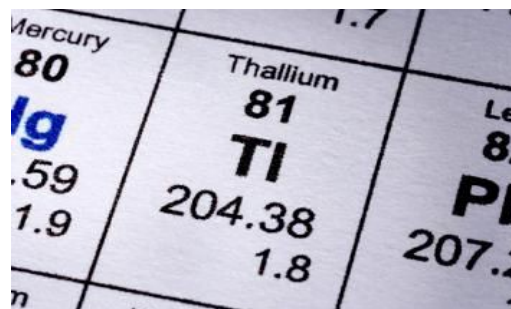
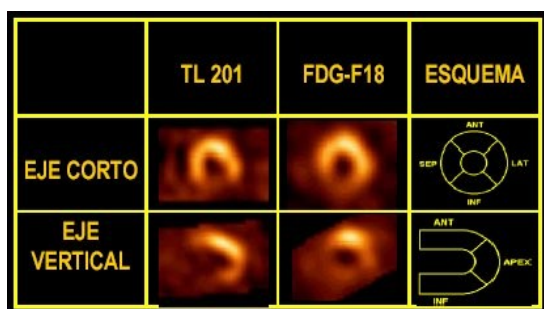


Química Inorgánica ambiental

TEMA 4. Metales pesados tóxicos: El talio



1. Características generales

El talio se descubrió espectroscópicamente en 1861 por el químico inglés Sir William Crookes. Su nombre proviene de la palabra griega 'thallos' (brote verde, rama) debido al color de las líneas de su espectro de emisión. Es un metal blando (puede cortarse con un cuchillo, como el sodio) y maleable, de color metálico brillante, y adquiere un color gris azulado cuando se le expone a la acción de la atmósfera, ya que la acción del aire húmedo o el agua originan la oxidación rápida de su superficie para dar el hidróxido correspondiente. Es un metal de aspecto muy parecido al plomo y, como este último, muy tóxico. Se utiliza principalmente en la fabricación de dispositivos electrónicos como contadores de centelleo, fotocélulas, interruptores, y también, aunque de forma limitada, en la fabricación de vidrios especiales, lo que hace que sea utilizado en una gran variedad de dispositivos, principalmente para la recopilación de imágenes del corazón.

En forma pura, el talio no tiene olor ni sabor alguno. También se puede encontrar combinado con otras sustancias tales como en forma de halogenuros. En combinaciones tiene una apariencia incolora a blanca o amarilla.

Su abundancia en la Tierra es relativamente pequeña, encontrando una media de 0,36 ppm en la corteza terrestre (4,5 veces más abundante que el mercurio), y tan solo 0,00001 ppm en el mar (tres veces menos abundante que el mercurio).

La configuración electrónica del talio es $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$, por lo que puede perder con relativa facilidad uno o tres electrones, de ahí que los estados de oxidación más comunes sean +1 y +3. Su electronegatividad ($\epsilon = 1,8$) es sensiblemente menor que la del mercurio por lo que tiene un comportamiento algo más iónico.

Su conductividad eléctrica es bastante buena (18×10^{-8} Ohm m), solo 10 veces peor conductor que el cobre. De hecho, es algo mejor incluso que la del acero (20×10^{-8} Ohm m).

Al igual que el mercurio, su densidad es bastante elevada: 11850 g dm^{-3} (293 K) y 11290 g dm^{-3} (punto de fusión). El hecho de que sea un metal tan blando, revela que tampoco las uniones entre átomos son excesivamente fuertes. Así, su punto de fusión es de $304 \text{ }^\circ\text{C}$ (apenas $350 \text{ }^\circ\text{C}$ por encima del que presenta el mercurio). Su punto de

ebullición, en cambio está 1100 °C por encima: 1473 °C, aunque también es relativamente bajo ya que el del hierro se encuentra 2500 °C por encima del que tiene el mercurio (o sea, 1400 °C de diferencia entre los puntos de ebullición del talio y el hierro).

Su comportamiento redox difiere bastante del mostrado por el mercurio. Así, de los siguientes valores presentados puede deducirse que el Tl tiene una gran tendencia a encontrarse en su estado de oxidación +1, lo que no resulta sorprendente a la vista de su configuración electrónica. La consecuencia es que el Tl^{3+} es un buen oxidante (se reduce con facilidad). Por otro lado, el talio, en presencia de haluros, tiende a oxidarse para formar las correspondientes sales taliosas. El mercurio, en cambio, tendía a reducirse en presencia de estos, dada la gran estabilidad de su estado de oxidación 0.

Semirreacción	E° / V
$Tl^{3+} + 2e^- \rightarrow Tl^+$	+1.25
$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl(s)$	-0.336
$Tl_2O_3 + 3H_2O + 4e^- \rightarrow 2Tl^+ + 6OH^-$	+0.02
$TlOH + e^- \rightarrow Tl(s) + OH^-$	-0.344
$TlCl(s) + e^- \rightarrow Tl(s) + Cl^-$	-0.557
$TlBr(s) + e^- \rightarrow Tl(s) + Br^-$	-0.657
$TlI(s) + e^- \rightarrow Tl(s) + I^-$	-0.766

2. Talio y medio ambiente

El ciclo biogeoquímico del talio es similar al del mercurio, por lo que podemos equipararlo a este en lo que respecta a sus fuentes y movilidad en el medio ambiente. Aunque existen formas metiladas de talio (la metilación tiene lugar para mercurio, arsénico, oro, plomo, paladio, platino, estaño y talio), los procesos involucrados no son tan importantes, por lo que su principal toxicidad viene de sus formas salinas.

Aunque el Tl^+ es más estable en disolución acuosa, el Tl^{3+} forma complejos más estables con la materia orgánica. Este es un factor importante a tener en cuenta en la especiación, movilidad y dispersión del talio en la naturaleza.

El talio está presente en el medio ambiente como consecuencia de procesos naturales y procedente de fuentes debidas a actividades humanas. Está muy extendido en la naturaleza y se encuentra sobre todo en las menas de sulfuro de diversos metales pesados, aunque suele estar en concentraciones bajas. Sólo hay unas pocas zonas con concentraciones naturales de talio muy elevadas. La producción industrial es muy pequeña (el consumo industrial en todo el mundo en 1991 fue de 10-15 toneladas/año). En el pasado, el talio se produjo como producto secundario en la fundición de otros metales; sin embargo, desde el 1984 no se ha producido en EE. UU. En la actualidad, todo el talio proviene de importación y de reservas de talio.

El talio y sus compuestos tienen una amplia variedad de aplicaciones industriales. Ahora se ha limitado rigurosamente su uso como depilatorio humano y como rodenticida e insecticida. Sus principales aplicaciones están en las industrias eléctrica y electrónica y en la producción de vidrios especiales. Otro campo importante de aplicación es el uso de radioisótopos en medicina para la escintigrafía, así como el diagnóstico de melanomas y el uso de compuestos de ariltalio(III) en bioquímica.

Las pérdidas en el medio ambiente proceden sobre todo de la fundición de minerales (depósitos de materiales de desecho y emisiones a la atmósfera), las centrales

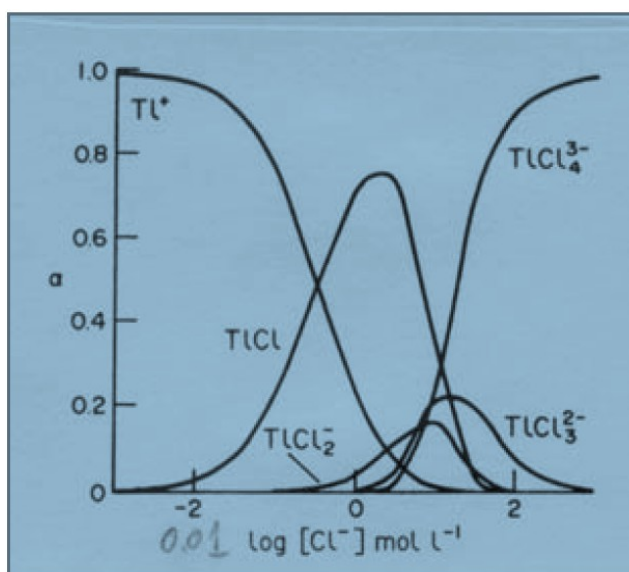
eléctricas alimentadas por carbón, las fábricas de ladrillos y de cemento (todas ellas con emisiones a la atmósfera). Se calcula que los procesos industriales movilizan en todo el mundo de 2000 a 5000 toneladas/año. Las emisiones de talio debidas a procesos industriales varían mucho en función del tipo de industria. Las emisiones de las centrales eléctricas alimentadas por carbón pueden contener una concentración de talio de 700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire de salida y las de las fábricas de cemento hasta 2500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Esta última cifra se puede reducir hasta $< 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mediante el uso de otras materias primas y cambiando el proceso de producción. El talio se volatiliza durante la combustión del carbón o la materia prima utilizada en la fabricación de cemento y se vuelve a condensar sobre la superficie de las partículas de ceniza en las partes más frías del sistema. Estas partículas contienen hasta 50 mg de talio/kg de polvillo de ceniza y son con frecuencia de pequeño tamaño, de manera que los filtros de las fábricas de cemento retienen sólo un 50%. Alrededor de un tercio de las partículas que emiten las centrales eléctricas son también de un tamaño tan pequeño que se pueden depositar en las vías respiratorias inferiores. Los efluentes procedentes de los depósitos de decantación de residuos mineros, con un contenido de hasta 1620 y 36 $\mu\text{g}/\text{litro}$, produjeron en los ríos de vertido niveles elevados de 88 y 1 $\mu\text{g}/\text{litro}$, respectivamente. En los estanques de agua de lluvia cercanos a una fábrica de cemento se encontraron hasta 37 $\mu\text{g}/\text{litro}$. En el suelo se han detectado concentraciones máximas de 60 mg/kg en zonas próximas a materiales de desecho de minas; en las cercanías de fundiciones de metales no preciosos y de fábricas de ladrillos y de cemento se detectaron concentraciones de 2, 0,6 y 27 mg/kg, respectivamente. En las zonas contaminadas, la mayoría de las hortalizas, frutas y carne contienen menos de 1 mg de talio/kg de peso fresco. Las concentraciones son superiores en las coles (Brassicaceae), habiéndose notificado niveles de hasta 45 mg/kg en la col rizada verde. Las concentraciones de talio en los tejidos de los animales de granja se corresponden con las concentraciones en el forraje. En las cercanías de algunas fábricas de cemento, se han descrito niveles superiores en el forraje (por ejemplo, hasta 1000 mg/kg en la colza) y en la carne de vacuno y de conejo (hasta 1,5 y 5,8 mg/kg, respectivamente).

Cerca de fuentes localizadas, como centrales eléctricas de carbón, algunas fábricas de cemento y operaciones de fundición de metales, la fuente principal de talio en el aire es la emisión de polvillo de ceniza. Los resultados de un estudio indican que casi todo el talio del polvo flotante procedente de una fábrica de cemento estaba presente como cloruro de talio(I) soluble. El destino final del talio que se incorpora al suelo (debido, por ejemplo, al depósito del polvillo de ceniza) depende fundamentalmente del tipo de suelo. La retención es máxima en suelos que contienen grandes cantidades de arcilla, materia orgánica y óxidos de hierro/manganeso. La incorporación de talio a complejos estables sólo produce concentraciones más elevadas en las capas superiores del suelo. La absorción del talio por la vegetación va aumentando a medida que el pH del suelo disminuye. En algunos suelos fuertemente ácidos se puede producir lixiviación de cantidades importantes de talio al terreno y las aguas superficiales próximos. La mayor parte del talio disuelto en agua dulce suele ser monovalente. Sin embargo, en agua dulce muy oxidada y en la mayor parte del agua marina puede predominar la forma trivalente. El talio se puede eliminar de la columna de agua y acumularse en el sedimento mediante diversas reacciones de intercambio, formación de complejos o precipitación. Aunque puede darse una bioconcentración del talio, la bioamplificación del elemento en las redes alimentarias acuática o terrestre es improbable.

En zonas no contaminadas por talio, las concentraciones en el aire suelen ser $< 1 \text{ ng}/\text{m}^3$, en el agua $< 1 \mu\text{g}/\text{litro}$ y en los sedimentos del agua $< 1 \text{ mg}/\text{kg}$. Las

concentraciones medias en la corteza terrestre oscilan entre 0,1 y 1,7 mg/kg, pero es posible encontrar niveles muy elevados, por ejemplo hasta de 1000 mg/kg en el carbón, y los minerales de talio que raramente se encuentran contienen hasta un 60% del elemento. Los alimentos de origen vegetal y animal suelen contener < 1 mg/kg de peso seco y la ingestión media humana de talio con los alimentos parece ser inferior a 5 µg/día. Se estima que la absorción a través del sistema respiratorio es < 0,005 µg de talio/día. Se dispone sólo de datos limitados sobre el contenido real de talio en el aire de los lugares de trabajo. Las concentraciones observadas más recientemente (decenio de 1980) fueron < 22 µg de talio/m³ (en la producción de una aleación especial de talio y en una fundición de talio). El promedio de la concentración determinada en orina fue del orden de 0,3-8 µg/litro en los trabajadores del cemento y de 0,3-10,5 µg/litro en los de funderías.

En el gráfico siguiente puede verse la especiación del Tl⁺ en función de la concentración de cloruros en el medio:



Algunos compuestos de talio son eliminados de la atmósfera por deposición húmeda, al producirse precipitaciones en forma de lluvia o de nieve. De esta forma, es fácilmente absorbido por las plantas y entra a la cadena alimentaria. Al igual que el mercurio, este se acumula en peces y mariscos.

Para la mayoría de la gente, las fuentes principales de exposición al talio son:

- 1) El consumo de alimentos contaminados.
- 2) Respirando aire en el trabajo donde se usa talio.
- 3) Fumando cigarrillos.
- 4) Viviendo cerca de sitios de desechos que contienen talio (esto puede resultar en exposición a niveles por encima de lo normal).
- 5) Tocando o, en el caso de niños, tragando tierra contaminada con talio.
- 6) Respirando niveles bajos de talio en el aire y el agua.

El talio afecta a todos los organismos, pero hay diferencias específicas de especies e incluso de variedades. Los diferentes compuestos inorgánicos de talio(I) y talio(III), así como sus compuestos orgánicos, pueden tener distinta toxicidad. El efecto más

importante del talio en los microorganismos parece ser la inhibición de la nitrificación por las bacterias del suelo. Los resultados de un estudio parecen indicar que la estructura de la flora microbiana se altera a concentraciones en el suelo comprendidas entre 1 y 10 mg/kg de peso seco, pero no se precisó la forma de talio utilizada en este experimento.

Absorben talio todas las partes de las plantas, pero sobre todo las raíces. Una vez que ha penetrado en las células, se concentra de forma desigual en el citosol, probablemente unido a un péptido. Las concentraciones de talio que se observan en las plantas dependen de las propiedades del suelo (en particular el pH y el contenido de arcilla y materia orgánica), así como de la fase de desarrollo y de la parte de la planta. Se acumula en las zonas que contienen clorofila, pero lo hace en menor grado en las plantas resistentes al talio. Reduce la producción de oxígeno, posiblemente por acción directa sobre la transferencia de electrones en el fotosistema II. Su interferencia con los pigmentos se pone de manifiesto por la aparición de clorosis. Por otra parte, en el mecanismo de la toxicidad parece intervenir una alteración de la absorción de oligoelementos. Afecta también al crecimiento, siendo más sensibles las raíces que las hojas o los tallos. Estos efectos se han descrito tras la exposición a formas monovalentes de talio con niveles de sólo 1 mg/kg de tejido vegetal seco.

En la mayoría de los estudios de los efectos en los organismos acuáticos se han utilizado compuestos solubles de talio monovalente. La concentración más baja notificada capaz de afectar a las especies acuáticas es de 8 µg/litro, con una reducción del crecimiento de las plantas. Los invertebrados se suelen ver afectados a concentraciones más bajas que los peces (los valores de la CL50 en 96 horas son de 2,2 mg de talio/litro para los dáfnidos y de 120 mg/litro para un pez de agua dulce). El valor más bajo de la CL50, notificado tras la exposición durante unos 40 días, fue de 40 µg/litro para los peces.

Muchos casos de intoxicación por talio de la flora y fauna silvestres se han debido a su aplicación en gran escala como rodenticida. En animales que se alimentan de semillas y en depredadores afecta gravemente sobre todo al SNC y al aparato gastrointestinal. Estos mismos efectos se pueden observar en los animales de granja. A esto hay que añadir que el talio provoca una pérdida de plumas dorsales en los patos, salivación de la nariz y la boca del ganado vacuno y reducción del crecimiento de los pollos, las gallinas ponedoras, las ovejas y los novillos.

La EPA requiere que se le notifique en casos de descargas o derrames accidentales al medio ambiente de 1,000 libras o más de talio (unos 450 Kg).

3. Toxicidad

Las sales de talio son incluso más tóxicas que las correspondientes mercuriales, cádmicas o plumbosas (se dice que el mercurio es el metal más tóxico en tres sentidos: primero, su forma metilada es más tóxica; segundo, es más abundante, y; tercero, su dispersión es mucho mayor. Sin embargo, en lo que respecta a las formas catiónicas de ambos metales, el talio(I) tiene un valor de pT mayor). Los síntomas de toxicidad aguda del talio dependen de la edad, la vía de administración y la dosis. Las dosis que han resultado letales varían entre 6 y 40 mg/kg, con un promedio de 10 a 15 mg/kg. Sin tratamiento, esta dosis media suele producir la muerte en un plazo de 10 a 12 días, pero también se han descrito casos de defunción en 8-10 horas. Se considera que la gastroenteritis, la polineuropatía y la alopecia son los tres síntomas clásicos de la intoxicación por talio, pero en algunos casos no se observó gastroenteritis ni alopecia. En intoxicaciones subletales, la recuperación requiere con frecuencia meses. A veces persisten los trastornos neurológicos y mentales, así como las anomalías

electroencefalográficas y la ceguera. Por otra parte, parece ser que los supervivientes sufren un deterioro de las funciones intelectuales.

El talio ha sido utilizado durante décadas en la elaboración de venenos para roedores, pero la mente humana es retorcida y ya se sabe, lo que puede matar a un ratón La acción tóxica del talio proviene del hecho de que la especie monovalente (sales talosas) se comporta de manera análoga a los metales alcalinos, especialmente como el potasio, interfiriendo en la bomba sodio-potasio de gran importancia para nuestro organismo, aunque no es el único mecanismo de actuación. Los compuestos trivalentes (tálicos) son menos básicos, más parecidos al aluminio. A diferencia de los compuestos inorgánicos en los que el ion talio(I) es más estable en soluciones acuosas que el ion talio(III), este último es más estable formando complejos con sustancias orgánicas.

La exposición al talio ocurre principalmente a través de los alimentos, aunque puntualmente puede darse también en determinados oficios. Respirar altos niveles de talio puede producir alteraciones del sistema nervioso, mientras que ingerir altos niveles puede producir vómitos, diarrea, caída temporal del cabello y otros efectos. Esta sustancia se ha encontrado en por lo menos 210 de los 1416 sitios de la Lista de Prioridades Nacionales identificados por la [Agencia de Protección del Medio Ambiente de EE. UU.](#) (EPA, por sus siglas en inglés).

El talio se absorbe con rapidez y facilidad a través de los tractos gastrointestinal y respiratorio, así como por vía cutánea. Se distribuye en poco tiempo por todos los órganos y atraviesa la placenta (como se demuestra por la rápida absorción fetal) y la barrera hematoencefálica. Debido a su acumulación rápida en las células, las concentraciones de talio en la sangre no se corresponden con su nivel en los tejidos (aquellas suelen ser mucho más bajas). En casos de intoxicación aguda de animales experimentales o de personas, se producen al principio concentraciones de talio elevadas en el riñón, bajas en el tejido adiposo y en el cerebro e intermedias en los demás órganos; luego aumentan también sus niveles en el cerebro. Su eliminación puede producirse a través del tracto gastrointestinal (básicamente mediante mecanismos independientes de la excreción biliar), el riñón, el pelo, la piel, el sudor, la saliva y la leche materna. La semivida biológica del talio en animales de laboratorio oscila generalmente entre 3 y 8 días; en el ser humano es de unos 10 días, aunque se ha informado de valores superiores a los 30 días. No se dispone de datos sobre su biotransformación. Hay pruebas disponibles para medir la cantidad de talio en la orina y el pelo. Más aún, el talio también puede medirse en la sangre; sin embargo, éste no es un buen índice de exposición ya que el talio permanece en la sangre muy poco tiempo. Además, estas pruebas no pueden determinar si ocurrirán efectos perjudiciales sobre la salud debido a la exposición al talio.

Respecto a su posible efecto carcinogénico, tras la inyección de talio en huevos, se ha observado en embriones de pollo, además de inhibición del crecimiento y trastornos del desarrollo óseo; sin embargo, en los mamíferos estos efectos son discutibles, incluso a dosis tóxicas para la madre. Aunque se ha demostrado que atraviesa la placenta, muchas estirpes de ratones y ratas no muestran efectos teratogénicos en absoluto, o sólo ligeramente. Dos pruebas de mutagénesis microbiológica en *Salmonella typhimurium* dieron resultados negativos, aunque han podido observarse en estudios aislados aberraciones cromosómicas o un aumento significativo de la fragmentación del ADN de cadena sencilla. Así, no se dispone de estudios de larga duración sobre la carcinogénesis del talio.

Los estudios de personas que ingirieron grandes cantidades de talio durante un período breve de tiempo han descrito vómitos, diarrea, caída temporal del cabello y

efectos en el sistema nervioso, los pulmones, el corazón, el hígado y los riñones. Excepcionalmente, el consumo de talio también ha causado la muerte. Los efectos de la ingestión de bajos niveles de talio durante un largo tiempo no se conocen. De hecho, en los hijos de mujeres expuestas a bajos niveles de talio por el consumo de hortalizas y frutas contaminadas con talio no se observaron defectos de nacimiento. Sin embargo, los estudios en ratas expuestas a altos niveles de talio han demostrado alteraciones del desarrollo. Parece evidente que pueda existir una concentración umbral para observar malformaciones en fetos, o puede que los casos estadísticos no sean lo suficientemente amplios a pesar de haber rebasado el umbral.

Debido a que las sales de talio son insípidas, inodoras, incoloras, muy tóxicas, fáciles de obtener en el pasado e incluso ahora en algunos países en desarrollo, este elemento se ha utilizado a menudo con fines suicidas, homicidas y de aborto ilegal, provocando intoxicación aguda. Es más, se considera que la intoxicación por talio es una de las causas más frecuentes, a escala mundial, de intoxicación humana voluntaria o accidental. Los conocimientos sobre la intoxicación crónica se limitan a la exposición profesional, a grupos de población que viven en zonas contaminadas y a casos de homicidio con dosis bajas múltiples.

En un caso bien investigado de emisión de talio alrededor de una fábrica de cemento de Lengerich, Alemania, las concentraciones de talio en el pelo y la orina de las personas expuestas no se correspondían con algunas características típicas que suelen estar relacionadas con la intoxicación crónica por talio, sino sólo con síntomas neurológicos subjetivos.

La autopsias y biopsias realizadas tras las intoxicaciones por talio ponen de manifiesto daños en diversos órganos. Por ejemplo, tras la ingestión de dosis letales se producen hemorragias en la mucosa intestinal, los pulmones, las glándulas endocrinas y el corazón, infiltraciones grasas en el hígado y el tejido cardiaco, así como cambios degenerativos en los glomérulos y los túbulos renales. En el cerebro se puede observar degeneración grasa de las células ganglionares, lesiones axonales y desintegración de las vainas de mielina.

Se sabe que la intoxicación crónica tiene efectos sobre el esperma. Al igual que en los estudios con animales, se ha observado que atraviesa la placenta; esto se ha puesto de manifiesto tras un aborto inducido por el talio. Sin embargo, en unos 20 casos de intoxicación por talio durante el embarazo no se vio afectado el desarrollo fetal, salvo el peso relativamente bajo y la alopecia de los recién nacidos.

La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de EE. UU. (OSHA, por sus siglas en inglés) ha establecido un límite de exposición en el aire del trabajo de 0.1 miligramos de talio por metro cúbico de aire (0.1 mg/m³). La Conferencia Americana de Sanitarios Industriales de Gobierno (ACGIH) ha establecido las mismas normas ocupacionales que la OSHA.

El Instituto Nacional de Seguridad Ocupacional y Salud (NIOSH) recomienda que un nivel de talio de 15 mg/m³ sea considerado como inmediatamente peligroso para la vida y la salud. Este es el nivel de exposición a una sustancia química que es probable que cause daño permanente a la salud o incluso la muerte.

El tratamiento de la intoxicación por talio combina la diuresis forzada, el uso de carbón vegetal activado y la prevención de la reabsorción en el colon mediante la administración de azul de Prusia (hexacianoferrato(II) férrico potásico).

4. Uso médico

En medicina, la centelleograma (centelleografía, gammagrafía, cintigrafía o cintigrama) es una prueba diagnóstica que se basa en la imagen que producen las radiaciones generadas tras la inyección o inhalación en el organismo de sustancias que están marcadas por un isótopo radiactivo. La emisión radiactiva es captada por un aparato detector que procesa los datos recibidos que posteriormente, y mediante tratamiento informático, servirán para formar una imagen tridimensional. La captación diferencial de dichas sustancias por las distintas células o tejidos permite distinguir zonas de diferente perfusión o captación. Las bases del estudio gammagráfico radican en la utilización de radiotrazadores (o radiofármacos) y el posterior registro de la distribución de éstos en el organismo mediante sistemas de detección.

Los radiotrazadores poseen una doble naturaleza; por una parte la molécula posee características que hacen que se distribuya por el organismo de forma específica, pero son los isótopos radiactivos emisores gamma que llevan artificialmente incorporados, los que permiten su detección, y por tanto la puesta en evidencia del resultado de los procesos que hacen que esta sustancia se deposite en distintas localizaciones.

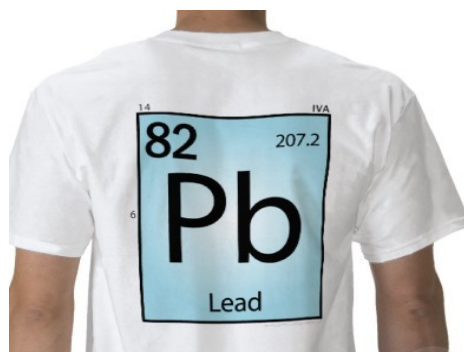
Dado que se inyecta una mínima cantidad de trazador al paciente, las gammagrafías son imágenes de muy baja resolución, por lo que la información anatómica que proporcionan no suele ser muy buena, aunque son excelentes para obtener imágenes de tipo funcional. Se puede, por ejemplo, marcar un tipo de moléculas o células determinadas y mirar cómo se distribuyen por el cuerpo para observar si el funcionamiento del metabolismo es correcto.

Uno de los radiotrazadores empleados es el talio-201, radiactivo.

Se utiliza para la realización de estudios del débito coronario regional y de la viabilidad miocárdica.

Química Inorgánica ambiental

TEMA 4. Metales pesados tóxicos: El plomo



1. Características generales

El plomo se conoce su existencia desde tiempos remotos. Las tuberías de plomo que conducían a los antiguos baños romanos eran utilizables hasta nuestros días. El plomo viene del latín 'plumbum'. Es un metal brillante color blanco azulado, muy suave, altamente maleable y dúctil. Al contacto con el aire forma rápidamente una capa protectora de color gris de carbonato básico que impide la posterior corrosión. Se emplea en baterías, municiones, recubrimiento de cables, fontanería y recipientes para líquidos corrosivos. También se utiliza en protecciones contra la radiación en reactores nucleares y en equipos de rayos X.

Su configuración electrónica es $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$. Los electrones p de la última capa son fácilmente eliminados a través de procesos redox naturales, por lo que suele aparecer con un estado de oxidación típico de +2, aunque también puede perder los siguientes electrones s y pasar a su otro estado típico de oxidación, +4, este alcanzable generalmente frente a oxidantes fuertes, por lo que es típico encontrarlo en este estado en algunas combinaciones oxigenadas (óxidos). Así, el plomo puede encontrarse en los estados de oxidación 0, +2 y +4. Su electronegatividad es 1,8 y presenta una elevada densidad (11350 g dm^{-3} a 293 K y 10678 g dm^{-3} en su punto de fusión).

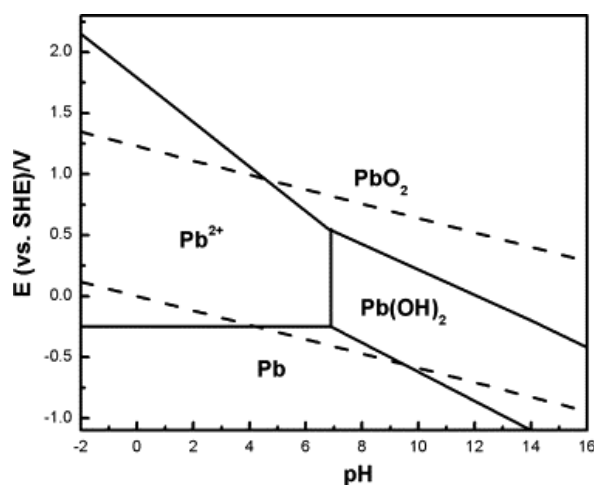
Su resistividad es de $20,6 \text{ } \Omega \text{ m}$, igual que la del acero, por lo que es un relativamente buen conductor de la electricidad. Es un metal, como el talio, bastante blando, y puede moldearse a mano con relativa facilidad. Precisamente porque es muy blando, las cañerías que se hacían antiguamente con plomo eran muy pesadas, ya que tenían que tener una importante sección de metal para mantener una cierta consistencia. Por eso, y por su toxicidad, fueron cambiadas por tuberías de hierro que, debido a su facilidad de oxidación que hacían que se picaran al cabo de los años, han sido ya desbancadas por el cobre y, actualmente, incluso, ya se utiliza plástico, mucho más económico y aislante. Que es un metal blando puede deducirse directamente de su punto de fusión: $327,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ ($304 \text{ } ^\circ\text{C}$ para el talio, más blando). Su punto de ebullición también es bastante bajo (relativamente hablando), solo $1749 \text{ } ^\circ\text{C}$ ($1473 \text{ } ^\circ\text{C}$ para el talio).

Es un metal relativamente abundante. En la atmósfera no es detectable en valor promedio, pero en la corteza terrestre podemos encontrar una media de 8 ppm de Pb, mientras que en el mar su concentración es de tan solo 0.003 ppm (10 veces más que la cantidad de mercurio presente).

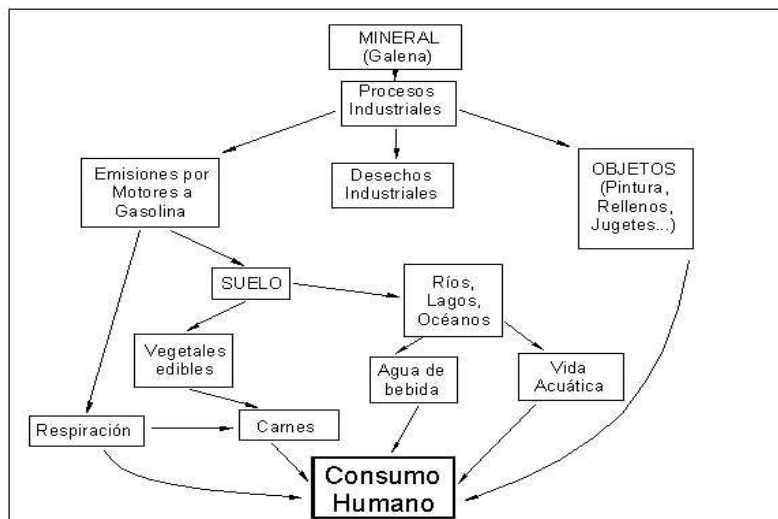
Su comportamiento redox indica que, en efecto, el estado de oxidación +2 es el más estable, intrínsecamente. Así, el cambio de Pb(IV) a Pb(II) es muy favorable, mientras que el paso de Pb(II) a Pb⁰ es ligeramente negativo. Podemos ver en las siguientes semirreacciones que son las combinaciones oxigenadas las más habituales, debido a la gran afinidad que presenta el plomo por el oxígeno. Existen una gran variedad de óxidos, incluyendo ambos estados de oxidación por separado y también estados de oxidación mixtos, donde ambos estados de oxidación están presentes en el mismo compuesto.

Semirreacción	E° / V
$Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$	+1.694
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.126
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.14 (1 mol dm ⁻³ HClO ₄)
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.29 (1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄)
$3PbO_2(s) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow Pb_3O_4(s) + 4OH^-$	+0.295
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+1.455
$PbO_2(s) + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.685
$PbO_2(s) + H^+ + 2e^- \rightarrow HPbO_2^-$	+0.621
$3PbO_3^{2-} + 10H^+ + 4e^- \rightarrow Pb_3O_4(s) + 5H_2O$	+2.515
$PbO_3^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbO(s) + 2H_2O$	+2.001
$PbO_3^{2-} + 3H^+ + e^- \rightarrow HPbO_2^- + H_2O$	+1.547
$PbO_3^{2-} + 6H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 3H_2O$	+2.375
$Pb_3O_4(s) + H_2O + 2e^- \rightarrow 3PbO(s) + 2OH^-$	+0.249
$Pb_3O_4(s) + 8H^+ + 2e^- \rightarrow 3Pb^{2+} + 3H_2O$	+2.094
$Pb_3O_4(s) + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 3HPbO_2^- + H^+$	-0.390
$PbO(s) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Pb(s) + H_2O$	+0.249
$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}$	-0.350
$HPbO_2^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow Pb(s) + 2H_2O$	+0.702
$Pb(s) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow PbH_2$	-1.507

En la siguiente figura puede verse el diagrama de Pourbaix para el plomo, observándose cómo se pasiva a pH neutros, lo que le permite ser usado sin que exista corrosión, al igual que le sucede al aluminio, que forma una capa superficial de Al₂O₃ que impide un posterior ataque.

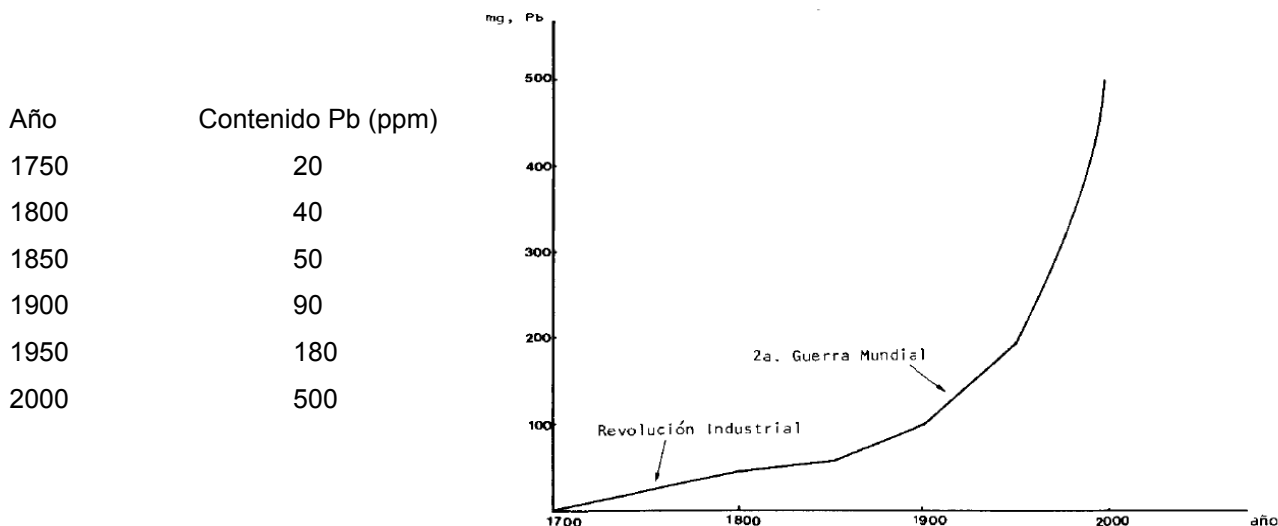


2. Ciclo biogeoquímico del plomo



El plomo, al igual que el mercurio, se encuentra distribuido por todo el planeta con el agravante de ser mucho más abundante. Así, aunque el plomo es algo menos tóxico que el mercurio de forma absoluta, al final la intoxicación por plomo es mucho más probable. Desde 1750, su aumento ha sido gradual y ha ido paralelo al progreso de la revolución industrial, sufriendo un importante aumento a finales de la segunda guerra mundial como consecuencia de la introducción del plomo en las gasolinas como agente antidetonante. Afortunadamente, la retirada del plomo de las gasolinas permitirá depurar en unas décadas gran parte del plomo presente, pero es necesario considerarlo aún en su ciclo biogeoquímico para entender su distribución actual en el medio ambiente.

En la siguiente tabla se muestra la variación con el tiempo del contenido de Pb en hielos de Groenlandia desde 1750:



Al igual que el mercurio y el talio, el plomo no nos resulta esencial para ningún proceso vital, por lo que tiende a bioacumularse, y su presencia en el organismo puede dar lugar a una disfunción proteica que se evidencia en la aparición de determinados problemas. En realidad, el plomo se acumula en la mayoría de los seres vivos, y también se presenta naturalmente en una cierta variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, no sólo en estado sólido, sino también disuelto en agua. La quema de carbón, los

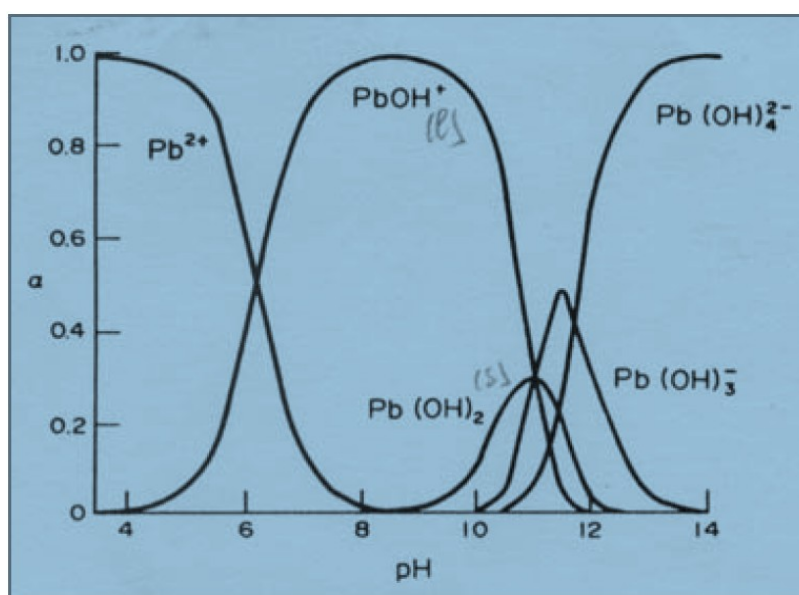
volcanes y determinadas actividades industriales hacen que también exista una cierta presencia en la atmósfera, permitiéndole viajar con la materia particulada largas distancias, como lo evidencia el hecho de encontrar cantidades apreciables de este metal en lugares remotos.

La principal mena de plomo es la galena (PbS), ya que contiene un 86,4% de Pb. De su carbonatación superficial se obtiene cerusita (PbCO_3), que contiene un 77,5% de Pb, por lo que también constituye una mena importante. Sin embargo, hoy en día la mayor parte del plomo es obtenido a partir del reciclaje de baterías de plomo. Se estima que aproximadamente el 97% de estas baterías son recicladas.



Galena

Al igual que sus compañeros metálicos, la toxicidad del plomo está fuertemente ligada a su especiación, de tal forma que el plomo metálico resulta poco tóxico ya que resulta resistente al ataque del ácido clorhídrico (jugos gástricos), a menos que resulte inhalado. Además, el plomo es anfótero, pudiendo reaccionar con disoluciones ácidas (ácido nítrico), para dar lugar a las correspondientes sales de Pb^{2+} , y básicas, dando lugar a complejos equilibrios entre diferentes hidróxidos de plomo solubles. Esto hace que podamos tener (a diferencia de otros metales) cantidades apreciables de plomo disuelto en un amplísimo rango de pH. De hecho, la forma insoluble solo es apreciable a pH entre 10 y 12, compitiendo en todo caso con otras formas solubles también presentes a esos valores de pH: $\text{Pb}(\text{OH})^+$ y $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$.



3. Plomo y medio ambiente

El plomo se encuentra en el ambiente de forma natural. Sin embargo, los altos niveles que se encuentran actualmente derivan directamente de la actividad humana. Así, los niveles ambientales de plomo han aumentado más de mil veces durante los tres últimos siglos. El mayor incremento ocurrió entre los años 1950 y 2000, y reflejó el aumento del uso de gasolina con plomo en todo el mundo (ver gráfica anterior). El plomo puede entrar al ambiente a través de liberaciones desde minas de plomo y otros metales, y desde fábricas que manufacturan o usan plomo, aleaciones de plomo o compuestos de plomo. Por otro lado, el plomo es liberado al aire cuando se quema carbón, petróleo o desechos. Antes de que se prohibiera el uso de gasolina con plomo, la mayor parte del plomo liberado al ambiente provino del escape de automóviles. En el año 1979, los automóviles liberaron 95 mil toneladas de plomo al aire solo en Estados Unidos. En 1989, en cambio, cuando se restringió el uso del plomo, los automóviles liberaron ¡solamente! 2 mil toneladas. Desde que la EPA prohibió el uso de gasolina con plomo para el transporte por carretera en el año 1996, la cantidad de plomo liberada al aire ha disminuido aun más. La liberación de plomo al aire desde industrias involucradas en la producción de hierro y acero, la manufactura de baterías de plomo, y las fundiciones de materiales como bronce y latón constituyen otras fuentes de plomo en el aire. El plomo que se libera al aire puede provenir también de la incineración de residuos sólidos que contienen plomo, de polvo que levanta el viento, volcanes, del aire en lugares de trabajo, de la incineración o el desgaste de superficies pintadas con pintura con plomo, de gases que emanan de gasolina con plomo y del humo de cigarrillos. Antes de 1950, el plomo se usó también como plaguicida para huertos frutales. Una vez que el plomo entra a la atmósfera, puede viajar largas distancias si las partículas de plomo son muy pequeñas. El plomo es eliminado del aire por la lluvia y por partículas que caen al suelo o a aguas superficiales.

Entre las fuentes de plomo en el polvo y la tierra se incluyen al plomo que cae al suelo desde el aire y el desgaste y desprendimiento de pedazos de pintura con plomo desde edificios, puentes y otras estructuras. Los vertederos pueden contener desechos de minerales de plomo provenientes de la manufactura de municiones o de otras actividades industriales, como por ejemplo la manufactura de baterías. La disposición de productos que contienen plomo contribuye a la cantidad de plomo en vertederos municipales. Los usos del plomo en el pasado, por ejemplo en la gasolina, son una de las causas principales de la presencia de plomo en el suelo, y de los niveles más elevados de plomo que se encuentran cerca de las carreteras. La mayoría del plomo en el suelo en áreas urbanas descuidadas proviene de casas viejas con pintura con plomo y de material emitido por el escape de automóviles cuando la gasolina contenía plomo.

Una vez que el plomo cae al suelo, se adhiere fuertemente a partículas en el suelo y permanece en la capa superior de este. Es por esta razón que los usos del plomo en el pasado (gasolinas, pinturas, plaguicidas, etc.) han tenido un impacto tan importante en la cantidad de plomo presente. De esta forma, pequeñas cantidades de plomo pueden ir entrando a ríos, lagos y arroyos al moverse desde el suelo por el agua de lluvia. Otras pequeñas cantidades de plomo, provenientes de cañerías o de soldaduras de plomo, pueden liberarse al agua cuando el agua es ácida o «blanda». El plomo así liberado puede permanecer adherido a partículas del suelo o de sedimento en el agua durante muchos años. La movilización del plomo desde partículas en el suelo al agua subterránea es improbable a menos que la lluvia sea ácida. La movilización del plomo en el suelo dependerá del tipo de sal de plomo y de las características físicas y químicas del suelo.

Entre las fuentes de plomo en el agua de superficie o en sedimentos están la deposición de polvo que contiene plomo desde la atmósfera, el agua residual de

industrias que manejan plomo (principalmente las industrias de hierro y acero y las que manufacturan plomo), agua de escorrentía en centros urbanos y apilamientos de minerales. Algunos compuestos de plomo son transformados a otras formas de plomo por la luz solar, el aire y el agua. Sin embargo, el plomo elemental no puede ser degradado.

A diferencia del mercurio, que es muy volátil, el plomo no se transporta tan fácilmente, por lo que su concentración suele ser mayor en los alrededores de las fuentes. Dado que, una vez llega al suelo, este permanece casi indefinidamente, puede considerarse al suelo como uno de los principales depósitos. Las plantas que crecen en suelos contaminados tienden a almacenarlo sobre todo en su sistema radicular. También las lombrices de tierra tienden a acumular plomo del suelo, y si estas sirven luego de alimento para las aves, hace poner en movimiento al plomo a través de la cadena alimenticia. Por otro lado, la ingestión accidental de perdigones de plomo provoca la muerte de numerosas aves en todo el mundo. Igualmente, los plomos usados en la pesca han sido sustituidos por otros metales e incluso por piedras.

En general, se encuentra muy poco plomo en lagos, ríos o en agua subterránea usada como suministro de agua potable. Más del 99% del agua usada como agua potable contiene menos de 0.005 ppm (mg/L) de plomo. Sin embargo, la cantidad de plomo que se ingiere a través del agua potable puede ser más alta en comunidades en las que el suministro contiene agua ácida. El agua ácida facilita que el plomo de las cañerías, en soldaduras de plomo y en grifos de bronce, entre al agua que bebemos. Hoy en día se requiere que los sistemas públicos de tratamiento de agua usen medidas de control para disminuir la acidez del agua. Aun puede encontrarse plomería que contiene plomo en sistemas de agua potable públicos y en casas muy antiguas. Sin embargo, es cierto que la emisión de plomo no es muy alta en estos casos debido a la pasivación de la superficie de plomo por diferentes compuestos que limitan la posterior corrosión. Desde el año 1988, hay normas que requieren que los sistemas para refrigerar agua no contengan plomo en las partes que entran en contacto con el agua potable.

Los alimentos pueden contener pequeñas cantidades de plomo. Así, hortalizas como la lechuga o las espinacas pueden estar cubiertas con polvo que contenga plomo, y también puede ser incorporado del suelo por las propias raíces. Por lo tanto los cultivos domésticos también pueden contribuir a su exposición si los productos se cultivan en suelos con alto contenido de plomo. Como norma general, las hortalizas deben lavarse cuidadosamente antes de consumirlas para eliminar, al menos, el contenido tóxico superficial. El plomo también puede entrar a los alimentos si éstos se colocan en envases de alfarería o cerámica que han sido barnizados o pintados con pinturas basadas en plomo, o desde el uso de cristalería con plomo. El humo de cigarrillo también puede contener pequeñas cantidades de plomo y de otros metales pesados. Por otro lado, la cantidad de plomo en alimentos en lata disminuyó un 87% desde 1980 a 1988, en Estados Unidos, al no usarse soldadura de plomo en las latas de conserva. Sin embargo, en otros países aun siguen empleándose este tipo de soldaduras. En la mayoría de los estudios más recientes, no se ha detectado plomo en la mayoría de los alimentos y la ingesta promedio de plomo a través de los alimentos es de aproximadamente 1 microgramo por kilogramo de peso corporal al día. Los niños pueden, adicionalmente, estar expuestos al plomo al llevarse las manos a la boca después de tener contacto con polvo o tierra contaminada, por lo que es importante que se laven las manos con frecuencia. Es importante que los niños tengan una nutrición adecuada y coman una dieta equilibrada que suministre cantidades adecuadas de vitaminas y minerales, especialmente calcio y hierro. Una buena nutrición reduce la cantidad de plomo ingerida que pasa a la sangre y también reduce algunos de los efectos tóxicos del plomo.

Estudios recientes han demostrado que determinada bisutería puede tener niveles altos de plomo que puede pasar a la piel por contacto directo. Sin embargo, esta vía es la menos peligrosa ya que muy poca cantidad de plomo es capaz de atravesar la piel, a menos que se trate de plomo orgánico, como el tetraetilplomo de las gasolinas. Hay también compuestos de plomo en ciertos cosméticos, como por ejemplo surma y kohl, usados en algunos países del oriente, así como en algunos tipos de colorantes para el cabello, cosméticos y tinturas contienen acetato de plomo (muy tóxico).

4. Efectos del plomo en el organismo

Una porción del plomo que entra al cuerpo proviene de respirar polvo o sustancias químicas que contienen plomo. Una vez que el plomo entra a los pulmones, es distribuido rápidamente a otras partes del cuerpo por la sangre. Del plomo que puede ser respirado, el 50-65% puede eliminarse directamente. El resto pasa a la sangre. Por vía oral, se suele asimilar solo el 10%, aunque en niños este porcentaje puede ser muy superior (hasta el 50%). Aproximadamente el 99% de la cantidad de plomo que entra al cuerpo de un adulto abandonará el cuerpo a través de la orina y las heces en las dos semanas siguientes. Sin embargo, solamente 32% del plomo que entra al cuerpo de un niño lo hará en el mismo período. De ahí el especial cuidado que hay que tener con los niños frente a la contaminación con metales pesados. Si la exposición es continua, no todo el plomo que entra al cuerpo será eliminado, lo que puede causar acumulación de plomo en los tejidos, especialmente en los huesos y dientes, donde termina acumulándose hasta en un 90-95% de la fracción total, ya que, como ya se ha mencionado, el cuerpo no transforma al plomo a ninguna otra forma ni es capaz de asimilarlo. Uno de los principales problemas de los metales pesados es que se acumulan en tejidos grasos, como las glándulas mamarias, por lo que estos pasan directamente a la leche materna y, por tanto, al bebé. Como se ha comentado antes, el polvo y la tierra que contiene plomo puede adherirse a la piel, pero solamente una muy pequeña porción de este plomo pasará a través de la piel.

En el hombre, la intoxicación depende del tipo de compuestos de plomo. La intoxicación crónica se presenta generalmente por la absorción de óxidos, carbonatos y otros compuestos solubles en agua a través del tracto digestivo, provocando anemia debido a la inhibición que produce sobre la síntesis del grupo hemo de la hemoglobina. El síntoma más común de intoxicación aguda, es el dolor tipo cólico gastrointestinal. Los efectos sobre el sistema nervioso central pueden ser encefalopatías, torpeza, irritabilidad, dolor de cabeza, temblor muscular, ataxia y pérdida de memoria. En mujeres embarazadas, los niveles de exposición altos pueden producir abortos. En hombres, la exposición a altos niveles de plomo puede alterar la producción de espermatozoides.

Al igual que el talio, no se ha demostrado definitivamente que el plomo produzca cáncer en seres humanos. El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) ha determinado que es razonable predecir que el plomo y los compuestos de plomo son carcinogénicos en seres humanos basado en la evidencia limitada en estudios de seres humanos y en una evidencia suficiente en estudios sobre animales (ratas y ratones a los que se administró dosis altas de un tipo de compuesto de plomo desarrollaron tumores en el riñón). La EPA ha determinado que el plomo es probablemente carcinogénico en seres humanos, mientras que la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que el plomo inorgánico es probablemente carcinogénico en seres humanos. Por lo tanto, no hay estudios concluyentes.

Los niños son más susceptibles que los adultos a los efectos del plomo. En niños no se ha establecido un nivel de plomo considerado como aceptable. El plomo afecta a

los niños de diferentes maneras dependiendo de la cantidad de plomo que un niño traga. Un niño que traga grandes cantidades de plomo puede desarrollar anemia, daño al riñón, cólico (severo dolor de estómago), debilidad muscular y daño cerebral, y eventualmente puede fallecer. En algunos casos, la cantidad de plomo en el cuerpo de un niño puede reducirse mediante el uso de ciertos medicamentos que ayudan a eliminar el plomo del cuerpo. Si un niño traga cantidades de plomo más bajas, como por ejemplo polvo contaminado con pintura con plomo, puede que sufra alteraciones de menor gravedad, pero aun importantes, en la sangre, en el desarrollo y el comportamiento. En este caso, es probable que el niño se recupere una vez que la exposición termina, pero no hay ninguna garantía de que se evitará toda consecuencia a largo plazo de la exposición al plomo. En niveles de exposición aun más bajos, el plomo puede afectar el desarrollo físico y mental de un niño. Un nivel alto de plomo en mujeres embarazadas puede inducir nacimiento prematuro y bebés con bajo peso de nacimiento. La exposición en el útero, durante la infancia o al comienzo de la niñez también puede retardar el desarrollo mental y reducir el cociente de inteligencia más adelante en la niñez. Existe evidencia de que estos efectos puede persistir más allá de la niñez.

Se puede medir la cantidad total de plomo en la sangre para determinar si ha ocurrido exposición al plomo. Esta prueba demuestra si usted se ha expuesto recientemente al plomo. Se puede medir el plomo en los dientes o en los huesos mediante radiografías, aunque estos métodos no son de rutina. Estas pruebas demuestran exposición prolongada al plomo. El método más usado para determinar exposición al plomo es medir la cantidad de plomo en la sangre. La exposición al plomo también puede evaluarse midiendo la cantidad de protoporfirina en los glóbulos rojos en muestras de sangre. La protoporfirina es un componente de los glóbulos rojos que aumenta cuando la cantidad de plomo en la sangre es alta. Sin embargo, el nivel de protoporfirina no es suficientemente sensible como para identificar a niños con niveles de plomo moderadamente altos, pero bajo 25 µg/dL.

El CDC (Centers for Disease Control and Prevention) considera que niños tienen un nivel de plomo elevado si la cantidad de plomo en la sangre es 10 µg/dL o mayor. Muchos estados o programas locales ofrecen intervención a niños con niveles de plomo en la sangre de 10 µg/dL o más altos. Todos los niños con niveles de plomo en la sangre de 20 µg/dL o más altos deberían ser sujetos a una evaluación clínica y debería además llevarse a cabo una investigación y recuperación ambiental. A niños que tienen una concentración de plomo en la sangre mayor de 45 µg/dL puede que sea necesario someterlos a tratamiento médico (terapia con agentes quelantes). Para ayudar a proteger a los niños, la Comisión de Seguridad de Productos de Consumo (CPSC) requiere que la concentración de plomo en la mayoría de las pinturas disponibles a través de los canales de consumo normales no exceda 0.06%. La Ley Federal de Sustancias Peligrosas (FHSA) prohíbe los productos para niños que contienen cantidades de plomo peligrosas.