

2.4 CICLO DE LOS METALES PESADOS

1. Definición.- Elementos con una densidad elevada ($>5 \text{ g/cm}^3$) , causan toxicidad incluso en bajas concentraciones, **no se degradan** ni se destruyen, lo que aumenta su persistencia en el ambiente. El **ciclo biogeoquímico de los metales pesados** se describe como una serie de procesos dinámicos que implican la **liberación, transformación, transporte, acumulación y recirculación**, en los compartimentos ambientales.

Ejemplos comunes: Mercurio (Hg), Plomo (Pb), Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Arsénico (As), Níquel (Ni), Zinc (Zn), Cobre (Cu).

Estos ciclos están fuertemente alterados por la actividad humana, especialmente por la minería, industria y urbanización, provocando graves consecuencias ambientales y sanitarias.

2. Reservorios principales:

a) Litosfera.- se encuentran en minerales, en formas insolubles o poco biodisponibles, la meteorización química libera estos elementos al suelo y al agua.

b) Hidrosfera.- disueltos en el agua o adsorbidos en partículas, transportados por ríos, infiltración, lixiviados, etc. Forman complejos con materia orgánica o precipitan como óxidos e hidróxidos.

c) Atmósfera.- Poca concentración, se emiten en forma de partículas o gases por volcanes, incendios, y actividades industriales.

d) Biosfera.- Acumulación en organismos vivos. Bioacumulación en tejidos y biomagnificación en cadenas tróficas.

ETAPAS DEL CICLO BIOGEOQUÍMICO

A. 1 Liberación desde la litosfera (meteorización).-

Reacción típica de disolución.- Ej1. oxidación de pirita (FeS_2), que libera hierro y acidifica el medio.



Meteorización química: libera iones metálicos al suelo y al agua. **Minería y erosión** aceleran este proceso.

Ej. 2. Plomo (Pb): Mineral fuente: **Galena (PbS)**



Condiciones:

- Presencia de oxígeno y agua en suelos y minas.
- El Pb^{2+} puede precipitar como PbCO_3 o Pb(OH)_2 , pero permanece biodisponible en medios ácidos.

B. pH y potencial redox (Eh)

- pH ácido y Eh bajo \rightarrow condiciones reductoras.
- pH neutro a alcalino y Eh alto \rightarrow condiciones oxidantes.

ETAPAS DEL CICLO BIOGEOQUÍMICO

pH ácido y Eh bajo → condiciones reductoras. - Ocurren en ambientes **anóxicos** (poco o nada de oxígeno), como sedimentos profundos, suelos inundados, pantanos, lagos estratificados.

Los metales tienden a reducirse o precipitar como sulfuros (muy insolubles).

- **Ejemplo:**

- **Hg²⁺ → Hg⁰ (elemental):** menos soluble, más volátil.
- **As⁵⁺ (arseniato) → As³⁺ (arsenito):** forma más tóxica y móvil.
- **Cr⁶⁺ (cromo VI) → Cr³⁺ (cromo III):** menos tóxico y menos móvil.
- **Sulfatos (SO₄²⁻) → sulfuros (S²⁻):** pueden reaccionar con metales y formar **sulfuros metálicos insolubles** como: $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS} \downarrow$ (precipita)

Resultado: **los metales se inmovilizan** (precipitación), **pero pueden volverse biodisponibles** si las condiciones cambian.

ETAPAS DEL CICLO BIOGEOQUÍMICO

pH neutro a alcalino y Eh alto → condiciones oxidantes.

- Ocurren en ambientes **oxigenados**: aguas superficiales, suelos bien aireados.
- Los metales se encuentran en estados **más oxidados**, a menudo **más solubles y tóxicos**.
- **Ejemplos:**
 - $\text{Hg}^0 \rightarrow \text{Hg}^{2+}$: soluble y bioaccesible.
 - $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$: menos tóxico, pero puede adsorberse o desorberse de minerales.
 - $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$: forma **altamente tóxica y móvil** en aguas.

Resultado: **los metales se solubilizan**, pueden entrar a cadenas tróficas (**bioacumulación**) y causar toxicidad.

Resumen del efecto pH–Eh en metales pesados:

Condición	Estado del metal	Movilidad	Toxicidad
pH bajo, Eh bajo	Formas reducidas (sulfuro, elemental)	Baja (precipitación)	Variable (Hg^0 es volátil)
pH alto, Eh alto	Formas oxidadas (iónicas)	Alta (solubles)	Alta (Cr^{6+} , As^{5+})

ETAPAS DEL CICLO BIOGEOQUÍMICO

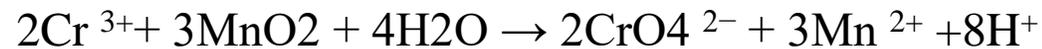
C. Minerales reactivos.- Son minerales naturales del suelo o sedimento que interactúan químicamente con metales pesados, **retardando su movimiento** o transformándolos en formas **menos solubles o menos tóxicas**. Estas interacciones afectan la **movilidad, especiación, toxicidad y biodisponibilidad** de los contaminantes en el medio ambiente. Incluyen:

Óxidos de hierro (FeOOH), manganeso (MnO₂), y azufre (pirita) catalizan reacciones redox.

Ejemplos de oxidación/reducción abiótica de metales pesados

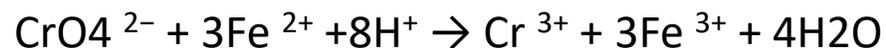
1. Cromo (Cr):

Oxidación de Cr (III) a Cr (VI) en presencia de óxidos de manganeso (MnO₂):



- Cr (III): menos tóxico y poco móvil.
- Cr (VI): tóxico, soluble y cancerígeno.
- Común en suelos con pH alcalino y minerales de Mn.

2. Hierro (Fe) y su rol en la redox de otros metales: Fe²⁺ puede reducir metales como Cr(VI):



Esto puede inmovilizar el cromo en su forma menos tóxica.

ETAPAS DEL CICLO BIOGEOQUÍMICO

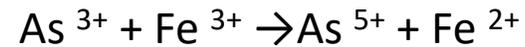
2. **Arsénico (As) Oxidación de As (III) a As(V)** por oxígeno disuelto o Fe^{3+} :

- Por **oxígeno disuelto (O_2)** en aguas subterráneas o superficiales.
- Por **iones férricos (Fe^{3+})** en suelos y sedimentos oxidados.



As(V) se adhiere más fácilmente a minerales y es menos móvil. Ocurre en aguas subterráneas oxigenadas.

Reacción con Fe^{3+} (ion férrico):



Esta reacción ocurre especialmente en **minerales de óxidos de hierro** que están en contacto con As (III).

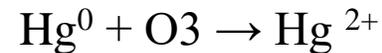
Muy común en **zonas donde el hierro es abundante**, como en suelos lateríticos, sedimentos ferruginosos y acuíferos tropicales

ETAPAS DEL CICLO BIOGEOQUÍMICO

Las reacciones redox abióticas determinan si un metal **se moviliza o se inmoviliza**. Controlan su **especiación**: forma soluble, precipitada o complejada. Influyen en la **remediación natural o artificial** (por ejemplo, usar Fe^{2+} para reducir Cr(VI)).

D. Transporte atmosférico

- Emisión de metales en forma de **partículas** (PM10, PM2.5) o vapores metálicos.
- Ejemplo: mercurio elemental (Hg^0) puede recorrer largas distancias.
- **Reacción importante** (oxidación en la atmósfera):



Mercurio oxidado (Hg^{2+}) es más soluble y tóxico.

E. Movilidad en el agua y los suelos

Se refiere a la capacidad que tiene un metal para desplazarse a través del suelo o el agua. Cuanto más móvil es un metal, mayor es el riesgo de que:

- Contamine aguas subterráneas o superficiales.
- Sea absorbido por plantas o ingerido por organismos.
- Se disperse a través de flujos hídricos.

Está determinada por varios factores físico-químicos, como el pH y el potencial redox (Eh), **que** controlan la especiación química, la solubilidad y la forma en que los metales interactúan con el medio ambiente, influyendo en su transporte, retención o inmovilización.

ETAPAS DEL CICLO BIOGEOQUÍMICO

- **pH (acidez o alcalinidad del medio)**. - afecta: La **solubilidad** del metal, La **adsorción** a minerales, arcillas y materia orgánica. La **especiación** (forma iónica o complejada).

pH ácido	pH básico
↑ Movilidad	↓ Movilidad
Disolución de óxidos y carbonatos → libera metales	Formación de hidróxidos insolubles → precipitan
Mayor desorción de metales de superficies sólidas	Mayor adsorción a minerales del suelo (arcillas, óxidos)
Aumenta la solubilidad	Promueve la precipitación o adsorción
Disuelve óxidos de Fe/Mn	Favorece formación de carbonatos o hidróxidos
Libera metales retenidos	Disminuye la movilidad

Ejemplos:

- **Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺**: más solubles a pH < 5
En pH bajo → Pb²⁺ se libera (más soluble y móvil).
En pH alto → precipita como Pb(OH)₂ (menos móvil).
- **Cr³⁺, Al³⁺**: se precipitan como hidróxidos a pH > 6.5
- **As(V)** (arseniato): se adsorbe mejor a óxidos de hierro en pH ácido–neutro; se desorbe en pH básico (>8)

ETAPAS DEL CICLO BIOGEOQUÍMICO

Potencial Redox (Eh). – indica si el ambiente es **oxidante** (mucho O₂) o **reductor** (bajo O₂). Esto cambia los **estados de oxidación** de los metales y por tanto su comportamiento, lo que cambia su solubilidad y reactividad

Condiciones oxidantes Eh Alto (oxidante)	Condiciones reductoras Eh Bajo (reductor)
Presencia de O ₂ , NO ₃ ⁻	Anaerobias, con materia orgánica
Favorece especies oxidadas	Favorece especies reducidas
Puede aumentar solubilidad (ej. Cr (VI))	Puede precipitar metales (Fe, Mn)
Metales como Cr ³⁺ → Cr ⁶⁺ (más tóxico)	Cr ⁶⁺ → Cr ³⁺ (menos tóxico)
As ³⁺ → As ⁵⁺ (menos móvil)	As ⁵⁺ → As ³⁺ (más móvil y tóxico)
Fe ²⁺ → Fe ³⁺ → precipita como Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₃ se disuelve → libera metales

Ejemplo: En suelos **reductores** (saturados de agua, con materia orgánica), los óxidos de Fe y Mn se **disuelven**, y liberan metales pesados que estaban adsorbidos en ellos.

Condición	Resultado típico
pH ácido + Eh bajo	Alta movilidad, mayor toxicidad
pH neutro-alcalino + Eh alto	Menor movilidad, precipitación de metales

ETAPAS DEL CICLO BIOGEOQUÍMICO

Ejemplo con hierro (Fe): En condiciones **oxidantes**:



Fe^{3+} forma **óxidos insolubles** $\text{Fe}(\text{OH})_3$ → inmoviliza metales como As, Pb.

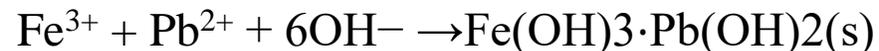
Esto se debe a que, en condiciones **oxidantes y de pH neutro a ligeramente alcalino**, Fe^{3+} forma **óxidos e hidróxidos insolubles**, como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que **adsorben o coprecipitan metales tóxicos**, reduciendo su movilidad y biodisponibilidad.

De igual forma Los **hidróxidos insolubles**, como **aluminio** ($\text{Al}(\text{OH})_3$) o **manganeso** (MnO_2), tienen un papel fundamental en el **control del destino ambiental de los metales pesados**. Lo hacen mediante dos mecanismos clave:

Adsorción de metales pesados. - proceso por el cual iones metálicos (como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-}) se fijan en la superficie de los hidróxidos sin incorporarse a su estructura cristalina.

Coprecipitación. - proceso por el cual un metal pesado se incorpora a la fase sólida **durante la formación o crecimiento del hidróxido**, quedando atrapado dentro de su estructura.

Ej. Cuando se forma $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en presencia de Pb^{2+} :

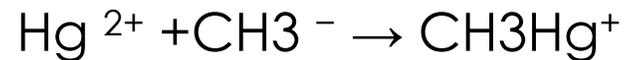


El plomo queda **atrapado** dentro del sólido o muy fuertemente unido

ETAPAS DEL CICLO BIOGEOQUÍMICO

D. Transformación biológica.- Microorganismos pueden alterar la **especiación química**, cambiando la **toxicidad y movilidad** del metal.

Ejemplo: metilación del mercurio por bacterias anaerobias: es un proceso microbiano fundamental en el ciclo biogeoquímico del **mercurio (Hg)**, se da por la conversión microbiana de mercurio inorgánico (Hg^{2+}) en **metilmercurio (CH_3Hg^+)** mediante la adición de un grupo metilo ($-\text{CH}_3$), una forma **altamente tóxica, bioacumulativa y neurotóxica**.



Este compuesto:

- Es **soluble en lípidos**, atraviesa membranas celulares y la barrera hematoencefálica.
- Se **bioacumula** en la cadena trófica acuática.
- Es responsable de intoxicaciones humanas por consumo de peces

Este proceso ocurre **principalmente en ambientes anaerobios** (sin oxígeno), como sedimentos, pantanos, suelos inundados, arrozales y cuerpos de agua estratificados. Las realizan **Bacterias sulfatorreductoras, Bacterias metanogénicas, Bacterias reductoras de hierro (Fe^{3+})**

ETAPAS DEL CICLO BIOGEOQUÍMICO

E. Acumulación y transferencia en la biosfera

- **Bioacumulación:** acumulación progresiva en tejidos biológicos.
- **Biomagnificación:** aumento de concentración a lo largo de la cadena trófica.

Ejemplo: Fitoplancton → Zooplancton → Peces → Humanos

- (En el caso del mercurio: CH_3Hg^+ se biomagnifica).

3. . PROBLEMAS AMBIENTALES DERIVADOS

- Contaminación del suelo
 - Inmovilización de nutrientes esenciales.
 - Disminución de la biodiversidad microbiana y vegetal.
 - Inhibición del crecimiento de cultivos.
- Contaminación del agua
 - Acumulación en cuerpos de agua dulce y salada.
 - Afectación de organismos acuáticos por metales solubles y partículas adsorbidas.

ETAPAS DEL CICLO BIOGEOQUÍMICO

- Contaminación atmosférica
 - Riesgos respiratorios por metales en partículas finas.
 - Deposición seca y húmeda lleva los contaminantes a suelos y aguas.
- Toxicidad en humanos
 - Daño neurológico (mercurio, plomo).
 - Cáncer (arsénico, cromo VI).
 - Daño renal y hepático (cadmio).

EJEMPLOS DE CICLOS ESPECÍFICOS

- ◇ Mercurio (Hg)
 1. Se emite como Hg^0 (gaseoso).
 2. Se oxida a Hg^{2+} y deposita en suelos y aguas.
 3. En ambientes anaeróbicos → metilación → CH_3Hg^+ .
 4. Bioacumulación en peces.
 5. Biomagnificación en humanos.

ETAPAS DEL CICLO BIOGEOQUÍMICO

EJEMPLOS DE CICLOS ESPECÍFICOS

◇ Plomo (Pb)

1. Liberado por minería, combustibles, pinturas antiguas.
2. Transportado en polvo atmosférico o aguas ácidas.
3. Se acumula en suelos.
4. Es absorbido por plantas o entra en aguas subterráneas.

DIFERENCIAS CON OTROS CICLOS

Característica	Metales pesados	Nutrientes biogénicos (C, N, P)
Degradación química	No se degradan	Se transforman o mineralizan
Acumulación biológica	Alta (bioacumulación)	Limitada
Toxicidad	Alta en pequeñas dosis	Generalmente no tóxicos
Influencia antrópica	Muy significativa	Moderada