



El uso de Plomo en Proyectiles de Tiro y Caza

Su interrelación con el Medio Ambiente

Claudio R. Cabrera*

Junio 2021

* DNI 8.433.879; CLU: 3-8433879.

Introducción

El presente trabajo aporta los elementos necesarios para comenzar a desmitificar el uso del plomo en proyectiles, tanto en los utilizados para la caza como en los utilizados para el tiro, y su relación con el Medio Ambiente.

Esta presentación ha sido desarrollada en cinco capítulos para un mejor desarrollo de los contenidos y una proyección hacia el objetivo buscado. Se agrega un Anexo con tablas de datos y un resumen del trabajo confeccionado por la Universidad Politécnica de Valencia (UPV) en asociación con la Universidad de Murcia (UMU) junto con otros profesionales a pedido de la Federación Sectorial Española de Armas y Municiones sobre la incidencia del plomo en las aves cinegéticas debido a perdigones sobre el suelo provenientes de los disparos originados para la caza de estas aves en varias provincias de España.

El Capítulo I es un compendio-resumen del plomo, en el que se aborda su utilización desde la antigüedad, sus aplicaciones industriales y su reemplazo por otros materiales en aquellos casos que lo ameritara, basándose en la relativa escasez del mineral y las imputaciones sobre la actividad “contaminante” del metal.

El Capítulo II estudia las características del plomo basado en datos y bibliografía sobre las propiedades físicas, químicas, fisicoquímicas, electroquímicas y termodinámicas correlacionadas con diversos medios. Finalmente, se asocian los datos de tablas y laboratorio al comportamiento del plomo con un medioambiente natural, tal como son los suelos donde se practica la actividad cinegética y el tiro deportivo.

El Capítulo III aborda el concepto de toxicidad del plomo y, básicamente, referencia las concentraciones del metal aceptadas en general, y en particular, en nuestro país. El objetivo es contrastarlos contra los valores que arrojen los estudios sobre los proyectiles en el suelo y su aporte de Pb al Medio Ambiente (MA).

El Capítulo IV plantea simulaciones de distintos tipos de proyectiles en situaciones de ataque de extrema agresividad del MA y su aporte de Pb como consecuencia de ese ataque. Se asocia la corrosión sufrida, su autoinhibición y su interacción con el MA atendiendo el comportamiento del metal en cada una de las actividades de tiro que se practican y en función de los diversos tipos de proyectiles que se utilizan en cada una de ellas.

El Capítulo V compila las conclusiones a las que se arriban con las simulaciones atendiendo las condiciones de contorno establecidas.

El Anexo aporta las tablas utilizadas para los cálculos realizados y que han permitido alcanzar las conclusiones compendiadas en el Capítulo V.



This work is licensed under the Creative Commons Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional License.
To view a copy of this license visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>.

Capítulo I

El Plomo

Antecedentes y usos

I El Plomo

I.1 Historia y producción

El plomo es un metal conocido desde la antigüedad. Existen evidencias de su producción que se remonta antes de la Edad de Bronce con una estatuilla de plomo encontrada en el Alto Egipto y ubicada aproximadamente en el 3000 a.C. Sin embargo, en ese momento el plomo no parece haber sido muy apreciado, puesto que es blando y se opaca fácilmente. De hecho, los primeros minerales de plomo parecen haber sido fundidos principalmente para obtener plata, elemento con el que se presenta con frecuencia en los yacimientos minerales. La producción de plomo creció mucho durante el período romano, donde fue útil por derecho propio para una serie de fines que incluyen plomería (transporte y tanques de agua) y utensilios de cocina y vasos, a pesar de que, desde la antigüedad, se sospechaba que su uso indiscriminado, básicamente en utensilios de cocina sometidos al calor, podía provocar daños a la salud.

Los minerales de plomo comprenden principalmente la mineralización de sulfuros con cantidades más pequeñas de carbonato y sulfato. Históricamente, el plomo se extraía por sí solo (en el Reino Unido, Derbyshire y Lead Hills en el sur de Escocia, fueron las fuentes históricas). Actualmente, los yacimientos de plomo contienen, en cantidades variables, zinc y otros elementos tales como plata, cobre, oro, antimonio, bismuto, etc.

El sulfuro de plomo (galena) se funde fácilmente al tostarlo en el aire para producir óxido de plomo y luego, por reducción carbotérmica en un horno de fusión, se obtiene el metal.

La mayor producción de plomo primario proviene de China (47%), Australia (10%), Perú (7%) y USA (6%), de un total mundial de 4,4 millones de toneladas (2018), siendo los principales consumidores China (43%), Europa (17%) y USA (14%)¹. El plomo es un metal fácilmente reciclable, teniendo su mayor tasa de reciclabilidad en los materiales provenientes de los acumuladores plomo-ácido y en menor medida, el proveniente del uso en la construcción. Las fuentes secundarias de provisión de plomo, dentro de las economías desarrolladas, provienen de reciclaje, el que llega a satisfacer el 70% de la demanda. La actividad de reciclaje, empoderada en la actualidad por la legislación y el estímulo económico, ha logrado un mayor y mejor nivel de recuperación de material en desuso.

I.2 Aplicaciones

El plomo (Pb), en su estado metal, es altamente estable en el Medio Ambiente. La maleabilidad y sus propiedades específicas le otorgan gran estabilidad frente a agentes químicos fuertemente agresivos.

Se lo utiliza para la fabricación de sellos, de precintos, de juguetes, pinturas y revestimientos, plomadas para la pesca deportiva y contrapesos para redes de pesca, balanceo de piezas y partes rotantes de máquinas, chapas para imprentas, letras de linotipos, caños para agua potable, placas para sostén de electrolitos en baterías de todo tipo, cobertura de cables submarinos, perdigones, proyectiles, hojalatería, pilas y baterías, cojinetes, etc. Una de las principales

¹ issuu.com/sociedadadmineroenergetica/docs/diptico_plomo

características, es su alta densidad, la que es aprovechada para frenar las radiaciones de alta energía tales como las electromagnéticas, rayos X y energía nuclear, entre otras.

Pierre R. Roberge ² define al plomo como uno de los metales más estables. Los diversos usos de este metal, debido a su resistencia a la corrosión, a sus propiedades físicas, químicas y electroquímicas se detallan a continuación.

a. Baterías de plomo-ácido. Esto representa actualmente más del 50% y hasta el 90% de su uso en ciertos países. La mayor parte del plomo utilizado de esta manera se recupera y se recicla en el mercado secundario de plomo.

b. Construcción. La principal aplicación en la construcción es la impermeabilización de tapajuntas y techado de edificios históricos, así como detalles arquitectónicos. El uso tradicional para el transporte de agua por tuberías y para su almacenamiento ha desaparecido. El plomo de la construcción también tiene una alta tasa de reciclaje.

c. Industria química. Tradicionalmente, los recipientes utilizados en la industria química eran revestidos internamente con plomo, particularmente en la producción de ácido sulfúrico, recubrimiento que, en la actualidad, está cayendo en desuso.

d. Unión de metales. El plomo, junto con el estaño, es un componente clave en las soldaduras que se utilizan para unir cobre (tuberías, intercambiadores de calor, etc.), aceros y contactos eléctricos. Sin embargo, hoy se están utilizando ampliamente soldaduras sin plomo en la industria del agua y la electrónica.

e. Municiones. Uno de los usos tradicionales del plomo es la fabricación de proyectiles, aprovechando su alta densidad, propiedad no igualada por ningún otro material. Si bien existen otros metales más densos que el Pb, tales como el Uranio (U), el Tantalio (Ta) o el Wolframio (W), éstos se utilizan con fines muy específicos y restringidos, no accesibles al común de la gente y con costos asociados de producción muy elevados.

f. Metales densos. La densidad que naturalmente posee el plomo le confiere propiedades específicas con respecto a la atenuación de las ondas electromagnéticas y de las vibraciones sonoras. El plomo se utiliza para frenar las radiaciones electromagnéticas de alta energía, la radiación nuclear y amortiguar el sonido. Su coeficiente de atenuación por unidad de masa es relativamente alto, como también lo es la absorción de radiación electromagnéticas de alta energía. Esto hace del plomo un eficaz material para la protección contra rayos X, rayos gamma y neutrones. Su alta densidad también lo hace muy eficiente para balancear maquinaria rotante.

g. Revestimiento de cables. Los primeros cables eléctricos fueron revestidos con plomo para proteger el conductor eléctrico de la entrada de humedad. Para cables submarinos, especialmente líneas de transmisión de alto voltaje, aún no existe una alternativa adecuada. El plomo, correctamente aplicado, no permite el ingreso de agua, sea líquida o vapor. Los primeros cables coaxiales de comunicaciones entre América y Europa están forrados con plomo.

h. Aleaciones. El plomo se utiliza como aleante en una serie de aleaciones, las que se utilizan en soldaduras, peltre, aleaciones para rodamientos, etc. También se agrega a otros materiales,

² Pierre R. Roberge. CORROSION BASICS. 2nd Edition, 2006 by NACE Press Book

tales como aleaciones de cobre y de aceros, para mejorar la maquinabilidad, a pesar de que ahora hay otras alternativas disponibles.

i. Ánodos. En virtud de su relativa estabilidad química y su fácil pasivación, el plomo se utiliza como ánodo insoluble en muchos procesos de galvanoplastia, como por ejemplo para depositar cromo. También ha sido utilizado como ánodo no consumible en sistemas de protección catódica, aplicación que está disminuyendo a medida que aparecen nuevas alternativas.

j. Aleaciones fusibles. Las aleaciones eutécticas que contienen plomo con bismuto, estaño, cadmio o indio son utilizadas como fusibles o como contactos de bajo punto de fusión en ciertas aplicaciones, tales como sistemas de rociadores, etc.

Capítulo II

El Plomo

Propiedades Físicas,
Químicas, Fisicoquímicas,
Electroquímicas y
Termodinámicas

II.1 Propiedades físicas

El plomo se caracteriza por su densidad relativamente alta (en comparación con otros metales o materiales), su dureza y resistencia mecánica extremadamente bajas y sus propiedades electroquímicas, incluyendo su buena resistencia a la corrosión. No obstante, el plomo no es el elemento más denso de la Naturaleza. El wolframio (W) (antes tungsteno), el tantalio (Ta) y el uranio (U), son significativamente más densos. La Tabla II. 1 nos proporciona un resumen de algunas propiedades físicas del Pb comparadas con otros elementos.

| | Pb | Sn | W | Cu | Fe |
|--|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| Número Atómico | 82 | 50 | 74 | 29 | 26 |
| Peso atómico (g g ^{mol} ⁻¹) | 207.19 | 118.69 | 183.84 | 63.55 | 55.85 |
| Densidad (g cm ⁻³) | 11.34 | 7.3 | 19.3 | 8.96 | 7.87 |
| UTS 99,9% puro (MPa) | 12-15 | 20-30 | 950-1000 | 120-170 | 100-200 |
| Punto de Fusión (K) | 601 | 505 | 3680 | 1358 | 1810 |
| Punto de Ebullición (K) | 2020 | 2540 | 5830 | 2816 | 3130 |
| Conductividad eléctrica x10 ⁶ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹) | 0.048 | 0.079 | 0.189 | 0.596 | 0.099 |
| Conductividad Térmica (W cm ⁻¹ K ⁻¹) | 0.35 | 0.73 | 1.74 | 4.01 | 0.238 |
| Coefficiente de expansión Linear x10 ⁻⁶ | 29.0 | 23.5 | - | 16.5 | 12.2 |
| Estructura cristalina (Temp. Ambiente) | fcc | bct | Bcc | fcc | bcc |

Tabla II. 1. Propiedades físicas del plomo comparadas con otros metales comunes.³

II.2 Electroquímica

II.2.1 Termodinámica

El conocimiento desde el punto termodinámico de la electro-fisicoquímica del plomo, podrá llevarnos a entender su actividad en distintos medios y poder extrapolar y comprender el comportamiento fisicoquímico de los proyectiles caídos en el suelo.

Pourbaix y colaboradores⁴ estudiaron el sistema Pb-H₂O y Pb-H₂O-X donde X es un no metal y establecieron los dominios de la estabilidad termodinámica del plomo, cationes y aniones de plomo y de los compuestos insolubles de plomo. La Figura II. 1 muestra el sistema Pb-H₂O en ausencia de agentes acomplejantes como el ácido acético. Se puede ver que el plomo es un metal relativamente noble a un pH > 5, pero disolviéndose a Pb²⁺ a un pH más bajo, mientras que a un pH > 10,5 forma el oxianión plumbito.

El motivo de este fenómeno se debe a la naturaleza anfótera del plomo y es un factor significativo en este ambiente. A su vez, la pasivación a alto potencial debido a la formación de PbO₂, es evidente a lo largo de todo el dominio del pH.

³ Stuart Lyon. University of Manchester. Lead and its Alloys. Original article in 3rd Edition of Shreir by: P.C. Frost, Cookson Group, E. Littauer, Lockheed Missiles and Space Co. and H.C. Wesson, Lead Development Association.

⁴ "Potential-pH diagram of lead and its applications to the study of lead corrosion and to the lead storage battery", P. Delahay, M. Pourbaix, and P. Van Rysselbergh, Journal of the Electrochemical Society, Vol.98, p.57 (1951)

En regiones donde es posible la disolución del plomo, de acuerdo con la termodinámica, la velocidad de corrosión puede ser muy lenta. Esto se debe a que el potencial excesivo de desprendimiento de hidrógeno en el plomo es muy alto, (en H_2SO_4 1M: 10^{-12} A cm^{-2} con una pendiente de Tafel de 0,125 mV (corriente de década) $^{-1}$), lo que indica que una reacción de transferencia de 1 electrón controla la velocidad de reacción. La corrosión casi neutral en los medioambientes, generalmente resultan en pasivación del metal con el desarrollo de productos de corrosión que forman una película de sal insoluble firmemente adherida a la superficie del metal. En álcalis fuertes, la corrosión es más rápida con la formación de iones de plumbito. En consecuencia, en soluciones ácidas o moderadamente alcalinas, libres de agentes complejantes (particularmente ácidos orgánicos), la corrosión del plomo es generalmente insignificante.

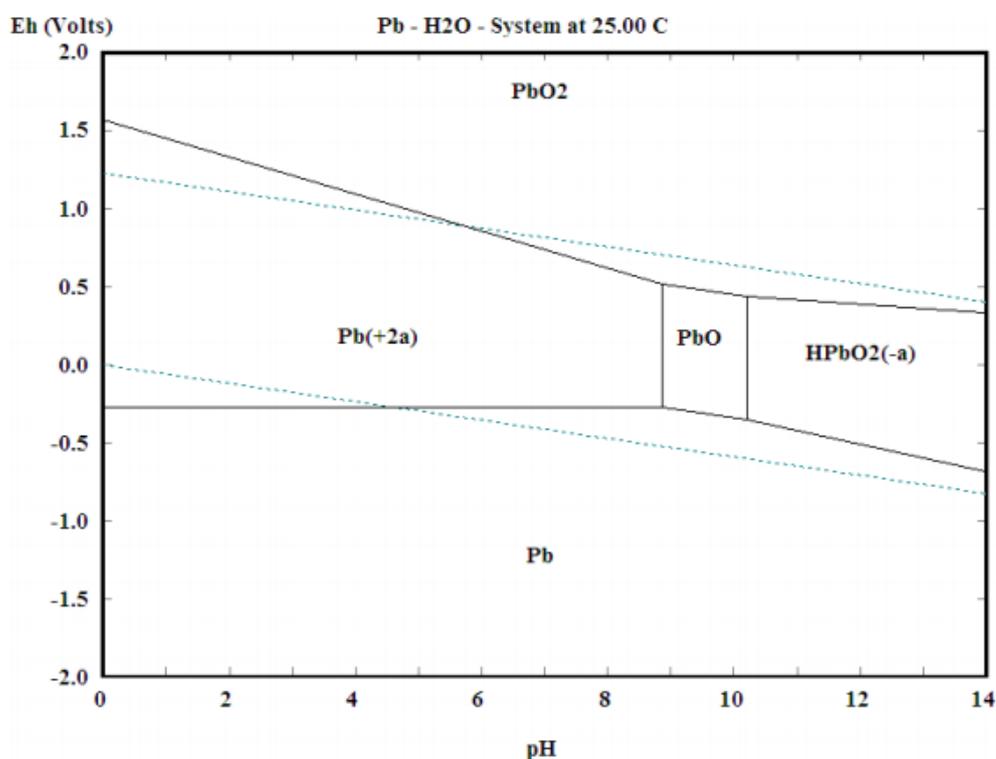


Figura II. 1: Diagrama de Pourbaix para el plomo, a dilución infinita, para una concentración de 10^{-5} M del ión metal.

A diferencia del sistema Pb-H₂O, en presencia de una concentración significativa de ión sulfato, la zona de estabilidad termodinámica de PbSO₄ se expande y el plomo ahora se autopasiva por formación de una película de sal de sulfato de plomo, que es la responsable de la baja tasa de corrosión del plomo en ácido sulfúrico. (Figura II. 2)

Del análisis de la Figura II. 2, se observa que el plomo forma una serie de compuestos relativamente insolubles, muchos de los cuales están fuertemente adheridos a la superficie del metal formando una película continua y estable, película formada a partir de una reacción adicional que previene o reduce en gran medida la corrosión del metal.

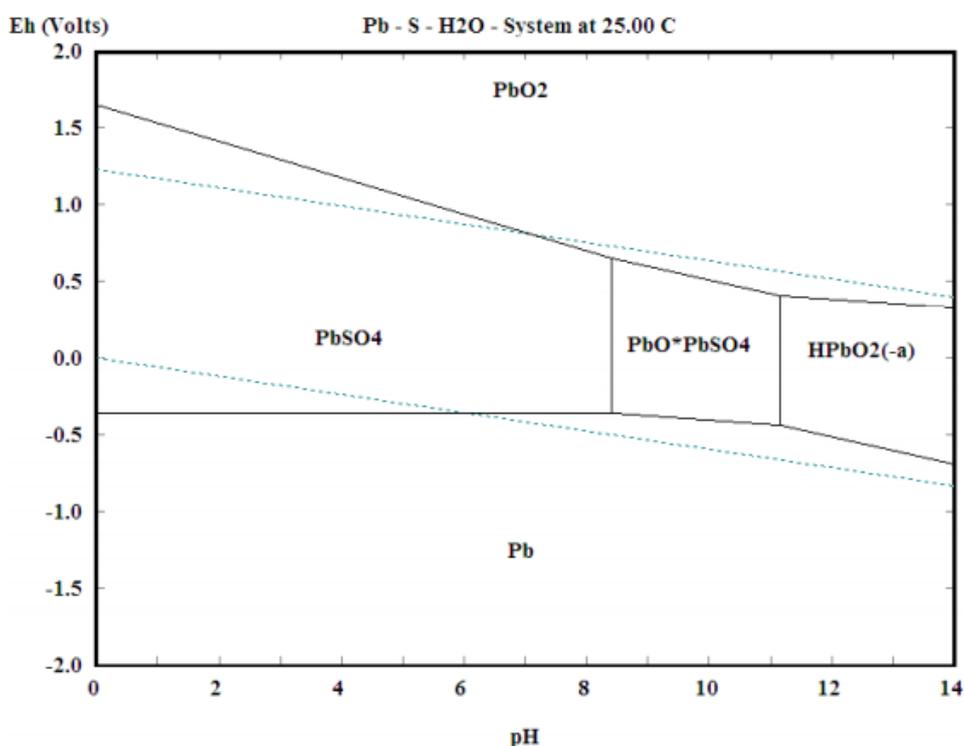


Figura II. 2: Diagrama de Pourbaix para plomo – sulfuro en una concentración 1 M de ión sulfato a dilución total y una concentración de 10^{-5} M del ión metal.

II.2.2 Oxidación y pasivación

El plomo se caracteriza por una serie de productos debido a la corrosión anódica, la que produce una película o revestimiento que aísla física y efectivamente el metal del electrolito o del medio donde se encuentra el metal. Los compuestos que se generan son $PbSO_4$, $PbCl_2$, Pb_3O_4 , $PbCrO_4$, OPb , O_2Pb , $2PbCO_3 \cdot (OH)_2Pb$; de los cuales $PbSO_4$ y O_2Pb son los más importantes, ya que juegan un papel muy importante en la formación de la “capa protectora” del metal y de extrema utilidad en las baterías y los ánodos. El carbonato de plomo y el sulfato de plomo son particularmente importante también en aplicaciones de pasivación atmosférica y en la industria química. Sus solubilidades en agua pueden apreciarse en la Tabla II – 2 y en la Tabla II - 3 del Anexo.

Recientemente, la investigación se ha preocupado cada vez más por las cuestiones ambientales, incluida la eliminación del plomo de lugares contaminados como así también la posible aplicación de plomo como material de barrera en la eliminación de desechos nucleares.

La pasivación del plomo también ocurre en una variedad de otros medios, el más importante de los cuales es el sistema carbonato/bicarbonato, ya que estos equilibrios se encuentran comúnmente en entornos naturales⁵. La secuencia de pasivación en la polarización anódica es

⁵ “Anodic behaviour and passivation of a lead electrode in sodium carbonate solutions”, E.E. Abd El Aal, S. Abd El Wanees, A. Abd El Aal, Journal of Materials Science, Vol.28, p.2607-2614 (1993).

similar a la del ácido sulfúrico, excepto por la formación de carbonato de plomo en lugar de sulfato de plomo. Por tanto, el plomo puede ser directamente oxidado a OPb o (OH)₂Pb, que luego reacciona con CO₂ (en la atmósfera) o bicarbonato/iones carbonato (en solución) para formar PbCO₃ como sal protectora; a potenciales más altos, se forma O₂Pb. La tasa de crecimiento de la película de carbonato pasivo depende de la concentración de carbonato en solución. Sin embargo, a diferencia del ácido sulfúrico, el proceso de pasivación en carbonato es esencialmente irreversible. Aunque es posible la formación de picaduras en ácido sulfúrico (por ejemplo, iones de perclorato)⁶, no es el mecanismo de degradación común. Sin embargo, en un medio de carbonato, se observan picaduras con varias especies en solución, incluido el perclorato⁷ y el nitrato⁸.

| Compounds of lead | Formula | Solubility at 25°C |
|-------------------|---|--|
| Acetate | (CH ₃ COO) ₂ Pb | 550 g dm ⁻³ |
| Formate | (CHOO) ₂ Pb | 16 g dm ⁻³ |
| Nitrate | Pb(NO ₃) ₂ | 600 g dm ⁻³ |
| Chloride | PbCl ₂ | 1 x 10 ⁻⁴ g dm ⁻³ |
| Hydroxide | Pb(OH) ₂ | 1 x 10 ⁻⁸ g dm ⁻³ |
| Carbonate | PbCO ₃ | 3.3 x 10 ⁻¹⁴ g dm ⁻³ |
| Basic carbonate | 2PbCO ₃ .Pb(OH) ₂ | as above |
| Sulphate | PbSO ₄ | 4 x 10 ⁻¹⁵ g dm ⁻³ |
| Sulphide | PbS | 3.4 x 10 ⁻²⁸ g dm ⁻³ |
| Phosphate | Pb ₃ (PO ₄) ₂ | 10 ⁻⁵⁵ g dm ⁻³ |
| Oxide | PbO | insoluble |
| Dioxide | PbO ₂ | insoluble |

Tabla II. 2. Solubilidad de algunos compuestos de plomo³

A modo de resumen, el plomo es pasivo a potenciales más altos en todo el rango de pH formando dióxido de plomo, el que es un conductor aniónico defectuoso. A potenciales intermedios y en soluciones de pH casi neutro a ácido, el plomo generalmente se pasiva mediante la formación de una película de sal característica de la solución, por ejemplo, PbSO₄, en soluciones de ácido sulfúrico. En tales casos, la tasa de corrosión del plomo tiende a ser controlada por la disolución química del producto de corrosión (película de sal) y no por el potencial. A potenciales intermedios y pH alto, el plomo tenderá a disolverse formando oxianión plumbito HPbO₂⁻.

⁶ "Anodic dissolution of lead in perchloric acid solutions: the effect of sulphuric acid", E. Ahlberg and B. Berghult, *Electrochimica Acta*, Vol.36, p.197-201 (1991).

⁷ "Studies on the pitting corrosion of lead in carbonate media", E.E. Abd El Aal, *AntiCorrosion Methods and Materials*, Vol.48, p.116-125 (2001).

⁸ "Pitting corrosion of lead in sodium carbonate solutions containing NO₃⁻ ions", M.A. Amin, S.S.A. Rehim, *Electrochimica Acta*, Vol.49, p.2415-2424 (2003).

En medios alcalinos muy fuertes, ($\text{HONa } 1 \text{ M}$), la formación de $(\text{OH})_2\text{Pb}$ ocurre a potenciales menos positivos y se transforma en OPb según un mecanismo de nucleación y crecimiento bajo el control del fenómeno de difusión⁹.

II.3 Corrosión

II.3.1 Generalidades

La corrosión a la que está sometida cualquier material puede ser analizada desde diversos puntos de vista, teniendo en cuenta los agentes intervinientes en el ataque al material y al entorno en el que se desarrolla el ataque. Se analizarán diversos tipos de corrosión a las que está sometido el metal plomo partiendo del estudio de distintos sistemas fisicoquímicos en los que puede desarrollarse la corrosión del plomo.

II.3.2 Sistemas corrosivos

II.3.2.1 Sistema Pb – Agua

Analizando los datos de la Tabla II-3 del Anexo, se observa que el plomo metálico es insoluble tanto en agua fría como en agua caliente. Esto significa que no existe ningún tipo de actividad ni interacción cuando un proyectil de plomo, encamisado o desnudo, cae en un cuerpo de agua no salitroso. También resulta insoluble en ácido clorhídrico (HCl) y en ácido sulfúrico (H_2SO_4) en frío. Se solubiliza en ácido nítrico (HNO_3). Es de destacar que estos ácidos no se encuentran libres en la naturaleza.

II.3.2.2 Sistema Pb – Óxidos de Plomo

Los óxidos que se forman con el plomo, sea cual fuere el estado de oxidación que se encuentre y en las distintas formas alotrópicas adoptadas, son insolubles tanto en agua fría como caliente. (Tabla II - 3 del Anexo). Una excepción es el OPb en su formación alotrópica tetragonal, color amarillo e identificada como litargirio. Presenta una pequeña solubilidad de 68 diezmilésimas de parte de litargirio en 100 partes de agua a 18°C . Estos óxidos formados, en contacto con otros electrolitos, pueden ser parcialmente solubles en escasa proporciones.

II.3.2.3 Sistema Pb – Sales Solubles de Plomo

La Tabla II - 3 del Anexo muestra la gran solubilidad de los nitratos y acetatos de plomo en agua. En menor cantidad, pero también soluble es el formiato. No es dable encontrar sales de formiato y/o acetato de plomo en los suelos debido a la ausencia de los aniones formiato y/o acetatos. Vale la misma explicación para los nitratos de plomo, ya que no es factible encontrar suelos con ácido nítrico libre disponible para formar nitratos.

II.3.2.4 Sistema Pb – Otras Sales de Plomo

El resto de las sales que puede formar el plomo tales como cloruros, carbonatos, carbonatos básicos, sulfatos, sulfuros y fosfatos observan una solubilidad extremadamente baja,

⁹ "Lead anodes in alkaline solution", V.I. Birss and M.T. Seralier, Journal of the Electrochemical Society, Vol.134, p.802-808 and p.1594-1600 (1987).

comenzando con los cloruros, cuya solubilidad en agua es de $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ g dm}^{-3}$ hasta el fosfato que llega a $10^{-55} \text{ g dm}^{-3}$ (Tabla II – 2).

II.3.2.5 Pasivado natural del plomo

Todos los cuerpos de plomo, al entrar en contacto con el suelo, son factibles de ser pasivados en una polarización anódica por algunos de los electrolitos disponibles en el ambiente oxidándolo a algunos de los óxidos antes descriptos. Este fenómeno permite que entre en juego el CO_2 del medio ambiente, combinándose con estos óxidos y formando el carbonato correspondiente, compuesto químico que se adhiere firmemente a la superficie del metal y que impedirá que el ataque químico y/o electroquímico al metal continúe y evitará que la disolución del plomo continúe e ingrese al medioambiente.

II.3.3 Tipos de corrosión

II.3.3.1 Corrosión atmosférica

II.3.3.2 Corrosión en agua

II.3.3.2.1 Corrosión por agua condensada y/o agua destilada

II.3.3.2.2 Corrosión por aguas naturales

II.3.3.3 Corrosión en estructuras enterradas

II.3.3.3.1 Corrosión por corrientes parásitas

II.3.3.3.2 Corrosión subterránea

II.3.3.4 Corrosión por ácidos

II.3.3.4.1 Ácidos minerales

II.3.3.4.2 Ácidos orgánicos

II.3.3.5 Corrosión debido a lubricantes

II.3.3.6 Corrosión en Ambientes varios

De todos estos ambientes enumerados, nos dedicaremos a aquellos que, por las características del escenario que estamos analizando, llevan el mayor peso específico y es el uso del plomo utilizado como proyectiles para la caza.

La corrosión subterránea será asimilada a un proyectil de plomo enterrado y en estrecho contacto con el suelo. La corrosión en ambientes varios será asimilada a la corrosión de un proyectil donde se permitirá al aire húmedo junto con el suelo y el agua que éste contiene con los electrolitos presentes que hubiere para provocar corrosión anódica. La priorización de estos dos estudios no es en desmedro de los otros sistemas, los que no están vinculados directamente a nuestro objetivo.

II.3.3.3.2 Corrosión subterránea

La corrosión subterránea del plomo se debe, básicamente, a la generación de corrientes galvánicas parásitas, producto de inhomogeneidades de los cristales propios del metal luego de haber solidificado después de su colada o luego de su trafilado o extrudado en estado pastoso, diferencias de estructuras cristalinas dentro del metal debido a variaciones puntuales de la

concentración de los aleantes o a diferencias físicas en la formación de los cristales o también, debido a la formación de pares eléctricos entre elementos componentes del metal y elementos presentes en el suelo¹⁰.

Los suelos difieren, no sólo en su morfología y composición, sino también en su nivel de compactación, en su contenido de agua, en su grado de aireación y permeabilidad, en la presencia de sales inorgánicas (aniones y cationes presentes), de ácidos orgánicos producto de la descomposición de restos de vegetales y animales y de la actividad de las bacterias presentes en el sustrato que puedan generar compuestos propios de su actividad biológica y provocar una corrosión local y puntual o extensa y amplia en el plomo.

Históricamente se han realizado pruebas extensivas de largo plazo sobre plomo en suelos y estos datos aún hoy, siguen siendo válidos^{11,12}.

De estos estudios se ha concluido que la peor combinación para inestabilizar al plomo y facilitar su corrosión es la que ocurre en suelos arcillosos y húmedos, la que se ve agravada por la presencia de cenizas, básicamente provenientes de carbón debido a su combustión. En esas condiciones, el carbón de la ceniza actúa como un cátodo eficiente y provoca una corrosión anódica severa dentro del ambiente arcilloso húmedo, puesto que esta última permite la circulación de corriente eléctrica a altos valores de intensidad. La corrosión anódica suele suceder cuando los conductores, en este caso los electrolitos disueltos en el agua, están en contacto con diferentes metales, tal como podría ser, un proyectil y un cristal salino que posea en su molécula un metal distinto al plomo y que la diferencia de potencial de Redox entre ellos lo permita. De manera análoga, un proyectil nuevo de plomo se corroerá haciendo de ánodo frente a un proyectil viejo, también de plomo, pero pasivado por el paso del tiempo.

Los suelos franco-arenosos y con alta permeabilidad son menos agresivos puesto que el agua tiende a circular reduciendo así las microzonas de concentración de electrolitos. Frecuentemente drenan los líquidos más fácilmente y permiten la libre circulación del aire (oxígeno), reduciendo así el efecto que podrían provocar las microzonas con aireación diferencial. En los suelos donde el aire puede circular, generalmente suele formarse sobre la superficie del metal una película de óxido sumamente estable.

Los suelos con granulometría grande generalmente son buenos desde el punto de vista de la estabilidad del plomo, pero bajo ciertas condiciones, se pueden producir picaduras puntuales y profundas debido a diferenciales de aireación. (Ejemplo son los diferentes grados de densidad y compactación del suelo). Los suelos de baja permeabilidad, tales como las arcillas y los limos, tienden a ser más corrosivos. Sin embargo, si estos suelos se presentan desgasificados, la velocidad de corrosión suele caer y en esos ambientes, debido a las consecuencias del accionar

¹⁰ "Lead and Lead Alloys Properties and Technology", W. Hofmann, Springer-Verlag, English Translation by Lead Development Association, London (1970).

¹¹ "Underground Corrosion", M. Romanoff, National Bureau of Standards, publication #579, (1957).

¹² "Some experiments in the mechanism of corrosion of lead pipes in soils", W.W. Robson, and A.R. Taylor, Report MM/19/54, Associated Lead Manufacturers Ltd. (1954).

microbiano que provocan las bacterias reductoras de sulfatos, el que puede ser muy importante, sobreviene una corrosión que puede llegar a ser severa.

Los sulfatos, silicatos, carbonatos, coloides y ciertos compuestos orgánicos en los suelos actúan como inhibidores si se distribuyen uniformemente⁷. Los nitratos tienden a promover la corrosión, especialmente en suelos ácidos y muy húmedos debido a la despolarización catódica y a la formación de nitratos solubles. Los suelos alcalinos suelen provocar corrosiones graves debido a la formación del anión plumbito, el que se descompone para dar OPb. Los ácidos orgánicos junto con el dióxido de carbono de la materia orgánica en descomposición también tienen una fuerte acción corrosiva. La corrosión por picaduras, dentro de los ambientes de suelo con aguas subterráneas, no ocurre en el sentido propio de su significado. Sin embargo, en áreas no uniformes, puede producirse un ataque generalizado no uniforme resultando morfologías con superficies picadas¹³.

La presencia de hidróxido de calcio lixiviado, indistintamente de su origen, provoca una severa corrosión del plomo. El dióxido de carbono del ambiente reacciona con la solución de cal para formar carbonato de calcio, el que es prácticamente insoluble. Por lo tanto, los iones de carbonato no están disponibles para formar una película pasiva en la superficie del plomo⁷. Generalmente se forman capas gruesas de OPb, que suelen mostrar anillos estacionales de litargirio (OPb en su forma tetragonal) y massicot (OPb en su forma ortorrómbica)¹⁴.

II.3.3.6 Corrosión en Ambientes varios

Como puede verse en los diagramas de Pourbaix, el plomo no tiene especies pasivas estables a $\text{pH} > 10-11$ y, por lo tanto, el plomo no es particularmente resistente a los álcalis diluidos y se disolverá libremente como el oxianión bajo la forma de plumbito. Cuando dentro del medio ambiente hay libre disponibilidad de dióxido de carbono y las condiciones de acidez son las adecuadas, se puede formar carbonato de plomo bajo la forma de una película de sal pasivante de la superficie del metal plomo. El plomo puede tolerar álcalis concentrados como OHK al 50% y hasta 60 °C y OHNa al 30% y 25 °C, aunque explícitamente no se utiliza para este propósito.

El plomo generalmente no es atacado rápidamente por soluciones que contienen aniones donde la sal de plomo es escasamente soluble y, por lo tanto, donde el plomo puede pasivarse mediante la formación de una película de sal. Así, sólo los nitratos y, en menor medida, los cloruros son corrosivos. La presencia de nitrato tiende a picar el plomo, por ejemplo, en una solución de carbonato². En una solución de cloruro de sodio, la velocidad de corrosión aumenta hasta un máximo de concentración en la solución de 0.05 M disminuyendo luego debido a la formación de una película relativamente porosa de PbCl_2 .

¹³ "Electrochemistry of lead in simulated groundwater environments", E.A. Joerg and O.F. Devereux, Corrosion, Vol.52, p.953-957 (1996)

¹⁴ "Formation of lead monoxide as a cable-sheath corrosion product", E.F. Wolf, C.F. Bonilla, Transactions of the Electrochemical Society, Vol.79, p.307 (1941)



Capítulo III

Toxicidad



III.1 Introducción

Mucho se habla de la contaminación con plomo y su toxicidad para el hombre.

No es objetivo de este trabajo entrar a considerar estos tópicos, sólo diremos que los trabajos investigados sobre los niveles de contaminación con plomo están dirigidos principalmente hacia áreas con una fuerte carga del metal producto de la actividad de origen antropogénico.

La aplicación de esos conceptos y guarismos suele ser extendida a otras actividades tal como es el tiro de caza o el tiro deportivo, las que, si bien utilizan plomo en sus proyectiles, no implican con su actividad, una carga ambiental de la magnitud como lo hacen otras actividades plúmbico intensivas.

III.2 Niveles permitidos

Será objeto de este trabajo contrastar los niveles máximos permitidos de plomo según la legislación vigente con los valores obtenidos producto de las simulaciones que se realizarán emulando la utilización del plomo en proyectiles utilizados en las diversas disciplinas de tiro.

Los valores que se establecen en cada país, en general no responden a una consigna universal, sino que cada uno establece sus propios guarismos, los que suelen guardar cierta similitud.

Para nuestro caso, tomaremos sólo los que corresponden para Argentina y son los establecidos según Decreto 831/93 reglamentario de la Ley Nacional 24051.

III.2.1 Aire

Plomo y todos sus compuestos inorgánicos: 0,05 mg/m³.

III.2.2 Agua

No se distinguen usos ni compuestos.

Se establece un solo valor referido a plomo total: 0,05mg/l.

III.2.3 Suelos

Se establecen tres categorías según el uso del suelo.

Las concentraciones permitidas son:

Uso agrícola: 375 µg/g peso seco

Uso residencial: 500 µg/g peso seco

Uso industrial: 1000 µg/g peso seco

En todos los casos, el plomo medido es como Pb⁰ y no está referido a ninguna sal en particular.

Capítulo IV

Simulaciones

IV.1 Consideraciones Preliminares

Para poder validar las simulaciones que se proponen para estudiar el sistema “proyector de plomo-medio ambiente”, es necesario hacer una breve mención a la composición de los suelos sobre los que quedan depositados los proyectiles utilizados durante la cacería y/o la práctica de tiro deportivo, actividades ambas que, utilizando los mismos tipos de armas y los mismos tipos de proyectiles, las modalidades de su práctica son totalmente diferentes como también el ámbito donde se practican. El suelo, depositario final de todo objeto que se arroja con un dado objetivo, es el que finalmente se encargará, con toda su potencialidad química, física, electroquímica y biótica, en darle el tratamiento que lo degradará, pasivará o solubilizará hasta compatibilizarlo definitivamente con el medio.

Los suelos¹⁵ sobre los que existe actividad biótica están compuestos en general por un 45% de minerales, un 25% de agua, un 25% de aire y un 5% de materia orgánica en distintos estados de actividad. Los suelos que son aptos para el desarrollo de vida vegetal, observan un pH que oscila entre 5,5 hasta 7,5. Por encima de 7,5 se los denomina alcalinos o básicos y por debajo de 5,5 se los identifica como ácidos.

Sobre los suelos alcalinos, la vida vegetal suele ser pobre y no es suelo donde abunde la vegetación, razón por la cual, la cacería de aves de interés cinegéticos no es habitual debido a la escasez de alimentos que necesitan para su subsistencia. Estos suelos muestran una alta concentración de aniones CO_3^- y algo de HCO_3^- , observándose abundante cantidad de cationes Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} , y $\text{Mo}^{+2,+3,+4}$ no encontrándose en cantidades importantes $\text{Fe}^{+2,+3}$, Mn^{+2} , $\text{Cu}^{+1,+2}$ y Zn^{+2} . Ejemplos de ello son los suelos francoarcillosos y arcillosos.

Por el contrario, en los suelos considerados ácidos, los aniones predominantes son los Cl^- , SO_4^- y HCO_3^- y los cationes de Al^{+3} , $\text{Fe}^{+2,+3}$, Mn^{+2} , $\text{Cu}^{+1,+2}$ y Zn^{+2} son mayoritarios mientras que es baja la presencia de Ca^{+2} , Mg^{+2} , y K^+ . En esta categoría entran los suelos de pinares, boscosos también los que poseen una vegetación tupida.

Las características de la composición química del suelo, basado en la presencia/ausencia de determinados iones (cationes/aniones) permitirán que algunas reacciones químicas prosperen y otras no.

IV.2 Condiciones de contorno para las simulaciones

Las condiciones de contorno seleccionadas para llevar a cabo las simulaciones propuestas serán aquellas que puedan comprometer al máximo la estabilidad del proyectil en el medioambiente.

¹⁵ KNOWLEDGE OF THE SOIL CHEMICAL COMPOSITION IN AREAS OF ECOLOGICAL SUCCESSION FOREST FIR (*Abies guatemalensis* REHDER)

José Vicente Martínez-Arévalo¹; Ovidio Aníbal Sacbaja-Galindo² y José Pablo Prado-Córdova³.

1, 2, 3 Profesores Facultad de Agronomía, Universidad de San Carlos de Guatemala, Edificio T8, Ciudad Universitaria, zona 12, Guatemala, Guatemala. 1 Sub área Ciencias Biológicas, josevm2000@yahoo.com, 2 Coordinador Laboratorio de Suelos y Agua, ovansa1@hotmail.com 3 Director Escuela de Postgrado, josepaprado@yahoo.es

La simulación principal se ejecutará sobre un hipotético proyectil de plomo desnudo, caído sobre el terreno después de haber sido disparado para abatir un animal.

Para la primera aproximación de cálculo de corrosión del proyectil se asume:

- De las Tablas II - 3 y II - 4 se descartan aquellos compuestos que dentro de su molécula poseen cationes, que para el tipo de suelo que estaremos estudiando, en este caso ácido, no prevalece su presencia o están en ausencia.
- Se adopta como medioambiente para estudiar el ataque por corrosión, el compuesto químico de máxima capacidad corrosiva, esto es el Cl_2Zn .
- Se supondrá que la concentración de la sal en el suelo es superior al 25%, para poder emular y equiparar los resultados con los valores de tablas.
- Se asumirá que durante todo un año la temperatura del medioambiente es constante e igual a 95°C .
- Para esas condiciones medioambientales, el metal habrá sufrido una penetración de la corrosión que puede oscilar entre 0,02 pulgadas (in) hasta 0,05 pulgadas durante el año calendario establecido como período del ensayo.
- Se supone que el ataque corrosivo se produce sólo en la parte soterrada del proyectil en un plano paralelo al suelo.
- Actúan solamente los agentes corrosivos demoliendo la estructura cristalina del metal y oxidándolo a sales solubles que se dispersan en el medioambiente.
- El metal no presenta limitación alguna ni reacción química que inhiba la corrosión.
- Las sales formadas no se combinan con algún electrolito que haya en el medioambiente.

Para la segunda aproximación del cálculo de la corrosión, de acuerdo a lo detallado en el item II.2.1 se incluye la incidencia del resto de los compuestos químicos que se hallan en el medio ambiente y actúan pasivando el plomo.

- Los pH en los que el Pb muestra la máxima estabilidad, es en general, el pH de los suelos donde se practica la caza.
- La alta resistencia del plomo a la corrosión y por ende a su bajísima disolución en el medioambiente, que es lo que provocaría contaminación ambiental, resulta como consecuencia de la formación de películas protectoras relativamente gruesas producto de su propia corrosión inicial y fuertemente adherida al metal. Esta película suele alcanzar espesores de hasta 10nm."

IV.3 Análisis para diversos tipos de proyectiles

IV.3.1 Proyectil esférico

Características físicas del proyectil de Plomo (Pb^0)

- Proyectil esférico, macizo y desnudo.
- Diámetro exterior: (D_e) = 4,5 mm
- Radio: (R) = 2,25mm
- Densidad del Pb: (δ) = $11,337\text{g}/\text{cm}^3$
- Masa: $m = 0,541\text{g}$

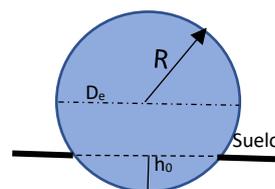


Figura IV. 1

El área (A) de la esfera del proyectil es:

$$A = 4 * \pi * R^2 \quad [1]$$

$$A = 63,617 \text{ mm}^2$$

Y su volumen (V) es:

$$V = \frac{4}{3} * \pi * R^3 \quad [2]$$

$$V = 47,713 \text{ mm}^3$$

Siendo su masa (m):

$$m = \delta * V \quad [3]$$

$$m = 0,541 \text{ g}$$

IV.3.1.1 Proyectil esférico disparado con un cartucho multiproyectil o un proyectil de aire comprimido

Se analizan tres situaciones probables.

IV.3.1.1.1 El proyectil enterrado hasta una distancia equivalente a la mitad de su radio

Se supondrá que el área expuesta a un ataque físico, químico y electroquímico es el área del sector esférico “enterrado” (h_0) y que está en contacto con el suelo. Ese sector esférico posee la masa de metal que podrá ser atacada por los agentes químicos, físicos y biológicos que se hallen disponibles en el suelo. (Figura IV.2)

Profundidad de enterramiento: (h_0) = $\frac{1}{2}R = 1,125\text{mm}$

El área (A_{se}) del sector esférico del proyectil en contacto con el suelo es:

$$A_{se} = 4 * \pi * R * h_0$$

El volumen del sector esférico (V_{se}) es:

$$V_{se} = \pi * h_0^2 * \left(R - \frac{h_0}{3} \right) \quad [4]$$

La masa del sector esférico susceptible de ser corroído es:

$$m_{se} = \delta * V_{se}$$

Este proyectil pudo haber sido utilizado para intentar abatir aves con interés cinegético y se supone que ha caído sobre un suelo normal, levemente ácido, esto es con un pH menor a 7 y mayor a 5,5.

De la bibliografía consultada¹³, se considera que están presente los cationes que normalmente se hallan en este tipo de suelo como pueden ser Al^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Cu^+ , Cu^{+2} , Zn^{+2} con poca presencia de Ca^{+2} , Mg^{+2} y K^+ mientras que los aniones en mayoría que los acompañan en estos suelos Cl^- , SO_4^- , HCO_3^- .

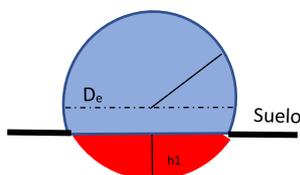


Figura IV. 2

Aplicando la ecuación [4] y reemplazando h_0 por su valor de 1,125mm, el metal del sector esférico (en rojo) que se ha transformado en sales “disueltas” resulta:

$$V_{se}^1 = 7,455 \text{ mm}^3$$

Aplicando la ecuación [3], se determina la masa de plomo perdida al cabo de un año:

$$m_{se}^1 = 8,45 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

Porcentaje de pérdida de masa:

$$\Delta m_{se}^1 / m \cdot 100 = 8,45 \cdot 10^{-2} / 0,541 \cdot 100 = 15,62 \%$$

IV.3.1.1.2 El proyectil sufre un ataque hasta una distancia equivalente a la máxima capacidad de corrosión

- Se asume que, para esta experiencia, la parte del proyectil expuesto al ataque, el sector esférico “enterrado” equivalente a la mitad del radio, habrá sufrido el mayor nivel de corrosión, esto es 0,05 in/año.
- De acuerdo a la condición IV.2 f), la corrosión avanzó sobre el cuerpo del proyectil, 1,27mm a partir de la zona de contacto con el suelo.

Se puede suponer entonces que el proyectil, luego de haber estado un año expuesto a una concentración de Cl_2Zn mayor al 25% en peso y a una temperatura constante todo el año de 95°C, podrá mostrar un perfil de corrosión (en rojo) similar al mostrado en la Figura IV. 3.

Aplicando la ecuación [4] y reemplazando h_0 por el nuevo valor h_2 , valor establecido por la corrosión fijada, esto es 1,27mm, el metal del sector esférico que se ha transformado de metal sólido en sales “disueltas” (en rojo) resulta:

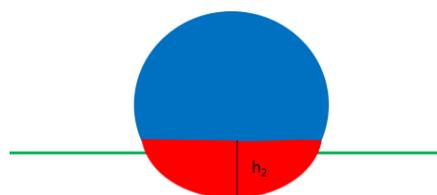


Figura IV.3

$$V_{se}^2 = 9,256 \text{ mm}^3$$

Y la masa perdida al cabo de un año, aplicando la ecuación [3], es:

$$m_{se}^2 = 0,105 \text{ g}$$

Porcentaje de pérdida de masa: $\Delta m_{se}^2 / m \cdot 100 = 0,105 / 0,541 \cdot 100 = 19,39 \%$

IV.3.1.1.3 El proyectil sufre un ataque uniforme sobre toda la superficie en contacto con el suelo y en la medida que es corroído, penetra en el suelo hasta una distancia equivalente a la máxima capacidad de corrosión

Se supone un ataque parejo sobre la superficie en contacto con el medio. Esto significa que, la máxima corrosión planteada será sobre toda la superficie esférica y su perfil de avance será radial. De esta manera, en la medida que el proyectil va siendo degradado por la corrosión, éste se desplaza dentro de la impronta original del suelo produciendo un hundimiento mayor, enterramiento que se debe sólo a la desaparición de metal que se ha transformado en sales y que desaparecen solubilizadas de manera inmediata.

Por esta causa, el perfil de ataque, visto en un corte vertical a través del centro del proyectil, mostrará un esquema similar al de la Figura IV. 4.

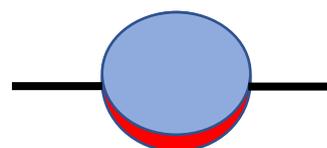


Figura IV. 4

Para resolver matemáticamente el ataque sobre el cuerpo del proyectil, se asume el siguiente esquema, que, si bien llevará a en realidad puede ocurrir. El esquema se representa por la Figura IV. 5

determinar una mayor pérdida de plomo por corrosión, nos dará un valor superior al que

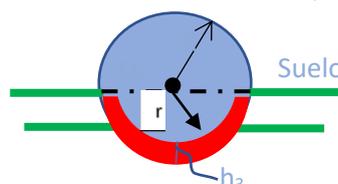


Figura IV. 5

Con la simplificación propuesta, el ataque corrosivo que recibe el proyectil, asume la forma de un hemicasquete de esfera sólida.

Asumimos que el proyectil ha sido corroído en su dimensión máxima, esto es 0,05 in/año, con lo cual resulta que el volumen de metal perdido es:

$$V_p = \text{Vol casquete esférico} / 2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (R^3 - r^3) \quad [5]$$

$$r = R - 1,27\text{mm} = 2,25\text{mm} - 1,27\text{mm} = 0,98\text{mm}$$

Sustituyendo los valores en la ecuación [5], el volumen de plomo convertido en sales es:

$$V_p = 21,88\text{mm}^3$$

el que, afectado por la densidad, arroja una masa perdida de:

$$m_p = 21,88 \text{ mm}^3 \cdot 11,337 \text{ g.cm}^{-3} \cdot \text{cm}^3 \cdot 10^{-3}\text{mm}^{-3} = 0,248 \text{ g}$$

El porcentual de masa perdida para este esquema es:

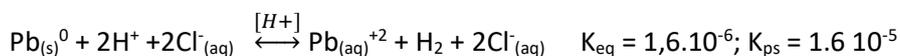
$$\Delta\% \text{masa} = m_p/m = 0,248\text{g}/0,541\text{g} \cdot 100 = 45,86\%$$

IV.3.1.2 Incidencia del medioambiente sobre la corrosión del proyectil

En la realidad, no sucede solamente lo estudiado en el ítem IV.3. La realidad nos muestra que, una vez iniciado el ataque al plomo por alguno de los agentes corrosivos del MA, el metal reacciona formando óxidos insolubles y muy resistentes que detienen la corrosión impidiendo que los agentes agresivos puedan traspasar esa barrera de protección.

A los resultados de la simulación sobre lo que hubiera sucedido en una atmósfera como la planteada tipo “laboratorio”, le agregaremos las condiciones reales del medioambiente donde cayó el proyectil.

La masa de plomo en contacto con el suelo, es la que se habría transformado, por una cuestión de estequiometría, en cloruro de plomo según la siguiente semiecuación:

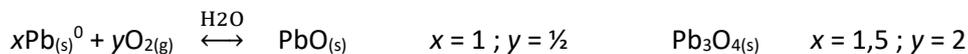


En consecuencia, el metal plomo atacado por el ZnCl_2 , sal que elegimos para la simulación, se habrá transformado en Cl_2Pb el que, con la pequeña solubilidad que posee, muy poca cantidad habrá pasado al medioambiente, quedando el remanente sin disolverse y “pegado” a la superficie del proyectil.

El CO_2 del aire, reacciona parcialmente con la humedad ambiente y con el agua del suelo para formar H_2CO_3 , el que inmediatamente, disuelto en el agua del suelo, reacciona con el catión Pb^{+2} , producto del ataque del Cl^- sobre el plomo para formar PbCO_3 . Este carbonato de plomo constituye una capa altamente insoluble y firmemente adherida a la superficie del metal que interrumpe la continuidad de la acción de otros agentes oxidante, el que, para nuestro caso simulado, fue el Cl_2Zn .



De manera similar, el plomo que queda expuesto al aire húmedo de la atmósfera, reaccionará según la siguiente reacción:



Ambos óxidos formados son insolubles en agua, excepto una variedad alotrópica, el litargirio, que suele formarse y su K_{ps} es de 0,0064 partes/100 partes de agua.

El Pb^{+2} producto del ataque del Cl^- presente en los suelos ácidos o levemente ácidos, es capturado por otro anión sumamente activo de estos suelos, el anión $\text{SO}_4^{=}$. Éste entrará en competencia con el Cl^- y formará PbSO_4 , compuesto altamente insoluble y formará una película muy fuerte sobre la superficie del metal, pasivándolo e interrumpiendo el ataque de cualquier otro anión. El espesor de esta película, fuertemente adherida a la superficie del metal e impermeable al pasaje de iones Cl^- con una resistencia muy alta, logra conformar un espesor del orden de los 10nm, que, como ya ha sido dicho más arriba, corresponde a una multicapa, de al menos, unas 50 capas de sales insolubles, fuertemente entrelazados que impiden el acceso de los agentes corrosivos al metal.

IV. 3.1.3 Conclusiones parciales de la simulación

El proyectil caído en el suelo y parcialmente “enterrado”, es atacado en primera instancia por los agentes químicos presentes en suelo, pero el ataque es interrumpido por la oxidación y pasivación que ejerce la formación de carbonatos (PbCO_3) y de sulfatos (PbSO_4), ambos de plomo, justificados teóricamente en II.2.1 y II.2.2 de este mismo trabajo.

La verificación de lo afirmado es comprobable cuando se encuentran proyectiles, luego de muchos años de permanencia en el suelo y su estado de conservación es muy bueno. A título de ejemplo, se puede mencionar los proyectiles disparados durante la Segunda Guerra Mundial en Europa hace más de 75 años y hoy se encuentran en muy buen estado de conservación.

Contribuye en esa dirección el análisis de los proyectiles que se recuperan de los mamelones de los polígonos, los que luego de mucho tiempo, no han sufrido ningún deterioro mayor a un cambio de coloración de su superficie debido a la formación de carbonatos y/o sulfatos de plomo.

IV.3.1.4 Análisis de la evolución real de un proyectil sobre un suelo agresivo

Planteamos la simulación de un proyectil esférico, en su verdadera situación frente al medioambiente.

De acuerdo a lo observado, el proyectil sufrirá ataque tanto desde los agentes del suelo como de la acción del aire húmedo, cargado de CO_2 y otros vapores provenientes del suelo. Así es posible tratar al proyectil como una esfera atacada homogéneamente desde ambos medios, el suelo y el aire.

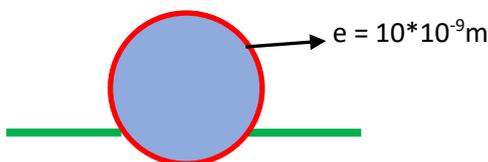


Figura IV.6

Supondremos, en primera instancia, que se forma la capa de sales que protegen al metal de una corrosión posterior, y su espesor, tal como se ha extractado de la bibliografía consultada, es del orden de 10 nm. Aplicando la ecuación [5], el volumen del casquete donde se ha producido la oxidocorrosión es:

$$V = 6,36 \cdot 10^{-7} \text{mm}^3$$

Y la masa de plomo atacado es:

$$m_{\text{Pb}} = 7,21 \cdot 10^{-9} \text{g}$$

Supondremos que la mitad de esa cantidad de plomo, independientemente de la reacción química que sucede sobre la superficie del proyectil, pasa al medioambiente

$$m_{\text{Pbdis}} = 3,61 \cdot 10^{-9} \text{g}$$

La cantidad de sales formadas a partir de esa masa de plomo, es mucho mayor a la que se habría de haber formado si se hubiera tenido en cuenta las reacciones de Pb a SO_4Pb y de Pb a CO_3Pb atendiendo a sus constantes de equilibrio (K_{eq}) y sus producto de solubilidades respectivos (K_{ps}),

consideraciones que disminuirán significativamente la cantidad de plomo que se incorpora como plomo soluble al medio.

La K_{ps} del SO_4Pb es $4,69 \cdot 10^{-17}$ y la K_{ps} del CO_3Pb es $5,41 \cdot 10^{-24}$, valores muy bajos que disminuyen sensiblemente el plomo disuelto en las reacciones reales, ya que hemos decretado que el K_{ps} que se ha adoptado para considerar las sales que se ha disuelto es equivalente a un $K_{ps} = 0,5$.

Teniendo en cuenta los guarismos establecidos por el Decreto 831/93 reglamentario de la Ley Nacional 24051, corresponde contrastar ese valor de plomo “disuelto” en el suelo contra lo establecido por la ley.

Para ello, es necesario estimar una densidad de suelo, puesto que la legislación mide la cantidad de plomo en $\mu g_{Pb}/g_{de\ suelo\ seco}$.

Las mediciones en suelos que soportan actividad cinegética observan un valor aproximado de

$$\delta_s = 1,65g/cm^3$$

Para poder estimar un volumen razonable donde se distribuya y se disuelva el plomo corroído, podemos suponer que TODO el plomo, medido como Pb^0 se distribuye en el suelo dentro de un volumen cilíndrico, equivalente a la sombra proyectada del diámetro del proyectil sobre el suelo y con una profundidad equivalente a la penetración del proyectil dentro del suelo.

Entonces:

$$\Phi = 4,5\text{ mm}$$

$$h = \frac{1}{2} R = 1,125\text{mm}$$

De esta manera, el volumen de suelo afectado por el plomo será:

$$V_s = \pi R^2 \cdot h = 17,892\text{mm}^3$$

Y su masa será:

$$m_s = \delta_s \cdot V_s = 1,65\text{gcm}^{-1} \cdot 17,892\text{mm}^3 \cdot \text{cm} \cdot (1000\text{mm}^3)^{-1} = 0,0295224\text{g}$$

Por lo tanto, la concentración de plomo en el suelo resulta:

$$[Pb] = \text{masa de Pb } (\mu g\text{ g}) / \text{masa de suelo seco (g)}$$

$$[Pb] = 3,61 \cdot 10^{-3} \mu g_{Pb} / 0,0295224\text{ g}_{suelo\ seco} = 1,22 \cdot 10^{-1} \mu g/g$$

Valor inferior a los legislados. (ver III.2.3 Suelos)

IV.3.2 Monoproyectiles de caza

Existen dos tipos de monoproyectiles utilizados para la caza deportiva. Los de núcleo de plomo desnudo, en general calibre .22, y los monoproyectiles con núcleo de plomo encerrados en una camisa metálica de latón o bronce.

IV.3.2.1 Projectiles con núcleo de plomo desnudo

Para los proyectiles calibre .22 corresponde un análisis similar al realizado para un proyectil esférico.

A los fines de facilitar el cálculo, supondremos que las dimensiones rectificadas de un proyectil como el del gráfico, responden al siguiente esquema:



Las dimensiones adoptadas para el cilindro mayor (verde) son $\Phi = 5.5 \text{ mm}$ y $l = 8 \text{ mm}$; mientras que para el paraboloide de revolución (amarillo) $\phi = 5 \text{ mm}$ y $l = 4.1 \text{ mm}$.

Se asume que, como en el caso del proyectil esférico, el proyectil .22 también sufre un ataque similar sobre toda su superficie y forma una película protectora, tal como ya ha sido desarrollado del orden de los 10nm.

La superficie total expuesta, asumiendo la forma simplificada arroja una superficie de 209,83 mm².

El volumen aproximado de plomo corroído resulta $2.098 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$, correspondiéndole una masa de $2,3796 \cdot 10^{-6} \text{ g}$.

De manera análoga, asimilamos que la mitad de ese plomo, $1,18942 \cdot 10^{-6} \text{ g}$, ingresa al medio ambiente y se distribuye sobre un volumen de suelo equivalente a la sombra del proyectil sobre el suelo y con una profundidad de 6 mm, lo que arroja un volumen de suelo de 392,04 mm³.

Para ese volumen de suelo, corresponde, en función de la densidad adoptada más arriba, una masa de 0,646866g.

De esta manera, estamos habilitados para calcular la concentración de plomo en suelo.

$$[\text{Pb}] = \text{masa de plomo en el suelo } (\mu\text{g}) / \text{masa de suelo donde se difunde (g)}$$

$$[\text{Pb}] = 1,189421353 \mu\text{g} / 0,646866\text{g} = 1,84 \mu\text{g/g}$$

valor que también se encuentra por debajo de los requerimientos que marca la ley.

IV.3.2.2 Projectiles con núcleo de plomo encamisados

Para los monoprojectiles encamisados, también corresponde un análisis similar al del proyectil esférico con la salvedad que el plomo no está desnudo ni expuesto de manera directa al medioambiente. El comportamiento físico, químico y electroquímico del plomo del monoprojectil es similar al de los proyectiles esféricos.

Los proyectiles utilizados para la caza de animales con valor cinegético medianos y mayores están conformados, en general con un núcleo de plomo y una “camisa” metálica de latón o bronce que favorece que el proyectil tome las estrías del ánima del cañón sin deformaciones al momento de iniciar el recorrido en el interior del cañón debido a la alta velocidad que le imprime la deflagración del propelente.

El metal de la “camisa” es un material químicamente estable y se utilizan diversas aleaciones. Por esta razón obviaremos su estudio y nos centraremos en el plomo del proyectil.

Los proyectiles que se fabrican por “colado” observan sobre la parte posterior del proyectil, un círculo de plomo. El área de ese sector de plomo es del orden de los 19/20mm². También suelen tener expuesta una superficie plumbosa en la parte delantera del proyectil, como el caso de los proyectiles deformables. En general, el área plumbosa oscila entre los 12 a 20mm². La sumatoria de ambas áreas oscila entre los 31 a 40 mm² dependiendo del calibre y tipo de proyectil.

La cantidad de plomo que puede aportar un proyectil, encamisado colado y con punta deformable, al MA, atendiendo a las áreas expuestas (20% del área de un proyectil calibre .22), es sensiblemente inferior a lo que puede aportar un proyectil calibre .22 de plomo desnudo.

Los proyectiles que se manufacturan por extrudado y trafilado, no presentan esta exposición de plomo en su parte posterior pero sí pueden tener superficie plumbosa en la parte delantera, al igual que los proyectiles fabricados por colado. Poseen una camisa confeccionada en latón o bronce sumamente estable. La superficie plumbosa de la punta deformable es del orden de 12 a 20 mm², tal como ha sido informado en el párrafo anterior. En este caso, la superficie expuesta a la agresión del MA de alrededor del 10% del área de un proyectil calibre .22 de plomo desnudo, razón por la cual, la cantidad de plomo que puede afectar al MA es mucho más pequeña que la del proyectil calibre .22 y también más pequeña que la de un proyectil encamisado, colado y con punta deformable.

En otro orden de cosas, si se analiza la modalidad de la caza con cartuchos monoproyectil, ésta se practica efectuando muy pocos disparos. Ningún cazador que se precie de tal, utiliza más de dos cartuchos para abatir un animal.

Por lo tanto, una partida de caza nunca implica más de dos disparos por cazador y por pieza abatida, razón por la cual, la cantidad de plomo que puede ingresar al medioambiente por esta causa, es muy inferior a la aportada por una cacería de aves con valor cinegético.

IV.3.3 Proyectiles para tiro deportivo

Los proyectiles utilizados para el tiro deportivo merecen un tratamiento especial y diferencial debido a que, tanto la modalidad de práctica como el ámbito donde se lo practica, son totalmente diferentes a las modalidades utilizadas en las cacerías de aves cinegéticas como la de los animales que son abatidos por el disparo de un solo proyectil.

IV.3.3.1 Proyectiles para tiro con aire a 10 m

Todas las disciplinas de tiro que se practican a 10 metros de distancia, se realizan con proyectiles de plomo desnudo sobre blancos de papel o cartulina o sobre blancos electrónicos. Estos dispositivos están provistos en todas sus líneas de tiro con equipos “caza proyectiles” los que consisten en un receptor del proyectil que lo frena, lo deforma y lo envía, por la propia inercia remanente con la que golpean sobre él, a un depósito donde quedan confinados. De manera programada, el sector de mantenimiento del polígono procede a recuperar los proyectiles de los depósitos y los destinan para reciclaje y lograr una pequeña renta económica que ingresa a las arcas de la Institución.

IV.3.3.2 proyectiles para tiro a 25 m y 50 m

El calibre utilizado en estas disciplinas es .22, ya descripto más arriba. Los proyectiles, luego de haber impactado en el blanco, de papel, cartón o electrónico, son detenidos por el mamelón construido con suelo del polígono. Generalmente, el “hueco” que provocan los proyectiles son de pequeño diámetro, no mayor a 20 cm de diámetro para los disparos a 50 m y no más de 30 cm para los disparos a 25m.

Periódicamente, el sector de mantenimiento de la institución procede a recoger la mayor cantidad de proyectiles de cada uno de los “huecos”, los rellenan nuevamente con material del suelo y proceden a enviar a recuperación y reciclaje el plomo obtenido generando una renta económica para la institución. El período de tiempo en el que los proyectiles quedan en contacto con el MA, totalmente confinado, en general es muy corto y, por lo tanto, su interacción con el MA es muy baja.

IV.3.3.3 proyectiles para tiro a 100m, 150m, 200m y 300m

Los proyectiles utilizados en este tipo de práctica de tiro, son encamisados con núcleo de plomo. En general, no presentan exposición de superficie plumbosa en la parte delantera del proyectil y la parte trasera puede estar conformada según la descripción realizada en el punto IV.3.2.2 proyectiles con núcleo de plomo encamisado.

De manera similar a lo que ocurre en los polígonos de 25m y 50m, la trayectoria de los proyectiles disparados finaliza sobre un mamelón de material de suelo. Allí se acumulan y periódicamente, son recuperados por personal de mantenimiento para proceder a su reciclado y generar un ingreso económico a la institución.

Valen las mismas consideraciones realizadas para los monoprojectiles de caza.

IV.3.3.4 proyectiles para tiro de largo alcance

Este tiro se practica sobre blancos situados a más de 600m de distancia del tirador. Se utilizan calibres similares a los utilizados en el tiro a 300m, pero para distancias mayores se utilizan calibres superiores.

El tratamiento que les cabe a estos proyectiles es el mismo que para los proyectiles de caza. Para este caso, la dispersión de todos los proyectiles disparados es menor que la que se observa para la caza, puesto que su caída al suelo se produce sobre la proyección de la trayectoria del disparo.

Estos proyectiles no se recuperan, pero la contaminación que pueden producir en el medioambiente es similar a lo estudiado para los monoprojectiles de caza.

Capítulo V

Conclusiones

V. Conclusiones

Se compendian en este capítulo las conclusiones a las que se ha arribado luego de los análisis y estudios realizados sobre distintos tipos de proyectiles y diferentes tipos de práctica de tiro.

V.1 Proyectiles de plomo esféricos

Los proyectiles esféricos de Pb utilizados para la caza de aves cinegéticas que caen al suelo, incorporan plomo al medio ambiente en una cantidad prácticamente insignificante y muy por debajo de lo permitido por la legislación argentina.

V.2 Proyectiles de caza

Los monoprojectiles utilizados para la caza de animales menores, medianos y mayores que están fabricados con núcleo de plomo, desnudo o encamisado, permanecen prácticamente inertes a lo largo del tiempo puesto que los pasiva el medioambiente.

V.3 Proyectiles para tiro deportivo

V.3.1 Tiro a 10m

Los monoprojectiles utilizados para el tiro con aire comprimido no producen ningún impacto ambiental puesto que no llegan a tomar contacto con él.

V.3.2 Tiro a 25m, 50m, 150m, 200m y 300m

Los monoprojectiles utilizados para el tiro a 25m, 50m, 100m, 150m, 200m y 300m no provocan contaminación del medioambiente puesto que quedan confinados al espacio de impacto sobre las zonas previstas para ello, están en contacto con el suelo durante un breve tiempo y periódicamente son recuperados desde su alojamiento para proceder a su reciclado.

V.3.3 Tiro a larga distancia (long range)

Los monoprojectiles utilizados para el tiro de largo alcance son analizados de manera similar al que han sido estudiado los monoprojectiles de caza, con la salvedad de que están más concentrados geográficamente.

V.4 Conclusión Final

Si bien este breve estudio podrá ser ampliado y profundizado en varios aspectos, -suelos, tipos de aleaciones de plomo y sus diversos encamisados, agentes químicos agresivos, diferentes medioambientes locales-, permite afirmar "a priori" que el plomo utilizado en las actividades de cacería de aves cinegéticas, de animales menores, medianos y mayores y en la práctica de tiro deportivo en cualquiera de sus modalidades, no afecta al medioambiente más allá de su presencia como un sólido, prácticamente inerte, con muy pocas consecuencias para los suelos y sin mayores consecuencia para las especies cinegéticas estudiadas y sin consecuencias para la calidad de vida de las personas que interrelacionan en ese medioambiente.

ANEXO

TABLE II - 3 Physical Properties of the Elements and Inorganic Compounds (Continued)

| Name | Formula | Formula weight | Color, crystal form, refractive index | Specific Gravity | Melting Point °C | Boiling point, °C | Solubility in 100 parts | | |
|---|--|----------------|---------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------|-------------------------|------------------------|---|
| | | | | | | | Cold water | Hot water | Other reagents |
| Lead | Pb | 207,21 | silv. met., cb. | 11,337 20 ^g /20 | 327,50 | 1620 | i. | i. | s. HNO ₃ ; i. c. HCl, H ₂ SO ₄ |
| Acetate | Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ | 325,30 | wh. cr. | 3,251 ^{20°C/4°C} | 280,00 | | 19,7 ^{0°C} | 221 ^{50°C} | s.gly.; v.sl.s.al. |
| Bromide | PbBr ₂ | 367,05 | col., rhb. | 6,66 | 373,00 | 918 | 0,4554 ^{0°} | 4,75 ^{100°} | s. a., KBr.; sl. s. NH ₃ ; i. al. |
| carbonate (cerussite) | PbCO ₃ | 267,22 | wh., rhb., 2,0763 | 6,60 | d. 315 | | 0,00011 ^{20°} | d. | s. a., alk.; i. NH ₃ , al. |
| carbonate, basic (hydrocerussite; white lead) | 2PbCO ₃ .Pb(OH) ₂ [†] | 775,67 | wh., hex. | 6,14 | d. 400 | | i. | i. | s. ac.; sl. s. aq. CO ₂ |
| chloride (cotunnite) | PbCl ₂ | 278,12 | wh., rhb., 2,2172 | 5,80 | 501,00 | 954 ^{760mm} | 0,673 ^{0°} | 3,34 ^{100°} | sl. s. dil. HCl, NH ₃ , i. al. |
| chromate (crocoite) | PbCrO ₄ | 323,22 | yel., mn., 2,42 | 6,12 | 844,00 | d. | 0,000007 ^{20°} | i. | s. a., alk.; i. NH ₃ , ac. |
| chromate, basic | PbCrO ₄ .PbO | 546,43 | or.-yel. nd. | | | | l. | l. | s. a., alk. |
| Formate | Pb(HCO ₂) ₂ | 297,25 | wh., rhb. | 4,56 | d. 190 -H ₂ O, | | 1,6 ^{16°C} | 18 ^{100°C} d. | i. al. |
| Hydroxide | 3PbO.H ₂ O | 687,65 | cb. | 7,59 | 130 | | 0,014 | | s. a., alk. |
| Nitrate | Pb(NO ₃) ₂ | 331,23 | col., cb. or mn., 1,7815 | 4,53 | d. 470 d. red | | 38,8 ^{0°} | 138,8 ^{100°} | 8,8 ^{22°} al. |
| oxide, sub- | Pb ₂ O | 430,42 | bk., amor. | 8,34 | heat | | i. | i. | s. a., alk |
| oxide, mono- (litharge) | PbO | 223,21 | yel., tet. | 9,53 | 888,00 | | 0,0068 ^{18°} | | s. alk., PbAc, NH ₄ Cl, CaCl ₂ |
| oxide, mono (massicotite) | PbO | 223,21 | yel., rhb., 2,61 | 8,00 | | | | | |
| oxide, mono- | PbO | 223,21 | amor. | 9,2 to 9,5 | | | i. | i. | s. alk., PbAc, NH ₄ Cl, Cl ₂ Ca |
| oxide, red (minium) | Pb ₃ O ₄ | 685,63 | red, amor. | 9,10 | d. 500 | | i. | i. | s. ac., h. HCl |
| oxide, sesqui- | Pb ₂ O ₃ | 462,42 | red-yel., amor. | | d. 360 | | i. | i. | s. a., alk. |
| oxide, di- (plattnerite) | PbO ₂ | 239,21 | brn., tet., 2,229 | 9,38 | d. 290 | | i. | i. | s. ac., h. alk.; i. al. |
| Silicate | PbSiO ₃ | 283,27 | col., mn., 1,961 | 6,49 | 766,00 | | i. | | s. a. |
| sulfate (anglesite) | PbSO ₄ | 303,27 | wh., mn. or rhb 1,88 | 6,20 | 1170,00 | | 0,0028 ^{0°} | 0.0056 ^{40°} | s. conc. a., NH ₄ salts; i. al. |
| sulfate, acid | Pb(HSO ₄) ₂ .H ₂ O | 419,36 | cr. | | d. | | 0,0001 ^{18°} | | sl. s. H ₂ SO ₄ |
| sulfate, basic (lanarkite) | PbSO ₄ .PbO | 526,48 | col., mn. | 6,92 | 977,00 | | 0,0044 ^{18°} | | sl. s. H ₂ SO ₄ |
| sulfide (galena) | PbS | 239,27 | lead gray, cb., 3,912 | 7,50 | 1120,00 | | 0,00009 ^{18°} | i. | s. a.; i. alk |
| Isocyanate | Pb(CNS) ₂ | 323,37 | col., mn. | 3,82 | d. 190 | | 0,05 ^{20°} | s. | s. KCNS, HNO ₃ |

(†): Usual commercial forms 3 to 30 per cent

Chemical Engineers' Handbook. Fifth Edition. Robert H. Perry & Cecil H. Chilton. McGraw-Hill Chemical Engineering Series. 1973.



This work is licensed under the Creative Commons Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional License.

To view a copy of this license visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>.

Table II - 3 References

| | | | | |
|---|---|-----------------------------------|---|--|
| a., acid | bz., benzene | eff., effloresces or efflorescent | nd., needles | tart. a., tartaric acid |
| A., specific gravity with reference to air = 1 abs. | c., cold | et., ethyl ether | NH ₃ , liquid ammonia | tet., tetragonal |
| abs., absolute | cb., cubic | expl., explodes | NH ₄ OH, ammonium hydroxide solution | tr., transition |
| ac., acetic acid | cc, cubic centimeter | gel., gelatinous | oct., octahedral | tri., triclinic |
| act., acetone | chl., chloroform | gly., glycerol (glycerin) | or., orange | trig., trigonal |
| al., 95 percent ethyl alcohol | col., colorless or white | gn., green | pd., powder | v., very |
| alk, alkali (i.e., aq. NaOH or KOH) | conc., concentrated | h., hot | pl., plates | vac., in vacuo |
| am., amyl (C ₅ H ₁₁) | cr., crystals or crystalline | hex., hexagonal | pr., prisms or prismatic | vl., violet |
| amor., amorphous | d., decomposes | hyg., hygroscopic | pyr., pyridine | volt., volatile or volatilizes |
| anh., anhydrous | D., specific gravity with reference to hydrogen = 1 | i., insoluble | rhb., rhombic (orthorhombic) | wh., white |
| aq., aqueous or water | d. 50, decomposes at 50°C | ign., ignites | s., soluble | yel., yellow |
| aq. reg., aqua regia | 50 d., melts at 50°C with decomposition | lq., liquid | satd., saturated | ∞, soluble in all proportions |
| atm., atmosphere or 760 mm. of mercury pressure | delq., deliquescent | lt., light | sl., slightly | <, less than |
| bk., black | dil., dilute | m. al., methyl alcohol | soln., solution | >, greater than |
| brn., Brown | dk., dark | mn., monoclinic | subl., sublimes | 42° about or near 42 |
| | | | sulf., sulfides | -3H ₂ O, loses 3 moles of water per formula weight at 100°C |



Tabla II - 4 Corrosion Data on Construction Materials

| Agente químico atacante | Corrosión in" año⁻¹ | Concentración porcentual | Temperatura °C |
|--------------------------------|---|-------------------------------------|---------------------------|
| Ácido Bórico | < 0,02 | 10% | 20 - 30 |
| Ácido Crómico | < 0,02 | 0% - 50% | 20 - 30 |
| Ácido Cítrico | > 0,05 | 25% -50% | 10 |
| Ácido Fórmico | > 0,05 | 25% - 50% - 75% | 10 |
| Ácido Clorhídrico | > 0,05 | 0% - 50% | 10 |
| Ácido Fluorhídrico | < 0,02 | 0% - 65% | 10 - 93 |
| Ácido Fluorhídrico | >0,05 | 75% | 10 - 93 |
| Ácido Nítrico | > 0,05 | 0% - 100% | 15 |
| Ácido Oxálico | > 0,05 | 5% | 15 |
| Ácido Fosfórico | < 0,02 | 0% - 100% | 15 - 95 |
| Ácido Sulfúrico | < 0,002 | 0% - 100% | 15 - 95 |
| Ácido Sulfuroso | < 0,02 | 50% | 25 |
| Cloruro de Amonio | < 0,02 | 10% | 35 |
| Cloruro de Calcio | > 0,05 | 10% y 100% | 35 |
| Hipoclorito de Calcio | > 0,05 | 100% | 35 |
| Disulfuro de Carbono | < 0,02 | 100% | 35 |
| Tetracloruro de Carbono | < 0,02 | 100% | 35 |
| Sulfato de Cobre | <0,02 | 10% | 20 |
| Cloruro de Magnesio | > 0,05 | 10% - 25%; 100% | 10 |
| Sulfato de Magnesio | < 0,02 | 15% | 15 |
| Nitrato de Níquel | < 0,02 | 100% | 60 |
| Sulfato de Níquel | < 0,02 | 5% - 25%; 100% | 15 - 60 |
| Cloruro de Sodio | < 0,02 | 0% - 30% | 15 - 100 |
| Carbonato de Sodio | < 0,02 | 5% | 10 |
| Nitrato de Sodio | > 0,05 | 10% | 25 |
| Cloruro de Zinc | < 0,02 | 25% - 75% | 20 - 95 |
| Sulfato de Zinc | < 0,02 | 5% - 50% | 20 - 95 |

Chemical Engineers' Handbook. Fifth Edition.

Robert H. Perry & Cecil H. Chilton.

McGraw-Hill Chemical Engineering Series. 1973



Tabla II- 5 Producto de solubilidad a 25°C

| Compuesto | K_{ps} |
|---|-----------------------|
| Br ₂ Pb | 4,6.10 ⁻⁶ |
| PbCO ₃ | 1,5.10 ⁻¹⁵ |
| PbCl ₂ | 1,6.10 ⁻⁵ |
| PbCrO ₄ | 2.10 ⁻¹⁶ |
| PbF ₂ | 4.10 ⁻⁸ |
| (HO) ₂ Pb | 4,2.10 ⁻¹⁵ |
| PbI ₂ | 8,3.10 ⁻⁹ |
| Pb(C ₂ O ₄) | 8,3.10 ⁻¹² |
| Pb ₃ (PO ₄) ₂ | 1.10 ⁻⁵⁴ |
| PbSO ₄ | 1,3.10 ⁻⁸ |
| PbS | 7.10 ⁻²⁹ |

Química.

Charles E. Mortimer. Muhlenberg
College.

Grupo Editorial Iberoamericana. 1983



Incidencia y repercusión sobre las aves cinegéticas no acuáticas por aporte de perdigones de plomo al medio terrestre¹⁶

La inclusión de algunos datos relevantes de este Informe dentro del documento desarrollado, obedece a la necesidad de agregar más y mejor información para tratar de comprender la incidencia que pueda tener sobre las aves cinegéticas, el plomo de perdigones esparcidos durante las jornadas de caza.

El trabajo encargado por la Federación Sectorial Española de Armas y Municiones (FSA) a la Universidad Politécnica de Valencia (UPV) en asociación con la Universidad de Murcia (UMU) y varios profesionales, solicitaba la elaboración de un documento técnico-científico, en el que, tras la correspondiente programación y desarrollo de los trabajos, se evaluara la posible incidencia y repercusión sobre las aves cinegéticas la presencia de perdigones de plomo en el medio terrestre como consecuencia de la práctica de la actividad cinegética.

Se presenta un breve resumen del trabajo encomendado y se transcriben el Resumen y las Conclusiones que realizan los autores del trabajo.

A.1 Características del trabajo encomendado

Entre las especificaciones solicitadas para el informe, se destacan:

- No acometer la evaluación sobre aves acuáticas cinegéticas ni sobre aves rapaces.
- Acometer el estudio sobre aves granívoras (que precisen de gastrolitos en su alimentación) tanto sedentarias como migratorias.
- El estudio deberá procurar el análisis de muestras de campo procedentes de diferentes territorios y/o condiciones, en cuanto a intensidad de caza o de hábitats.

Se determinaron líneas de base de contaminación ambiental.

A partir del Atlas Geoquímico de España (Instituto Geológico y Minero de España dependiente del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades del Gobierno de España), se incluyó como variable la proximidad de la zona de muestreo a espacios fuertemente antropizados, donde la contaminación ambiental acumulada pudiera afectar los valores químicos o biológicos de las poblaciones de seres vivos existentes en dichas zonas.

El protocolo de trabajo establecido fue desarrollado para garantizar la homogeneidad del tratamiento de las muestras y de la información obtenida.

¹⁶ Informe elaborado por Antonio de José Prada Ingeniero de Montes por la Universidad Politécnica de Madrid. Diego Romero García Doctor en veterinaria. Profesor titular del área de Toxicología del Departamento de Ciencias Socio sanitarias de la universidad de Murcia Juan Manuel Theureau de la Peña Ingeniero de Montes por la Universidad Politécnica de Madrid. Juan Bautista Torregrosa Soler Doctor Ingeniero Agrónomo. Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Rural y Agroalimentaria. Universidad Politécnica de Valencia (UPV) Andrés Ferrer Gisbert Doctor Ingeniero Agrónomo Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Rural y Agroalimentaria. Universidad Politécnica de Valencia (UPV). (2019)

- Captura y conservación criogénica de los individuos a estudiar.
- Descongelación en nevera de las piezas a procesar.
- Etiquetado previo de bolsas para las muestras.
- Pesado de las piezas.
- Examen visual general de la pieza con observaciones relevantes.
- Examen del estado de muda de las rémiges primarias.
- Examen de desgaste de plumas.
- Edad del ejemplar.
- Muestreo del ala.
- Muestreo de la cabeza y el encéfalo.
- Muestreo del buche.
- Muestreo del hígado.
- Muestreo de molleja, riñón e intestinos.
- Sexo.

A.2 Mediciones

Se analizaron los buches, por especie y por región donde fue capturada cada pieza, la presencia o ausencia de contenido alimenticio y la presencia o ausencia de perdigones y su cantidad, desdoblado si el perdigón hubo sido ingerido o fue producto del ingreso debido al disparo que abatió la pieza.

La Tabla A-1 muestra un resumen de lo encontrado.

| Especie | N | Con perdigón | Procedencia del perdigón | |
|----------------------------|-----|--------------|--------------------------|------------|
| | | | Disparo | No disparo |
| <i>Alectoris rufa</i> | 219 | 11 | 9 | 4 (1,8%) |
| <i>Alectoris barbara</i> | 13 | 0 | 0 | 0 |
| <i>Coturnix coturnix</i> | 31 | 4 | 4 | 0 |
| <i>Columba palumbus</i> | 107 | 2 | 0 | 2 (1,9%) |
| <i>Columba livia</i> | 99 | 2 | 2 | 0 |
| <i>Columba oenas</i> | 30 | 1 | 1 | 0 |
| <i>Streptopelia turtur</i> | 31 | 0 | 0 | 0 |
| TOTAL | 530 | 20 | 14 | 6 (1,1%) |
| TOTAL (SIN GRANJA) | 504 | 20 | 14 | 6 (1,2%) |

Tabla A-1. Resultados del contenido de los buches para las especies muestreadas

Se analizó también la presencia de Pb en las piezas estudiadas. La Tabla A-2 muestra los resultados encontrados.

| Código | Especie | Procedencia | Nº de muestras analizadas | Nº de muestras en las que se detectó Pb | % de muestras con concentración de Pb por encima del LD |
|------------|-----------------|-------------|---------------------------|---|---|
| PT-ZA | Paloma torcaz | Zamora | 30 | 30 | 100,0 |
| PT-A | Paloma torcaz | Alicante | 30 | 27 | 90,0 |
| PT-M | Paloma torcaz | Madrid | 30 | 30 | 100,0 |
| PA1-CR | Perdiz roja | Ciudad Real | 32 | 31 | 96,9 |
| PZ-GRANJA | Perdiz roja | Navarra | 26 | 26* | 100,0 |
| PS-ZA | Perdiz roja | Zamora | 30 | 28 | 93,3 |
| CS-ZA | Codorniz | Zamora | 31 | 31 | 100,0 |
| PB-A | Paloma bravía | Alicante | 30 | 24 | 80,0 |
| PZ-ZA | Paloma zurita | Zamora | 30 | 28 | 93,3 |
| PB-M | Paloma bravía | Madrid | 10 | 10 | 100,0 |
| PS-AER | Perdiz roja | Valencia | 30 | 28 | 93,3 |
| PM-GOM | Perdiz moruna | La Gomera | 13 | 13 | 100,0 |
| PB-GOM | Paloma bravía | La Gomera | 1 | 1 | 100,0 |
| PA3-CR | Perdiz roja | Ciudad Real | 24 | 24 | 100,0 |
| PA4-CR | Perdiz roja | Ciudad Real | 17 | 17 | 100,0 |
| TE-A | Tórtola europea | Alicante | 31 | 30 | 96,8 |
| PT-ZA-MIGR | Paloma torcaz | Zamora | 12 | 9 | 75,0 |
| PT-AV-MIGR | Paloma torcaz | Ávila | 1 | 0 | 0,0 |
| PB-ZA | Paloma bravía | Zamora | 28 | 24 | 85,7 |
| PT-CS | Paloma torcaz | Castellón | 4 | 3 | 75,0 |
| PB-PV | Paloma bravía | Valencia | 30 | 29 | 96,7 |
| PS-A | Perdiz roja | Alicante | 36 | 36 | 100,0 |
| PA2-CR | Perdiz roja | Ciudad Real | 24 | 21 | 87,5 |
| Total | - | - | 530 | 500 | 94,3 |

Tabla A-2. Número de muestras analizadas, número de muestras en las que se detectó Pb y porcentaje de muestras con concentración de Pb por encima del límite de detección (LD)

Se midió también la presencia de Pb en el hígado de las piezas. Los resultados por grupo de caza, se muestran en la Tabla A-3.

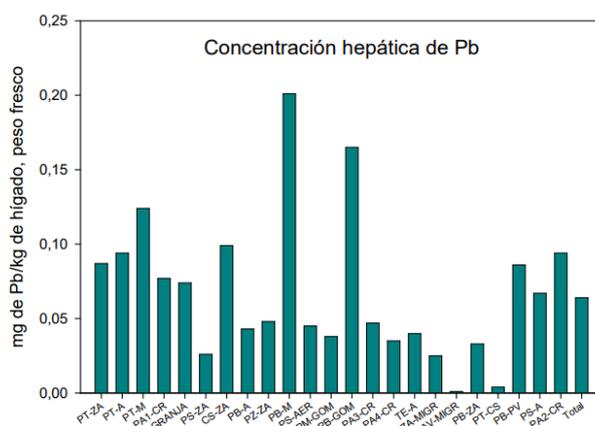


Tabla A-3. Concentraciones hepáticas (medianas) de Pb por grupo de caza

De manera análoga, se midió Pb en riñones y se asociaron los valores en función del grupo de piezas y del grupo de caza por zona. Los resultados, combinándolos con el color interior del estómago, con los

elementos encontrados dentro de los buches y en las asas de los intestinos, no logró afinar la certeza de las conclusiones. Por lo tanto, los autores asumen, tratando de integrar todos los parámetros observados y medidos, que un 3,8% del total de las piezas estudiadas muestran presencia de Pb dentro de las vísceras debido a una ingestión de perdigones.

A.3 Resumen

Del análisis de los datos, se observa que el valor medio (mediana) de todos los grupos fue muy reducido, siendo la mediana para los 530 ejemplares analizados de 0.064 mg/kg (mismo valor si se excluyen los 26 ejemplares de granja).

La mediana de la concentración hepática de Pb superó los 0.1 mg/kg tan solo en las poblaciones de paloma torcaz de Madrid (0.124 ppm) y en la paloma bravía de Madrid (0.201 ppm). No se considera la paloma bravía de La Gomera (0.161 ppm) por ser solo un ejemplar.

En base al rango encontrado en la bibliografía (0.65-2.0 mg/kg), el 95.5-96.8% de la población estudiada presentaba una concentración de Pb hepático de base o inferior a la considerada como de exposición ambiental. Al eliminar los ejemplares obtenidos de granja (n=26), dicho porcentaje es de 95.2-96.6%, por lo que se podría considerar a priori que esas aves no habían consumido perdigones de Pb del medio. Cabe decir que los porcentajes indicados, en realidad harían mención al rango 0.65-1.5 mg/kg, pues no encontramos ejemplares con concentración hepática de Pb comprendida entre 1.5 y 2.0 mg/kg. El 87.9% de los ejemplares tenían una concentración de Pb hepático inferior a 0.2 mg/kg.

De los ejemplares considerados como sospechosos de ingesta de perdigones del medio, bien por encontrar perdigones en aparato digestivo sin encontrar evidencias aparentes de orificios (28 ejemplares), bien por detectar concentraciones de plomo hepático por encima de 0.65 mg/kg (24 ejemplares), se podría considerar como probable ingesta de perdigones del medio con repercusión tisular evidente en 15-19 ejemplares (3.0-3.8% excluyendo las perdices de granja). De los 24 ejemplares con concentración por encima de 0.65 mg/kg, 8 de ellos tenían claras marcas de voladero, por lo que se trataría de ejemplares liberados en los cotos durante la temporada de caza y 9 fueron cazados en Ciudad Real.

En el caso concreto de las perdices rojas (n=219), se podría considerar que la alta intensidad de caza podría tener un efecto positivo sobre la aparición de ejemplares a los que se les puede atribuir una ingesta de perdigones, lo que sugiere profundizar en ello.

En el caso de la paloma bravía (n=99), parece existir una relación entre la concentración de Pb hepático y el entorno, estando asociada la mayor concentración en la especie a entornos urbanos. En el caso de paloma torcaz (n=107), parece existir igualmente una asociación entre el entorno urbano y la mayor concentración de Pb hepático.

Dada la dificultad en la detección de marcas de agujeros en intestino y ante la posibilidad de que se identifiquen falsos sospechosos, no se debería considerar el criterio de presencia de agujero en este órgano.

La necesidad de obtener un elevado número de muestras para la investigación, así como la no necesidad de sacrificar animales con el único fin de la misma, hizo que eligiéramos ejemplares provenientes de la actividad cinegética habitual, es decir, aves abatidas con escopeta y munición de plomo, aun siendo conscientes de las dificultades que este manejo pudiera acarrear al existir plomo metálico sobre las muestras.

A.4 Conclusiones

Las conclusiones a la que arriban los autores de este trabajo y que aporta importantes conclusiones acerca de la concentración promedio de Pb en hígado de aves cinegéticas de hábitats terrestres como órgano indicador de exposición a Pb, se transcriben a continuación:

A.4.1 Primera. La concentración hepática de Pb en la población estudiada es reducida, lo cual indica un buen estado de la misma con respecto a este contaminante. La concentración mediana encontrada es 10 veces inferior a la concentración umbral de exposición ambiental descrita como más restrictiva en la bibliografía.

A.4.2 Segunda. Los resultados analíticos junto a las observaciones realizadas sobre los tejidos de algunos ejemplares hacen pensar que quizá en algunos ejemplares se haya producido una exposición ambiental a otras fuentes de Pb, sobre todo los procedentes de entornos urbanos. Futuros estudios podrían corroborar o refutar esta hipótesis.

A.4.3 Tercera. Existen dudas acerca de la posible existencia de muestras con fragmentos de Pb embebidos en sus tejidos, sobre todo dadas las altas concentraciones detectadas en algunos ejemplares y la ausencia de signos clínicos. Nuevos estudios sobre otros tejidos podrán aclarar esta duda.

A.4.4 Cuarta. Si bien resulta difícil saber con exactitud cuáles son los ejemplares que han ingerido Pb en forma de perdigones y eliminando las dudas indicadas en las conclusiones segunda y tercera, parece probable que solo en un reducido grupo (3.0-3.8%) se haya producido dicha ingesta con una repercusión tisular evidente.

A.4.5 Quinta. La importancia ecológica, social e industrial del impacto de la munición de Pb en aves cinegéticas de hábitats terrestres, aconseja realizar un seguimiento en las poblaciones de aves estudiadas, así como realizar nuevas investigaciones en el futuro, las cuales contribuyan a profundizar en el conocimiento de esta problemática.

