

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUMBES**

**FACULTAD DE CIENCIAS SOCIALES**

**ESCUELA PROFESIONAL DE EDUCACIÓN**



**El cianuro y su toxicidad en aguas residuales**

**Trabajo Académico**

Para optar el Título de Segunda Especialidad Profesional en Investigación y  
Gestión Educativa

Autor:

**Celso Nazario Purihuamán Leonardo**

**Chincha – Perú**

**2020**

# UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUMBES

## FACULTAD DE CIENCIAS SOCIALES

### ESCUELA PROFESIONAL DE EDUCACIÓN



### El cianuro y su toxicidad en aguas residuales

Trabajo académico aprobado en forma y estilo por:

Dr. Segundo Oswaldo Alburquerque Silva (presidente)

.....

Dr. Andy Figueroa Cárdenas (miembro)

.....

Mg. Ana María Javier Alva (miembro)

.....

**Chincha – Perú**

**2020**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUMBES**

**FACULTAD DE CIENCIAS SOCIALES**

**ESCUELA PROFESIONAL DE EDUCACIÓN**



**El cianuro y su toxicidad en aguas residuales**

Los suscritos declaramos que el trabajo académico es original en su contenido  
y forma.

Celso Nazario Purihuamán Leonardo (Autor).

Dr. Oscar Calixto La Rosa Feijoo (Asesor)

**Chincha – Perú**

**2020**



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUMBES**  
**FACULTAD DE CIENCIAS SOCIALES**  
**ESCUELA PROFESIONAL DE EDUCACIÓN**  
**PROGRAMA DE SEGUNDA ESPECIALIDAD**

**ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TRABAJO ACADÉMICO**

Chincha a veintisiete días del mes de febrero del año dos mil veinte, se reunieron en el colegio Jose Pardo y Barreda, los integrantes del Jurado Evaluador, designado según convenio celebrado entre la Universidad Nacional de Tumbes y el Consejo Intersectorial para la Educación Peruana, al Dr. Segundo Oswaldo Alburqueque Silva, coordinador del programa: representantes de la Universidad Nacional de Tumbes (Presidente), Dr. Andy Figueroa Cárdenas (Secretario) y Mg. Ana María Javier Alva (vocal) representantes del Consejo Intersectorial para la Educación Peruana, con el objeto de evaluar el trabajo académico de tipo monográfico denominado: *“El cianuro y su toxicidad en aguas residuales”*, para optar el Título de Segunda Especialidad Profesional en Investigación y Gestión Educativa al señor al señor (a) **PURIHUAMÁN LEONARDO, CELSO NAZARIO**.

A las doce horas, y de acuerdo a lo estipulado por el reglamento respectivo, el presidente del Jurado dio por iniciado el acto académico. Luego de la exposición del trabajo, la formulación de las preguntas y la deliberación del jurado se declaró aprobado por mayoría con el calificativo de **15**.

Por tanto, **PURIHUAMÁN LEONARDO, CELSO NAZARIO**, queda apto(a) para que el Consejo Universitario de la Universidad Nacional de Tumbes, le expida el Título de Segunda Especialidad Profesional en Investigación y Gestión Educativa.

Siendo las trece horas con treinta minutos el Presidente del Jurado dio por concluido el presente acto académico, para mayor constancia de lo actuado firmaron en señal de conformidad los integrantes del jurado.

  
Dr. Segundo Oswaldo Alburqueque Silva  
Presidente del Jurado

  
Dr. Andy Kid Figueroa Cárdena  
Secretario del Jurado

  
Mg. Ana María Javier Alva  
Vocal del Jurado

## El cianuro y su toxicidad en aguas residuales

### INFORME DE ORIGINALIDAD

12%

INDICE DE SIMILITUD

12%

FUENTES DE INTERNET

1%

PUBLICACIONES

3%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

### FUENTES PRIMARIAS

1	<b>hdl.handle.net</b> Fuente de Internet	6%
2	<b>repository.upb.edu.co</b> Fuente de Internet	2%
3	<b>repositorio.untumbes.edu.pe</b> Fuente de Internet	1%
4	<b>1library.co</b> Fuente de Internet	1%
5	<b>mafiadoc.com</b> Fuente de Internet	1%
6	<b>qdoc.tips</b> Fuente de Internet	1%
7	<b>repositorio.unsa.edu.pe</b> Fuente de Internet	<1%
8	<b>Augusto V. Ramírez. "Toxicidad del cianuro. Investigación bibliográfica de sus efectos en animales y en el hombre", Anales de la Facultad de Medicina, 2011</b> Publicación	<1%
9	<b>Submitted to Universidad Nacional Pedro Henríquez Ureña</b> Trabajo del estudiante	<1%
10	<b>Submitted to Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga</b> Trabajo del estudiante	<1%

Dr. Oscar Calixto La Rosa Feijoo  
Asesor

v

<https://orcid.org/0000-0003-2262-1003>

**11** Submitted to Universidad Católica de Santa María **<1%**  
Trabajo del estudiante

---

**12** WALSH PERU S.A. INGENIEROS Y CIENTIFICOS CONSULTORES. "PMA Modificación de los Componentes del Proyecto Central Hidroeléctrica Quitaracsa I-IGA0003079", Oficio N° 2199-2013-MEM/AAE, 2020 **<1%**  
Publicación

---

Excluir citas Activo  
Excluir bibliografía Activo

Excluir coincidencias < 10 words



**Dr. Oscar Calixto La Rosa Feijoo**  
**Asesor**  
**<https://orcid.org/0000-0003-2262-1003>**

## INDICE

RESUMEN .....	viii
ABSTRACT.....	ix
INTRODUCCIÓN .....	10
CAPITULO I .....	12
EL CIANURO .....	12
1.1. Concepto .....	12
1.2. Diversos empleos del cianuro del cianuro .....	12
1.3. Química del cianuro .....	13
1.4. Compuestos de cianuro .....	14
1.5. Definición de términos .....	18
CAPITULO II .....	19
PROCESOS DE DEGRADACIÓN DEL CIANURO.....	19
2.1. Dilución.....	19
2.2. Degradación natural .....	20
CAPITULO III.....	28
MÉTODOS PARA DETERMINAR EL CONTENIDO DEL CIANURO.....	28
3.1. Destilación alcalina con Hidróxido de Sodio.....	28
CAPITULO IV.....	30
OTROS ESTUDIOS REALIZADOS.....	30
3.1. Antecedentes .....	30
CAPITULO V .....	33
TOXICIDAD DEL CIANURO .....	33
5.1. Límites máximos permitidos .....	34
CONCLUSIONES .....	35
RECOMENDACIONES. ....	36
REFERENCIAS CITADAS.....	37

## RESUMEN

La monografía titulada “EL CIANURO Y SU TOXICIDAD EN AGUAS RESIDUALES” tiene como objetivo conocer los riesgos que representa la presencia de este químico en aguas residuales, así como los posibles tratamientos para su eliminación o degradación, tomando en cuenta las diversas teorías existentes para dicho propósito y considerando que los relaves como productos de los distintos procedimientos en la fabricación o industrialización, pueden ser empleados por el hombre en distintos procedimientos tales como riego, para los cultivos o incluso para consumo humano debido a su desconocimiento. Dentro de los hallazgos encontrados, podemos considerar que existen diversos tratamientos para la degradación de esta sustancia química, para ello debemos tener en cuenta su concentración y los límites máximos permisibles, de tal forma que no afecten a los seres vivos ni a nuestro planeta.

**Palabras clave:** cianuro, toxicidad, aguas residuales.

## **ABSTRACT.**

The monograph entitled “CYANIDE AND ITS TOXICITY IN WASTEWATERS” aims to understand the risks represented by the presence of this chemical in wastewater, as well as the possible treatments for its elimination or degradation, taking into account the various theories existing for this purpose and considering that tailings as products of the different procedures in manufacturing or industrialization, can be used by man in different procedures such as irrigation, for crops or even for human consumption due to their lack of knowledge. Within the findings found, we can consider that there are various treatments for the degradation of this chemical substance, for this we must take into account its concentration and the maximum permissible limits, so that they do not affect living beings or our planet.

Keywords: cyanide, toxicity, wastewater.

## INTRODUCCIÓN

Las grandes industrias han tenido un auge tremendo en su desarrollo, esto debido al aumento del consumo por parte de la población; las actividades industriales y el empleo de diversos plaguicidas o fertilizantes causan serias contaminaciones en nuestro suelo, pero también en las aguas superficiales o subterráneas, dentro de estos contaminantes se encuentra el cianuro, pues su presencia en algunos compuestos de origen inorgánico u orgánico y sus diversos usos en la actividad industrial origina contaminantes y es que, este compuesto es altamente tóxico y por ende muy peligroso, esta toxicidad se debe a sus propiedades fisicoquímicas. La presencia del grupo ciano ( $-C\equiv N$ ) de estos compuestos, es responsable que existan formas distintas de cianuro en nuestro planeta (Mirizadeh et al., 2014). Los registros históricos indican que el cianuro fue empleado como arma química en la primera guerra mundial; además, los derivados de este compuesto pueden usarse fácilmente en diversos procesos industriales, como en la extracción del oro en las minas, fabricación de algunos metales como el acero, obtención de polímeros, fabricación de colorantes, también en la industria farmacéutica, agricultura y diversos procesos, eso hace que los especialistas ambientales, se preocupen, debido a que podría generar una elevada contaminación a nuestro ambiente (Glanpracha y Annachhatre, 2016). Debido a su elevado potencial tóxico es necesario buscar alternativas de como eliminarlo o reducir su presencia de los efluentes (Javaheri et al., 2017). Una buena cantidad de este compuesto se encuentra también en las aguas residuales generadas por las industrias extractivas, originando serios inconvenientes de salud a nuestros pobladores; estos compuestos pueden ser eliminados haciendo uso de la biodegradación o empleando diversos métodos relacionados a la química y la física (Kebeish et al. 2015).

Según Pinto (2013) indica que existen diversos métodos químicos para remover o eliminar el cianuro de los efluentes mineros y aguas residuales. Uno de ellos es el AVR (acidificación, volatilización y regeneración), existen también otros procesos como el llamado proceso Degussa, en la que se emplea agua oxigenada, seguidamente están los procesos INCO, la cual es aplicada usando  $SO_2$ . Estos procesos son causantes de contaminación ambiental, pues los reactivos empleados son muy contaminantes y requieren de un control extremo. Según la Agencia de Protección Ambiental Americana (EPA), existen tratamientos avanzados, para aguas de desecho con presencia de cianuro, tales como el gas

Ozono, este gas hace que el cianuro se oxide a cianato y luego a bicarbonato y nitrógeno según el procedimiento empleado; algunos complejos metálicos de cianuro de plata y de zinc también serán oxidados por este potente gas que se encuentra libremente en la atmosfera, el cual también puede ser generado de manera industrial empleando equipos especiales. Sin embargo, debemos tomar en cuenta que existen algunas variables a controlar, necesarias para degradar el cianuro con el O<sub>3</sub>, tales como, el potencial de hidrogeno, los cambios de temperatura, la misma cantidad de ozono a emplear, los tiocianatos, y algunos metales que también pueden afectar como el cobre (Nava, Uribe y Pérez, 2003).

Se optó por esta investigación, debido a que la eliminación o disminución del cianuro de diversas fuentes relacionadas con nuestra ecosistema y medio ambiente, generará mayor impacto positivo en la salud y vida de los seres vivos; para ello se propone emplear el ozono como medio de eliminación, pues el ozono es un compuesto gaseoso que ofrece muchas ventajas, pues no genera residuos tóxicos ya que se genera a partir de la electricidad. Es decir, es un producto limpio para el ambiente y para la salud del poblador, además los costos son mucho menores comprados con años posteriores. Justificamos la investigación, porque la propuesta de eliminación del cianuro empleado en diversas industrias que extraen el oro la plata u otras actividades, es empleando tecnología limpia amigable con el medio ambiente, pues el ozono se genera a partir del aire ambiental, requiere además de bajo mantenimiento, pues no necesita transporte, depósitos para almacenarlo o empleo de otros reactivos químicos; todas estas características se tomaron en cuenta en nuestra propuesta de empleo del ozono, pues aseguramos un impacto ambiental positivo y una producción de productos sostenible en el tiempo.

### **Objetivo general**

Conocer los riesgos que presenta la presencia del cianuro en aguas residuales.

### **Objetivos específicos**

- Explicar los diversos tratamientos para la degradación del cianuro.
- Describir los métodos que se emplean para determinar el contenido del cianuro.
- Identificar los límites máximos permisibles de cianuro en aguas residuales de tal forma que estas pueda ser empleada por el hombre.

# CAPITULO I

## EL CIANURO

El cianuro es una sustancia química orgánica o inorgánica, que se caracteriza, porque un átomo de carbono se une a uno de nitrógeno, mediante un enlace triple covalente. Estos cianuros en su mayoría son muy letales, es decir altamente venenosos y de acción rápida ya sean de origen natural o industrial. La causa principal para contaminar el agua con cianuro se debe a las distintas actividades que se aplican en la industria tales como: extracciones mineras, industrias químicas, tratamiento de las aguas residuales uso de plaguicidas o incineración de las basuras de origen municipal, entre otros. (Vargas y Cuesta, 2009)

### 1.1. Concepto

El cianuro, lo podemos encontrar de varias formas, a veces se comporta como una sustancia gaseosa sin olor característico, como por ejemplo el cianuro de hidrógeno (HCN) o como cloruro de cianógeno (CClCN), pero en algunos casos también podemos encontrarlo en forma sólida o cristalina, como el compuesto cianuro de sodio (NaCN) o como cianuro de potasio (KCN), normalmente tiene un olor clásico. Como el de “almendras amargas”, aunque el principal peligro es que, no puede ser percibido por nuestro olfato, debido a ello causa lesiones muy graves o la muerte de los seres vivos, la industria militar lo conoce como N o como CK, la primera es para el cianuro de hidrógeno y la segunda para el cloruro de cianógeno.

### 1.2. Diversos empleos del cianuro del cianuro

El cianuro es comúnmente utilizado en diversas industrias, como el tratamiento de textiles, la fabricación de papel, la creación de plásticos, y también en los procesos de revelado de fotografías. Sus sales se emplean ampliamente en la industria metalúrgica, especialmente en la galvanización, la limpieza de materiales y la extracción de oro. Además, el gas cianuro se utiliza para eliminar plagas e insectos, tanto en el ámbito agrícola como en edificios y embarcaciones.

Desde principios del siglo XIX, el cianuro ha sido un recurso importante en la minería, ya que facilita la recuperación del oro a partir de los compuestos generados durante la extracción minera. El cianuro de sodio es el compuesto más utilizado en

este tipo de actividades auríferas, ya que permite disolver y extraer el oro de manera eficiente. Este procedimiento fue patentado en el Reino Unido por J.S. MacArthur y los hermanos W. y R. Forrest el 19 de octubre de 1887. La forma más fácil y menos contaminante de usar el cianuro es tomando en cuenta las sales que genera. Una manera más sencilla y segura de manejar el cianuro es a través de sus sales, particularmente el cianuro de sodio, lo que explica que alrededor del 20% del total que se produce a nivel mundial se destina a la fabricación de esta sal sólida. De esa cantidad, un cálculo aproximado del 99% casi un 18% del total producido se usa en la minería, casi exclusivamente para la extracción de oro en altas concentraciones. Estos procesos requieren soluciones diluidas de cianuro para lograr la recuperación del metal precioso (Guerrero, 2006).

### 1.3. Química del cianuro

El cianuro presenta un enlace triple covalente, ya que es, el producto de la unión de dos no metales, debido a ello lo podemos encontrar presente en diversos compuestos químicos, su representación en forma de anión lo podemos ver como sigue:

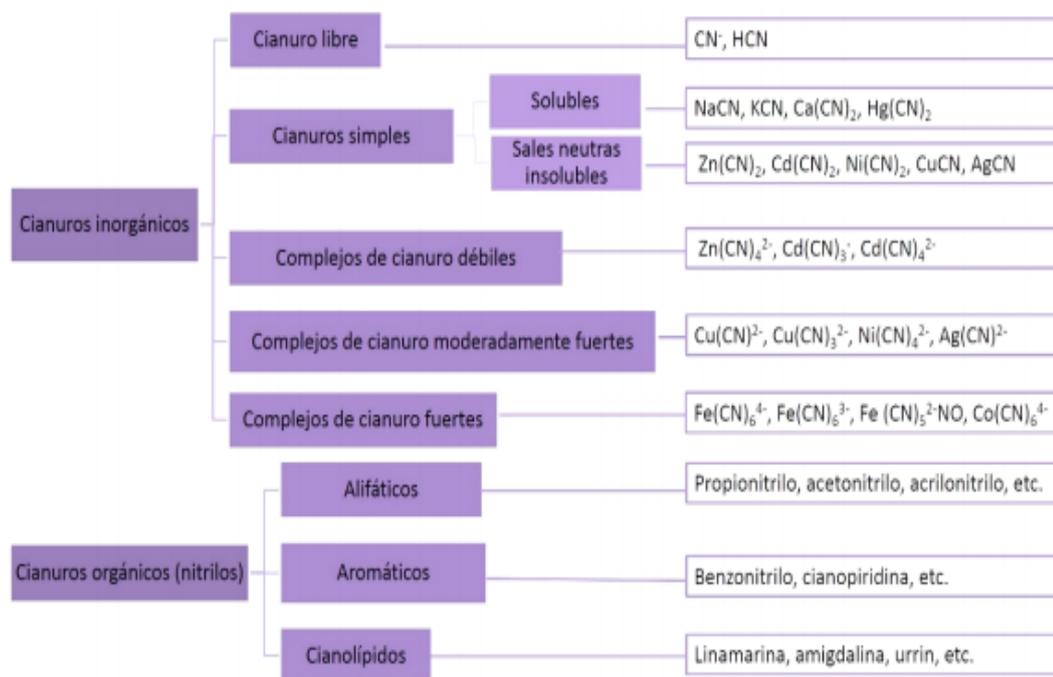


Este compuesto posee un radical que le brinda una característica propia de su comportamiento químico. Sus aniones poseen elementos como el carbono y el nitrógeno, configurando un enlace sigma ( $\sigma$ ), dos enlaces pi ( $\pi$ ) y dos orbitales enlazantes vacíos. Los primeros dos tipos de orbitales se llenan con la cantidad máxima de electrones permitida, dejando los demás orbitales sin ocupar. Debido a que los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$  (1+2) están completamente ocupados con electrones, la sustancia exhibe un comportamiento similar al de los halógenos.

Por otro lado, el carácter pseudohalógeno del cianuro no explica de manera precisa la obtención de sustancias metálicas cianuradas, cuando se unen a otros elementos metálicos de transición como Fe, Co, Ni, Cu y Zn. Sin embargo, los orbitales del ion cianuro pueden establecer enlaces con los orbitales “d” de los metales de transición, ya sea en su totalidad o de manera parcial.

Además, se resalta la estabilidad de los complejos cianurados con estos metales, lo que se debe a la formación de un “enlace recíproco”, en el cual dos electrones pueden ser donados ya sea desde el ion cianuro al metal o viceversa. Los iones cianuro se consideran altamente reactivos, es decir, tienen una gran capacidad de combinación

o de ruptura fácil, dado que poseen un enlace triple. Se sabe que los enlaces triples son más susceptibles a romperse en comparación con los enlaces dobles o simples (Smith y Mudder, 1991).



**Figura 1:** Clasificación de las distintas formas de cianuro

**Fuente:** Pedregosa, 2016

#### 1.4. Compuestos de cianuro

Según (Delgado 2009), existen variedades de compuestos de esta sustancia y lo podemos clasificar de este modo.

##### Cianuro total

Hace referencia a la totalidad de compuestos de cianuro presentes en una mezcla en presencia de agua. Este término es ampliamente utilizado en los análisis químicos de laboratorio. En esencia, representa la suma de las concentraciones de cianurados libres, cianurados simples y los diversos cianurados complejos, incluyen aquellos fáciles de separar con suma facilidad convirtiéndose en ácidos débiles, comúnmente denominados cianuros WAD.

## **Cianuro Libre**

Este término se emplea principalmente para referirse a la sustancia  $(CN)^-$ , conocida como ion cianuro, el cual es soluble en agua en distintos procesos. También se usa como descriptores de compuestos sensibles a la volatilidad, el ácido cianhídrico (HCN), que suele formarse en soluciones acuosas. Un ejemplo claro es el caso de las sales de cianuro de sodio, que al disociarse en agua producen catión sodio y aniones cianuro. Este último puede reaccionar con el ion hidrógeno, dando lugar a la formación de HCN. En este contexto, el pH de la solución juega un papel crucial, ya que determina la cantidad presente de cationes del elemento hidrógeno en cualquier muestra de agua. Si el pH es inferior a 7, la mayor parte del cianuro libre se encuentra en forma de ácido cianhídrico (HCN), debido a que las soluciones ácidas favorecen su presencia. En cambio, cuando el pH es de 9,24, las concentraciones de HCN y  $(CN)^-$  son equivalentes.

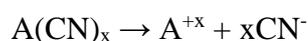
El ácido cianhídrico conocido también como cianuro de hidrógeno, es altamente oxidable a sustancias que se conocen como, cianógeno o ácido ciánico (cianato). Este cianógeno tiene un comportamiento similar a un gas soluble en el agua cuya presión de vapor es de 5 atm a temperaturas de 20°C. En solución es altamente reactivo, debido a ello, no cambiará en el ambiente por un buen período de tiempo. Según datos de laboratorio, el cianato como ión, es moderadamente estable en agua siempre en cuando se encuentre en valores de pH de 6,8 a 7,2 y de 4,2 a 5,5 aproximadamente a 10 días de duración del experimento y a una temperatura ambiente, siempre en cuando se encuentre en condiciones aeróbicas.

El cianuro libre es una molécula altamente reactiva, debido a ello, raramente se encuentra en la naturaleza. Algunas de las características del cianuro a concentraciones bajas en el ambiente, podría manifestarse como: 1) su facilidad de reacción con distintas formas de azufre de piritas u otros derivados de minerales, (2) formar complejos con iones metálicos (3) expandirse fácilmente a la atmosfera (4) altamente metabolizable por presencia de microorganismos, (5) ante la presencia de un oxidante, estas sustancias se degradan hasta cianatos como una oxidación primaria para finalmente mediante la oxidación secundaria degradarse u oxidarse hasta compuestos de amonio y dióxido de carbono, (6) reaccionar sin problemas con

cualquier materia orgánica y/o (7) se hidrolizan con facilidad a sustancias tales como, formiato y amonio.

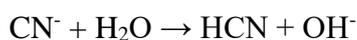
### **Compuestos simples de cianuro**

Los compuestos cianurados simples reaccionan con ciertos metales, generando sales derivadas del ácido cianhídrico, como el cianuro de potasio (KCN) y el cianuro de sodio (NaCN), las cuales exhiben una elevada facilidad para separarse en sus iones constituyentes al disolverse en agua o soluciones acuosas. Durante este proceso, se originan cationes y aniones, entre ellos especies alcalinas y aniones cianuro. La solubilidad de los cianuros simples es particularmente alta, especialmente en medios acuosos. En el caso de los cianuros de metales alcalinos, la disociación libera aniones cianuro conforme a la reacción:



Dónde: "x" muestra el estado de oxidación de la sustancia A.

Las condiciones del medio, como el pH y la temperatura, influyen significativamente en la solubilidad de estas especies. Cuando los aniones cianuro entran en contacto con agua, ocurre una reacción de hidrólisis que conduce a la formación de ácido cianhídrico, de acuerdo con la ecuación:



### **Compuestos complejos de cianuro**

Los cianuros metálicos complejos pueden representarse mediante la fórmula general  $A_yM(CN)_x$ , donde "A" simboliza un metal alcalino, "y" su cantidad estequiométrica, "M" representa un metal de transición (como hierro en sus estados ferroso o férrico, cobre, níquel, plata, cadmio o zinc) y "x" equivale a la valencia del metal alcalino o a la suma de las valencias involucradas. La unidad  $M(CN)_x$ , denominada ion complejo, es liberada en soluciones de cianuros solubles, según la ecuación:



El superíndice "w" refleja el estado de oxidación del metal alcalino en la estructura original. Estos iones complejos pueden seguir fragmentándose, liberando

progresivamente aniones cianuro, aunque en menor proporción debido a la mayor estabilidad de estas especies en comparación con los cianuros simples.

Dentro de esta categoría se encuentran los cianuros WAD (Weak Acid Dissociable), que se descomponen en soluciones con un pH cercano a 4,5, liberando ácido cianhídrico y aniones cianuro.

### **Cianuro disociable en ácido débil (CN<sub>WAD</sub>)**

El cianuro denominado WAD, se refiere a los derivados de esta sustancia que contienen sales debido a su formación y se disocian convirtiéndose en ácidos bastante débiles llegando a poseer un potencial de hidrógeno de 4.5 aprox.

### **Cianuros complejos fuertes**

Cuando los iones cianuro interactúan con cationes de hierro en estados de oxidación +2 y +3, se forman ferrocianuros y ferricianuros, respectivamente. Estas denominaciones dependen del grado de oxidación alcanzado por el hierro. En entornos acuosos y en condiciones redox específicas, los ferrocianuros pueden transformarse en ferricianuros debido a la facilidad con la que el hierro ferroso es oxidado.

Estos compuestos requieren un control riguroso en términos ambientales, ya que su estabilidad en ausencia de luz es elevada, pero pueden disociarse rápidamente cuando se exponen a radiación ultravioleta, liberando ácido cianhídrico, una sustancia altamente tóxica. Su degradación natural es limitada hasta que los cianuros libres y sus complejos desaparecen completamente.

### **Otros compuestos derivados del cianuro**

**Tiocianato:** Se forman cuando los aniones cianuro reaccionan con compuestos que contienen azufre, como los presentes en residuos mineros. El resultado es la formación del ion tiocianato (SCN<sup>-</sup>), proceso que ocurre durante la extracción de oro y otros metales.

**Cianato:** La oxidación del cianuro mediante agentes como ozono, peróxido de hidrógeno o cloro genera iones cianato en una etapa inicial de transformación química.

## 1.5. Definición de términos

Según las normativas internacionales que regulan el empleo de las sustancias cianuradas (2016):

**Cianuro:** Compuesto que surge de la unión entre átomos de carbono y nitrógeno mediante un triple enlace (CN<sup>-</sup>). No solo hace referencia al ion cianuro o al ácido cianhídrico, sino también a sus sales, tanto en estado sólido como disuelto.

**Cianuro libre:** Categoría que engloba tanto el ion cianuro (CN<sup>-</sup>) como el ácido cianhídrico (HCN), este último presente en fases gaseosas o líquidas.

**Cianuro total:** Comprende las variedades del cianuro existentes, incluyendo los cianuros simples, libres, complejos y WAD, además de compuestos con metales pesados como ferrocianuros y ferricianatos (Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> y Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>), así como hexacianocobaltato (Co(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>) y los cianuros de oro, plata y platino. No se incluyen los cianatos ni los tiocianatos dentro de esta categoría.

**Cianuro WAD:** Designación para los cianuros que se disocian a valores de pH moderados (~4,5), generando ácido cianhídrico y aniones cianuro, así como sus complejos con metales como zinc, oro, cobre, plata y cadmio.

**pH:** Parámetro indicador del nivel de ácido o básico que contiene un líquido y su mezcla, la escala medible es de 0 a 14. Un valor de pH=7 indica neutralidad, mientras que valores inferiores corresponden a medios ácidos y valores superiores a medios básicos o alcalinos. En términos matemáticos lo podemos definir como el logaritmo negativo en base 10 de la presencia de cationes hidronio ([H<sup>+</sup>]).

**Ozonización:** Proceso clasificado dentro de las Técnicas de Oxidación Avanzada (AOPs), cuyo objetivo es la generación de radicales hidroxilos en cantidades suficientes para degradar compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el medio. Se emplea para reducir la carga contaminante del agua, eliminando sustancias tóxicas, turbidez, color, olor y materia orgánica persistente, incluyendo residuos farmacéuticos.

## CAPITULO II

### PROCESOS DE DEGRADACIÓN DEL CIANURO

Actualmente los procedimientos para degradar cianuro, son los más empleados, ya que estos procesos han demostrado una gran eficiencia de remoción. Cuando el oro se somete al proceso de flotación para su separación de los demás minerales, los residuos formados, van a contener necesariamente niveles de cianuro residual, las cantidades presentes pueden oscilar entre 400 y 600 mg/l de cianuro, que es obligatorio degradar, puesto que su presencia genera una alta contaminación y además porque el límite permitido solo es de 0,5 mg/l de cianuro total.

Varios procedimientos están empleándose actualmente para la degradación del cianuro, el principal es el, procedimiento químico que implica oxidar el cianuro hasta cianato, que es hasta diez mil veces menos afectable al medio ambiente, este cianato se oxidará luego hasta dióxido de nitrógeno y carbono o bicarbonato y amonio, según sea el oxidante. (Fernández, 2007).

Algunas formas de oxidación pueden ser:

Su dilución en agua

Su degradación de manera natural

La oxidación empleando métodos químicos

Emplear distintas formas para lograr su precipitación

Otros

La Tabla 1 compara los distintos procedimientos más empleados en el tratamiento de los residuos que contienen cianuro.

#### 2.1. Dilución

Aplicado en países subdesarrollados, prácticamente la dilución de los cianuros no asegura que disminuya su contaminación, pues, aún diluido, esta sustancia tiene la

característica de letal, para nuestro ecosistema, así como para la población entera, debido a ello no es un método muy aceptado en distintos países.

## 2.2. Degradación natural

Mediante este procedimiento, podemos minimizar el poder tóxico del cianuro en el tiempo. Esta degradación se puede lograr, haciendo uso de la volatilización de las etapas de formación gaseosa, otro proceso importante en su degradación, es la oxidación natural, funciona también aquí, la adsorción empleando algunos minerales o ciertos planetas tales como las diatomitas, otra forma, es la biodegradación es decir el empleo de microorganismos bacterianos o también logrando su precipitación de aquellos compuestos que no se disuelven.

**Tabla 1.**

Comparación de los distintos procesos de tratamiento del cianuro (Fajardo et al., 2010)

Procesos de tratamiento	Eliminación de cianuro de hierro	Eliminación de cianuros WAD	Aplicación a lodos	Aplicación a soluciones
SO <sub>2</sub> /aire	√	√	√	√
Peróxido de hidrógeno	√	√	√	√
Acido caro	√	√	√	√
Cloración alcalina	√	√	√	√
Precipitación con hierro	√	√	√	√
Carbón activado	√	√	√	√
Biológico	√	√	√	√
Recuperación de cianuro	√	√	√	√
Atenuación natural	√	√	√	√

A pesar que todos los procesos son casi en su totalidad efectivos, presentan algunos inconvenientes de tener una cinética muy lenta como para lograr ser habilitados como efectivos industrialmente hablando. Otras características a considerar son las condiciones climáticas, el lugar o localización geográfica donde se realiza la degradación, es decir, se deben tener en cuenta estos parámetros, para lograr una buena degradación del cianuro.

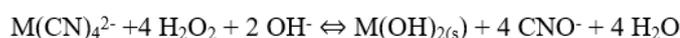
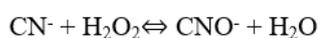
### Métodos convencionales para la oxidación química

Todavía persisten ciertas metodologías tradicionales para la transformación oxidativa del cianuro. Entre ellas, se encuentra el empleo de dióxido de azufre en presencia de oxígeno atmosférico (SO<sub>2</sub>/aire), estrategia ampliamente conocida como el proceso INCO, debido a la empresa minera que lo implementó. Otro enfoque es el método DEGUSA, que utiliza peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Además, uno de los procedimientos más antiguos en este campo es la cloración alcalina, que recurre al cloro como reactivo principal; sin embargo, su uso ha decaído drásticamente en la actualidad debido a la generación de compuestos secundarios con alto impacto ambiental.

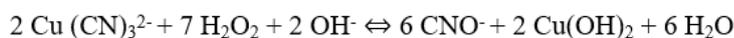
### **Oxidación con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es una sustancia poderosa como oxidante que, a diferencia de otros reactivos, no deja residuos nocivos tras su aplicación. Por esta razón, su uso es habitual en la metalurgia extractiva del oro y otros procesos industriales que involucran cianuración. Este reactivo se comercializa en envases PET de 1 m<sup>3</sup> con concentraciones superiores al 70 % en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Su eficiencia se optimiza en soluciones con pH superior a 10, aunque este parámetro no requiere ajustes estrictos, dado que el peróxido de hidrógeno presenta una ligera acidez intrínseca.

Seguidamente se muestran las ecuaciones químicas que originan estas sustancias.



Los complejos metálicos formados por cianuro con cobre (Cu) y zinc (Zn) también pueden ser sometidos a este tratamiento, resultando en la precipitación de sus respectivos hidróxidos en rangos de pH cercanos a 9.



Para la eliminación de tiocianato, es necesario recurrir a agentes oxidantes más enérgicos, ya que esta especie es resistente a la degradación por medios convencionales. Esta propiedad puede ser ventajosa, pues evita un consumo excesivo del reactivo utilizado. La oxidación se realiza en tanques abiertos, y aunque la

velocidad de reacción es independiente de la agitación, esta sigue siendo recomendable para garantizar una distribución homogénea del oxidante y prevenir la acumulación de precipitados que podrían afectar la eficiencia del proceso.

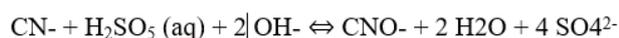
Estequiométricamente, la eliminación de 1 g de  $\text{CN}^-$  requiere aproximadamente 1.31 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No obstante, en condiciones reales de operación, el consumo varía entre 2 y 8 g de peróxido por gramo de cianuro degradado.

### **Tratamiento con “Acido de Caro”**

El uso del denominado "ácido de Caro" surgió como una alternativa frente a los métodos tradicionales de oxidación del cianuro, cobrando relevancia industrial a finales de la década de 1990. En la actualidad, se usa en diversas plantas de tratamiento, generalmente en los Estados Unidos.

Este ácido corresponde a una solución de peroxo-monosulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ), que se genera al mezclar ácido sulfúrico altamente concentrado (mínimo 95 %) con peróxido de hidrógeno (50-60 %). Su producción se lleva a cabo en sitio mediante generadores específicos, en conformidad con las directrices de la patente Solvay/Peróxidos. Para oxidar el compuesto cianurado los reactivos deben ser agregados rápidamente en los reactores.

Dado que la reacción de este ácido con el cianuro es altamente exotérmica, la temperatura de la solución resultante puede alcanzar entre 110 y 120 °C. A pesar de su naturaleza ácida, la presencia de una sustancia alcalina como la soda caustica ( $\text{NaOH}$ ) o hidróxido de calcio [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] es imprescindible para estabilizar el pH en el intervalo óptimo de 9 a 9.5.



Comparado con otros agentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno, el ácido de Caro presenta una reactividad significativamente superior, lo que le permite actuar sin necesidad de catalizadores. Su acción es efectiva tanto en medios acuosos claros como en lodos y suspensiones. Su mecanismo de acción convierte el cianuro en

cianato, el cual se hidroliza espontáneamente a carbonato y amonio, minimizando la producción de subproductos nocivos.

### **Tratamiento con tecnología UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Para el tratamiento de las aguas superficiales o subterráneas, se han realizado innumerables estudios, uno de estos es, el uso de radiación ultravioleta con agua oxigenada, esta combinación remueve sustancias orgánicas presentes y sustancias cianuradas.

Se recomienda emplear una radiación de 254 nm, ya que esta longitud de onda es capaz de inducir la fragmentación molecular necesaria para generar radicales hidroxilos altamente reactivos ( $\bullet\text{OH}$ ) mediante la siguiente reacción:



Estos radicales presentan un elevado potencial de oxidación ( $E_0 = 2.8 \text{ V}$ ), lo que les confiere una gran capacidad reactiva en la degradación de cianuros, incluyendo especies metálicas complejas como las de hierro.  $\text{CN}^- + 2\text{OH} \Leftrightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O}$

Con este método se puede lograr oxidar aproximadamente el total de sustancias cianuradas

Aunque esta tecnología está aún en fase experimental y no ha sido implementada a gran escala, sus ventajas incluyen una alta eficiencia oxidativa y la ausencia de residuos tóxicos. Sin embargo, presenta ciertas limitaciones, como la necesidad de fotoactivadores y la restricción a soluciones transparentes, ya que la presencia de partículas en suspensión puede atenuar la intensidad de la radiación y disminuir la efectividad del proceso. Otro factor a considerar es la penetración limitada de la luz UV en el agua, lo que exige que la capa de líquido a tratar sea de pocos centímetros de espesor para garantizar una irradiación homogénea.

### **Tratamiento con O<sub>3</sub>**

El ozono (O<sub>3</sub>) es un agente oxidante de alta reactividad, reconocido como una alternativa avanzada en la degradación y eliminación de compuestos cianurados y sus respectivas sales. Su empleo presenta múltiples ventajas, dado que permite una

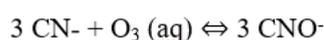
descomposición completa de cianuros, cianatos y tiocianatos, estos últimos caracterizados por su estabilidad química. Entre sus beneficios adicionales, destaca su bajo requerimiento de mantenimiento, la eliminación de la necesidad de transporte, la ausencia de generación de residuos tóxicos y la prescindencia del manejo de reactivos químicos, mitigando así el riesgo de vertidos accidentales al entorno.

El ozono (O<sub>3</sub>) se obtiene a partir de oxígeno atmosférico o aire seco mediante generadores específicos que inducen su conversión a través de una descarga eléctrica controlada. Su existencia en la naturaleza se remonta a la formación del universo, siendo identificado en 1785 por Van Marum y posteriormente nombrado en 1840 por Schönbein. Su primera aplicación documentada en procesos de descontaminación y desinfección tuvo lugar en 1906 en los sistemas hídricos del río Sena y en Niza, Francia.

Para su implementación como reactivo oxidante, se emplea una mezcla gaseosa compuesta por ozono y oxígeno en una concentración del 3 % en volumen, generando condiciones altamente oxidantes en medios acuosos. Sin embargo, para optimizar la eficiencia de la reacción, es fundamental su incorporación en fase dispersa, asegurando su contacto efectivo con los compuestos cianurados. En sus inicios, la viabilidad económica del proceso fue un obstáculo; no obstante, los avances tecnológicos han reducido significativamente los costos, promoviendo su adopción. A pesar de ello, la ausencia de estudios cinéticos detallados sobre los mecanismos de reacción ha limitado su aplicación industrial a gran escala.

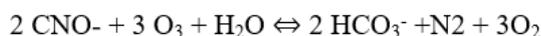
La transferencia de masa del ozono a la fase líquida es un parámetro crítico, ya que su solubilidad en agua es limitada. Por esta razón, es necesario optimizar variables operacionales como el pH del sistema, la velocidad de agitación, la temperatura y los coeficientes de transferencia de masa en condiciones de flujo descendente.

La ozonización de cianuros es un proceso rápido en el que 1 mol de cianuro consume 1 mol de oxígeno, generando cianato como producto intermedio.



La primera etapa de este proceso, denominada "ozonización simple", implica la liberación de oxígeno molecular, promoviendo la degradación del cianuro. En una segunda fase, la oxidación catalítica incrementa la eficiencia del proceso debido a la acción de un catalizador específico. Posteriormente, el cianato resultante es oxidado lentamente en presencia del ozono remanente en la solución, estos remanentes, después de un análisis fisicoquímico todavía se encontrarán algunas trazas en las aguas.

La siguiente reacción muestra lo indicado en el párrafo anterior

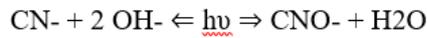


Desde un punto de vista estequiométrico, la descomposición completa de 1 g de cianuro requiere aproximadamente 1.85 g de ozono. No obstante, datos experimentales han evidenciado que el consumo real de O<sub>3</sub> varía en un rango de 3 a 6 g por cada gramo de CN<sup>-</sup> degradado (Nava et al., 1993). Es fundamental controlar la formación de iones hidronio, ya que estos pueden catalizar la descomposición del ozono, reduciendo su eficiencia. Por ello, se recomienda mantener el pH del sistema por debajo de 11.

La eficiencia del proceso depende en gran medida de la transferencia gaseosa del ozono a la solución acuosa. Los generadores comerciales suelen proporcionar una concentración máxima del 7 %, por lo que optimizar la transferencia de masa del O<sub>3</sub> es clave para mejorar la cinética de reacción.

En la actualidad, la tendencia en el tratamiento con ozono no se limita a su uso aislado, sino que se combina con procesos como la fotólisis asistida y la catálisis heterogénea, lo que permite acelerar la velocidad de reacción y optimizar el consumo del reactivo. Ensayos de laboratorio han demostrado que la combinación de ozonización con fotólisis o catalizadores permite alcanzar concentraciones residuales de cianuro inferiores a 0.1 mg/L en soluciones con concentraciones iniciales de entre 1 y 100,000 mg/L. Se ha observado que incrementos en la intensidad de radiación, temperatura del sistema y concentración de ozono favorecen una mayor velocidad de

reacción. En este contexto, los radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ) juegan un papel clave en la oxidación de cianuros hasta cianatos.



El radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) se caracteriza por su elevada reactividad y afinidad electrónica, lo que le permite participar en la oxidación de tiocianatos y especies metálicas asociadas a los complejos cianurados. Cuando el  $\text{O}_3$  reacciona con los cianatos generados en la oxidación primaria, se obtienen productos finales como iones bicarbonato y nitrógeno molecular. La ozonización fotolítica de los cianuros y sus derivados requiere una relación molar de 1:1 entre  $\text{O}_3$  y  $\text{CN}^-$ , pero cuando se forman iones nitrito y nitrato, esta relación aumenta hasta 5:1.

### **Factores que afectan la eficiencia del proceso**

**Velocidad de adición de ozono:** Se han realizado estudios para evaluar la influencia de la concentración inicial de cianuro y la tasa de dosificación del gas ozono en la eficiencia del proceso de remoción. Los estudios determinan que la cantidad recomendada  $\text{O}_3$  en el gas burbujeado debe ser del 3 % en volumen. Asimismo, si la cantidad de agregado en base al flujo del  $\text{O}_3$  se mantiene constante, su cantidad inicial influirá directamente en la velocidad de oxidación del cianuro. El tiempo de exposición también es un parámetro crítico para lograr una conversión completa. (Carrillo, 2000).

**Efecto del pH:** Para eliminar casi en su totalidad las sustancias cianuradas, las condiciones de trabajo deben ser básicas, es decir los valores del potencia de hidrógeno deben fluctura entre 9:0 a 11.7, en estos casos nuestra velocidad para oxidarlo se debe mantener constante, si el medio se convierte en ácido esta velocidad va a disminuir considerablemente, los valores de Ph cercanos a 2.0 no son recomendables para iniciar la oxidación del cianuro Esto indica que el ácido cianhídrico generado por la hidrólisis del cianuro en medios ácidos no es susceptible a la oxidación con  $\text{O}_3$  (Carrillo, 2000).

**Efecto de la temperatura:** Se ha demostrado que si incrementamos la temperatura de oxidación vamos a mejorar la velocidad de la reacción, pero eso también puede reducir el tiempo de solubilización del ozono en el agua lo que minimiza su impacto global.

Además, la máxima concentración de O<sub>3</sub> en solución está limitada por la capacidad del generador utilizado.

**Presencia de cobre:** La presencia de iones cúpricos en solución puede modificar significativamente la reactividad de las sustancias cianuradas. Existen reportes de estudios que indican que el Cu acelera el proceso de oxidación de las sustancias cianuradas, esto hace que disminuya la necesidad de emplear ozono y reduciendo el tiempo necesario para la reacción. El Cu se adiciona en forma de sulfato cúprico (CuSO<sub>4</sub>), y concentraciones inferiores a 80 mg Cu/L presentan un efecto mínimo sobre la cinética de oxidación del cianuro (Lara, 1999). Este aspecto es fundamental en la optimización del proceso, ya que permite evaluar la concentración óptima de cobre a emplear para maximizar la eficiencia de la ozonización.

## CAPITULO III

### MÉTODOS PARA DETERMINAR EL CONTENIDO DEL CIANURO

“Existen innumerables normativas de nivel internacional para medir la concentración del cianuro en cualquier sustancia”. A continuación presentamos los métodos más empleados para este propósito (Carranza y Zambrano, 2014):

#### 3.1. Destilación alcalina con Hidróxido de Sodio

Este procedimiento se fundamenta en la volatilización de las especies cianuradas presentes en la muestra, seguida de su posterior captura mediante una solución alcalina de hidróxido de sodio (NaOH). Se trata de una técnica ampliamente utilizada debido a su eficacia en la transferencia de todas las formas de cianuro a la fase gaseosa, permitiendo su recolección y análisis posterior.

##### Método espectrofotométrico

Es crucial cuantificar la concentración de especies cianuradas en diversos tipos de matrices acuosas, incluyendo efluentes industriales, agua potable y cuerpos de agua naturales. Este método posibilita la determinación tanto de cianuros en forma de sales inorgánicas solubles como de complejos cianurados más estables, tales como los cianuros metálicos coordinados.

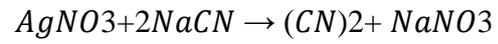
##### Método potenciométrico

Se emplean electrodos de membrana selectiva para la detección de iones cianuro, los cuales permiten una cuantificación potenciométrica dentro de medios alcalinos específicos del tratamiento primario de aguas residuales. Esta técnica requiere el uso de un electrodo de referencia y un potenciómetro calibrado para registrar las variaciones en el potencial eléctrico, expresadas en milivoltios, o mediante el empleo de dispositivos diseñados para la medición directa de la actividad iónica.

##### Método volumétrico

Este análisis volumétrico consiste en la valoración del anión cianuro ( $\text{CN}^-$ ) presente en la muestra utilizando una disolución estándar de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ). En esta reacción, el yoduro de potasio (KI) actúa como indicador, formando un complejo soluble de dicianoargentato ( $(\text{CN})_2^-$ ). A medida que se adiciona  $\text{Ag}^+$  en

exceso, este es detectado por el yoduro, que presenta una alta afinidad por los iones de plata, provocando un cambio perceptible en la coloración de la solución, lo que indica el punto final de la titulación.



## CAPITULO IV

### OTROS ESTUDIOS REALIZADOS

En los siguientes antecedentes, mostramos las formas como, estudios avanzados de oxidación han surtido efecto precisamente en la oxidación del cianuro con ozono, a estas investigaciones se les llama “procesos avanzados de oxidación” (PAOs)

#### **3.1. Antecedentes**

Según los investigadores (Vargas y Cuesta, 2009), realizaron su trabajo de investigación, en la que plantearon como objetivo, realizar un análisis para evaluar cómo influyen algunas variables del proceso empleando un proceso foto catalítico, para evaluar la eficiencia de la remoción de compuestos cianurados presentes en aguas que fueron acondicionadas a nivel de laboratorio, para ello, emplearon luz ultravioleta UV y también dióxido de titanio  $TiO_2$ , este reactivo fue empleado como catalizador. Con la finalidad de lograr sus objetivos los investigadores, diseñaron un reactor fotocatalítico cuyo material fue acero inoxidable, realizando un diseño factorial  $3^3$ , se consideró como variables a tomar en cuenta, la concentración inicial de cianuro, la concentración del catalizador y el tiempo de reacción, que permita determinar si influye o no en la remoción o eliminación de cianuro. Se determinó que, a mayor tiempo de reacción y mayor presencia del catalizador, favorecieron enormemente, la degradación del cianuro. Como resultado se determinó que existe una cinética de oxidación de primer orden entre la concentración del cianuro y el tiempo de reacción; el resultado fue similar a otras investigaciones.

Felix, et al. (2011), desarrollaron su trabajo de investigación, en la que emplearon un equipo químico que funciona mediante la electricidad, el cual posee tres niveles que están separados mediante membrana hecha de polímero. Se realizaron los experimentos en distintas condiciones y distintos medios electrolíticos, tales como, (NaOH, NaCl,  $Na_2SO_4$  y  $NaNO_3$ ), con distintos potenciales empleados de (3.0, 4.0, 5.0 y 6.0 V) y flujos volumétricos de 130, 240, 480, 1058 y 1610 ml / min con recirculación. Encontrándose que la mejor condición para degradar el cianuro y sus derivados fueron: electrolitos que contenían cloruro de sodio NaCl con concentración de 0.1 M, y un potencial de celda de 5.0 voltios, el flujo volumétrico fue 480 mL / min.

Estas condiciones permitieron lograr una degradación de cianuro casi perfecta, alcanzando casi un 100%.

Por otro lado, Barbosa y Castro (2012) desarrollaron una investigación titulada "Comparación catalítica entre los sistemas  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en la degradación de cianuro en función del agente oxidante". En este estudio, se evaluaron diversos fotocatalizadores con el propósito de reducir la energía de banda prohibida y mejorar la eficiencia del proceso respecto al  $\text{TiO}_2$  convencional. Se observó que la adición de agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y ozono ( $\text{O}_3$ ) favoreció la generación de radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ), los cuales desempeñan un papel clave en la degradación del cianuro. La radiación solar se utilizó como fuente de excitación en los ensayos experimentales, en los cuales se trabajó con concentraciones de cianuro de 100 mg/L empleando  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 y  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en un fotoreactor CPC con una capacidad de 4 litros de solución. Los resultados demostraron que el pH, el tipo de catalizador y el agente oxidante influyen significativamente en la eficiencia del proceso. En presencia de  $\text{O}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se logró una mayor conversión de cianuro libre a cianato debido a la formación de radicales hidroxilos, alcanzándose eficiencias de remoción del 64% al 72% con  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y entre un 67% y un 71% con  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25.

Luque, Moreno y Dolores (2016), presentaron su investigación "Biodegradation of cyanide wastes from mining and jewellery industries". Los autores indican que el cianuro, es uno de los compuestos químicos más tóxicos, y se usa ampliamente en la industria minera y de joyería para la extracción de oro y recuperación de minerales o residuos de electrodeposición. La toxicidad del cianuro ocurre porque este compuesto se une fuertemente a los metales, inactivando las metaloenzimas como el citocromo c oxidasa. A pesar de la toxicidad del cianuro, microorganismos cianotróficos como la bacteria alcalina *Pseudomonas pseudoalcaligenes* CECT5344 pueden usar cianuro y sus derivados como fuente de nitrógeno para el crecimiento, lo que hace posible la biodegradación de desechos industriales cianurados. Las técnicas genómicas, transcriptómicas y proteómicas aplicadas a la biodegradación de cianuro ('cianómica') brindan una visión holística que aumenta los conocimientos globales sobre los antecedentes genéticos de microorganismos cianotróficos que podrían utilizarse para

la biodegradación de desechos industriales cianurados y otras aplicaciones biotecnológicas.

Morillo et al. (2019) realizaron una investigación, estos autores señalan que el cianuro es un agente ampliamente utilizado en el sector minero a nivel mundial debido a su alta eficiencia en la extracción del oro. No obstante, su empleo genera efluentes y relaves con concentraciones significativas de este compuesto, lo que requiere una estrategia efectiva para su eliminación completa. Para evaluar la degradación del cianuro, se implementaron diferentes sistemas de oxidación avanzada, utilizando distintas mezclas de ozono ( $O_3$ ), agua oxigenada ( $H_2O_2$ ) y carbón activado (CA), específicamente  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/CA$  y  $O_3/H_2O_2/CA$ . Se prepararon soluciones sintéticas con una concentración inicial de cianuro de  $[CN^-]_0 = 15.37$  mM. La generación del ozono se realizó mediante un dispositivo especializado que empleó oxígeno seco como precursor, logrando una producción de 2.51 g  $O_3/h$ , con una concentración en fase gaseosa de  $[O_3] = 6.9 \times 10^{-2}$  g/L. Para determinar la eficiencia del proceso, se analizó la concentración residual de cianuro al finalizar el tratamiento, además del consumo de ozono en cada sistema evaluado. Se observó que la mayor eficiencia en la degradación del cianuro se alcanzó bajo condiciones alcalinas, particularmente a un pH de 11. El uso de  $H_2O_2$  incrementó la eliminación del contaminante cuando se empleó en una proporción de 10 mg  $H_2O_2/mg$   $O_3$ . Por otro lado, se concluyó que la incorporación de CA no representó una mejora significativa en la remoción del cianuro en comparación con el uso exclusivo de ozono en medios cianurados. La mayor eficiencia se logró con el sistema  $O_3/H_2O_2$ , seguido por la combinación  $O_3/H_2O_2/CA$ . Finalmente, el tiempo de tratamiento óptimo determinado fue de 3 minutos.

## **CAPITULO V**

### **TOXICIDAD DEL CIANURO**

Según Ramirez (2010), afirma que, la toxicidad del cianuro se manifiesta principalmente en el Sistema Nervioso Central (SNC), pero también ataca al riñón y la tiroides. En los animales está demostrado que puede producir efectos teratógenos, es decir deformaciones en fetos, como, exencefalia, encefalocele y otras anormalidades.

El cuadro clínico muestra serios deterioros mentales, atrofia del nervio óptico causante de trastornos visuales, dermatitis manifestada como piel de color rojo cereza, debido al aumento de la hemoglobina en la sangre venosa.

Las exposiciones al cianuro ocurren por la diversidad de ocupaciones del hombre que van desde la metalurgia hasta la industria de plásticos. La población en general puede contaminarse por la inhalación de aire contaminado, ingestión de agua contaminada y alto consumo de alimentos que contienen esta sustancia, como la yuca o almendras amargas entre otros.

En las personas contaminadas se puede apreciar algunos síntomas como, , confusión, hipoxia cefalea, agitación, convulsiones, tendencia al sueño o coma. En el caso de ser ingerido, se presentan ciertos trastornos gastrointestinales, dolores abdominales, náuseas y vómitos. Su inhalación muestra síntomas rápidos como, aumento de la frecuencia respiratoria, disminuye la presión, así como los latidos del corazón. El cianuro de hidrógeno o de potasio y sus compuestos son los más letales ya que causan de inmediato inconciencia y paros respiratorios según la dosis ingerida.

Si las personas inhalan sus vapores, este se absorbe instantáneamente y se distribuyen a todo el organismo mediante la sangre causando los síntomas ya mencionados.

Para que el cianuro absorbido o ingerido sea eliminado, este debe oxidarse a tiocianato, el cual puede eliminarse mediante las vías urinarias, aunque en pequeñas cantidades, también puede eliminarse por las vías respiratorias y digestivas.

## 5.1. Límites máximos permitidos

Los niveles de cianuro establecidos en aguas para regadío de vegetales o de bebidas de animales es de 0.1 mg/L, esto según la Ley General de Aguas, este tipo de aguas pertenecen a la Clase III (Estándares de calidad ambiental de agua, s/f).

El Decreto Supremo N° 004-2017 emitido por el Ministerio del Ambiente estableció los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para el agua, incorporando disposiciones complementarias específicas. En el caso de cuerpos de agua superficiales destinados a la producción de agua potable, se fijó un umbral máximo de 0.07 mg/L de cianuro total. Para ambientes acuáticos de recreación, los valores límite establecidos corresponden a 0.022 mg/L para cianuro libre y 0.08 mg/L para cianuro débilmente adsorbido (WAD). En el contexto de actividades relacionadas con la acuicultura, extracción y otros usos marino-costeros y continentales, se estableció un límite de 0.004 mg/L de cianuro WAD. En cuanto a los cuerpos de agua empleados para el riego agrícola y el abastecimiento de animales, se estipuló un umbral máximo de 0.1 mg/L de cianuro WAD. Finalmente, para ecosistemas acuáticos naturales como lagunas, lagos y ríos, con el objetivo de preservar la biodiversidad, el límite permisible de cianuro libre se fijó en 0.0052 mg/L (El Peruano, 06/06/2017).

## CONCLUSIONES

**PRIMERA:** En relación con los diversos tratamientos empleados para la degradación del cianuro, se encontró que actualmente existen los tratamientos denominados, Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), dentro de los cuales tenemos la, degradación con ozono, el cual es un proceso muy rápido, además este tratamiento evita el transporte o empleo de otros reactivos químicos, el mantenimiento es ínfimo en cuanto a costos y tampoco forma residuales tóxicos, siendo amigable con nuestro medio ambiente.

**SEGUNDA:** Dentro de los métodos empleados para determinar el contenido del cianuro, consideramos como más factible, el método espectrofotométrico, ya que permite reducir la presencia de sustancias cianuradas en los diversos tipos de aguas presentes en nuestra naturaleza.

**TERCERA:** Las cantidades máximas permitidas según las normas para el agua y de acuerdo a nuestra revisión bibliográfica debería ser, 0.1 mg/L. para agua empleada en el cultivo de los alimentos de origen vegetal, que serán consumidas de manera cruda así como también para bebidas de animales, mientras que, en las aguas con corriente superficial empleadas para su potabilización en el consumo humano, la cantidad máxima permitida es de 0.07 mg/L, las aguas destinadas a la recreación como piscinas por ejemplo deben tener una cantidad máxima permitida de 0.0004 mg/L de cianuro.

**CUARTA:** Está demostrado que el cianuro y sus compuestos son altamente letales para los seres vivos como el hombre y animales, por lo que todo residuo debe ser tratado antes de ser arrojados al medio ambiente o a las corrientes de aguas superficiales o subterráneas; así mismos, los trabajadores cuyas actividades muestran exposiciones a esta sustancia, deberían tener un sensor que automáticamente la identifique, este método se aplica en algunas industrias de procesamiento de minerales.

## RECOMENDACIONES.

- Implementar los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), específicamente la degradación con ozono, como tratamiento principal para la eliminación de cianuro en aguas residuales industriales. Este método debe priorizarse debido a su eficiencia, bajo costo de mantenimiento, ausencia de residuos tóxicos y su compatibilidad con el medio ambiente. Además, se sugiere promover la investigación y desarrollo de tecnologías similares para optimizar aún más este proceso.
- Adoptar el método espectrofotométrico como estándar para la determinación de cianuro en aguas, tanto en laboratorios como en procesos industriales. Este método debe ser validado y difundido entre las entidades responsables del monitoreo de la calidad del agua, asegurando su correcta implementación y capacitación del personal técnico para garantizar resultados precisos y confiables.
- Establecer y hacer cumplir normativas estrictas que regulen los límites máximos permitidos de cianuro en diferentes tipos de aguas, basándose en los valores propuestos (0.1 mg/L para aguas de riego, 0.07 mg/L para aguas de consumo humano y 0.0004 mg/L para aguas recreativas). Estas normativas deben ser monitoreadas y auditadas regularmente por autoridades ambientales, con sanciones claras para quienes incumplan los límites establecidos.
- Implementar sistemas de detección automática de cianuro en áreas de trabajo donde exista exposición a esta sustancia, especialmente en industrias como la minería y el procesamiento de minerales. Además, se recomienda capacitar a los trabajadores sobre los riesgos del cianuro y proporcionar equipos de protección personal (EPP) adecuados. Paralelamente, se debe garantizar que todos los residuos que contengan cianuro sean tratados adecuadamente antes de su disposición final, evitando su liberación al medio ambiente.

## REFERENCIAS CITADAS

- Barbosa, A., y Castro, I. (2012). Estudio catalítico comparativo de los sistemas  $TiO_2$  y  $Nb_2O_5 \cdot 3H_2O$  en la degradación de cianuro en función del tipo de oxidante. *Ingeniería y Ciencia*, 8 (16), pp. 257–280.
- Carranza, J., y Zambrano, F. (2014). Influencia de la dosificación de cloro y peróxido de hidrógeno sobre el contenido final de cianuro total en el tratamiento de aguas en Minera Yanacocha S.R.L. (Tesis de título profesional). Universidad Nacional de Trujillo, Facultad de Ingeniería.
- Carrillo, P. 2000. Estudio cinético de la oxidación de cianuro y tiocianato con ozono. Unidad Saltillo. Saltillo Coahuila, México. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, pp 200.
- Delgado, J. (2009). Estudio del proceso de neutralización del cianuro presente en los residuos del proceso de lixiviación de minerales auríferos (Tesis). Bogotá: Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías.
- El Peruano. (06/06/2017). Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y establecen Disposiciones Complementarias. Decreto Supremo, N° 004-2017-MINAM. Recuperado de: <https://busquedas.elperuano.pe/normaslegales/aprueban-estandares-de-calidad-ambiental-eca-para-agua-y-e-decreto-supremo-n-004-2017-minam-1529835-2/>
- Estándares de calidad ambiental de agua (s/f). Grupo N°3: Riego de vegetales y bebida de animales. Recuperado de: [http://www.digesa.minsa.gob.pe/DEPA/informes\\_tecnicos/GRUPO%20DE%20USO%203.pdf](http://www.digesa.minsa.gob.pe/DEPA/informes_tecnicos/GRUPO%20DE%20USO%203.pdf)

- Fajardo, J. y Burbano, D. (2010). Estudio de métodos químicos de remoción de cianuro presente en residuos de cianuración provenientes del proceso de extracción de oro. Manizales, Colombia, Universidad de Caldas, Departamento de Química.
- Felix, R., Wai, S., Violante, V., Zizumbo, A., Perez, S. (2011). Cyanide Degradation by Direct and Indirect Electrochemical Oxidation in Electro-active Support Electrolyte Aqueous Solutions. J. Mex. Chem. Soc., 55(1), 51-56.
- Fernández, B. (2017). Desarrollo de un Nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina. (Tesis doctoral). Universidad de Oviedo.
- Guerrero, J. 2006. Cianuro: Toxicidad y Destrucción Biológica, Perú, Revista, El Ingeniero de Minas, 10 (35), p.23-25.
- Glanpracha, N., Annachhatre, A. (2016). Anaerobic co-digestion of cyanide containing cassava pulp with pig manure. Bioresour Technol 214, pp.12–121.
- Instituto Internacional Para el Manejo de Cianuro. (2016). Definiciones y Siglas. Recuperado de: [https://www.cyanidecode.org/sites/default/files/sppdf/02\\_SP\\_Definitions\\_Acronyms.pdf](https://www.cyanidecode.org/sites/default/files/sppdf/02_SP_Definitions_Acronyms.pdf)
- Javaheri, S., Aminzadeh, S., Zamani, M., Motallebi, M. (2017). Significant increase in cyanide degradation by *Bacillus* sp. M01 PTCC 1908 with response surface methodology optimization. *AMB Express*, 7:200.
- Kebeish, R., Aboelmy, M., El-Naggat, A., El-Ayouty, Y., Peterhansel, C. (2015) Simultaneous overexpression of cyanidase and formate dehydrogenase in *Arabidopsis thaliana* chloroplasts enhanced cyanide metabolism and cyanide tolerance. Environ Exp Bot 110, pp.19–26.

- Luque, V., Moreno, C. y Dolores, M. (2016). Biodegradation of cyanide wastes from mining and jewellery industries. *Current Opinion in Biotechnology*, 38:9–13
- Maya, M., Guzman, J., Hinojosa, L. Hernandez, A. (2018). Synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuPc for methylene blue and potassium cyanide degradation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 77, pp. 74–82.
- Mirizadeh, S., Yaghmaei, S., Nejad, ZG (2014) Biodegradation of cyanide by a new isolated strain under alkaline conditions and optimization by response surface methodology (RSM). *J Environ Health Sci Eng* 12 (1):1.
- Morillo, J., Cevallos, N., Sandoval, C., Vargas, P., y Muñoz, F. (2019). Tratamiento combinado con el uso de ozono para la remoción de cianuro de efluentes: una comparación. *Rev.Int. Contam.Ambie.*, 35 (2), pp. 459-467.
- Pedregosa, J. (2016). Degradación bacteriana de cianuro y compuestos nitrogenados tóxicos. (Tesis doctoral). Departamento de Bioquímica y Biología Molecular. Universidad de Córdoba.
- Pinto, M. (2013). Estudio sobre la cinética de reacción del gas ozono (O<sub>3</sub>) con iones de cianato (CNO<sup>-</sup>) en aguas residuales del proceso Macarthur-Forrest. (Tesis de maestría). Universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ingeniería.
- Ramírez, A. (2010). Toxicidad del cianuro. Investigación bibliográfica de sus efectos en animales y en el hombre. *An. Fac.med.*, 72 (1), pp. 54-61.

Vargas, X., Cuesta, D. (2009). Efecto de las variables de oxidación de cianuro con Luz Ultravioleta. Umbral Científico. 15. pp. 75-80

Smith, A. y Mudder, T. 1991. Tratamiento de residuos de cianuración, Londres, Mining Journal Boocks Limited.