



.UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*“Contaminantes generados por los procesos
metalúrgicos a la atmósfera, agua y suelo: un estudio
para reducir el impacto ambiental”*

TESINA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

Fabio Cruz Ponce de León



Ciudad Universitaria, CDMX

AÑO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PRESIDENTE: **Profesor: Ciro Eliseo Márquez Herrera**
VOCAL: **Profesor: David Turcio Ortega**
SECRETARIO: **Profesor: José Manuel Burelo Torres**
1er. SUPLENTE: **Profesor: Manuel Mariano Herrero Teran**
2° SUPLENTE: **Profesor: Clara Saraid Flores Rosas**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO D.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. José Manuel Burelo Torres

SUSTENTANTE (S):

Fabio Cruz Ponce de León

ÍNDICE

I. Glosario	5
TMS- Technology Method Standards.....	6
II. Resumen.....	7
III. Justificación.....	8
IV. Objetivo General	9
V. Objetivos específicos.....	9
Capítulo 1	10
Introducción a la metalurgia, los procesos y su impacto al ambiente.....	10
1.1. ¿Qué es la metalurgia?.....	10
1.2. Introducción a la metalurgia dentro del medio ambiente.....	11
1.3 Los procesos metalúrgicos más comunes	13
1.4 ¿Cuáles de estos procesos contaminan y cuáles no?.....	14
1.5 Principales sitios contaminados con metales pesados en México.....	15
1.6 Desechos de metalurgia minera.....	16
Capítulo 2	18
Impacto ambiental por los procesos metalúrgicos a la atmósfera, agua y suelo.....	18
2.1. Evaluación de la extensión del daño	18
2.2 Ciclo de vida de un metal	19
2.3 Contaminación atmosférica por metales	22
2.3.1 Técnicas de medición	23
2.4 Contaminación a cuerpos de agua por metales.....	24
.2.4.1Técnicas de medición	25
2.5 Contaminación de suelos por metales	29
Capítulo 3	32

Normas ambientales y estándares de contaminación en metales y procesos metalúrgicos	32
3.1. Regulaciones y normas mexicanas.....	32
3.2 Medidas internacionales sobre el ambiente.....	37
3.3 Metales pesados en los productos alimenticios	40
3.4 Metales pesados y su efecto en la salud humana.....	43
3.4.1 Exposición al cromo (VI).....	44
3.4.2 Exposición al plomo.....	45
3.4.3 Exposición al mercurio	46
Capítulo 4	48
Métodos físico-químicos para identificar y estudiar los contaminantes generados por los procesos metalúrgicos.....	48
4.1 Métodos comunes para detectar y medir metales pesados.....	48
4.2 Técnicas para la detección de metales pesados y límites de detección	53
4.3 El camino hacia una metalurgia sustentable:	54
4.4 Remoción de contaminantes presentes en el aire:.....	54
4.5 Reciclaje de metales desechados.....	55
4.6 Métodos sustentables para la remoción de metales.....	58
4.7 Extracción metalúrgica con menor devastación ambiental.....	60
Conclusiones	61
Bibliografía.....	62

I. Glosario

Al- Aluminio

Al_2O_3 -Óxido de aluminio (III)

APAEU- Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos

As-Arsénico

CaO-Óxido de calcio

Cd- Cadmio

Co- Cobalto

COx- Monóxido y dióxido de carbono

Cr- Cromo

Cu- Cobre

dl- Decilitros

ECV- Evaluación del ciclo de vida

Fe_2O_3 - Óxido de hierro (III)

Hg- Mercurio

MEB- Microscopio Electrónico de Barrido

MgO-Óxido de magnesio

Mn-Manganeso

Na-Sodio

NHx- Amonio y amoniaco

Ni- Níquel

NOM- Normas Oficiales Mexicanas

NOx- Monóxido y dióxido de nitrógeno

OMS- Organización Mundial de la Salud

Pb- Plomo

PCG- Potencial Calentamiento Global

REB- Requisito de Energía Bruta

Se- Selenio

SEMARNAT- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales

SiO₂-Dióxido de silicio

UE- Unión Europea

Zn- Zinc

µg- Microgramos

Por sus siglas en inglés:

AAS- Atomic Absorption Spectroscopy

AP- Acidification Potential

CL- Cathodoluminescence

CME- Continuing Medical Education

EDXRFS- Energy Dispersive X-ray Fluorescence

EEA- European Environment Agency

EPA- Environmental Protection Agency

EPMC- Environmental Planning & Management Consultancy

ETAAS- Electro thermal atomic absorption

EU- European Union

FAAS- Flame Atomic Absorption Spectroscopy

GER- Gross Energy Requirement

GWP- Global Warming Potential

ICP-MS- Inductively coupled plasma mass spectrometry

LIBS- Laser Induced Breakdown Spectroscopy

NMVOC- Non-methane volatile organic compound

NVME- New Zealand Medical Education

PM₁₀- Particulate Matter 10 microns

PM₅- Particulate Matter 5 microns

PM_{2.5}- Particulate Matter 2.5 microns

TMS- Technology Method Standards

II. Resumen

Hoy en día, los contaminantes generados por los procesos metalúrgicos siguen aumentando, convirtiéndose en un grave problema ambiental y social, por eso, es urgente desarrollar enfoques innovadores para la identificación y tratamiento de estos compuestos. En México, como en otros países, la producción y liberación de sustancias contaminantes al ambiente sigue creciendo. México es considerado uno de los países responsables de la contaminación global al ocupar el 12.º lugar.

En ese sentido, en el presente trabajo se realiza una investigación actual sobre los contaminantes generados por los procesos metalúrgicos a la atmósfera, agua y suelo, clasificando los diversos procesos metalúrgicos y los contaminantes generados. Se mencionarán las normas nacionales e internacionales que rigen estos contaminantes, se analizan las técnicas físico-químicas actuales para identificar los contaminantes generados por los procesos metalúrgicos y se presentan métodos novedosos para identificar estos compuestos y reducir su impacto ambiental. Finalmente se proponen métodos sustentables con el objetivo de reducir los niveles de emisión de la industria metalúrgica al ambiente.

III. Justificación

En el 2019, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) publicó una lista de diez tecnologías emergentes en química, con el potencial de hacer que nuestro planeta sea más sustentable. Entre ellas, destacan las tecnologías que permiten la disminución y control de los contaminantes generados al medio ambiente. En el 2015, la ONU aprobó la Agenda 2030 sobre el Desarrollo Sostenible, una oportunidad para que los países emprendan un nuevo camino, una acción por el clima, suelo, agua y la vida. Hoy en día, los contaminantes generados por los procesos metalúrgicos están causando daños al ambiente, por lo que se ha convertido en un grave problema ambiental y social, por eso, es urgente desarrollar enfoques innovadores para reducir el impacto de estos contaminantes.

IV. Objetivo General

Realizar un estudio actual sobre los contaminantes generados por los procesos metalúrgicos a la atmósfera, agua y suelo, así como, mencionar y clasificar los diversos procesos, los contaminantes generados, las normas nacionales e internacionales y las técnicas actuales para identificar los contaminantes generados.

V. Objetivos específicos

- a) Hacer una revisión bibliográfica sobre los procesos metalúrgicos que emiten contaminantes al ambiente.
- b) A partir de la información investigada, evaluar los contaminantes generados por los procesos metalúrgicos a la atmósfera, agua y suelo; con sus técnicas de medición.
- c) Estudiar y clasificar las normas nacionales e internacionales actuales que controlan los contaminantes generados por los procesos metalúrgicos.
- d) Proponer métodos fisicoquímicos para identificar y estudiar los contaminantes generados y poder reducir el impacto ambiental producido por los procesos metalúrgicos.

Capítulo 1

Introducción a la metalurgia, los procesos y su impacto al ambiente

1.1. ¿Qué es la metalurgia?

Metalurgia se refiere a la ciencia y tecnología de metales. La combinación de química, física y mecánica proyectada sobre los metales. El arte de beneficiar los minerales para extraer los metales que contienen y ponerlos en disposición para ser elaborados. Su objeto principal es la producción de fundición de metales como hierro, acero, cobre, estaño, plomo, zinc, etc. Esta producción pasa por cinco fases: el transporte y el almacenamiento del mineral, la reducción de su tamaño para hacerlo procesable, la clasificación, la separación del metal de la ganga, y la purificación y refinación del metal obtenido. Una ganga se define como un material no deseado o impurezas en forma de arena, roca o cualquier otro material que rodea al mineral [1].



Figura 1.1. Desechos de ganga en planta de acero en China [2].

En los últimos años, los materiales han logrado un logro muy importante para el desarrollo de toda la sociedad, de modo que se creía que la ciencia de los materiales y la ingeniería de materiales estaban separadas. Esto atrajo una gran atracción en

el mundo. Poco después, la identificación/diseño de materiales se convirtió en un método valioso para la investigación de materiales y se utilizó ampliamente en la industria nuclear, la ciencia de la medicina y muchas otras [3].

1.2. Introducción a la metalurgia dentro del medio ambiente

Se considera que la contaminación ambiental a gran escala y los efectos sobre la calidad del agua superficial son problemas que comenzaron con la industrialización en el siglo XIX, pero que no se desarrollaron realmente hasta el siglo XX. Este punto de vista también es sostenido por muchos científicos y políticos que trabajan con temas ambientales. Se cree que las actividades preindustriales, incluidas la minería y la metalurgia, no ocurrieron a un nivel suficiente como para alterar los ecosistemas o afectar la calidad ambiental [4].

La metalurgia es actualmente uno de los procesos más importantes e intensivos sobre el consumo de energía y emisión de gases de efecto invernadero, siendo así blanco directo de las acciones de preservación del clima en todo el mundo. Dicha industria tiene un gran consumo de agua. Un ejemplo siendo la industria siderúrgica cuyo consumo promedio de agua para las plantas integradas es de 28.6 m³ por tonelada métrica de acero, con descargas promedio de 25.3 m³/t [5].

Los problemas de tipo ambiental que se están presentando se han generado en gran parte del sector industrial y en las inadecuadas prácticas y explotación de los recursos naturales generando así emisiones gaseosas y residuos sólidos entre otras.

De acuerdo con el sistema energético, las fuentes de energías renovables, como la eólica, la biomasa y la energía solar, han sido más explotadas que otras, haciendo que el costo relativo de generación energética de dichas fuentes se haya reducido en los últimos años. Aunque el costo de la adopción de procesos más sostenibles es alto, empiezan a ser cada vez más empleados por las empresas, para reducir el impacto sobre el medio ambiente. En general, la preocupación por la gestión de la energía utilizada es importante en este sector de la metalurgia, no sólo para fines sociales y ambientales, sino también para mejorar la productividad y la rentabilidad.

Sin embargo, es importante destacar que hoy en día este sector es un factor de riesgo para los problemas actuales de la ingeniería metalúrgica ya que cuando se habla de procesos metalúrgicos debemos tener en cuenta que se utiliza una gran cantidad de agua para llevarlos a cabo, ocasionando un impacto ambiental negativo por el excesivo consumo de este recurso. Con el tiempo las tecnologías han reducido la cantidad de agua necesaria para consumir estos procesos y han ayudado a su reciclaje dándoles más tiempo de utilidad.

Los desechos mineros y metalúrgicos provienen del levantamiento o prospección o extracción y procesamiento de depósitos sólidos, líquidos y gaseosos, que por su alto contenido de metales pesados y otras sustancias peligrosas constituyen un peligro potencial (para la salud humana, la vida vegetal y las especies acuáticas) y pueden causar daños ambientales irreversibles [6].

A continuación, se aprecia el ciclo de la vida útil de los materiales (Figura 1.2). Es en las etapas de tratamiento y eliminación, y retiro donde más daño es causado al ambiente; tanto por los residuos como la energía y contaminantes liberados. Años de ingeniería en este sector han mejorado la eficiencia en los procesos, más el ciclo de la vida útil de un material permanece prácticamente igual.

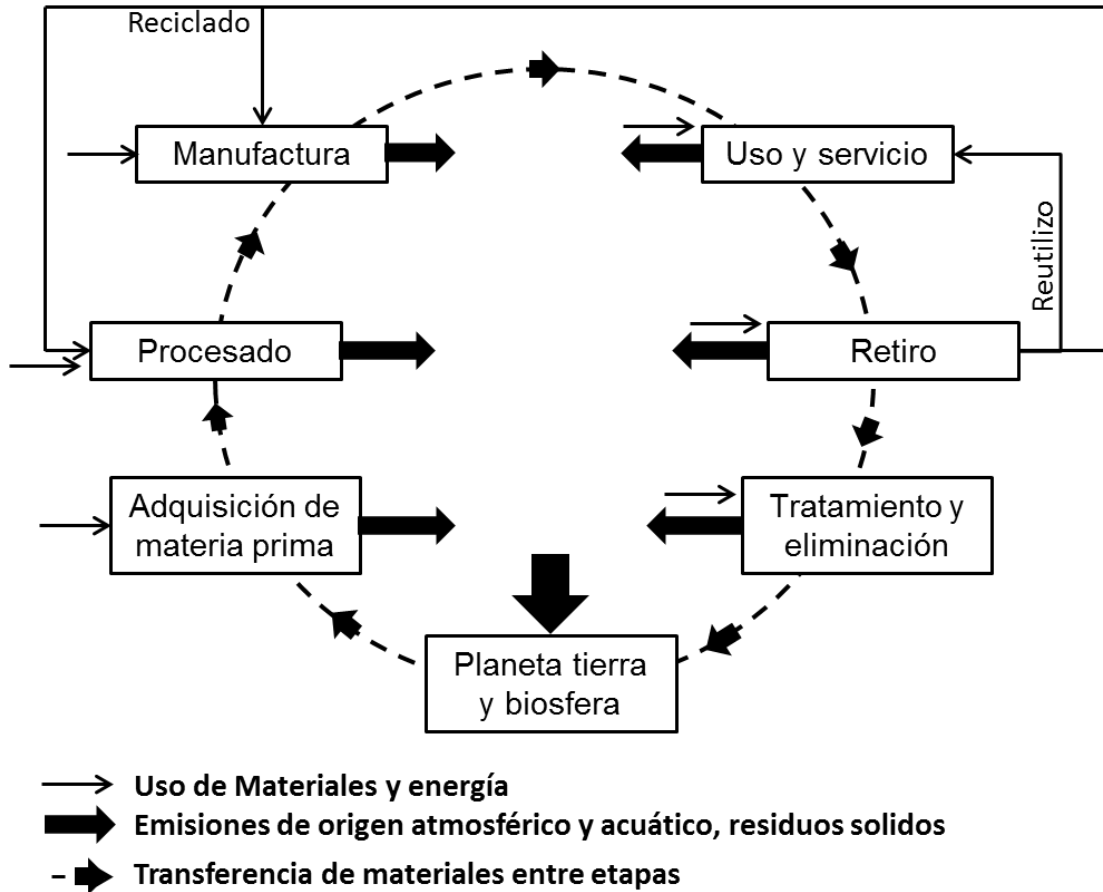


Figura 1.2. La vida útil de un material [7].

1.3 Los procesos metalúrgicos más comunes

El producto final de un metal es muy largo y costoso ya que lamentablemente en su estado natural están rodeados de ganga. Para llevarlo a su estado final, se requiere una serie de procesos que ayuden a definir y lograr limpiar el mineral o material, al punto en que se logre utilizar el metal en sus formas óptimas. Al extraerse de las minas, todos los minerales y metales se encuentran con elevadas cantidades de sustancias, lo que hace que, pierdan valor dentro del mercado. Por lo cual, es de gran necesidad pasar por una serie de procesos metalúrgicos, para definir y limpiar todo el material, y puedan cumplir para un uso en específico.

En los procesos metalúrgicos, se va determinando y especificando las características y funciones del metal para un trabajo en específico. A continuación, se mencionan algunos procesos químicos para el procesado metalúrgico [8]:

- **Lixiviación.** Es un proceso en el que se disuelven las especies para recuperar el material de interés. Se obtiene una solución rica en metales, la cual es tratada para la recuperación del metal deseado.
- **Electrólisis.** Separa los metales de la solución concentrada con ayuda de la electricidad. Para ello se introducen chapas de metal que funcionan como polos eléctricos. Entre ellos se establece una corriente constante que atrae las partículas metálicas a uno de los polos. En el caso del cobre se obtiene una pureza del 99.9% con esta operación.
- **Hidrólisis.** Es una reacción química entre una molécula de agua y otra macromolécula, durante la cual la molécula de agua se divide y rompe uno o más enlaces químicos. Así, sus átomos pasan a formar unión de otra especie química con el metal.
- **Electrodeposición.** Es un tratamiento electroquímico en el que los cationes metálicos contenidos en una solución acuosa son sedimentados sobre un objeto conductor, creando una capa. En la metalurgia se usa mucho para obtener cobre de alta calidad.
- **Cianuración.** Se aplica en los aceros para lograr una superficie dura y que resista bien al desgaste. Para ello se realiza un baño de cianuro fundido a una temperatura justo por encima de la temperatura crítica del metal.
- **Precipitación química.** Consiste en la eliminación parcial o total de la concentración de metales en las aguas residuales.

1.4 ¿Cuáles de estos procesos contaminan y cuáles no?

Los lixiviados contienen concentraciones elevadas de contaminantes orgánicos e inorgánicos, incluyendo ácidos húmicos, sustancias orgánicas, nutrientes y metales pesados, así como, sales inorgánicas que elevan la conductividad eléctrica y agentes infecciosos. Los componentes de los lixiviados pueden ser movilizados

hacia el suelo, estar en posición de ser absorbidos por las plantas o llegar hacia los mantos acuíferos y afectar los suministros de agua potable [9].

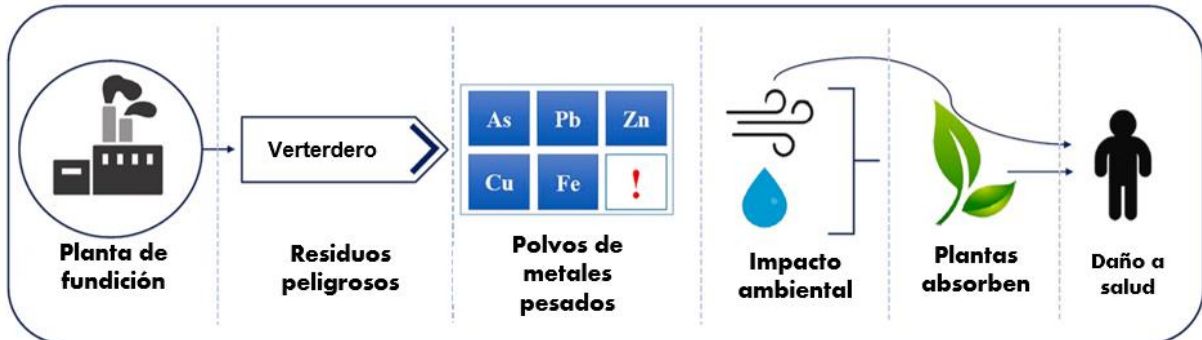


Figura 1.3. Pasos para el impacto a la salud humana desde la fuente de contaminación [10].

Diferentes plantas y procesos van a liberar un contaminante que es nocivo a la salud humana. Independientemente de que sea liberado al aire o a través de los suelos o agua, esto eventualmente va a llegar al ser humano y tener un impacto (Fig 1.3).

1.5 Principales sitios contaminados con metales pesados en México

Uno de los sitios afectados por la contaminación de metales pesados es la laguna “La Zacatecana”, en el municipio de Guadalupe, Zacatecas. En esta zona desde la época virreinal hasta 1900 fueron depositados a través de los ríos que desembocaban en el área, los desechos del proceso de amalgamación de la plata, los cuales contenían altas concentraciones de plomo, arsénico y mercurio [11]. Estos desechos se acumularon en la laguna la cual se deseca completamente durante una época del año y es aprovechada para la agricultura, representando un posible vector de contaminación [12].

En otro estudio en las ciudades de Zacatecas, se determinó la concentración de metales pesados en el suelo urbano, encontrando concentraciones de arsénico que rebasan hasta cinco veces lo establecido por las normas mexicanas para este tipo de suelo.

Otro de los lugares afectados por la contaminación de metales pesados es el municipio de Zimapán en el estado de Hidalgo, considerado un distrito minero desde 1576 y donde hasta la década de los 40 se encontraban en activo cerca de 40 hornos de fundición. Las altas concentraciones de arsénico presentes en el acuífero de Zimapán exceden hasta 10 veces los estándares establecidos por la Organización Mundial de la Salud. Esto se debe principalmente al aporte natural de arsénico ocasionado por la oxidación de minerales que contienen ese elemento, como la arsenopirita, además de la contribución por la actividad minera debido a la existencia de grandes depósitos mineros sin tratar [13].

1.6 Desechos de metalurgia minera

Los residuos metalúrgicos se definen como los remanentes, un procesado considerado demasiado pobre (bajo en metal útil) para ser tratado posteriormente. En general, la minería y el procesamiento del carbón generan la mayor cantidad de residuos. Seguido de los minerales ferrosos y no ferrosos y los minerales industriales [14].

Las características físicas y químicas de los residuos de procesamiento varían según la mineralogía y geoquímica del recurso tratado, el tipo de tecnología de procesamiento, el tamaño de partícula del material triturado y el tipo de productos químicos del proceso.

La trituración, molienda y lavado de agregados de rocas generan solo pequeñas cantidades de limo de grano fino. Esto puede ser utilizado como fertilizante de mineral. Sin embargo, la explotación de minerales metalíferos tiene como objetivo extraer los metales útiles en pequeñas porciones. Dentro de esos metales que se extraen, cobre zinc, oro, etc., Una parte es escoria, que generalmente no es procesada y se considera un residuo. En consecuencia, minería, procesamiento de minerales y extractiva resultan en la producción de grandes volúmenes de escoria[15].

El procesamiento de minerales y producción de metales han aumentado mucho en los últimos años. El procesamiento de minerales y producción de metales ha aumentado notoriamente en los últimos años; tan solo un aumento del 20% del año

2020 al 2021. Como resultado, las cantidades de material de desecho y contaminantes también aumentó. La Figura 1.4 muestra las principales emisiones y fuentes de contaminación en la industria de procesamiento de minerales. En años anteriores se han creado métodos para reducir las emisiones, o reemplazando a un contaminante menos dañino, sin embargo el daño siempre está presente [16].

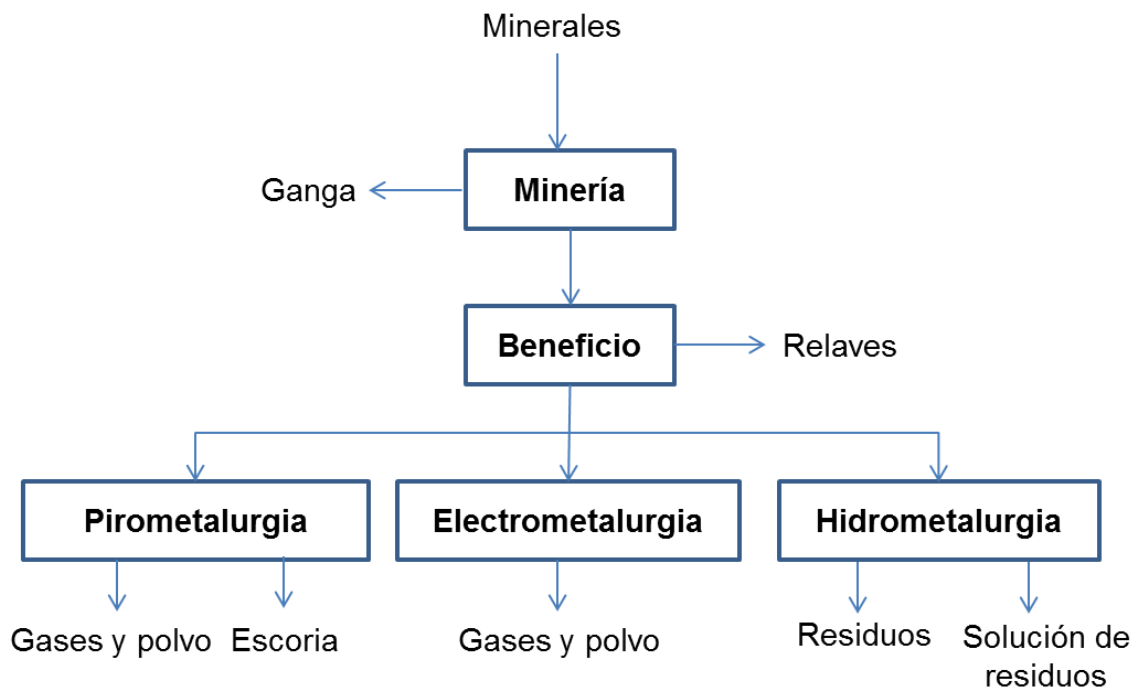


Figura 1.4. Emisiones y desechos provenientes de las distintas etapas del procesado industrial de los minerales [16].

Capítulo 2

Impacto ambiental por los procesos metalúrgicos a la atmósfera, agua y suelo

2.1. Evaluación de la extensión del daño

Es claro que los avances en la ingeniería metalúrgica han traído varios beneficios tanto a la comunidad social e industrial. Sin embargo, esto viene con un alto costo de daños; normalmente irreversible sobre el ambiente terrestre, marino y aéreo. Los más dañinos son los cambios en los sistemas hidrogeológicos, los cambios en el suelo y flujo superficial; éste último abarca cambios químicos en la tierra y en reservas acuíferas.

La presencia de metales pesados en el ambiente es inevitable, sin embargo, no es hasta que llega a concentraciones altas que es donde comienza el análisis del daño. Para medir la concentración de estos metales en un contexto ambientalmente complejo puede requerir el uso de equipos de laboratorio. La evaluación de diferentes fuentes de contaminación (por ejemplo, aire, agua, sedimentos, material en suspensión u otros organismos) requiere un conjunto de indicadores con propiedades complementarias [17].

En un mercado tan competitivo la industria metalúrgica debe reducir sus procesos obsoletos y muchas veces en desuso, para sustituirlos por equipos que sean más eficientes y de calidad, que le brinden facilidades, que le ayuden con la reducción de costos de producción y sin afectar al medio ambiente.

En los últimos años se ha presentado una gran contingencia debido a la negligencia para innovar y se genera polémica en tratar de encontrar una solución donde todos los corporativos mayores avancen en la misma dirección.

El alza de demanda de metales en los últimos años dio como consecuencia la entrada de nuevos competidores o alza en producción de las mismas compañías. La década de los 80 en E.U. comenzó con 2 recesiones económicas en 3 años; lo que dejó lugar para una recuperación económica urgente. Las industrias como de construcción, minería, automotriz y de manufactura se fueron reactivando [18]. A

continuación, se muestra una representación del incremento de la producción de metales y la extracción para la bauxita a partir del año 1880 al 2013 (Fig. 2.1). Se puede apreciar el incremento exponencial de la década de los 80s.

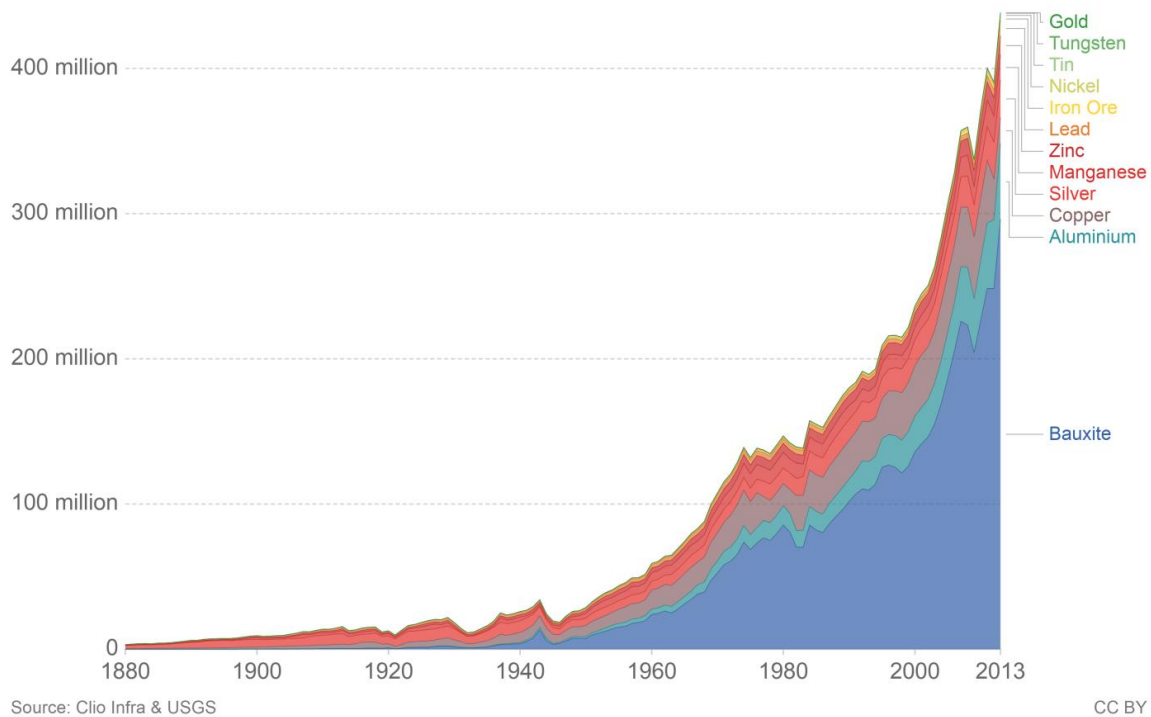


Figura 2.1 Producción anual de metales del año 1880 a 2013 [19].

2.2 Ciclo de vida de un metal

Cada metal producido tiene su propio fin y uso, sin embargo, ciertos metales no tienen la misma vida útil; y para poder medir este factor importante se creó un método. La metodología de Evaluación del Ciclo de Vida (ECV) involucra esencialmente la compilación de un inventario de los intercambios ambientales relevantes durante el ciclo de vida de un producto y la evaluación de los impactos ambientales potenciales asociados con esos intercambios. El ciclo de vida completo del producto suele dividirse en las siguientes etapas [20]:

- De la cuna a la puerta de entrada (extracción y refinación de materias primas).
- Puerta de entrada a puerta de salida (fabricación de productos).

- Salida de puerta a desecho (uso, reciclaje y eliminación del producto).

Para representar el uso en la ECV, se utiliza la unidad de Requisito de Energía Bruta (REB), esto representa la cantidad acumulada de energía primaria consumida en todas las etapas del ciclo de vida de la producción de un metal. Se utiliza otra categoría nombrada Potencial de Calentamiento Global (PCG) y Potencial de Acidificación (PA) para analizar el impacto ambiental que tienen [7].

En un estudio realizado utilizando el método de Evaluación del Ciclo de Vida, se hizo un estimado de los impactos de algunos metales pesados y el acero, en las categorías mencionadas en el párrafo anterior (Fig. 2.2 a 2.4)

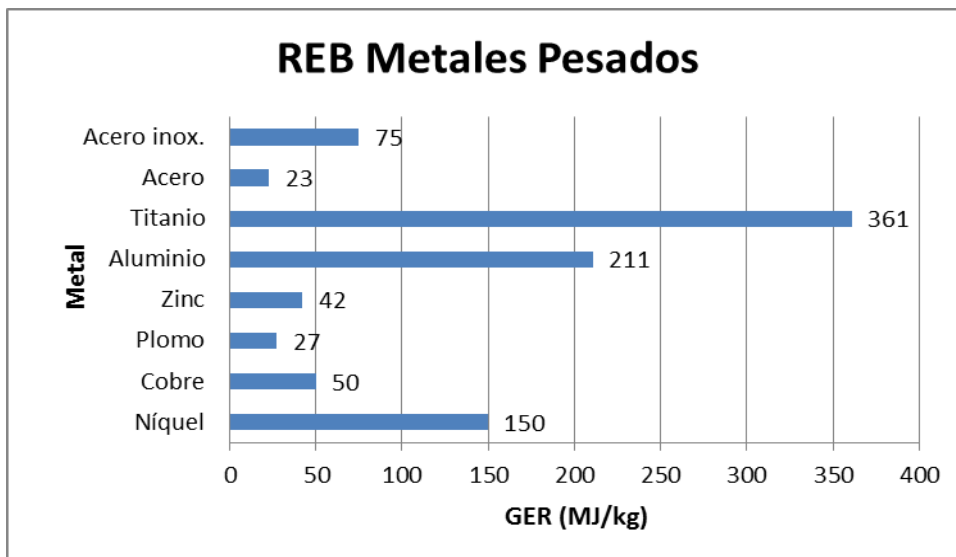


Figura 2.2. Requisito de energía bruta (GER) de la extracción y refinación de materias primas [7].

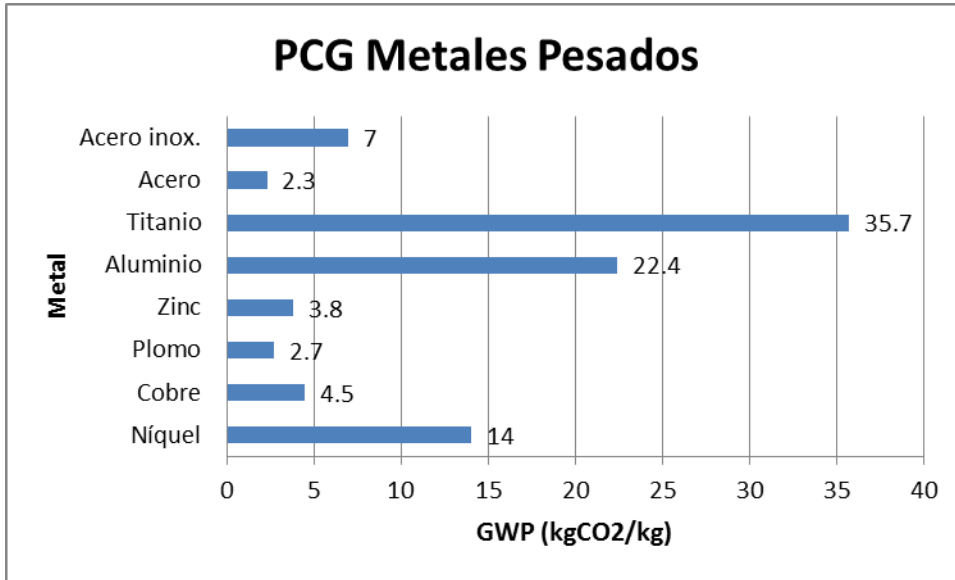


Figura 2.3. Potencial de calentamiento global (GWP) de la fabricación de productos [7].

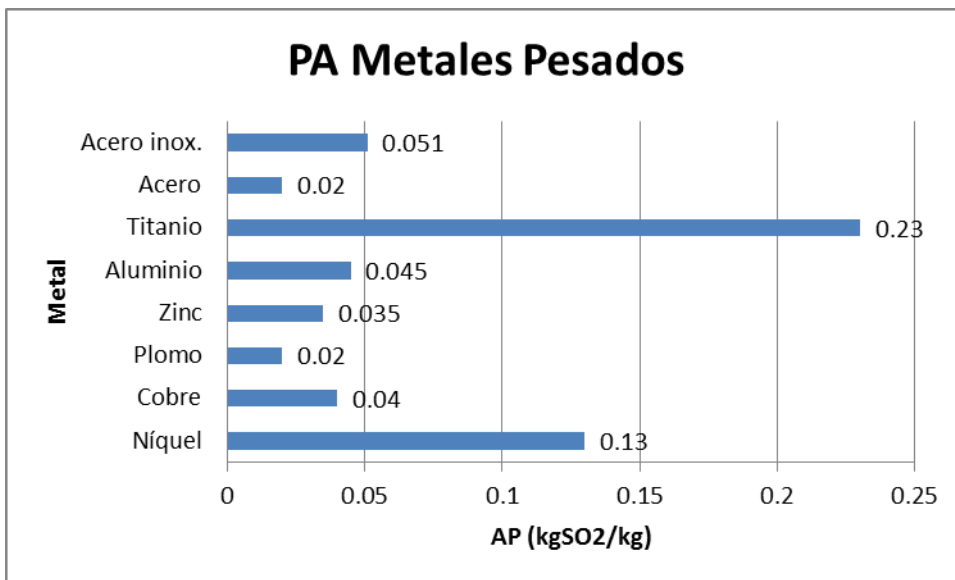


Figura 2.4. Potencial de acidificación (AP) del uso, reciclaje y eliminación del producto [7].

Se puede observar de estos resultados que los metales ligeros como titanio y el aluminio tuvieron el mayor impacto en el segmento de requisito de energía bruta para la extracción y refinación de productos; y adicionalmente en el potencial de calentamiento global para la fabricación de productos, seguido del níquel.

El acero y el plomo (considerando el proceso de alto horno) tuvieron los impactos ambientales de extracción y refinación más bajos en estos términos. El níquel y el titanio tuvieron el mayor impacto ambiental en términos de potencial de acidificación en el uso, reciclaje y eliminación del producto.

A medida que las reservas de minerales metálicos de mayor ley se agotan progresivamente, las leyes del mineral extraído disminuirán gradualmente. Esta reducción en la ley tendrá un efecto dramático en el consumo de energía, en las emisiones de gases de efecto invernadero y en la lluvia ácida que acompaña a los procesos de producción de metales [21].

2.3 Contaminación atmosférica por metales

Las emisiones de material particulado de diferentes fuentes crean una mezcla muy compleja en el aire tanto en términos cualitativos como cuantitativos. Su composición química (en cuanto a elementos y compuestos químicos) es el resultado de la distribución de todas las fuentes en el espacio y el tiempo y las magnitudes y características de los contaminantes por un lado, y las condiciones meteorológicas y climáticas por otro [22]. Los contaminantes generados en el entorno urbano pueden acumularse primero en el aire y luego transportarse a la superficie del suelo a través de la deposición atmosférica[23].

Investigaciones que se realizaron en el país de Mongolia, dieron como resultados que hay registros históricos de metales pesados en áreas remotas causadas por corrientes de aire. Los registros históricos de metales pesados de áreas remotas son importantes para evaluar las tendencias temporales de contaminación de la atmósfera regional. [24].

2.3.1 Técnicas de medición

Ciertos tipos de plantas y árboles pueden ser de mucha utilidad para la medición de los niveles de contaminación atmosféricos; por ejemplo, las plantas *Phragmites Australis* y *Convolvulus arvensis* [25]. Estas especies son recolectadas de distintos puntos estratégicos que fueron plantadas alrededor de una fuente de contaminación. El uso de organismos seleccionados como biomonitores facilita la evaluación de la contaminación por metales traza, la biodisponibilidad y la comparación entre sitios.

Aquí presentamos el caso de la caña común (*Phragmites australis*): una planta acuática emergente, común en humedales, litoral de lagunas y lagos, riberas de ríos e incluso hábitats húmedos marginales en áreas urbanas. La caña común muestra una distribución mundial, siendo originaria del hemisferio norte se ha vuelto invasora en todos los continentes [26]. Para obtener los resultados de la planta, el material vegetal se debe moler con un mortero antes de la extracción del metal. Tres réplicas de 50–100 mg de cada polvo de muestra se digieren con ácido en recipientes de teflón cerrados de 60 ml bajo microondas y alta presión (15 min, 200 °C). Los extractos se diluyeron con HNO₃ 0,5 M a 50 ml y los metales traza (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg y Pb) se analizaron mediante plasma acoplado inductivamente en un espectrómetro de masas [26].

2.3.2 Ejemplo de caso

En el año 2006 se hizo un estudio en la ribera del río Ebro (España) en una planta de cloro-álcali. Históricamente, esta fábrica ha tirado y vertido sus desechos dentro de una reserva cercana. Sobre el baldío crecen extensas praderas de caña común, en una reserva natural. Se tomaron muestras en un total de 11 sitios (visualizados en la figura 2.5) y se midió el contenido de metales traza en los compartimentos principales de la planta (raíces, rizomas, tallos, hojas y panículas) [17].

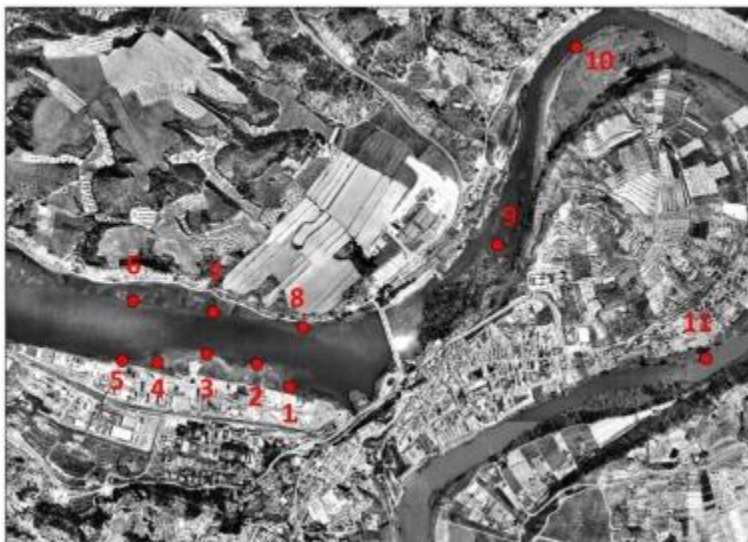


Figura 2.5. Vista aérea del área de estudio en 2006 y los puntos de muestreo [17].

Las panículas y las raíces mostraron una concentración mucho mayor de metales traza que los otros compartimentos de la planta. Los niveles de Hg, Cu y Ni fueron notablemente más altos en panículas en la fábrica y puntos cercanos de la reserva y más bajos en el meandro. En contraste, Cd, Zn y Mn en las raíces aumentaron desde la fábrica hasta el meandro río abajo. Se concluyó que las panículas muestran contaminación aérea reciente (menos de un año), mientras que las raíces indican el transporte a largo plazo de contaminantes desde los desechos en la costa de la fábrica hasta los puntos críticos de sedimentación río abajo, donde se vuelven más biodisponibles que en los desechos de la fábrica [17].

2.4 Contaminación a cuerpos de agua por metales

Cuando hablamos de los procesos metalúrgicos, lo primero que debemos tener en cuenta es que se utiliza una gran cantidad de agua para llevarlos a cabo, ocasionando un impacto ambiental negativo por el excesivo consumo de este recurso, que además es no renovable.

Se han creado mecanismos que reducen la cantidad de residuos en las aguas utilizadas en la metalurgia, pero las aguas obtenidas luego de este proceso de limpieza, poseen cierta cantidad de contaminantes lo cual provoca que estas aguas no sean en su totalidad reutilizables [27].

En el siglo pasado, las mejoras industriales y tecnológicas llevaron a un aumento significativo de la contaminación del agua con soluciones acuosas de iones de metales pesados. Esto hizo que el sector ambiental se redirija a este problema, donde se hizo prioridad la detección y seguimiento de estas soluciones peligrosas. Éstas técnicas físicas y químicas que se utilizan se ven afectadas por equipo sofisticado, el alto costo y el tiempo que tarda para obtener resultados [27].

.2.4.1 Técnicas de medición

En la actualidad, la espectroscopia de absorción atómica y la cromatografía líquida de alta resolución son de las principales técnicas para la detección de metales pesados en el agua. Una de las desventajas de estos métodos es que se necesita un pretratamiento químico largo en la etapa inicial.

Las microalgas son un importante organismo fotosintético en el medio ambiente acuático y el mayor grupo de productores primarios del mundo. Sus características de rápido crecimiento, bajo costo, fácil operación, ausencia de contaminación y la capacidad de adsorber metales pesados hacen de las microalgas una opción ideal para el monitoreo biológico de la contaminación del agua [27].

Para realizar la medición se debe tomar 1 mL de la suspensión de microalgas en un tubo y después se agrega 1 mL de etanol al 95% para dejar reposar en baño maría por 10 min. Después de mezclar las microalgas y el etanol en un baño de agua, se agita bien y se coloca en un baño de agua ultrasónico, durante 15 minutos para que el solvente y las microalgas se mezclen uniformemente, luego la muestra se centrifuga por 5 minutos.

2.4.2 Ejemplo de caso

En un experimento elaborado en la universidad de agricultura de Hunan se estudió la recopilación de datos de muestras y las concentraciones totales de 12 metales pesados (Cd, Pb, Cr, Hg, Zn, Cu, Ni, Al, Fe, Mn, As y Co) en cuerpos de agua superficial, es decir, 168 ríos y 71 lagos, de 1972 a 2017. La intención era investigar los niveles y las fuentes de contaminación por metales pesados a lo largo de cinco décadas y cinco continentes [29].

Las principales fuentes de contaminación acuífera son diferentes para cada uno de los cinco continentes. En África, es el uso de fertilizantes y pesticidas, junto con la erosión de las rocas.

La minería y la fabricación, junto con la erosión de las rocas, fueron dominantes en Asia y Europa. La minería y la manufactura, junto con el uso de fertilizantes y pesticidas, fueron fuentes dominantes en América del Norte, mientras que cuatro fuentes (minería y manufactura, uso de fertilizantes y pesticidas, erosión de rocas y descarga de desechos) fueron responsables de la mayor parte de la contaminación por metales pesados en el río y cuerpos de agua de lagos de América del Sur.

La cantidad de metales pesados en el agua de ríos y lagos a nivel mundial diferían en los cinco continentes. En conjunto, las concentraciones de metales pesados fueron más altas en África, Asia y América del Sur, y más bajas en Europa y América del Norte. Entre los 12 metales pesados (Figura 2.3 y 2.4), Pb y Al estuvieron presentes en concentraciones que excedieron los umbrales estándar de la OMS y la APAEU en América del Norte, y Cd, Zn, Ni, Al, Mn y As excedieron los umbrales estándar en Europa [29].

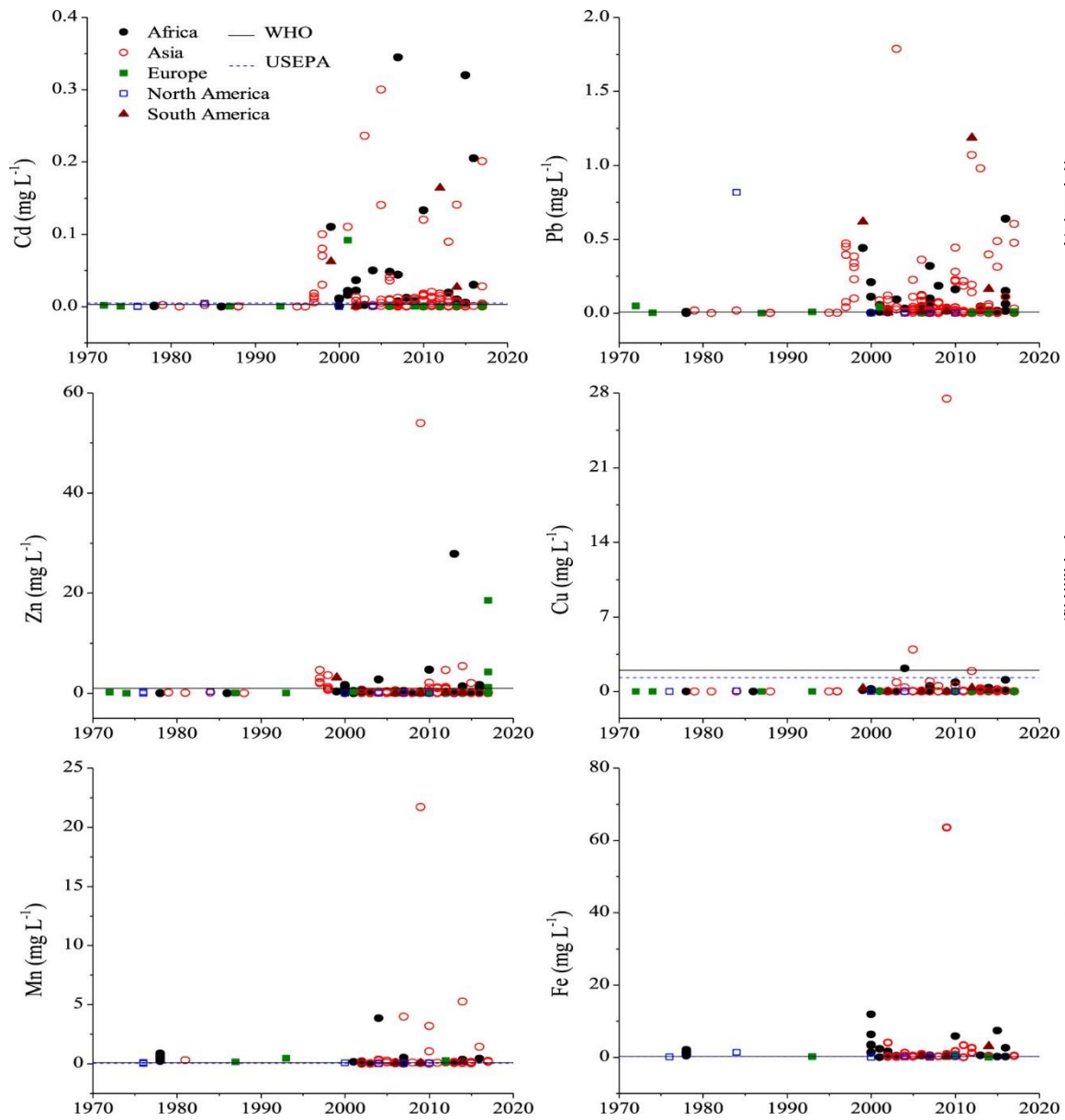


Figura 2.3. Total de concentraciones de metales pesados desde el año 1972 a 2017 (Primera serie de metales pesados) [29].

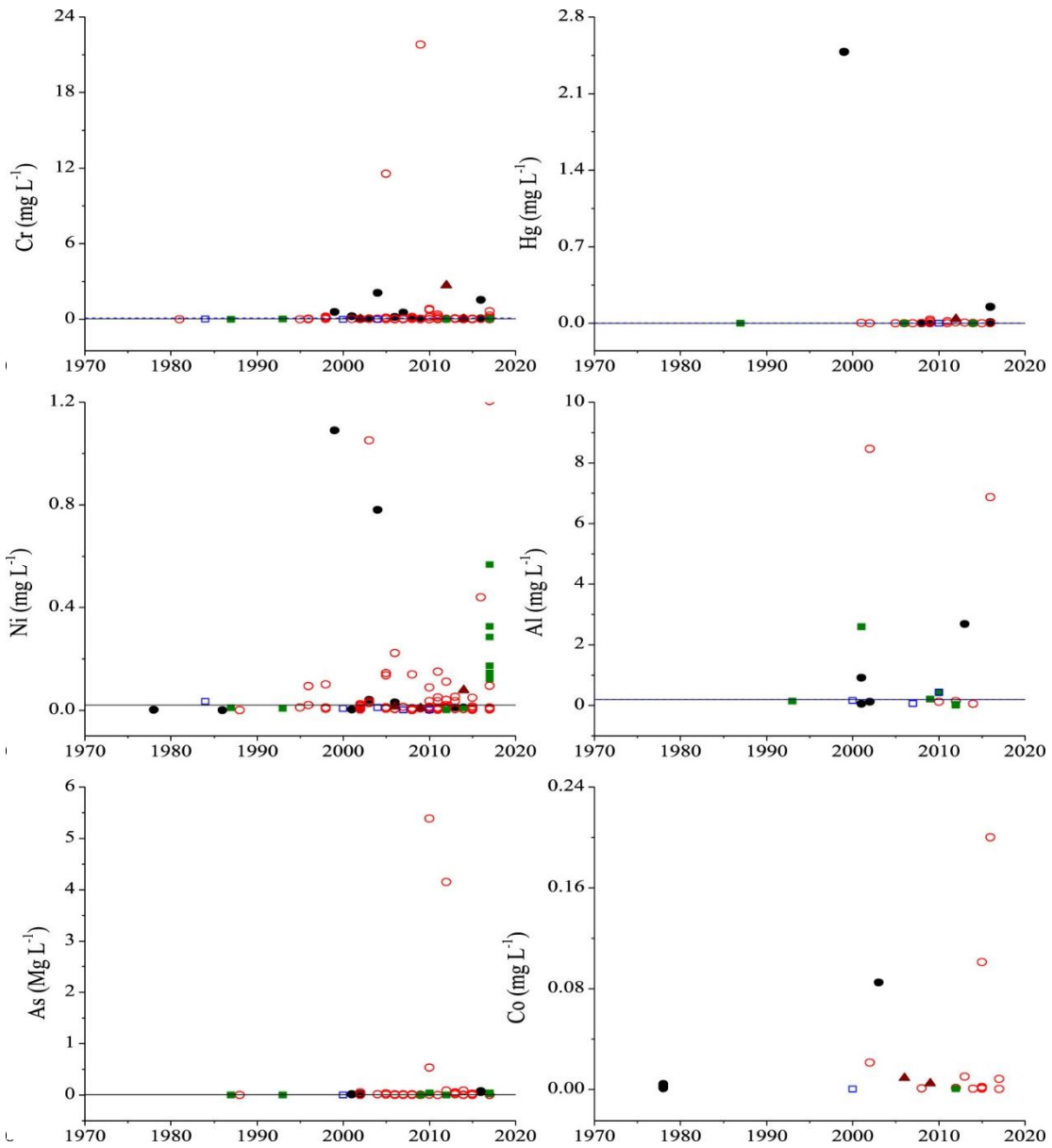


Figura 2.4. Total de concentraciones de metales pesados desde el año 1972 a 2017 (Segunda serie de metales pesados) [29].

2.5 Contaminación de suelos por metales

Conforme la actividad minera y de fundición continúan aumentando, ha crecido la preocupación ambiental por la presencia de metales pesados en la corteza terrestre. Estos tipos de metales pueden persistir dentro del suelo por un largo periodo de tiempo con una toxicidad permanente para los ecosistemas [30].

Se ha registrado una reducción del crecimiento de las plantas como resultado de cambios en los procesos fisiológicos y bioquímicos en suelos contaminados con metales pesados [31]. La disminución del crecimiento de las plantas reduce el rendimiento, lo que eventualmente conduce a la inseguridad alimentaria. Por lo tanto, no se puede exagerar la importancia de la remediación de suelos contaminados con metales pesados.

Metales en el suelo pueden existir por entidades separadas o como compuestos con otros componentes del suelo. Los metales que están físicamente enlazados a los silicatos en las redes cristalinas de las arcillas de los suelos no representan algún tipo de riesgo a la zona, comparada con el tipo de metales que existen como compuestos lábiles enlazados a carbonatos o fosfatos [32, 33].

2.5.1 Técnica de medición

Existen varios métodos de análisis de metales en suelos. Éstos varían entre métodos químicos, físicos y biológicos. Entre los métodos químicos y físicos se pueden mencionar los métodos espectrofotométricos y espectrométricos como son la absorción atómica, emisión óptica de plasma acoplado inductivo, espectrometría de plasma acoplado inductivo, Rayos X, etc. Cabe destacar que, para el uso de cualquiera de las técnicas mencionadas, es necesario realizar una digestión de la muestra de suelo, de tal manera que los metales queden en una solución ácida. Para lograr la digestión de un suelo, se puede lograr a través del calentamiento de la muestra de suelo con soluciones ácidas, comúnmente ácido nítrico. También es posible la calcinación de la muestra a través de calentamiento de las muestras a muy altas temperaturas en hornos o muflas. Sin embargo, estas cenizas deberán ser disueltas en una solución ácida para su posterior análisis con las técnicas ya mencionadas.

Recientemente, un número creciente de estudios se ha centrado en el uso de métodos geoestadísticos combinados con análisis multivariante para evaluaciones regionales de la calidad del suelo. Esto abarca la recaudación de pruebas en zonas de alta contaminación de metales pesados y evaluar a distancias variadas de estas zonas para medir rangos de alcance, a partir de la fuente [34].

2.5.2 Ejemplo de caso

Un experimento se realizó en las cercanías de una de las industrias más grandes de fundición de cobre en el sureste de Europa. Estudiar cinco tipos de hidrolasas (enzimas en la tierra que promueven la calidad del suelo) distintos. Una de las ventajas de utilizar las hidrolasas en las pruebas como indicadores es que pueden evaluarse mediante métodos rápidos, sencillos a un costo relativamente bajo [35]. Toda esta investigación basada en la hipótesis que la actividad minera metalúrgica tiene un efecto negativo sobre la tierra, actuando como un inhibidor de enzimas (hidrolasas) en el suelo.

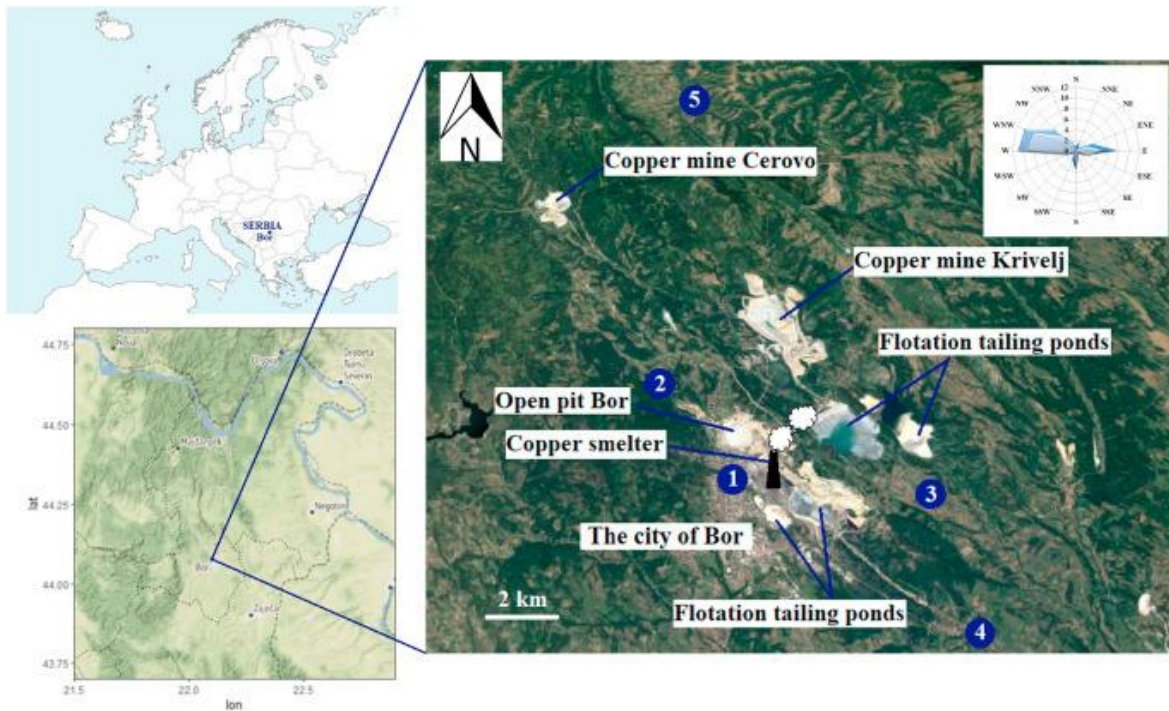


Figura 2.6. Zona de muestreo (5 zonas) respecto a las zonas que producen más contaminación, en el país de Serbia [35].

La ubicación de los sitios de muestreo, con respecto a las principales fuentes de contaminación en el área de estudio, así como el diagrama de la rosa de los vientos para un período de 5 años, se muestran en la Fig. 2.6. Los resultados arrojan altas cantidades presentadas como metales pesados como los contaminantes primarios que son Cu, Pb, Zn. Estos metales tenían una cantidad de 100, 5 y 4 veces mayor, respectivamente, a la cantidad legal permitida por la Regulación de Serbia. Para los análisis del contenido de metales pesados, las muestras de suelo secadas al aire fueron molidas finamente. Las muestras de suelo en polvo se digirieron con ácido clorhídrico y ácido nítrico en un horno de microondas. Después de enfriar, las soluciones se diluyeron con agua y luego se filtraron. Las concentraciones de metales pesados (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) se determinaron mediante espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivo (ICP-OES) [36].

Capítulo 3

Normas ambientales y estándares de contaminación en metales y procesos metalúrgicos

3.1. Regulaciones y normas mexicanas

En México, hay ciertas normas y estándares que regulan la cantidad de emisiones de fuentes fijas al ambiente. No se encuentran muchas de las normas disponibles al público en general, sin embargo, se puede encontrar los resúmenes de las NOM “Normas Oficiales Mexicanas”, del aire. Ciertas regulaciones en estas normas son las que cualquier planta dentro de México que se deben cumplir.

Las NOM decretadas por la Secretaría de Salud en materia de salud vigente se resumen en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Normas Oficiales Mexicanas para los contaminantes generales [37].

Contaminante	NOM	Publicación	Descripción
Dióxido de azufre (SO₂)	NOM-022-SSA1-2019	20 de agosto de 2019.	0.040 ppm, máximo promedio de 24 horas.
Monóxido de carbono (CO)	NOM-021-SSA1-1993	23 de diciembre de 1994.	11.0 ppm, máximo anual como promedio móvil de 8 horas.
Dióxido de nitrógeno (NO₂)	NOM-023-SSA1-1993	23 de diciembre de 1994.	0.210 ppm, promedio horario
Ozono (O₃)	NOM-020-SSA1-2014	19 de agosto de 2014.	0.095 ppm, promedio horario 0.070 ppm, máximo anual del promedio móvil de 8 horas
Plomo (Pb)	NOM-026-SSA1-1993	23 de diciembre de 1994	1.5 µg/m ³ , en un periodo de tres meses como promedio aritmético

El gobierno federal es el responsable de establecer los estándares para la protección de la salud pública y vigilar su cumplimiento. Estos estándares se encuentran publicados en las Normas Oficiales Mexicanas y son de observación obligatoria en todo el país. Las NOM describen los límites permisibles para los contaminantes especificados. Estas normas están condicionadas a una revisión periódica para reflejar la información reciente sobre los efectos en la salud y su impacto sobre el ambiente [38].

Normas ambientales relacionadas a la contaminación por metales y procesos metalúrgicos decretadas por la SEMARNAT:

- NOM en Materia de Medición de Concentraciones
- NOM en Materia de Fuentes Fijas
- NOM en Materia de Residuos Peligrosos
- NOM en Materia de Suelos
- NOM en Materia de Impacto Ambiental

A continuación, en las Tabla 3.2 a 3.6 se presentan algunas normas que regulan los contaminantes emitidos por metales, procesos metalúrgicos y compuestos químicos:

Tabla 3.2. Normas en materia de medición de concentraciones [39].

NOMS en Materia de Medición de Concentraciones	NOM-034-SEMARNAT-1993 Establece los métodos de medición para determinar la concentración de monóxido de carbono en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.
	NOM-038-SEMARNAT-1993 Establece los métodos de medición para determinar la concentración de dióxido de azufre en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.
	NOM-037-SEMARNAT-1993 Establece los métodos de medición para determinar la concentración de dióxido de nitrógeno en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.

Tabla 3.3. Normas en materia de fuentes fijas [39].

NOMS en Materia de Fuentes Fijas	NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 Establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben cumplirlos combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se comercializan en el país.
	NOM-085-SEMARNAT-1994 Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, dióxidos de azufre y óxidos de nitrógeno.
	NOM-043-SEMARNAT-1993 Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas.

Tabla 3.4. Normas en materia de residuos peligrosos [39].

NOMS en Materia de Residuos Peligrosos	NOM-159-SEMARNAT-2011 Establece los requisitos de protección ambiental de los sistemas de lixiviación de cobre.
	NOM-157-SEMARNAT-2009 Establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros.
	NOM-055-SEMARNAT-2003 Que establece los requisitos que deben reunir los sitios que se destinarán para un confinamiento controlado de residuos peligrosos previamente estabilizados.
	NOM-098-SEMARNAT-2002 Incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes.

Tabla 3.5. Normas en materia de suelos [39].

NOMS en Materia de Suelos	NOM-155-SEMARNAT-2007 Establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata
	NOM-060-SEMARNAT-1994 Establece las especificaciones para mitigar los efectos adversos ocasionados en los suelos y cuerpos de agua por el aprovechamiento forestal.

Tabla 3.6. Normas en materia de impacto ambiental [39].

NOMS en Materia de Impacto Ambiental	<p>NOM-120-SEMARNAT-2011</p> <p>Establece las especificaciones de protección ambiental para las actividades de exploración minera directa, en zonas agrícolas, ganaderas o eriales</p>
	<p>NOM-117-SEMARNAT-2006</p> <p>Establece las especificaciones de protección ambiental durante la instalación, mantenimiento mayor y abandono, de sistemas de conducción de hidrocarburos y petroquímicos.</p>
	<p>NOM-120-SEMARNAT-1997</p> <p>Establece las especificaciones de protección ambiental para las actividades de exploración minera directa, en zonas con climas secos y templados</p>
	<p>NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004</p> <p>Establce criterios para determinar las concentracionnes de remediacion de suelos contaminantes de remediacion de suelos contaminados por arsenico, bario, berilio, cadmio, cromo, niquel, plata, plomo, selenio talio y/o vanadio.</p>

El gobierno de México no ha aplicado restricciones suficientes para controlar la producción de contaminantes y su liberación al medio ambiente. Son pocas normas que tienen las plantas industriales para regular. No solo se es liberado al aire gases tóxicos, si no que, los cuerpos de aguas cercanos son usado como lugar de descarga. Por ejemplo, el lago de Xochimilco, alguna vez limpio, proveniente de agua de manantial, ahora se encuentra en peligro por exceso de desechos industriales y agua tratada. Más adelante se menciona un artículo donde se realizaron pruebas en el lago y los metales pesados encontrados en su vegetación.

3.2 Medidas internacionales sobre el ambiente

La calidad y limpieza del ambiente es una responsabilidad colectiva de parte de todos, no solo en la industria. La industria metalurgia está sujeta a la calidad del control del aire, suelo y agua de acuerdo con regulaciones federales, impuestas por cada país. Un ejemplo que cumple con estas regulaciones es el acta de regulación de calidad de control del aire.

La industria metalúrgica de Estados Unidos está regida por esta acta. El departamento de salud, educación y bienestar debe publicar resultados de la calidad del aire, con ayuda de otras agencias competentes para proporcionar datos verídicos y reales. También debe publicar técnicas de control. Esto significa que cada estado debe desarrollar normas de control. Algunas normas para la estandarización de emisiones al ambiente son 76 FR 54294, Ago 31, 2011 para el monóxido de carbono, 73 FR 66964, Nov 12, 2008 para el plomo y 75 FR 35520, Jun 22, 2010 para el dióxido de azufre [40].

Algunos estados de Estados Unidos tomaron medidas distintivas para la aplicación de esta norma. En Chicago, Indiana se aceptó una ley que, con asistencia federal y estatal, provee control estricto sobre las industrias en esta ciudad. Sin embargo, reconoce que hay ciertos procesos en la industria siderúrgica que no son reguladas. El costo del control de la calidad del aire en la industria metalúrgica está considerado dentro de los cientos de millones. Se estima que el gasto anual para regular la calidad del aire esta por 850 millones de dólares [41].

China, el autor de la mayor cantidad de emisiones nocivas al ambiente, recientemente implemento en 2013 nuevas normas (GB3095-2012, HJ633-2012) después de que diversos estudios confirmaran el daño causada por la industria basada en el uso de carbón [42]. Estas normas añadían el plomo, benzopirenos y flúor a la lista de contaminantes que limitarse, además de que los contaminantes se deben limitar al tamaño de PM_{2.5}. En la Fig. 3.1 se muestra la planta siderúrgica de Shougang, la planta con mayor producción de CO₂ en el norte de China.



Figura 3.1. Planta siderúrgica en Shougang, China [43].

La contaminación del aire es ahora el mayor riesgo para la salud ambiental del mundo. Los países desarrollados, particularmente la Unión Europea (UE) y los Estados Unidos, han implementado regulaciones estrictas para mejorar la calidad del aire, mientras que los países en desarrollo se caracterizan generalmente por regulaciones ambientales menos estrictas. Según los estudios realizados por el Panel Internacional del Cambio Climático, las aleaciones de hierro son las que más emiten dióxido de carbono- relativo a tonelada de metal por tonelada de CO₂. Como es mostrado en la siguiente Fig. 3.2.

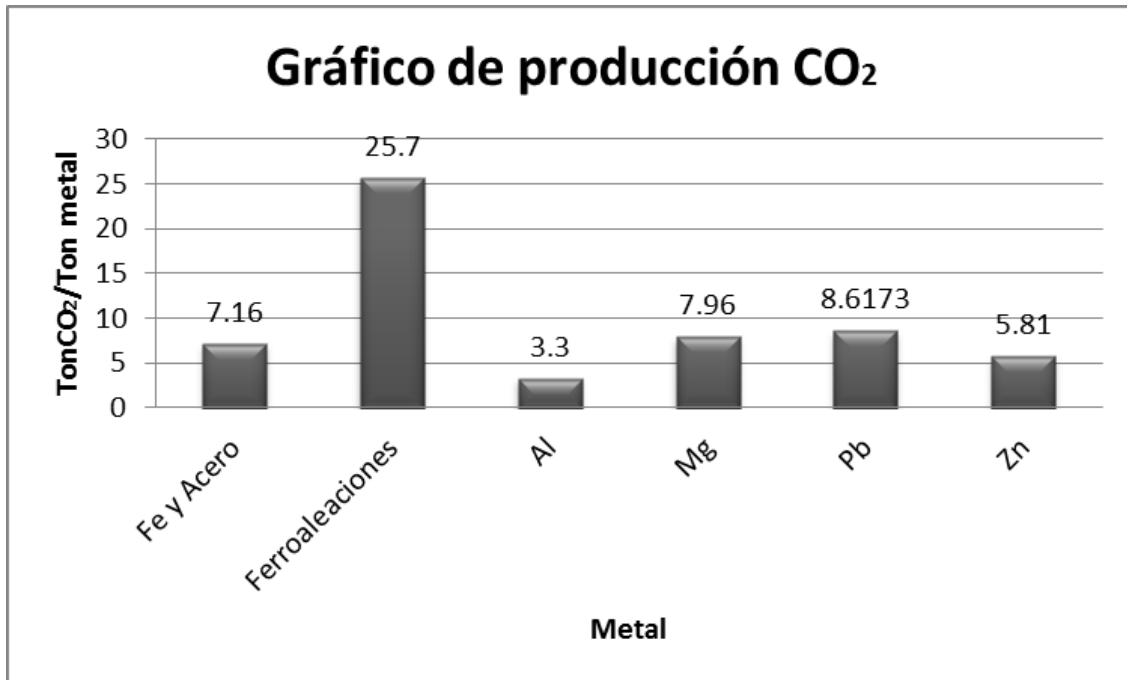


Figura 3.2 Producción de dióxido de carbono por tonelada de metal refinado en el mundo, de acuerdo a “International Panel on Climate Change” [44].

Además de los problemas de costo entra en juego la cuestión del desecho de toneladas de residuos recolectados. Éstos pueden ser llevados y enterrados a largas distancias de población en áreas abandonadas de extenso terreno o se llegan a utilizar minas viejas.

El control de los gases para prevenir daño prueba ser un reto demandante. La vegetación viene siendo de los ambientes más vulnerables, debido a las excesivas cantidades de emisión de dióxidos de azufre. Algunos procesos secundarios se dedican a convertir el óxido de azufre en ácido sulfúrico, sin embargo esto es un proceso costoso [45].

La calidad del aire ha sido un problema importante en Europa desde principios de la década de 1970. En 1996, la UE adoptó una serie de acciones ambiciosas para reducir aún más las emisiones contaminantes en todo el continente [46].

En 1993 se implementó una de las primeras normas (1993/30/EC) que regularizaban la emisión de dióxido de sulfuro, óxidos de nitrógeno y plomo; fueron de los primeros en ser regulados. No fue hasta que en el 2008 se implementó la norma 2008/50/EC que dejó estándares más estrictos para las emisiones nocivas.

Las principales fuentes de emisiones de óxidos de azufre (SOx) son el sector energético y el sector manufacturero, que representan el 60 % y el 24 % de las emisiones de la UE-28 en 2012, respectivamente [47]. Por tanto, cuando las emisiones superan los valores límite de SO₂, las medidas de rigurosidad incluidas en los planes o programas nacionales se dirigen mayoritariamente al sector industrial. Además, las emisiones de este contaminante han experimentado el mayor descenso en los últimos quince años en la UE, visto en la Fig.3.3. Las emisiones totales de SOx en 2012 fueron un 64% inferiores a las de 1999. Esto sugiere que se han implementado medidas apropiadas en los países de la UE para reducir las emisiones de este contaminante.

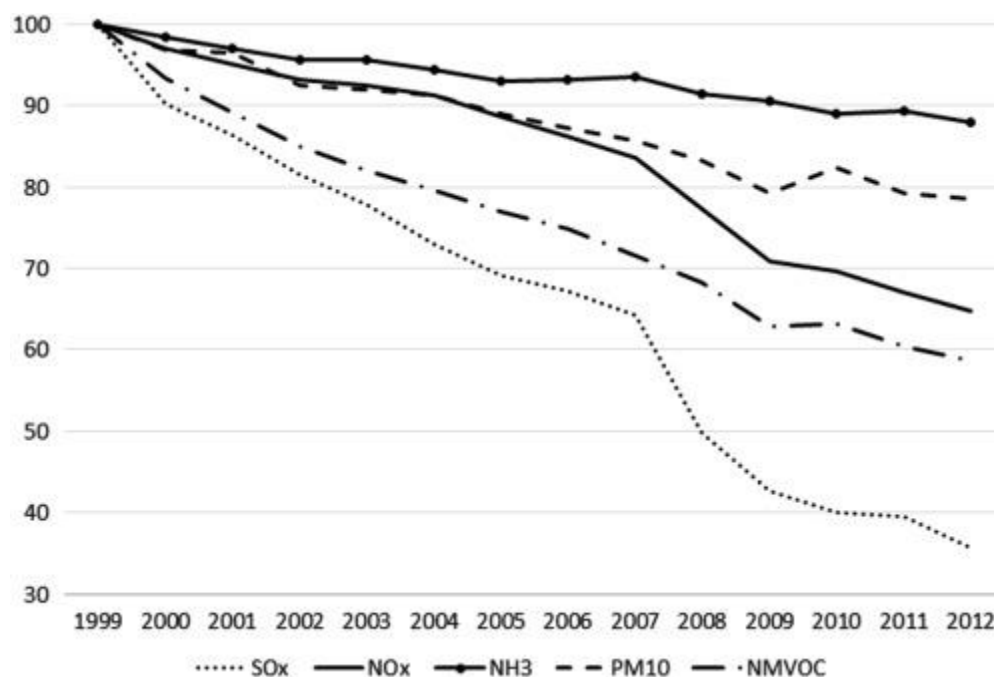


Figura 3.3. Porcentaje de disminución de contaminantes de SOx, NOx, NH₃, PM₁₀ y NMVOC [46].

3.3 Metales pesados en los productos alimenticios

La contaminación por metales pesados en los productos alimenticios es un grave problema de salud pública en todo el mundo. Por otra parte, tanto los productores como los consumidores han reconocido que la presencia de estos metales en los alimentos es problemática para el consumo humano.

La presencia de estos metales pesados en el campo, las granjas y luego en los alimentos comunes de la población se asocia con varios tipos de actividades antropogénicas, como el rápido crecimiento industrial, el riego de aguas residuales, la aplicación de lodos, el uso de agroquímicos contaminados con metales, metales tóxicos. Alimentos ricos en peces y aves de corral y manipulación inadecuada de los alimentos durante el almacenamiento y el transporte [48].

Se ha reportado que las concentraciones de varios metales pesados de diferentes alimentos en ciertos países son elevadas, y la cantidad es suficiente para causar múltiples problemas de salud, peligrosos para los pueblos. Tal como es el caso en Bangladesh, el pueblo de Chottogram y Mymensingh [49]. En pueblos con un alto índice de metales tóxicos, se pueden desarrollar varias enfermedades debido a la ingesta de alimentos contaminados con metales pesados. El Cu excedente se ha asociado con daño hepático y el Zn puede producir interacciones nutricionales adversas con Cu. Por otro lado, algunos metales tóxicos como el Pb y el Cd son letales para un ser humano incluso en cantidades mínimas [50], además que pueden inducir trastornos urológicos (es decir, tumores renales y disfunciones renales), ablandamiento de los huesos, aumentan la presión arterial y el riesgo de enfermedades cardíacas. A continuación, en la Tabla 3.7 se presentan las concentraciones de metales pesados (con su desviación estándar) en diferentes granos (arroz, lenteja, harina de trigo y espinaca) con concentración medida en $\mu\text{g/g}$.

Tabla 3.7. Concentración de metales pesados en granos y verduras en las ciudades de Chottogram y Mymensingh[49]

Nombre y tipos de muestra	Metal pesado ($\mu\text{g g}^{-1}$)						
	Cu	Zn	Ni	Pb	Mn	Fe	
Arroz (grueso)	3.29±0.26	17.77±3.75	<0.01±0.00	<0.01±0.00	7.67±4.18	53.16±23.1	
Arroz (fino)	4.55±0.59	18.59±4.82	<0.01±0.00	<0.01±0.00	6.40±4.11	13.18±3.50	
Chottogram	Lenteja (gruesa)	10.22±0.55	38.94±1.27	<0.01±0.00	<0.01±0.00	11.70±0.09	98.91±14.7
	Lenteja (fina)	13.82±1.98	49.05±0.62	<0.01±0.00	<0.01±0.00	8.63±6.60	120.01±34.4
Harina de trigo	4.23±0.72	12.52±1.43	<0.01±0.00	<0.01±0.00	8.31±2.43	20.11±4.06	
Berenjena	20.78±7.09	34.71±11.2	7.24±2.93	<0.01±0.00	30.41±11.9	57.31±18.0	
Espinaca	37.15±1.58	154.39±28.7	13.19±9.92	<0.01±0.00	382.99±69.8	1081.94±57.3	

Mymensingh	Arroz (grueso)	5.90±0.39	20.26±3.58	0.30±0.52	2.17±0.29	10.22±3.37	48.32±15.2
	Arroz (fino)	4.52±0.11	19.02±5.80	<0.01±0.00	1.97±0.34	6.10±3.66	14.79±6.65
	Lenteja (gruesa)	8.07±1.34	43.20±3.28	0.11±0.19	<0.01±0.00	14.89±2.24	113.02±33.8
	Lenteja (fina)	11.02±1.22	55.24±5.56	0.15±0.17	<0.01±0.00	14.82±1.80	112.06±33.9
	Harina de trigo	4.40±0.37	13.39±2.63	6.02±0.15	<0.01±0.00	<0.01±0.00	41.52±10.9
	Berenjena	15.38±2.13	24.18±7.64	3.87±1.59	<0.01±0.00	25.09±7.55	78.36±17.3
	Espinaca	28.72±8.31	95.73±14.0	14.67±8.33	<0.01±0.00	256.05±138.1	663.96±275.9

Otro reporte de un estudio realizado en la Ciudad de México, en la zona chinampera de Xochimilco, establece que, Xochimilco ha sido fuente de agua fresca para la ciudad desde el siglo XX. Esta explotación de las aguas subterráneas resultó en una reducción sustancial del nivel del agua en los canales, y para superar este problema, las autoridades de agua descargan agua de plantas de tratamiento de agua para reponer el cuerpo de agua. [51]

El uso de aguas residuales industriales o municipales en la agricultura se encuentra en muchas partes del mundo y muchos países en desarrollo continuarán o expandirán su uso independientemente de los riesgos para la salud. Sin embargo, esta agua es una fuente de metales. Por ejemplo, el tratamiento de agua principal Cerro de la Estrella, que libera sus aguas en los canales de Xochimilco, contiene una concentración promedio por año de 0.069 mg de Pb por litro, 0.056 mg de Cr por litro, 75,72 mg de Na por litro, 165,96 mg de HCO₃ por litro y 57,16 mg de Cl por litro [51]. En la Fig. 3.4 se presentan datos comparando dos cultivos de *Lactuca sativa* (lechuga). Una que fue protegido de aguas contaminadas y otra que fue cultivada con aguas residuales. Su concentración medida en mg/Kg⁻¹ (L son hojas y R son raíces).

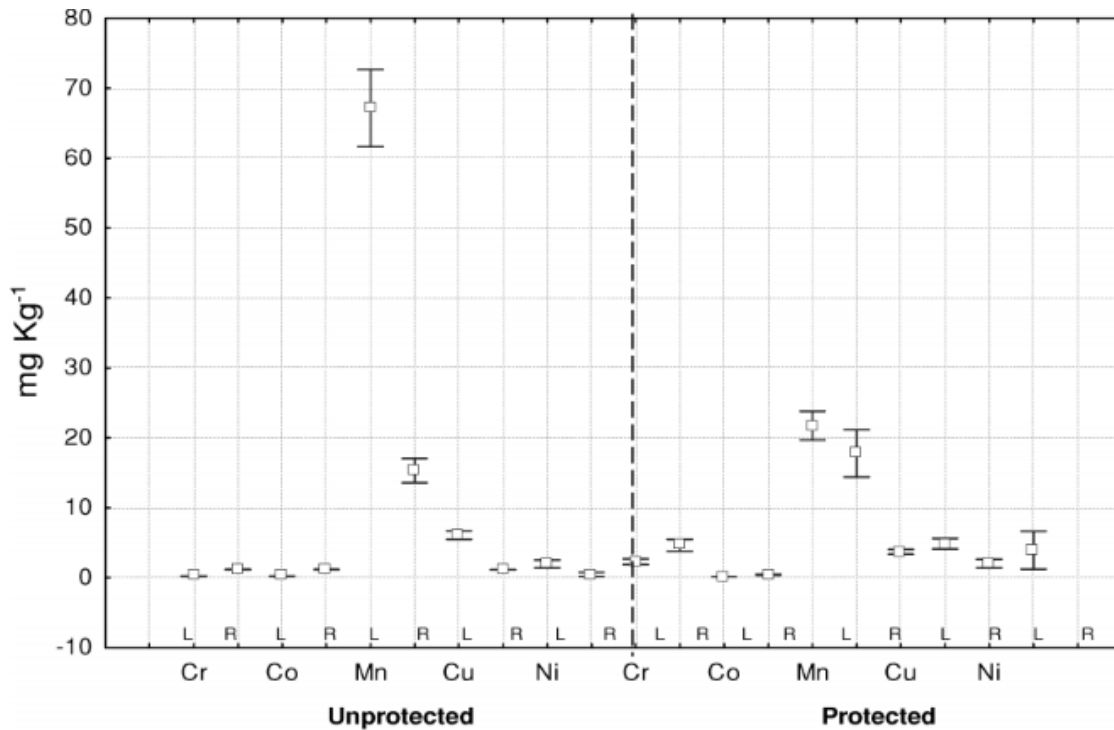


Figura 3.4. Cocontracción de metales presentes en la lechuga de chinampas de Xochimilco [51].

Realizando una comparación con los resultados de la Tabla 3.7 y la Figura 3.4, podemos apreciar que la tabla tiende a tener una mayor concentración de metales pesados en la verdura, específicamente la espinaca. Se encuentran las mayores concentraciones de metales como hierro, manganeso y zinc. Esto coincide con el experimento de Xochimilco. Se encuentra una elevada cantidad de manganeso; a pesar de que se haya utilizado agua “limpia”, hay presencia considerable de manganeso en la lechuga protegida. Los niveles de cobre y níquel también presentan concentraciones similares.

3.4 Metales pesados y su efecto en la salud humana

Las plantas metalúrgicas son una fuente de emisiones nocivas de contaminación del suelo, el agua y el aire. Pueden afectar negativamente al medio ambiente incluso después del final de la producción. Los materiales de desecho acumulados, especialmente lodos, escorias y polvos, se han mantenido como contaminadores ambientales durante años. A continuación, se presentarán casos distintos en donde

se han hecho pruebas en diferentes partes del mundo y los residuos tóxicos terminan dando un daño grave en la salud humana.

3.4.1 Exposición al cromo (VI)

En el pueblo de Wroclaw, Polonia, una fábrica abandonada de producción de aleaciones de ferrocromo para uso militar. El vertedero de residuos ubicado cerca de las obras contiene escoria que incluye, entre otros, hierro y cromo en diferentes formas químicas. El vertedero es motivo de preocupación para la población local y la empresa de tratamiento de agua que extrae agua de los alrededores para fines municipales. El metal encontrado en mayor exceso es el cromo (VI). Debido a su alta toxicidad, el gobierno polaco advierte que el límite de exposición para un humano es de $0.3\mu\text{g/L}$ [52].

Lo que hace el Cr (VI) tan tóxico es su capacidad de penetrar a través de la membrana celular. El Cr (VI) que llega al interior de la célula puede reaccionar con enzimas, ADN y ARN, lo que altera el correcto funcionamiento de estas moléculas. En etapas posteriores de las transformaciones químicas, puede ocurrir la destrucción de las células y hasta la formación de células cancerosas [53]. Existen diferentes maneras de exponerse al cromo (Fig. 3.4). Lograr un resultado coherente constaba de tomar y examinar materiales de 10 ubicaciones diferentes, donde se desechaban los materiales tóxicos. Pruebas de aire, tierra y agua fueron tomadas en cada lugar. La concentración promedio de cromo total en el agua subterránea durante el período de muestreo fue de 0.02 mg/L . Esto no entra de los rangos para ser de riesgo. El nivel de cromo recolectado de las muestras de tierra se promedió en un 4.13 mg/kg . Un nivel bajo, donde no presenta riesgos a la salud humana.

La cantidad promedio de cromo en el aire ambiental fue de 0.04 mg/m^3 . Se redujo considerablemente junto con el aumento de la distancia del área de la planta de procesamiento de residuos. El contenido medio total de Cr en el aire fue de $0,36\text{ mg/m}^3$. Aunque esto no se considera letal, este contenido rebasa los límites de exposición humana y tiene efectos sobre la salud a largo plazo [54].

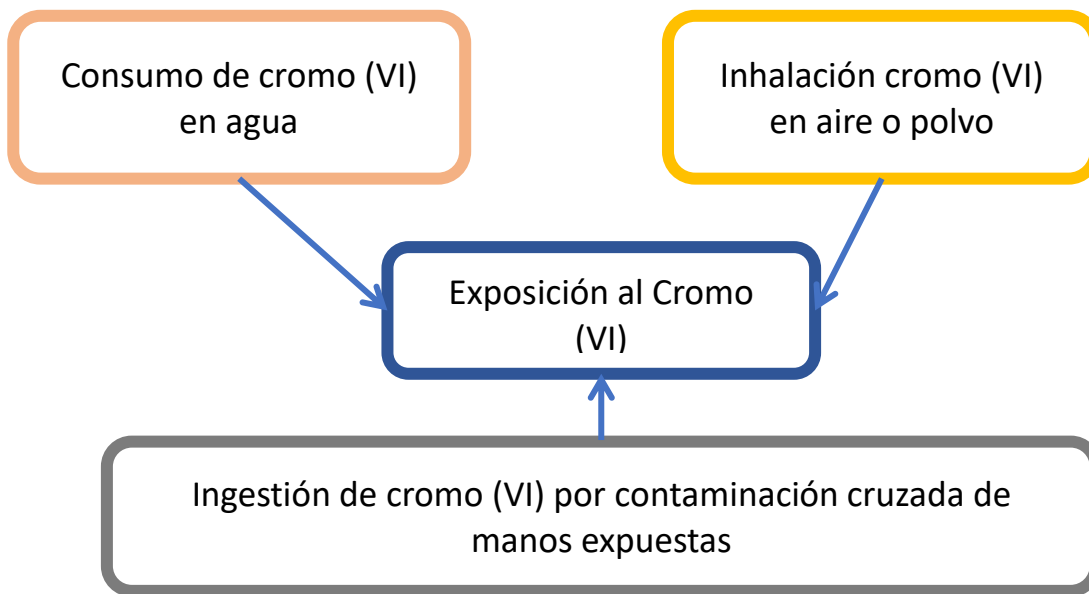


Figura 3.4. Mapa de exposición al Cromo (VI).

3.4.2 Exposición al plomo

El plomo es un contaminante con efectos bien conocidos sobre la salud humana. Está presente en el medio ambiente y se emite en gran medida a partir de fuentes antropogénicas. El uso y la emisión extensiva de plomo y compuestos que contienen plomo dieron como resultado una exposición considerable del medio ambiente y la población humana en el pasado [55]. Actualmente, la producción de baterías de plomo-ácido representa la mayor parte del consumo mundial de plomo.

Generalmente, el plomo afecta más a los niños que a los adultos. Los niños tienden a mostrar signos de toxicidad grave por plomo en niveles más bajos que los adultos. La exposición a altos niveles de plomo puede causar anemia, debilidad y daño renal y cerebral. Una exposición muy alta al plomo puede causar la muerte [56].

Hoy en día, la presencia aun activa del plomo expone a la gente en el ambiente laboral. Los trabajadores de la industria de la pintura industrial están expuestos rutinariamente a una variedad de agentes químicos y físicos que se sabe que causan efectos dañinos a la salud debido a la exposición a corto y largo plazo. En 2015 un experimento fue realizado; constaba de seleccionar 289 trabajadores de la

ciudad de San Francisco, California, continuar con su trabajo regular que era pintar proyectos. Mediciones se hicieron al inicio del experimento y al final [57].

Los trabajadores experimentaron un aumento promedio del nivel de plomo en sangre que permaneció entre 0,2 $\mu\text{g}/\text{dl}$ y 8,9 $\mu\text{g}/\text{dl}$ dos meses después de la exposición inicial. Las pruebas de plomo en sangre realizadas cuatro meses después mostraron una disminución en los niveles promedio de plomo en sangre de 0.14 $\mu\text{g}/\text{dl}$ y 2.7 $\mu\text{g}/\text{dl}$. Para tener un efecto nocivo en la salud, se debe rebasar el límite de 25 $\mu\text{g}/\text{dl}$ en el cuerpo, presente en un lapso de 5 días [58].

3.4.3 Exposición al mercurio

La contaminación por mercurio ha invadido muchas comunidades de extracción de oro artesanal en el mundo, especialmente en los países en desarrollo. El mercurio puede formar aleaciones con oro, plata, zinc y cadmio, que se denominan amalgamas. A través de esas amalgamas, el mercurio se puede utilizar para extraer oro de las rocas.

Pruebas de orina y sangre se condujeron en mineros de la mina de Kodoma, Zimbabwe para explorar el contenido de mercurio presente. A pesar del carácter tóxico del Hg, la amalgamación es un método ampliamente utilizado en la extracción de oro, principalmente debido a su proceso de manipulación simple, rápido y altamente rentable [59]. Se debe remarcar que, por lo general, estos trabajadores no llevan equipo de seguridad al momento de realizar trabajos en la mina. Las actividades mineras se extienden por la comunidad y se ubican cerca y, a veces, dentro de los hogares residenciales. Esto deja al resto de la comunidad a riesgo de exposición de mercurio.

Respirar vapores de mercurio puede dañar el sistema nervioso, los pulmones y los riñones. Los vapores de mercurio pueden pasar fácilmente de los pulmones al torrente sanguíneo. [60]. Se recolectaron doscientas treinta y siete muestras de suelo de 0 a 10 cm de profundidad, de sitios mineros activos cerca de las residencias, dos muestras en la comunidad, suelo de desecho del procesamiento minero y los alrededores de la comunidad. La concentración promedio de mercurio de los diferentes grupos de muestras disminuyó en el orden: sitios de minería activa

43.3 mg/kg, muestras de la comunidad 1.4 mg/kg, suelo de desecho 1.1 mg/kg, intersecciones de la cuadrícula 0.2 mg/kg. Estos datos rebasan los niveles permitidos en sitios de minería de todos los países consultados. El único país que permite niveles de 70.8 mg/kg de mercurio es Ghana, que es donde se realiza mucho este tipo de minería [61-63].

Tabla 3.2. comparación entre los niveles permitidos de algunos metales pesados en el agua potable siguiendo las directrices de la APAEU, la OMS y la UE.

Metal	Valor límite en agua potable según APAEU $\mu\text{g/L}$[64]	Valor límite en agua potable según OMS ($\mu\text{g/L}$)[65]	Valor límite en agua potable según UE ($\mu\text{g/L}$)[66]
Antimonio	5	5	5
Arsénico	10	10	10
Cadmio	5	5	5
Cromo	100	100	50
Cobre	1300	2000	2000
Plomo	15	10	10
Mercurio	2	6	1
Níquel	N/D	70	20

La Tabla 3.2 muestra los niveles permitidos en agua, según la Organización Mundial de la Salud, la Agencia de Protección Ambiental y la Unión Europea. Todos los metales andan en aproximadamente los mismos rangos, como es el caso del antimonio, arsénico, cadmio, plomo y cromo; donde si radica la diferencia en el límite permisible es en el mercurio y el níquel.

Capítulo 4

Métodos físico-químicos para identificar y estudiar los contaminantes generados por los procesos metalúrgicos.

4.1 Métodos comunes para detectar y medir metales pesados

Aunque los metales pesados son fundamentales para los organismos vivos [67], los niveles excesivos de contaminación por metales pesados en el medio ambiente pueden causar daños. Para reducir la contaminación ambiental y mitigar la degradación resultante del suelo y los recursos hídricos, es necesario determinar con precisión las concentraciones de metales pesados [68].

Como se mencionó en capítulos anteriores, se han visto diferentes tipos de actividades industriales que producen emisiones excesivas al ambiente, entre ellas, las ocasionadas por los procesos metalúrgicos. Estas actividades generan contaminantes como metales pesados, que eventualmente llegan a los ríos y arroyos a través de la intemperie, la disposición de residuos, escorrentías y lixiviados, así como la deposición atmosférica [69]. Después de su introducción en el ecosistema acuático, la mayoría de los metales se adhieren a partículas de grano fino y, como resultado de la sedimentación, se acumulan en los sedimentos del fondo [70]. Esto dificulta no solo la extracción, sino la detección de estos metales presentes. La presencia de metales tóxicos en el ambiente repercute en que se van a esparcir por diferentes medios a distintas zonas, lo que implica tomar muestras de varias zonas, ya que es importante conocer la extensión del daño.

Se han establecido diversas técnicas para detectar iones de metales pesados como [71]:

- Fluorescencia de rayos X de dispersión de energía.
- Espectroscopía de absorción atómica electrotermica.
- Espectrometría de masas de plasma de acoplamiento inductivo.
- Catodoluminiscencia.
- Espectrofotometría de absorción atómica con llama.

Se trata de técnicas altamente sensibles y selectivas (Tabla 4.1); sin embargo, requieren instrumentos relativamente costosos, la aplicación de procedimientos operativos complejos y tiempos de detección prolongados.

Tabla 4.1 Diferentes técnicas de medición comúnmente utilizadas para detectar iones de metales pesados.

Técnica de medición	Iniciales en Inglés	Descripción	Destructiva	Ref.
Fluorescencia de rayos X de dispersión de energía	EDXRFS	Fuente de radiación de rayos x irradia una muestra y la fluorescencia de la muestra se mide con un detector de dispersión de energía.	No	[72]
Espectroscopía de absorción atómica electro térmica	EAAS ó ETAAS	Utiliza un horno de grafito que vaporiza la muestra. Los átomos libres absorben luz a frecuencias o longitudes de onda características del elemento interés.	Si	[73]
Espectrometría de masas de plasma de acoplamiento inductivo	ICP-MS	Su finalidad es deshidratar la muestra, atomizarla, excitar a los átomos presentes y por último ionizarlos para ser analizados posteriormente por un detector.	Si	[74]
Catodoluminiscencia	CL	Comúnmente practicado dentro de un microscopio de barrido electrónico. Consta de un cañón de electrones que impactan un material luminiscente, que emite fotones ya visibles en el espectro visible.	No	[75]
Espectrofotometría de absorción atómica	FAAS	Compartiendo mucha similitud de instrumentación y equipo con EAAS. Esto puede ser aplicado con o sin llama. La llama está compuesta de aire y acetileno.	Si	[73]

Cabe destacar que los métodos electroquímicos tienen ventajas como ser de bajo costo, su simplicidad, alta sensibilidad, facilidad de operación, análisis rápidos y portabilidad para el monitoreo en el campo terrestre. Sin embargo, en la voltamperometría se obtiene información sobre un analito midiendo la corriente cuando se modifica el potencial, es el único método electroquímico con la suficiente sensibilidad para realizar una prueba *in situ* para detección de metales pesados [76].

La voltamperometría (Fig. 4.1) es una técnica electroquímica en la que se aplica un potencial variable a un electrodo de trabajo en un sistema electroquímico y se mide la corriente correspondiente [77].

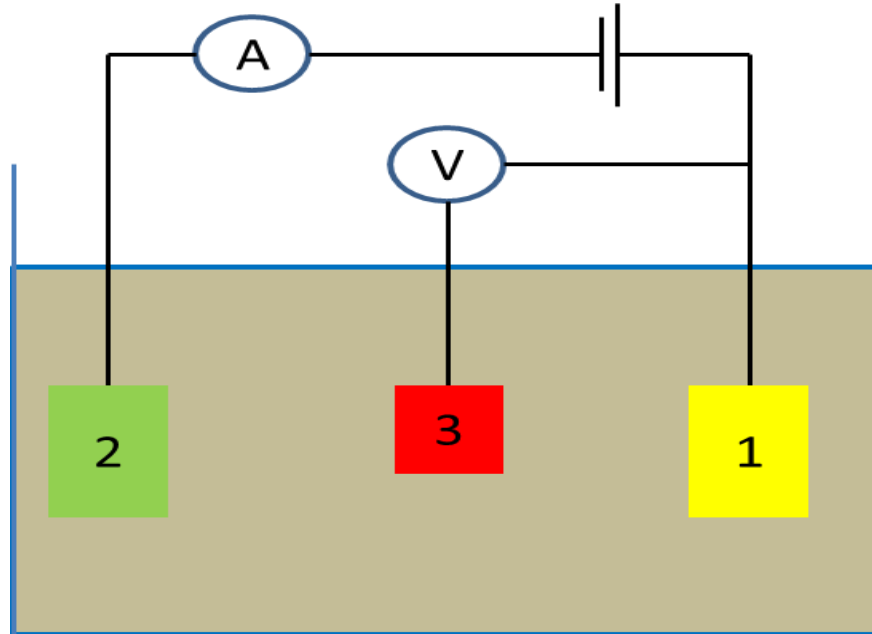


Figura 4.1. Sistema de voltamperometría de tres electrodos. (1) Electrodo de trabajo, (2) electrodo auxiliar, (3) electrodo de referencia [77].

La espectroscopia de ruptura inducida por láser (LIBS por sus siglas en inglés) es un tipo de método de análisis espectroscópico cuyo propósito es determinar la composición de los elementos analizando el espectro de emisión del plasma, que se genera por la interacción entre el rayo láser intenso y las muestras a medir [78].

El objetivo principal del LIBS (Fig. 4.2) son los elementos metálicos, y sus ventajas radican en la detección in situ, continua, rápida, detección intacta y análisis simultáneo de múltiples elementos, etc. Hoy en día, estas ventajas hacen que la tecnología LIBS sea ampliamente aplicada en muchos campos, como la industria del acero, la detección aeroespacial, la monitorización de la atmósfera ambiental,

entre otras [79].

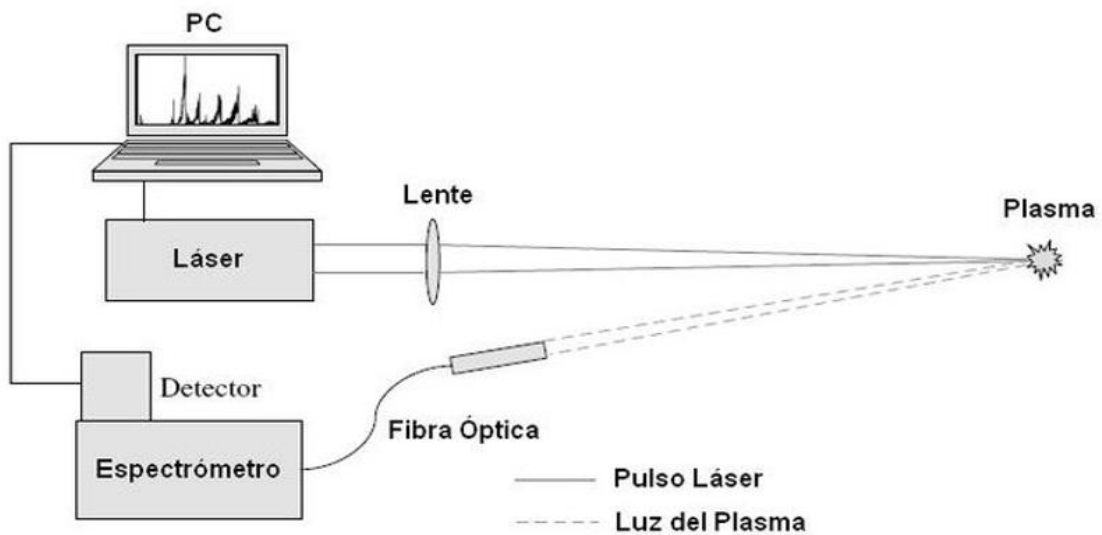


Figura 4.2. Esquema de una instalación típica de LIBS [80].

La técnica llamada detección de objetos metálicos (MOD por sus siglas en inglés) está basado en la imagen hiperespectral. Dado que las características hiperespectrales de diferentes objetos dependen en gran medida de sus materiales, independientemente de los tamaños y formas, este método puede lograr una buena capacidad de generalización después del entrenamiento con muy pocos conjuntos de datos [81]. En particular, el método puede detectar un objeto metálico de muy pequeño tamaño independientemente del estado de funcionamiento del sistema de carga, lo que es un desafío considerable para los métodos convencionales.

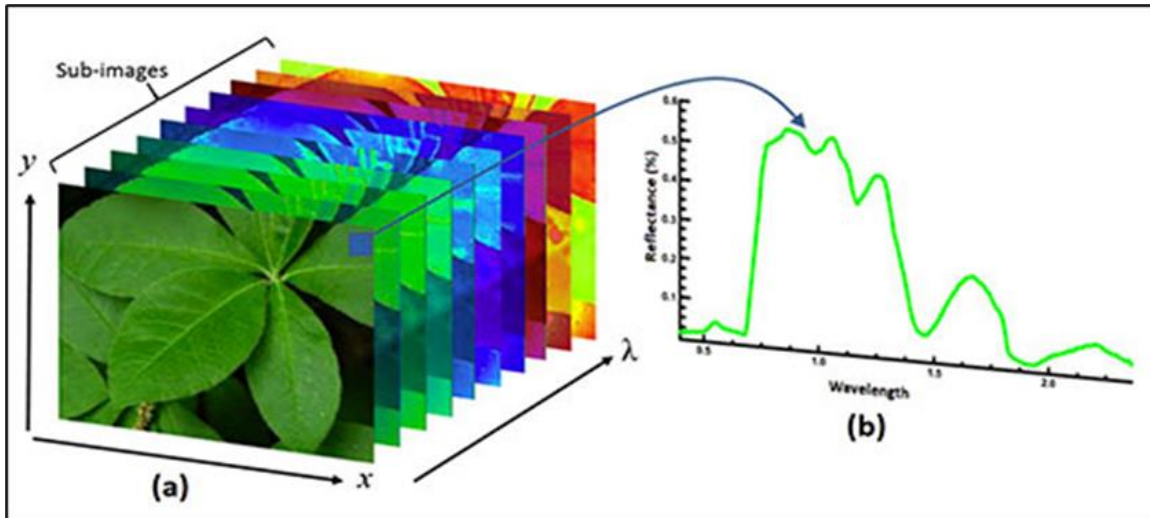


Figura 4.3. Visualización de imagen hiper espectral de planta [82].

La formación de imágenes hiperespectrales consiste en recopilar y procesar información a lo largo de todo el espectro electromagnético (Figura 4.3).

Los resultados experimentales verifican la efectividad y confiabilidad del método propuesto. Las precisiones de detección basadas en píxeles para objetos metálicos ferromagnéticos y no ferromagnéticos son 93,4% y 94,2%, respectivamente, y la precisión de detección basada en objetos para objetos metálicos alcanza el 100%.

4.2 Técnicas para la detección de metales pesados y límites de detección

Cd

El cadmio se puede detectar convencionalmente mediante espectrofotometría de absorción atómica y espectroscopia de llama o de horno con límites de detección de 5 µg/L y 0.1 µg/L [83].

Cr

Los métodos más utilizados para la detección de cromo en agua son los métodos de laboratorio, como espectrofotometría de absorción atómica y espectrometría de masas de plasma de acoplamiento inductivo. Los límites para su detección son 4.43 µg/mL y 8.30 µg/mL para ambas las especies de cromo (III) y cromo (VI) [84].

Zn

La espectrofotometría de absorción atómica es el método más utilizado para la determinación de zinc. El límite de detección del método de llama directa aire-acetileno es de 50 µg/L [85].

Cu

Los métodos analíticos más importantes para la detección de cobre en agua son AAS con detección de llama, espectroscopia de absorción atómica en horno de grafito, espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente. Para la detección de éstos, varía entre 0.7 a 3 µg/L [86].

Fe

El Fe en el agua se puede determinar por espectrofotometría de absorción atómica con límite de detección de 1µg/L o por métodos colorimétricos con límite de detección de 5µg/L [87].

4.3 El camino hacia una metalurgia sustentable:

Lograr un camino sustentable en una industria que produce tantos residuos y contaminantes químicos nocivos que han estado presente por miles de años, no presenta ser tarea fácil. Los estudios realizados para un impacto menos severo al ambiente no abundan y los que parecen dar resultados prometedores, no son utilizados por las grandes industrias. Para atacar este problema, se deben de considerar cuatro factores importantes, para ser aplicados a los procesos y por las industrias:

1. Remoción de metales tóxicos en el ambiente.
2. Reciclaje para el mejor provecho de metales desechados.
3. Procesos que prometan mejorías no solo ecológicamente, sino también en costos y eficiencia.
4. Extracción metalúrgica con menos devastación ambiental.

4.4 Remoción de contaminantes presentes en el aire:

Dentro de los distintos modelos y procesos que tenemos, aunque tengan buen rendimiento, a largo plazo causan más daño. La alta demanda de nuevos materiales impulsa a la búsqueda de nuevas alternativas; tanto en producción de aleaciones, como en procesado y reciclaje que eviten la liberación masiva de gases y solidos nocivos al ambiente.

Los contaminantes químicos son un riesgo para el medio ambiente y la salud humana cuando se emiten a la atmósfera, por lo que existe una gran necesidad de reducir su emisión. Los sistemas actuales para el control de las emisiones de gases tóxicos de combustión incluyen el uso de precipitadores electrostáticos, filtros de tela e inyección de carbón activado [88]. Sin embargo, estos métodos no son efectivos para eliminar algunos de los vapores metálicos tóxicos como el mercurio. Es aquí donde se propone el biocarbon (Fig. 4.4). Los biocarbones son biomateriales ricos en carbono producidos mediante pirólisis de biomasa a alta temperatura y sin oxígeno. Los biocarbons se consideran biomateriales sostenibles, renovables y de bajo costo [89].

Un estudio realizado demuestra la efectividad de remover mercurio en la atmosfera al utilizar los biocarbones, además de remover COx, NOx y NHx. Se encontró una remoción de hasta un 80% de remoción de mercurio en condiciones estables y medidas [90].



Figura 4.4. Biocarbon [91].

4.5 Reciclaje de metales desechados

Debido al enorme crecimiento de la producción de vehículos eléctricos, se estimó que para el año 2020 se desecharon o reciclaron unas 250,000 toneladas de baterías [92]. No existe la tecnología para reciclar esta cantidad de baterías en un solo año. Tampoco los métodos de reciclaje están estandarizados debido a las diferentes configuraciones en los paquetes de baterías (Fig. 4.5). La recuperación de los materiales en las baterías es fundamental para asegurar el crecimiento y la sostenibilidad del mercado de vehículos eléctricos.

En resumen, el proceso de reciclaje combina dos etapas. En la primera etapa, el proceso de reciclaje mecánico que incluye desmontaje, trituración, cribado y separación. El propósito de este proceso es devolver las baterías de iones de litio de los vehículos eléctricos y separar la celda en partículas que pueden recuperarse directamente mediante recuperación química [93]. Los principales desafíos en el proceso físico son los siguientes:

- a) Diferentes diseños y conexiones del gabinete del paquete de baterías en los vehículos.
- b) La falta de uniformidad de tamaño, forma del módulo y el sistema de gestión de la batería diferente.

- c) La batería de iones de litio puede explotar durante el proceso de desmontaje.
- d) En el proceso de disolución de la batería, pueden producirse gases nocivos y sustancias tóxicas que contaminen el medio ambiente.

La segunda etapa de este proceso abarca el reciclaje de estos metales útiles extirpados. Los desafíos en esta parte abarcan:

- a) Consumo de energía.
- b) La amplitud y diversidad de los métodos de recuperación.
- c) Impactos ambientales en términos de emisiones contaminantes.
- d) Inversiones y costos, influenciados por economías de escala.



Figura 4.5. La excesiva cantidad de baterías de auto presentan retos ingenieriles por sus dimensiones y composiciones [94].

Por otra parte, el cianuro se ha utilizado ampliamente como materia prima esencial en varias industrias. Debido a su alta afinidad por el oro y la plata, el cianuro puede lixiviar selectivamente estos metales de los minerales. Los residuos y corrientes de aguas residuales que contienen compuestos de cianuro deben tratarse para reducir la concentración de cianuro total y cianuro libre por debajo de los límites regulados [91]. Las reacciones de degradación natural pueden hacer que el cianuro no sea tóxico, sin embargo, la tasa de degradación natural depende en gran medida de las

condiciones ambientales. A continuación, una propuesta elaborada por “*Homestake Mining Company*” que con el uso de contactores biológicos rotatorios tratan residuos de agua mineros [95]:

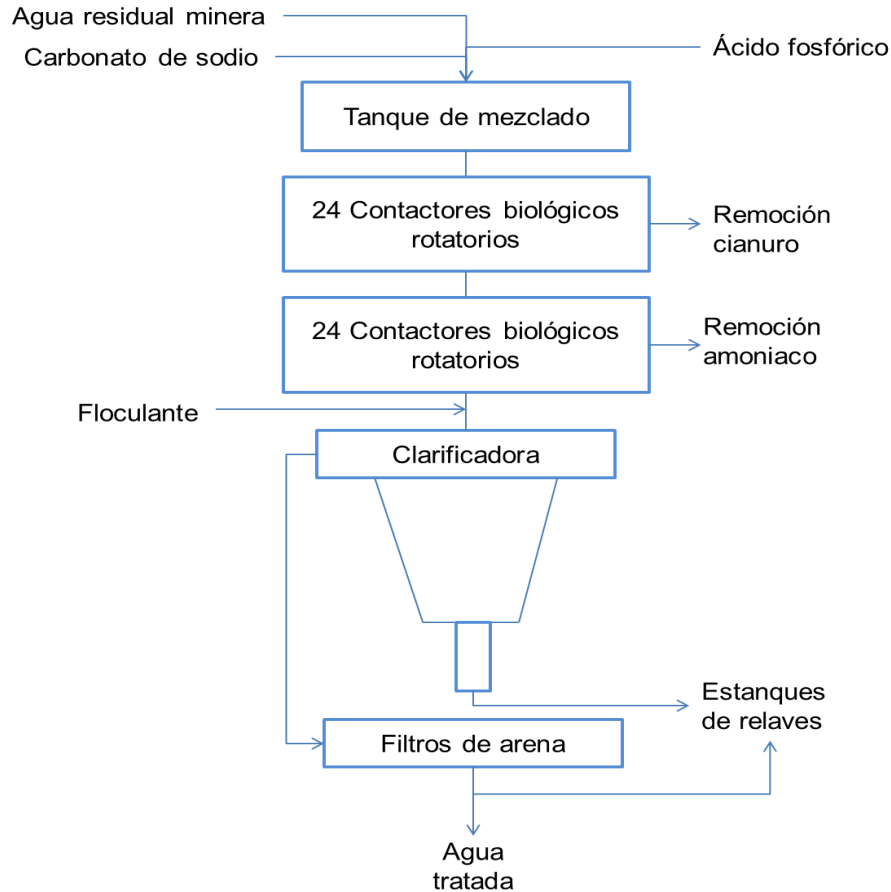


Figura 4.6. Tratamiento biológico en “*Homestake Mining Company* [95]”

El proceso de la Fig. 4.6 tiene lugar en contactores biológicos rotatorios, donde las bacterias se unen a discos que giran lentamente como una biopelícula. La primera etapa consiste en la oxidación bacteriana de cianuro y tiocianato a dióxido de carbono, sulfato y amoníaco. En la segunda etapa, se produce la nitrificación bacteriana y el amoníaco se convierte en nitrato. Los únicos reactivos que se agregaron fueron carbonato de sodio como fuente de carbono inorgánico para ayudar a la nitrificación y fósforo como un nutriente.

4.6 Métodos sustentables para la remoción de metales

En los últimos años, con la propuesta de "emisiones súper limpias", se requiere que la emisión de PM (emisiones de partículas) cumpla con el estándar de 5 mg/m^3 , que plantea requisitos técnicos más altos para las centrales eléctricas de carbón para controlar la emisión de PM [96]. La aglomeración de partículas puede mejorar significativamente la eficiencia de eliminación de partículas finas que incluye la aglomeración inducida por condensación, la aglomeración turbulenta y la aglomeración química. En un estudio, se aplicó un nuevo aditivo de polvo metalúrgico (MD) para reducir las emisiones de partículas (PM) y la contaminación por metales pesados durante la combustión del carbón. El MD es un residuo sólido generado a partir del proceso de producción de plantas siderúrgicas, que tiene componentes complejos; por ejemplo, Fe_2O_3 , CaO , MgO , Al_2O_3 y SiO_2 [97].

Los resultados mostraron que la morfología irregular de partículas finas con igual a/menos de $2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$), partículas finas con igual a/menos de $4 \mu\text{m}$ (PM_4) y partículas finas con igual a/menos de $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) gradualmente se volvió más denso con el aumento del contenido de MD.

La concentración de PM_{10} con una dosis de MD al 10% fue aproximadamente 3 veces mayor que la del carbón crudo. El mecanismo de reducción de las emisiones de PM indicó que la MD reaccionaba con los elementos de nucleación (Pb, Cd, etc.) y atrapaba una gran cantidad de metal alcalino (Na, K) que se agregaba en partículas grandes.

Con la adición de MD (Fig. 4.7), las partículas se aglomeran y adquieren una forma regular. Los poros desarrollados en las superficies de las partículas se vuelven gradualmente más densos. El $\text{PM}_{2.5}$ se aglomeró en partículas más grandes cuando el contenido adicional de MD alcanzó el 10%. Los aditivos de combustión de carbón convencionales mencionados anteriormente tienen diferente selectividad para controlar la formación de $\text{PM}_{2.5}$, lo que conduce a las limitaciones en la inhibición de la emisión de $\text{PM}_{2.5}$. Por lo tanto, es importante y necesario buscar aditivos económicos, eficientes e innovadores para mejorar la eficiencia de captura de PM. El uso de desechos sólidos en lugar de aditivos convencionales para reducir las emisiones de $\text{PM}_{2.5}$ ha suscitado un gran interés en la investigación.

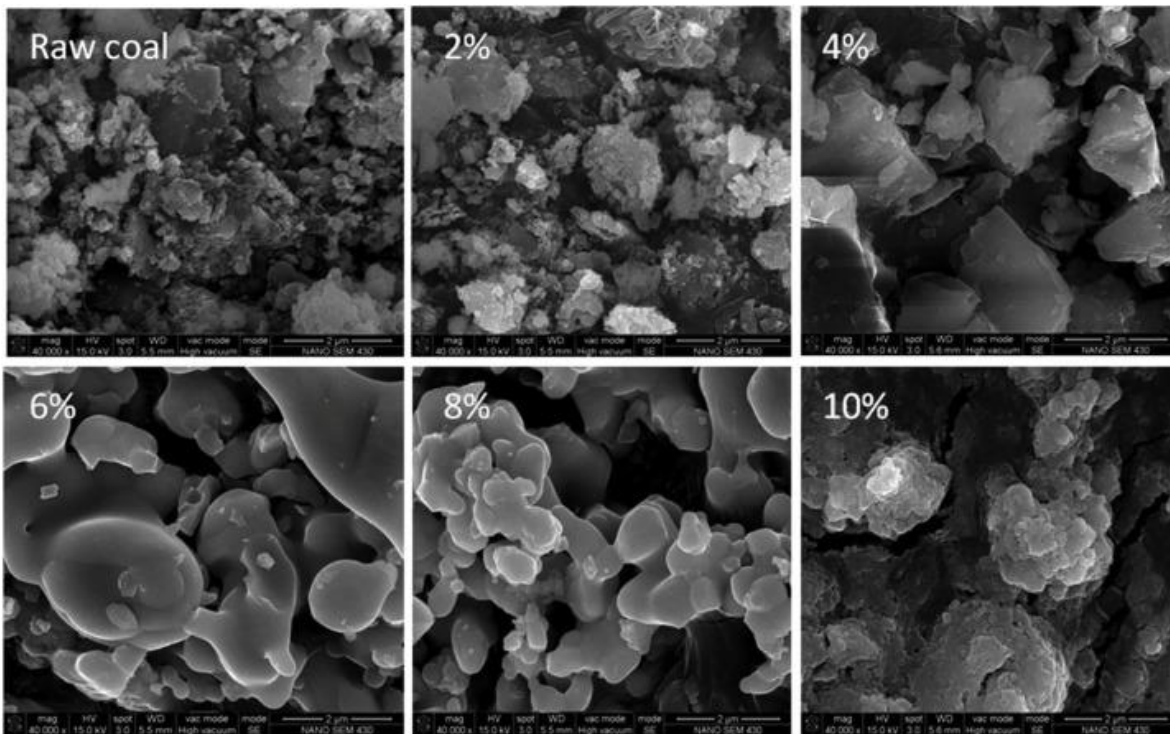


Figura 4.7. Imágenes con MEB de partículas PM_{2.5} generadas por combustión de carbono, con adiciones de 2, 4, 6, 8 y 10% de MD [97].

Recientemente, se han desarrollado técnicas de adsorción utilizando biopolímeros, por ejemplo, compuestos de quitosano y compuestos a base de celulosa para absorber colorantes y metales pesados como un medio alternativo al tratamiento tradicional de aguas residuales. Estos compuestos se sintetizan a partir de fuentes renovables fáciles de conseguir, ecológicos y rentables. Además, los biopolímeros son biodegradables, es decir, no añade ningún producto químico nocivo ni residuos al medio ambiente y se convierte en composta al final de su ciclo de vida [98].

Las técnicas de adsorción son ecológicas y la mejor solución para la remoción de metales pesados a pesar de otros métodos tradicionales. Además, la propiedad biodegradable de los biopolímeros los convierte en un adsorbente ideal para reemplazar los adsorbentes de agua tradicionales. Sin embargo, estas técnicas necesitan mejoras para cuantificar mejor los resultados a escala industrial.

Por ejemplo, se utilizan nanopartículas a base de magnetita de quitosano para adsorber partículas de cobalto y níquel de una solución a base de agua [99]. Se

utilizó quitosano de desechos de camarón para eliminar metales pesados como Cu, Hg, Pb y Zn.

4.7 Extracción metalúrgica con menor devastación ambiental

Como se mencionó en el capítulo 1 y 2, la extracción metalúrgica representa una amenaza tanto en la devastación del suelo, afectando así la flora y fauna de la zona, como en los desechos dejados por el equipo utilizado. Los estudios para reducir el impacto en la etapa de extracción se siguen realizando y aun no hay suficientes técnicas factibles para su aplicación. Es claro que la metalurgia, extracción de metales, es el mal necesario de la era industrial y más recientemente la era computacional. Un estudio que analiza la vida útil económica de 61 metales de uso comercial encontró que más de la mitad de ellos tienen una vida útil menor de 10 años y la mayoría de estos metales terminan siendo desechados o perdidos en grandes cantidades [100].

Conclusiones

El avance hacia una industria metalúrgica es gradual. La metalurgia ha estado presente por muchos años y actualmente se están tomando mediciones para evitar el daño ambiental. La búsqueda para minimizar gastos en materias va a disminuir el consumo, sin embargo, la demanda de países en desarrollo compensará esa disminución. Muchos de los estudios consultados provienen de China; este país ha estado bajo indagación de parte de gobiernos y científicos mundiales por su vasta producción de contaminantes químicos. Sin embargo, ellos han impulsado sus producciones a procesos sustentables para cumplir con su promesa de erradicar completamente sus emisiones de carbono para el año 2060.

Actualmente en México se está estudiado las aplicaciones del quitosano para la remediación de metales en el ambiente. Una de las ventajas es que hay una amplia distribución de granjas camaroneras en las costas mexicanas; por lo que utilizar el quitosano de la cascara de camarón constituiría un claro ejemplo de la economía circular, donde el desecho de una industria se convierte en la solución de otra industria.

Mucha de la bibliografía consultada es de países desarrollados mientras que, en México, las normas para regular emisiones y los estudios del impacto de metales pesados al ambiente son muy limitadas; la falta de supervisión e información nos lleva a un problema de contaminación muy grave. El ecocidio en zonas de reserva natural va en aumento, ya sea por consumo de sus recursos, emisiones sin regulación y descargas de desechos en zonas habitadas por humanos, animales y plantas. La prioridad va en abastecer la necesidad de la población creciente hasta que los daños al ambiente sean demasiado fuertes para hacer un cambio.

Se espera que la capacidad inventora del ser humano sea suficiente para buscar soluciones a los impactos de la industria metalúrgica. Es necesario buscar la voluntad política, económica y social para reducir los impactos ambientales y así evitar un desastre ecológico irreversible.

Bibliografía

1. Seetharaman, S., *Fundamentals of metallurgy*, S. Seetharaman, Editor. 2005, Woodhead Publishing Limited: Boca Raton, USA. p. 574.
2. nskyroman. 10/03/2022]; Available from: https://es.123rf.com/photo_85236997_mec%C3%A1nico-multivalve-garra-agarrar-contrzos-de-hierro-candente-de-la-fusi%C3%B3n-en-una-evaporaci%C3%B3n-de-fondo-de.html.
3. Meng, T., et al., *Development and design of composite cementitious material at long-time circular elevated temperature in metallurgy environment*. Construction and Building Materials, 2012. 35: p. 368-375.
4. Bindler, R., et al., *Widespread waterborne pollution in central Swedish lakes and the Baltic Sea from pre-industrial mining and metallurgy*. Environmental Pollution, 2009. 157(7): p. 2132-2141.
5. Pezzano, P.A., *Siderurgia: elementos de la siderurgia, fabricación del arrabio, fabricación de los aceros, productos siderúrgicos, técnica de la fusión y colado técnica de la laminación y forjado*. 1955: Librería y Editorial Alsina. 623.
6. Ndlovu, S., G.S. Simate, and E. Matinde, *Waste production and utilization in the metal extraction industry*. 2017, Boca Raton, Florida: CRC Press. 531.
7. Norgate, T.E., S. Jahanshahi, and W.J. Rankin, *Assessing the environmental impact of metal production processes*. Journal of Cleaner Production, 2007. 15(8): p. 838-848.
8. Contreras, L.E., *Procesos de Fabricación en Metales*, ed. D. Editores. 2018, Bogota, Colombia: Ediciones de la U.
9. HERNÁNDEZ BERRIEL, M.d.C., et al., *Determinación de metales pesados en residuos sólidos y lixiviados en biorreactores a diferentes tasas de recirculación*. Revista internacional de contaminación ambiental, 2012. 28: p. 79-84.
10. Izydorczyk, G., et al., *Potential environmental pollution from copper metallurgy and methods of management*. Environmental Research, 2021. 197: p. 111050.
11. Santos-Santos E., Y.-R.M., Gavilán-García I., et al.
12. Covarrubias, S.A. and J.J. Peña Cabriaes, *CONTAMINACIÓN AMBIENTAL POR METALES PESADOS EN MÉXICO: PROBLEMÁTICA Y ESTRATEGIAS DE FITORREMEDIACIÓN*. 2017, 2017. 33: p. 15.
13. Espinosa E., A.M.A., Cruz O., Aguayo A. y Cenicerros N. (2009). Geochemical distribution of arsenic,, et al.
14. Lottermoser, B., *Mine Wastes: Characterization, treatment and environmental impacts*. . 2010, Springer: Queensland, Australia. p. 8-11, 15-21.
15. Rico, C.O., A., *Minería y Metalurgia Antiguas* ed. C.d. Velázquez. 2002, Madrid, España. 350.
16. Habashi, F., *A review. Pollution Problems of the Metallurgical Industry*. Rev. del Instituto, 2012.
17. Gacia, E., et al., *Phragmites australis as a dual indicator (air and sediment) of trace metal pollution in wetlands – the key case of Flix reservoir (Ebro River)*. Science of The Total Environment, 2020: p. 142789.
18. M., P.L., *The 1980's: a decade of job growth and industry shifts*. Monthly Labor Review, 1990: p. 16.

19. Statistics, U.M., *Metal production (primary smelter and refinery production) measured in thousand metric tons.*, in <https://ourworldindata.org/grapher/metal-production-long-term>. 2017, Historical data, census data, and geological surveys.
20. Bare, J., *Tool for the reduction and assessment of chemical and other environmental impacts (TRACI): User's guide and system documentation*. Cincinnati, Ohio, National Risk Management Research Laboratory US Environmental Protection Agency Office of Research and Development, 2002.
21. Norgate, T., V. Rajakumar, and S. Trang, *Titanium and other light metals: technology pathways to sustainable development*. 2004.
22. Wan, D., et al., *One-century sediment records of heavy metal pollution on the southeast Mongolian Plateau: Implications for air pollution trend in China*. *Chemosphere*, 2019. 220: p. 539-545.
23. Liu, A., et al., *Heavy metals transport pathways: The importance of atmospheric pollution contributing to stormwater pollution*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018. 164: p. 696-703.
24. Tan, X., et al., *A review of current air quality indexes and improvements under the multi-contaminant air pollution exposure*. *Journal of Environmental Management*, 2021. 279: p. 111681.
25. Rasheed, T., et al., *Catalytic potential of bio-synthesized silver nanoparticles using *Convolvulus arvensis* extract for the degradation of environmental pollutants*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2018. 181: p. 44-52.
26. Bonanno, G. and R.L. Giudice, *Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis* (common reed) and their potential use as contamination indicators*. *Ecological indicators*, 2010. 10(3): p. 639-645.
27. Shao, Y., et al., *Measuring heavy metal ions in water using nature existed microalgae as medium based on terahertz technology*. *Journal of Hazardous Materials*, 2022. 435: p. 129028.
28. Taha, T.A., A. Mehaney, and H.A. Elsayed, *Detection of heavy metals using one-dimensional gyroidal photonic crystals for effective water treatment*. *Materials Chemistry and Physics*, 2022. 285: p. 126125.
29. Zhou, Q., et al., *Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017*. *Global Ecology and Conservation*, 2020. 22: p. e00925.
30. Potadar, R.S., D.N. Moholkar, and K.D. Pawar, *14 - Nanosensors for the detection of heavy trace metals in soil*, in *Nanosensors for Smart Agriculture*, A. Denizli, et al., Editors. 2022, Elsevier. p. 329-353.
31. Chibuike, G.U. and S.C. Obiora, *Heavy Metal Polluted Soils: Effect on Plants and Bioremediation Methods*. *Applied and Environmental Soil Science*, 2014. 2014: p. 752708.
32. Marques, A.P., A.O. Rangel, and P.M. Castro, *Remediation of heavy metal contaminated soils: phytoremediation as a potentially promising clean-up technology*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2009. 39(8): p. 622-654.
33. Ramos, L., L.M. Hernandez, and M.J. Gonzalez, *Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Donana National Park*. *Journal of environmental Quality*, 1994. 23(1): p. 50-57.
34. Jia, X., et al., *Identification of the potential risk areas for soil heavy metal pollution based on the source-sink theory*. *Journal of Hazardous Materials*, 2020. 393: p. 122424.

35. Milosavljevic, J.S., et al., *Soil enzyme activities under the impact of long-term pollution from mining-metallurgical copper production*. European Journal of Soil Biology, 2020. 101: p. 103232.
36. Fang, L., et al., *Proper land use for heavy metal-polluted soil based on enzyme activity analysis around a Pb-Zn mine in Feng County, China*. Environmental Science and Pollution Research, 2017. 24(36): p. 28152-28164.
37. *Normas Oficiales Mexicanas (NOM) - Salud Ambiental*. 22/06/2021]; Available from: <https://sinaica.inecc.gob.mx/pags/noms.php>.
38. Free, M.L., *Biohydrometallurgy*, in *Treatise on Process Metallurgy*, S. Seetharaman, Editor. 2014, Elsevier: Boston. p. 983-993.
39. Serbula, S.M., et al., *Assessment of airborne heavy metal pollution using plant parts and topsoil*. Ecotoxicol Environ Saf, 2012. 76(2): p. 209-14.
40. Harnisch, W.J., *Air Quality Control in the Metallurgical Industry*. Natural Resources Lawyer. Vol. 3. 1970: American Bar Association. 131-140.
41. *Clean Air Act*, E.P. Agency, Editor. 1970: United States of America.
42. Bai, Y., Y. Ni, and Q. Zeng, *Impact of Ambient Air Quality Standards revision on the exposure-response of air pollution in Tianjin, China*. Environmental Research, 2021. 198: p. 111269.
43. DPA/ Greenpeace. 12/3/2021]; Available from: <https://www.spiegel.de/wissenschaft/technik/biodiesel-aus-abgasen-der-stahlindustrie-a-1081080.html>.
44. Harnisch, J. and W.K. Agyeman-Bonsu, *2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*. Industrial Processes and Product Use, ed. S.B.L. Eggleston. Vol. Volume 3. 2006, Hayama, Kanagawa. JAPAN: Institute for Global Environmental Strategies 580.
45. Hemon, W.C.L., *Air Pollution Problems of the Steel Industry*. Journal of the Air Pollution Control Association, 1960. 10(3): p. 208-253.
46. Bagayev, I. and J. Lochard, *EU air pollution regulation: A breath of fresh air for Eastern European polluting industries?* Journal of Environmental Economics and Management, 2017. 83: p. 145-163.
47. Sicard, P., et al., *Urban population exposure to air pollution in Europe over the last decades*. Environmental Sciences Europe, 2021. 33(1): p. 1-12.
48. Pinar Gumus, Z. and M. Soylak, *Metal organic frameworks as nanomaterials for analysis of toxic metals in food and environmental applications*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2021. 143: p. 116417.
49. Zakir, H.M., Q.F. Quadir, and M.Z.I. Mollah, *Human Health Risk Assessment of Heavy Metals Through the Consumption of Common Foodstuffs Collected from Two Divisional Cities of Bangladesh*. Exposure and Health, 2020.
50. Llobet, J.M., et al., *Concentrations of Arsenic, Cadmium, Mercury, and Lead in Common Foods and Estimated Daily Intake by Children, Adolescents, Adults, and Seniors of Catalonia, Spain*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003. 51(3): p. 838-842.
51. De León, C.P., et al., *Metal uptake in a peri-urban Lactuca sativa cultivated area*. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2010. 45(1): p. 111-120.
52. Pawełczyk, A., F. Božek, and K. Grabas, *Impact of military metallurgical plant wastes on the population's health risk*. Chemosphere, 2016. 152: p. 513-519.
53. Senczuk, W., *Toksykologia Współczesna [Modern toxicology]*. 2005, Medical Publishing House PZWL, Warsaw, Poland (in Polish).

54. EPA, A., *Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment)*. 2004, EPA/540/R/99.
55. Wu, J. and E.A. Boyle, *Lead in the western North Atlantic Ocean: completed response to leaded gasoline phaseout*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997. 61(15): p. 3279-3283.
56. Naranjo, V.I., M. Hendricks, and K.S. Jones, *Lead Toxicity in Children: An Unremitting Public Health Problem*. *Pediatric Neurology*, 2020. 113: p. 51-55.
57. Guth, K., et al., *Assessment of lead exposure controls on bridge painting projects using worker blood lead levels*. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2020. 115: p. 104698.
58. Kosnett, M.J., et al., *Recommendations for medical management of adult lead exposure*. *Environmental health perspectives*, 2007. 115(3): p. 463-471.
59. Gyamfi, O., et al., *Contamination, exposure and risk assessment of mercury in the soils of an artisanal gold mining community in Ghana*. *Chemosphere*, 2021. 267: p. 128910.
60. Gutiérrez-Mosquera, H., et al., *Mercury distribution in different environmental matrices in aquatic systems of abandoned gold mines, Western Colombia: Focus on human health*. *Journal of Hazardous Materials*, 2021. 404: p. 124080.
61. Utermann, J., O. Düwel, and I. Nagel, *Contents of trace elements and organic matter in European soils*. Background values in European soils and sewage sludges. Luxembourg: European Commission, 2006: p. 282.
62. Morgan, H., et al., *Soil guideline values for mercury in soil*. Environment Agency, Bristol. 2009.
63. Reimann, C. and P. De Caritat, *Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist*. 2012: Springer Science & Business Media.
64. Agency, U.S.E.P. *National Primary Drinking Water Regulations*. 2/3/2022]; Available from: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>.
65. Organization, W.H. *Limits of metals for drinking water*. 7/2/2022]; Available from: <https://www.nature.com/articles/s41598-020-65359-5/tables/2>.
66. Union, E. *EU's drinking water standards*. 7/2/2022]; Available from: <https://www.lenntech.com/applications/drinking/standards/eu-s-drinking-water-standards.htm>.
67. Wang, C., et al., *Ecological risk assessment on heavy metals in soils: Use of soil diffuse reflectance mid-infrared Fourier-transform spectroscopy*. *Scientific reports*, 2017. 7(1): p. 1-11.
68. Li, K., et al., *Recent developments of heavy metals detection in traditional Chinese medicine by atomic spectrometry*. *Microchemical Journal*, 2021. 160: p. 105726.
69. Mucha, A.P., M.T.S.D. Vasconcelos, and A.A. Bordalo, *Macrobenthic community in the Douro estuary: relations with trace metals and natural sediment characteristics*. *Environmental Pollution*, 2003. 121(2): p. 169-180.
70. Arnason, J.G. and B.A. Fletcher, *A 40+ year record of Cd, Hg, Pb, and U deposition in sediments of Patroon Reservoir, Albany County, NY, USA*. *Environmental Pollution*, 2003. 123(3): p. 383-391.
71. Mukherjee, S., et al., *Sensory development for heavy metal detection: A review on translation from conventional analysis to field-portable sensor*. *Trends in Food Science & Technology*, 2021.
72. Sperança, M.A., P.A.M. Nascimento, and F.M.V. Pereira, *Impurity in sugarcane juice as mineral content: A prospect for analysis using energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) and chemometrics*. *Microchemical Journal*, 2021. 164: p. 105951.

73. Taylor, A., *Atomic Spectroscopy, Biomedical Applications*, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, J.C. Lindon, G.E. Tranter, and D.W. Koppenaal, Editors. 2017, Academic Press: Oxford. p. 76-80.
74. Doucelance, R., et al., *In-situ determination of Nd isotope ratios in apatite by LA-MC-ICPMS: Challenges and limitations*. *Chemical Geology*, 2020. 550: p. 119740.
75. Tsukagoshi, K., K. Sawanoi, and R. Nakajima, *Capillary electrophoretic system incorporating an UV/CL dual detector*. *Talanta*, 2006. 68(4): p. 1071-1075.
76. Kissinger, P.W.R.H.d.e.d.C., ed. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Second Edition, Revised and Expanded (2 edición).
77. Roy, S. and S. Pandit, *1.2 - Microbial Electrochemical System: Principles and Application*, in *Microbial Electrochemical Technology*, S.V. Mohan, S. Varjani, and A. Pandey, Editors. 2019, Elsevier. p. 19-48.
78. Cremers, D.A., R.A. Multari, and A.K. Knight, *Laser-induced breakdown spectroscopy*. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*, 2006: p. 1-28.
79. Gallou, G., et al., *Aerosols analysis by LIBS for monitoring of air pollution by industrial sources*. *Aerosol Science and Technology*, 2011. 45(8): p. 918-926.
80. Moreira Osorio, L., E. Posada, and L. Ponce, *Descubriendo la materia mediante luz láser. La espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) como método para determinar la composición elemental de la materia*. 2012.
81. Tian, Y., et al., *Metal object detection for electric vehicle inductive power transfer systems based on hyperspectral imaging*. *Measurement*, 2021. 168: p. 108493.
82. Kashyap, B. and R. Kumar, *Sensing Methodologies in Agriculture for Monitoring Biotic Stress in Plants Due to Pathogens and Pests*. *Inventions*, 2021. 6.
83. Yu, H. and Q. Zhao, *Rapid sensitive fluorescence detection of cadmium (II) with pyrene excimer switching aptasensor*. *Journal of Environmental Sciences*, 2022.
84. Yuan, D., et al., *Rapid determination of chromium(VI) in electroplating waste water by use of a spectrophotometric flow injection system*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008. 71(1): p. 276-279.
85. Shabani, A., et al., *On-line preconcentration system using a microcolumn packed with Alizarin Red S-modified alumina for zinc determination by flame atomic absorption spectrometry*. *Quimica Nova*, 2009. 32(5): p. 1202-1205.
86. Wen, X., et al., *Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-vis spectrophotometry*. *Microchemical Journal*, 2011. 97(2): p. 249-254.
87. Yu, H.-M., H. Song, and M.-L. Chen, *Dithizone immobilized silica gel on-line preconcentration of trace copper with detection by flame atomic absorption spectrometry*. *Talanta*, 2011. 85(1): p. 625-630.
88. Yang, X., et al., *Behaviors and kinetics of toluene adsorption-desorption on activated carbons with varying pore structure*. *Journal of Environmental Sciences*, 2018. 67: p. 104-114.
89. Gwenzi, W., et al., *Biochars as media for air pollution control systems: Contaminant removal, applications and future research directions*. *Science of the Total Environment*, 2021. 753.
90. Rodríguez-Sánchez, S., et al., *Food industrial biowaste-based magnetic activated carbons as sustainable adsorbents for anthropogenic mercury emissions*. *Journal of Environmental Management*, 2022. 312: p. 114897.

91. Guo, H., et al., *Design of functional biocarbons for selective adsorption of 5-hydroxymethylfurfural from aqueous solutions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022. 637: p. 128187.
92. Zeng, X., J. Li, and N. Singh, *Recycling of spent lithium-ion battery: a critical review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014. 44(10): p. 1129-1165.
93. Yun, L., et al., *Metallurgical and mechanical methods for recycling of lithium-ion battery pack for electric vehicles*. Resources, Conservation and Recycling, 2018. 136: p. 198-208.
94. sassphotos. 9/5/2021]; Available from: <https://carfromjapan.com/article/car-maintenance/how-to-dispose-of-car-battery/>.
95. Whitlock, J.L., *Biological detoxification of precious metal processing wastewaters*. Geomicrobiology Journal, 1990. 8: p. 241-249.
96. Guan, Q., et al., *Variation in PM_{2.5} source over megacities on the ancient Silk Road, northwestern China*. Journal of Cleaner Production, 2019. 208: p. 897-903.
97. Gao, Z.-F., et al., *Investigation of reducing particulate matter (PM) and heavy metals pollutions by adding a novel additive from metallurgical dust (MD) during coal combustion*. Journal of Hazardous Materials, 2019. 373: p. 335-346.
98. Nazir, M.S., et al., *An Overview on Eco-Friendly Polymer Composites for Heavy Metal Ion Remediation*. Current Analytical Chemistry, 2021. 17(6): p. 737-753.
99. Hritcu, D.D., G.; Popa, M.I. Heavy metal ions adsorption on, chitosan-magnetite microspheres. J. Int. Rev. Chem. Eng., 4,, and 364-368.
100. Charpentier Poncelet, A., et al., *Losses and lifetimes of metals in the economy*. Nature Sustainability, 2022.