



Escuela Universitaria  
de Ingeniería Técnica  
Industrial de Zaragoza

# LOS METALES EN LOS EFLUENTES LIQUÍDOS INDUSTRIALES

Alumna: María Martínez Frías

Directora: Eva Francés

Especialidad: Química Industrial

Convocatoria: Septiembre 2011

## **AGRADECIMIENTOS**

---

En primer lugar, quiero agradecer este proyecto a mi tutora Eva, por haberme dado la oportunidad de realizarlo con ella, haberme proporcionado toda la información necesaria y haberme dedicado su tiempo, sobretodo en meses de vacaciones.

Agradecer el apoyo y amistad que durante estos años me han dado mis compañeros de clase y que han hecho que mis años vividos en Zaragoza sean inolvidables para mí. Agradecer también a mis amigas ‘catonas’, que han sido imprescindibles durante este tiempo.

A una gran persona que forma parte de mi vida, Oscar, ya que en los momentos de más agobio, siempre ha estado ahí para sacarme una sonrisa.

Y por último y muy especialmente a mi familia: mis padres, Julio y M<sup>a</sup> Jesús y hermanos, Reyes, Oscar, Julio y Patricia, por su apoyo y sacrificio que me han dado desde pequeña y que sin vosotros nunca hubiera conseguido llegar hasta aquí, a vosotros os lo debo todo, por todo ello: GRACIAS.

## **RESUMEN:**

En este trabajo se describen las distintas tecnologías para eliminar los metales pesados en los efluentes líquidos procedentes de la industrias, entre dichas técnicas se describen las más utilizadas como son las precipitación química, el intercambio iónico, adsorción, separación por membranas y oxidación-reducción.

Por otro lado se describen los métodos de toma de muestra y análisis de dichos metales, así como la legislación relativa a la contaminación de efluentes por dichos metales.

Por último se describen algunas industrias productoras de vertidos contaminados con metales como la industria de curtidos y pieles, la industria planta galvánica de plomo y la industria de extracción de refino y petróleo, y se explican las tecnologías aplicadas en su depuración

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

---

### 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Las aguas residuales.....	5
1.1.1 Problemática y contaminantes principales.....	7
1.1.2 Depuración de aguas residuales.....	13
1.1.3 Problemática y contaminantes principales.....	18
1.2 Los metales pesados.....	20
1.2.1 origen de los metales en las aguas.....	21
1.2.2 Toma de muestras.....	24
1.2.2.1 Métodos de muestreo.....	24
1.2.2.2 Tipos de muestreo.....	25
1.2.2.3 Consideraciones a tener en cuenta en la toma de muestra.....	26
1.2.2.4 Preparación final de las muestras.....	28
1.2.2.5 Preservación de la muestra.....	29
1.2.3 Eliminación de metales en aguas.....	31
1.2.4 Efectos toxicológicos y efectos ambientales.....	43
1.2.5 Legislación.....	46

### 2. EL CADMIO

2.1 Características y origen.....	48
2.2 Contaminación del agua por cadmio.....	49
2.3 Análisis del Cadmio en las aguas.....	51
2.4 Toxicidad.....	57

### 3. EL CROMO

3.1 Características y origen.....	60
3.2 Contaminación del agua por cromo.....	62
3.3 Análisis del cromo en las aguas.....	62
3.4 Toxicidad.....	68

## 4. EL MERCURIO

4.1 Características y origen.....	71
4.2 Contaminación del agua por cadmio.....	73
4.3 Análisis del Cadmio en las aguas.....	73
4.4 Toxicidad.....	78

## 5. EL PLOMO

5.1 Características y origen.....	80
5.2 Contaminación del agua por cadmio.....	81
5.3 Análisis del Cadmio en las aguas.....	82
5.4 Toxicidad.....	91

## 6. INDUSTRIAS PRODUCTORAS DE RESIDUOS METÁLICOS

6.1 Introducción.....	93
6.2 Industria del curtido y de pieles.....	93
6.3 Planta Galvánica de Plomo.....	95
6.3.1 Tecnologías para eliminar metales.....	97
6.4 Industria de Extracción y refino de petróleo.....	98
6.4.1 Tecnología para eliminar metales.....	99
6.5 Industria de siderurgia acerías.....	100
6.5.1 Tecnología para eliminar metales.....	100

## 7. FUENTES DE INFORMACIÓN

7.1 Libros.....	102
7.2 Artículos de revistas.....	103
7.3 Páginas web.....	103

## **1. INTRODUCCIÓN:**

### **1.1 Las Aguas Residuales**

Las aguas residuales son aquellas que son generadas por residencias, instituciones y locales comerciales e industriales. Éstas pueden ser tratadas dentro del sitio en el cual son generadas (por ejemplo: tanques sépticos u otros medios de depuración) o bien pueden ser recogidas y llevadas mediante una red de tuberías y eventualmente con bombas a una planta de tratamiento municipal.

A las aguas residuales también se les llama ‘aguas servidas, fecales o cloacales’. Son residuales, habiendo sido usada el agua, constituyen un residuo, algo que no sirve para el usuario directo; y cloacales porque son transportadas mediante cloacas.

El origen de las aguas residuales viene por el uso doméstico, el industrial y energético, o el agrario, ya que estos producen unos efluentes de aguas usadas, aguas “servidas”, como se les denomina también, que se han de considerar dentro de la utilización racional del ciclo del agua, habida cuenta de que constituyen grandes factores contaminantes.

De acuerdo a su origen, se pueden clasificar:

- **Domésticas:** ofrece como resultado las aguas de los alcantarillados de las ciudades, aguas negras que han de retornar al ciclo hidrológico previa a su depuración, y que comportan toda una problemática de saneamiento bastante compleja. La descarga a las alcantarillas es casi toda ella de tipo orgánico, por lo que su tratamiento depurativo no resulta necesariamente muy complicado ni caro. En los

últimos años, un nuevo factor ha venido a complicar el tratamiento de las aguas residuales domésticas: la introducción de los detergentes a gran escala.

- **Industriales:** pueden ser que tengan lugar en un circuito cerrado y que no contaminen (para refrigeración, por ejemplo) o bien pueden tratarse de un uso que utilice el agua como vehículo y que posteriormente, en sus vertidos, contamine no solamente por sí misma, sino también por la presencia de residuos industriales que salgan conjuntamente con la producción.

Los desechos industriales producen una contaminación orgánica que es de orden parecido a la originada por los procesos vitales de una población y que está constituida, en gran parte, por productos químicos que son más difíciles de degradar biológicamente que las sustancias presentes en las aguas residuales domésticas. Además, la industria produce grandes cantidades de contaminantes nocivos persistentes (fenol, sales metálicas disueltas, productos petrolíferos, metales pesados, elementos radioactivos, etc.) que se descargan en los cursos de agua en forma de solución y suspensión. Estas descargas –en mayor medida que las de origen doméstico, que son más “naturales”- vienen produciendo, esporádicamente, envenenamientos masivos de las aguas naturales.

Los organismos vivos realizan una eficaz tarea de reducción del contenido de la materia orgánica degradable de las aguas residuales, y en las pequeñas comunidades suele bastar con estos procesos autodepurativos; pero resultan impotentes para enfrentarse con éxito a las grandes cantidades de residuos o desechos tóxicos que originan ciertos procesos fabriles.

- **Aguas para el uso energético:** como por ejemplo la contaminación por la utilización del agua para refrigerar las centrales termonucleares.

Suponiendo que no haya contaminación por radioactividad (cosa que no es afirmable a priori sin algunas prevenciones), sí que es cierto que los grandes volúmenes de agua utilizada para refrigerar los condensadores de los reactores de las plantas

nucleares situadas en las orillas de los cursos fluviales pueden provocar un cambio notorio en el ecosistema situado aguas abajo de la central, dado que el incremento de la temperatura disminuye la capacidad de retención del oxígeno del agua y transforma, de forma substancial, la fauna y la flora que, aguas abajo de aquella instalación atómica, se podía haber dado o se estaba dando hasta la fecha. Algunos de estos efectos, precisamente, como la proliferación extemporánea de algas, han sido observados en el tramo final del río Ebro, aguas abajo de la central termonuclear de Ascó (Tarragona).

- **Aguas para el regadío:** con la utilización intensiva de pesticidas y de otros productos químicos, constituye otro factor contaminante, muchas veces menos controlado que los otros usos ya expresados (domésticos e industriales).

Las aguas de lluvia, con el arrastre por lixiviación que producen, llevan al río, a la capa freática del subsuelo o a los sistemas de drenaje y avenamiento una cantidad importante de contaminantes químicos, orgánicos e inorgánicos, que pueden llegar a impedir la reutilización, aguas abajo de los vertidos, de estos caudales, de no llevarse a cabo los oportunos y siempre difíciles tratamientos físico-químicos y biológicos.

### 1.1.1 Problemática y contaminantes

El agua, origen y base de la vida, se ha consolidado como medio indispensable para cualquier alternativa de futuro. No existe actividad humana: económica, industrial, social o política que pueda prescindir de este vital recurso. Sobre esta realidad, se han desatado todas las vocaciones, ideas y acciones para su control, uso y dominio.

Su esencialidad para la vida y su multiplicidad de usos, generan grandes conflictos entre diversos sectores e intereses de la sociedad.

Sin embargo, las inundaciones, las sequías, la pobreza, la contaminación, el tratamiento inadecuado de los desechos y la insuficiencia de infraestructuras para la

desinfección del agua plantean serias amenazas a la salud pública, al desarrollo económico y social de los países en vías de desarrollo.

Se deben diferenciar dos tipos de contaminación:

- **Contaminación natural:** es la que existe siempre, originada por restos animales y vegetales y por minerales y sustancias que se disuelven cuando los cuerpos de agua atraviesan diferentes terrenos.
- **Contaminación artificial:** va apareciendo a medida que el hombre comienza a interactuar con el medio ambiente y surge con la inadecuada aglomeración de las poblaciones, y como consecuencia del aumento desmesurado y sin control alguno, de industrias, desarrollo y progreso. Es gravísima.

Las aguas residuales domésticas están constituidas en un elevado porcentaje (en peso) por agua, cerca de 99,9 % y apenas 0,1 % de sólidos suspendidos, coloidales y disueltos. Esta pequeña fracción de sólidos es la que presenta los mayores problemas en el tratamiento y su disposición. El agua es apenas el medio de transporte de los sólidos.

El agua residual está compuesta de componentes **físicos, químicos y biológicos**. Es una mezcla de materiales orgánicos e inorgánicos, suspendidos o disueltos en el agua.

- **Materia orgánica** consiste en residuos alimenticios, heces, material vegetal, sales minerales, materiales orgánicos y materiales diversos como jabones y detergentes sintéticos. Las proteínas son el principal componente del organismo animal, pero también están presentes también en los vegetales. El gas sulfuro de hidrógeno presente en las aguas residuales proviene del Azufre de las proteínas.

Los **carbohidratos** son las primeras sustancias degradadas por las bacterias, con producción de ácidos orgánicos (por esta razón, las aguas residuales estancadas presentan una mayor acidez). Entre los principales ejemplos se pueden citar los azúcares, el almidón, la celulosa y la lignina (madera).

Los **lípidos** (aceites y grasas) incluyen gran número de sustancias que tienen, generalmente, como principal característica común la insolubilidad en agua, pero son solubles en ciertos solventes como cloroformo, alcoholes y benceno. Están siempre presentes en las aguas residuales domésticas, debido al uso de manteca, grasas y aceites vegetales en cocinas. Pueden estar presentes también bajo la forma de aceites minerales derivados de petróleo, debido a contribuciones no permitidas (de estaciones de servicio, por ejemplo), y son altamente indeseables, porque se adhieren a las tuberías, provocando su obstrucción.

Las **grasas** no son deseables, ya que provocan mal olor, forman espuma, inhiben la vida de los microorganismos, provocan problemas de mantenimiento, etc.

- **Materia inorgánica** presente en las aguas residuales está formada principalmente de arena y sustancias minerales disueltas. El agua residual también contiene pequeñas concentraciones de gases disueltos. Entre ellos, el más importante es el oxígeno proveniente del aire que eventualmente entra en contacto con las superficies del agua residual en movimiento. Además, del Oxígeno, el agua residual puede contener otros gases, como dióxido de Carbono, resultante de la descomposición de la materia orgánica, nitrógeno disuelto de la atmósfera, sulfuro de hidrógeno formado por la descomposición de compuestos orgánicos, gas amoníaco y ciertas formas inorgánicas del Azufre. Estos gases, aunque en pequeñas cantidades, se relacionan con la descomposición y el tratamiento de los componentes del agua residual.

Los contaminantes más importantes en el tratamiento de las aguas residuales y sus efectos en el medio ambiente se resumen en la tabla 1.

*Tabla 1. Contaminantes mayoritarios de las aguas residuales urbanas e industriales y sus efectos*

Contaminantes	Parámetros de caracterización	Tipo de efluentes	Consecuencias
Sólidos suspendidos	Sólidos suspendidos totales	-Domésticas -Industriales	-Problemas estéticos -Depósito de barros -Adsorción de contaminantes -Protección de patógenos
Sólidos flotantes	Aceites y grasas	-Domésticas -Industriales	-Problemas estéticos
Materia orgánica biodegradable	DBO	-Domésticas -Industriales	-Consumo de oxígeno -Condiciones séptimas
Patógenos	Coliformes	-Domésticas	Enfermedades transmitidas por el agua
Nutrientes	Nitrógeno Fósforo	-Domésticas -Industriales	-Crecimiento excesivo de algas -Toxicidad para los peces -Enfermedades en niños -Contaminación del agua subterránea
Compuestos no biodegradable	Pesticidas, detergentes, otros	-Industriales -Agrícolas	-Toxicidad -Espumas -No biodegradabilidad -Malos olores
Metales pesados	Elementos específicos(As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn)	-Industriales	-Toxicidad -Inhibición al tratamiento biológico de las aguas residuales

Estos contaminantes pueden producir en las aguas alteraciones tanto de tipo físico, como químico y biológico.

Algunas de las más importantes son:

**a) Alteraciones físicas**

- **Color**: Las aguas contaminadas pueden tener muy diversos colores pero, en general, no se pueden establecer relaciones claras entre el color y el tipo de contaminación.
- **Olor**: Algunos compuestos químicos presentes en el agua como los fenoles, diversos hidrocarburos, cloro, materias orgánicas en descomposición o esencias liberadas por diferentes algas u hongos pueden dar olores y sabores muy fuertes al agua, aunque estén en muy pequeñas concentraciones.
- **Temperatura**: El aumento de temperatura disminuye la solubilidad de gases (principalmente oxígeno) y aumenta, en general, la de las sales. Aumenta la velocidad de las reacciones del metabolismo, acelerando la putrefacción. Las centrales nucleares, térmicas y otras industrias contribuyen a la contaminación térmica de las aguas, a veces de forma importante.
- **Materia en suspensión**: Partículas como arcillas y limos, aunque no lleguen a estar disueltas, son arrastradas por el agua en forma de disoluciones coloidales o en suspensión.
- **Espumas**: Disminuyen mucho el poder auto-depurador de los ríos al dificultar la actividad bacteriana y también interfieren en los procesos de floculación y sedimentación en las estaciones depuradoras.

- Conductividad: El agua tiene iones en disolución y su conductividad aumenta proporcionalmente a la cantidad y características de esos electrolitos. Por esto se usan los valores de conductividad como índice aproximado de concentración de solutos.

**b) Alteraciones químicas**

- pH: Las aguas contaminadas con vertidos mineros o industriales pueden tener pH muy ácido. El pH tiene una gran influencia en los procesos químicos que tienen lugar en el agua, actuación de los floculantes, tratamientos de depuración, etc.
- Cantidad de oxígeno disuelto: Las aguas superficiales limpias suelen estar saturadas de oxígeno, lo que es fundamental para la vida. Si el nivel de oxígeno disuelto es bajo indica que hay contaminación con materia orgánica, septicización, mala calidad del agua e incapacidad para mantener determinadas formas de vida.
- Nitrógeno total: Varios compuestos de nitrógeno son nutrientes esenciales. Su presencia en las aguas en exceso es causa de eutrofización.
- Fósforo total: El fósforo, como el nitrógeno, es un nutriente esencial para la vida. Su exceso en el agua también provoca eutrofización.
- Metales pesados: Producen efectos muy nocivos ya que se bioacumulan en la cadena trófica.
- Compuestos orgánicos: Los aceites y grasas procedentes de restos de alimentos o de procesos industriales (automóviles, lubricantes, etc.) son

difíciles de metabolizar por las bacterias y flotan formando películas en el agua que dañan a los seres vivos.

**c) Alteraciones biológicas**

- Algas y microorganismos diversos: la eutrofización reduce la cantidad de oxígeno disuelto imposibilitando la vida de algunos seres vivos y reduciendo la calidad del agua.

### **1.1.2 Depuración de aguas residuales**

Una estación depuradora de aguas residuales (EDAR), también llamada planta de depuración o planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR), tiene el objetivo genérico de conseguir, a partir de aguas negras o mezcladas y mediante diferentes procedimientos físicos, químicos y biotecnológicos, un agua efluente de mejores características de calidad y cantidad, tomando como base ciertos parámetros normalizados.

En general, las estaciones depuradoras de aguas residuales tratan agua residual local, procedente del consumo ciudadano en su mayor parte, así como de la escorrentía superficial del drenaje de las zonas urbanizadas, además del agua procedente de pequeñas ciudades, mediante procesos y tratamientos más o menos estandarizados y convencionales. Existen también EDAR que se diseñan y construyen para grandes empresas, con tratamiento especializado al agua residual que se genera.

También existe otro tipo de EDAR, definidas como tecnologías de bajo coste (tratamientos blandos) que se emplean en algunas poblaciones pequeñas y alejadas de redes de saneamiento. Su principal premisa es la de tener unos costos de

mantenimiento bajos y precisar de mano de obra no cualificada. Su grado de tecnificación es muy bajo, necesitando poca o nula energía eléctrica.

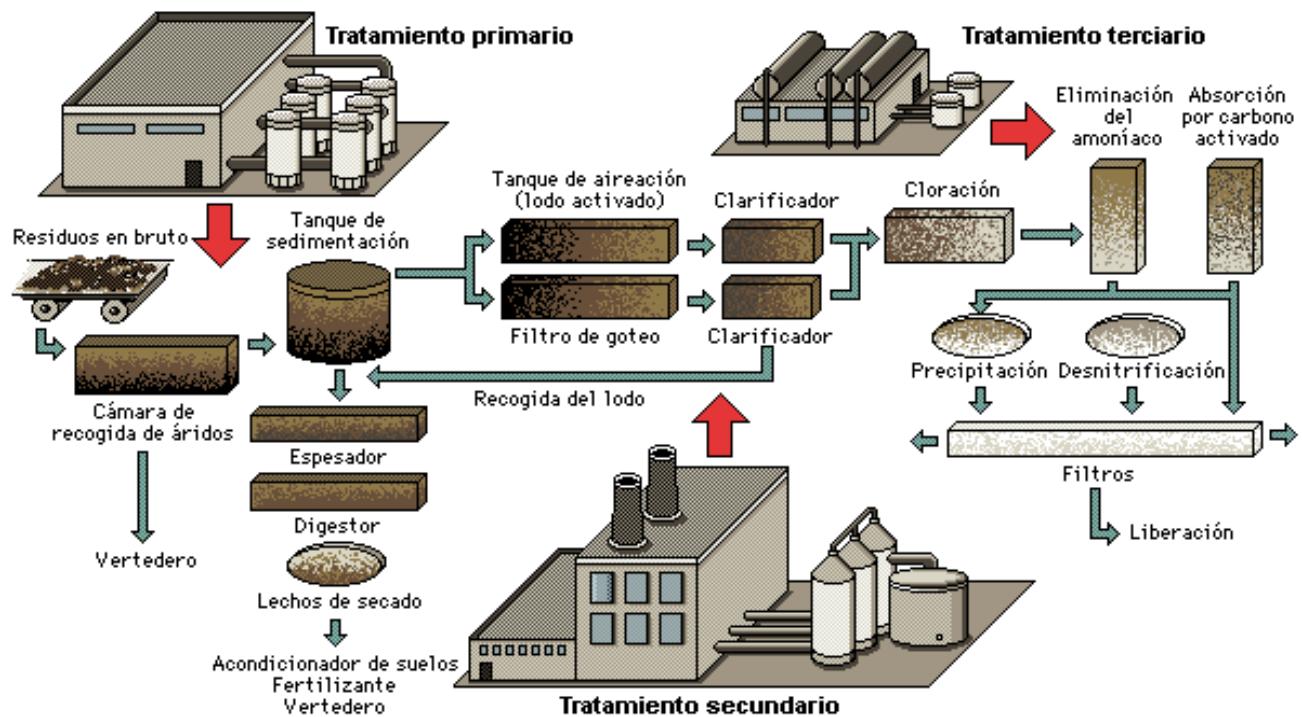


Figura 1. Esquema de los tratamientos que se llevan a cabo en una EDAR convencional.

Los procesos principales incluidos dentro de la línea de aguas de la EDAR convencional mostrados en la Figura 1 se agrupan en: pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario y se describen a continuación:

### a) Pretratamiento

En toda EDAR resulta necesaria la existencia de un tratamiento previo o pretratamiento que elimine del agua residual aquellas materias que pueden obstruir

las bombas y canalizaciones, o bien interferir en el desarrollo de los procesos posteriores.

Con el pretratamiento se elimina la parte de polución más visible: cuerpos voluminosos, trapos, palos, hojas, arenas, grasas y materiales similares, que llegan flotando o en suspensión desde los colectores de entrada.

Una línea de pretratamiento convencional consta de las etapas de desbaste, desarenado y desengrasado.

El desbaste se lleva a cabo mediante rejas formadas por barras verticales o inclinadas, que interceptan el flujo de la corriente de agua residual en un canal de entrada a la estación depuradora. Su misión es retener y separar los sólidos más voluminosos, a fin de evitar las obstrucciones en los equipos mecánicos de la planta y facilitar la eficacia de los tratamientos posteriores. Estas rejas pueden ser de dos tipos: entre 50 y 150 mm de separación de los barrotes (desbaste grueso) y entre 10 y 20 mm (desbaste fino). Estas rejas disponen de un sistema de limpieza que separa las materias retenidas.

Las instalaciones de desarenado se sitúan en las EDAR después del desbaste y tienen como objetivo el extraer del agua bruta las partículas minerales de tamaño superior a uno fijado en el diseño, generalmente 200 micras. El funcionamiento técnico del desarenado reside en hacer circular el agua en una cámara de forma que la velocidad quede controlada para permitir el depósito de arena en el fondo. Normalmente, esta arena sedimentada queda desprovista casi en su totalidad de materia orgánica y es evacuada, mediante bombas, al clasificador de arenas y, posteriormente, a un contenedor.

La fase de desengrasado tiene por objeto eliminar las grasas, aceites y en general los flotantes, antes de pasar el agua a las fases posteriores del tratamiento. El procedimiento utilizado para esta operación es el de inyectar aire a fin de provocar la desemulsión de las grasas y su ascenso a la superficie, de donde se extraen por algún dispositivo de recogida superficial, normalmente rasquetas, para acabar en contenedores.

En muchas EDAR, las fases de desarenado y desengrasado se verifican en la misma cámara, en una instalación combinada.

Otros elementos del pretratamiento son el Aliviadero y el Medidor de Caudal. El primero permite que la planta funcione siempre según el caudal del proyecto y, conjuntamente con el medidor del caudal, permite controlar la cantidad de agua que entra en la planta.

### **b) Tratamiento Primario**

Se entiende por tratamiento primario a aquel proceso o conjunto de procesos que tienen como misión la separación por medios físicos de las partículas en suspensión no retenidas en el pretratamiento.

El proceso principal del tratamiento primario es la decantación, fenómeno provocado por la fuerza de gravedad que hace que las partículas suspendidas más pesadas que el agua se separen sedimentándose. Normalmente, en decantadores denominados dinámicos, los fangos son arrastrados periódicamente hasta unas purgas mediante unos puentes móviles con unas rasquetas que recorren el fondo. En los denominados decantadores circulares, inmensos, el agua entra por el centro y sale por la periferia, mientras que los fangos son arrastrados hacia un pozo de bombeo de donde son eliminados por purgas periódicas.

Otros procesos de tratamiento primario incluyen el mecanismo de flotación con aire, en donde se eliminan sólidos en suspensión con una densidad próxima a la del agua, así como aceites y grasas, produciendo unas burbujas de aire muy finas que arrastran las partículas a la superficie para su posterior eliminación.

El tratamiento primario permite eliminar en un agua residual urbana aproximadamente el 90% de las materias decantables y el 65% de las materias en suspensión. Se consigue también una disminución de la DBO de alrededor del 35%.

#### **c) Tratamiento Secundario**

Su finalidad es la reducción de la materia orgánica presente en las aguas residuales una vez superadas las fases de pretratamiento y tratamiento primario. El tratamiento secundario más comúnmente empleado para las aguas residuales urbanas consiste en un proceso biológico aerobio seguido por una decantación, denominada secundaria.

El proceso biológico puede llevarse a cabo por distintos procedimientos. Los más usuales son el proceso denominado fangos activos y el denominado de lechos bacterianos o percoladores. Existen otros procesos de depuración aerobia de aguas residuales empleados principalmente en pequeñas poblaciones: sistema de lagunaje, filtros verdes, lechos de turba.

#### **d) Tratamiento Terciario**

El tratamiento terciario es el procedimiento más completo para tratar el contenido de las aguas residuales. Este tratamiento consiste en un proceso físico-químico que utiliza la precipitación, la filtración y/o la cloración para reducir drásticamente los niveles de nutrientes inorgánicos, especialmente los fosfatos y nitratos del efluente final. El agua residual que recibe un tratamiento terciario

adecuado no permite un desarrollo microbiano considerable. Algunos de estos tratamientos son los siguientes:

- Adsorción: Propiedad de algunos materiales de fijar en su superficie moléculas orgánicas extraídas de la fase líquida en la que se encuentran.
- Cambio iónico: Consiste en la sustitución de uno o varios iones presentes en el agua a tratar por otros que forman parte de una fase sólida finamente dividida (cambiador), sin alterar su estructura física. Suelen utilizarse resinas y existen cambiadores de cationes y de aniones.
- Procesos de separación por membranas: tanto mediante membranas semipermeables (procesos de ultrafiltración y ósmosis inversa) como mediante membranas de electrodialisis.

De todas formas, en la mayoría de los casos el tratamiento terciario de aguas residuales urbanas queda limitado a una desinfección para eliminar patógenos, normalmente mediante la adición de cloro gas, en las grandes instalaciones, e hipoclorito, en las de menor tamaño. La cloración sólo se utiliza si hay peligro de infección. Cada vez más se está utilizando la desinfección con ozono que evita la formación de organoclorados que pueden ser cancerígenos.

### **1.1.3 Legislación**

La normativa actual vigente más importante en materia de aguas residuales urbanas viene dada por:

**1) Directiva 2000/60/CE** (Directiva MARCO). Los objetivos de esta Directiva son: recuperar y conservar el buen estado ecológico de los ríos,

acuíferos, costas, estuarios, etc; hacer compatible el crecimiento económico con la conservación de los recursos naturales, resolver los problemas de abastecimiento y saneamiento en cada región y promover la participación de toda la sociedad en las decisiones que afectan a los bienes naturales.

La Directiva Marco de Aguas, del año 2000, consagra el principio de “recuperación de costes”. Esto significa que la Unión Europea exige que las instituciones no puedan “subvencionar” las obras hidráulicas, sino que su coste deberá repercutirse en los usuarios, como forma de sensibilizar sobre su coste, fomentar el ahorro y racionalizar su uso. Este principio tendrá su aplicación tanto en obras de regulación como de depuración.

**2) Directiva 91/271/CEE**, del Consejo de 21 de Mayo relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas. Esta directiva se refiere a la recogida, tratamiento y vertido de las aguas residuales urbanas, y de algunos sectores industriales. Ha sido transpuesta a la normativa española por el R.D. Ley 11/1995, el R.D 509/1996, que lo desarrolla, y el R.D. 2116/1998 que modifica el anterior.

**3) Directiva 98/15/CE** de la Comisión, de 27 de febrero por la que se modifica la Directiva 91/271/CEE. El objetivo de esta directiva es establecer requisitos sobre los vertidos de las depuradoras de aguas residuales urbanas con el fin de acabar con las diferencias de interpretación de los Estados miembros.

**4) Real Decreto Ley 11/1995**, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.

**5) Resolución de 28 de Abril de 1995** por la que se dispone la publicación del Acuerdo del Consejo de Ministros de 17 de febrero de 1995, por el que se aprueba el Plan Nacional de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales.

**6) Real Decreto 509/1996**, del 15 de marzo, que desarrolla el Real Decreto-Ley 11/1995 complementando las normas sobre recogida, depuración y vertido de las aguas residuales.

**7) Real Decreto Legislativo 1/2001**, de 20 de julio, por el que se aprueba el Texto Refundido de la Ley de Aguas.

## 1.2 Los Metales Pesados

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad relativamente alta y cierta toxicidad para los seres humanos.

El término siempre suele estar relacionado con la toxicidad que presentan, aunque en este caso también se emplea el término "elemento tóxico" o "metal tóxico".

Muchos de los metales que tienen una densidad alta no son especialmente tóxicos y algunos son elementos esenciales en el ser humano, independientemente de que a determinadas concentraciones puedan ser tóxicos en alguna de sus formas. Sin embargo, hay una serie de elementos que en alguna de sus formas pueden representar un serio problema medioambiental y es común referirse a ellos con el término genérico de "metales pesados".

Los metales pesados tóxicos más conocidos son el mercurio, el plomo, el cadmio y el talio. También se suele incluir un semimetal como es el arsénico y, en raras ocasiones, algún no metal como el selenio.

### **1.2.1 Origen de los metales en las aguas**

Los metales son materias naturales que (desde la edad de hierro) han desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de las civilizaciones.

Pueden encontrarse en mayores cantidades en los extractos profundos de los ríos y en menor proporción en la superficie, los mantos acuíferos no contaminados pueden contener cantidades muy pequeñas.

Uno de los mecanismos mediante el cual los metales llegan al ser humano se debe a que las plantas absorben el metal a través de la raíz y a su vez las especies animales lo hacen al alimentarse de aquellas.

La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables. Una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. Además, su concentración en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por otros, por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados puede provocar síntomas de intoxicación.

La actividad humana incrementa el contenido de estos metales en el ambiente en cantidades considerables, siendo esta, sin duda, la causa más frecuente de las concentraciones tóxicas. Por este motivo, es necesario un control de los vertidos para que las concentraciones metálicas no superen los valores límite que la legislación impone. Muchas industrias han de realizar tratamientos de sus efluentes antes del vertido a los cauces de agua o a los colectores para eliminar metales tóxicos no asimilables por un método de depuración centralizado en las EDARs convencionales.

Dentro de los metales pesados hay dos grupos:

- Oligoelementos o micronutrientes que son los requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas y animales, y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. Pasado cierto umbral se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo están: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn. Estos elementos minoritarios que se encuentran en muy bajas concentraciones en el suelo y agua que al evolucionar la vida, adaptándose a estas disponibilidades, ha ocurrido que las concentraciones más altas de estos elementos se han vuelto tóxicas para los organismos, forman parte de sistemas enzimáticos, como el cobalto, zinc, molibdeno, o como el hierro que forma parte de la hemoglobina. Su ausencia causa enfermedades, su exceso intoxificaciones.
- Metales pesados sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos lleva aparejadas disfunciones en el funcionamiento de sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Son, principalmente: Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Sb, Bi. Estos son los metales tóxicos cuya concentración en el ambiente puede causar daños en la salud de las personas.

Existen dos formas de contaminación del agua por metales pesados:

**a) Contaminación natural**

Algunos elementos químicos, como el cadmio, cromo, cobalto, cobre, plomo, mercurio, níquel y plata, se encuentran repartidos en pequeñas cantidades por todas partes. Todos estos elementos son potencialmente tóxicos y pueden dañar a los seres vivos en concentraciones tan pequeñas como de 1 ppm. Además de ser elementos

que se encuentran en la composición normal de rocas y minerales, pueden ser especialmente abundantes como resultado de erupciones volcánicas, o por fuentes de aguas termales.

Los metales pesados siempre han estado presentes en el agua de forma natural, pero ha sido la acción del hombre la que ha provocado el aumento de la concentración de éstos en los ecosistemas acuáticos y terrestres.

**b) Contaminación artificial**

Hay tres focos principales de contaminación antropogénica:

1. Industria. Según el tipo de industria se producen distintos tipos de residuos.

Normalmente en los países desarrollados muchas industrias poseen eficaces sistemas de depuración de las aguas, sobre todo las que producen contaminantes más peligrosos, como metales tóxicos.

Los metales pesados se generan principalmente en la industria del textil y de la piel, en la fabricación de pinturas y barnices, en la industria siderúrgica y en la del automóvil. En algunos países en vías de desarrollo la contaminación del agua por residuos industriales es muy importante.

2. Vertidos urbanos. La actividad doméstica produce principalmente residuos orgánicos, pero el alcantarillado arrastra además todo tipo de sustancias: emisiones de los automóviles (hidrocarburos, plomo, otros metales, etc.), sales, ácidos, etc.

3. Navegación. Produce diferentes tipos de contaminación, especialmente con hidrocarburos.

Por lo tanto, es un problema complejo en el que los agentes contaminantes son variados, las fuentes de procedencia diversas y las vías o rutas seguidas por los distintos contaminantes, frecuentemente, escapan al control necesario para evitar efectos indeseados sobre el entorno natural y urbano.

La recolección de las muestras depende de los procedimientos analíticos empleados y los objetivos del estudio.

### **1.2.2 Toma de muestras**

El objetivo de la toma de muestras es la obtención de una porción de material cuyo volumen sea lo suficientemente pequeño como para que pueda ser transportado con facilidad y manipulado en el laboratorio sin que por ello deje de representar con exactitud el material de donde procede (en nuestro caso agua residual) y para la cual se analizarán las variables fisicoquímicas de interés.

El problema del muestreo en las aguas residuales es muy delicado. Si no se realiza en muy buenas condiciones, los errores debidos a las características de la toma de muestras serán siempre, prácticamente, muy superiores a los errores de análisis.

#### **1.2.2.1 Métodos de muestreo:**

*- Muestreo manual:* El muestreo manual requiere de un mínimo de equipo, pero para programas de muestreo a gran escala o de rutina puede ser excesivamente costoso y de manejo dispendioso.

*- Muestreo automático:* Los equipos de muestreo automático pueden eliminar errores humanos, inherentes al muestreo manual, reducen los costos y permiten aumentar la frecuencia del muestreo. El muestreador no debe contaminar las

muestras. En algunos casos un muestreador manual con recipiente de vidrio puede resultar más adecuado. Se debe programar el muestreador automático de acuerdo con las especificaciones del mismo y las necesidades del muestreo, ajustar cuidadosamente las velocidades de la bomba y los tamaños de los tubos según el tipo de muestra a tomar.

### **1.2.2.2 Tipo de muestras**

- Muestra simple o puntual: Una muestra representa la composición del cuerpo de agua original para el lugar, tiempo y circunstancias particulares en las que se realizó su captación. Cuando la composición de una fuente es relativamente constante a través de un tiempo prolongado o a lo largo de distancias sustanciales en todas las direcciones, puede decirse que la muestra representa un intervalo de tiempo o un volumen más extensos. En tales circunstancias, un cuerpo de agua puede estar adecuadamente representado por muestras simples, como en el caso de algunas aguas de suministro, aguas superficiales, pocas veces, efluentes residuales.

- Muestras compuestas: En la mayoría de los casos, el término "muestra compuesta" se refiere a una combinación de muestras sencillas o puntuales tomadas en el mismo sitio durante diferentes tiempos. Algunas veces el término "compuesta en tiempo (*time-composite*)" se usa para distinguir este tipo de muestras de otras. La mayor parte de las muestras compuestas en el tiempo se emplean para observar concentraciones promedio, usadas para calcular las respectivas cargas o la eficiencia de una planta de tratamiento de aguas residuales. El uso de muestras compuestas representa un ahorro sustancial en costo y esfuerzo del laboratorio comparativamente con el análisis por separado de un gran número de muestras y su consecuente cálculo de promedios.

- Muestras integradas: Para ciertos propósitos, es mejor analizar mezclas de muestras puntuales tomadas simultáneamente en diferentes puntos, o lo más cercanas posible. Para evaluar la composición promedio o la carga total, se usa una mezcla de muestras que representan varios puntos de la sección transversal, en proporción a sus flujos relativos. La necesidad de muestras integradas también se puede presentar si se propone un tratamiento combinado para varios efluentes residuales separados, cuya interacción puede tener un efecto significativo en la tratabilidad o en la composición. La predicción matemática puede ser inexacta o imposible, mientras que la evaluación de una muestra integrada puede dar información más útil.

#### **1.2.2.3 Las consideraciones a tener en cuenta en la toma de muestras**

- Cuando el establecimiento dispone, para el vertido de su efluente, de una red pública de saneamiento provista de una estación de depuración o de un pozo absorbente artificial, será suficiente tomar una muestra del efluente propiamente dicho.
- Cuando el establecimiento procede al vertido de su efluente en un medio natural directamente o por medio de una red pública de saneamiento, no provista de estación depuradora, será necesario proceder a tres tomas de muestras:
  - una del efluente industrial
  - dos en el medio natural
- Toma de muestras aguas arriba del establecimiento, en el lugar donde se toma el agua, si existe, o bien a 50 m aproximadamente aguas arriba y a 2 m aproximadamente de la orilla.

- toma de muestras a 50 m aproximadamente aguas abajo del establecimiento, de todas formas, según las circunstancias locales, a distancia conveniente del establecimiento, y cuando sea posible a 2 m aproximadamente de la orilla.
- Cuando el establecimiento procede al vertido de su efluente esparciéndolo por el terreno para su depuración natural, se procederá a tomas de muestras en la bomba de impulsión del efluente hacia los aparatos destinados a la dispersión.
- La toma de muestras se efectuará en frascos perfectamente limpios de tapón esmerilado y enjuagados en el momento de su empleo con el agua a examinar; los recipientes se llenarán completamente y se taparán bajo el agua. No se recomienda la adición de antisépticos.
- Las muestras se transportarán en hielo hasta el laboratorio en un lapso de tiempo que no sobrepase las 36 horas. No obstante, un cierto número de medidas se practicarán “in situ”: temperatura, pH, oxígeno disuelto así como las diluciones para la DQO<sub>5</sub>.
- Todas las determinaciones físicas o químicas se han de practicar en el agua obtenida después del libre paso de la muestra a través de un tamiz de malla de 5 mm de lado.
- La composición de un agua residual suele presentar grandes variaciones y por ello es importante el problema de obtener una muestra media. Hay que empezar por establecer si el agua residual fluye continuamente o temporalmente y si la composición se mantiene constante o varía a lo largo de la jornada. Si el agua fluye continuamente durante las 24 horas, basta con tomar una muestra cada 2 horas y precisamente en un punto en el que el

movimiento sea más intenso. Si la composición varía mucho durante la jornada o el flujo de agua residual no es regular, hay que tomar más muestras, en ciertos casos cada 4 ó 6 horas; a veces se toman las muestras con un dispositivo automático. De las muestras parciales se prepara una muestra media y de esta se toman las cantidades necesarias para el análisis. Sin embargo, esto no es el caso general y la mayor parte de las veces hay que tomar también muestras en los desagües, especialmente si hay que determinar el efecto sobre las aguas del río. En este caso se toman muestras antes y después de la desembocadura. La segunda toma debe hacerse en un sitio en el que se tenga la seguridad de que la mezcla es completa. A veces, para formar una muestra media, es conveniente tomar muestras de toda la sección del río a diferentes profundidades.

#### **1.2.2.4 Preparación final de las muestras**

- Envase y etiquetado:

Para envasar las muestras finales se emplean frascos de vidrio o recipientes de plástico. Los mejores recipientes para las muestras de metales son los fabricados con cuarzo o TFE. Estos recipientes son muy caros, por los que se prefieren los de prolipropileno o de polietileno lineal con tapón de polietileno. También se pueden utilizar recipientes de vidrio de borosilicato, pero hay que evitar el empleo de recipientes de vidrio blando. Las muestras para la determinación de plata deben guardarse en recipientes que absorban la luz. Sólo se deben utilizar recipientes y filtros que hayan sido enjuagados con ácido.

Las etiquetas en los envases deben ser bien legibles, indelebles y escritas en tinta. Además, deben indicar la designación del material, cantidad y naturaleza del suministro, designación de la partida y, eventualmente, número

del lote, contenido de humedad, lugar y fecha del muestreo y nombre del muestreador.

- Archivos de la muestra:

Las muestras se deben almacenar o archivarse durante un tiempo que depende de la importancia del producto y el espacio de que se disponga para ello.

Para evitar una excesiva acumulación de muestras, conviene hacer una diferencia entre las que incondicionalmente han de conservarse y las que solo deben guardarse un cierto tiempo. Las muestras deben, sobre todo, marcarse y designarse con toda claridad, protegiéndolas de la suciedad y contra el manejo no autorizado.

#### **1.2.2.5 Preservación de la muestra**

a) *Naturaleza de los cambios en la muestra:* Los cambios químicos son función de las condiciones físicas y suceden en la estructura de ciertos constituyentes. Los cationes metálicos pueden precipitarse como hidróxidos, formar complejos con otros constituyentes, e incluso algunos, tales como aluminio, cadmio, cromo, cobre, hierro, plomo, manganeso, plata y zinc, se pierden por adsorción en los envases de vidrio o por intercambio iónico con ellas, por lo que en estos casos es mejor usar un envase distinto y limpio, y acidificar con ácido cítrico hasta pH inferior a 2.0, para reducir al máximo la precipitación y adsorción en las paredes del envase. Bajo determinadas condiciones oxidantes o reductoras, los iones pueden cambiar de estado de valencia; otros constituyentes se pueden disolver o volatilizar con el paso del tiempo.

El hierro y el manganeso son muy solubles en sus estados de menor oxidación, pero relativamente solubles en sus estados de mayor oxidación;

por tanto, estos cationes pueden precipitar o disolverse dependiendo del potencial redox de la muestra. Así mismo, el cromo hexavalente puede ser reducido a ión crómico debido a la actividad microbiológica.

- b) Intervalo de tiempo entre la toma y el análisis de muestras:* Los resultados analíticos son más exactos en la medida que el tiempo transcurrido entre la toma de la muestra y su análisis sea menor. Para evaluar ciertos constituyentes y parámetros físicos, se requiere su análisis inmediato en el campo. Para las muestras compuestas se registra el tiempo en el momento de finalizar la operación de composición. Los cambios provocados por el crecimiento de microorganismos se retardan por almacenamiento de la muestra en la oscuridad y a baja temperatura (< 4° C pero sin congelar). Se debe registrar el tiempo transcurrido hasta el momento del análisis de la muestra, y la técnica de preservación aplicada.
- c) Técnicas de preservación:* Los métodos de preservación incluyen las siguientes operaciones: control del pH, adición de reactivos, uso de botellas ámbar y opacas, refrigeración, filtración y congelamiento; y obran para: (a) retardar la acción biológica, (b) retardar la hidrólisis de los compuestos o complejos químicos, (c) reducir la volatilidad de los constituyentes, y (d) reducir los efectos de absorción.

Para minimizar la volatilización o biodegradación de los constituyentes, se guarda la muestra a baja temperatura sin congelación. Antes del envío al laboratorio, es preferible empacar las muestras en hielo triturado o en sustitutos comerciales del hielo; se debe evitar el uso de hielo seco debido a que puede alterar el pH de las muestras, además de que las congela y puede causar la ruptura de los recipientes de vidrio. Las muestras compuestas deben mantenerse a 4°C, con hielo o un sistema de refrigeración, durante el período de composición. Las muestras se analizan lo más

pronto posible después de su llegada al laboratorio; si esto no es posible se recomienda, para la mayoría de muestras, almacenamiento a 4°C.

La adición de preservativos químicos sólo es aplicable cuando estos no interfieren con los análisis a realizarse, y deben agregarse previamente a la botella de muestra de tal manera que todas las porciones de muestra se preserven de inmediato. En ocasiones, cuando se hacen diferentes determinaciones en una muestra es necesario tomar diferentes porciones y preservarlas por separado, debido a que el método de preservación puede interferir con otra determinación. Todos los métodos de preservación pueden ser inadecuados cuando se aplican a la materia en suspensión. El formaldehído afecta la mayoría de análisis químicos y no debe usarse como preservativo.

### **1.2.3 Eliminación de metales en aguas**

Como resultado de toda la problemática anteriormente comentada en relación con la contaminación por metales, se ha incrementado el interés hacia el estudio de la eliminación y recuperación de los metales pesados contenidos en las aguas residuales.

Se comentan a continuación de forma resumida los principales tratamientos físico-químicos convencionales empleados para la eliminación de los metales pesados de los efluentes líquidos:

#### *a) Precipitación química*

La precipitación química es un proceso efectivo de tratamiento para la remoción de muchos contaminantes. Es uno de los métodos más antiguos y más ampliamente utilizados.

La precipitación química en el tratamiento de las aguas residuales lleva consigo la adición de productos químicos con la finalidad de alterar el estado físico de los sólidos disueltos y en suspensión, y facilitar su eliminación por sedimentación. Puede provocarse mediante la adición de hidróxidos, carbonatos o sulfuros. Los agentes más utilizados para producir la precipitación son cal, sosa cáustica y sulfuros de hierro y sodio. La técnica más empleada es la precipitación con cal, debido al bajo precio de dicho reactivo y a la facilidad de controlar el pH.

La remoción de sustancias del agua por precipitación depende principalmente de la solubilidad de varios compuestos formados en el agua. Así, los metales pesados se hallan como cationes en el agua y muchos formarán hidróxidos y carbonatos sódicos. Éstos sólidos tienen límites bajos de solubilidad en agua, de manera que como resultado de la formación de hidróxidos y carbonatos insolubles, los metales precipitarán fuera de la solución. Mediante este proceso químico un contaminante se transforma en un sólido insoluble, facilitándose así su eliminación posterior de la fase líquida mediante sedimentación o filtración.

Mediante precipitación química es posible conseguir efluentes clarificados básicamente libres de materia en suspensión o en estado coloidal.

Entre las principales aplicaciones de la precipitación química se encuentra:

- Eliminación de metales pesados tóxicos de los residuos peligrosos acuosos, tales como arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel y zinc.
- Eliminación de sustancias precipitables procedentes de ciertos líquidos no acuosos, como sucede con los disolventes orgánicos residuales. Si bien, para que la precipitación, floculación y sedimentación sean efectivas, la viscosidad del líquido no debe ser muy alta.

Algunos de los agentes de precipitación son:

- *Sulfato de alúmina*: Cuando sulfato de alúmina ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) forma hidróxido del aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) insoluble, que es un flóculo gelatinoso que sedimenta lentamente en el agua residual, arrastrando consigo materia suspendida y produciéndose otras alteraciones.

- *Cal*: Para producir el carbonato de calcio que actúa como coagulante, es necesario añadir una cantidad de cal suficiente para la combinación con todo el dióxido de carbono libre y con el ácido carbónico de los carbonatos ácidos. Por lo general, la cantidad de cal que hay que añadir suele ser mucho mayor cuando se emplea sola que cuando se emplea la cal en combinación con sulfato ferroso.

En caso de que el vertido industrial aporte al agua residual ácidos minerales o sales ácidas, éstas deberán neutralizarse antes de que tenga lugar la precipitación.

- *Sulfato de hierro y cal*: En la mayoría de los casos, el sulfato de hierro ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) no se puede emplear como agente precipitante individual, puesto que para formar un precipitado se debe añadir cal al mismo tiempo. Al añadir la cal se forma hidróxido de hierro (II),  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , que se oxida para dar hidróxido de hierro (III),  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , que es la forma deseada. El hidróxido de hierro insoluble forma un flóculo gelatinoso y voluminoso parecido al flóculo del hidróxido de aluminio.

La eliminación de metales por precipitación se produce a través del uso de varias operaciones unitarias, como las que aparecen en la Figura 2.

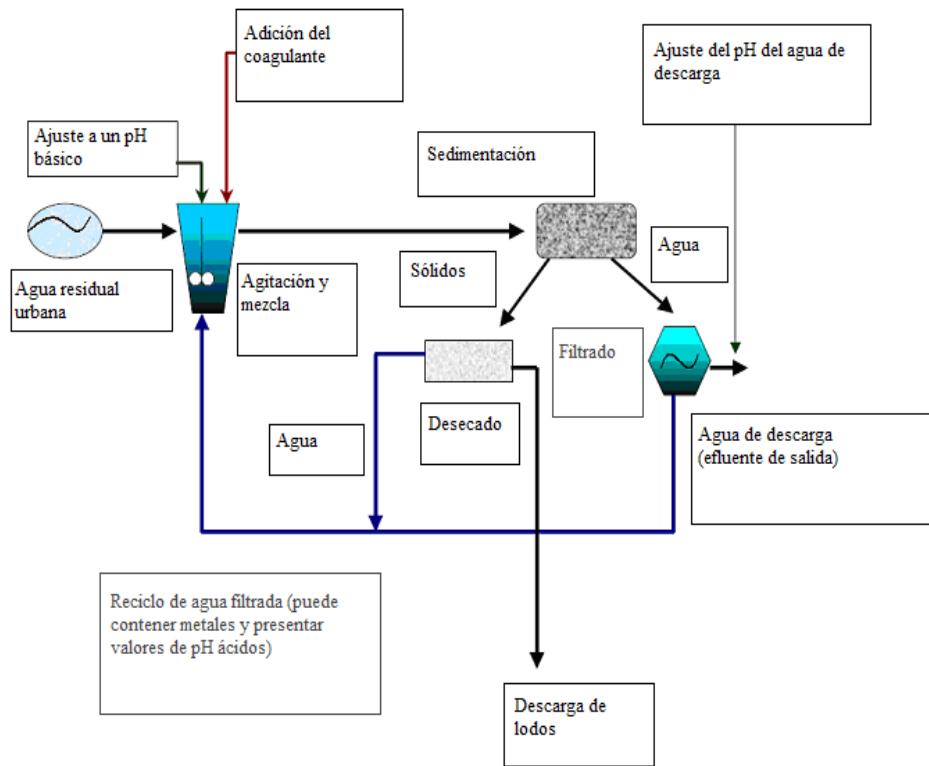


Figura 2. Proceso de eliminación de metales por precipitación química en una planta convencional

La eliminación de sustancias del agua por precipitación depende principalmente de la solubilidad de los compuestos formados en el agua al adicionar el reactivo correspondiente. Así, los metales pesados que se hallan como cationes en el agua formarán hidróxidos y carbonatos sódicos, sólidos que presentan bajos límites de solubilidad en agua, y que facilitarán su eliminación posterior de la fase líquida mediante sedimentación o filtración.

La eficacia de la precipitación de los metales puede disminuir en gran medida debido a la presencia de agentes acomplejantes en el efluente. La formación de complejos aumenta la solubilidad de los metales y, en la mayoría de los casos, es

necesaria la destrucción previa del complejo para que la precipitación resulte eficaz. El método más utilizado suele ser la oxidación mediante cloración.

El cianuro y el amonio forman complejos con muchos metales. El cianuro puede ser eliminado por cloración alcalina u otro proceso como oxidación catalítica de carbón. El amonio puede ser removido por eliminación, cloración u otro método adecuado para eliminar metales.

La figura 3 muestra la solubilidad de varios hidróxidos y sulfuros metálicos en diferentes condiciones de pH.

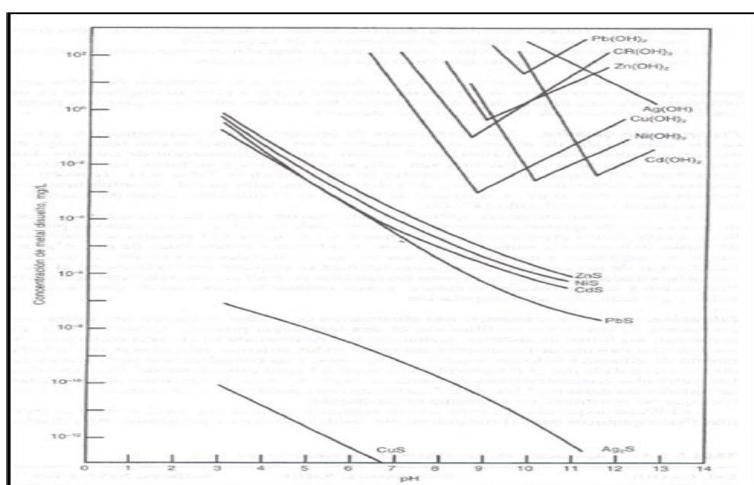


Figura 3. Precipitación de metales pesados como hidróxidos y como sulfuros.

Solamente con precipitación y clarificación, la concentración de los metales en el efluente puede disminuir.

En la Tabla 2 se resume la remoción de algunos metales presentes en el agua que puede conseguirse mediante un proceso de coagulación.

*Tabla 2. Rendimiento de la coagulación sobre los metales contenidos en el agua*

PARAMETROS	REDUCCIÓN MÁXIMA OBTENIDA MEDIANTE LA COAGULACIÓN:
HIERRO	+++
ALUMINIO	+++
MANGANESO	+
COBRE	+++
ZINC	++
COBALTO	0
NIQUEL	0
ARSÉNICO	~+++As <sup>+5</sup> , ++As <sup>+3</sup>
CADMIO	++
CROMO	~+Cr <sup>+6</sup> , +++Cr <sup>+3</sup>
PLOMO	+++
MERCURIO	++

0: Nada de reducción; +: de 0 a 20% de reducción; ++: 20 a 60% de reducción; +++: > 60% de reducción

Existen varias limitaciones al empleo de la técnica de precipitación, de las que pueden destacarse las siguientes:

- Los hidróxidos metálicos precipitados tienden a re-disolverse si el pH de la disolución varía.
- El cromo (VI) no es eliminado por precipitación alcalina.
- La eliminación de metales procedentes de efluentes que contengan varios metales puede no ser eficaz debido a que los diferentes metales presentan solubilidades mínimas a distintos pH.
- La presencia de agentes acomplejantes puede tener un efecto adverso en la eliminación ya que éstos aumentan la solubilidad de los metales.
- Los lodos de los hidróxidos metálicos pueden ser bastante voluminosos debido a la naturaleza coloidal y amorfa de las partículas.
- A menudo, es necesario recurrir al empleo de otra técnica de eliminación de metales, con objeto de que las concentraciones residuales no superen a las permitidas en la legislación para el vertido a los cursos de agua.
- La generación de grandes cantidades de precipitados.
- El aumento del pH de las aguas.
- El proceso de precipitación es excesivamente lento a pesar de utilizar coagulantes.

*b) Intercambio iónico*

El intercambio iónico es un procedimiento muy eficaz para la eliminación de metales de aguas residuales. Consiste en una reacción reversible en la que los iones metálicos de la disolución se intercambian por ciertos iones del intercambiador. En el intercambiador, los iones se mantienen unidos a grupos funcionales sobre la superficie de un sólido por fuerzas electrostáticas. Cuando éste se satura, debe ser regenerado, generalmente mediante un ácido o una base, pasando los iones a la

solución regenerante. El volumen de regenerante es muy inferior al del agua residual tratada, por lo que los metales se encuentran en una concentración muy superior en el líquido regenerante y pueden ser adecuadamente tratados por precipitación, destilación u otros procesos de recuperación.

El intercambio iónico es útil cuando se necesita o desea un agua de excelente calidad; sin embargo comprende unas reacciones químicas tan complejas que requiere una operación cuidadosa y una supervisión continua. Además, utiliza en ocasiones productos químicos que son peligrosos para el personal y equipo.

El proceso de intercambio iónico tiene múltiples aplicaciones:

1. Corrientes en las que los altos costes de operación e instalación se compensan a través de los beneficios aportados por la recuperación de unas sustancias de:

- Alto valor económico: metales nobles
- Alto valor energético: uranio
- Alto valor medioambiental: metales pesados
- Ablandomiento de agua

2. Desionización

3. Purificación de alimentos y productos

Las ventajas del proceso iónico en el tratamiento de aguas son las siguientes:

- Se adapta a las necesidades de las aguas en que las concentraciones de las impurezas son relativamente bajas.
- Las resinas actuales tienen altas capacidades de intercambio que permiten conseguir procesos compactos con inversiones moderadas.

- Las resinas son estables químicamente, de larga duración y fácil regeneración.
- Las instalaciones pueden ser automáticas o manuales para adaptarse a las condiciones específicas.
- El equipo requerido es muy compacto y no requiere mucho espacio.
- No se generan lodos.

Algunos de los inconvenientes que presenta esta técnica son los siguientes:

- Deterioro de la resina debido a los metales.
- Deterioro debido a otras sustancias, tales como aceites, grasa, lodos, sílice coloidal, sustancias orgánicas o microbios. Un adecuado programa de limpieza puede subsanar, en la mayoría de los casos, este inconveniente.
- Coste de operación relativamente alto.

### *c) Adsorción*

La adsorción de iones tiene lugar sobre una gran variedad de materiales, entre ellos destacan: carbón activo, óxidos de hierro y aluminio, arcilla, materiales sintéticos y otros substratos de diferentes orígenes.

En este proceso la sustancia adsorbida se une a la superficie del adsorbente mediante fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals). La capacidad de adsorción de un material es función de su superficie interna y externa, es por ello que los materiales altamente porosos facilitan el contacto entre el adsorbato y los lugares activos del material adsorbente, la superficie de adsorción de un carbón activo comercial se encuentra entre 500 - 1500 m<sup>2</sup>/g.

El proceso de adsorción depende fuertemente del pH y cada metal tiene un pH óptimo para ser extraído. La temperatura, el tiempo de equilibrio, la concentración de metal y la presencia de otros iones en disolución son factores que influyen también en el proceso de adsorción. La presencia de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  correspondientes a la dureza del agua, interfieren de forma significativa en el proceso de extracción de metales pesados, tal como ocurría en los procesos de intercambio iónico.

El carbón activo puede emplearse como adsorbente para eliminar los metales pesados de las aguas residuales así como elementos de biomasa (restos de poda, de extracción del aceite, huesos de oliva, cáscaras de frutos secos...) que presentan capacidades notables para retener metales presentes en las aguas residuales y pueden aplicarse en la depuración de efluentes a escala industrial. De manera similar al proceso de intercambio iónico con zeolitas, el plomo es el metal que mejor se elimina.

La adsorción representa una alternativa técnica y económicamente viable, tanto por su capacidad de depuración como por el moderado coste de operación que tiene, y por ser considerada una tecnología “ limpia” en la eliminación de metales pesados de aguas residuales.

#### *d) Separación por membranas*

Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado.

La rápida expansión, a partir de 1960, de la utilización de membranas en procesos de separación a escala industrial ha sido propiciada por dos hechos: la

fabricación de membranas con capacidad para proporcionar elevados flujos de permeado y la fabricación de dispositivos compactos, baratos y fácilmente intercambiables donde disponer grandes superficies de membrana.

Los procesos de membrana no requieren generalmente la adición de productos químicos agresivos, pueden ser llevados a cabo a temperatura ambiente, forman una barrera absoluta al flujo de contaminantes y son especialmente eficientes, característica que los convierte en económicos y ambientalmente atractivos.

La figura 4 representa la definición de una membrana, que se puede observar que está compuesta de un film delgado que separa dos fases y actúa como barrera selectiva al transporte de materia.

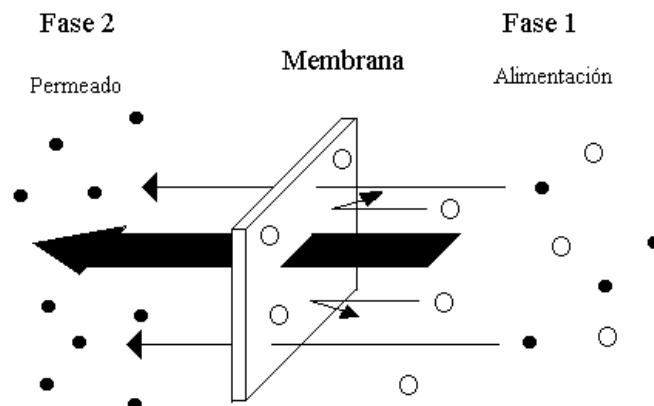


Figura 4 Definición de una membrana

Entre las operaciones de separación, los procesos de membrana ofrecen ventajas básicas como:

- La separación tienen lugar a temperatura ambiente son cambio de fase, lo que ofrece una ventaja energética comparada con la destilación.
- La separación tiene lugar sin acumulación de productos dentro de la membrana. Las membranas están, pues, bien adaptadas para funcionar

continuamente sin un ciclo de regeneración tal como ocurre con las operaciones de intercambio iónico de resinas o sin ciclo de elución como en cromatografía.

- La separación no necesita la adición de productos químicos. Esto da ventaja a la calidad del producto y deja menos residuos contaminantes.

En cambio, tiene como principal desventaja:

- El llamado *fouling* o ensuciamiento de la membrana, que hace disminuir el flujo, con lo que el tiempo de filtración aumenta y se puede favorecer el crecimiento de microorganismos en la membrana, lo que requiere una limpieza más frecuente e incrementa el coste.

Los tres procesos de membrana utilizados para el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de metales pesados son la ósmosis inversa, la ultrafiltración y la electrodiálisis. En estos tres casos, el agua a tratar se hace pasar a través de una membrana porosa permoselectiva (acetato de celulosa, poliamida, polisulfona, etc.) sobre cuya superficie se acumula el concentrado metálico. Los mecanismos de transporte a través de la membrana varían desde la difusión molecular en sólidos que son semejantes hasta el flujo viscoso y tortuoso a través de sólidos microporosos.

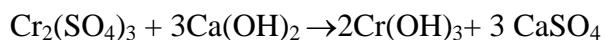
La ósmosis inversa se utiliza para la recuperación de metales de aguas de lavado de procesos de galvanizado electrolítico; el concentrado se recicla al proceso de deposición y el permeado al último aclarado. La ultrafiltración se emplea para la eliminación de contaminantes de baños de pintura por electrodeposición; el concentrado es reciclado a los baños de pintura y el permeado se usa en el primer aclarado o se desecha. En el caso de la electrodiálisis, la principal aplicación es la eliminación de metales de la industria de los galvanizados.

*e) Oxidación-reducción*

Las reacciones químicas de oxidación-reducción se emplean para reducir la toxicidad o la solubilidad, o para transformar una sustancia en otra más fácilmente manipulable. Esta operación mayoritariamente se combina con la precipitación química.

Las reacciones químicas de reducción se emplean principalmente para el tratamiento de corrientes que contiene cromo hexavalente, mercurio y plomo. Los agentes reductores más comunes son el dióxido de azufre, sales de sulfitos y sales de hierro.

Los procesos de reducción y precipitación de corrientes de aguas residuales que contienen cromo involucran una reducción del cromo hexavalente al estado trivalente en condiciones ácidas,  $\text{pH} \leq 3$ , empleando dióxido de azufre como agente reductor, seguida de una precipitación con cal, en condiciones básicas, con  $\text{pH}$  entre 8 y 9:



#### **1.2.4 Efectos toxicológicos y efectos ambientales**

Muchos de los metales que tienen una densidad alta no son especialmente tóxicos y algunos son elementos esenciales en el ser humano, independientemente de que a determinadas concentraciones puedan ser tóxicos en alguna de sus formas. Sin embargo, hay una serie de elementos que en alguna de sus formas pueden representar un serio problema medioambiental y es común referirse a ellos con el término genérico de "metales pesados".

Los metales pesados tóxicos más conocidos son el mercurio, el plomo, el cadmio y el talio. También se suele incluir un semimetal como es el arsénico y, en raras ocasiones, algún no metal como el selenio. A veces también se habla de contaminación por metales pesados incluyendo otros elementos tóxicos más ligeros, como el berilio o el aluminio.

El medio ambiente recibe aportes de metales de origen tanto natural como artificial. Son procesos naturales que aportan metales al ambiente, fenómenos geológicos normales como la formación de menas, la meteorización y erosión de las rocas, la lixiviación y los fenómenos volcánicos en el fondo marino. Los aportes de origen artificial son consecuencia de la actividad humana, la mayoría procedentes de procesos desarrollados en la minería y en la industria.

Los metales pesados poseen una gran capacidad para unirse con muy diversos tipos de moléculas orgánicas. Los procesos de bioacumulación son debidos básicamente a la imposibilidad, por parte del organismo afectado, de mantener los niveles necesarios de excreción del contaminante, por lo que sufre una retención en el interior del mismo. El proceso se agrava a lo largo de las cadenas tróficas, debido a que los niveles de incorporación sufren un fuerte incremento a lo largo de sus sucesivos eslabones, siendo en los superiores donde se hallan los mayores niveles de contaminantes. Una vez incorporados a los tejidos, los metales son capaces de reaccionar con una gran variedad de sustancias. Sus efectos tóxicos específicos sobre un sistema biológico, sin embargo, dependen de reacciones con ligandos que son esenciales para la función normal de ese sistema. Así, los metales muestran gran afinidad por grupos sulfhidrilo y, en menor medida, por radicales amino, fosfato, carboxilo, imidazol e hidroxilo, pertenecientes a enzimas y otras proteínas esenciales. Los ácidos nucleicos también resultan afectados por los metales pesados. Éstos ocasionan un efecto genotóxico que puede ser catalogado en las siguientes

categorías: (a) mutaciones genéticas;(b) aberraciones cromosómicas; (c) alteraciones en la síntesis y reparación de ácidos nucleicos; y (d) transformaciones celulares.

Hay similitudes concretas en la toxicidad de ciertos metales. Así, aunque las proteínas particulares que son principalmente afectadas por mercurio, plomo, cadmio y arsénico pueden diferir de un metal a otro, una interacción bioquímica similar es la responsable de la toxicidad de estos cuatro metales.

En cuanto a los efectos ambientales, los organismos pueden verse severamente afectados por pequeñas concentraciones de elementos pesados. El impacto ambiental de los contaminantes metálicos en suelos y sedimentos es estrictamente dependiente de la capacidad de complejamiento de éstos con componentes del medio ambiente y su respuesta a las condiciones fisicoquímicas y biológicas de su entorno. Los metales son especies químicas no degradables. Por tal motivo, una vez volcados al medio ambiente, sólo pueden distribuirse entre los entornos aire - agua - suelo, a veces cambiando su estado de oxidación, o incorporarse a los seres vivos. Los procesos de adsorción y la formación de complejos en medios naturales son responsables de que la mayor parte de los vestigios de metales pesados se acumulen en los sólidos en suspensión, incorporándose rápidamente a los sedimentos, donde se presentan los mayores niveles de concentración de estos contaminantes. Como resultado de estas interacciones, los sedimentos juegan un papel muy importante en la regulación de la calidad del agua. Por su parte, las aguas intersticiales, en contacto directo con los sedimentos, actúan como fuente o sumidero de estos contaminantes y en ellas se observan concentraciones intermedias entre las aguas superficiales y los sedimentos.

### 1.2.5 Legislación

En lo referente a normativa vigente sobre metales tóxicos hay que destacar:

- 1) **Directiva 76/464/CEE del Consejo**, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la comunidad. En esta directiva se contemplan las sustancias que son especialmente tóxicas y persistentes, entre las que destacan el Cd, el Hg y otros metales pesados.
- 2) **Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo** de 16 de diciembre, relativa a las normas de calidad ambientales de la política de aguas, definiendo una lista de sustancias prioritarias entre ellas, el cadmio, el plomo, el níquel, etc. y sus compuestos.
- 3) **Ley 20/1986**, de 14 de mayo, Régimen jurídico básico de residuos tóxicos y peligrosos. En ella aparecen la mayoría de los metales como sustancias tóxicas y peligrosas.
- 4) **Orden de 12 de noviembre de 1987** del Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo sobre normas de emisión, objetivos de calidad y métodos de medición relativos a determinadas sustancias nocivas o peligrosas contenidas en los vertidos de aguas residuales.

En relación con las aguas residuales urbanas es necesario tener en cuenta la legislación autonómica, provincial e incluso local relativa a alcantarillado, ya que en ella se establecen las concentraciones máximas de una serie de parámetros presentes en las aguas residuales urbanas que se vierten en un colector municipal.

Como ejemplo, en la tabla 3 se muestran las concentraciones límite para los metales pesados en la Comunidad Autónoma de Aragón.

*Tabla 3. Concentraciones límite de vertido de metales pesados a red de alcantarillado (Decreto 38/2004 del Gobierno de Aragón).*

METAL	CONCENTRACIÓN MEDIA DIARIA MÁXIMA (mg/l)	CONCENTRACIÓN INSTANTÁNEA MÁXIMA (mg/l)
Aluminio	10,00	20,00
Arsénico	1,00	1,00
Bario	20,00	20,00
Boro	3,00	3,00
Cadmio	0,2	0,40
Cromo(III)	5,00	5,00
Cromo(VI)	1,00	1,00
Hierro	10,00	10,00
Manganoso	5,00	10,00
Níquel	2,00	5,00
Mercurio	0,05	0,10
Plomo	1,00	1,00
Selenio	1,00	1,00
Estaño	2,00	5,00
Cobre	2,00	3,00
Zinc	5,00	10,00

## **2. EL CADMIO:**

### **2.1 Características y origen**

El cadmio se encuentra mayoritariamente en la corteza terrestre. Este siempre ocurre en combinación con el zinc. El cadmio también se consigue en las industrias como inevitable subproducto de extracciones de zinc, plomo y cobre.

El cadmio es un metal blanco azulado, dúctil y maleable. Se puede cortar fácilmente con un cuchillo. En algunos aspectos es similar al zinc.

La toxicidad que presenta es similar a la del mercurio; posiblemente se enlace a residuos de cisteína. La metalotioneína, que tiene residuos de cisteína, se enlaza selectivamente con el cadmio. Su estado de oxidación más común es el +2. Puede presentar el estado de oxidación +1, pero es muy inestable.

Las características del cadmio son parecidas a las del zinc. A temperatura ordinaria y en seco es estable, pero se oxida lentamente en presencia de humedad ambiente.

Si se calienta a temperatura elevada, arde desprendiendo vapores amarillo-rojizos de óxidos de cadmio. Es atacado por todos los ácidos, incluidos los orgánicos (por ejemplo los que se encuentran en los alimentos), siendo tóxicas las sales que se forman. Los ácidos fuertes (clorhídrico y sulfúrico) lo disuelven desprendiendo hidrógeno. Con el ácido nítrico diluido se desprenden óxidos de nitrógeno. El cadmio, fundido, forma aleaciones con numerosos metales, siendo utilizadas frecuentemente en la industria. En forma finamente dividida puede reaccionar violentamente con los siguientes compuestos con riesgo de inflamación y explosión:

Azufre, telurio, selenio, zinc, potasio, sulfato sódico, nitrato amónico, ácido nítrico concentrado, ácido hidrazoico, agentes comburentes fuertes, etc. El cadmio y alguno de sus compuestos actúan como catalizadores en muchas reacciones de descomposición en las que se pueden desprender humos de óxidos de cadmio, altamente tóxicos.

Aproximadamente tres cuartas partes del cadmio producido se emplea en la fabricación de baterías y especialmente en las baterías de níquel-cadmio. Otra parte importante se destina a procesos de galvanoplastia (recubrimientos) y algunas de sus sales se emplean como pigmentos por ejemplo, el sulfuro de cadmio se emplea como pigmento amarillo. También se emplea en algunas aleaciones de bajo punto de fusión y debido a su bajo coeficiente de fricción y muy buena resistencia a la fatiga, en aleaciones para cojinetes. Muchos tipos de soldaduras contienen este metal. Algunos compuestos de cadmio se emplean como estabilizantes de plásticos como el PVC y sus compuestos fosforescentes se emplean en la fabricación de televisores y de semiconductores.

Los compuestos de cadmio más conocidos contienen cadmio divalente, y el más importante es el sulfuro de cadmio. El ión cadmio forma cationes complejos con el amoniaco, principalmente  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$  y  $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$  y aniones complejos con los halógenos y cianuros, como  $[Cd(CN)_4]^{2-}$ .

## 2.2 Contaminación de agua por cadmio

El cadmio es tóxico y el envenenamiento se produce al inhalarlo o ingerirlo, tiene gran tendencia a formar compuestos complejos acuosos en los que se une de uno a cuatro ligandos. Sus compuestos más importantes en la industria son el cianuro, la amina y varios complejos de haluros.

En torno a 25.000 toneladas de cadmio se liberan por año al medio ambiente. La mitad de este cadmio es liberado en los ríos aunque también entra en el aire a través de la quema de residuos urbanos y de combustibles fósiles así como se produce de forma natural en incendios forestales y en erupción de volcanes.

La contaminación del agua por cadmio es provocada por las principales áreas de aplicación que arrojan sus desechos a las alcantarillas, como son el acabado de metales, la electrónica, la manufactura de pigmentos (pinturas y agentes colorantes), de baterías (cadmio níquel), de estabilizadores plásticos, de plaguicidas (fungicidas), la electrodeposición o la aleaciones de fierro, en la producción de fierro y zinc, y en el uso de reactores nucleares.

Los alquil y aril cátodos se usan como catalizadores y sus sales de los ácidos orgánicos (laurato, estearato, palmitato, fenolato, naftenato y benzoato de cadmio) como estabilizadores térmicos y de luz en los plásticos como el cloruro de polivinilo. El uso de estabilizadores de bario-cadmio en plásticos contaminan los alimentos almacenados en ellos.

En 1965 se informó en Japón de la muerte de más de 100 personas por contaminación por cadmio, el cual afecta principalmente a los huesos. El cadmio es tóxico para todas las formas de vida y en el hombre puede provocar daños en el aparato digestivo, en riñones y en los huesos (produce descalcificación y lesiones en la médula ósea) e inhibir algunos procesos enzimáticos. La inhalación de sus vapores produce severas lesiones en los pulmones. Además se ha observado que el cadmio tiene relación con la hipertensión arterial, la que origina enfermedades cardíacas. Cuando el agua está contaminada por ácidos es más fácil la contaminación por metales que cuando no contiene ácidos.

## 2.3 Análisis del Cadmio en las aguas

El cadmio se puede determinar mediante métodos colorimétricos, polarográficos y de absorción atómica. A continuación se describen los métodos normalizados que aparecen en el Standard Methods.

### a) Método colorimétrico

El método se basa en la reacción del cadmio presente en el agua con la ditizona para dar un complejo de ditizonato de cadmio de color rojo el cual se extrae con cloroformo y se cuantifica colorimétricamente a una longitud de onda de 515 nm.

#### Reactivos:

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado analítico y deben almacenarse en recipientes de polietileno de vidrio libre de cadmio, cuando se hable de agua debe entenderse agua bidestilada, desionizada y exenta de cadmio.

- Ácido clorhídrico (HCl) concentrado
- Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), 1:1
- Ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>); al 70%
- Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrado
- Alcohol etílico (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), al 95%
- Cloroformo (CHCl<sub>3</sub>)
- Hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) concentrado
- Peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), al 30%
- Tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>)
- Solución de hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub> OH); 1:99
- Solución de hidróxido de sodio (NaOH), 1N.

Material:

El material y equipo empleado es un material común de laboratorio.

*Equipo colorimétrico;* se necesita uno de los siguientes:

-Espectrofotómetro para usarse a una longitud de onda de 515 nm, provisto de un paso de luz de 1 cm con celdas de 1 cm.

-Fotocolorímetro de filtro equipado con filtro verde para usarse a una longitud de onda de 515 nm, provisto de paso de luz de 1 cm. Equipado con sus celdas correspondientes.

*Potenciómetro y/o papel indicador de pH.*

Observaciones:

-El límite de detección es de 0.02 mg/l y los iones metálicos habitualmente encontrados en el agua no interfieren.

-Si el agua a analizar contiene menos de 10  $\mu\text{g/l}$  de cadmio, se ha de proceder a concentrarla.

**b) Método polarográfico**

El cadmio se determinará después de una pre-electrólisis por medio de una polarografía por redisolución anódica impulsorial. El potencial del cadmio es de -0,63V.

Reactivos

-Ácido perclórico purísimo 10 N.

-Solución madre patrón de cadmio de 1 g/l:

-Patrón de cadmio de 0.1 g/l.

Observaciones

-Esta técnica permite descubrir cantidades de cadmio del orden de  $\mu\text{g/l}$ .

- Interferencias: talio en altas concentraciones y materias húmicas.
- La pre-electrólisis elimina la interferencia debida a la presencia de hierro.

### c) Método de la absorción atómica

El cadmio complejado por el amonio pirrolidio ditiocarbamato se extrae a pH 3.5 por la metilisobutilcetona y después se determina por espectrometría de absorción atómica directamente de la solución obtenida.

#### Reactivos

Utilizar el agua destilada y los reactivos de una gran pureza.

-Ácido nítrico (d=1.4 mg/l).

-Solución de cloruro amónico a pH 9:

Cloruro amónico..... 25 g

Agua destilada hasta enrarse..... 100 ml

Ajustar el pH a 9 con una solución de hidróxido sódico al 25%.

-Solución de amonio pirrolidio ditiocarbamato (APDC) de 20 g/l.

-Metilisobutilcetona.

-Solución madre patrón de cadmio de 1 g/l:

Cadmio puro..... 0.1 g

Ácido nítrico hasta disolución.

Agua destilada hasta enrarse..... 100 ml

-Solución hija patrón de cadmio de 10 mg/l.

Diluir a 1/100 la solución precedente añadiendo 1.5 ml de ácido nítrico.

-Solución hija patrón de cadmio de 0.1 mg/l.

Diluir a 1/100 la solución precedente añadiendo 1.5 ml de ácido nítrico.

#### Observaciones

-Esta técnica es aplicable a las aguas poco cargadas de materias orgánicas.

-Para aguas cuyo contenido en cadmio esté comprendido entre 0.02 y 2 mg/l, efectuar la determinación directamente en el agua sin extracción previa.

La determinación de Cadmio (II) en los ensayos de laboratorio realizados en este proyecto se ha llevado a cabo mediante el método de la cationa que se basa en el método colorimétrico estándar de la ditizona (US Standard Methods) y que se explica detalladamente en el manual del Test 0-14 NANOCOLOR del espectofotómetro compacto PF-12 de la marca MACHEREY-NAGEL.

Método:

-Rango: 0,05 - 2,00 mg/l Cd<sup>2+</sup>

-Longitud de onda (HW = 5-12 nm): 520 nm

-Tiempo de reacción: 5 min (300 s)

-Temperatura de reacción: 20-25 °C

Interferencias:

Se registran solamente iones Cd<sup>2+</sup>. Para la determinación del cadmio total debe realizarse previamente una descomposición con el kit de descomposición comercial. En las condiciones especificadas no interfieren:

< 5 mg/l Fe<sup>2+</sup> , Fe<sup>3+</sup> , tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos;

< 10 mg/l Al<sup>3+</sup> , Cu<sup>2+</sup> ;

< 1000 mg/l Ca<sup>2+</sup> , PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

El método es aplicable también para el análisis de agua de mar.

#### **d) Método de la cadiona**

##### Procedimiento

La determinación de Cadmio (II) en los ensayos de laboratorio realizados en este proyecto se ha llevado a cabo mediante el método de la cadiona que se basa en el método colorimétrico estándar de la ditizona (US Standard Methods) y que se explica detalladamente en el manual del Test 0-14 NANOCOLOR del espectofotómetro compacto PF-12 de la marca MACHEREY-NAGEL.

##### Método:

- Rango: 0,05 - 2,00 mg/l Cd<sup>2+</sup>
- Longitud de onda (HW = 5-12 nm): 520 nm
- Tiempo de reacción: 5 min (300 s)
- Temperatura de reacción: 20-25 °C

##### Interferencias:

Se registran solamente iones Cd<sup>2+</sup>. Para la determinación del cadmio total debe realizarse previamente una descomposición con el kit de descomposición comercial. En las condiciones especificadas no interfieren:

- < 5 mg/l Fe<sup>2+</sup> , Fe<sup>3+</sup> , tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos;
- < 10 mg/l Al<sup>3+</sup> , Cu<sup>2+</sup> ;
- < 1000 mg/l Ca<sup>2+</sup> , PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

##### Procedimiento

Muestra: Abrir el tubo de test. Añadir 4,0 ml de solución de muestra (el valor del pH de la muestra debe estar situado entre pH 7 y 10) y 200 µl (= 0,2 ml) de R2 (reactivo estándar que viene en el kit del fabricante), cerrar y mezclar. Lavar el tubo de test por la parte exterior y medir después de 5 min.

Blanco: Abrir el tubo de test. Añadir 4,0 ml de agua destilada y 200  $\mu$ l (= 0,2 ml) de R2, cerrar y mezclar. Limpiar el tubo de test por la parte exterior y medir después de 5 min.

Para cada análisis es necesario preparar un valor en blanco.

Los pasos seguidos en la preparación del blanco y la muestra para el análisis se muestran en la Figura 5.

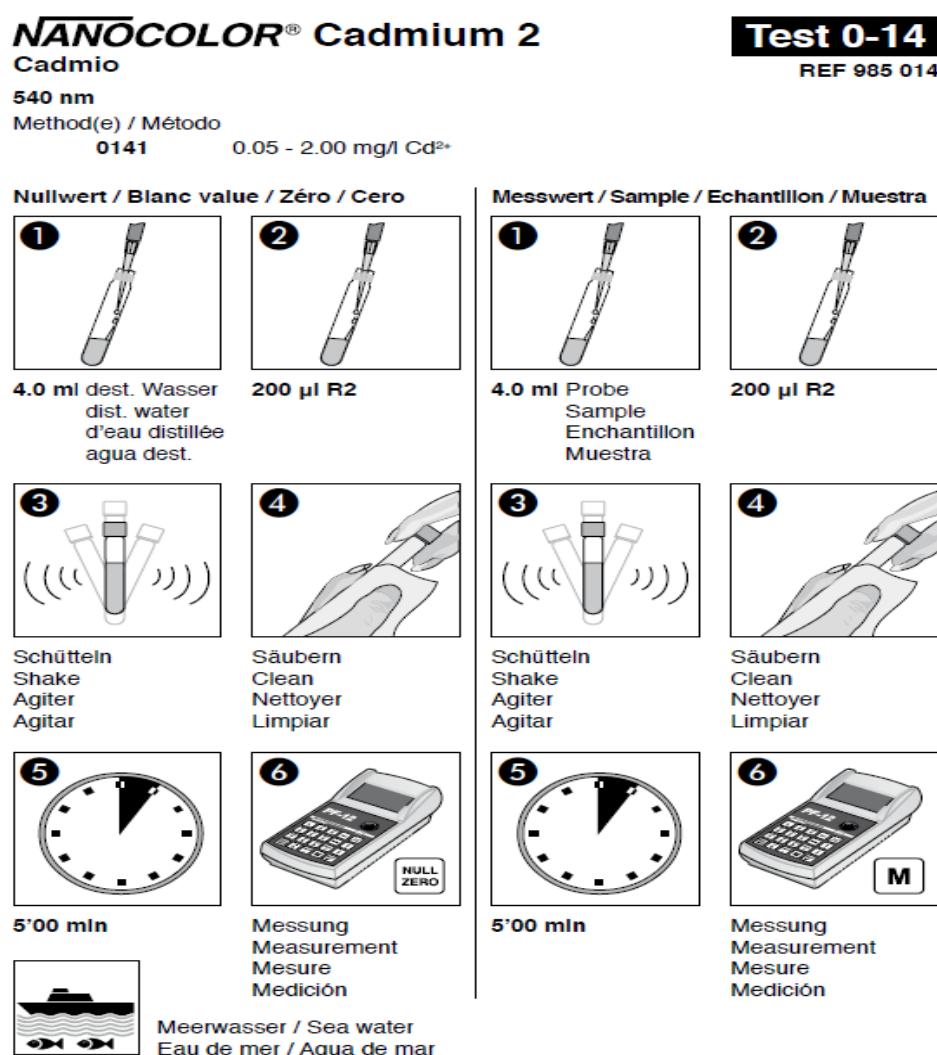


Figura 5 Tratamiento de la muestra y el blanco para el análisis en el PF-12

#### e) Espectrometría de Masas (ICP-MS)

Esta es una de las técnicas más recientes utilizadas en el análisis de trazas y ultratrazas de metales, utilizando como fuente de ionización la antorcha de un plasma ICP. El resultado de la combinación de estas dos técnicas es lo que denominamos ICP-MS.

El ICP aporta a las muestras la energía suficiente para una completa vaporización y disociación previa a su ionización. El analizador de masas separa los iones formados en función de su relación masa/carga y proporciona una alta sensibilidad.

Las determinaciones por ICP-MS son análisis semi-cuantitativos y permiten determinar simultáneamente la práctica totalidad de los elementos de la tabla periódica, en tiempos muy cortos.

### 2.4 Toxicidad

Se ha comprobado que el cadmio es un metal pesado que produce efectos tóxicos en los organismos vivos, aun en concentraciones muy pequeñas y que se concentra fuertemente en las cadenas alimenticias.

La exposición al cadmio en los humanos se produce generalmente a través de dos fuentes principales: la vía oral (por agua e ingestión de alimentos contaminados) y por inhalación.

Algunos órganos vitales son un blanco de la toxicidad del cadmio. En organismos sobreexpuestos, el cadmio ocasiona graves enfermedades al actuar sobre dichos órganos.

Las personas con baja proporción de hierro en la sangre tienen una absorción promedio cuatro veces mayor que los individuos con concentraciones normales de hierro, este factor y otros, como la deficiencia de proteínas, calcio, etc., pueden favorecer considerablemente la absorción del cadmio. Además, al igual que en el caso del plomo, se ha demostrado que los niños absorben mayores cantidades de cadmio que los adultos. El cadmio se absorbe hasta 20 veces más en bebés que en adultos y esto se debe a que el bajo desarrollo de los mecanismos de excreción en neonatos produce acumulación de tóxicos.

Por otra parte, se estima ya que es un elemento bioacumulable, que la vida biológica del cadmio en los humanos puede variar entre 13 y 40 años. El cadmio puede excretarse también a través de las glándulas sudoríparas, así como el hierro, zinc, plomo y níquel.

Aunque las exposiciones prolongadas son extremadamente raras actualmente, la ingestión de altas dosis es causa de severas irritaciones del estómago, vómito y diarrea y su inhalación causa graves irritaciones en los pulmones pero la mayor preocupación la causan los efectos de las exposiciones bajas al cadmio y a largo plazo.

- En personas que han estado expuestas a un exceso de cadmio en su dieta o por el aire se ha observado un daño en los riñones. Esta enfermedad renal normalmente no es mortal, pero puede ocasionar la formación de cálculos y sus efectos en el sistema óseo se manifiestan a través de dolor y debilidad.
- En trabajadores de fábricas, en donde el nivel de concentración de cadmio en el aire es alto, han sido observados severos daños en los pulmones, tales como enfisema.

Estudios en seres humanos también sugieren que una inhalación prolongada de cadmio puede incrementar el riesgo de contraer cáncer pulmonar, como en el caso de los fumadores.

*Tabla.4. Dosis tolerables de cadmio para los seres humanos.*

Ingesta	Diaria	10-50 microgramos (el cuerpo sólo absorbe entre el 5 y 10 %)
	Semanal	400-500 mg (adulto)
Inhalación	Exposición crónica a polvo	< 0,01 mg/m <sup>3</sup> (8 horas diarias)
	Exposición crónica a humo de óxido de Cd	< 0,05 mg/m <sup>3</sup> (8 horas diarias)

Se sabe que el cadmio produce procesos oxidativos, por tanto, una ingesta adecuada de antioxidantes podría contrarrestar los efectos de los radicales libres formados y neutralizarse así el metal.

Se conoce que, de los metales pesados, el cadmio, el arsénico y el mercurio son los metales que presentan una mayor toxicidad y tendencia a la bio-acumulación.

En el ambiente laboral, en donde ocurre la gran mayoría de las intoxicaciones, se deben implantar todas las medidas de seguridad adecuadas, tanto para los trabajadores como para la población cercana a este tipo de industrias y dado que el cadmio es extremadamente persistente en el cuerpo humano, las personas que están expuestas en la industria, se deben someter continuamente a exámenes para poder evitar así las enfermedades debidas a este metal.

### **3. EL CROMO:**

#### **3.1 Características y origen**

El cromo es un metal de transición duro, frágil, gris acerado y brillante que se emplea especialmente en metalurgia.

Se encuentra en las rocas, los animales, las plantas, el suelo y en polvo y gases volcánicos y está presente en el ambiente en varias formas diferentes. Las formas más comunes son el cromo metálico, el cromo trivalente (III) y el cromo hexavalente (VI) (Tabla 2.6). El cromo (III) aparece naturalmente en el ambiente y es un elemento nutritivo esencial que el cuerpo requiere para promover la acción de la insulina de manera que los azúcares, las proteínas y las grasas puedan ser utilizadas por el organismo. El cromo (VI) y el cromo metálico son producidos generalmente por procesos industriales. No se ha asociado ningún sabor u olor con los compuestos de cromo. El cromo metálico es un sólido de color acero-grisáceo que se derrite a temperatura muy alta. Se usa principalmente para producir acero y otras aleaciones (mezclas de metales).

El mineral cromita, que contiene la forma de cromo (III) y que ocurre naturalmente, se usa como ladrillo de revestimiento en hornos industriales, en la manufactura de metales y aleaciones y de sustancias químicas. Los compuestos de cromo, principalmente las formas de cromo (III) y (VI), producidas por la industria se usan para cromado de metales, manufactura de colorantes y pigmentos, curtido de cuero y preservación de madera. Cantidades menores se usan en barrenas usadas en la extracción de petróleo, inhibidores de corrosión, en la industria textil y en la industria de tintas (tóner para copiadoras).

El cromo entra al aire, al agua y al suelo principalmente en las formas de cromo (III) y cromo (VI) como resultado de procesos naturales o de actividades humanas. Las emisiones producidas al quemar carbón y petróleo, y la producción de acero pueden aumentar los niveles de cromo (III) en el aire. Soldar acero inoxidable, la manufactura de productos químicos y el uso de productos que contienen cromo (VI) pueden aumentar los niveles de cromo (VI) en el aire. Los desagües de galvanoplastia pueden descargar cromo (VI). El curtido de cueros y la industria textil, como también la manufactura de colorantes y pigmentos, pueden descargar cromo (III) y cromo (VI) a los cuerpos de agua. Los niveles de cromo (III) y de cromo (VI) en el suelo aumentan principalmente a causa de la disposición de productos comerciales que contienen cromo, residuos de cromo de la industria y cenizas de carbón provenientes de plantas de electricidad. El cromo se obtiene comercialmente a partir de la cromita ( $FeCr_2O_4$ ), calentándola en presencia de aluminio o silicio (mediante un proceso de reducción).

*Tabla 5. Compuestos de cromo.*

ESTADO DE OXIDACIÓN	COMPUESTO
Trivalente	Óxido crómico Sulfato crómico
Hexavalente	Trióxido de cromo Dicromato sódico Dicromato potásico Cromato de plomo Cromato cálcico Cromato de zinc

En el aire, los compuestos de cromo se encuentran principalmente en forma de pequeñas partículas de polvo. Eventualmente, este polvo se deposita sobre la tierra y el agua. La lluvia y la nieve ayudan a eliminar el cromo del aire. Los

compuestos de cromo generalmente permanecen en el aire menos de 10 días. Aunque la mayor parte del cromo en el agua se adhiere a partículas de tierra y a otros materiales y se deposita en el fondo, una pequeña cantidad puede disolverse en el agua. Los peces no acumulan mucho cromo del agua en el cuerpo. Aunque la mayor parte del cromo en el suelo no se disuelve fácilmente en el agua y se adhiere fuertemente al suelo, una pequeña cantidad de cromo se disuelve y puede alcanzar el agua subterránea. La movilización del cromo en el suelo depende del tipo y de la condición del suelo y de otros factores ambientales.

### **3.2 Contaminación del agua por cromo**

En los sistemas acuáticos, la toxicidad de los compuestos solubles del cromo varía según la temperatura, pH y dureza del agua, y según las especies de organismos que los pueblan. Los compuestos del cromo (VI) se disuelven con facilidad, pero en condiciones naturales y en presencia de materia orgánica oxidable, se reducen rápidamente a compuestos cromo (III) más estables y menos hidrosolubles.

En los procesos industriales se utilizan mucho las sales de cromo, y pueden pasar al suministro de agua a través de los residuos industriales. Frecuentemente se añaden cromatos al agua de refrigeración para el control de la corrosión. El cromo puede encontrarse en el agua tanto en estado hexavalente como trivalente.

### **3.3 Métodos de análisis del cromo**

El cromo se puede analizar mediante métodos colorimétricos y de absorción atómica. A continuación se describen como en el caso del cadmio, los métodos normalizados que aparecen en el Standard Methods.

**a) Método de la difenilcarbazida (determinación de Cr<sup>6+</sup>)**

En una solución ligeramente ácida, el cromo hexavalente reacciona con la difenilcarbazida para dar una coloración rojo-violeta susceptible de una determinación colorimétrica. El método precisa de una recta de calibrado y las lecturas en el espectrómetro se toman a la longitud de onda de 540 nm.

Reactivos:

- Agua destilada exenta de toda traza de cromo.
- Ácido sulfúrico químicamente puro.
- Solución de ácido sulfúrico 1/2.
- Solución de ácido sulfúrico 1/10.
- Alcohol etílico de 95°.
- Solución de amoniaco 1/2.
- Solución de sulfito sódico (1,26mg/100ml)
- Solución de permanganato potásico (0,632g/100ml)
- Solución de nitruro sódico (NaN<sub>4</sub>) (0,5g/100ml)
- Solución de acida de difenilcarbazida:
  - Difenilcarbazida químicamente pura. .... 0.2 g
  - Alcohol etílico de 95° hasta enrarse. .... 100 ml
  - Solución de ácido sulfúrico 1/10. .... 400 ml
  - Solución madre patrón de cromo de 0.1 g/l
  - Patrón de cromo de 0.001 g/l

Observaciones

Este método colorimétrico solamente es específico para el cromo en estado de oxidación máxima. Siempre es posible una oxidación del Cr<sup>3+</sup> a Cr<sup>6+</sup>.

El método colorimétrico de la difenilcarbazida se basa en una reacción de oxidación-reducción donde en primer lugar el cromo (VI) oxida a la difenilcarbazida a

difenilcarbazona reduciéndose a su vez a cromo (III). Estos iones cromo (III) se combinan con la carbazona formando el complejo de color rojo-violeta intenso que se lee espectrofotométricamente a 540 nm. La intensidad de color del complejo formado es directamente proporcional a la concentración de cromo hexavalente. La reacción que tiene lugar es la que se observa en la Figura 6:

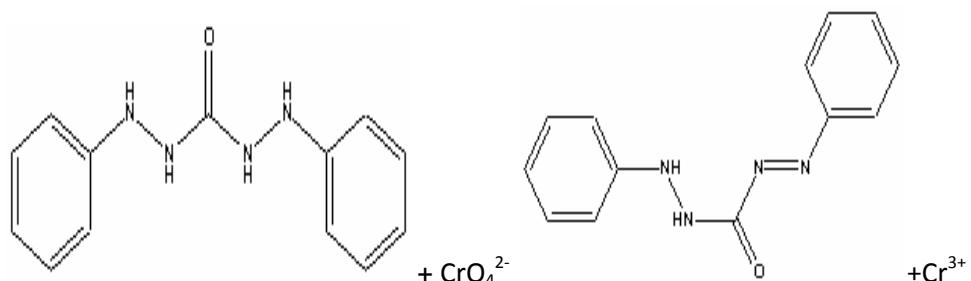


Figura.6. Reacción del Cr(IV) en presencia de difenilcarbazida y formación del complejo

### b) Método de la defenilcarbazida (PF-12)

La determinación de Cromo (VI) en los ensayos de laboratorio se ha llevado a cabo mediante un método colorimétrico con difenilcarbazida análogo al método estandarizado pero que en el caso del fotómetro PF-12 no necesita preparación de curva de calibrado. El procedimiento se explica detalladamente en el manual del Test 0-24 NANOCOLOR del espectofotómetro compacto PF-12 de la marca MACHEREY-NAGEL y se resume a continuación:

#### Método:

Rango: 0,05 - 2,00 mg/l  $\text{Cr}^{6+}$

0,1 - 4,0 mg/l  $\text{CrO}_4^{2-}$

Longitud de onda: 540 nm

Tiempo de reacción: 5 min (300 s)

Temperatura de reacción: 20-25 °C

Interferencias:

Coloraciones, enturbiamientos y grandes cantidades de sustancias orgánicas disueltas así como agentes oxidantes y reductores.

Para la determinación del cromo total debe realizarse previamente una descomposición con el kit del fabricante que en este caso es PANREAC ya que no se determinan los iones Cromo (III).

En las condiciones especificadas no interfieren: Al, Ba, Bi, Ca, Mn (II), Ni, Pb, Sn, Zn, Co > 0,2 mg/l y Fe > 5 mg/l

Procedimiento:

Muestra: Abrir el tubo de test. Añadir 4,0 ml de solución de muestra (*el valor del pH de la muestra debe estar situado entre pH 1 y 7*) y 200  $\mu$ l (= 0,2 ml) de R2, cerrar y mezclar. Limpiar el tubo de test por la parte exterior y medir después de 5 min.

En el caso del cromo no se necesita preparar un blanco para el análisis.

Los pasos seguidos en la preparación de la muestra para el análisis se muestran en la Figura 7.

**NANOCOLOR® Chromat 5**

Chromate / Cromat

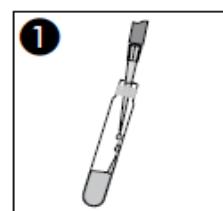
540 nm

Method(e) / Método

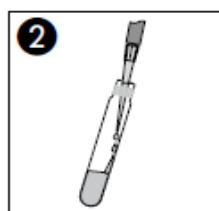
0241	0.05 - 2.00 mg/l Cr(VI)
0242	0.1 - 4.0 mg/l CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

**Test 0-24**

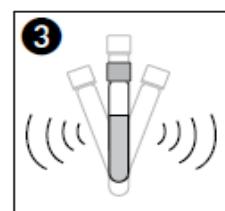
REF 985 024



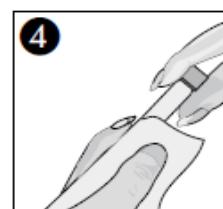
4.0 ml Probe  
Sample  
Enchantillon  
Muestra



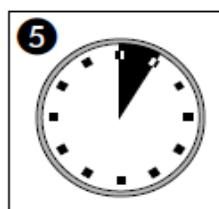
200 µl R2



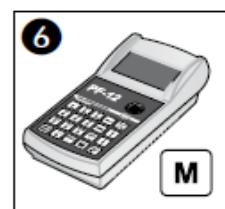
Schütteln  
Shake  
Agiter  
Agitar



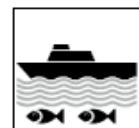
Säubern  
Clean  
Nettoyer  
Limpieza



5'00 min



Messung  
Measurement  
Mesure  
Medición



Meerwasser  
Sea water  
Eau de mer  
Agua de mar

Figura 7.Tratamiento de la muestra para el análisis en el PF-12.

### c) Determinación del cromo total

Para la determinación del cromo total es necesario oxidar el cromo trivalente presente en la muestra mediante una reacción con una solución de permanganato potásico y se determina colorimétricamente en forma hexavalente. Este método se recomienda para aguas que contengan materias orgánicas.

#### Procedimiento:

Tratar con un erlenmeyer 25 ml de agua a analizar con 5 ml de solución de ácido sulfúrico 1/2 y 1 ml de bisulfito sódico. Agitar. Después de 10 minutos de reposo, calentar en baño de arena y dejar que se desprendan vapores durante 5 minutos, obturando el erlenmeyer con un embudo. Enfriar y diluir a unos 80 ml aproximadamente. Llevar a ebullición y añadir gota a gota la solución de permanganato potásico hasta coloración rosa persistente.

Verter algunas gotas de solución de permanganato potásico en exceso. Llevar de nuevo a ebullición durante 10 minutos y después añadir gota a gota la solución de nitruro sódico hasta decoloración de la solución pero evitando añadir en exceso. Mantener la ebullición 2 minutos. Enfriar. Filtrar si es necesario. Pasar la solución a un matraz aforado de 50 ml. Lavar y enrasar a 50 ml con agua bidestilada. Proceder a la determinación colorimétrica según el método precedente.

#### Observaciones

- El límite de detección es de 5  $\mu\text{g/l}$ .
- El cromo tiene tendencia a fijarse en las paredes, por lo que se recomienda utilizar para las tomas de muestras recipientes limpios. Como el cromo hexavalente se puede reducir con facilidad, se recomienda, particularmente en presencia de aguas residuales, mantener la muestra a 4 °C y practicar el análisis cuando sea posible.

Interferencias:

El mercurio puede perjudicar la determinación dando una coloración azul, aunque este fenómeno es poco sensible debido a que la reacción se efectúa en medio ácido. El hierro da igualmente una coloración que interfiere por encima de un miligramo por litro. El vanadio da una coloración roja parda que desaparece al cabo de 15 minutos.

-Realizar la operación de lavado con ácido nítrico o clorhídrico.

**d) Espectrometría de Masas (ICP-MS)**

La determinación de cromo en las muestras se puede llevar a cabo de la misma forma que para el cadmio por la técnica de la Espectrometría de Masas (ICP-MS), técnica descrita en el apartado 2.3.3 (punto 5).

### **3.4 Toxicidad**

La toxicidad de los compuestos depende del estado de la valencia del metal y la exposición puede ocurrir por inhalación, ingestión o a través de la piel.

En cuanto a su función biológica, se ha observado que algunos de sus complejos parecen participar en la potenciación de la acción de la insulina, por lo que se los ha denominado "factor de tolerancia a la glucosa"; debido a esta relación con la acción de la insulina la ausencia de cromo provoca una intolerancia a la glucosa, y esta ausencia provoca la aparición de diversos problemas.

Tanto los animales como seres humanos sólo incorporan a su organismo cantidades relativamente pequeñas de cromo por inhalación; la mayoría de las sustancias que contienen cromo ingresan al organismo a través de los alimentos y del agua que se bebe. Generalmente, no se considera que el cromo metal y los

compuestos de cromo (III) supongan un riesgo para la salud; se trata de un elemento esencial para el ser humano, pero que en altas concentraciones resulta tóxico sin embargo los compuestos de cromo hexavalente son muy corrosivos y causan severas lesiones al contacto con la piel y las mucosas.

La acción tóxica del cromo se produce por acción cáustica directa, interferencia con el metabolismo o duplicación de los ácidos nucleicos. Los principales órganos blancos para la acción tóxica del cromo son bronquios, tracto gastrointestinal, hígado y riñón. La mayoría de efectos biológicos son secundarios a la exposición a cromo hexavalente.

Manifestaciones clínicas de la intoxicación aguda:

- A nivel gastrointestinal las sales de cromo producen vómito, diarrea, dolor abdominal, hemorragia de tracto digestivo y aun lesión hepática que puede progresar a fallo hepático.
- A nivel renal pueden causar insuficiencia renal aguda, necrosis tubular, y uremia que puede ocasionar la muerte.
- A nivel respiratorio la inhalación de polvos, humos y vapores puede producir bronco-constricción aguda probablemente por un mecanismo de irritación directa. La presencia de asma alérgico es rara.
- A nivel de piel y mucosas el cromo trivalente produce dermatitis irritativa, la cual se presenta mientras persiste la exposición.
- Los compuestos solubles de cromo hexavalente penetran por la piel y las mucosas en forma más efectiva que la forma trivalente. Esta acción irritante

incluye eritema, edema faríngeo, irritación de la mucosa conjuntival, ulceración de la mucosa nasal y aun perforación del tabique en su parte posterior.

– Otra lesión típica es la conocida como úlcera crómica la cual se considera como la lesión más frecuente por toxicidad aguda y que destruye los cartílagos aunque sin llegar a destruir el hueso.

– A nivel cardiovascular puede causar hipotensión severa y shock hipovolémico por pérdida de líquidos debido a las lesiones del tracto gastrointestinal.

– En el Sistema Nervioso Central causa vértigo convulsiones, alteración estado de conciencia y hasta la muerte.

Todos los compuestos que contengan Cr(VI) son considerados como cancerígenos y están clasificado en el Grupo I de la IARC (agentes comprobados como carcinógeno en humanos).

Los compuestos hexavalentes penetran al interior de la célula donde ejercen su acción genotóxica. Estudios realizados en trabajadores de las industrias de galvanizado con acero inoxidable demuestran la asociación entre exposición a vapores del cromo y el cáncer de pulmón. El tiempo de latencia para cáncer pulmonar es de 10 a 20 años, aproximadamente.

## **4. EL MERCURIO**

### **4.1 Características y origen**

El mercurio se genera de manera natural en el medio ambiente y se da en una gran variedad de formas. Al igual que el plomo y el cadmio, el mercurio es un elemento constitutivo de la tierra, un metal pesado. En su forma pura se le conoce como mercurio "elemental" o "metálico" (representado también como  $\text{Hg}(0)$  o  $\text{Hg}^0$ ). Rara vez se le encuentra en su forma pura, como metal líquido; es más común en compuestos y sales inorgánicas. El mercurio puede enlazarse con otros compuestos como mercurio monovalente o divalente (representado como  $\text{Hg(I)}$  y  $\text{Hg(II)}$  o  $\text{Hg}^{2+}$ , respectivamente). A partir del  $\text{Hg(II)}$  se pueden formar muchos compuestos orgánicos e inorgánicos de mercurio.

El mercurio elemental es un metal blanco plateado brillante, en estado líquido a temperatura ambiente, que normalmente se utiliza en termómetros y en algunos interruptores eléctricos. A temperatura ambiente, y si no está encapsulado, el mercurio metálico se evapora parcialmente, formando vapores de mercurio. Los vapores de mercurio son incoloros e inodoros. Cuanta más alta sea la temperatura, más vapores emanarán del mercurio metálico líquido. Algunas personas que han inhalado vapores de mercurio indican haber percibido un sabor metálico en la boca.

El mercurio se extrae como sulfuro de mercurio (mineral de cinabrio). A lo largo de la historia, los yacimientos de cinabrio han sido la fuente mineral para la extracción comercial de mercurio metálico. La forma metálica se refina a partir del mineral de sulfuro de mercurio calentando el mineral a temperaturas superiores a los 540 ° C. De esta manera se vaporiza el mercurio contenido en el mineral, y luego se captan y enfrián los vapores para formar el mercurio metálico líquido.

El mercurio está presente de forma natural en el medio ambiente. A veces conocido como azogue, es un metal pesado, como el plomo o el cadmio, que existe bajo distintas formas químicas:

- El mercurio elemental o mercurio metálico es el elemento en su forma pura, su forma "no combinada". Es un metal brillante, con un color de plata blanquecina. Es líquido a temperatura ambiente, pero rara vez se encuentra en esta forma en el medio ambiente. Si no se aísla, el mercurio se evapora lentamente, formando un vapor. La cantidad de vapor que se forma aumenta a medida que aumenta la temperatura. El mercurio elemental se usa tradicionalmente en los termómetros y en algunos interruptores eléctricos.
- Entre los compuestos inorgánicos de mercurio o sales de mercurio, que son más comunes en el medio ambiente, podemos citar el sulfuro de mercurio ( $HgS$ ), el óxido de mercurio ( $HgO$ ) y el cloruro de mercurio ( $HgCl_2$ ). La mayoría de éstos son polvos o cristales blancos, excepto el sulfuro de mercurio que es rojo y se vuelve negro con la exposición a la luz. Algunas sales de mercurio, como por ejemplo el cloruro de mercurio, también forman vapor. Pero éstos se quedan en el aire durante un periodo de tiempo más corto que el mercurio elemental, porque son más solubles en agua y más reactivos.
- El mercurio orgánico se forma cuando se combina el mercurio con carbono y otros elementos. Algunos ejemplos de compuestos orgánicos de mercurio son el dimetilmercurio, el acetato de fenilmercurio y el cloruro de metilmercurio. La forma más común que encontramos en el ambiente es el metilmercurio.

## 4.2 Contaminación de agua por mercurio

Varias formas de mercurio se dan de manera natural en el medio ambiente. Las formas naturales de mercurio más comunes en el medio ambiente son el mercurio metálico, sulfuro de mercurio, cloruro de mercurio y metilmercurio. Ciertos microorganismos y procesos naturales pueden hacer que el mercurio en el medio ambiente pase de una forma a otra.

El mercurio constituye un elemento muy contaminante. Industrialmente ha sido un elemento muy utilizado y aparecía en la composición de la sosa acústica, así como en muchos instrumentos de medición (barómetros, termómetros...), de electricidad.

En general, la incorporación de mercurio procede, fundamentalmente de la comida, siendo el pescado el alimento que contiene más cantidad de este tóxico. Otras fuentes son las aguas contaminadas o los aerosoles ambientales.

Los límites aceptables de mercurio en el agua se cifran entre 0,5 y 0,6 $\mu$ g por litro. En general la mayoría de las aguas no superan este límite.

## 4.3 Métodos de análisis del Mercurio

El mercurio se puede analizar mediante método titrimétrico y de absorción atómica sin llama. A continuación se describen los métodos normalizados que aparecen en el Standard Methods.

### a) Método titrimétrico

Después de la mineralización sulfopermangánica y extracción selectiva con cloroformo a pH 1.5, el mercurio se determina por titrimetría directa con una solución de di- $\beta$ -naftiltiocarbamato.

Reactivos:

Todas las soluciones se han de preparar con agua bidestilada.

- Ácido sulfúrico puro ( $d=1.84$ ).
- Solución saturada de permanganato potásico.
- Solución saturada de clorhidrato de hidroxilamina.
- Solución madre de di- $\beta$ -naftiltiocarbamato al 0.1 % en tetracloruro de carbono puro (se ha de conservar en el refrigerador).
- Solución hija de di- $\beta$ -naftiltiocarbamazo (preparación extemporánea):  
Solución madre. . . . . 1 ml  
Cloroformo puro hasta enrarse. . . . . 35 ml
- Solución madre patrón de mercurio de 500 mg/l:  
Cloruro mercúrico puro. . . . . 675 mg  
Solución de ácido clorhídrico 1/20 hasta enrarse. . . 1000 ml
- Solución hija patrón de mercurio de 10 mg/l:  
Solución madre patrón. . . . . 1 ml  
Agua bidestilada hasta enrarse. . . . . 50 ml
- Papel indicador de pH.

Observaciones:

- Se puede utilizar la ditizona en lugar de su homóloga  $\beta$ -naftilada. El empleo de esta última es preferible, pues la sensibilidad y estabilidad de la coloración son mayores. El empleo de cloroformo en la zona de pH indicada permite una extracción cuantitativa del mercurio y elimina completamente la interferencia de los iones  $Cu^{2+}$ .
- La precisión de este método es del orden del 5 % para concentraciones comprendidas entre 0 y 400  $\mu g/l$ .
- Verificar que el material de vidrio, los filtros y el aire del laboratorio no introduzcan mercurio.
- Lavar el material de vidrio primero con ácido nítrico concentrado y después con una mezcla de 4 volúmenes de ácido sulfúrico (50 %) y con un volumen de solución de

clorhidrato de hidroxilamina (200 g/l). Terminar con varios enjuagues con agua destilada.

**b) Método de absorción atómica sin llama**

Previa oxidación y mineralización, el mercurio se libera de su solución por reducción y posterior arrastre en contracorriente de aire seco. La determinación se efectúa por absorción atómica sin llama a 253.7 nm.

Reactivos:

- Ácido sulfúrico.
- Ácido nítrico.
- Solución de ácido nítrico al 0.15 %.
- Solución de permanganato potásico al 6 %.
- Solución de persulfato de hidroxilamina al 20 %.
- Solución de cloruro estannoso al 20 %.

Disolver en baño maría hirviente 12.5 g de estaño en 40 ml de ácido clorhídrico concentrado. Después de disolver y enfriar, se enrasa a 100 ml con agua destilada.

- Hilo de plata exento de mercurio purificado a la llama.
- Solución madre patrón de mercurio de 500 mg/l:

Cloruro mercúrico puro. .... 675 mg

Solución de ácido clorhídrico 1/20. .... 1000 ml

Esta solución se ha de conservar en un frasco de polietileno a baja temperatura y en la oscuridad.

- Solución hija patrón de mercurio de 10 mg/l:

Solución madre patrón. .... 1 ml

Aqua bidestilada hasta enrarse. .... 50 ml

- Solución hija patrón de mercurio de 0.1 mg/l:

Solución hija patrón de 10 mg/l. .... 1 ml

Solución de ácido nítrico al 0.15 % hasta enrarse. . . 100 ml

Se ha de preparar extemporáneamente. 1 ml de esta solución contiene 0.1  $\mu$ g de mercurio.

Procedimiento:

En un matraz aforado de tapón esmerilado y colocado en un recipiente que contenga agua fría, introducir 100 ml del agua a analizar y 4 ml de ácido sulfúrico. Mezclar. Añadir 2 ml de ácido nítrico y mezclar de nuevo. Verter una cantidad suficiente de solución de permanganato potásico para que la coloración rosa persista durante 15 minutos (2 ml como mínimo). Introducir 2 ml de solución de persulfato potásico y agitar suavemente durante 1 hora. Reducir el exceso de permanganato por adición de una solución de clorhidrato de hidroxilamina al 20 %.

- *Método en caliente.* Introducir una espiral de hilo de plata y agitar suavemente durante 12 horas. Lavarla a continuación con agua destilada y después con acetona. Dejarla secar. Colocar la espiral en un tubo de sílice y calentar a 250 °C. El vapor de mercurio es arrastrado hacia una cámara de atomización de 15 cm, atravesada por el flujo de una lámpara de mercurio de cátodo hueco. La absorción de la radiación 253.7 nm es proporcional a la cantidad presente de mercurio en el agua.

- *Método en frío.* Introducir la muestra mineralizada en un frasco provisto de tres tubos de salida. El primero está constituido por el dispositivo de vidrio poroso para la introducción de aire para el burbujeo de la muestra; el segundo está constituido por un embudo con una llave de paso que permite la introducción de 1 ml de solución de cloruro estannoso al 20 %; el tercero permite dirigir el aire que arrastra el mercurio hacia la célula de medida después de hacerlo pasar sobre lana de

vidrio con un caudal de 0.5 l/min. La medida se efectúa en 1 minuto en las mismas condiciones que para el método en caliente.

Observaciones:

- El límite de detección es de 2  $\mu\text{g/l}$ .
- La muestra debe conservarse preferentemente en un frasco de polietileno.
- Tomar todas las precauciones necesarias para evitar la contaminación por mercurio en el curso de las operaciones y verificar la ausencia de este metal en los reactivos y en la atmósfera del laboratorio.
- La presencia de bromuro y yoduro puede inhibir el mercurio, principalmente después de la mineralización.
- La principal causa de error la constituyen las materias orgánicas que son, en principio, eliminadas después del tratamiento de la muestra. Sin embargo, se puede realizar una verificación por burbujeo del aire antes de la adición del cloruro estannoso.
- En presencia de cloruros, el consumo de solución de permanganato potásico será importante.
- El método en caliente es más delicado de llevar a la práctica pero la fijación del mercurio es específica.
- Verificar antes de la medida la ausencia de cloro libre que se absorbe a la longitud de onda de 253.7nm.
- El material de vidrio, y en particular el burbujeador, debe ser cuidadosamente lavado con ácido nítrico diluido.
- Existen en el comercio aparatos autonómicos que permiten esta determinación.
- Para la determinación del mercurio en sus diferentes formas, operar del siguiente modo. Mercurio total: operar sobre la muestra sin tratar conservada con ácido nítrico; mercurio disuelto: operar con la muestra filtrada, sin adición de ácido nítrico; mercurio fijado en las materias en suspensión: determinarlo por cálculo a partir de los resultados precedentes.

- La mineralización puede efectuarse ventajosamente en el frasco provisto de los tres tubos de salida utilizados para el desprendimiento del mercurio.
- Para evitar los pasos preferenciales en el momento del burbujeo, el diámetro del borboteador no deberá exceder de 40 mm.
- Si se quiere determinar el mercurio en fango o sedimento, tratar por ebullición durante 30 segundos 0.5 g con 20 ml de agua regia. Enfriar, diluir eventualmente y operar al igual que para el agua. El agua regia debe prepararse en el momento de su utilización. La presencia de cloro evita la pérdida de mercurio.

#### **4.4 Toxicidad**

La liberación de mercurio en el ambiente como resultado de las actividades humanas ha causado problemas concretos bien documentados. La extensión de estos problemas depende en gran parte de la toxicidad de los compuestos de mercurio implicados. Aunque la acción tóxica del mercurio en el cuerpo humano no se conozca por completo, reciente investigaciones han proporcionado alguna información sobre el problema. Los hechos primarios que se han determinado son:

- Todos los compuestos de mercurio son tóxicos para el cuerpo de presentarse en cantidades suficientes.
- Los distintos compuestos de mercurio exhiben características algo diferentes en cuanto a toxicidad, distribución, acumulación y tiempos de retención en el cuerpo.
- En el ambiente o en el cuerpo pueden tener lugar ciertas transformaciones biológicas que cambian unos compuestos de mercurio en otros.
- Los efectos últimos del mercurio en el cuerpo parecen ser la inhibición de la actividad enzimática y el daño celular provocado por la capacidad el mercurio para

unirse fuertemente a los grupos con azufre en las moléculas tanto enzimáticas como de las paredes celulares. Semejante unión inactiva los enzimas y perturba las reacciones químicas que éstos catalizan en el cuerpo. Las propiedades de la membrana en las paredes celulares se interrumpe a causa de la unión del mercurio, inhibiéndose las actividades normales de la célula.

- El daño causado por el mercurio es por lo común permanente. No se conoce ningún tratamiento efectivo.

Todas las formas del mercurio son potencialmente tóxicas pero las toxicidades varían considerablemente. Los menos tóxicos son los compuestos de mercurio inorgánico. No son absorbidos con rapidez a partir del tracto intestinal. Una vez que han sido absorbidos pueden acumularse en el hígado y en el riñón, pero de ordinario son excretados con rapidez en la orina. Los compuestos *arilmmercuriales* no son mucho más tóxicos que las formas inorgánicas, puesto que son rápidamente degradados a derivados inorgánicos en los tejidos. Los compuestos *alquilmercuriales* son los compuestos más tóxicos del mercurio. Son bastante estables y presentan tiempos de retención largos en los tejidos. Por consiguiente, se acumula con rapidez alcanzando grandes concentraciones.

## **5. EL PLOMO**

### **5.1 Características y origen**

El plomo es uno de los recursos más valiosos que se encuentra de forma natural en la corteza terrestre, siendo objeto de explotación minera y de beneficio en más de 60 países. Su empleo ha venido creciendo de forma continuada, habiendo aumentado desde 0,8 Mt a principios del Siglo XX, hasta 6,5 Mt al comenzar el XXI. De esta producción, aproximadamente 2 Mt corresponden a Europa. Es interesante resaltar que el plomo secundario o reciclado, supone ahora en el mundo casi el 60 % de la producción total.

El plomo ofrece, entre otras ventajas, la de tener un punto de fusión bajo y una maleabilidad extremada que permite su fácil moldeo, conformado, laminado y soldado. Además, el plomo presenta una muy alta resistencia a la corrosión, siendo numerosos los ejemplos de productos de plomo que han perdurado a través de siglos.

Comparado con otros metales, el plomo tiene poca resistencia mecánica, a lo que se une su tendencia a fluir y su poca capacidad frente a la fatiga, propiedades éstas que le hacen poco adecuado para usos que exijan esfuerzo mecánico. (En realidad, las características mencionadas son propias de algunos plásticos), por lo que raramente se utiliza el plomo puro, siendo mucho más frecuente su empleo con la adición de pequeñas cantidades de material aleante que mejoran sus características mecánicas. Cuando se trata de conseguir un material de gran resistencia puede acudirse al acero con recubrimiento de plomo.

El plomo es relativamente abundante y sus concentrados pueden obtenerse fácilmente a partir del mineral bruto, dando origen al plomo metal con un consumo

energético relativamente modesto. Todo ello se traduce en un precio del plomo bajo en comparación con el de otros metales no férreos. El plomo puede reciclarse, obteniéndose plomo secundario, a partir de baterías desechadas, de chatarras y residuos plomíferos y de otros productos o residuos que contengan plomo, así como de procesos productivos de otros metales tales como acero, cobre o cinc.

Si bien es cierto que la minería del plomo, su metalurgia, su transformación y su empleo, igual que su recuperación y reciclado producen emisiones y pérdidas varias, la acción responsable de la industria, empleando las mejores tecnologías y una buena organización, consiguen que tales emisiones se reduzcan a un mínimo. En un mundo muy desarrollado tecnológicamente, el uso normal del plomo se hace de forma que las fuentes de emisiones dañinas para la salud humana sean mínimas. No obstante, la simple palabra plomo, a partir de los años setenta, provoca una reacción negativa por parte de la población y tal reacción es especialmente aguda cuando se trata de políticos y legisladores. Ninguno de ellos, por regla general, tienen buena información científica sobre la cuestión pero son arrastrados fácilmente por una corriente de opinión llena de prejuicios y con unos puntos de vista muy extremistas.

## 5.2 Contaminación del agua por plomo

Una vez que el plomo ha llegado al suelo permanece allí indefinidamente y sólo una pequeña parte es transportada por la lluvia. Por ello, se debe considerar al suelo como uno de los principales depósitos de este contaminante. Las concentraciones de plomo suelen ser elevadas en suelos cercanos a carreteras, industrias y fundidoras. Esto depende de la cantidad de plomo emitido, el tipo de vegetación, las condiciones atmosféricas, el viento, la lluvia, así como de otros factores como la distancia a la fuente de contaminación, la profundidad del suelo, etc.

La contaminación del plomo en casi todas las aguas varía entre 0.001 y 0.01  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , cantidad que es muy inferior al límite establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS), el cual es de 0.1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ . Sin embargo, en las zonas de aguas blandas con pH ligeramente ácido, puede llevar a disolverse el plomo de las tuberías. En estas circunstancias, el contenido en plomo del agua puede llegar hasta 3000  $\mu\text{g}/\text{l}$ , lo que puede causar intoxicación por plomo.

Hoy en día, la mayor parte del plomo que se encuentra en las aguas proviene de las emisiones de los vehículos automotores, estas llegan a la atmósfera y, de ahí, se precipitan a los cuerpos acuáticos.

En las ciudades, el transporte de plomo se lleva a cabo por la lluvia y las aguas negras (100-500  $\mu\text{g}/\text{l}$  en áreas industriales). La emisión de plomo que se origina en los procesos de minas, refinadoras y fundidoras también puede contaminar las aguas superficiales.

En resumen, el principal efecto del plomo en el medio ambiente es su acumulación en los diversos sustratos, lo cual, a su vez, provoca desequilibrios en su ciclo biogeoquímico.

### 5.3 Métodos de análisis del plomo

El plomo se puede analizar mediante método colorimétrico, método polarográfico y método de absorción atómica. A continuación se describen los métodos normalizados que aparecen en el Standard Methods.

### a) Método colorimétrico

El plomo se extrae en forma de ditizonato cuya coloración roja es susceptible de una determinación colorimétrica.

#### Reactivos:

Debe conocerse con precisión la cantidad de plomo que contiene cada reactivo. El ensayo en blanco debe demostrar que la cantidad de metal introducida no sobrepasa de 0.5 µg. Conservarlos en frascos de vidrio borosilicatado con tapones que cierren herméticamente para evitar contaminaciones accidentales.

- Agua bidestilada, utilizada para la calibración y preparación de todos los reactivos. Redestilar el agua destilada en un aparato de cuarzo o de vidrio borosilicatado.
- Ácido sulfúrico ( $d=1.83 \text{ mg/l}$ ), redestilado a baja presión en un aparato de cuarzo.
- Ácido nítrico ( $d=1.40 \text{ mg/l}$ ), redestilado en un aparato de vidrio borosilicatado o de cuarzo que incorpore una pequeña columna rectificadora, a fin de evitar el arrastre vesicular. Antes de empezar la destilación, se puede añadir ácido sulfúrico al ácido nítrico para arrastrar el plomo.
- Solución de ácido nítrico 1/100 en volumen.
- Ácido clorhídrico ( $d=1.18 \text{ mg/l}$ ), redestilado en un aparato parecido al utilizado para el ácido nítrico. Sumergir la extremidad del refrigerante en agua bidestilada para absorber los vapores ácidos.
- Amoniaco ( $d=0.945 \text{ mg/l}$ ), redestilado procediendo como se indica en el ácido clorhídrico, y rodeando el receptor con hielo o agua fría.

La cantidad de agua bidestilada puesta en el recipiente antes de empezar la destilación no debe ser muy grande, de modo que se obtenga una solución bastante concentrada. Ajustar, por dilución, esta solución a la concentración requerida: 14 % de  $\text{NH}_3$  ( $d=0.945 \text{ mg/l}$ ).

- Solución de citrato amónico al 25 %:

Acetato amónico puro. .... 250 g  
Agua bidestilada. .... 900 ml

Alcalinizar ligeramente con amoniaco hasta pH 9 en presencia de rojo de fenol. Extraer los metales pesados por agitación repetida con pequeñas porciones de solución clorofórmica de ditizona. La coloración verde indica que la extracción se ha completado. Extraer en parte el exceso de ditizona con cloroformo purificado y estabilizarlo. Completar el volumen con agua bidestilada.

- Solución de acetato amónico al 25 %:

Acetato amónico puro. .... 250 g  
Agua bidestilada. .... 900 ml

Proceder como se ha indicado para la solución de citrato amónico.

- Solución de sulfito neutro de sodio al 1 %:

Sulfito neutro de sodio puro. .... 1 g  
Agua bidestilada. .... 100 ml

Alcalinizar ligeramente con amoniaco hasta pH 9. Purificar con la solución clorofórmica de ditizona. Verificar con papel indicador que el pH sea exactamente 9. Ajustar se es necesario con una solución pura de dióxido de azufre se es muy elevado.

- Solución de formiato amónico al 20 %:

Formiato amónico. .... 20 g  
Agua bidestilada. .... 100 ml

Ajustar el pH a 9 con amoniaco y purificar con la solución clorofórmica de ditizona.

- Solución de cianuro potásico al 2 %.

Disolver 40 g de cianuro potásico en 80 ml de agua bidestilada exenta de plomo. Agitar vigorosamente la solución obtenida varias veces con 10 ml cada vez de solución clorofórmica de ditizona hasta que la última extracción quede de color verde. Lavar a continuación la fase acuosa con cloroformo a fin de decolorar. Diluir con agua bidestilada para tener una solución al 2 %.

- Solución amoniaca cianurada y sulfitada:

Amoniaco (d=0.945 mg/l)..... 5 volúmenes

Solución de sulfito sódico al 1 %..... 1 volumen

Solución de cianuro potásico al 2 %..... 1 volumen

- Solución de clorhidrato de hidroxilamina al 20 %.

Disolver 20 g de clorhidrato de hidroxilamina en un poco de agua bidestilada. Ajustar el volumen a 65 ml. Añadir algunas gotas de solución de polvo de metacresol de 1 g/l. Hacer virar hasta color púrpura por adición de amoniaco (d=0.945mg/l). añadir algunos mililitro de solución acuosa de dietilditiocarbamato sódico al 4 %. Extraer los metales pesados y el exceso de reactivo por adiciones repetidas de cloroformo hasta que la última porción no se coloree más de amarillo en presencia de sales de cobre. Añadir algunas gotas de ácido clorhídrico (d=1.18 mg/l) a la solución así purificada hasta viraje al amarillo. Completar a 100 ml con agua bidestilada.

- Cloroformo puro redestilado.

Redestilar el cloroformo en un aparato de vidrio borosilicatado. Para estabilizarlo, introducir 1 litro de este disolvente en un embudo de decantación. Añadir 100 ml de solución acuosa al 0.5 % de clorhidrato de hidroxilamina,

neutralizada con amoniaco al 1 % hasta pH 7.5. Agitar. Dejar decantar y llevar a – 5°C durante una noche para deshidratar el disolvente por congelación. Filtrar rápidamente sobre papel de filtro, purificado por lavado con ácido nítrico al 1 %, y después con agua destilada. Se seca de modo que el polvo no lo pueda contaminar. Este reactivo se ha de conservar en la oscuridad y preferentemente en frío. No añadir alcohol.

- Solución clorofórmica de ditizona de 60 mg/l.

Introducir exactamente 60 mg de ditizona en un embudo de decantación de 2 litros de vidrio borosilicatado. Añadir aproximadamente 300 ml de cloroformo. Disolver por agitación. Añadir 500 ml de una solución de amoniaco al 0.5 %. Agitar. Verter gota a gota una solución de amoniaco concentrado al 14 % hasta coloración amarilla verdosa. Eliminar la capa clorofórmica. Lavar la solución acuosa de ditizona con volúmenes de 30 a 50 ml de cloroformo hasta la obtención de un residuo clorofórmico casi incoloro. Extraer la ditizona por adiciones sucesivas de 200 a 300 ml de cloroformo y con volúmenes crecientes de ácido clorhídrico 2 N evitando que se caliente. Una vez neutralizada se puede continuar añadiendo ácido clorhídrico 6 N. Detener la adición de ácido cuando la fase acuosa esté incolora. Filtrar, sobre papel de filtro purificado y seco, los extractos clorofórmicos recogidos. Completar a 1 litro con cloroformo. Esta solución se ha de conservar en frío y en la oscuridad.

- Solución clorofórmica de ditizona de 20 mg/l, obtenida por dilución de la solución anterior.

- Solución madre patrón de plomo de 0.5 g/l.

Disolver en ácido nítrico puro 500 mg de plomo puro exento de plata, triturado, lavado con agua bidestilada y secado a vacío. Ajustar a 100 ml con ácido nítrico puro y completar a 1 litro con agua destilada.

- Solución hija patrón de plomo de 0.005 g/l.

Diluir a 1/100 la solución madre.

Observaciones:

- El límite de detección es de 2  $\mu\text{g}$  de plomo.
- La precisión de los resultados es del orden del 15 al 20 % para contenidos de 1 mg/l aproximadamente.
- Verificar que el material de vidrio no introduzca plomo en cantidad notable.
- Efectuar la determinación preferentemente con luz difusa, pues la luz oxida a la ditizona y a los ditizonatos.
- El bismuto interfiere en la determinación. Para eliminarlo, añadir a la solución nítrica 0.6 ml de solución de formiato amónico. Verificar que el pH sea igual a 3. Añadir 1 ml de solución de ditizona de 60 mg/l. Agitar. En presencia de cantidades notables de bismuto, la ditizona se colorea del violeta al rosa. Eliminar la fase orgánica. Proceder a nuevas extracciones hasta que la última sea verde. Eliminar la última traza de cloroformo por agitación seguida de decantación. Añadir a la fase acuosa 30 ml de solución amoniacal sulfitada y cianurada y 10 ml, exactamente medidos, de solución de ditizona de 20 mg/l. Agitar durante 1 minuto. Dejar en reposo. Continuar la determinación como se ha indicado en el procedimiento.
- El estaño y el talio interfiere, pero no existen en el agua más que de un modo excepcional.
- Evitar al máximo las trazas de humedad. Antes de efectuar la medida espectrométrica, calentar ligeramente la solución.
- El clorhidrato de hidroxilamina evita la oxidación de la ditizona y el cianuro potásico inhibe la interferencia de metales tales como hierro, cobre y cinc.
- Si la calibración de la curva no se realiza simultáneamente a la determinación, se recomienda practicar una determinación con un testigo que contenga 15  $\mu\text{g}$  de plomo.

### b) Método polarográfico

El plomo se determina después de una preelectrólisis polarográficamente por redisolución anódica impulsional. El potencial de plomo es de  $-0.41$  V.

#### Reactivos:

- Ácido perclórico purísimo 10 N.
- Solución macre patrón de plomo de 1 g/l:
  - Nitrato de plomo  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ..... 1.559 g
  - Ácido nítrico ..... 10 ml
  - Agua destilada hasta enrarse ..... 1 litro
- Solución hija patrón de plomo de 0.1 g/l.

#### Procedimiento:

A fin de evitar la interferencia debida a un exceso de hierro, para ciertas aguas, efectuar una preelectrólisis a  $-0.6$  V. Tomar 20 ml de muestra, añadir 50  $\mu\text{l}$  de ácido perclórico y hacer burbujear el nitrógeno durante 7 u 8 minutos. Para dexosigenar la solución, efectuar una preelectrólisis a  $-0.6$  V durante 3 minutos bajo corriente de nitrógeno. Cortar la llegada de nitrógeno y dejar en reposo 20 segundos. Efectuar una redisolución anódica impulsorial hasta  $-0.1$  V en las condiciones siguientes:

- amplitud de las impulsiones: 50 mV.
- velocidad de barrido: 4 mV/s.
- potencial de preelectrólisis:  $-0.6$  V.
- sensibilidad: 14  $\mu\text{A}$ .

Registrar el polarograma. Sea  $h$  la altura del pico.

Observaciones:

- Esta técnica permite descubrir cantidades de plomo del orden de g/l.
- El talio puede interferir si su contenido es suficientemente elevado; en este caso, alcalinizar con NaOH y efectuar una preelectrólisis a -1 V.
- En el caso en que se sospeche que el agua pueda contener materias húmicas, efectuar previamente una mineralización nítrica por ebullición de 100 ml de muestra con 2.5 ml de ácido nítrico. Concentrar hasta 10 ml aproximadamente y después completar el volumen a 100 ml con agua destilada.

**c) Método de absorción atómica**

El plomo complejado por el amonio pirrolidio ditiocarbamato se extrae a pH 3.5 con metilisobutilcetona y después se determina por espectrometría de absorción atómica directamente de la solución obtenida.

Reactivos:

Utilizar agua destilada y reactivos de una gran pureza.

- Ácido nítrico (d=1.4 mg/l).
- Solución de cloruro amónico de pH 9:

Cloruro amónico. .... 25 g

Agua destilada hasta enrarse. .... 100 ml

Ajustar el pH a 9 con una solución de hidróxido sódico al 25 %.

- Solución de amonio pirrolidio ditiocarbamato de 20 mg/l.

Ajustar el pH de la solución a 3.5 y proceder a una extracción con metilisobutilcetona. Se ha de preparar cada día.

- Solución madre de plomo de 1g/l:

Plomo. .... 1 g

Ácido nítrico. .... 60 ml

Agua destilada hasta enrarse. .... 1 l

- Solución hija patrón de plomo de 10 mg/l.  
Diluir a 1/100 la solución madre patrón.
- Solución hija patrón de plomo de 0.4 mg/l.  
Diluir a 1/25 la solución precedente después de haber añadido 1 ml de ácido nítrico.

Procedimiento:

Introducir en un vaso de precipitados 400 ml de agua acidificada en el momento de la toma y ajustar el pH de la muestra a  $3.5 \pm 0.1$  con la disolución tampón de pH 9. Verter el contenido en un embudo de decantación y lavar el vaso de precipitados con 25 ml de agua. Juntar las aguas de lavado. Añadir 50 ml de metilisobutilcetona. Agitar de nuevo otros 10 minutos. Dejar que decante durante varias horas en la oscuridad y preferentemente a baja temperatura. Recoger la fase orgánica y centrifugarla para eliminar las tazas de agua. Nebulizar la solución de metilisobutilcetona intercalando fracciones de este reactivo puro después de cada muestra. Utilizar una llama de aire-acetileno. Efectuar las lecturas a la longitud de onda de 283.3 nm.

Observaciones:

- La técnica es aplicable a las aguas poco cargadas de materias orgánicas.
- Contenidos de cromo (VI), manganeso, cobalto, níquel, cobre, zinc, plata y cadmio inferiores a 5 mg/l y de hierro inferiores a 1 mg no interfieren.
- La cantidad de ácido nítrico añadida a las soluciones de la gama de calibración corresponde a la utilizada para la conservación de las muestras.
- Para aguas cuyo contenido de plomo esté comprendido entre 0.2 y 10 mg/l, efectuar la determinación directamente sin extracción previa con la llama aire-acetileno.

## 5.4 Toxicidad

El plomo es un metal que no es requerido para el funcionamiento normal de los seres vivos. Debido a su tamaño y carga, el plomo puede sustituir al calcio ( $Pb^{2+}$ : 0.84 Å;  $Ca^{2+}$ : 0.99 Å), y además de manera preferente, siendo su sitio de acumulación, los tejidos óseos. Esta situación es particularmente alarmante en niños, que debido a su crecimiento incorporan altas cantidades de calcio. Altas dosis de calcio hacen que el plomo sea removido de los tejidos óseos, y que pase a incorporarse al torrente sanguíneo. Una vez ahí puede inducir nefrotoxicidad, neurotoxicidad, e hipertensión.

En adultos que trabajan en ambientes expuestos a la contaminación con plomo, el metal puede acumularse en los huesos, donde su vida media es superior a los 20 años. La osteoporosis, embarazo, o enfermedades crónicas pueden hacer que éste plomo se incorpore más rápidamente a la sangre.

El mecanismo tóxico del plomo está dado por tres modalidades:

1. Compite con metales esenciales, especialmente el calcio y el zinc, en sus sitios de inserción.
2. Afinidad por los grupos sulfhidrilos (-SH) de las proteínas, lo que significa alteración de la forma y función de ellas.
3. Alteración del transporte de iones esenciales.

La interferencia del plomo se hace en algunas etapas enzimáticas de la biosíntesis del Hemo, en la utilización del hierro y en la síntesis de globulina en los eritrocitos. La inhibición de la enzima deshidratasa del ácido delta aminolevulínico (AAL-D) y de la hemosintetasa está bien documentada, así como la acumulación en el organismo de los sustratos de estas enzimas. Otros mecanismos de interferencia

son la alteración (inhibición y estimulación) de la enzima sintetasa del ácido delta aminolevulínico (AAL-S) y la inhibición de las enzimas de la transformación del coproporfirinógeno III en protoporfirina IX. Todo esto se traduce clínicamente en diversos grados de anemia, cuando se alcanzan niveles de plomo en sangre alrededor de 50 mg/dl. El envenenamiento por plomo puede ser tratado por terapia de quelación que es una técnica que consiste en la administración intravenosa de EDTA (Ácido Etileno Diamino Tetracético) u otra sustancia como por ejemplo la penicilamina, más complejos polivitamínicos, poliminerales y anti-oxidantes en el organismo para el tratamiento de las diversas enfermedades causadas por los depósitos de calcio y la acumulación de metales pesados en las arterias. Los agentes quelantes atrapan en su molécula los iones de minerales y metales bivalentes presentes en el sistema circulatorio, en las paredes de las arterias o en las articulaciones.

## **6. INDUSTRIAS PRODUCTORAS DE EFLUENTES CONTAMINADOS CON METALES**

### **6.1 Introducción**

El gran desarrollo de las sociedades industrializadas en los últimos años ha llevado consigo una serie de ventajas indiscutibles, el nivel y la calidad de vida han aumentado considerablemente; sin embargo un efecto secundario a este progreso es la generación de productos residuales muy contaminantes y complejos, esta contaminación no solo altera el equilibrio ecológico, produciendo mortandad de algunas especies animales y vegetales, o la proliferación descontrolada de otros, sino que puede destruir en forma definitiva la vida en los lugares afectados.

La presencia de metales y su concentración en las aguas residuales industriales dependen del tipo de tratamiento empleado, ya que existen gran variedad de métodos para una misma industria. Muchas veces no se puede generalizar en cuanto a los metales vertidos ni en cuanto a los tratamientos existentes aplicables a la eliminación de metales ya que depende de un gran número de factores, como el tipo de proceso industrial, el agua de lavado empleada, el ambiente, etc.

A continuación se analizan algunas de las principales industria que vierten metales a en sus efluentes así como los distintos metales producidos.

### **6.2 Industria del curtido de pieles y cueros**

El curtido es el proceso por el cual se convierte la piel del animal en cuero.

El sector industrial del curtido de pieles y cueros se caracteriza por el empleo de materias primas de diversas procedencias y con distintos grados de preparación y de un conjunto de operaciones básicas de proceso con diversas variantes según los tipos de productos químicos empleados y acabado deseado.

Este sector industrial se divide en seis subcategorías:

*Tabla.6 Subcategorías del sector industrial*

Subcategoría		Procesos	primarios
	Operación de ribera	Proceso de curtido	Acabado
1	Pelo en pulpa	Cromo	Si
2	Pelo conservado	Cromo	Si
3	Pelo conservado	Vegetal	Si
4	Pelo anteriormente eliminado	Curtido anteriormente	Si
5	Pelo anteriormente eliminado o conservado	Cromo	Si
6	Pulpa o conservación	Cromo o sin curtido	No

Dentro de los procesos de curtido de pieles y cuero, el curtido y el recurtido son los únicos dos procesos que suponen una producción de residuos metálicos:

- Curtido. Consiste en producir una materia duradera de la piel de animal que no esté sujeto a la degradación por mecanismos físicos o biológicos. Se logra mediante la reacción del agente de curtido con el colágeno de la piel. Los principales procesos son el *curtido al cromo o curtido con vegetales*, aunque pueden usarse otros materiales, tales como alumbre, otras sales metálicas o formaldehídos.

El cromo debe estar en forma trivalente y en medio ácido para obtener los resultados esperados.

El residuo de este proceso es la fuente principal de cromo trivalente en el residuo de la planta. La única entrada de cromo hexavalente en el sistema viene de algún derramamiento.

- Recurtido. Este proceso tiene por finalidad proporcionar una penetración adicional de solución en las pieles después del curtido. Se usa para el curtido cromo, productos vegetales o agentes sintéticos.

Normalmente este proceso no añade una cantidad notable al agua residual total.

El método empleado para la eliminación del cromo en las aguas residuales es la precipitación química.

El proceso se lleva a cabo de tal manera que el cromo se reduce a su forma trivalente para poder ser sometido a la precipitación química y así poder separar el cromo y otros metales tóxicos. La reducción se lleva a cabo utilizando bióxido de azufre en forma gaseosa o bisulfito de sodio. Una reacción debe ocurrir a un pH de 2-3 debido a que es mucho más rápida cuando el pH es bajo; además se emite la menor cantidad de bióxido de azufre posible si el pH esta cerca de 3.

### 6.3 Planta galvánica de Plomo

La industria galvánica tiene por finalidad el tratamiento de superficies metálicas por procesos químicos o electroquímicos con los siguientes objetivos:

- Proteger las piezas contra la corrosión.

- Mejorar su apariencia y durabilidad, al colocar un recubrimiento uniforme con mayor resistencia mecánica.
- Disminuir el desgaste por abrasión.

Mejorar la resistencia de las piezas a temperaturas elevadas.

Desechos producidos por la planta galvánica:

Las aguas residuales galvánicas se constituyen en uno de los desechos industriales inorgánicos de gran poder contaminante por sus características tóxicas y corrosivas. Las características tóxicas se deben a las concentraciones normalmente elevadas de cianuros y metales pesados. Además, la elevada acidez y alcalinidad confieren al desecho un fuerte poder corrosivo. Ahora bien, se pueden agrupar estos desechos en dos categorías principales:

- Desechos Concentrados: que son periódicamente descartados de pequeños volúmenes y están constituidos por las soluciones desengrasantes, decapantes y los baños de electrodepositación agotados.
- Desechos Diluidos: que son continuamente descartados de grandes volúmenes y están principalmente conformados por las aguas de enjuague del proceso.

Las aguas residuales de los baños galvánicos desengrasantes (operación de limpieza alcalina), no solo contienen reactivos químicos del propio baño (sales, hidroxido de sodio o potasio, emulsionantes orgánicos y tensoactivos), sino también jabones, producto de la saponificación de las grasas desechadas de la superficie de las piezas que provienen de la operación de pulido. El pH es frecuentemente mayor que 10.

Por el contrario el pH es frecuentemente menor que 2 en los desechos de la operación ácida (baños galvánicos decapantes o desoxidantes), los cuales contienen ácido sulfúrico, clorhídrico, nítrico o sus sales, así como también una apreciable concentración de metales como resultado de la disolución metálica de las piezas de trabajo, ver Tabla 7.

*Tabla 7: Concentración de metales en los guas residuales de la Planta de Cromado Brillante*

Cromo total (mg/l)	18,6	27,5	37,5	1,4
Niquel total (mg/l)	26,3	11,0	12,3	2,1
Cobre total (mg/l)	10,7	3,6	16,0	7,5
Fierro total (mg/l)	1987,1	250,4	1837,4	521,3

Finalmente, las aguas residuales de los procesos de electrodeposición contienen sales metálicas, ácidos, álcalis y varios otros compuestos empleados en el control del baño. Los revestimientos metálicos incluyen principalmente el cromo, cobre, níquel, cinc, cadmio, estaño, además de sodio, calcio, hierro, e hidrógeno; y aniones como : cianuros, nitratos, sulfatos, sulfitos, sulfonatos, carbonatos, fosfatos, fluoruros, cloruros, tartratos, y oxidrilos.

### 6.3.1 Tecnologías para eliminar metales

La tecnología desarrollada actualmente se basa en el proceso de remoción de metales pesados empleando arcillas. Sobre esto existen los estudios realizados por Slavee y Pickering (1981), quienes estudiaron los efectos de pH en la retención de Cu, Pb, Cd y Zn en mezclas ácidas arcillosas (caolinitas, illitas y montmorillonitas) encontraron que estas retenían a los metales en un rango de pH entre 3,0 a 6,0. Helios and Rybicke (1983) estudiaron la adsorción de beidellitas, illitas y caolinitas, ellos

mostraron que usando arcillas de la serie de esmectitas se conseguía hasta un 80 % de remoción de dichos metales. Barnes, Dorairaja y Zela (1990) [5], utilizaron caolinitas y bentonitas para la remoción de cromo en los desechos del Estado de New Jersey, encontrando que las bentonitas adsorben mejor el cromo que las caolinitas a pH bajos.

En las aguas residuales se detectó presencia de cromo hexavalente, cromo trivalente como principales cationes. Existen los siguientes métodos para separarlos:

- Separación del cromo en forma de cromito tratando la disolución con soluciones de hidróxido sódico de elevada concentración.
- Separación del cromo como cromo hexavalente oxidando el cromo trivalente con agua oxigenada en medio alcalino.

Este último método fue el elegido para la separación del cromo por:

- a) Los rendimientos aumentan con la concentración de los metales, al contrario de lo que ocurría con los otros métodos descritos.
- b) No se necesita ningún reactivo de alto precio, lo cual es interesante dada la posible aplicación práctica de este método.

## 6.4 Industria de extracción y Refino de petróleo

Los vertidos que se producen en la industria del petróleo y gas proceden de las operaciones de perforación o construcción de pozos y de la fase de extracción o producción.

Las aguas de producción son el efluente que presenta mayores problemas. Pueden contener aceites, metales tóxicos en concentraciones de orden superior a las

del agua del mar y diferentes sales, sólidos y compuestos químicos orgánicos. Las concentraciones de los distintos contaminantes varían mucho de unas zonas a otras. En la tabla 8 se indica una composición media de los metales presentes en este tipo de efluente:

*Tabla 8: Composición media del los metales en las aguas*

Parámetro	Intervalo	Promedio mg/l
Cadmio	0.005-0.675	0.068
Mercurio	0.01-0.01	0.01

#### **6.4.1 Tecnologías para eliminar metales**

Existen gran variedad de métodos que se emplean en el tratamiento de los vertidos de una industria de refino de petróleo, dependiendo de las características del efluente. Los principales métodos empleados son:

- Flotación con aire disuelto
- Estanques de oxidación
- Lagunas aireadas
- Lechos bacterianos
- Lodos activados
- Filtración
- Adsorción sobre carbón activo

## 6.5 Industria de siderurgia acerías

Los parámetros contaminantes más significativos que se consideran generalmente para la industria del hierro y el acero, sobre la base de la experimentación y análisis químicos realizados con anterioridad, son los siguientes: sólidos en suspensión, aceites y grasas, hierro, cromo hexavalente y cromo total, estaño, mercurio, plomo, níquel, fluoruros, nitrógeno amoniacial y nitratos, manganeso, cobre, fenoles, cianuros y zinc. Hay otros parámetros que aparecen en cantidades significativas pero que no se han considerado como parámetro de control pues su presencia en el efluente no es tan significativo.

De todos los metales encontrados en los efluentes de este tipo de industria, solo el zinc, el manganeso, el plomo y el cromo aparecen en cantidades significativas en algunas de las distintas etapas del proceso de fabricación.

### 6.5.1 Tecnologías para eliminar metales

Los métodos empleados para la eliminación de los metales presentes en las aguas residuales de la industria de siderurgia y acerías varían en función de la etapa del proceso de fabricación.

Uno de ellos es la extracción líquido-líquido, en esta operación, la fase acuosa que contiene al metal, que se quiere separar de otros, se pone en contacto mediante agitación con una fase orgánica que contiene al agente de extracción diluido en un diluyente orgánico.

En esta operación, la transferencia del metal de una fase a otra se realiza poniendo, en contacto íntimo mediante agitación, ambas fases. El equipo más empleado para ello es el mezclador-sedimentador.

Otro método es la Cementación, que consiste en un proceso heterogéneo en el que el agente reductor es un metal menos noble que el metal presente en la disolución y que se quiere cementar. La reacción tiene lugar mediante la transferencia de electrones en la superficie del sólido, cementando el metal más noble sobre la superficie del metal añadido.

El cambio iónico es otro de los métodos empleados en este tipo de industria, consiste en un método sólido-líquido, ya que las resinas de intercambio iónico son sólidas y la operación global incluye una etapa de carga, lavado y elución. En base a su reactividad las resinas se clasifican según los grupos funcionales responsables del intercambio con los metales o elementos presentes en el medio acuoso.

Por último hay que mencionar la Precipitación, en la que se adiciona un agente precipitante a la disolución, para que la parte aniónica del mismo se combine con el ión metálico y forme un nuevo compuesto metálico insoluble.

## **7. FUENTES DE INFORMACIÓN**

### **7.1 Libros**

**John Arundel**, “Tratamientos de aguas negras y efluentes industriales”; Ed. Acribia S.A. Zaragoza. 2002.

**D. José Ferrer Polo, D<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Carmen Abaldón García** “Aguas Residuales Industriales: Minimización y Tratamiento”; Ed. Consejo de Cámaras de Comercio de la Comunidad Valenciana. Valencia.1994.

**Nelson L. Nemerow Avijit Dasgupta.** “Tratamiento de Vertidos Industriales y Peligrosos”; Ed. Díaz de Santos, S. A. Madrid. 1998.

**Seoanez Calvo**, “Aguas residuales urbanas: Tratamientos naturales de bajo costo y aprovechamiento”, M. Ed. (1995).

**Bustamante, I., Cabrera, M.C., Candela, L., Lillo, J.y Palacios, MP.** “La reutilización de aguas regeneradas en España: ejemplos de aplicación en el marco del proyecto Consolider-Tragua”; Aqua-LAC - Vol. 2 - N° 1 - pp. 1-17 (2010) ([www.unesco.org](http://www.unesco.org))

**R.S. Ramalho**, “Tratamiento de las guas residuales” Ed. Reverté, Barcelona (1993).

**W.W. Eckenfelder.** “Industrial water pollution control”. McGraw-Hill International Editions. Singapore. 2000.

**Jose M. Poncet, "MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES Y MEDIOAMBIENTE EN LA INDUSTRIA PRIMARIA DE LOS METALES NO FÉRREOS. Metalurgia del cinc, cobre, plomo y níquel"**

Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medioambiente, Madrid (1996)

## 7.2 Artículos de revistas

**Wapen Wirojanagus, Netnapid Tantemsapya, Puek Tantriratna.** "Precipitation of heavy metals by lime mud waste of pulp and paper mill. Songklanakarin J. Sci.Techon., 2004(Suppl.1): 45-53

**M.A.Barakat**, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, Arabian Journal of Chemistry (2010)

**Myroslav Sprynskyy**, Solid-liquid solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite-sewage sludge, Journal of Hazardous Materials (2009) 1377-1383.

## 7.3 Páginas web

[www.boe.es](http://www.boe.es) (Boletín Oficial del Estado consultado en enero de 2011)

[www.mma.es](http://www.mma.es) (Ministerio de Medio Ambiente consultado en diciembre de 2011)





