



**UNSAM**  
UNIVERSIDAD  
NACIONAL DE  
SAN MARTÍN



# **Impacto ambiental de las actividades industriales y urbanas**

## **Metales y arsénico**

**Dra. Marta I. Litter**  
**CNEA-CONICET-UNSAM**  
**Buenos Aires, Argentina**

# Metales en la Tierra

En suelos



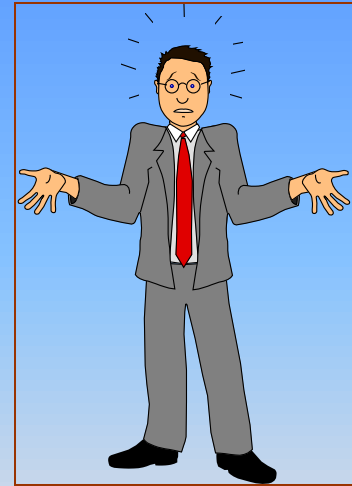
- ❖ Sedimentos
- ❖ Partículas en suspensión

En aguas



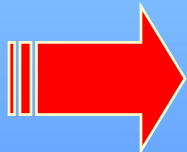
- ❖ Ríos
- ❖ Lagos
- ❖ Océanos
- ❖ Aguas subterráneas

# Actividades del hombre

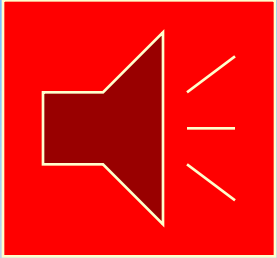


- Hidrometalurgia
- Metalizado de superficies
- Fotografía

- En barras
- En efluentes
  - ❖lavados
  - ❖enjuagues
  - ❖tratamientos superficiales



**¡Miles de millones de toneladas/año introducidas en el medio terrestre!**



• **Efectos nocivos sobre la salud**

• **Contaminantes prioritarios**

**(agencias ambientales: OMS, US EPA)**

- Cromo
- Mercurio
- Plomo
- Cobre
- Níquel
- Cadmio
- Arsénico

toxicidad anual metales  
>> toxicidad residuos  
radiactivos y orgánicos

**Pérdidas económicas muy significativas**



# **Perturbación del equilibrio geológico**

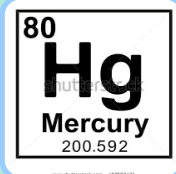
**tiempos de vida infinitos**



# Casos de estudio de nuestro interés



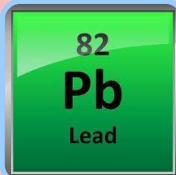
**Cromo**



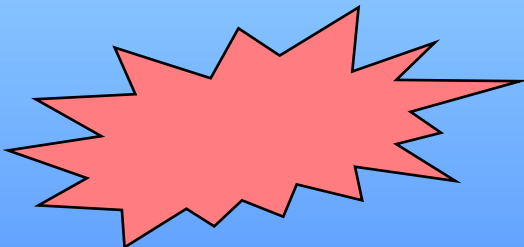
**Mercurio**



**Uranio**

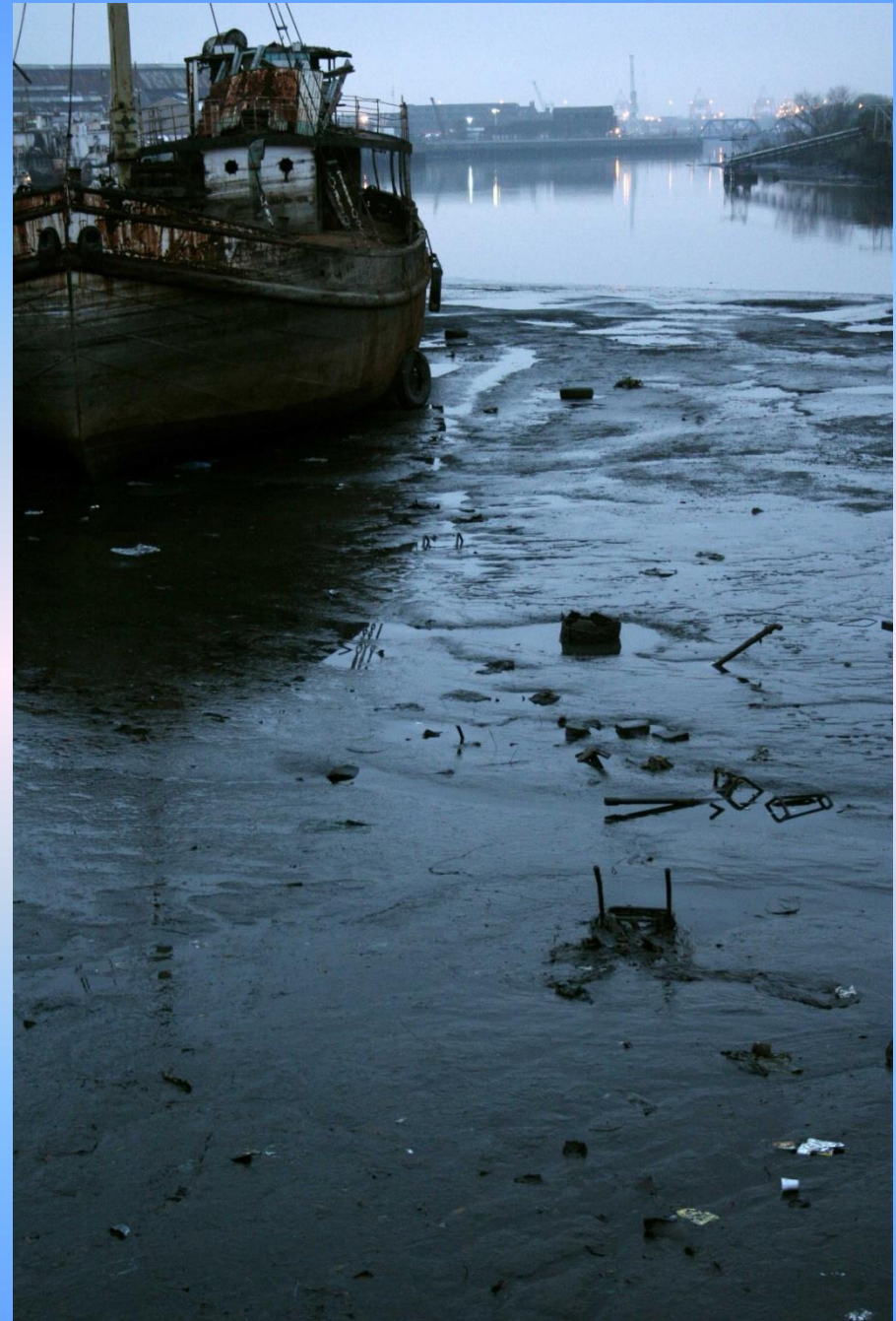


**Plomo**



# Cromo

- Del griego *chrōma*: color
- Riachuelo: periferia de la Ciudad de Buenos Aires





# **Usos del cromo**

- **Galvanoplastía, acabado de metales**
- **Endurecimiento de acero**
- **Manufactura de acero inoxidable**
- **Producción de aleaciones**
- **Procesos electrónicos**
- **Pigmentos y pinturas**
- **Metalurgia**
- **Curtido de cueros**
- **Textiles**
- **Preservación de la madera**
- **Catálisis**

# Usos del cromo: galvanoplastía, acabado de metales



Manufactura del acero inoxidable (11% de cromo, se incorpora como aleación).



Enchapado con cromo: para dar un acabado espejado a un acero. Aporta resistencia a la corrosión.



Partes de autos y camiones como paragolpes.



Cromado de plásticos usados en accesorios de baño.

# Usos del cromo: cuero (Cr(III))



El 90% de los cueros se tiñen usando cromo(III). Se usa hidroxisulfato de cromo (III) ( $\text{Cr(OH)(SO}_4\text{)}$ ).

Sin embargo, el Cr(III) se puede oxidar y el efluente volverse tóxico.

# Usos del cromo



Cromo o sus óxidos: catalizadores, por ejemplo, en la síntesis de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ).



Mineral cromita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ ) se emplea en moldes para la fabricación de ladrillos (en general, para fabricar materiales refractarios).



Preservante de madera: óxido de cromo (VI) ( $\text{CrO}_3$ ).



Dióxido de cromo ( $\text{CrO}_2$ ): se usaba para fabricar las cintas magnéticas empleadas en casetes.

# Usos del cromo



Pigmentos:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (óxido de cromo): pigmento verde para uso en pinturas y esmaltes cerámicos.



Rubí: una variedad de corindón (óxido de aluminio) de composición  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ . El color rojo se debe al cromo. Se usa en láseres.



Vidrio tratado con cromo tiene color verde esmeralda.

# Problemas del cromo(VI)

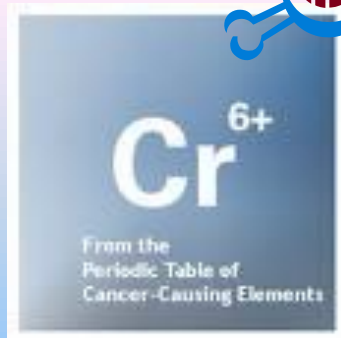


- Tóxico
- Carcinógeno (teratogénico y mutagénico)
- Móvil en agua

## Regulado

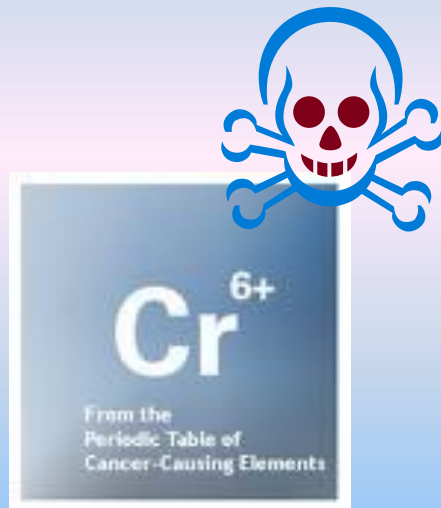
- OMS: 0,05 mg/L (50 µg/L) en agua de bebida humana
- MCL (US EPA): 0,1 mg/L
- Límites en aguas residuales: 5-500 mg/L

# Problemas del cromo(VI)



# Problemas del cromo(VI)

Otra película argentina



GUILLERMO PFENING GERMÁN PALACIOS EMILIA ATTIAS

## CROMO

Está en nuestra naturaleza

UNA SERIE DE  
LUCÍA PUENZO & NICOLÁS PUENZO

FICCIÓN DE CALIDAD  TVP

Tenemos el agrado de invitarlos a la presentación de la serie **Cromo**, junto al elenco y los realizadores de esta producción que se estrenará la semana próxima en la pantalla de la TV Pública.

**JUEVES 1 DE OCTUBRE 15.30HS**  
**ESTUDIO 1 DE LA TV PÚBLICA**

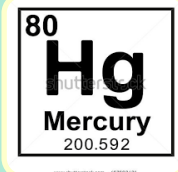
ROGAMOS CONFIRMAR ASISTENCIA:  
4808-2500 (INT. 1472) // [PRENSA@TVPUBLICA.COM.AR](mailto:PRENSA@TVPUBLICA.COM.AR)



# Casos de estudio de nuestro interés



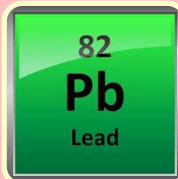
**Cromo**



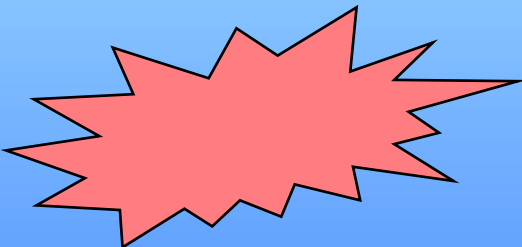
**Mercurio**



**Uranio**



**Plomo**



# Mercurio

- Del griego *hydrargyros*: agua-plata
- Altamente tóxico en sus varios estados



# Usos del mercurio

- Agricultura
- Electrónica
- Metalurgia
- Pinturas
- Farmacia
- Industria del cloro-álcali
- Industrias química y petroquímica

- Catalizadores
- Cosméticos
- Termómetros
- Válvulas
- Baterías
- Materiales dentales

# Usos del mercurio

## CICLO DEL MERCURIO

Principales fuentes de emisión de Hg

Producción de energía térmica.

Hg



Extracción de oro y plata.

Hg

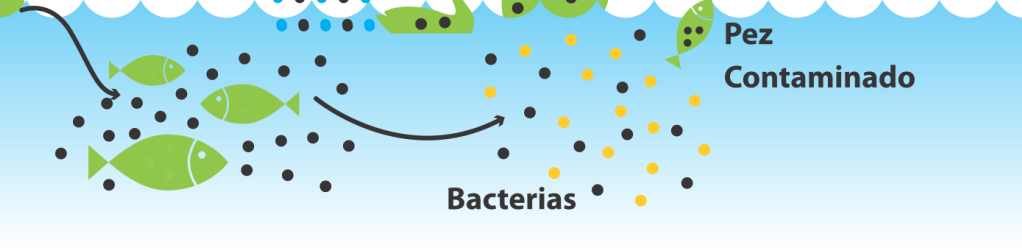
Hg

Aves

Manufactura y uso de las lámparas fluorescentes, termómetros, termostatos.



Hg



Vía de exposición oral

Las bacterias lo convierten en metilmercurio, lo cual lo hace totalmente biodisponible para los seres vivos.

# Mercurio en la historia

Tumbas mayas

Colorante bermellón (cinabrio en polvo)

España islámica (piscinas decorativas)

Calder: fuente de mercurio (Pabellón Español de la Exposición Internacional de París, 1937)

Lentes de Fresnel

# Usos del mercurio: agricultura



# Acetato y cloruro de fenilmercurio

Contaminantes presentes en aguas residuales por ser pesticidas frecuentemente usados

PMA se usó como pesticida en Argentina en las últimas dos décadas

Ahora prohibidos, pero puede haber todavía restos en suelos o aguas

# Usos del mercurio: medicina



Termómetros



Esfigmomanómetros:  
miden presión arterial



# Usos del mercurio: medicina y cosméticos

merbromina (mercurocromo): antiséptico tópico

laxantes

pomadas: dermatitis por pañal

colirios

aerosoles nasales

laxantes

tiomersal (conservador de vacunas)

cinabrio: medicinas tradicionales, especialmente china

amalgamas dentales

cosméticos (rímel)

# Usos del mercurio: instrumental científico

Telescopio de espejo líquido



Telescopios de tránsito

# Usos del mercurio: instrumental científico

Electrodo de calomel

Electrodos de polarografía

Punto triple de mercurio ( $-38.8344\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), estándar de temperatura

# Usos del mercurio: iluminación



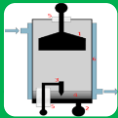
Lámparas de vapor de mercurio



Lámparas fluorescentes



Letreros de neón



Tubos electrónicos (ignitrones, tiratrones, rectificadores de arco de mercurio)



Lámparas de atención médica

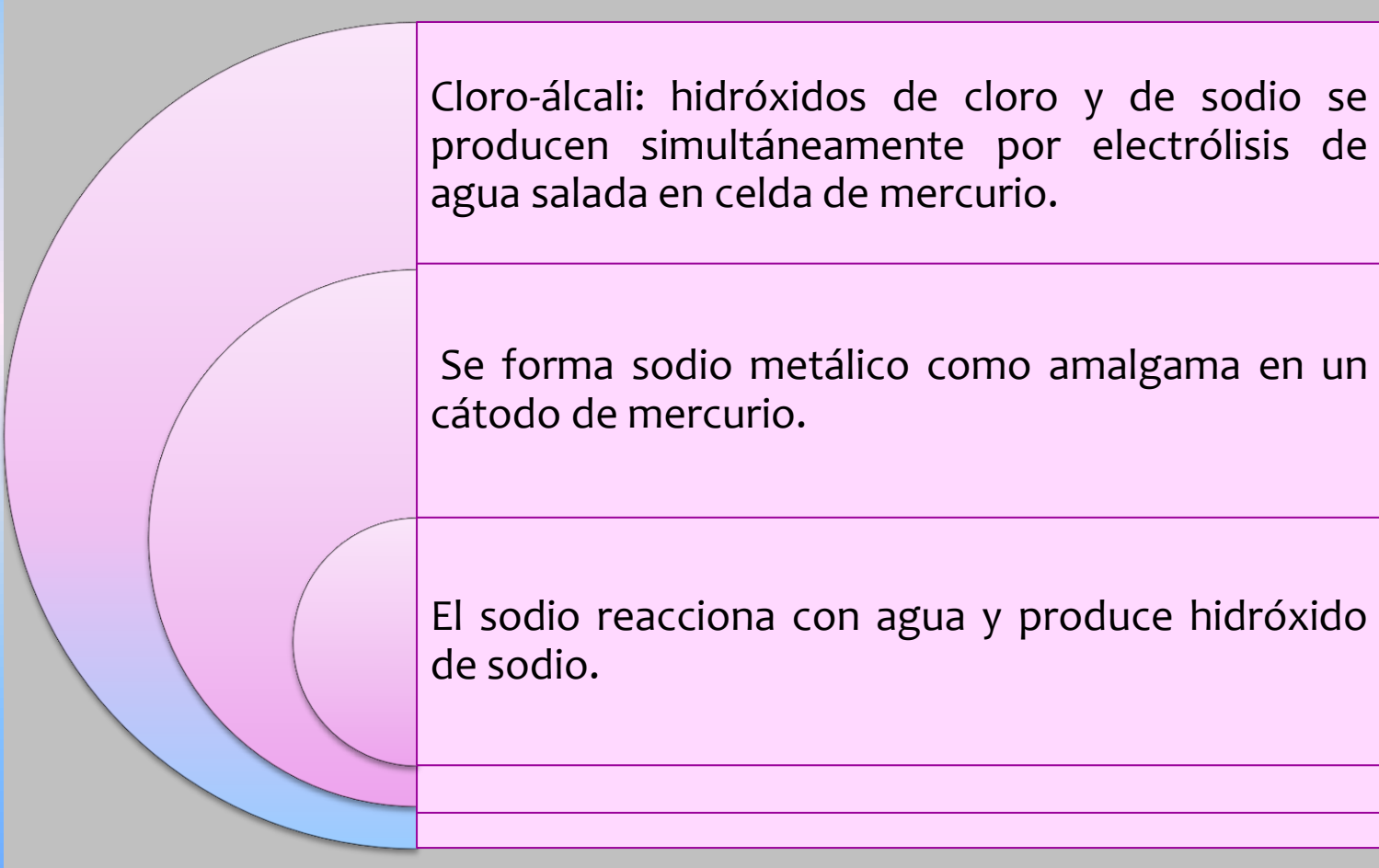


Lámparas de bronceado



Lámparas de desinfección (germicidas)

# Usos del mercurio: producción de cloro y soda cáustica

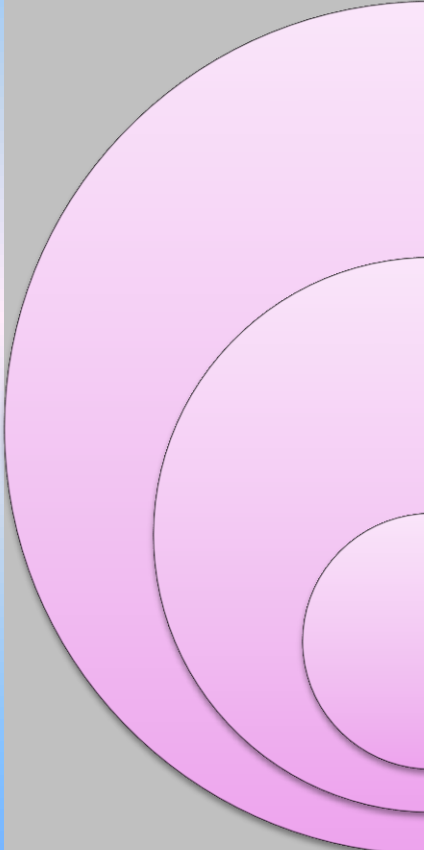


Cloro-álcali: hidróxidos de cloro y de sodio se producen simultáneamente por electrólisis de agua salada en celda de mercurio.

Se forma sodio metálico como amalgama en un cátodo de mercurio.

El sodio reacciona con agua y produce hidróxido de sodio.

# Usos del mercurio: producción de cloro y soda cáustica



El mercurio es muy volátil: ocurre **contaminación** por mercurio.

Se **reemplaza** por otros procesos: células de diafragma y de membrana

Desde 1985, la producción de cloro-álcali utiliza **ósmosis** para producir cloro.

# Toxicidad del mercurio



- **Altamente tóxico**
- **Efectos: colitis y gastritis hemorrágicas, efectos renales**
- **OMS: 0,006 mg/L (6 µg/L) en agua de bebida humana**
- **Contaminante prioritario (US EPA, 0,002 mg/L)**

➤ orgánicos mucho más tóxicos

# Compuestos organomercuriales

(sales metil-, etil-, fenilmercúricas)

➤ Bahía de Minamata: caso de envenenamiento masivo en Japón, atribuido a descargas industriales de compuestos con mercurio transformados a metilmercurio que se introdujo en la cadena alimentaria.



Oficialmente aceptado: 3000 personas afectadas



# Compuestos organomercuriales

(sales metil-, etil-, fenilmercúricas, timerosal)

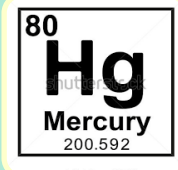
➤ Declinación de la población de pájaros en Suecia: se atribuye al uso de pesticidas de fenil- y metilmercurio como saborizantes de semillas



# Casos de estudio de nuestro interés



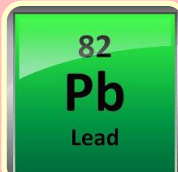
**Cromo**



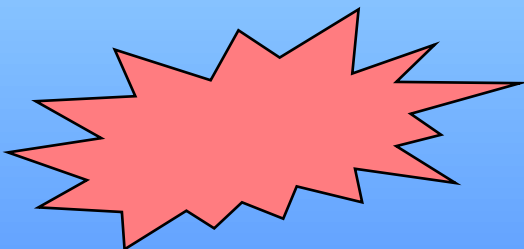
**Mercurio**



**Uranio**



**Plomo**



# Uranio



Por el planeta Urano

Estados de oxidación : +3, +4, +5 y +6

Fuente natural. Elemento natural más pesado.

Mezcla de isótopos de  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  (mayor proporción)

Forma más común en agua: ion uranilo ( $\text{UO}_2^{2+}$ )

# Uranio



Minas de Joachimstahl: pechblenda, mineral negro, pesado y lustroso (*pech* en alemán: brea).

Klaproth extrajo en 1789 un material metálico grisáceo de una muestra de pechblenda de Joachimstahl y lo llamó **uranio**.

# Uranio

De residuos de pechblenda de Joachimstahl Marie y Pierre Curie separaron las primeras muestras de los nuevos elementos radio (Ra-226) y polonio (Po-210).

La radioactividad de los minerales de Erzgebirge le dieron *glamour* a balnearios termales como Carlsbad y Marienbad, que anunciaban que sus aguas eran calentadas naturalmente y también dispersaban radioactividad tonificante.



# Usos del uranio



Combustible de centrales nucleares (3% de la energía generada por el hombre en el mundo)



Catalizadores



Pigmentos



Vidrio y cristales fluorescentes verdes o amarillos y vidrios cerámicos



;;Armas;;

# Usos del uranio



Uranio enriquecido: aumenta  $U^{235}$  de 0.71% a 3-5 %. Uso en centrales nucleares

Uranio empobrecido, producto de desecho del uranio en centrales nucleares, se usa en municiones perforadoras y blindajes de alta resistencia

# Usos del uranio

Estabilizadores para aviones, satélites artificiales y veleros

Largo período de semidesintegración del  $^{238}\text{U}$ : se usa para estimar la edad de la Tierra.

El  $^{238}\text{U}$  se convierte en plutonio en los reactores reproductores y se usa en reactores o en armas nucleares.



# Problemas del uranio



- altamente tóxico
- nefritis
- cáncer de huesos
- riesgo radiológico

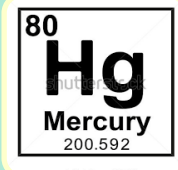
## Regulado

- OMS (2004): cantidad máxima permitida en agua potable 0,015 mg/L (15  $\mu$ g/L)
- USEPA (2003): MCL = 0,030 mg/L (30  $\mu$ g/L)

# Casos de estudio de nuestro interés



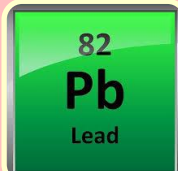
**Cromo**



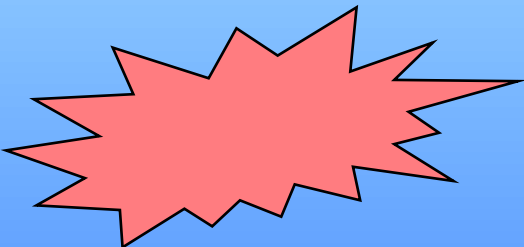
**Mercurio**



**Uranio**



**Plomo**



# Plomo

## EL PLOMO

82	207,19
	2,4
1725	<b>Pb</b>
3224	
11,4	
$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$	
Plomo	



Del latín: *plumbum*



Bajorrelieve de plomo, museo Cluny (París)

# Origen de la contaminación del Pb

## ❖ Antrópica:

- ✓ industrial
- ✓ desagües municipales
- ✓ minería
- ✓ manufactura química
- ✓ insecticidas
- ✓ baterías
- ✓ cañerías de agua
- ✓ aditivo de gasolina (prohibido, quedan residuos peligrosos)

## ❖ Natural: en agua subterránea

# Usos del plomo



Cubierta para cables de teléfono, TV, internet, electricidad



Pigmentos sintéticos



Estabilizadores de calor y luz para plásticos de PVC.



Esmaltes de vidrio y cerámica

# Usos del plomo



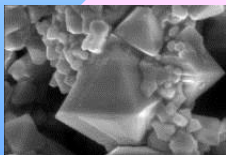
Detonadores para explosivos plásticos



Arseniatos de Pb: insecticidas



Mejorador de propiedades magnéticas de imanes cerámicos.



Mezcla de zirconato de plomo y titanato de plomo (PETE): material piezoeléctrico

# Problemas del Pb

## ¿Causa de la caída

Los romanos:



## del Imperio Romano?

- Se estima que ingerían alrededor de 20 mg of Pb por día.
- Paredes pintadas con “rojo de Pompeya” (sal de Pb).
- Usaban Pb en cañerías de agua, tazas, estatuas, cosméticos, ataúdes y techos.
- **Vino: fuente más significativa.** Tenía mejor gusto si se mezclaba con un jarabe de uva llamado “sapa”, hervido en ollas de Pb, que se disolvía dentro del jarabe.

**HIC!!!**

# Problemas del plomo



- toxicidad extrema
- efectos neurológicos y hematológicos adversos

## Regulado (US EPA)

- OMS: 0,01 mg/L (10  $\mu$ g/L) en agua de bebida humana
- Máximo Nivel Contaminante: 0,015 mg/L (15  $\mu$ g/L)
- Meta de Máximo Nivel Contaminante: **cero**



# Tratamiento de metales

La eliminación y recuperación de estas especies

La necesidad creciente de reusar el agua, o de prevenir la contaminación en la fuente

Es objeto de numerosos estudios de eliminación de contaminantes en plantas de tratamiento

# Métodos convencionales de tratamiento de metales

- no fácilmente biodegradables
- precipitan como hidróxidos
- tratamientos comunes:
  - ✓ electrólisis
  - ✓ oxidación química
  - ✓ quelación
- métodos químicos: severas restricciones o prohibitivos

# Métodos convencionales para la remoción de cromo(VI) de aguas

precipitación como carbonato o hidróxido

quelación y precipitación

intercambio iónico

tecnologías de membranas (ósmosis inversa)

electrodiálisis

reducción química a Cr(III)

# **Métodos convencionales para el tratamiento de mercurio en aguas**

precipitación como sulfuro

intercambio iónico

adsorción

coagulación

reducción

# Métodos convencionales para el tratamiento de uranio en aguas

Filtración por membranas

Intercambio iónico

Adsorbentes: óxidos de hierro, dióxido de titanio

Coagulación con sales de Fe/Al

Ablandamiento con cal

Uso de barreras permeables reactivas: hierro cerovalente o hidroxapatita

Bacterias reductoras

# Métodos convencionales para la remoción de plomo de aguas

Coagulación

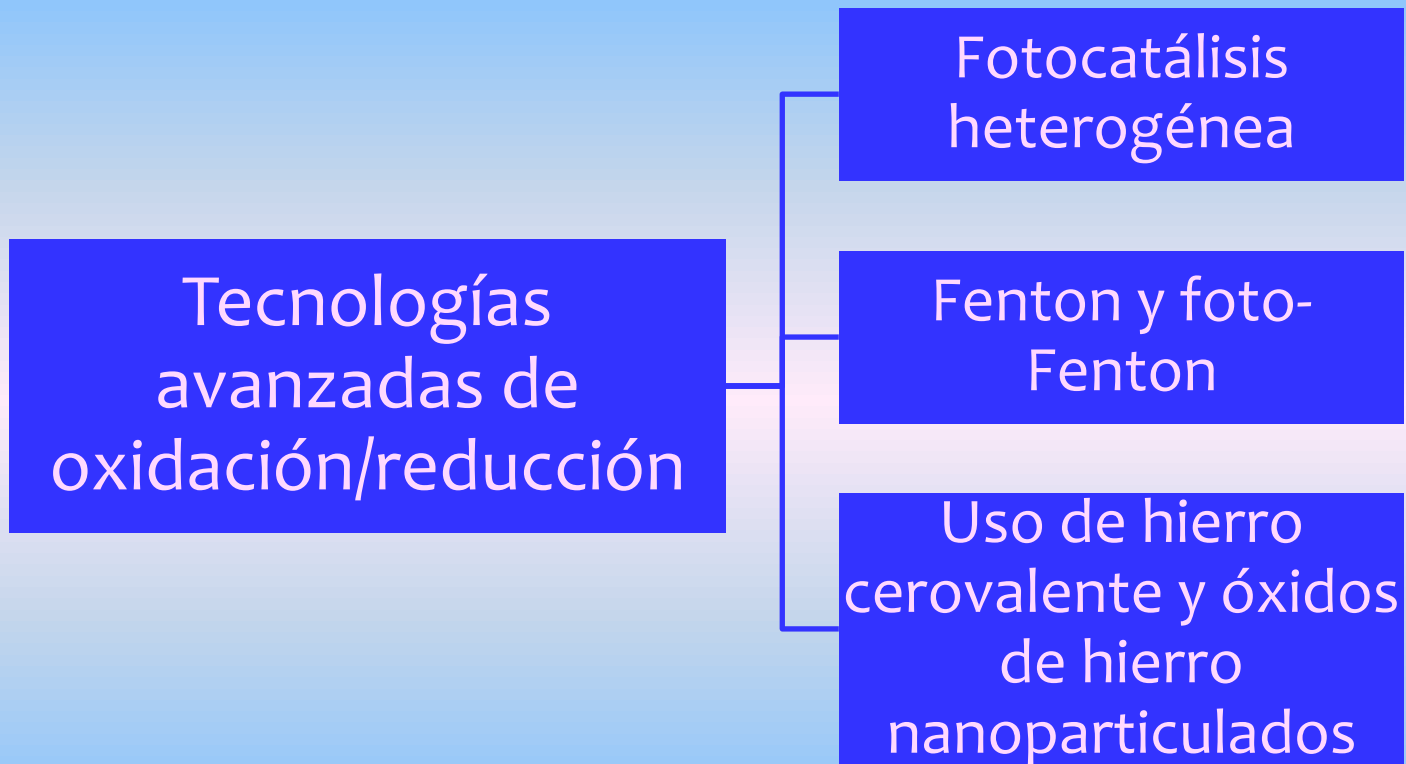
Filtración en arena

Intercambio iónico

Carbón activado

Ósmosis inversa

# Métodos emergentes para remoción de metales del agua



En investigación

# Tecnologías Avanzadas de Oxidación/Reducción (TAOs/TARs)

Involucran especies radicales muy reactivas como:



## Radicales hidroxilo: HO•

✓ Atacan y oxidan virtualmente a todos los compuestos orgánicos a una velocidad muy alta.

Pero: algunos radicales o especies promueven también procesos reductivos.

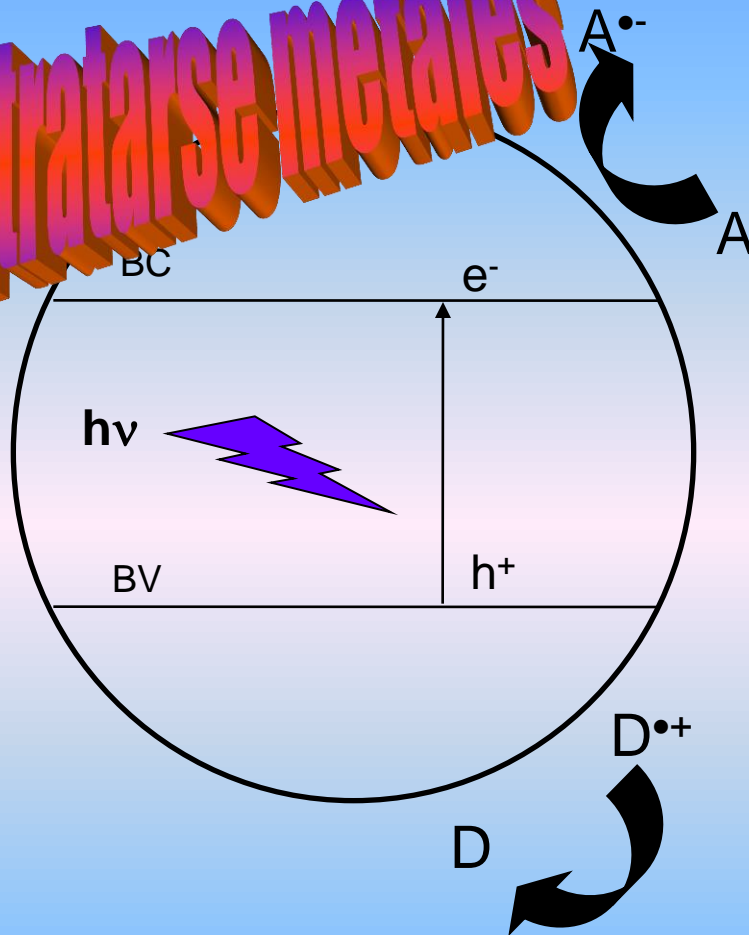


# Tecnologías Avanzadas de Oxidación/Reducción (TAOs/TARS)

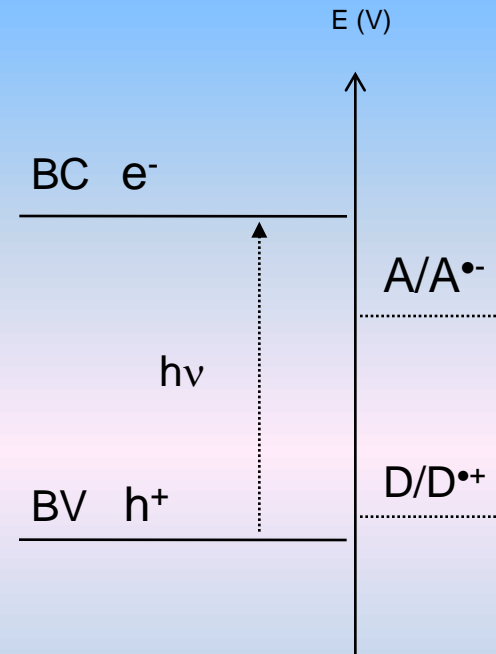
- Fitolisis directa
- Fitolisis UVV del agua\*
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ozono
- UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- UV/ozono
- (foto)-Fenton y relacionadas\*
- Fotocatálisis heterogénea\*
- Radiólisis
- Electrolisis indirecta
- Hierro cerovalente\*
- Otras tecnologías mas sofisticadas

# FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Pueden tratarse metales



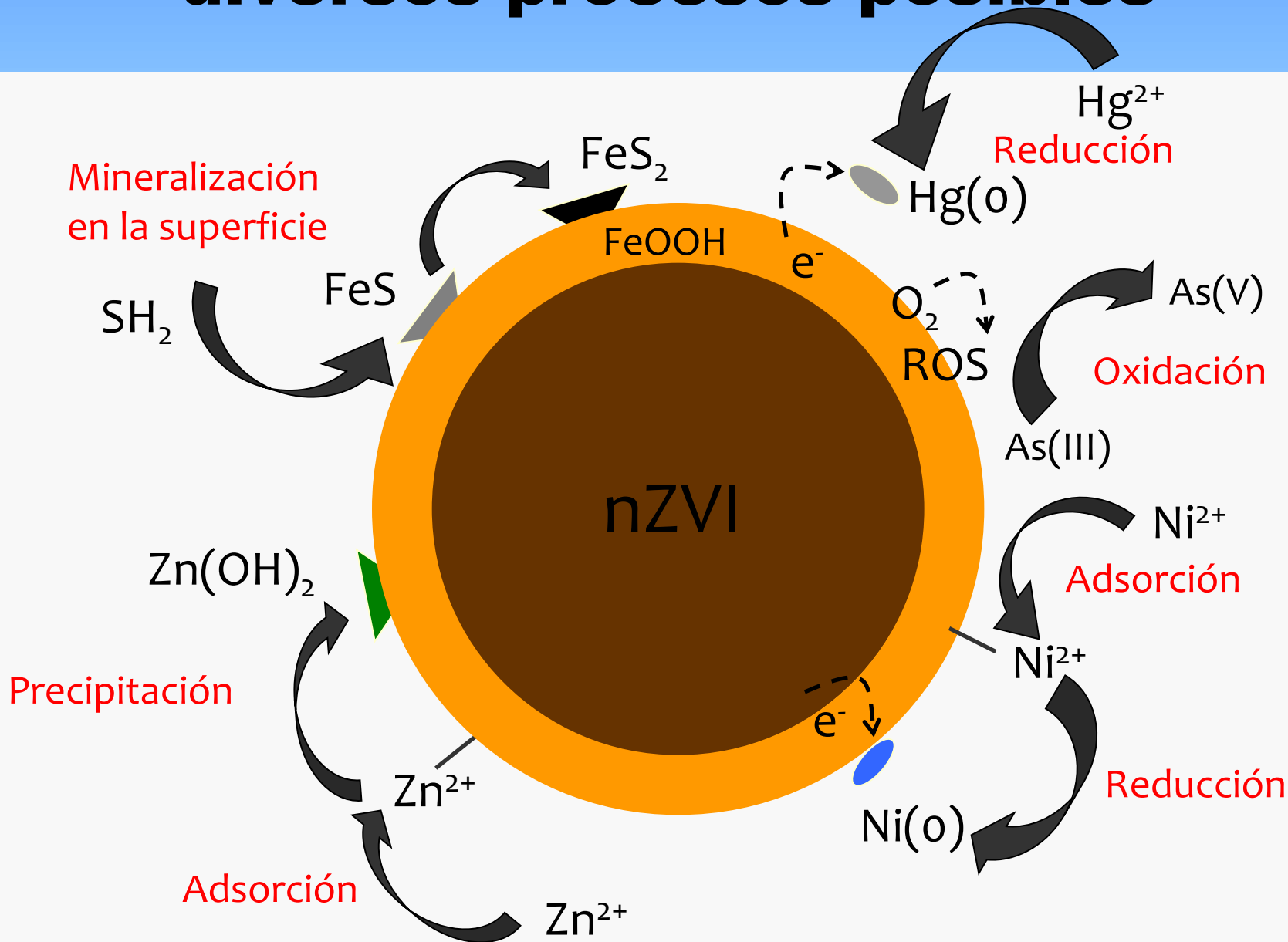
Partícula de  $\text{TiO}_2$



D:  $\text{H}_2\text{O}$  (genera  $\text{HO}\cdot$ ), sustratos oxidables

A: generalmente  $\text{O}_2$   
pero también una especie  $\text{M}^{\text{z}+}$

# Nanopartículas de hierro (nZVI): diversos procesos posibles



# Mecanismos de remoción de metales por nZVI



adsorción



complejación



procesos rédox

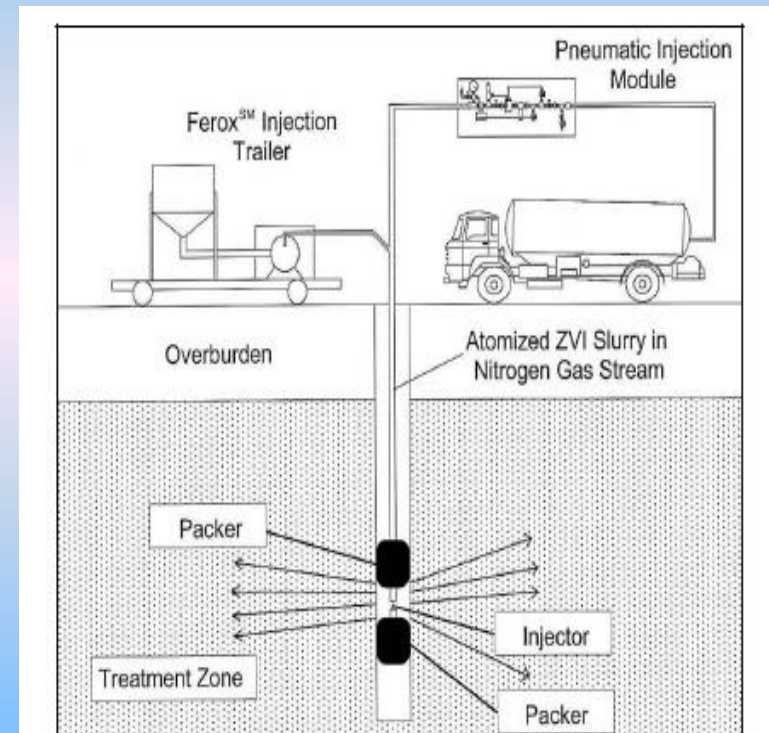
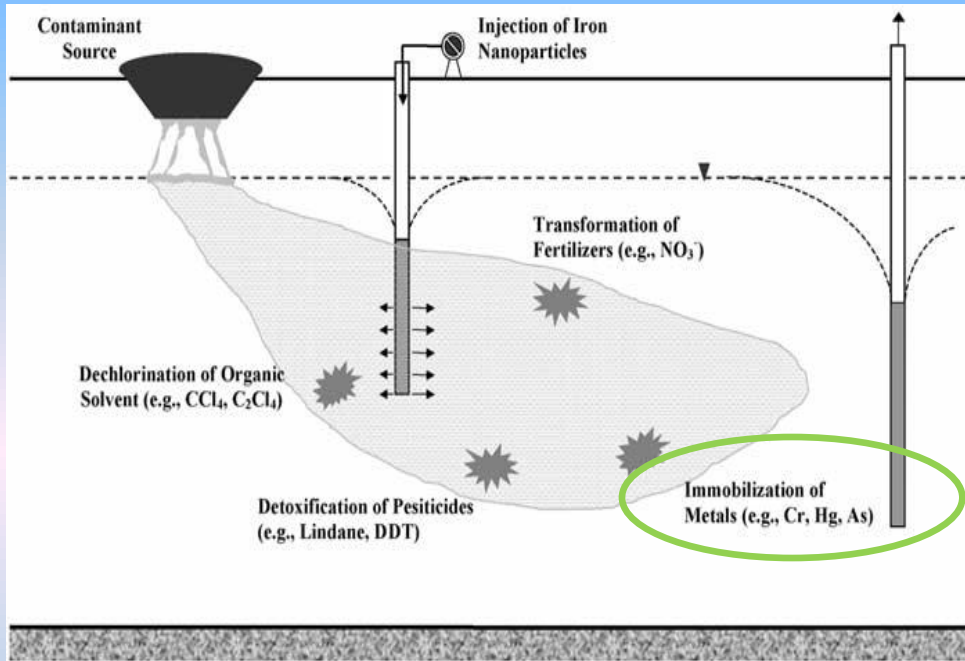


precipitación



coprecipitación

# Tratamientos *in situ* para aguas subterráneas con nZVI



Patente: sistema neumático de fractura

**¡Muchas gracias por la atención!**

[marta.litter@gmail.com.ar](mailto:marta.litter@gmail.com.ar)