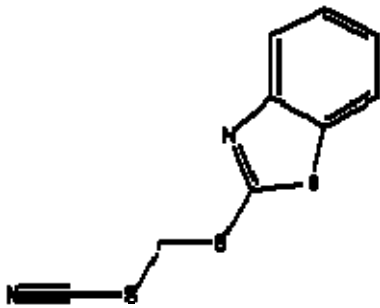
presencia de oxidantes, deben agregarse agentes reductores para mitigar su efecto.

3b- Las interferencias que pueden encontrarse están detalladas en la **Tabla N° 3**. Los datos se tomaron de las respectivas Normas.

4 - ¿Qué productos utilizados en la curtiembre puede dar reacción positiva al ensayo de determinación de cianuro?

Ensayos realizados sobre soluciones de TCMTB dieron reacción positiva con diferentes métodos de análisis de cianuro (sin considerarlo como interferencia y aislarlo previamente".

- Fórmula y datos del TCMTB



- Peso molecular: 238,3
- Fórmula: C9H6N2S3
- CAS N° 21564-17-0
- La preservación con soda cáustica descompone el producto y aumenta significativamente la concentración de cianuro detectada. Los valores dan un aumento entre 10 y 85 veces al compararlos con análisis sin preservación.
- El TCMTB no fue tratado como interferencia (tiocianato) en ningún caso.
- Uno de sus fabricantes, la empresa Buckman, informa que la molécula de TCMTB no genera niveles detectables de cianuro bajo las condiciones normales de aplicación y tratamiento de efluentes de curtiembre, si los métodos analíticos utilizados son los apropiados. La fórmula química del TCMTB no contiene un grupo cianuro labil bajo las condiciones de uso .
- En los análisis debe ser tratado como interferencia, y eliminado previamente.
- El TCMTB es un producto que se descompone a pH > 10 y temperaturas > 120 °C; o sea que el cianuro encontrado fue generado por la toma y preparación de la muestra y el método de medición utilizado (Hay una Documentación escrita facilitada por Buckman, a la Cámara de Curtidores).
- A pesar de las observaciones basadas en la necesidad de tratar al TCMTB como interferencia en los análisis, varias curtiembres debieron dejar de usar el TCMTB en sus procesos.
- Otros productos orgánicos (recurtientes a base de diciandiamida, melamina, rellenos orgánicos, resinas acrílicas, etc.) fueron analizados con los mismos métodos y no se encontraron concentraciones de cianuro significativas (concentración < x mg/l).

- En la **Tabla N°4** se pueden apreciar los productos utilizados en las curtiembres que pueden dar reacciones positivas a la determinación de cianuro: el TCMTB. Los análisis fueron realizados en el Laboratorio Bayer Material Science LLC en Pittsburgh, Pensilvania.
El TCMTB ha sido diluido al 0,1% y el valor encontrado en la solución en µg/l es equivalente al del líquido crudo expresado en mg/l debido a dicha dilución realizada para la experiencia.

La tabla muestra nuevamente que distintas técnicas para determinar cianuro total, dan distintos resultados para una misma muestra. En cuanto a la influencia de la preservación: en la tabla se muestra el resultado para cianuro disponible; también se analizó cianuro total, por el standard 4500, y se obtuvieron datos entre 10 y 45 veces más altos.

5- ¿Qué operaciones habituales se han comprobado que pueden contribuir a la formación de cianuro en el Efluente?

- Sobre muestras de efluentes líquidos de la planta de tratamiento de una curtiembre que descarga en colectora cloacal (límite DQO 700 mg/l y DBO 200 mg/l), y que utilizó hipoclorito para control de olores, comprobó que con concentraciones crecientes de **cloro residual** se registraron concentraciones crecientes de cianuro.
- En forma aleatoria también se encontró, sobre muestras de efluentes que habían dado reacción negativa al cianuro, con el uso de un kit de medición semi-cuantitativo, un agregado de hipoclorito de sodio generaba la aparición de iones cianuro.
- La primera hipótesis de este comportamiento es que algún compuesto orgánico se descompone en presencia de hipoclorito generando ión cianuro lo que va contra la experiencia, ya que la oxidación daría cianato que es estable y menos tóxico.

CONCLUSIONES

En base a la presentación y a las preguntas y respuestas se pueden agrupar:

A – Conclusiones sobre la presentación:

- El cianuro libre y los complejos metálicos débiles, si lo hubiere en el efluente, podrían ser los responsables del efecto tóxico instantáneo.
- El pH alcalino del efluente no favorece al desprendimiento de cianuro libre.
- Hay distintos métodos de medición de cianuro, que dan para la misma muestra valores muy diferentes.
- Las técnicas de medición que utilizan para la digestión luz UV es menos agresiva y produce una menor descomposición del producto inicial.
- Los métodos colorimétricos son más exactos que los amperométricos
- Los métodos de preservación de las muestras afectan los resultados de cianuro en efluentes.

- Hay un gran número de interferencias en los métodos analíticos para medir cianuros. Las técnicas analíticas no pueden ser aplicadas si no se eliminan las interferencias.
- El uso de TCMTB dio reacción positiva al cianuro con los distintos métodos de análisis.
- La preservación con hidróxido de sodio de las muestras que contienen TCMTB dieron una gran distorsión en los valores medidos.

B – Conclusiones sobre las preguntas y respuestas

- El cianuro encontrado a partir del TCMTB sería generado por las condiciones energéticas a las que son sometidas las muestras (toma y el método aplicado).
- Se evidencia que el método usado por el ente de control ACUMAR (Autoridad de Cuenca Matanza Riachuelo), no es el indicado en la ley, y los ensayos realizados demuestran que distintos métodos dan distintos resultados.
- Los entes de control actúan por datos obtenidos por hechos puntuales y no por la historia.
- Las 7 muertes ocurridas en una casa de Avellaneda, en septiembre de 1993, por intoxicación con ácido cianhídrico se debió a una mala práctica efectuada por un operador al enviar a una cloaca que tenía pH ácido, un camión con baño de galvanoplastia con cianuro concentrado (400 gr./litro) que liberó el ácido cianhídrico fatal. Murió una familia y también el equipo medico enviado a socorrerlos.
- Los niveles de cianuro detectados en los efluentes de las curtiembres nunca pueden generar lo anterior.
- Compuestos con mercurio que se utilizaban como biocidas en el pasado fueron reemplazados por otros como el TCMTB, que no contienen dicho metal y por lo tanto no se debería encontrar mercurio en los efluentes de las curtiembres.
- En países desarrollados está establecida la carga másica máxima que se manda al efluente en lugar de las concentraciones, evitando con esto altos volúmenes de desperdicios.
- La oxidación con hipoclorito de sodio es el método tradicional de eliminación de cianuro en efluentes de industrias donde se utilizan sales de cianuro (Ej. Galvanoplastia). Se ha comprobado en el caso de un efluente tratado de proceso de recurtido con valores límites de 700 mg/l de DQO y 200mg/l de DBO que el agregado de hipoclorito de sodio provocó aumento en la concentración de cianuro destructible por cloración detectado por método de laboratorio.
- El organismo de control ACUMAR tiene un acuerdo con la empresa AySA, Agua y Saneamientos Argentinos S.A. y los análisis de los efluentes son realizados en laboratorios de AySA, que utilizan el método ISO 14403, que tiene bastante diferencia con la SM 4500 utilizada por la mayoría de las curtiembres.

RECOMENDACIONES

Recomendaciones provenientes de la presentación:

- Es indispensable que los laboratorios seleccionados por los entes de control utilicen los mismos métodos y tengan las mismas acreditaciones que los laboratorios utilizadas habitualmente por las empresas para sus controles.
- Todos los sistemas de control implementados tanto por la parte oficial como la privada deberían funcionar en forma coordinada para que no se dilapide el enorme esfuerzo técnico y económico realizado por las empresas y asegurarse que sus plantas depuradoras funcionen correctamente y cumplan con la reglamentación vigente.

- Se debería hacer una presentación formal a las autoridades sobre las investigaciones efectuadas, con los detalles encontrados.
- Estudiar el tema del agregado de cloro al efluente ya que en medio alcalino se produce la oxidación de cianuros a cianatos, que es la forma más estable termodinámicamente y también mucho menos contaminante, aún cuando se trata de una reacción lenta en ausencia de catalizadores.
- Todos los productos químicos que compran las curtiembres deberían ir acompañados por las hojas de seguridad respectivas de los materiales (MSDS) para garantizar que no se agreguen productos prohibidos por desconocimiento.
- INTI cueros debería ser el ente coordinador de los trabajos de investigación para uniformizar los criterios entre curtiembres y organismos de control.

TABLA N° 1 - ¿Qué técnicas de análisis existen y en qué difieren?

	Formación CN⁻	Separación HCN	Medición CN⁻
SM 4500.CN⁻ CyE Cianuro Total	Calentamiento Prolongado en medio ácido fuerte	Destilación en medio ácido fuerte	Colorimetría
SM 4500.CN⁻ CyE Cianuro Destructible	Calentamiento Prolongado en medio ácido fuerte	Destilación en medio ácido fuerte	Colorimetría
ISO 14403:2002 Cianuro Total	Digestión UV	Destilación breve en medio ácido	Colorimetría
ISO 14403:2002 Cianuro Destructible	Digestión UV	Destilación breve en medio ácido	Colorimetría
ASTM D7284-08 Cianuro Total	Calentamiento en medio ácido fuerte	Difusión de Gas Membrana	Amperometría
ASTM D7511-09e2 Cianuro Total	Digestión UV	Difusión de Gas Membrana	Amperometría
ASTM D6888-09 Cianuro Destructible*	Agentes Desplazamiento de Ligandos	Difusión de Gas Membrana	Amperometría

*La Norma ASTM D6888-09 considera al Cianuro Destructible por Cloración equivalente al Cianuro Disponible.

TABLA N° 2 - ¿Pueden dar resultados diferentes sobre una misma muestra?

Results reported as Total CN⁻ in ug/L (ppb).

Test Method	Total Cyanide					
	Standard Methods 4500 CN C/E		D7284-08		D7511-09e2	
Description	Distillation / Colorimetry		Distillation / Amperometry		UV Digestion / Amperometry	
Analysis Date	08/16/10		08/16/10		08/13/10	
Sample	Observed Total CN ⁻ , ug/L	% Recovery	Observed Total CN ⁻ , ug/L	% Recovery	Observed Total CN ⁻ , ug/L	% Recovery
Wastewater Sample A	25.6		35.5		57.3	
Wastewater Sample B	16.5		26.9		45.3	
Quality Control						
Wastewater A Matrix Spike	219	96.7	210	87.3	219	80.9
Wastewater A Matrix Spike Duplicate	222	98.2	220	92.3	218	80.4
Continuing Calibration Check	211	110	200	105	198	110
Laboratory Control Sample	220	220	208	208	195	195
Method Blank	<5		<2		<3	

Continuing Calibration Check = 200 ug/L KCN as CN⁻ (available and total cyanide methods).

Laboratory Control Sample = 200 ug/L K₃Fe(CN)₆ as CN⁻.

Matrix Spike and Matrix Spike Duplicate = Wastewater A fortified 200 ug/L K₃Fe(CN)₆ as CN⁻.

Method Blank = laboratory water.

Methods D7284-08 and SM 4500 CN C/E were distilled using MIDI Distillation, then analyzed with amperometry and colorimetry, respectively.

TABLA N° 3 -¿Cómo pueden afectar la preservación de las muestras y qué interferencias pueden encontrarse?

Method	Description	Measurement	Interferences
Total Cyanide	Automated UV	Colorimetric	Aldehydes Color Fatty Acids Mercury Nitrate Nitrite Oxidants Sulfides Turbidity Sulfur Compounds Thiocyanate
Total Cyanide	Manual Distillation with H_2SO_4 and $MgCl_2$	Amperometric	Aldehydes Carbonates Nitrite Nitrate Oxidants Sulfide Sulfur Compounds Thiocyanate
Total Cyanide	Manual Distillation with H_2SO_4 and $MgCl_2$	Manual or Automated Colorimetric	Aldehydes Carbonates Fatty Acids Nitrate Nitrite Oxidants Sugars Sulfide Sulfur Compounds Thiocyanate Color Turbidity

TABLAN°4- ¿Qué productos utilizados en curtiembres pueden dar positivo al ensayo de determinación de cianuro?

Results reported as CN⁻ observed in prepared solutions (ug/L or ppb) and as calculated CN⁻ in the original raw material samples (mg/Kg or ppm).

Test Method	Available Cyanide			Total Cyanide								
	D6888-09			Standard Methods 4500 CN C/E			D7284-08			D7511-09e2		
Description	Flow Injection / Amperometry			Distillation / Colorimetry			Distillation / Amperometry			UV Digestion / Amperometry		
Analysis Date	08/13/10			08/16/10			08/16/10			08/13/10		
Sample	Observed CN ⁻ in Solution, ug/L	% Recovery	CN ⁻ in Raw Material, mg/Kg	Observed CN ⁻ in Solution, ug/L	% Recovery	CN ⁻ in Raw Material, mg/Kg	Observed CN ⁻ in Solution, ug/L	% Recovery	CN ⁻ in Raw Material, mg/Kg	Observed CN ⁻ in Solution, ug/L	% Recovery	CN ⁻ in Raw Material, mg/Kg
TCMTB 30%, 0.1% solution in water	81.0		81.0	56.9		56.9	113		113	69.6		69.6
TCMTB 30%, 0.1% solution with NaOH	6940		6940									
Quality Control												
Continuing Calibration Check	201	95.5		211	110		200	105		198	110	
Laboratory Control Sample	99.2	99.2		220	220		208	208		195	195	
Method Blank	<2			<5			<2			<3		

TCMTB 30% sample was weighed into water at 0.1% (wt./vol); sample indicated "with NaOH" was diluted/preserved with NaOH solution, pH>12.

TCMTB 30%, 0.1% solution in NaOH result exceeded calibration curve for available cyanide; reported concentration is estimated.

Continuing Calibration Check = 200 ug/L KCN as CN⁻ (available and total cyanide methods).

Laboratory Control Sample = 100 ug/L KCN as CN⁻ (available cyanide); 200 ug/L K₃Fe(CN)₆ as CN⁻ (total cyanide methods).

Matrix Spike and Matrix Spike Duplicate = Wastewater A fortified with 200 ug/L KCN as CN⁻ (available cyanide); 200 ug/L K₃Fe(CN)₆ as CN⁻ (total cyanide methods).

Method Blank = laboratory water.

Methods D7284-08 and SM 4500 CN C/E were distilled using MIDI Distillation, then analyzed with amperometry and colorimetry, respectively.

Nota Tecnología del Cuero:

El desarrollo de la mesa fue filmado por Estudio Melipal; a partir de dicho material, el estudio Tinta Roja efectuó un texto desgrabado.

El comité de redacción reelaboró ese material, en forma de reseña, no se siguió la secuencia de exposiciones, ni de preguntas y respuestas.

Se priorizó la exposición de los puntos más importantes.

La tarea principal fue desarrollada por el Ing. José Barna