

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS

Arsénico en Agua

Presencia, cuantificación analítica y mitigación



2013



PROYECTO: ARSÉNICO II, ARGENTINA, ESPAÑA, MÉXICO

Fecha de Solicitud: 2014-01-27

Tipo de Obra		Información del Título	
ISBN Obra Independiente:	978-607-8272-14-3	Título:	Arsénico en agua
ISBN Volumen:		Título:	
ISBN Obra Completa:		Título:	
Sello Editorial: Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados, S.C. (607-8272)			

Subtítulo	
Subtítulo Obra Independiente:	Presencia, cuantificación analítica y mitigación
Subtítulo Obra Volumen:	
Subtítulo Obra Completa:	

Tema			
Materia:	Aguas dulces	Tipo de Contenido:	Libros Universitarios
Colección:		No Contenido:	Serie:
IDIOMAS			
Español			

Colaboradores y Autor(es)		
Nombre	Nacionalidad	Rol
Alarcón Herrera, María Teresa	México	Autor
Leal Quezada, Luz Olivia	México	Autor
Martín Domínguez, Ignacio Ramiro	México	Autor
Miranda Navarro, Silvia Violeta	México	Autor
Benavides Montoya, Alejandro	México	Autor

Traducción			
Traducción:	no	Del:	Al:
Título Original:		Idioma Original:	

Información de Edición			
No de Edición:	1	Ciudad de Edición:	Chihuahua
Departamento, Estado o Provincia:		Chihuahua	
Fecha de aparición:		2014-02-05	
Coedición:	no	Coeditor:	

Comercializable	
No De Ejemplares Oferta Nacional:	200
Precio en moneda local:	
No De Ejemplares Oferta Externa:	0
Precio en dólares:	
Oferta Total:	200

Descripción Física - Impresión en Papel			
Descripción Física:	No Páginas:	Tipo de Impresión:	No Tintas:
Tipo de Encuadernación:	Tipo Papel:	Gramaje:	Tamaño:

Descripción Física - Medio Electrónico o Digital

Medio Electrónico o Digital: Cd-Rom	Formato: Pdf	Tamaño: 20 Mb
-------------------------------------	--------------	---------------

Editorial o Autor-Editor: Centro de Investigación en Materiales Avanzados		
---	--	--

Número de identificación tributaria o de ciudadanía : CIM941025	Teléfono: 6144391168	
---	----------------------	--

Representante Legal: González Hernández, Jesus		
--	--	--

Responsable ISBN: López Carrasco, Marcos	e-mail: marcos.lopez@cimav.edu.mx	Teléfono: 6144391160
--	-----------------------------------	----------------------

Arsénico en Agua

Presencia, cuantificación analítica y mitigación



Dra. Ma. Teresa Alarcón Herrera

Dra Luz O. Leal Q.

Quim. Silvia Miranda N.

Ing. Alejandro Benavides M.

Ignacio R. Martín Domínguez

Centro de Investigación en Materiales Avanzados

Chihuahua, Chih., México

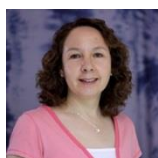
ACADÉMICOS



Dra. **MA. TERESA ALARCÓN HERRERA**. Es Profesora e Investigadora del Dpto. de Energías Renovables y Protección al Medio Ambiente. Realizó estudios de Ingeniería Química en el Instituto Tecnológico de Durango. Maestría en Ingeniería en la Universidad Autónoma de México y de Doctorado en Ingeniería Ambiental en la Universidad de Windsor, Canadá (1994). Especialidad en Tratamiento de Agua en el Instituto de Ciencias Aplicadas de Toulouse, Francia (1979) y en la Universidad de Hannover en Alemania (1985).

La Dra. Alarcón Herrera es Investigadora Nivel II, dentro del Sistema Nacional de Investigadores en México. Tiene experiencia profesional de trabajo en la Comisión de Seguridad Nuclear y Salvaguardias y el Instituto de Investigaciones Eléctricas en México. Actualmente forma parte del Comité Técnico Académico de la Red Nacional Temática del Agua (RETAC) del CONACYT, en el área de "calidad del agua y salud". Como investigadora dentro del CIMAV, ha contribuido a la formación de 17 alumnos de Maestría y Doctorado en el programa de posgrado de Ciencia y Tecnología Ambiental. Teniendo bajo su dirección diferentes proyectos de investigación relacionados con la calidad y tratamiento de agua y la remediación de sitios contaminados con metales y metaloides. Es evaluadora de proyectos de investigación, nacionales e internacionales, y de publicaciones internacionales como: Ecological Engineering, Water, Air, & Soil Pollution, Water Science and Technology, Water supply, Water Research, Journal of Hazardous Materials, entre otras. Dirige proyectos nacionales e internacionales de investigación, financiados por diversas agencias, entre ellas la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID). Publicó más de 130 trabajos científicos en revistas y congresos nacionales e internacionales.

Líneas de Investigación: Ingeniería Ambiental. Caracterización y análisis de alternativas de tratamiento de agua y suelo contaminados con metales y metaloides. Procesos fisicoquímicos y biológicos a través de la fitorremediación, utilizando humedales construidos.



La Dra. **LUZ OLIVIA LEAL Q.** es Profesora e Investigadora del Dpto. de Energías Renovables y Protección al Medio Ambiente del CIMAV. Realizó la licenciatura en Ingeniería Química en la Facultad de Ciencias Químicas en la Universidad Autónoma de Chihuahua. Hizo una Especialidad en Tecnología de Alimentos en el Instituto Federal de Investigación de Alimentos en Kiel, Alemania (1993).

Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental por el Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM), Monterrey, México (1997). Doctorado en Química. Área de especialidad: Química analítica aplicada al medio ambiente. Universitat de les Illes Balears, Mallorca, España y Universidad de las Ciencias Aplicadas, Hamburgo, Alemania (2006).

La Dra. Leal es Investigadora Nivel I del Sistema Nacional de Investigadores en México. Ha contribuido a la formación de 5 estudiantes del Programa de Postgrado en Ciencia y Tecnología Ambiental del CIMAV. Es autora de más de 50 artículos en revistas y congresos nacionales e internacionales. Actualmente realiza investigación en el área de automatización de técnicas analíticas para el monitoreo de parámetros ambientales.



EL DR. IGNACIO R. MARTÍN DOMÍNGUEZ, es Profesor e Investigador del Dpto. de Energías Renovables y Protección al Medio Ambiente del CIMAV. Egresado del Instituto Tecnológico de Durango como Ingeniero Industrial Mecánico en Térmica, Maestro en Ciencias en Ingeniería Mecánica en el Instituto Politécnico Nacional y

Doctor en Ingeniería Mecánica (Ph.D.) en la Universidad de Windsor, en Ontario Canadá. Realizo además estudios de especialización en Turbo máquinas en la Universidad de Hannover, en Alemania. Ha graduado 17 alumnos, de Licenciatura (4) Maestría (11) y Doctorado (2). Ha publicado 95 artículos técnicos en revistas y congresos nacionales e internacionales. Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores, y de la Academia de Ingeniería de México. Perito en Eficiencia Energética Térmica por el Gobierno del Estado de Chihuahua, Certificación como Administrador de Energía (Certified Energy Manager CEM) por parte de la Association of Energy Engineers (AEE). En la actualidad, las actividades del Dr. Martín comprenden investigación y desarrollo tecnológico en: Modelación, simulación y diseño de sistemas termo mecánicos, aplicaciones de la energía solar térmica, Docencia en temas de termofluidos, transferencia de calor, energía solar y simulación computacional de sistemas de energía. Servicios de consultoría y desarrollo tecnológico a la industria.

LABORATORIO DE CALIDAD DEL AGUA (CIMAV)



ALEJANDRO BENAVIDES M., Ingeniero Químico egresado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Chihuahua. Desarrollo profesional con 18 años de experiencia en laboratorio y análisis de agua, suelo y plantas. Participando en proyectos de investigación y servicios de análisis a la industria local.

Inicia su desarrollo profesional como técnico de la Comisión Nacional del Agua en las ciudades de Chihuahua y Monterrey N.L. Actualmente labora en el CIMAV, como responsable del Laboratorio de Calidad del Agua en el Departamento Energías Renovables y Protección del Medio Ambiente, donde ha desarrollado metodologías analíticas relacionadas con la determinación de parámetros fisicoquímicos y análisis elemental en apoyo a proyectos de investigación y servicio externo, así como implementación de sistemas de calidad para certificación de laboratorios. Así mismo, forma parte del padrón de evaluadores de la entidad mexicana de acreditación (EMA).

El Laboratorio ofrece el servicio de análisis de agua para los diferentes usos: potable, residual doméstica e industrial, todo ello en base a los métodos de referencia establecidos en la normatividad Nacional y Estatal vigente. El laboratorio de Calidad del agua trabaja dentro del sistema de gestión de la calidad implementado bajo la norma ISO 9001: 2008 y se encuentra dentro del padrón de proveedores de servicio acreditados por la Junta Municipal de Agua y Saneamiento de Chihuahua.

En colaboración con el laboratorio químico se lleva a cabo la determinación de metales y metaloides en muestras de agua, suelo y plantas. La medición de arsénico es uno de los parámetros en los que se tienen 10 años de experiencia. El Laboratorio da apoyo en el desarrollo de los diferentes proyectos de investigación, principalmente en lo relacionado con el área de procesos de tratamiento de agua y sitios contaminados.

LABORATORIO DE ANÁLISIS QUÍMICOS (CIMAV)



La Química Bromatóloga **SILVIA VIOLETA MIRANDA N.** Es fundadora y responsable del Laboratorio de Análisis químicos del CIMAV desde hace 15 años., egresó de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Chihuahua, en el año de 1980. Cuenta con 31 años de experiencia laboral en el área de análisis químico elemental.

En el Laboratorio de Análisis Químicos de CIMAV, se realizan análisis con técnicas tradicionales como volumetría y gravimetría, y con las técnicas instrumentales de:

- Absorción atómica con flama, análisis de hasta 68 elementos con límites de detección de mg/L y con generador de hidruros para los elementos As, Bi, Hg, Sb, Se, Sn y Te. Con límites de detección de $\mu\text{g/L}$.
- Espectrometría de emisión por plasma (ICP-OES), análisis cualitativo y cuantitativo elemental hasta 72 elementos de la tabla periódica. Con límites de detección de mg/L y $\mu\text{g/L}$.
- Espectrómetro de plasma con detector de masas (ICP-MS), análisis cuantitativo elemental hasta 70 elementos de la tabla periódica (5 – 240 uma). Con límites de detección de $\mu\text{g/L}$ y ng/L.
- Analizador elemental para los elementos de C, H, N, S, y O. Con límites de detección de 10 mg/L.

Contenido

1.1	El arsénico en el Agua	10
1.1.1	Distribución de arsénico en aguas superficiales	10
1.1.2	Arsénico en las aguas continentales subterráneas.....	11
1.2	Situación a nivel mundial	11
1.3	Impacto en la Salud.....	12
1.3.1	Hidroarsenicismo crónico regional endémico.....	12
1.4	Situación en México	13
1.5	Chihuahua.	14
1	Origen de las elevadas concentraciones de Arsénico presentes en las aguas.....	16
1.1	Origen del arsénico por contaminación natural	16
1.1.1	Presencia del arsénico en el agua de México.....	16
1.2	Origen antropogénico - Actividades contaminadoras de los sistemas acuáticos	17
1.3	Bibliografía	21
1	Legislación vinculada a la problemática del arsénico	27
1.1	Internacional	27
1.2	Nacional.....	32
1.2.1	México.....	32
1.3	Bibliografía	34
1	Muestreo.....	37
1.1	Plan de muestreo	37
1.1.1	Equipo de campo.....	37
1.1.2	Registros.....	37
1.2	Muestreo para metales en agua (NMX-AA-051-SCFI-2001):	38
1.2.1	Preservación y almacenamiento:.....	38
1.3	Muestreo para metales en sitios contaminados (NMX-AA-132-SCFI-2006):.....	38
1.3.1	Consideraciones prácticas para la toma de muestra de suelo:.....	38
2	Preparación de Muestras	39
2.1	Digestión de muestras.....	39
3	Espectroscopía atómica	40
3.1	Espectrometría de absorción atómica de flama (FAAS).....	40
3.2	Espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HG-AAS)	42
3.3	Espectrometría de absorción atómica electro térmica (ET-AAS).....	43
3.4	Espectrometría de fluorescencia atómica (AFS)	44

4	Espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado.....	47
4.1.1	Resumen del método	49
4.2	Instrumentación	50
4.2.1	Plasma Inductivamente acoplado:	50
4.2.2	Sistemas de nebulización	50
4.2.3	Fuente de Plasma	51
4.2.4	Sistema óptico tipo echelle.	52
4.2.5	Resultados	54
4.2.6	Interferencias	54
5	Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado ICP-MS	54
5.1	Antecedentes:	54
5.2	Características principales de un equipo ICP-MS:	55
5.3	El análisis comprende cinco pasos básicos:	55
5.4	Características de un espectro de masas:	55
5.4.1	Instrumentación:	56
5.5	Pasos en la generación de un plasma.	56
6	Técnicas para especiación de arsénico.	57
6.1	Cromatografía de líquidos de alta resolución acoplada a ICP-MS para la especiación de Arsénico (HPLC-ICP-MS):	58
6.1.1	El procedimiento de análisis es el siguiente:.....	58
7	Control de Calidad.....	59
7.1	Aplicación para absorción atómica, ICP e ICP MS	59
7.1.1	Verificación del agua empleada para preparación de muestras y diluciones MRC 59	
7.1.2	Verificación de la balanza.....	59
7.1.3	Curva de calibración	60
7.1.4	Verificación de la prueba.....	60
7.1.5	Verificación de la reproducibilidad del método.....	60
8	Validación de métodos analíticos	60
8.1	Bibliografía	64
1	Tecnologías alternativas o innovadoras.....	65
2	Tecnologías solares	65
2.1	Eliminación del arsénico del agua usando luz solar y aire	65
2.2	Tecnología RAOS/SORAS (Remoción de Arsénico por Oxidación Solar)	66
2.3	Fotocatálisis heterogénea solar (FH).....	68

2.1	Fotocatálisis heterogénea. Remoción de arsénico	70
2.1.1	Ventajas.....	71
2.1.2	Desventajas	71
3	Adsorción	72
3.1	Óxidos de hierro	72
3.2	Dióxido de titanio	73
3.3	Columnas reactivas, hierro cero-Valente (ZVI)	74
4	Fitorremediación	74
4.1	Técnicas y mecanismos de la fitorremediación	75
4.1.1	Fito-extracción.....	75
4.1.2	Fito-estabilización	75
4.1.3	Rizo-filtración	76
4.1.4	Fito-estimulación o Rizodegradación	76
4.1.5	Fitodegradación.....	76
4.1.6	Fitovolatilización	76
4.2	Ventajas y Desventajas:.....	77
4.3	Sistemas de Fitorremediación acuática (Fitodepuración).....	77
4.3.1	Humedales Construidos/Artificiales.....	78
4.3.2	Remoción de metales por fitorremediación	78
4.4	Bibliografía	79

Arsénico en Agua

El arsénico (As) es un elemento muy común en la atmósfera, en rocas y suelos, en la hidrosfera y la biosfera. Es movilizado al ambiente a través de una combinación de reacciones que incluyen tanto procesos naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), así como procesos antropogénicos (actividad minera, uso de combustibles fósiles, pesticidas, herbicidas, desecantes, conservadores de la madera, aditivos de alimento de ganado, semiconductores, pigmentos, entre muchos otros).

Las personas pueden verse principalmente expuestas al arsénico a través de la inhalación, la ingesta de alimentos y el agua. Principalmente en ciertas zonas en las que el agua entra en contacto con minerales que contienen arsénico. Por razones geológicas naturales, en ciertas zonas del mundo el agua que beben algunas poblaciones puede contener más arsénico del habitual.

El arsénico es un elemento extremadamente tóxico y un carcinógeno para el organismo humano. Y no solo en concentraciones altas, donde la exposición causa efectos agudos que pueden llegar a ser letales, sino también tiene efectos negativos crónicos para la salud a través de la ingesta de agua por largos periodos a bajas concentraciones. La toxicidad del arsénico depende del estado de oxidación, estructura química y solubilidad en el medio biológico. La escala de toxicidad del arsénico decrece en el siguiente orden: Arsina > As+ 3 inorgánico > As+ 3 orgánico > As+ 5 inorgánico > As+ 5 orgánico > compuestos arsenicales y arsénico elemental (Castro de Esparza et al., 2006).

Entre los efectos nocivos no carcinogénicos de éste metaloide, los más comunes asociados a su ingestión son: Los que se presentan en piel, hiperpigmentación, hipopigmentación e hiperqueratosis; los daños al sistema cardiovascular, alteraciones renales y hepáticas, desarrollo de neuropatías periféricas y encefalopatías, y su capacidad de disruptor endocrino relacionado con el desarrollo de diabetes. En relación a los efectos carcinogénicos, han sido identificados la relación entre la presencia de arsénico en el agua y el aumento en la presencia y mortandad por cánceres de vejiga, pulmón, riñón y cáncer hepático en la población expuesta. Así como la exposición aérea ocupacional al arsénico y el desarrollo de cáncer broncogénico.

Según una estimación, en 2001 el agua de bebida contaminada con arsénico cobró por sí sola en Bangladesh 9100 vidas y 125 000 años de vida ajustados en función de la discapacidad (AVAD) (Organización Mundial de la Salud, 2010). Por ello, el arsénico en las aguas superficiales (ríos, lagos, embalses) y subterráneas (acuíferos) susceptibles de ser utilizadas para consumo, constituye una gran amenaza para la salud. Todo esto ha llevado a organismos como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Unión Europea, la Agencia de Protección Ambiental Estadounidense (USEPA) y muchos organismos normativos de diferentes países a establecer como límite del contenido de arsénico en agua de consumo 10 µg/L (World Health Organization et al., 2010).

Es posible reducir la exposición humana analizando las fuentes de abastecimiento de agua potable e identificando claramente las que tengan concentraciones superiores a los 10 µg de arsénico por litro o a los límites nacionales permisibles, y llevando a cabo paralelamente campañas de sensibilización. Posibles medidas de mitigación son el uso de fuentes de agua subterránea alternativas, el uso de aguas superficiales microbiológicamente seguras, o el uso de tecnologías de remoción del arsénico del agua.

1.1 El arsénico en el Agua

El arsénico está presente en el agua por la disolución natural de minerales de depósitos geológicos, la descarga de los efluentes industriales y la sedimentación atmosférica. En aguas superficiales con alto contenido de oxígeno, la especie más común es la pentavalente o arsenato (As^{+5}). Bajo condiciones de reducción, generalmente en los sedimentos de los lagos o aguas subterráneas, predomina el arsénico trivalente o arsenito, (As^{+3}). (USEPA et al., 2010).

Los estados de oxidación de mayor presencia en el agua son: El trivalente (As^{+3}) y el pentavalente (As^{+5}) y con menos frecuencia como $\text{As}(0)$, $\text{As}(-1)$ y $\text{As}(-2)$. Aunque ambas especies (As^{+3} y As^{+5}) son móviles en el medio, es el arsenito el estado más lábil y biotóxico. El estado de oxidación del arsénico, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH.

La principal vía de dispersión del arsénico en el ambiente es el agua. Aún si se considera la sedimentación, la solubilidad de los arsenatos y arsenitos es suficiente para que este elemento se transporte en los sistemas acuáticos. La concentración del arsénico en aguas naturales es muy variable y dependerá de las formas de arsénico en el suelo local.

Los microbios, plantas y animales pueden convertir todo estos compuestos químicos de arsénico inorgánico en compuestos orgánicos. Las condiciones que favorecen la oxidación química y biológica del arsénico inducen el cambio a especies pentavalentes y a la inversa, aquellas que favorecen la reducción cambiarán el equilibrio al estado trivalente. Las formas orgánicas de arsénico suelen aparecer en concentraciones menores que las especies inorgánicas, aunque pueden incrementar su proporción como resultado de reacciones de metilación catalizadas por actividad microbiana (bacteria, algas). Las formas orgánicas dominantes son el ácido dimetilarsónico (DMAA, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$) y el ácido monometilarsónico (MMAA, $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$), donde el arsénico está presente en ambos casos como As^{+5} (Hasegawa et al., 1999).

1.1.1 Distribución de arsénico en aguas superficiales

Los valores de fondo de contenido de arsénico en ríos son relativamente bajos, en general, inferiores a $0,8 \mu\text{g/L}$ aunque pueden variar dependiendo de factores como recarga (superficial y subterránea), litología de la cuenca, drenaje de zonas mineralizadas, clima, actividad minera y disposición de residuos urbanos y/o industriales.

En áreas de clima árido, el aumento de la concentración de arsénico en las aguas superficiales se ve favorecido por procesos de evaporación, que además provocan un aumento en la salinidad y pH de las aguas. El proceso de saturación evaporativo ha causado, en parte, concentraciones extremadamente altas ($190\text{--}21,800 \mu\text{g/L}$) en el río Loa en el norte de Chile (Cacéres et al., 1992).

Los valores de fondo de contenido de arsénico en aguas lacustres no difieren mucho de los observados en ríos, al estar básicamente controlados por los mismos factores físicos. Sin embargo, en los lagos se tiene la intensificación de los procesos de evaporación (p.ej., lagos de climas áridos), o la estratificación de la columna de agua, que genera la aparición de un ambiente oxigenado en el epilimnio (capa superior) y otro de condiciones anóxicas en el hipolimnio (capa inferior). Por lo tanto, también se produce una estratificación relativa de las especies de arsénico, con tendencia al predominio de $\text{As}(\text{V})$ en el epilimnio y $\text{As}(\text{III})$ en el hipolimnio, además de una variación de la concentración de arsénico con la profundidad. Sin embargo, la especiación de arsénico en los lagos no siempre sigue las pautas previstas (Smedley et al., 2002).

En el agua de mar, la concentración promedio de arsénico se encuentra en un rango de 1,5 a 4 g/L. Las concentraciones en zonas de estuarios son variables, como resultado del aporte de aguas continentales y sedimentos continentales, y de variaciones locales de salinidad y gradientes redox. Las corrientes fluviales de zonas mineras o con mineralizaciones presentan contenidos altos de arsénico, generalmente en el rango de 200-400 µg/L (Galindo, Luis, & Turiel, 2005).

La contaminación de As de origen geotermal en aguas superficiales y en acuíferos poco profundos también ha sido reportada con frecuencia en áreas geotermales en todo el mundo. Se han citado valores de concentración de arsénico de hasta 370 µg/L en zonas de influencia de sistemas geotermales.

1.1.2 Arsénico en las aguas continentales subterráneas.

La mayor parte de los acuíferos con contenidos altos de arsénico tienen un origen ligado a procesos geoquímicos naturales. Uno de las peculiaridades más notables del problema del arsénico de origen natural en las aguas subterráneas, es que no siempre hay una relación directa entre el alto contenido en arsénico en el agua y un alto contenido en arsénico en los materiales que constituyen el acuífero. No se conoce un modelo geológico/hidrogeológico común para todas las ocurrencias identificadas, encontrándose aguas con arsénico en situaciones muy variadas, tanto en condiciones reductoras como en condiciones oxidantes, o en acuíferos sobreexplotados, tanto en zonas áridas como en zonas húmedas, o tanto en acuíferos superficiales libres como en acuíferos profundos confinados. Esta variedad de situaciones viene definida por la peculiaridad de las circunstancias y procesos que concurren en cada uno de los casos, o en otras palabras, la presencia de arsénico en cada caso es la consecuencia de un ambiente geoquímico y condiciones hidrogeológicas específicas.

A diferencia de la contaminación antropogénica, la cual genera una afección de carácter local, la ocurrencia de concentraciones altas de arsénico de origen natural puede afectar a grandes áreas. Los numerosos casos de “contaminación” natural de aguas subterráneas por arsénico que existen en el mundo están relacionados con ambientes geológicos muy diferentes: metasedimentos con filones mineralizados, formaciones volcánicas, formaciones volcano-sedimentarias, distritos mineros, sistemas hidrotermales, cuencas aluviales terciarias y cuaternarias, etc. (Smedley 2002). La concentración de arsénico en las aguas subterráneas está fundamentalmente controlada por las interacciones agua-roca en el seno del acuífero. En condiciones naturales los valores varían mucho de un entorno a otro.

1.2 Situación a nivel mundial

Las concentraciones elevadas de As de origen natural afectan a grandes áreas en diferentes regiones del planeta. Además del problema de arsénico en agua potable, el agua subterránea con elevados niveles de arsénico está siendo utilizada para regar diferentes cultivos en todo el mundo. Esta práctica ha traído como resultado la acumulación de arsénico en los suelos y aumentado la transferencia de este a la cadena alimenticia (Meharg A. A. et al., 1994).

Los numerosos casos de presencia de As en agua subterránea en el mundo están relacionados con ambientes geológicos diferentes: formaciones volcánicas, formaciones volcano-sedimentarias, distritos mineros, sistemas hidrotermales, cuencas aluviales terciarias y cuaternarias (Smedley et al., 2002).

En distintos lugares se han identificado un gran número de áreas con aguas subterráneas que presentan contenidos de arsénico superiores a 50 µg/L. Los problemas más importantes citados en la literatura se sitúan en: Asia, incluyendo Bangladesh, India (Bengala Oeste), Nepal, China, Taiwán, Vietnam. En América,

EE.UU, Argentina, Chile Perú, el Salvador y México. En Europa, Grecia, Hungría, Rumania y España. Asia ha sido el continente donde más estudios se han realizado, principalmente en Taiwán y en Bangladesh. (Litter & Armienta,) .

También se encuentran otras áreas, directamente relacionadas con procesos hidrotermales en Argentina, Chile, Japón, Nueva Zelanda, EE.UU., Islandia, Francia, Dominica y Kamchatka. Áreas con problemas de arsénico en relación a depósitos minerales y minería han sido reconocidas en numerosas partes del mundo, siendo los casos más sobresalientes los de Ghana, Grecia, Tailandia, Chile, Perú, Bolivia, Brasil, México y EE.UU. (Electrónica et al., 2008) (Berg et al., 2001)

La presencia de arsénico en el agua es un tema de gran interés a nivel mundial debido a la aparición de enfermedades vinculadas a este elemento, identificándose la escala del problema a partir de que se diagnosticaron efectos de envenenamiento en la población y de enfermedades hídricas.

1.3 Impacto en la Salud

En Bangladesh, la zona donde se localiza el agua subterránea contaminada, se encuentra dentro de un área de 150,000 km² afectando entre 30 y 70 millones de habitantes con concentraciones de 50 hasta 2500 µg/L. Bangladesh es el séptimo país más populoso del mundo, y decenas de millones de sus ciudadanos han sido expuestos al arsénico en el agua durante las últimas décadas. Alrededor de 3000 bangladeshíes mueren de cáncer inducido por arsénico cada año, y hoy en día aproximadamente 2 millones de personas en el país viven con diferentes problemas de salud debidos al consumo de agua con arsénico. Cuyos efectos se manifiestan con lesiones de la piel y trastornos neurológicos; provocando enfermedades cardiovasculares y pulmonares, además de cáncer. Por ello la situación de Bangladesh fue considerada por Allan H. Smith como "el envenenamiento masivo poblacional más grande de la historia" (WHO, 2010)

Este alcance tan extendido del envenenamiento por arsénico y su vínculo con el agua de beber fueron identificados por primera vez a comienzos de la década de 1980. Sucediendo no mucho después de que la población empezara a usar menos el agua superficial de ríos, y más la subterránea. Esta tendencia fue parte de un esfuerzo enfocado a disminuir la incidencia de enfermedades bacterianas causadas por el agua de beber contaminada en Bangladesh.

1.3.1 Hidroarsenicismo crónico regional endémico

La ingestión permanente de aguas contaminadas por sales de arsénico origina el llamado "hidroarsenicismo crónico regional endémico" (HACRE), muy frecuente en numerosas regiones del mundo. Argentina, junto a Chile y México, son los países del continente Sudamericano en donde mayor contaminación natural del agua por arsénico se ha identificado.

Se asocia el origen de esta enfermedad con el consumo de agua con altas concentraciones en arsénico a lo que se une el excesivo calor de estas zonas. Estos dos factores hacen que los adultos de estas regiones contraigan lesiones irreversibles que les incapacitan para el trabajo, e incluso, ocasionalmente, les puede provocar la muerte. Los primeros síntomas suelen aparecer entre la pubertad y la edad adulta, aunque puede aparecer en edad escolar. El curso de la enfermedad puede ser dividido en 4 etapas, que pueden sucederse unas a otras o bien superponerse:

- *Período hiperhidrótico*: las palmas y plantas presentan una descamación furfurácea acompañada de prurito, disestesias y sudor, con el mismo aspecto de una dishidrosis inespecífica.

- *Período hiperqueratósico*: engrosamientos epidérmicos difusos, en las mismas zonas palmoplantares (callosidades difusas, globos córneos circunscriptos, raras veces cuernos epiteliales y otras deformaciones intercaladas por zonas de piel que suele fisurarse y ulcerarse, y a su vez infectarse) con intenso dolor. Dificultades para realizar tareas manuales e incluso para caminar. El pelo se vuelve ralo y quebradizo y surgen lesiones ungueales.
- *Período melanodérmico*: aparecen manchas que comienzan en el tronco y se extienden sin afectar las mucosas. Este trastorno puede no aparecer en el curso de la enfermedad.
- *Período final*: algunas de las lesiones ulceradas de la piel terminan por transformarse en carcinomas. Otros enfermos sufren cambios degenerativos e inflamatorios crónicos: hepatitis, nefrosclerosis, polineuritis con sus secuelas, cardiopatías y consunción general, exponiéndose a que cualquier proceso intercurrente produzca la muerte.

1.4 Situación en México

La presencia de arsénico en el agua de muchas comunidades en México ha sido identificada desde los años 60,s en la región conocida como Comarca Lagunera, localizada en los Estados de Coahuila y Durango. Ésta región ha sido la más estudiada en México, y donde primero se ubican los problemas en la salud por el consumo de agua con arsénico. Las concentraciones reportadas son variables a lo largo del tiempo, y los máximos reportados son del orden de hasta 865 µg/L en pozos de los poblados de Tlahualilo, San Francisco I Madero, y San Pedro (F.I. Arreguin Cortéz et al.) (CNA, 2000).

La Comarca Lagunera fue declarada como zona de hidroarsenicismo crónico. En las poblaciones rurales de los municipios de Francisco I. Madero y San Pedro de las Colonias en Coahuila, y Tlahualilo, Durango, se realizaron entre los años setenta y ochenta algunos estudios epidemiológicos que mostraron una alta incidencia de estados patológicos atribuibles al arsénico como son: lesiones en la piel y enfermedades vasculares periféricas. En 1983 se registró en la población San Salvador de Arriba del municipio de Francisco I. Madero, Coahuila, una concentración promedio de arsénico en el agua de 0.411 mg/l, y una prevalencia de lesiones cancerosas en la piel del 1.4% (García Salcedo & Blakely, 1984). En 1986, la Universidad Autónoma de Coahuila evaluó el estado de salud de una muestra de 5,903 habitantes de la Comarca Lagunera, de los cuales 204 (3.4%) presentaron lesiones relacionadas con el arsénico y 15 (0.2%) presentaron lesiones cancerosas, todos ellos del municipio de Francisco I. Madero.

Las más altas concentraciones reportadas se han encontrado desde 1990 en Zimapán, Hidalgo con concentraciones de hasta 1350 µg/L. En 1993 se detectó en los habitantes de dicha zona una frecuencia de hiperqueratosis úlceras e hiperchromías de la piel del 14% y 7% presentaron síntomas y signos de falta de circulación en miembros distales. En 1996 un grupo de niñas de Zimapán presento graves lesiones vasculares relacionadas con una intoxicación crónica por arsénico (Gleason et al., 2002).

En Sonora se han encontrado concentraciones de 2–305 µg/L en Hermosillo, Etchojoa, Magdalena y Caborca. En la sierra de Huautla la concentración de As se estima entre 0,5-0,7 mg/L. En general aún falta por evaluar la concentración de arsénico en gran cantidad de pozos del territorio nacional, en las zonas de alto riesgo de contaminación hidrogeológica.

En México actualmente no existe una estimación de la población expuesta a la ingestión de arsénico en el agua de bebida. Se estima que la población expuesta a arsénico inorgánico vía consumo de agua de las fuentes de abastecimiento, es de

aproximadamente 2.0 millones de habitantes, con concentraciones que van en algunas regiones de 0.030 a .590 mg/L. Las localidades en el país cuyas fuentes de abastecimiento de agua se encuentran contaminadas con este metaloide se ubican en los Estados de Chihuahua, Coahuila, Durango, Sonora, Nuevo León, Baja California Norte, Sinaloa, San Luis Potosí, Zacatecas, Aguascalientes, Guanajuato, Jalisco, Morelos, Hidalgo y Guerrero. En la Figura se presentan algunas de las localidades donde la presencia de arsénico ha sido analizada. (Flores, A. Armienta, & Micete, 2009) (Cortés, Guillén, & Navarro, n d)



Figura 1. Localidades que presentan concentraciones de arsénico en agua en México (CNA)

1.5 Chihuahua.

La problemática es particularmente crítica en el estado de Chihuahua, debido a que según datos de la Junta Municipal de Agua Potable y Saneamiento (JMAS, 2007) los pozos de abastecimiento de agua subterránea del 67 % de los municipios del estado presentan concentraciones de arsénico por encima del límite máximo permisible por la normatividad mexicana (0.025 mg/L).

La presencia de arsénico en varios acuíferos de la zona centro y sur del Estado de Chihuahua son de origen natural, debido principalmente a la composición geológica de la zona. (Rodríguez, et al., 2004). En el Estado de Chihuahua se tienen identificados un total de 61 acuíferos, de los cuales 11 se encuentran en estado de sobreexplotación (CNA).

La región sureste del Estado, es de las zonas más afectadas por la presencia de arsénico. En los municipios de Jiménez y Meoquí se reportan valores de hasta 1.53mg/L y 0.78mg/L respectivamente (JCAS; FOMIX 2009).

La contaminación del agua con arsénico es un grave problema que requiere atención y acciones inmediatas. Desafortunadamente cada vez existen nuevas áreas con potencial de contaminación debido a diferentes aspectos, entre ellos, la sobreexplotación de acuíferos. En México, al igual que en muchas otras regiones del país, no se realizan evaluaciones sistemáticas en los acuíferos. El incluir la

cuantificación de arsénico inorgánico como un parámetro estándar para cualquier análisis de agua destinada para consumo humano es una necesidad imperiosa. Por ello, las instituciones encargadas de la administración del agua a las diferentes comunidades deben de formar el mejor equipo de trabajo para otorgar a la población agua de calidad, libre de contaminantes.

Origen del arsénico

1 Origen de las elevadas concentraciones de Arsénico presentes en las aguas

1.1 Origen del arsénico por contaminación natural

El origen del arsénico es principalmente geogénico. Este se encuentra presente en las rocas y sus minerales. Es movilizado por desintegración y lixiviación de rocas y procesos geoquímicos naturales (acentuado en muchos lugares por la actividad minera) y así liberado al ambiente, siendo el agua subterránea y superficial el recurso más afectado.

El origen natural de la presencia del arsénico en aguas subterráneas no está bien comprendido, pero se ha sugerido a la disolución o desorción de los minerales que constituyen el acuífero (principalmente óxidos metálicos) bajo condiciones oxidantes como el principal mecanismo responsable, en combinación con las bajas velocidades del flujo subterráneo, aunado a la evaporación (Smedley, 2003).

Los factores más importantes que afectan la química del arsénico y, por tanto, su movilidad son los procesos químicos tales como disolución reductiva de óxidos y oxihidróxidos de hierro, la reducción de sulfato y la precipitación de pirita, las transformaciones biológicas y los procesos físico-químicos como la adsorción/desorción y el intercambio iónico.

La concentración, especiación, movilidad y toxicidad del arsénico dependen, por supuesto, del pH, de las reacciones redox de disolución-precipitación, adsorción-desorción y de intercambio iónico que se lleven a cabo.

Entre los procesos fisicoquímicos implicados, los procesos de adsorción y de intercambio iónico son los que permiten llegar a una mejor descripción de muchos sistemas naturales.

Aunque las concentraciones de arsénico en la atmósfera son habitualmente bajas, la atmósfera juega un papel fundamental porque los elementos traza son capaces de viajar largas distancias y transportados a zonas distantes. El arsénico entra en la atmósfera por procesos de erosión, emisiones volcánicas, emisiones en incendios forestales y otros procesos y retorna a la corteza terrestre por procesos de deposición seca y deposición húmeda.

Mientras que la calidad de las aguas superficiales se centra en el control de las emisiones de contaminantes, en el caso de las aguas subterráneas, la clave radica en identificar las áreas y los mecanismos que pueden facilitar la entrada de compuestos indeseados en el flujo de las aguas y en el desarrollo de predicciones fiables del transporte de contaminantes.

1.1.1 Presencia del arsénico en el agua de México

En México se han identificado tres principales ambientes hidrogeológicos en donde se ha detectado la presencia de arsénico en el agua subterránea:

- 1) Acuíferos aluviales, del norte y centro de México.
- 2) Áreas de actividad minera en distintas partes del país
- 3) Aguas geotérmicas asociadas a rocas volcánicas en la zona central de México.

Los acuíferos aluviales son de gran importancia ya que la mayoría de la población vive en las regiones norte y centro-norte en donde un gran número de habitantes depende del agua subterránea como fuente de abastecimiento. Las aguas subterráneas también son utilizadas en la agricultura y la posible exposición por arsénico a través de la cadena alimenticia representa un riesgo potencial adicional a la salud humana.

Las planicies del norte y centro de México comúnmente incluyen depósitos aluviales de importantes espesores de edades del Cenozoico al Cuaternario. Se sabe que muchas de estas planicies aluviales presentan problemas de arsénico en sus aguas subterráneas. Las áreas afectadas incluyen porciones de los estados de Coahuila y Durango (Comarca Lagunera), así como los de Chihuahua, Sonora y San Luis Potosí.

También se ha encontrado arsénico asociado con actividades mineras en algunas áreas montañosas y en cuencas aluviales en ciertas zonas del norte y centro de México. Los lugares identificados se encuentran en los estados de Hidalgo (Zimapan), Baja California Sur (En las aguas subterráneas de las zonas de Carrizal al sureste de La Paz) San Luis Potosí, Guanajuato y Zacatecas.

El arsénico también puede estar presente en aguas geotérmicas asociadas con rocas volcánicas relativamente jóvenes en el centro de México (ej.: Los Azufres en el estado de Michoacán; y en el estado de Jalisco). Las altas concentraciones de arsénico en zonas geotérmicas, han sido identificadas asociadas a la Franja Volcánica Trans-Mexicana. Los casos documentados se presentan en dos campos geotérmicos: 1) Los Azufres, Michoacán y 2) Los Humeros, Puebla (González-Partida et al., 2001), en donde se detectaron concentraciones de arsénico de hasta 800 y 736 µg/L, respectivamente, en pozos geotérmicos. En ambos casos, las aguas geotérmicas están afectando la calidad de las aguas de más baja temperatura que podrían representar una fuente de abastecimiento para las poblaciones cercanas. A fin de proteger los pozos de agua potable existentes en estas zonas, se requiere comprender las interacciones entre las aguas geotérmicas y las aguas subterráneas de menor temperatura.

Para enfrentar la situación de forma adecuada, se requiere mayor investigación sobre los diferentes acuíferos para conocer sus características. Para diseñar las estrategias necesarias para el manejo óptimo de los acuíferos y mitigar los riesgos a la salud humana es indispensable información acerca de: la definición de la distribución espacial del arsénico, la identificación de sus fuentes y de la completa evaluación del ambiente hidrogeoquímico, así como definir la distribución del arsénico con la profundidad y relacionarlo con la correspondiente distribución espacial de parámetros clave tales como pH, Eh, temperatura, TSD, oxígeno disuelto, iones principales, Fe, Mn, y F.

1.2 Origen antropogénico - Actividades contaminadoras de los sistemas acuáticos

Aunque la mayor parte del arsénico (As) que encontramos en las aguas es de origen natural, no podemos ignorar el As de origen antropogénico. Aun así, el origen del arsénico no determina su toxicidad, sino que ésta está determinada por la especie o grado de oxidación en el que el As se encuentre.

El As ha sido utilizado frecuentemente a lo largo de los años en grandes cantidades y sin ningún tipo de control, tanto en la minería como en diferentes industrias, ya sea como insecticida, herbicida, raticida, en pinturas, imprenta, en medicina y en muchas más actividades.

A lo largo de este apartado se irán viendo cuáles son sus compuestos y qué usos tienen.

Para empezar, es interesante ver qué ciclo sigue el arsénico, tanto el de procedencia natural como el de origen antropogénico. En la Figura 1 se muestra cómo el arsénico que forma parte del sedimento y las rocas, que son el punto de partida original de éste, se disuelve en el agua llegando a ríos y océanos de manera natural, o bien el hombre lo extrae con fines industriales, llegando igualmente a ríos y océanos, donde éste entra en los ciclos vitales de los organismos vivos, y de ahí va a la atmósfera. Así como el origen prevalente del arsénico presente en el agua es el natural, en el caso del arsénico presente en la atmósfera, juegan un papel muy importante las emisiones humanas de arsénico a partir de chimeneas, pinturas, pulverización de pesticidas y riego de suelos áridos con agua cargada de As. Uno de los impactos derivados de la extracción humana de As de suelos y minas para fines antropogénicos crea una rotura del ciclo natural de éste, a la vez que una nueva incorporación al ciclo en grandes cantidades.

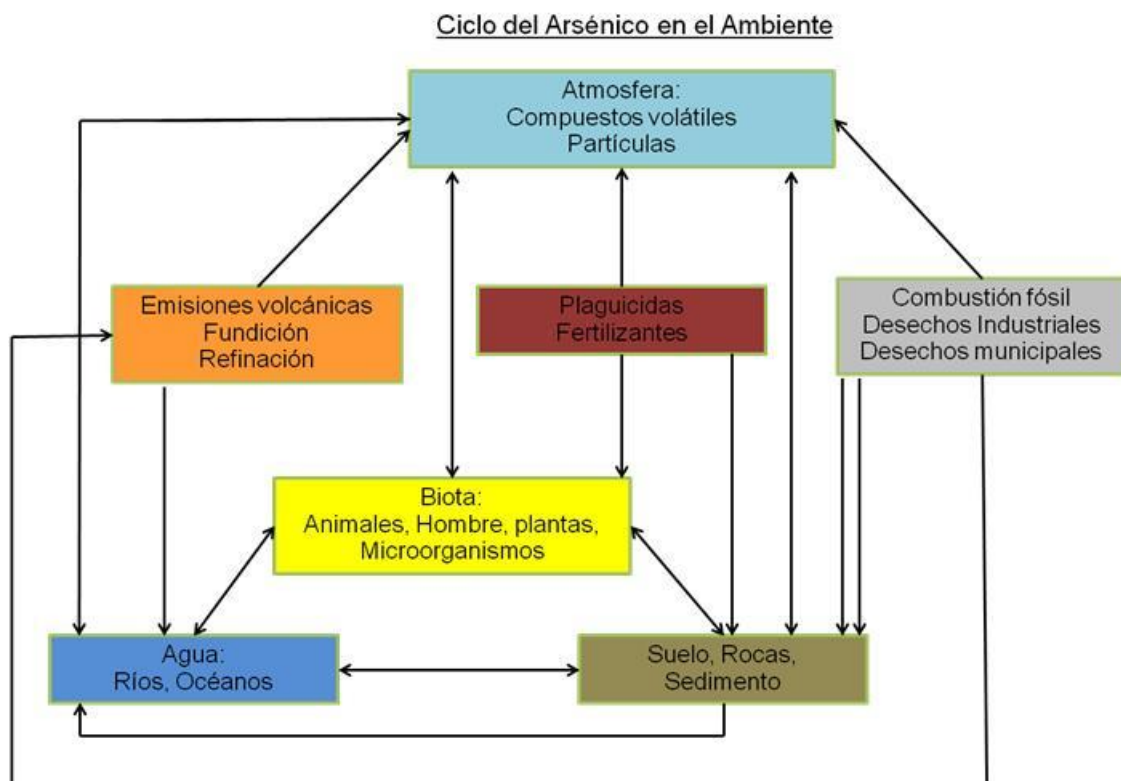


Figura 2. Ciclo del arsénico en el medio ambiente (1) en el que el As sufre procesos de volatilización, de precipitación y de especiación.

En cuanto a las concentraciones promedio que normalmente encontramos de arsénico en el agua, tanto superficial como subterránea, en ríos y acuíferos que no han sido contaminados por efluentes de minería u otras actividades antropogénicas, éstas son usualmente menores a 0.01 mg As/l; mientras que en sitios cercanos a minas o lugares contaminados por minerales arsenicales, las concentraciones fluctúan entre 0.2 y 1 mg As/l como valor promedio. Eso no significa que no se hayan encontrado concentraciones muy superiores en determinados puntos. También se ha observado que las concentraciones de As en el suelo son mayores en zonas agrícolas tratadas con plaguicidas arsenicales. Sucede lo mismo en el aire, en el que las concentraciones de arsénico también son mayores alrededor de áreas industriales emisoras de As (1).

Aunque el curso está orientado al medio acuático (concretamente el agua potable), la contaminación que encontramos en el aire y en los suelos, no está retenida, sino que puede ser fácilmente arrastrada por la lluvia y así llegar fácilmente hasta los ríos y

acabar contaminando también las aguas que pueden ser consumidas por humanos, plantas y otros animales; tal y como se muestra en la Figura 1. De modo que cuanto más se utilice As en la industria, más aumentamos la probabilidad de contaminación de las aguas y así las posibilidades de que alguna población acabe consumiendo aguas contaminadas.

Conceptos básicos sobre la química del arsénico

El As puede ser de origen orgánico, o bien, inorgánico (no se debe confundir con el origen antropogénico o natural, pues no interfiere uno con otro). El de origen inorgánico, es el que procede directamente de los minerales, siendo más tóxico para los humanos que el orgánico. En cuanto al orgánico, lo encontramos una vez éste ha sido asimilado por algún organismo vivo capaz de asimilarlo. Tiene que haber sido metabolizado como mínimo por un productor primario, es decir, haber empezado la cadena trófica; lo encontraríamos en raíces, hojas o semillas de una planta regada con aguas contaminadas con arsénico y que pudiera bioacumularlo, o bien, en partes viscerales, pelo y uñas de animales herbívoros o consumidores de aguas contaminadas.

El As inorgánico, una vez que ha entrado en el organismo, normalmente por vía oral en caso de animales o por las raíces en el caso de las plantas y por difusión en los microorganismos, puede ser metilado a nivel celular a compuestos arsenicales orgánicos con el fin de eliminarlo del organismo. Se crean distintos compuestos según los grupos metil añadidos: ácido monometilarsénico (MMA), dimetilarsénico (DMA) y trimetilarsénico (TMA).

La metilación tiene lugar alternando reacciones oxidativas y reductivas de metilación, es decir, la reducción de As pentavalente a As trivalente seguido de la adición de un grupo metil, cómo se muestra en la Figura 2. En determinados organismos la metilación del arsénico inorgánico puede dar lugar a metabolitos trimetilados. En humanos la cantidad relativa para los compuestos arsenicales en orina es 10-30% de arsénico inorgánico, 10-20% MMA_{total} y un 60-80% DMA_{total}. Dentro de éstas proporciones existen variaciones, una muestra de orina con mayor proporción de DMA muestra una gran capacidad y velocidad del metabolismo para excretar arsénico, y una proporción elevada de MMA significa un metabolismo de excreción más lento, y por tanto, más propenso a tener problemas relacionados con la intoxicación por arsénico en el caso que tomara agua contaminada. Los principales metabolitos excretados por la orina en humanos expuestos al As inorgánico son MMA y DMA juntamente con un poco de As no metilado todos en estado pentavalente. Estos porcentajes son únicamente válidos para humanos, cada especie tiene un porcentaje distinto, ya que hay algunos animales, como los primates (no-humanos) y los cerdos de Guinea, que son incapaces de metilar el As inorgánico. Comparando el arsénico inorgánico con los metabolitos pentavalentes de As metilados (MMAV and DMAV), éstos son menos citotóxicos, menos reactivos en el tejido y más fácilmente excretados por la orina. Esto evidencia que el proceso de metilación es un proceso eficiente de desintoxicación. Dentro de los compuestos metilados, los trivalentes son considerablemente más tóxicos que los pentavalentes. La Figura 3 muestra la ruta metabólica que sigue el compuesto en un organismo vivo (2).

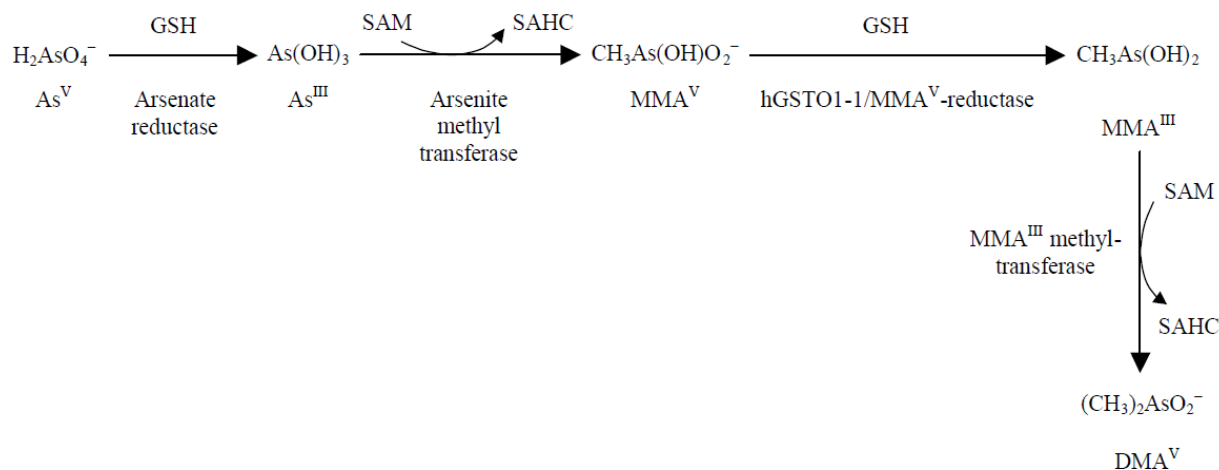


Figura 3. Biotransformación del arsénico inorgánico (2).

Según el estado de oxidación del arsénico inorgánico, existe arsenito (As (III) o también conocido como As trivalente) y el arseniato (As (V) o As pentavalente). El arsenito es el más tóxico y está presente mayormente en condiciones anaeróbicas. El arseniato es menos tóxico que el anterior y lo encontramos normalmente en condiciones aeróbicas, ya que en estas condiciones existen microorganismos que oxidan el arsenito a arseniato (3). Estas dos formas son las más habituales en los ambientes acuáticos. La reducción de arseniato a arsenito da lugar a la solubilización del contaminante en el agua.

Conocer las especies de arsénico es importante, debido a que su toxicidad depende de la especie de arsénico con la que tratamos (4). Eso se debe a que el arsenito se une a los grupos sulfhidril de las enzimas e inhibe su funcionalidad. Algunos estudios han demostrado que el arsenito inhibe más de 200 enzimas en las células humanas (5). Dado que éste es un análogo estructural del ion fosfato, componente principal de las cadenas de ADN, causa mucha problemática a nivel celular. De este modo, el arsenito puede sustituir el fosfato de la doble hélice del ADN, lo que explicaría sus efectos mutágenos, cancerígenos y teratogénicos (6). También, por otra parte, interfiere particularmente en los procesos de fosforilación oxidativa, inhibiendo el metabolismo energético celular (7). Otros estudios sugieren que la reducción intracelular de As (V) a As (III) puede desembocar en la formación de radicales libres responsables del daño cromosómico y celular (8, 9).

1.3 Bibliografía

- (1) Albores, A., Quintanilla, B., del Razo, L. y Cebrián, M. (1997) Arsénico: Introducción a la toxicología ambiental, Metepec (ed. OPS, OMS, CPEHSPA) 15, 247-261 <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvstox/fulltext/toxico/toxico-03a15.pdf> (20 de Julio de 2011).
- (2) International Academy for Research on Cancer (2004) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Drinking-water Disinfectants and Contaminants, including Arsenic. Lyon, IARC, Vol. 84, 39-267.
- (3) Domínguez Carmona, M. (2009) Capítulo IX, El arsénico y la salud. Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia, Monografía XXII, Contaminación y Salud, 153-243. <http://www.analesranf.com/index.php/mono/article/viewFile/600/617> (18 de Julio de 2011).

- (4) Lièvremont, D., Bertin, P. N. y Lett, M. C. (2009) Arsenic in contaminated waters: Biogeochemical cycle, microbial metabolism and biotreatment processes. *Biochimie*, 91, 1229–1237.
- (5) Abernathy, C. O., Liu, Y. P., Longfellow, D., Aposhian, H. V., Beck, B., Fowler, B., Goyer, R., Menzer, R., Rossman, T., Thompson, C. y Waalkes, M. (1999) Arsenic: health effects, mechanisms of actions, and research issues. *Environmental Health Perspectives*, 107 (7): 593–597.
- (6) Mandal, B.K. y Suzuki, K.T. (2002) Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58, 201–235.
- (7) Moore, S.A., Moennich, D.M. y Gresser, M.J. (1983) Synthesis and hydrolysis of ADParsonate by beef heart submitochondrial particles. *Journal of Biological Chemistry*, 258, 6266–6627.
- (8) Wang, T.S., Kuo, C.F., Jan, K.Y. y Huang, H. (1996) Arsenite induces apoptosis in Chinese hamster ovary cells by generation of reactive oxygen species. *Journal of Cell Physiology*, 169, 256–268.
- (9) Del Razo, L.M., Quintanilla-Vega, B., Brambila-Colombres, E., Calderon- Aranda, E.S., Manno M. y Albores, A. (2001) Stress proteins induced by arsenic. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 177, 132–148.
- (10) National Academy of Sciences (1977) Medical and biologic effects of environmental pollutants, arsenic. Washington, DC: National Research Council, National Academy of Sciences.
- (11) Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2007) Toxicological profile for arsenic. Draft for Public Comment. Atlanta: US Department of Health and Human Services <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=22&tid=3> (15 de Julio de 2011).
- (12) Ana Ulivarri, Hector Montero (2007) Lic. Higiene y Seguridad en el Trabajo Medicina Laboral. Monografía: Arsénico. <http://eneg.ucasal.net/paginas/docente/documentos/2007/trabajoarsenicocompleto.pdf> (27 de Junio de 2011).
- (13) Azcue, J. M. y Nriagu, J. O. (1994) Arsenic: historical perspectives, in *Arsenic in the Environment: Part I: Cycling and Characterization* (ed. Nriagu, J. O.) John Wiley & Sons, Ltd, New York, 1-15.
- (14) Guha, D.N., Das, J., Chakraborty, A.K., Chatterjee, A., Das, D. y Chakraborti, D. (1992) Environmental pollution and chronic arsenicosis in South Calcutta. *Bulletin of the World Health Organization*, 70 (4), 481-485.
- (15) Chakraborti, D., Samanta, G., Mandal, B.K., Roy, T., Chanda, C.R., Biswas, B.K., Dhar, R.K., Basu, G.K. y Saha, K.C. (1998) Calcutta's industrial pollution: Groundwater arsenic contamination in a residential area and sufferings of people due to industrial effluent discharge - An eight-year study report. *Current Science*, 74 (4), 346-355.
- (16) http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_2009.pdf (30 de Junio de 2011).
- (17) <http://es.thefreedictionary.com/higrosc%C3%B3pico> (13 de Julio de 2011).
- (18) <http://es.thefreedictionary.com/> (13 de Julio de 2011).
- (19) <http://www.mag.go.cr/legislacion/1990/de-19443.pdf> (6 de Julio de 2011).

- (20) Goldberg, L. (1996) A history of pest control measures in the anthropology collections, National Museum of Natural History, Smithsonian Institution. *Journal of the American Institute for Conservation*, 35, 23-43.
- (21) http://www.terralia.com/agroquimicos_de_mexico/index.php?proceso=registro&numero=5782&base=2010 (28 de Junio de 2011).
- (22) <http://www.aqumix.com/pdf/Target6PlusLabel.pdf> (27 de Junio de 2011).
- (23) <http://www.docstoc.com/docs/36770839/MSMA-Plus-Surfactant-for-Postemergence-Weed-Control-in> (27 de junio de 2011).
- (24) Pedersen, A. J., Kristensen, I. V., Ottosen, L. M., Ribeiro, A. B., Villumsen, A. (2005) Electrolytic remediation of CCA-treated waste wood in pilot scale. *Engineering Geology*, 77 (3-4 Special Issue), 331-338.
- (25) Cox, C. (1991) Chromated cooper arsenate. *The Journal of Pesticide Reform*, 11(1), 2-6.
- (26) Hingston, J. A., Collins, C. D., Murphy, R. J. y Lester, J. N. (2001) Leaching of chromate cooper arsenate wood preservatives: a review. *Environmental Pollution*, 111, 53-66.
- (27) Morrel, J. J., Keefe, D. y Baileys, R. T. (2003) Copper, zinc and arsenic in soil surrounding Douglas-fir poles treated with ammoniacal copper zinc arsenate (ACZA). *Journal of Environmental Quality*, 32(6), 2095-2099.
- (28) Helsen, L. y Van Den Bulck, E. (2005) Review of thermochemical conversion processes as disposal technologies for chromate cooper arsenate (CCA) treated wood waste, *Environmental Impacts of preservative-Treated Wood*, Florida Center for Environmental Solutions, conference, February 8-11, Gainesville, Orlando, FL, 277-94.
- (29) Khan, B. I., Solo-Gabriele, H. M., Dubey, B. K. , Townsend, T. G. y Cai, Y. (2004) Arsenic Speciation of Solvent-Extracted Leachate from New and Weathered CCA-Treated Wood. *Environmental Science and technology*, 38(17), 4527-4534.
- (30) http://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/docs/Arsenic_CSEM_Spanish.pdf (2 de Agosto de 2011).
- (31) <http://roble.pntic.mec.es/~jfes0017/mineral.php?letra=a&orden=178> (15 de Julio de 2011).
- (32) http://hacido.uv.es/Expo_medicina/Renacimiento/nuevas_enf.html (8 de Julio de 2011).
- (33) <http://www.grupoprevenir.es/fichas-seguridad-sustancias-quimicas/0326.htm> (6 de Julio de 2011).
- (34) <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0153sp.pdf> Hoja informativa sobre sustancias peligrosas (4 de Julio de 2011).
- (35) Spongberg, A. L. y backs, P. M. (2000) Inorganic soil contamination from cemetery leachate. *Water, Air, and Soil pollution*, 117 (1-4), 313-327.
- (36) Fetter, C. W. (1993) *Contaminant Hydrology*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 458.
- (37) Henke, K. R. (2009) *ARSENIC, Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*. University of Kentucky Center for Applied Energy Research, USA. Wiley.
- (38) Lu, D-P., Qiu, J-Y., Jiang, B., Wang, Q., Liu, K-Y., Liu, Y-R. y Chen, S-S. (2002) Tetra-arsenic tetra-sulfide for the treatment of acute promyelocytic leukemia: a pilot report. *Journal of The American Society of Hematology; Blood*, 99 (9), 3136-3143.

- (39) Miller, W. H. Jr, Schipper, H. M., Lee, J. S., Singer, J. y Waxman, S. (2002) Mechanisms of action of arsenic trioxide. *Cancer Research*, 62, 3893-3903.
- (40) Hu, J., Fang, J., Dong, Y., Chen, S. J. y Chen, Z. (2005) Arsenic in cancer therapy. *Anti-Cancer Drugs*, 16, 119-127.
- (41) Nriagu, J. O. (2002) Arsenic poisoning through the ages, in *Environmental Chemistry of Arsenic* (ed. Frankenberger Jr, W. T.), Marcel Dekker, new York, 1-26.
- (42) Gorby, M. S. (1994) Arsenic in human medicine, in *Arsenic in the Environment: Part II: Human Health and Ecosystem Effects* (ed. Nriagu, J. O.), John Wiley & Sons, Ltd, New York, 1-16.
- (43) William, N., Steven, B. y Markowitz, R. (2007) Environmental and occupational medicine.
- (44) Garvey, G. J., Hahn, G., Lee, R. V. y Harbison, R. D. (2001) Heavy metal hazards of Asian traditional remedies. *International Journal of Environmental Health Research*, 11 (1), 63-71.
- (45) Chan, T. Y. K. (1994) The prevalence, use and harmful potential of some Chinese herbal medicines in babies and children. *Veterinary & Human Toxicology*, 36 (3), 238-240.
- (46) Kerr, H. D. y Saryan, L. A. (1986) Arsenic content of homeopathic medicines. *Clinical Toxicology*, 24 (5), 451-459.
- (47) Rossman T. 2007. Arsenic, en: Rom, W. y Markowitz, S. *Environmental and Occupational Medicine*, 4th ed. Lippincott Williams & Wilkins, 1006-1017.
- (48) <http://www.drugs.com/cons/arsobal.html> (11 de Julio de 2011).
- (49) Shen, Y., Yan, H., Chen, J., Zeng, J.M. (2001) Studies on the clinical efficacy and pharmacokinetics of low dose arsenic trioxide in the treatment of relapsed acute promyelocytic leukemia: a comparison with conventional dosage. *Leukemia*, 15, 735-741.
- (50) http://www.chemicaldictionary.org/dic/D/Donovans-solution_1418.html (15 de Julio de 2011).
- (51) <http://www.dkvseguros.com/awa2006/almacen/documentos/observatorio2009.pdf> (23 de agosto de 2011).
- (52) Sekhar, K.C., Chary, N.S., Kamala, C.T., Rao, V.R., Balaram, V. y Anjaneyulu, Y. (2003) Risk assessment and pathway study of arsenic in industrially contaminated sites of Hyderabad: A case study. *Environmental International*, 29, 601-611.
- (53) http://www.wattagnet.com/IA/Pfizer_suspende_las_ventas_del_aditivo_para_alimento_av%C3%ADcola_3-Nitro.html (28 de Junio de 2011).
- (54) Jahn, T.L. y F.F. Jahn. (1949) *How to Know the Protozoa*. Wm. C. Brown Co., Dubuque, Iowa.
- (55) Gorby, M. S. (1988) Clinical Conference; Arsenic poisoning. *Western Journal of Medicine*, 149, 308-315.
- (56) <http://www.webexhibits.org/pigments/individ/overview/realgar.html> (13 de Julio de 2011).
- (57) <http://gccweb.gccaz.edu/earthsci/imagearchive/realgar.htm> (13 de Julio de 2011).
- (58) <http://www.mineral-s.com/arsenopirita.html> (13 de Julio de 2011).

- (59) http://portaleso.com/portaleso/trabajos/tecnologia/materiales/metales_no_ferricos_noelia_2005/ayuda/cobaltina.html (12 de julio de 2011).
- (60) <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:xPqcNly9G9AJ:petro.uniovi.es/Docencia/myp/Mine/TEMA-07.ppt+cobaltina+aerospacial&cd=1&hl=ca&ct=clnk&gl=es&client=firefox-a&source=www.google.es> (12 de Julio de 2011).
- (61) Boyle, R. W. y Jonasson, I. R. (1973) Geochemistry of arsenic in its use as indicator element in geochemical prospecting. *The Journal of Geochemical Exploration*, 2 (3), 251-296.
- (62) Zhang, J-Y., Ren, D-Y., Zhong, Q., Xu, F-M. y Zhang Y-G. (2000) Restraining of arsenic volatility using lime in coal combustion. *The Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 28 (3), 200.
- (63) Craw, D., Koons, P. O., Horton, T. y Chamberlain, C. P. (2002) Tectonically driven fluid flow and gold mineralization in active collisional orogenic belts: comparison between New Zealand and Western Himalaya. *Tectonophysics*, 348 (1-3), 135-153.
- (64) Lett, R. E., Bobrowsky, P., Cathro, M. y Yeow, A. (1998) Geochemical pathfinders for massive sulphide deposits in the southern Kootenay Terrane, in *Geological Fieldwork 1997*, british Columbia Geological Division, Victoria, BC, 15-1 – 15-9.
- (65) McConnell, J. M. (1999) Results of Geochemical Mapping Employing High-Density Lake-Sediment and Water Sampling in Central Labrador. Geological Survey, Report 99-1, Current Research Newfoundland Department of Mines and Energy, 17-39.
- (66) Williams, M. (2001) Arsenic in mine waters: international study. *Environmental Geology*, 40, 267–278.
- (67) D.B. Johnson (2003) Chemical and microbiological characteristics of mineral spoils and drainage waters at abandoned coal and metal mines. *Water, Air and Soil Pollution Focus*, 3, 47–66.
- (68) Williams, M. (1997) Mining-related Arsenic Hazards: Thailand Case-study. Summary Report. British Geological Survey Tech. Rep, WC/97/49.
- (69) Choprapawon, C. y Rodcline, A. (1997) Chronic arsenic poisoning in Ronpibool Nakhon Sri Thammarat, the Southern Province of Thailand en: *Arsenic Exposure and Health Effects* (ed: Abernathy, C.O., Calderon, R.L., Chappell, W.R.) Chapman and Hall, London, 69–77.
- (70) Williams, M., Fordyce, F., Paijitprapapon, A., Charoenchaisri, P., 1996. Arsenic contamination in surface drainage and groundwater in part of the Southeast Asian tin belt, NakhonSi Thammarat Province, southern Thailand. *Environmental Geology* 27, 16–33.
- (71) Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.G (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517–568.
- (72) Nordberg, G. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Cap.63, Metales: Propiedades químicas y toxicidad. <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo2/63.pdf> (11 de Julio de 2011).
- (73) <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/as.htm> (3 de Agosto de 2011).
- (74) <http://www.scribd.com/doc/57239677/29/Arsenamina> (7 de Julio de 2011).

- (75) <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0159sp.pdf> (7 de julio de 2011).
- (76) Blanca Martínez-Barbeito, M., Nuñez Aceves, A. B., Laín Teres, N., Gimeno Martín, R., Quintanar Verdúñez, T. y Pangua Méndez, C. (2007) Intoxicación aguda por arsénico con inusual evolución favorable. *Emergencias*, 19, 225-228.
- (77) Burguera, M y Burguera, J.L. (1997) Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples. *Elsevier, Talanta* 44, 1581-1604.
- (78) Nriagu, J. O. (2002) Arsenic poisoning through the ages, in *Environmental Chemistry of Arsenic* (ed. W. T. Frankenberger Jr), Marcel Dekker, New York, pp 1-26.
- (79) <http://www.bt.cdc.gov/agent/vesicants/espanol/tsd.asp> (3 de Agosto de 2011).
- (80) Environmental Protection Agency Federal Facilities Restoration and Reuse. Military Munitions/ Unexploded Ordnance. Washington DC (updated Nov. 10, 2008; accessed Jul., 2011). <http://www.epa.gov/fedfac/documents/munitions.htm> (6 de Julio de 2011).
- (81) Álvarez, F., Buenaventura M. J., L. F. y Dumas, C-L. (1838) Nuevos elementos de química: aplicada a la medicina y a las artes.
- (82) Cullen, W.R. y Reimer, K.J. (1989) Arsenic speciation in the environment. *Chemical Review* 89, 713-764.
- (83) Yudovich, Ya. E. y Ketris, M. P. (2005) Arsenic in coal: review. *The International Journal of Coal Geology*, 61 (3-4), 141-196.
- (84) He, B., Liang, L. y Jiang, G. (2002) Distributions of arsenic and selenium in selected Chinese coal mines. *Science of the Total Environment*, 296 (1-3), 19-26.
- (85) Mukherjee, A. B. y Kikuchi, R. (1999) Coal ash from thermal power plants in Finland, in *Biogeochemistry of Trace Elements in Coal and Coal Combustion Byproducts* (ed. Sajwan, K.S., Alva, A. K. y Keefer, R. F.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 59-76.
- (86) Hower, J. C., Trimble, A. S., Eble, C. F., Palmer, C.A. y Kolker, A. (1999) Characterization of fly ash from low-sulfur and high-sulfur coal sources: partitioning of carbon and trace elements with particle size. *Energy Sources*, 21 (6), 511-525.
- (87) Diaz-Somoano, M., López-Antón, M. A. y Martínez-Tarazona, M. R. (2004) Retention of arsenic and selenium during hot gas desulfurization using metal oxide sorbents. *Energy and Fuels*, 18 (5), 1238-1242.
- (88) López-Antón, M. A., Díaz-Somoano, M., Fierro, J. L. G. y Martínez-Tarazona, M. R. (2007) Retention of arsenic and selenium compounds present in coal combustion and gasification flue gases using activated carbons. *Fuel Processing Technology*, 88 (8), 799-805.
- (89) Liu, S., Wang, Y., Yu, L. y Oakey, J. (2006) Thermodynamic equilibrium study of trace element transformation during underground coal gasification. *Fuel Processing Technology*, 87 (3), 209-215.
- (90) Fruchter, J. S., Wilkerson, C.L., Evans, J. C. y Sandlers, R. W. (1980) Elemental partitioning in an aboveground oil shale retort pilot plant. *Environmental Science and Technology*, 14 (11), 1374-1381.

Legislación

1 Legislación vinculada a la problemática del arsénico

1.1 Internacional

Cuando se trata de trabajar en tecnologías que remuevan los contaminantes del agua potable, es necesario saber el nivel de contaminación a nivel mundial y la problemática que esta contaminación conlleva. Para evaluar correctamente el estado de contaminación de cualquier país o nación por parte de algún producto, se debe conocer su legislación y el riesgo para la salud que conlleva el contaminante en cuestión.

Este es el caso del arsénico, un contaminante que no deseamos tener en nuestras aguas de consumo por los problemas que este causa a la salud. En este apartado se pretende recoger el máximo de información sobre los problemas que el arsénico ejerce sobre la población y como está regulado por los organismos legislativos para que este cree la menor alteración posible para la salud.



Figura 1. Fuente de agua (1).

La exposición prolongada a bajas concentraciones de arsénico, puede afectar a diversos órganos del cuerpo humano. Los órganos más afectados son la piel, el feto en desarrollo, el hígado, y los sistemas vascular, pulmonar, nervioso y endocrino. Estos efectos están ligados a la dosis de consumo, y los encontramos mayormente en casos de exposición oral, aunque la exposición por inhalación tiene también efectos adversos para la salud (2). Las fuentes de exposición, son habitualmente, los alimentos contaminados con arsénico, ya provengan de cultivos regados con agua con concentraciones considerables de arsénico o pescados y mariscos que provengan de aguas contaminadas con el metaloide; la exposición a una atmosfera contaminada con compuestos volátiles de arsénico y el agua de bebida contaminada (Figura 1).

Los síntomas que se manifiestan más temprano son las alteraciones en la pigmentación de la piel, pues se ven a simple vista. Al principio, hay cierta despigmentación, lo que es fácilmente observable en la Figura 2, a la vez que aparecen manchas oscuras en la piel de pies y manos (3) como se muestra en la Figura 3.



Figura 2. Mujer con despigmentación en las manos por envenenamiento con arsénico (4).



Figura 3. Niño con manchas en el brazo y la mano causadas por el consumo de agua con arsénico (5).

Si la exposición al contaminante no cesa, éste sigue provocando daños conllevando problemas mayores. Las Figuras 4 y 5 nos muestran ejemplos de la afectación sobre la piel conocida como arsenicosis.



Figura 4. Hombre con manos manchadas y mutiladas debido a la exposición al arsénico (6).



Figura 5. Mano con manchas y úlceras debidas a la exposición prolongada al arsénico (7).

Y si todavía sigue el consumo de arsénico, éste puede ser causa de distintos tipos de cáncer, como es el de piel, hígado, riñones, etc.

México, Estados Unidos, Chile y Argentina son los países más afectados por el problema del arsénico en América (Figura 6). Se ha estimado que por lo menos 4 millones de personas están expuestas a niveles de arsénico superiores a 0.05 mg As/l solo en Latinoamérica (8). Concentraciones de arsénico extremadamente elevadas, en el orden de mg por litro, fueron encontradas en algunos pozos de Latinoamérica, entre ellos están Bolivia y Perú. Niveles de hasta 5 mg As/l fueron registrados en Argentina (8), alcanzando niveles de 11.5 mg As/l en algunos pozos de la provincia de Córdoba (9). En la Figura 6 se puede observar a nivel mundial en qué países se ha encontrado contaminación en las aguas por parte del arsénico.



Figura 6. Países en los que se ha detectado arsénico en aguas de origen subterráneo o superficial (10).

En los Estados Unidos, también existe una gran preocupación por este contaminante, por esto, encontramos mapas que muestran las concentraciones en distintos estados, pues el consumo prolongado de agua con bajas concentraciones de arsénico, es igualmente tóxico. (Figura 7).

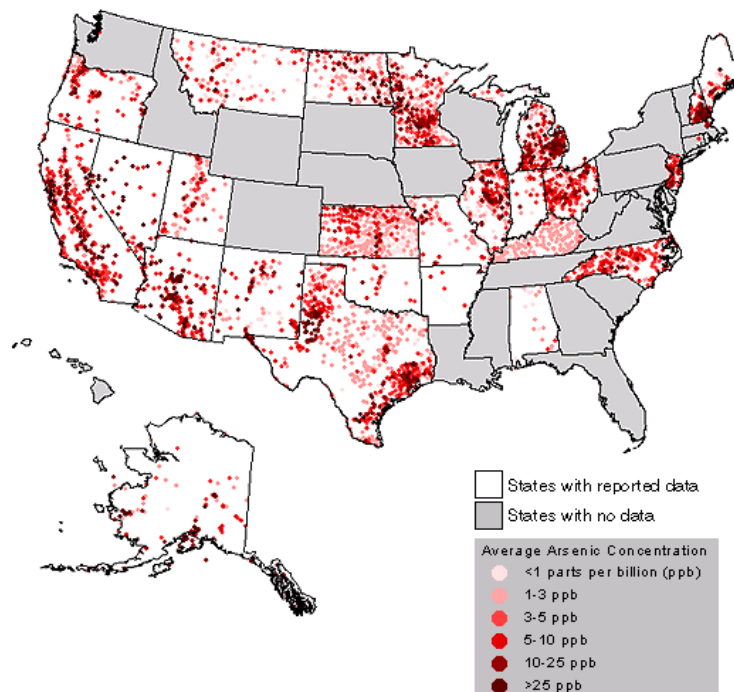


Figura 7. Mapa que muestra las concentraciones de arsénico en ppb (10 ppb As=0,01 mg As/l) (11)

Por ello, y debido a diferentes sucesos de intoxicaciones por arsénico en algunos países, los valores guía del arsénico en agua potable están más bajos que nunca.

En la Tabla 1 se muestran los límites máximos permitidos y valores guía adoptados por distintos organismos internacionales y nacionales de distintos países, para la regulación del contenido en arsénico del agua de bebida para el consumo humano.

Tabla 1. Muestra los valores guía de arsénico nacionales e internacionales permitidos según distintos organismos*

Valores internacionales		
País u organismo	Regla, ley o referencia bibliográfica	Concentración de As máxima permitida (mg As/l)
U. S. : New Jersey	New Jersey administrative Code 2010; Groundwater Quality Standards (Anexo 1)	0.003
Australia (National Health and Medical Research Council)	Australian Drinking Water Guidelines 6, 2004 (Anexo 2)	0.007
Brasil	(12)	0.01
Canada - Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water of the Federal-Provincial-Territorial Committee on Health and the Environment (2007)	Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Summary Table, Health Canada, Ottawa. (Anexo 3)	0.01
Japón - Ministry of Environment, Government of Japan - Recent Progress of water environmental	Governance/management in Japan, Annual meeting for Wepa 2011; (Anexo 4)	0.01
Jordania	(10)	0.01
Laos	(10)	0.01
Mongolia	(13)	0.01
Namibia	(10)	0.01
OMS (Organización Mundial de la Salud)	Valor de referencia Provisional (Anexo 5)	0.01
Rusia	(13)	0.01
Siria	(10)	0.01
Taiwán	Republic of China Environmental Protection Administration (1998)	0.01

UE (Unión Europea)	Directiva 98/83/CE del consejo de 3 de noviembre de 1998 (Anexo 6)	0.01
USEPA (Agencia de Protección Ambiental de U.S.)	Arsenic rule 66 FR 6976 (Anexo 7)	0.01
Arabia Saudí	(10)	0.05
Baharain	(10)	0.05
Bangladesh - Ministry of Environment and Forests - Department of Environment	The environmental Conservation Rules, ECR '97, pp 197-227 (Anexo 8)	0.05
Bolivia	(10)	0.05
Chile	(14)	0.05
China	(15)	0.05
Croacia	(16)	0.05
Ecuador	(17)	0.05
Egipto	(10)	0.05
Filipinas	(10)	0.05
Ghana	(18)	0.05
India	Indian Bureau of Standards (1991); (19)	0.05
Indonesia	(10)	0.05
Nepal	(20)	0.05
Omán	(10)	0.05
Sri Lanka	(10)	0.05
Tailandia	(21)	0.05
Vietnam	(10, 22)	0.05
Zimbawe	(10)	0.05

* Para crear la tabla se ha procurado encontrar las reglamentaciones de cada organismo o país, pero no en todas las ocasiones ha sido posible, así que cuando ésta no se ha encontrado, se han utilizado fuentes de artículos. Aun así, faltan los datos de muchos países. Esto es porque no todos tienen informatizado su sistema judicial, o por problemas lingüísticos.

Estos mismos límites se encuentran reflejados en la Figura 8 donde se puede observar la concentración máxima permitida en distintos países en código de color.

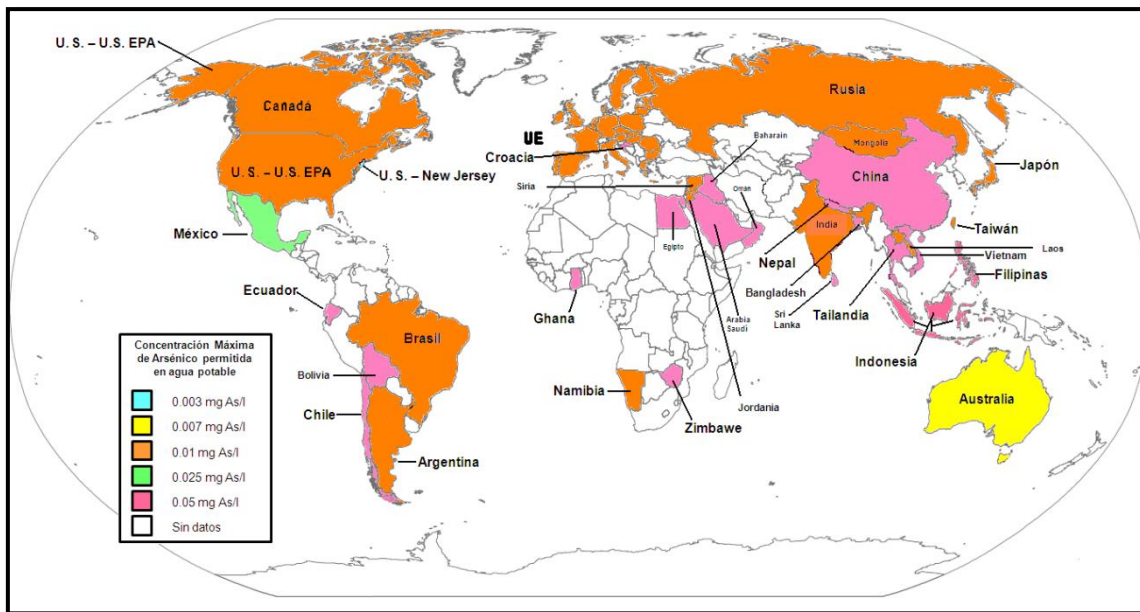


Figura 8. Mapa del mundo que muestra en color los valores guía aceptados por cada país para la concentración de arsénico del agua potable.

1.2 Nacional

1.2.1 México

En México, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales se encuentra a cargo de todo lo que concierne al medio natural, a su preservación, protección y regulación. De este organismo depende la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), encargada de lo relacionado al agua de la nación. CONAGUA, es la encargada de un gran abanico de funciones, entre las cuales se encuentra el redactado de la Ley de las Aguas Nacionales, creada en 1992. Ésta define las Normas Oficiales Mexicanas. Entre las normas, se halla la NOM 127 SSA1-1994 “salud ambiental, agua para uso y consumo humano - Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización” (Anexo 9) que establece los límites permisibles de distintos contaminantes orgánicos e inorgánicos en el agua potable, entre los que se encuentra el arsénico. Esta norma fue modificada en el año 2000 para reducir el nivel de 0.05 mg As/l hasta 0.025 mg As/l en el agua para uso y consumo humano. Esta reducción se hizo de forma gradual a lo largo de 5 años (este programa de reducción se muestra en la Tabla 2). El período de reducción gradual de la concentración de arsénico permitida en el agua de consumo humano se desarrolló basándose en el límite fijado por la OMS, en la incertidumbre existente en la evaluación del riesgo de contraer cáncer, en el límite práctico de cuantificación del metaloide y en la dificultad para removerlo del agua.

Tabla 2. Cumplimiento gradual propuesto para las regiones mexicanas para reducir las concentraciones de arsénico en el agua potable (Anexo 9).

Límite permisible (mg As/l)	Año
0.045	2001
0.040	2002
0.035	2003
0.030	2004
0.025	2005

En México, CONAGUA se encarga de llevar a cabo diversos programas con la finalidad de regular y mejorar tanto el agua potable como los sistemas de alcantarillado y tratamiento de aguas residuales, tanto en poblaciones rurales como urbanas. Los que aquí se muestran son los que se desarrollaron a fin de mejorar la calidad del agua potable:

- Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento en Zonas Urbanas (APAZU): Este programa surgió en 1990, con el fin de hacer frente a la creciente demanda de los servicios de agua potable, alcantarillado y saneamiento. El programa tiene cobertura a nivel nacional y está dirigido a localidades con una población mayor a 2,500 habitantes, consistiendo su objetivo primordial en apoyar el incremento de la cobertura de los servicios de agua potable, alcantarillado y saneamiento, mediante la rehabilitación y construcción de infraestructuras hidráulicas, promover el tratamiento de las aguas residuales y apoyar acciones para el desarrollo institucional de los ejecutores (23).
- Sostenibilidad de los Servicios de Agua Potable y Saneamiento en Zonas Rurales (PROSSAPYS): Este programa surgió en 1999, derivado de un crédito externo con el Banco Interamericano de Desarrollo contratado por el gobierno mexicano. Este crédito fue renovado en 2005. La ejecución se lleva a cabo a nivel nacional y está dirigido a comunidades rurales con una población menor o igual a 2,500 habitantes, consistiendo su objetivo primordial el apoyar el incremento de la cobertura de los servicios de agua potable y saneamiento, mediante la construcción de infraestructuras con la participación de la población beneficiada, a fin de inducir la sostenibilidad de estos servicios. La inversión anual en cada uno de los estados participantes se integra con una mezcla de recursos de hasta el 50% de recursos federales y el resto de aportación local, en donde se puede incluir, en su caso, la de los municipios y de las comunidades rurales participantes (23).

En México no existe actualmente un cálculo exacto de la población expuesta a la ingestión de arsénico a través del agua; sin embargo, se conoce que son varias las localidades del país cuyas fuentes de abastecimiento se encuentran contaminadas con este metaloide. Tales localidades se ubican en los estados de Chihuahua, Coahuila, Durango, San Luis de Potosí, Guanajuato, Jalisco, Morelos, Hidalgo y Guerrero. En la mayoría de los casos aún no se implementa un proceso de tratamiento debido a varias razones, entre las que se destacan los costos de la inversión inicial, de la operación, del mantenimiento de la planta y de los equipos de tratamiento (24).

1.3 Bibliografía

- (1) <http://www.rafaela.com/cms/news/ver/2499/1> (15 de julio 2011)
- (2) World Health Organization (2001) Arsenic and arsenic compounds, Environmental Health Criteria, Vol. 224, 2nd ed., World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, Geneva.
- (3) Henke, K. R. (2009) Arsenic, Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment. University of Kentucky Center for Applied Energy Research, USA, Wiley.
- (4) <http://www.xeologosdelmundu.org/?q=es/node/1098> (15 de julio 2011)
- (5) <http://www.source.irc.nl/page/15577> (15 de julio 2011)
- (6) http://www.lapizarradeyuri.com/2010/12/03/vida-arsenica-conferencia-nasa/nasa_efectos_arsenico/ (15 de julio 2011)
- (7) <http://www.source.irc.nl/page/1557> (15 de julio 2011)
- (8) Bundschuh J., Garcia, M.E. y Birkle, P. (2006) Rural Latin America: a forgotten part of the global groundwater arsenic problem. Proceedings of the As 2006 International Congress: Natural Arsenic in Groundwaters in Latin America; 20-24 June 2006, Mexico city, Mexico.
- (9) BGS y DPHE (2001) Arsenic contamination of Groundwater in Bangladesh. Vol. 2. Final Report. Keyworth, UK, British Geological Survey.
- (10) Petrusevski, B., Sharma, S., Schippers, J. C. y Shordt, K. (2007) Arsenic in Drinking Water. IRC International Water and Sanitation Centre
- (11) <http://www.nrdc.org/water/drinking/arsenic/map.asp> (10 julio 2011)
- (12) Varejão, V. V. E., Bellato, C. R., Fontes, M. P. F. y Mello, J. W. V. (2011) Arsenic and trace metals in river water and sediments from the southeast portion of the Iron Quadrangle, Brazil. Environmental Monitoring and Assessment, 172, 631-642
- (13) Mun, Y., Ko, I. H., Janchivdorj, L., Gomboev, B., Kang, S. I. y Lee, C. (2008) Integrated Water Management Model on the Selenge River Basin. Status Survey and Investigation (Phase I). Korea Environment Institute.
- (14) Caceres, D.D., Pino, O., Montesinos, N., Atalah, E., Amigo, H. y Loomis, D. (2005) Exposure to inorganic arsenic in drinking water and total urinary arsenic concentration in a chilean population. Environmental research, 98 (2), 151-59.
- (15) Guo, H. y Wang, Y. (2005) Geochemical characteristics of shallow groundwater in Datong Basin, northwestern China. Journal of Geochemical Exploration, 87 (3), 109-20.
- (16) Kutle, A., Oreščanin, V., Obhodaš, J. y Valkovič, V. (2004) Trace element distribution in geochemical environment of the island Krk and its influence on the local population. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 259 (2), 271-76.
- (17) Appleton, J. D., Williams, T. M., Orbea, H. y Carrasco, M. (2001) Fluvial contamination associated with arsenical gold mining in the Ponce Enríquez, Portovelo-Zaruma and Nambija areas, Ecuador. Water, air, and soli Pollution, 131 (1-4), 19-39.
- (18) Duker, A. A., Carranza, E. J. M. y Hale, M. (2005) Spatial relationship between arsenic in drinking water and Mycobacterium ulcerans infection in the Amansie West district, Ghana. Minerological Magazine, 69 (5), 707-17.
- (19) Rhaman, M. M., Sengupta, M. K., Ahamed, S., Chowdhury, U. K., Hossain, M. A., Das, B., Lodh, D., Saha, K. C., Pati, S., Kaies, I., Barua, K. A. y Dipankar, C. (2005) The

- Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. Science of the total environment, 358, 97-120.
- (34) Web odontológica: <http://webodontologica.com/index.asp> (25 de julio 2011)
- (35) Nicolli, H. B., Tineo, García, J. W., Falcón, C. M., merino, M. H., Etchichury, M. C., Alonso, M. S. y Tofalo, O. R. (2007) Arsenic-contamination source of groundwater from Salí basin, Argentina. Water-rock interaction, Leiden, Balkema.
- (36) Arsenic in Drinking Water. WHO Fact Sheet No. 210. Revised May 2001 http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/GDW12rev1and2.pdf (27 de junio 2011)
- (37) World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality, Geneva, Vol.1, Recomendaciones, 1993.
- (38) Wasserman, G. A., Liu, X., Parvez, F., Ahsan. H, Factor-Litvak, P., van Geen, A., Slavkovich, V., Lolacono, N. J., Cheng, Z., Hussain, I., Momotaj, H., y Graziano, J. H. (2004) Water Arsenic Exposure and Children's Intellectual Function in Arahazar, Bangladesh. Environmental Health Perspectives, 112 (13): 1329-1333
- (39) http://findarticles.com/p/articles/mi_m0CYP/is_7_114/ai_n27099680/?tag=mantle_skin;content (3 de Julio de 2011)
- (40) Tseng, W. P., Chu, H. M., How, S. W., Fong, J. M., Lin, C. S. y Yeh, S. (1968) Prevalence of Skin Cancer in an Endemic Area of Chronic Arsenicism in Taiwan. Journal of the National Cancer Institute, 40 (3), 453-463.
- (41) <http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-WATER/2001/January/Day-22/w1668.htm>
- (42) (8 de julio 2011)
- (43) <http://www.nrdc.org/water/drinking/qarsenic.asp#whether> (3 de julio 2011)

Técnicas Analíticas de Cuantificación de Arsénico

1 Muestreo

Para preservar la calidad de las aguas y suelos es necesario conocer y controlar los contaminantes vertidos o presentes en estas matrices, verificando que los niveles no excedan los límites permisibles establecidos por la normatividad vigente.

Para poder verificar el estado que guardan estos medios, es necesario caracterizar el sitio realizando muestreos y análisis químicos de la zona o lugar, mismos que deben ser representativos y confiables para poder establecer un diagnóstico correcto.

Solo cuando la muestra ha sido colectada, identificada, conservada y transportada adecuadamente, se podrá decir que los resultados obtenidos son confiables en lo que a muestreo se refiere.

Requisitos para un muestreo confiable.

1. La determinación de un sitio representativo para la colecta de muestra
2. La precisión de la toma de muestras
3. El uso del material y equipo adecuado
4. La preservación y transporte
5. La documentación (registros) que soportan el muestreo

1.1 Plan de muestreo

Dentro de las acciones necesarias para llevar a buen término la ejecución de un muestreo la planificación de este mismo resulta imprescindible

Es también indispensable, contar con la mayor información posible tanto del sitio como de los parámetros analíticos ya que aspectos como ubicación, acceso, medios de transporte, materiales, reactivos y equipos dependen de esta información.

1.1.1 Equipo de campo

Antes de iniciar un muestreo es necesario descontaminar el equipo de campo ya que usos anteriores pueden aportar algún valor de concentración si no fueron limpiados eficazmente.

El equipo de campo debe ser calibrado previamente para realizar las mediciones que sean pertinentes. Las pruebas de campo más comunes son el pH, la conductividad eléctrica y temperatura, estos en caso de que la muestra sea agua o alguna solución acuosa.

1.1.2 Registros

Hoja o bitácora de campo: Este registro, contiene información valiosa sobre la identificación de la muestra (fecha, hora, ubicación, observaciones del sitio, etc.), sus características al momento de la colecta, así como las pruebas de campo a que ha sido sometida.

Cadena de custodia. Es un registro que aparte de contener la información de la hoja de campo, contiene aspectos relacionados con la entrega –recepción formal de la

muestra, así como su buen manejo, incluyendo los nombres y firmas del personal involucrado y responsable del muestreo.

1.2 Muestreo para metales en agua (NMX-AA-051-SCFI-2001):

La norma mexicana para metales en aguas establece que debe tomarse un mínimo de 500ml de muestra en envases de polietileno o polipropileno.

Para la determinación de Mercurio, arsénico o selenio se necesitan 250ml en envases separados llenando hasta el tope.

1.2.1 Preservación y almacenamiento:

Las muestras deben preservarse añadiendo ácido nítrico concentrado hasta obtener un pH igual o menor a 2.0. Todas las muestras deben refrigerarse a 4° C hasta su análisis. El tiempo máximo previo al análisis es de 6 meses y, para el mercurio, es de 28 días.

1.3 Muestreo para metales en sitios contaminados (NMX-AA-132-SCFI-2006):

Esta norma establece especificaciones generales para el muestreo de suelos cuyo contenido de metales y metaloides requiere ser identificado y cuantificado en el sitio de estudio. Se tienen básicamente 2 tipos de muestreo

Muestreo superficial: El muestreo se debe hacer con una cuchara o espátula de acero inoxidable o plástico.

Muestreo Vertical: Se realiza a través de pozos que permitan obtener muestras para determinar el perfil del suelo a la profundidad proyectada

Para el muestreo vertical se pueden utilizar excavaciones que permitan el acceso a la persona que toma la muestra, o se pueden utilizar perforaciones para el hincado de un muestreador manual o mecánico que obtenga un núcleo que permita muestrear el perfil del suelo.

1.3.1 Consideraciones prácticas para la toma de muestra de suelo:

Se debe garantizar que la muestra obtenida sea de tamaño tal que una vez tamizada contenga por lo menos 250g de residuo fino para su análisis y que facilite y permita la preparación de muestras compuestas.

Se debe evitar que el equipo de muestreo provoque contaminación entre las diferentes muestras, para lo cual, se deberá limpiar con una brocha o cepillo. En caso de que esto no sea suficiente, se deberá lavar con agua entre muestra y muestra el equipo e instrumentos de muestreo. Si hay presencia de plantas, se deben retirar antes del muestreo, a menos que se consideren importantes para el estudio. Lo mismo si se tienen piedras de tamaño mayor de 2 cm de diámetro aproximadamente, estas deben ser retiradas.

Posteriormente se realiza el envasado y etiquetado de las muestras. El envase debe ser cerrado de manera hermética. El etiquetado debe hacerse inmediatamente después de la colecta de cada muestra colocándose en lugar visible. Las muestras serán transportadas al laboratorio para su análisis.

2 Preparación de Muestras

Antes de iniciar un método de análisis, en la mayoría de los casos, dependiendo del tipo de muestra, el analito de interés y la técnica analítica a desarrollar, es necesario hacer un tratamiento o preparación previa a la muestra. En el caso de muestras de suelo, es necesario secar, moler y homogenizar la muestra (realización de cuarteo). Algunos materiales como arcillas, zeolitas, fritas etc., se requiere pulverizarlas hasta un tamaño de 10-20 micras (textura de talco).

Las principales razones por las que se prepara una muestra son:

- Convertir muestras sólidas y líquidas en soluciones acuosas.
- Destruir toda la materia orgánica
- Obtener el analito de interés en solución a concentraciones detectables.
- No adicionar iones interferentes.
- Ajustar la viscosidad y sólidos de las muestras para un análisis óptimo.

2.1 Digestión de muestras

Los métodos más comunes de digestión de muestras son: Parrilla de calentamiento (método tradicional) y Horno de microondas. El método por parrilla, es un sistema abierto a base de una placa calefactora en la cual se coloca la muestra adicionada de ácido a una temperatura determinada.

El digestor de microondas es un sistema cerrado que se basa en la generación de microondas aplicadas a muestras de muy diversas matrices, tanto solidas como liquidas en un medio acido. Este tipo de metodología ha adquirido importancia debido a su eficacia, sin embargo los métodos tradicionales siguen en práctica con resultados aceptables.

Algunas ventajas de la aplicación de la digestión acida por microondas son:

- Convierte las muestras sólidas y líquidas en soluciones acuosas.
- Ahorro de tiempo (rapidez)
- Destruye la materia orgánica.
- Control de presión, temperatura.
- Repetitividad en métodos.
- Uso de rampas para muestras orgánicas.
- Por ser un sistema cerrado, elimina pérdidas por proyecciones de la muestra,
- Retención de los elementos volátiles.
- Extensas áreas de aplicación como son: Agricultura, Biología, Ambiental, Alimentos, Metalurgia, Aceites, Plásticos, Minerales, etc.

Los fabricantes de estos instrumentos han desarrollado programas específicos validados para la diversidad de matrices en respuesta a la necesidad de contar con muestras adecuadamente preparadas para la obtención de resultados confiables.

Algunos de estos programas han sido reconocidos y aceptados por organismos internacionales como la EPA (agencia de protección al ambiente) quien en conjunto con el fabricante incluye en sus protocolos ambientales este tipo de tratamientos. A continuación se mencionan algunos de ellos:

- método SW 3015 para muestras acuosas

- método SW 3051 para suelo y sedimento.

3 Técnicas analíticas para la determinación de arsénico

Existe una amplia variedad de técnicas analíticas para la determinación de arsénico, tales como métodos espectrométricos atómicos, técnicas electroquímicas, espectroscopia de rayos X, activación neutrónica, biosensores, entre otras. Sin embargo, entre los métodos analíticos más ampliamente utilizados para la determinación de arsénico y sus especies se encuentran las técnicas espectrométricas atómicas, como la espectrometría de absorción atómica (AAS), espectrometría de fluorescencia atómica (AFS), plasma de acoplamiento inductivo con espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) y el plasma de acoplamiento inductivo con espectrometría de masas (ICP-MS).

3.1 Espectroscopía atómica

La Espectroscopía es el estudio e interpretación de los espectros. El fundamento básico de la espectroscopia es que un haz de radiación electromagnética (REM) interacciona con un átomo o molécula e induce transiciones entre sus niveles de energía. Cualquier método espectroscópico se basa en la interacción entre la REM (que será normalmente la zona del visible y ultravioleta del espectro) y la materia (átomos libres). Al emitir o absorber un cuanto de energía los electrones cambian de estado, en la espectroscopía de absorción pasa de un estado fundamental a otro excitado mientras que en la de emisión pasan del activado al fundamental. Si los electrones que experimentan la interacción son los electrones externos, el átomo emite o absorbe energía en el ultravioleta o el visible. Si son los electrones internos, emite rayos X. Existen diversos tipos de espectroscopia o espectrometría, pero este curso se centrará en la espectrometría atómica. A continuación se describen las principales técnicas espectrométricas atómicas.

3.1.1 Espectrometría de absorción atómica de flama (FAAS)

La absorción de la luz por medio de los átomos brinda una herramienta analítica poderosa para los análisis cuantitativos y cualitativos. La espectroscopía de absorción atómica (AAS) se basa en el principio de que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda. La absorción es específica, ya que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas. En AAS, las muestras son vaporizadas a temperaturas muy altas y las concentraciones de átomos se determinan midiendo la absorción a su longitud de onda característica [Janusa y Beck, 2007].

La absorción y la concentración del analito están cuantitativamente relacionadas por la Ley de Lambert-Beer, que indica que cuando una onda electromagnética de longitud de onda definida incide sobre una sustancia, la fracción de la radiación absorbida en la trayectoria de la luz, es una función de la concentración de la sustancia. La ecuación simplificada es la siguiente:

$$A = a \cdot b \cdot c$$

Donde:

A = Absorbancia, representa la señal analítica obtenida en la medición.

a = Absortibilidad, es una constante específica para una longitud de onda y un elemento dado (factor de calibración).

b = Paso de la luz (paso óptico recorrido por la radiación).

c = Concentración

Por cada señal analítica de absorbancia, se hacen dos mediciones, una es la intensidad del haz de radiación incidente (I_0), y la otra es la intensidad del haz de radiación transmitido (I_t). La razón de las dos intensidades se empleará para definir la absorbancia.

La cámara de nebulización neumática es el sistema de introducción de muestra primario utilizado para introducir la muestra en la espectrometría atómica, ya sea de absorción atómica (AAS), fluorescencia atómica (AFS) o emisión atómica (AES), debido a su simplicidad y bajo costo. Las muestras líquidas se introducen en el atomizador por medio de un nebulizador que transforma el líquido en una fina niebla o aerosol.

El objetivo de un sistema de introducción de muestra en la espectrometría atómica es transferir una parte reproducible y representativa de la muestra a un atomizador con una elevada eficacia y sin efectos interferentes adversos. Esto depende en gran medida del estado físico y químico del analito y de la matriz de la muestra. El sistema de introducción de muestra puede ser en muchos casos la etapa limitante de la exactitud, precisión y límites de detección de las mediciones espectrométricas atómicas [Skoog, 2001].

Los componentes de un espectrómetro de absorción atómica son la fuente de radiación, el atomizador, el monocromador y el detector (tubo fotomultiplicador, PMT). La figura 1 muestra un esquema de los componentes esenciales de un espectrómetro de absorción atómica.

La atomización puede realizarse por medio de una llama o por métodos electrotérmicos. En cualquiera de ellos, la energía térmica es utilizada para vaporizar la muestra y romper los enlaces químicos de los componentes de las moléculas. El porcentaje de átomos del analito de interés que son atomizados durante el proceso se conoce como eficiencia de atomización. Ésta es un factor limitante muy importante en la sensibilidad de la técnica AAS.

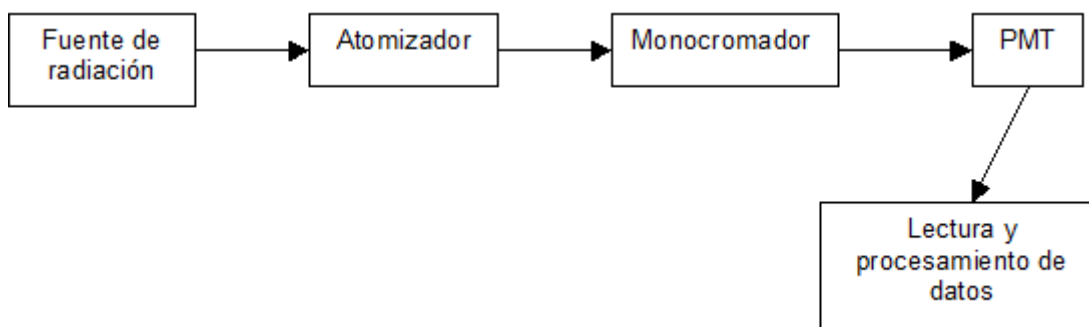
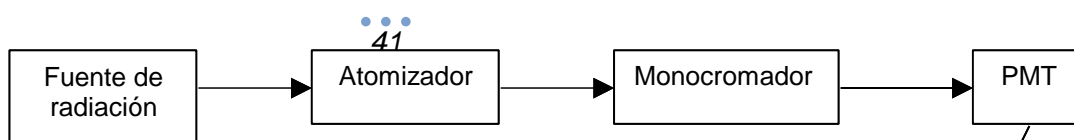


Figura 1 . Componentes esenciales de un espectrómetro de absorción atómica.

La llama es el atomizador más utilizado en AAS. En este método, la muestra a analizar es convertida a aerosol y enviada a la llama por medio de un nebulizador neumático. El procedimiento de nebulización y su subsecuente dilución debida a los gases de la llama reducen la sensibilidad de la absorción atómica en llama. Los típicos gases de la llama utilizados en AAS son aire-acetileno y óxido nitroso-acetileno, que proporcionan una temperatura de operación de 2400°C y 2800°C, respectivamente. La atomización en llama no es un proceso homogéneo. La máxima producción de átomos libres depende de la variación de la temperatura en las diferentes zonas de la llama y de la velocidad de difusión de los gases, ya que diluyen a los átomos libres.

Las fuentes de excitación o radiación más ampliamente usadas en AAS son las lámparas de cátodo hueco (HCLs), que están disponibles en el mercado generalmente



para un sólo elemento. Las lámparas de descarga sin electrodos (EDLs) son otra fuente de línea usada en AAS. Las EDLs están también disponibles en formato multi-elemental. En comparación con las HCLs, las EDLs proporcionan una mayor intensidad que las HCLs, lo que se traduce en una mejoría en la sensibilidad. Sin embargo, las EDLs requieren una corriente de alimentación separada, lo que incrementa el costo de un instrumento de AAS. Además, tienen una menor duración.

El monocromador aísla la longitud de onda de interés con una resolución típica de 0.02-2 nm, mientras que el tubo fotomultiplicador (PMT) o sistema de detección, tiene como función convertir la señal de luz en una señal eléctrica.

Una de las desventajas de la técnica FAAS es su sistema de introducción de muestra, que es una cámara de nebulización neumática, ya que presenta una baja eficiencia de transporte del analito (1-5%), consumo alto de muestra, efectos de memoria, interferencias en la cámara tales como efecto transitorio del ácido, y degradación de la columna cuando es acoplada a técnicas cromatográficas para especiación. Estos efectos pueden reducirse con el uso de la técnica de generación de vapor o de especies volátiles.

Los límites de detección alcanzados con la técnica FAAS para la determinación de arsénico rondan las partes por millón (mg L⁻¹). Las bajas concentraciones a las que normalmente se encuentra este analito en muestras ambientales y biológicas, ha hecho que el uso de la técnica FAAS para la determinación de arsénico esté en declive. Las más recientes aplicaciones de la espectrometría de absorción atómica para medir este analito son su combinación con la técnica de generación de hidruros.

3.1.2 Espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HG-AAS)

La generación de hidruros (HG) es un proceso químico que produce hidruros volátiles por la adición de un agente reductor. Elementos como el arsénico, selenio, antimonio, bismuto, germanio, plomo, telurio y estaño a temperatura ambiente pueden formar sus hidruros correspondientes (AsH₃, H₂Se, SbH₃, BiH₃, GeH₄, PbH₄, H₂Te y SnH₄) en una reacción llevada a cabo en medio ácido y en presencia de un reductor. El NaBH₄ es el agente reductor más utilizado ya que proporciona una mayor rapidez de reacción, una alta eficacia de conversión y blancos bajos [Moreno et. al., 2000].

La reacción de generación del hidruro (EH_n) de un elemento Em⁺ (estado de oxidación) es la siguiente:



Esto generalmente se realiza mezclando la muestra acidificada con la solución alcalina de borohidruro de sodio. La reacción ocurre de forma instantánea. Las especies volátiles formadas (el hidruro volátil y el gas hidrógeno) son separadas de la fase líquida (disolución) a través de un separador gas-líquido con un gas portador (argón), y luego transportadas al atomizador. El gas hidrógeno producido en la reacción de generación de hidruros es el combustible de la llama, donde ocurre el proceso de atomización. El líquido es conducido a un colector de residuos. El diseño de separadores más común es el de un tubo cilíndrico en forma de "U", que se muestra en la Figura 2.

El sistema químico de esta técnica está basado en: a) reacciones en medio acuoso, b) cinética rápida de generación de vapor, que fácilmente es separado de la solución, c) control de interferencias, d) generación de especies volátiles eficiente y reproducible, e) fácil atomización, excitación o ionización de dichas especies, lo que proporciona una alta sensibilidad y bajos límites de detección [Nakahara, 2005].

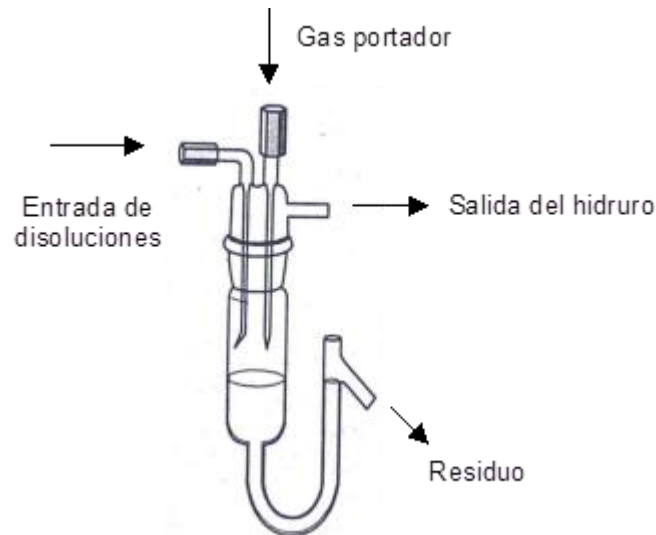


Figura 2.- Esquema de un separador gas-líquido tipo "U"

Las ventajas más importantes de esta técnica en relación a la nebulización son: 1) una alta producción de especies volátiles y eficiencia en su transporte, 2) óptima separación de las fases, evitando efectos de matriz, 3) buena frecuencia de análisis, 4) bajos límites de detección. Las principales limitaciones de la generación de hidruros son: 1) sistema complejo, involucra reacciones en línea, 2) optimización de numerosos parámetros químicos e instrumentales, 3) aplicación a un número limitado de analitos, 4) rangos lineales limitados y 5) capacidad limitada para el análisis multi-elemental [Pohl, 2004; Nakahara, 2005].

La generación de hidruros aumenta la sensibilidad de 10 a 100 veces en comparación con otros procedimientos de introducción de muestras líquidas para las técnicas de espectroscopia atómica. Como sólo los hidruros gaseosos son introducidos al detector, la matriz de la muestra es separada y enviada al colector de residuos líquidos; de esta manera, las interferencias son minimizadas [Gong et. al., 2002]. El acoplamiento de la generación de hidruros con la espectrometría de absorción atómica proporciona límites de detección a niveles de partes por billón ($\mu\text{g L}^{-1}$).

3.1.3 Espectrometría de absorción atómica electro térmica (ETAAS)

Con la finalidad de obtener una mayor sensibilidad, el nebulizador y el quemador de una llama pueden ser reemplazados por un atomizador electrotérmico (ET). Ejemplos de ello son el horno de grafito (GF), tubo de carbón y filamentos de tungsteno, siendo el más utilizado el horno de grafito (GF-AAS). En estos atomizadores, la alícuota de muestra (5 a 50 μl) es calentada a las temperaturas de formación del átomo gaseoso. Un programa térmico típico conlleva una etapa de evaporación del disolvente (110 $^{\circ}\text{C}$), otra de incineración de materiales orgánicos volátiles (450-900 $^{\circ}\text{C}$) y finalmente la etapa de atomización (2000-3000 $^{\circ}\text{C}$) durante 5 a 10 segundos. El ciclo completo puede llevarse a cabo en menos de un minuto. El incremento en la sensibilidad con respecto a la FAAS (Espectrometría de Absorción Atómica en Llama) es de tres órdenes de magnitud. Además, los atomizadores electrotérmicos pueden ser utilizados para el análisis directo de material sólido sin necesidad de ningún pretratamiento. Sin embargo, una desventaja de la ETAAS en relación a la FAAS es una precisión de resultados más reducida. Esto se debe a que la atomización electrotérmica ocurre como un evento singular en el tiempo y en el caso de la FAAS se trata de un proceso continuo. Esto reduce la frecuencia de análisis de ETAAS [Lagalante, 1999].

La espectrometría de absorción atómica con cámara de grafito (GF-AAS) tiene como principal desventaja que se puede presentar una pérdida de arsénico en la etapa de pre-atomización. Esto se puede prevenir utilizando un modificador de matriz, como sales de níquel y paladio [Campillo et. al., 2000]. La mayoría de los métodos reportados para determinación de arsénico basados en esta técnica, requieren una etapa de preconcentración en fase sólida para incrementar la sensibilidad.

La técnica ET-AAS se ha aplicado a la determinación de arsénico en muestras biológicas y ambientales [Campillo et. al., 2000; Barbosa et. al, 2000], con un límite de detección del orden de partes por billón ($\mu\text{g L}^{-1}$). El método HG también ha sido acoplado al sistema ET-AAS, incrementando notablemente la sensibilidad, con límites de detección del orden de partes por trillón (ng L^{-1}). Se ha aplicado a muestras biológicas, ambientales y alimentos [Matusiewicz et. al., 2001; Ringmann et. al., 2002].

3.1.4 Espectrometría de fluorescencia atómica (AFS)

La técnica AFS es una técnica de emisión, por lo que requiere una foto-excitación previa del vapor atómico. La activación o excitación de los átomos del analito, seguida de la desactivación con la consecuente emisión de la radiación fluorescente puede tener lugar a la misma longitud de onda. Esto se conoce como fluorescencia resonante. Si la emisión se lleva a cabo a una longitud de onda diferente de la excitación se denomina fluorescencia no resonante [Greenfield, 1995]. La AFS empleada para propósitos analíticos es la de tipo resonante. La señal fluorescente producida es proporcional a la intensidad de la radiación incidente y a la eficiencia de la transferencia óptica de esa radiación al atomizador. Si se usa una fuente de radiación extremadamente fuerte (láser), la señal de fluorescencia se incrementa proporcionalmente. Lo anterior contrasta con la absorción atómica, donde la señal medida de absorción es una fracción de la radiación que incide en los átomos, ya que la señal de la absorción (% de absorción) es esencialmente independiente de la intensidad o poder de la radiación incidente.

En la absorción atómica es vital que el ancho de la línea de la fuente de radiación sea tan estrecho o más que el ancho de la línea de absorción, con la finalidad de tener la máxima absorción de la fuente de radiación. En fluorescencia atómica, la luz de la fuente de radiación no cae sobre el detector, de modo que se puede usar cualquier fuente de radiación de cualquier ancho de línea. Esto asegura la máxima absorción de energía por parte de los átomos, incrementando el número de átomos excitados y por lo tanto, la señal de fluorescencia.

La Figura 3 muestra el esquema general de un equipo de fluorescencia atómica. La fuente de radiación o excitación se coloca en el mismo eje óptico que el atomizador, y envía el haz de luz en el rango de la longitud de onda del elemento a medir. La luz pasa a través de un filtro de excitación o lente que transmite específicamente la longitud de onda de excitación del analito y bloquea el resto. El haz incide en los átomos y los excita. La radiación emitida por éstos pasa a través del filtro de emisión, que forma un ángulo recto con el haz incidente para minimizar el efecto "scattering" (dispersión de la luz).

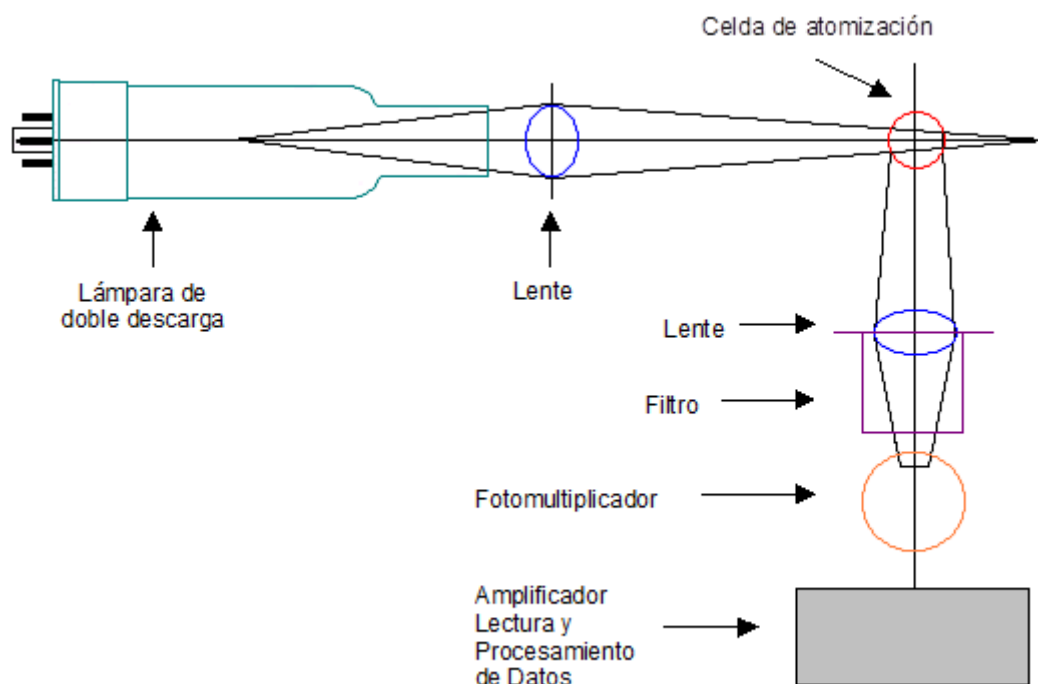


Figura 3.- Esquema de un equipo de fluorescencia atómica.

Existen diferentes tipos de fuentes de excitación usadas en AFS, que van desde las lámparas de cátodo hueco (HCLs), lámparas de doble descarga de cátodo hueco (BDHCLs), lámparas de descarga sin electrodos (EDLs), plasmas acoplados inductivamente (ICPs) hasta láseres.

Las lámparas de doble descarga, también llamadas super-lámparas, producen un espectro intenso con líneas muy estrechas. Tal como ocurre con una lámpara de cátodo hueco convencional, se lleva a cabo una primera descarga entre el cátodo y el ánodo para producir átomos del elemento de interés. Adicionalmente, se realiza una segunda descarga entre un emisor de electrones y el ánodo, que pasa a través de la primera nube de átomos. Esta segunda descarga garantiza que la mayoría de los átomos cercanos al cátodo estén excitados, disminuyendo así la auto-absorción.

Como se mencionó anteriormente, la fuente de excitación se coloca en el mismo eje óptico que el atomizador en el cual se produce la nube de átomos. El atomizador puede ser una llama, una cámara de grafito o un ICP de baja potencia. La geometría de la celda de atomización es importante y los efectos de pre- y post-filtros deben ser considerados en el diseño del equipo. El efecto de pre-filtro ocurre cuando la celda de atomización está totalmente iluminada por el haz incidente pero sólo se observa parte de la radiación de fluorescencia. El efecto de post-filtro ocurre si hay una región no expuesta entre el volumen iluminado y el detector. Los átomos presentes en esta región pueden autoabsorber la fluorescencia emitida desde el volumen iluminado. Este efecto reduce la intensidad de fluorescencia. El mejor de los casos es tener una celda de atomización con una longitud suficiente para absorber la mayor parte de la radiación de la fuente y una pequeña celda o paso óptico para minimizar la autoabsorción. La fluorescencia resultante de la desactivación de los átomos producidos en el atomizador se mide normalmente en un eje que forma un ángulo de 90° con el haz incidente. Es importante señalar que si se está midiendo la fluorescencia de resonancia, la radiación de excitación no debe entrar al monocromador o al filtro de emisión.

El detector es generalmente un tubo fotomultiplicador (PMT), cuya salida está unida a un amplificador sintonizado a la frecuencia de modulación, lo que asegura que la radiación de fondo del atomizador, que es una señal de corriente continua, no sea medida como fluorescencia. La instrumentación incluye además fuentes de alimentación de corriente, un registrador integrador o computadora, para el registro y tratamiento de datos.

Los parámetros a considerar en la ecuación básica del análisis cuantitativo de un espectro de fluorescencia atómica serían:

- Intensidad de la fluorescencia atómica
- Concentración del elemento en la muestra
- Intensidad de la fuente de radiación o excitación
- Otros factores

La ecuación básica puede ser simplificada a:

$$IF = \Phi I_0 A KLN$$

Donde:

IF = Intensidad de fluorescencia, representa la señal analítica obtenida en la medición.

Φ = Eficiencia cuántica de la fluorescencia atómica.

I_0 = Intensidad de la luz incidente

A = Área irradiada por la fuente de luz

K = Coeficiente de absorción

L = Longitud óptica de absorción

N = Densidad atómica

La relación lineal entre la IF y la concentración se sostiene sólo bajo la condición de una baja densidad atómica, es por esto que la AFS es adecuada sólo para concentraciones bajas.

Las principales características de la técnica AFS son: alta sensibilidad analítica, alcanzando niveles de ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$) a ppt (ng L^{-1}); rango lineal más amplio que la AAS; menores interferencias espectrales [Leal et al, 2011].

Para el análisis de elementos que generan hidruros, la técnica AFS compite con la técnica ICP-MS en términos de sensibilidad, pero con un rango lineal más amplio. Por ejemplo, se hizo un estudio comparativo entre ambas técnicas para medir diferentes especies de arsénico en muestras ambientales. Los límites de detección para ambas técnicas fueron de 0.1-0.3 $\mu\text{g L}^{-1}$, pero los rangos lineales fueron de 1–750 $\mu\text{g L}^{-1}$ y 1–8000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ICP-MS y AFS, respectivamente [Gómez-Ariza et. al., 2000]. Además, la AFS es una técnica más barata en términos de adquisición y operación, lo que la hace más adecuada que el ICP-MS para análisis de rutina. En el caso de la técnica AAS, el límite de detección alcanzado para la especiación de arsénico fue de 0.5-5.9 $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que el rango lineal obtenido fue de 0-200 $\mu\text{g L}^{-1}$ [Lambley y Hill, 1996].

4 Espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado

Las primeras experiencias sobre Espectrometría atómica se realizaron en la década 1950. En 1972 se concluyó que podría ser una prometedora técnica analítica. Los primeros equipos se instalaron en 1978. Hasta la fecha es un método muy eficiente para análisis elemental.

La espectroscopia de emisión (OES) tiene su base en la producción y detección de espectros de líneas emitidos durante el proceso de desexcitación de electrones que sufren transiciones entre niveles excitados superiores y niveles excitados inferiores. Estos electrones pertenecen a las órbitas externas de los átomos y se llaman electrones ópticos. Los espectros de líneas son específicos de cada elemento y la adecuada selección de una línea y su aislamiento por medio de un sistema dispersivo.

En otras palabras, en Espectroscopia de Emisión el átomo o ión es excitado y se mide el número de fotones emitido durante la transición a un nivel de menor energía. La identificación de los elementos contenidos se realiza a una longitud de onda determinada (energía del fotón), mientras la concentración del elemento es proporcional a la intensidad de la radiación (número de fotones). Como todos los elementos presentes son excitados al mismo tiempo y emiten radiación simultáneamente, entonces es posible determinar varios elementos a la vez, y permite al analista verificar la presencia de ese elemento y determinar su concentración. un espectrómetro de emisión atómica mediante plasma inductivo de argón consiste en una fuente de radiación, un sistema de introducción de la muestra, un sistema óptico dispersivo, un detector y finalmente el sistema de registro para adquisición, edición y procesamiento.

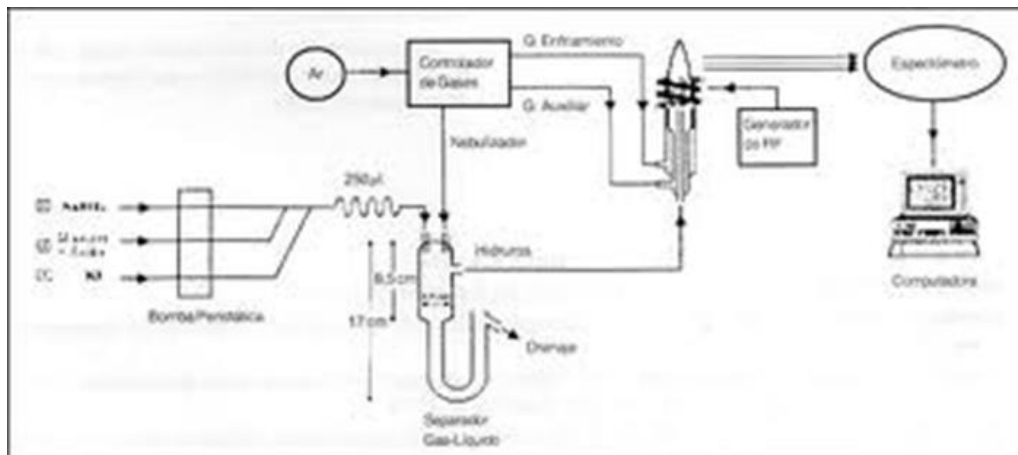


Figura 4.- Diagrama típico de un ICP-OES

Los espectros de emisión son observados utilizando la dispersión de la radiación de diferentes longitudes de onda o fotones ($h\nu$), de distintas frecuencias (ν), que aparecen en el plano focal de los instrumentos espectrocópicos como un arreglo de imágenes monocromáticas. Estas imágenes están caracterizadas por su longitud de onda (λ) y son llamadas "líneas espectrales". El espectro atómico está compuesto por un número "discreto" de líneas espectrales que tienen una relación directa con la frecuencia y con los valores de las energías (E_q , E_p) de los niveles atómicos (q , p) entre los que tienen lugar dichas transiciones,

$$h\nu_{qp} = \frac{hc}{\lambda_{qp}} = E_q - E_p$$

dónde:

c) es la velocidad de la luz y (h) es la constante de Planck.

En espectroscopía de emisión atómica, la longitud de onda, λ , se usa habitualmente en vez de la frecuencia, ν , siendo:

$$\lambda = c/\nu$$

donde:

C es la velocidad de la luz. La longitud de onda se expresa en nm (nanómetros, 10^{-9} m).

Cada elemento de la tabla periódica tiene un determinado número de electrones igual a su número atómico. Los electrones tienen la posibilidad de estar localizados en capas y subcapas alrededor del núcleo de acuerdo con la teoría cuántica. La teoría cuántica asume que la energía electromagnética es emitida o absorbida en valores discretos, lo que significa que la energía es discontinua. se debe hacer notar que las transiciones correspondientes a un electrón que retorna al estado fundamental se denominan transiciones de resonancia y dan origen a líneas de resonancia. De acuerdo con reglas de selección y posibles estados excitados, cada elemento de la tabla periódica puede exhibir un conjunto de líneas (espectro) que es específico para ese elemento

La longitud de onda (λ) y la frecuencia (ν) son propiedades importantes de la radiación electromagnética en las mediciones espectroquímicas, pero los detectores disponibles no tienen la respuesta suficientemente rápida para medir la amplitud de onda sin embargo se determina la potencia radiante P.

P es proporcional al cuadrado de la amplitud de onda y es la cantidad de energía en forma de radiación por unidad de tiempo, o sea número de fotones por unidad de tiempo.

$$P = E\phi = h\nu\phi$$

Donde:

P = Potencia radiante

E = Energía de un fotón

ϕ = Flujo fotonico

Por lo tanto:

$$Potencia Radiante = Intensidad$$

En la espectroscopía de emisión atómica (OES), la fuente de excitación tiene realmente dos roles: el primer paso consiste en la atomización de la muestra a ser analizada, con el propósito de obtener átomos libres, usualmente en el estado fundamental; el segundo consiste en la excitación de los átomos a estados de energía superiores.

Los procesos de la muestra en el plasma se pueden observar en la siguiente secuencia:

Muestra \rightleftharpoons Nebulización \rightleftharpoons Desolvatación \rightleftharpoons Sublimación \rightleftharpoons
Disociación \rightleftharpoons Atomización

Dentro de estos procesos solamente la nebulización ocurre fuera de la descarga del plasma, todos los demás se llevan a cabo utilizando la alta energía térmica de la fuente.

Después de que la muestra es atomizada, en el siguiente gráfico se pueden observar los procesos atómicos de en el plasma.

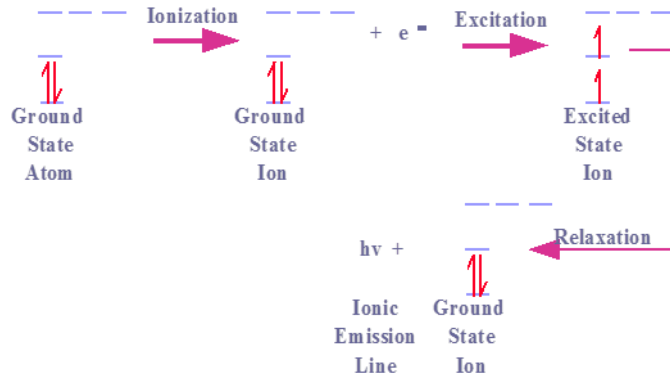


Figura 5 . - Proceso de atomización, donde finalmente se obtienen líneas de Emisión iónica y emisión atómica.

En líneas emitidas por átomos se usa el símbolo I y para líneas emitidas por átomos simplemente ionizados se usa el símbolo II. Es posible realizar un análisis cuantitativo si la intensidad de la línea puede ser relacionada con la concentración de las especies emisoras. Sin embargo no es una manera absoluta de relacionar la emisión con la concentración de las muestras desconocidas, por lo tanto se debe conocer que para llegar a conclusiones cuantitativas, se compara con una curva de calibración por medio de diluciones sucesivas elaborada a partir de materiales de referencia certificados.

4.1.1 Resumen del método

La descarga de plasma (ICP) tiene como objeto proveer energía externa en forma de campo magnético para poder ionizar al gas que sustenta al plasma, que a su vez va a transmitir parte de su energía a la muestra que entra a la antorcha a través de un nebulizador en forma de fina niebla, para atomizarla (obtener átomos libres usualmente en el estado fundamental), y posteriormente excitar a los átomos a estados de energía superiores. Esos átomos excitados, al decaer, sufren una desexcitación radiativa con la consecuente emisión de radiación electromagnética, característica del átomo o ion emisor. La intensidad de la señal emitida es función de la concentración del analito en el canal de la descarga del plasma, por lo que también se puede realizar una determinación cuantitativa del analito de interés. Para el caso específico del As, la desexcitación del metaloide produce, entre otras, dos líneas de átomo, medianamente sensibles, localizadas en el uv lejano (As I 188,979 y As I 193,696 nm, respectivamente), la primera de las cuales no presenta prácticamente interferencias espectrales. Los espectros obtenidos permiten identificar al As a través de su longitud de onda y, mediante la integración del área bajo la curva correspondiente a cada línea espectral, la concentración de arsénico soluble presente en el agua.

4.2 Instrumentación

4.2.1 Plasma Inductivamente acoplado:

Un plasma es un gas ionizado, macroscópicamente neutro, con el mismo número de partículas positivas (iones) y negativas (electrones). Un plasma conserva algunas propiedades de los gases ideales, como las referentes a la presión y al volumen, en contraste con otras propiedades tales como la viscosidad y la conductividad térmica que difieren significativamente de las de los gases ideales debido a la presencia de partículas cargadas.

La instrumentación que se presenta, corresponde a la de Espectrómetros de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado de argón (ICP), con configuración con detector de estado sólido de tipo CID (Charge Injection Device), con detección multielemental simultánea marca Thermo Scientific, Modelos IRIS/AP Duo e iCAP 6500.

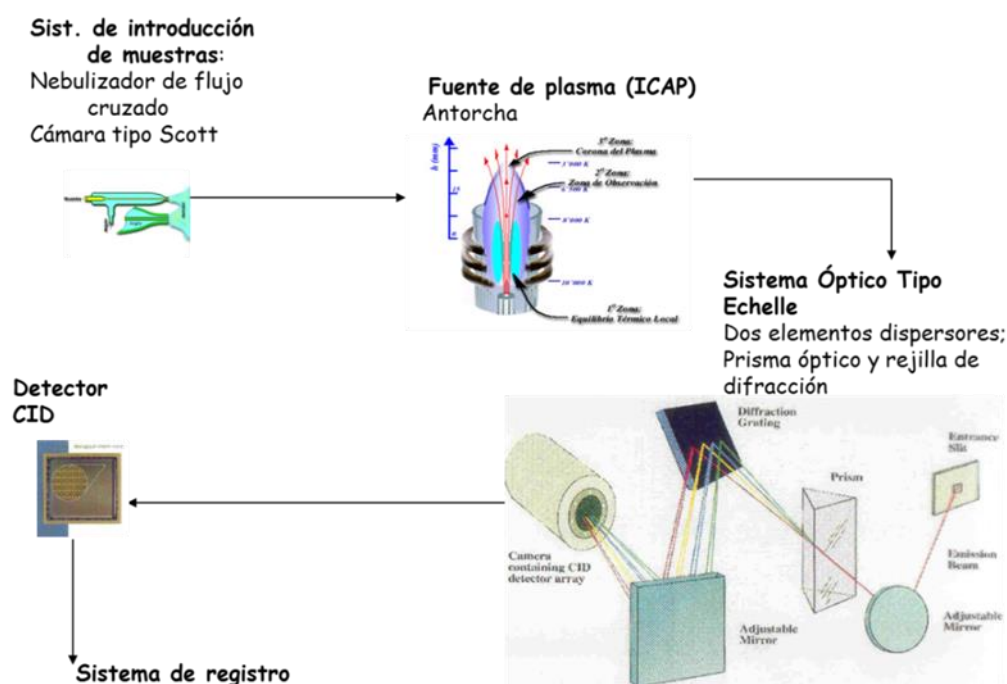


Figura 6. -.- Configuración típica de un espectrómetro de emisión por plasma óptico

4.2.2 Sistemas de nebulización

La muestra en forma de solución es inyectada de forma forzada al nebulizador (con una bomba) o por la aspiración resultante del efecto Venturi, que es, el efecto causado por la reducción de la presión en la salida del tubo por el que circula el gas, lo que origina una diferencia de presiones que produce un flujo de gas en el interior del tubo de la muestra arrastrando así la misma. La solución es fragmentada en pequeñas gotas bajo la influencia de la alta velocidad de un flujo de gas con el que confluye paralela o perpendicularmente. Este gas sirve, al mismo tiempo, como gas transportador del aerosol, y su flujo es generalmente del orden de 1.0 L/min, a una alta presión que es la requerida al momento de inyectar el aerosol al plasma. Sólo pequeñas proporciones del líquido introducido al nebulizador llega al plasma, la mayor parte se pierde en el sistema de drenaje de la cámara de nebulización. El aerosol generado por el nebulizador, consiste en gotas de diverso tamaño, que en la cámara de nebulización, donde se forma el spray final, elimina las gotas de mayor tamaño.

Impidiendo así que estas lleguen al plasma y lo sofoque, provocando el apagado, además de que las gotas más pequeñas estarán en mejores condiciones (menos volumen) para fragmentarse y/o evaporarse.

Los nebulizadores neumáticos son los más conocidos y dentro de estos los más usados en ICP-OES son:

- El nebulizador concéntrico.
- El nebulizador de flujo cruzado.

Existen también los nebulizadores ultrasónicos, que introducen al sistema la muestra con una eficiencia 10x que los nebulizadores neumáticos, por lo tanto los límites de detección se incrementan aproximadamente en la misma proporción.

El nebulizador es responsable de la estabilidad de la señal emitida por un ICP.

4.2.3 Fuente de Plasma

En contraste con la espectroscopía de flama, es necesario proveer energía externa en forma de campo magnético para poder ionizar al gas que sustenta al plasma, que a su vez va a transmitir parte de su energía a la muestra para atomizarla y excitarla. Los plasmas se clasifican de acuerdo a la clase de campo eléctrico que se use para crear y mantener al plasma.

La antorcha es un montaje de tubos concéntricos, generalmente hechos de cuarzo, que se usan como sustento en el principio de funcionamiento de un ICP. El montaje de tubos, llamado “antorcha”, está alineado concéntricamente a una bobina (generalmente de cobre con un baño de plata) conectada a un generador de radiofrecuencias por la que a su vez circula agua corriente. La antorcha está formada por tres tubos que designaremos arbitrariamente como “tubos para el soporte del plasma” (tubo exterior y tubo intermedio) y el “tubo para la inyección de las muestras” (tubo interior).

Plasma de acoplamiento inductivo (ICP): se obtiene cuando se aplica un campo de alta frecuencia a través de una bobina.

La fuente más utilizada es el ICP. Se utiliza un generador de alta frecuencia (27,12 ó 40 MHz) para producir el campo de alta frecuencia a través de la bobina de inducción. La potencia debe ser del orden de 1-2 kW, y su estabilidad es un parámetro crucial para evitar cualquier alteración en las propiedades del plasma (Figura 6.7). El generador debe ser lo suficientemente flexible como para compensar cualquier variación de la impedancia del plasma debido a cambios en su carga, por ejemplo, durante la inyección de distintos tipos de soluciones, acuosas u orgánicas.

El argón pasa a través de la antorcha. Se inducen en el gas partículas cargadas (iones) que son acelerados por el campo de la bobina, produciéndose una reacción en cadena que en fracciones de segundo alcanza temperaturas del orden de los 10000 °K.

Existen tres zonas dentro de la antorcha en las cuales suceden diferentes procesos: 1era Zona: Ocurre la evaporación del solvente, disociación, atomización e ionización. Es una zona donde hay un equilibrio térmico local donde el número de reacciones de ionización y recombinación son iguales. Las temperaturas son del orden de los 10000 °K. 2da Zona: Situada a 15 mm por encima de la bobina, aquí las relaciones señal – fondo – ruido son las más bajas. Las temperaturas están entre los 8000-6500 °K. Es la zona donde se realiza la lectura. 3era Zona: Es por donde se evacuan los gases y vapores residuales. Las temperaturas están por debajo de los 6000 °K.

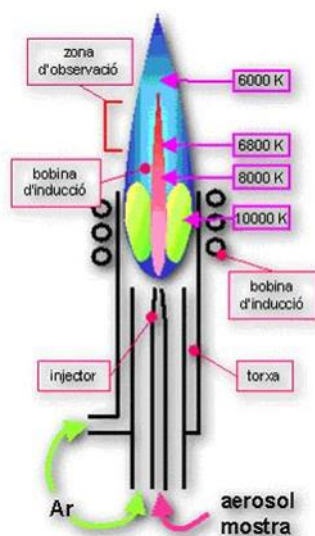


Figura 7. Esquema del plasma observan las diferentes zonas y temperaturas

Después de llevarse a cabo los procesos de plasma, se obtiene una bien definida cauda de emisiones (iónicas y atómicas) que es transferida al sistema óptico.

Los requerimientos que debe de cumplir una antorcha son:

- Fácil ignición del plasma.
- Continuidad, en la generación del plasma con un mínimo de influencias de la inyección de muestras, además de la ausencia de excesos de brillantes o apagados del plasma y la no formación de depósitos en la antorcha.
- Un suficiente flujo de muestra que atravesase el túnel del plasma en la zona de observación.
- Un óptimo y eficiente calentamiento de la muestra por un largo tiempo de residencia de la misma en el plasma.
- Un bajo consumo de gas.
- Que requiera mínimas potencias, con el fin de reducir el tamaño y costo del generador de radio- frecuencias (rf).

4.2.4 Sistema óptico tipo echelle.

El sistema óptico se recibe la mezcla de longitudes de onda de los elementos presentes en la muestra. El sistema Echelle consta de una serie de lentes de enfoque, pero principalmente de dos elementos dispersores que son un prisma óptico y la rejilla de difracción, además de un detector que es un dispositivo de inyección de la fotocarga generada en la fuente de plasma.

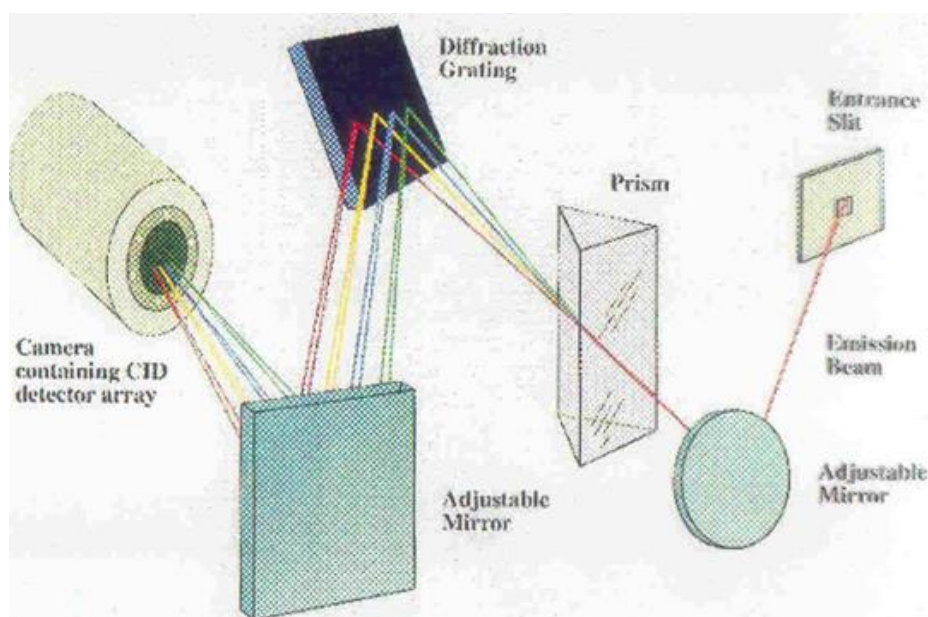


Figura 8. - Configuración Echelle

La luz es introducida al sistema óptico por la abertura espectral de entrada e incide en el primer elemento dispersor, el prisma óptico, el cual la difracta en un sentido, posteriormente las pasa por la rejilla de difracción la cual la difracta en otro sentido, lo cual permite obtener un patrón bidimensional que finalmente llegará al detector CID (Charge Injection Device) que es un arreglo de fibras de silicio fotosensibles en una superficie típica de 13 x 13 mm el cual provee al sistema de selectividad ya que de acuerdo a la posición que reciba la señal define el elemento químico presente, y la intensidad de la señal determina la cantidad. Se obtiene un espectro de alrededor de 262 000 longitudes de onda de manera simultánea.

Los modelos recientes como el iCAP 6500, consta además con un prisma de doble paso, esta configuración presenta una resolución superior, que minimiza las interferencias espectrales, al hacer una separación más efectiva de longitudes de onda.

Como todos los elementos presentes son excitados al mismo tiempo en el Plasma y emiten radiación simultáneamente, entonces es posible determinar varios elementos a la vez. Esta posibilidad multielemental es inherente a las técnicas de espectroscopía de emisión atómica que usan una fuente de excitación de alta temperatura, que es \approx 5000 oK, de modo que la atomización sea (virtualmente) completa y predominen las especies atómicas e iónicas.

Permiten además obtener el espectro de cada muestra y guardar los datos para análisis químico cualitativo y/o posteriores investigaciones.

Ventajas:

- Análisis químico cualitativo y cuantitativo elemental.
- Versatilidad en los métodos
- Gran linealidad
- Análisis simultáneo.
- Límites de detección del orden de ppb y ppt.

4.2.5 Resultados

Los sistemas de registro y lectura son generalmente realizados en una PC, así como la mayor parte de la operación del instrumento.

La PC, cual convierte intensidades en unidades de concentración.

$$C = m (IR) + b$$

donde:

C = Concentración

IR = Intensidad relativa

m = Pendiente

b = Punto de intercepción

Dentro de los alcances podemos contar una gran linealidad de curvas, análisis simultaneo, análisis de elementos tradicionales más P, B y S, excelentes límites de detección del orden de $\mu\text{g/L}$.

Algunas de las limitaciones del análisis por ICP-OES son altos consumos de argón, se requiere de personal calificado para la realización de los análisis, alto costo de mantenimiento, algunas interferencias espectrales, utiliza grandes cantidades de muestra del orden de mL.

4.2.6 Interferencias

Cuando la técnica surgió dentro de la química analítica se manifestó que estaba prácticamente libre de interferencias, ya que en el ICP no se observaban las clásicas interferencias químicas de la espectrometría de absorción atómica de flama.

Poco después de haber comenzado el desafío que supone el análisis de trazas en una amplia variedad de muestras, la existencia de interferencias se volvió una realidad. Actualmente, se conoce que las interferencias de mayor peso en ICP son las interferencias espectrales.

Las interferencias espectrales se producen ya que los espectros originados en la descarga de plasma son muy ricos en líneas, y las interferencias se dan por el solapamiento de líneas del mismo o de otro elemento con las del analito.

Otro tipo de interferencias proviene generalmente de la presencia de altas concentraciones de ciertos elementos o compuestos en la matriz de la muestra, no son demasiado severas para la mayor parte de las muestras y existen metodologías para su control.

5 Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado ICP-MS

5.1 Antecedentes:

En el análisis por espectrometría de emisión por plasma ICP OES se presentan problemas de matriz.

Necesidad de introducir un espectrómetro de masas, tomando como base la ionización obtenida en el acoplamiento inductivo.

Gray (1975) primero en experimentar el plasma como fuente de iones para MS.

En 1983 En el Reino Unido Plasma Quad fabricó los primeros equipos, en 1984 se instaló el primer equipo en laboratorio, en 1995 había instalados 450 equipos en el mundo.

5.2 Características principales de un equipo ICP-MS:

- Es una técnica de análisis cualitativa y cuantitativa.
- Se pueden analizar un amplio rango de muestras y matrices, sin embargo es necesario que no se exceda de 2% de sólidos y 5% de ácidos en las muestras ya digeridas.
- Excelente sensibilidad en el orden de $\mu\text{g/L}$ y ng/L .
- Se pueden analizar casi todos los elementos de la tabla periódica.
- Amplio rango lineal de trabajo.

5.3 El análisis comprende cinco pasos básicos:

- Generación de un aerosol fino de la muestra (nebulización).
- Ionización en la fuente de plasma ICP.
- Extracción de los iones en la interface.
- Separación de iones por masas.
- Detección de iones, calculando las concentraciones.

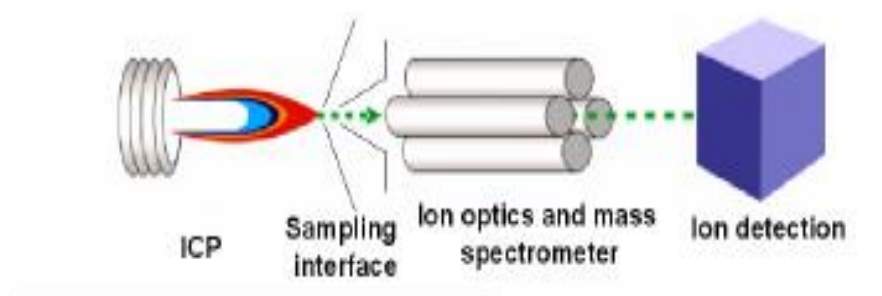


Figura 9. Configuración típica de un espectrómetro de masas.

5.4 Características de un espectro de masas:

Todos los elementos contienen un número pequeño de picos. Si todos los elementos de la tabla periódica estuvieran en un espectro de una muestra, solo se podrían encontrar 211 picos en el espectro de masas (excluyendo las interferencias). Es un espectro simple (Iones M^+) y se tiene una señal muy alta lo cual contribuye a tener bajos límites de detección.

Resumen de las características de un espectro de masas:

- Altamente sensible y de interpretación simple.
- En un plasma de argón la mayoría de los elementos se ionizan arriba del 75%.
- Pocos "óxidos" de iones moleculares.
- En el peor de los casos el Ce , forma alrededor de 2% de $(\text{CeO})^+$.

- En la mayor parte de los elementos son iones con carga individual.
- El Ba puede ocasionar interferencia poliatómica, alrededor de 3% de Ba⁺⁺.

5.4.1 Instrumentación:

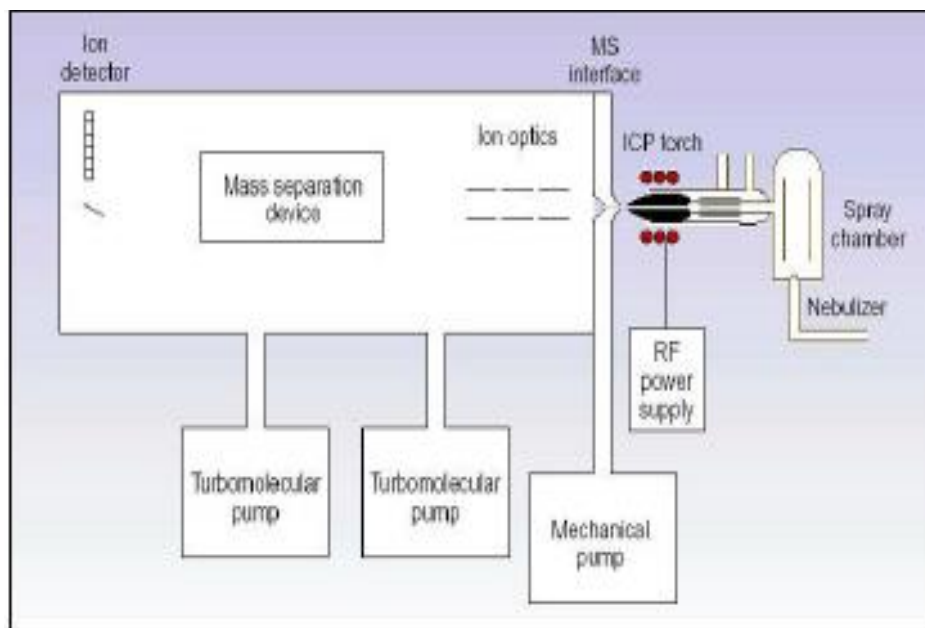


Figura 10. Instrumentación en un espectrómetro de masas.

Sistema de introducción de muestras.- Las muestras más comunes son soluciones acuosas. La muestra entregada por una bomba peristáltica. El aerosol $\leq 10 \mu\text{m}$ es producido por un nebulizador y cámara de nebulización. Su función es transportar la muestra al plasma.

Fuente del plasma.- Consiste en dos componentes primarios el generador de radiofrecuencia y la antorcha.

Generador de radiofrecuencia de estado sólido: Generador de radiofrecuencia típico de 27 o 40 MHz. A 27 MHz provee la más alta sensibilidad en ICP-MS, la Fuente de generador de poder típica de 0.6 – 1.5 KW, es necesario el enfriamiento con agua en la bobina de cobre. Se obtiene eficiencia de acoplamiento de 70-75%.

5.5 Pasos en la generación de un plasma.

- Un flujo tangencial de Ar pasa por el tubo intermedio de la antorcha.
- Se aplica potencia de radio frecuencia al load coil, produciendo un intenso campo electromagnético.
- Se aplica una chispa de alto voltaje sobre el Ar.
- Los electrones libres son acelerados por el campo de radio frecuencia, produciendo colisiones y el Ar se ioniza.
- El plasma de acoplamiento inductivo se ha generado y se confina al final del lado abierto de la antorcha.

Interface.- El papel de la interface es extraer una porción representativa de la población de iones del plasma y transferirla eficientemente. El jet supersónico de gas y iones se extraen por los conos de muestreo y Skimmer, este último es el que se

encarga de separar el gas de los iones y admite iones hacia el espectrómetro de masas.

Sistema óptico (óptica iónica).- Tres lentes iónicas electrostáticas enfocan y dirigen el haz de iones y se les aplica un voltaje que hará que los iones positivos del plasma sean atraídos y puedan ser manipulados en la trayectoria requerida inmediatamente detrás de la interface. Principales criterios de diseño: Bajo ruido de fondo, alta transmisión y Señal estable.

Analizador de masas.- Es utilizado un filtro de masas cuadrupolo, en donde los iones se mueven en respuesta al campo eléctrico aplicado y la fuerza que los mueve es proporcional al voltaje. Una masa es transmitida al detector todas las demás chocan con las barras del cuadrupolo. Así por variación de voltajes aplicados, los iones pueden ser separados de acuerdo a sus masas.

Sistema de vacío (bombas mecánicas y turbomoleculares).- Consta de 3 cámaras de sistema diferencial de vacío:

1ª Etapa (interfase entre conos). Bombeo mecánico con aproximadamente 1,5 torr.

2ª Etapa (óptica iónica). Bomba turbomolecular aproximadamente 10-4 torr.

3ª Etapa (analizador de masas y detector). Bomba turbomolecular aproximadamente 10-6 torr.

Detector.- La mayoría de los instrumentos utiliza un detector discreto con dinodos multiplicadores. Los electrones son acelerados por aplicación de voltaje al multiplicador, impactan en el primer dinodo, liberando más electrones que son acelerados al siguiente dinodo por una diferencia de potencial entre dinodos. Finalmente resulta en una larga cascada de electrones (pulsos) al final del multiplicador para cada ion incidente.

Manejo de datos y sistema de control.- Deberá ejecutar a un alto rango de velocidad y tener buena capacidad de almacenamiento de datos.

6 Técnicas para especiación de arsénico.

Las técnicas disponibles para detección y especiación del arsénico son diversas. Un diagrama esquemático resumiendo las diferentes técnicas y alguna información relevante, como el tipo de muestra, se encuentran en la figura 7. Cada aproximación tiene sus ventajas y desventajas que deben ser consideradas con respecto al área de aplicación del estudio y también a las instalaciones disponibles en el laboratorio. Las determinaciones cuantitativas de matrices complejas requieren el establecimiento de procesos de separación y preconcentración eficientes, además de buena recuperación en procedimientos de limpieza y controles de precisión y exactitud.

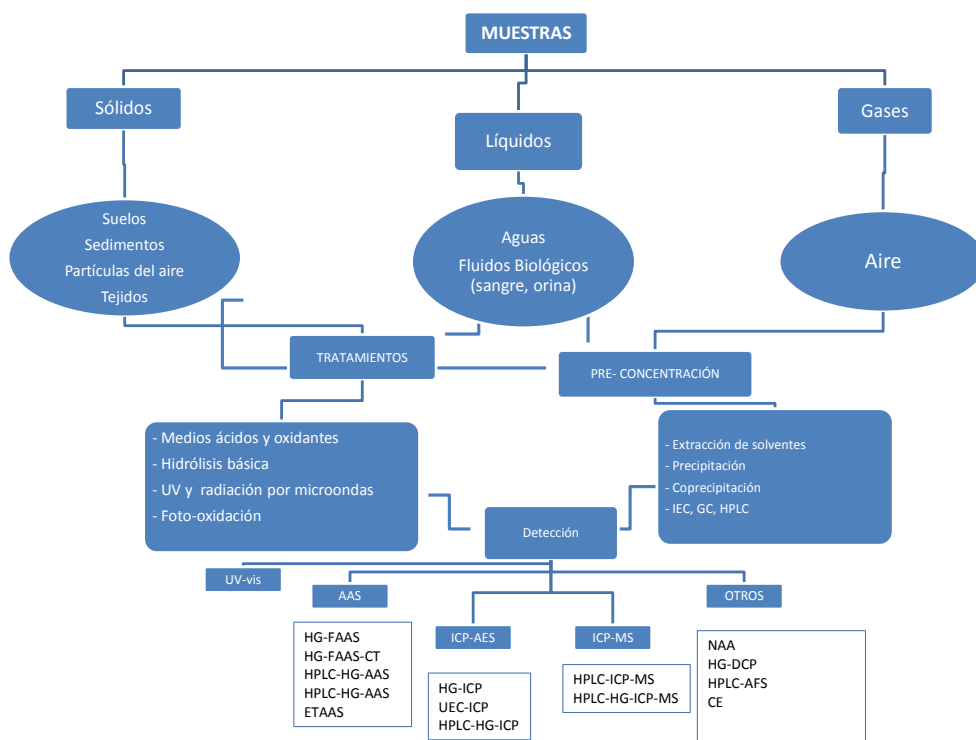


Figura 9. Técnicas de especiación de arsénico (Najera, 2011).

6.1 Cromatografía de líquidos de alta resolución acoplada a ICP-MS para la especiación de Arsénico (HPLC-ICP-MS):

Técnica robusta y sensible; adecuada para muestras acuosas y para extractos acuosos de muestras ambientales y biológicas; capaz de detectar todas las especies de arsénico con respuesta uniforme, lo cual facilita grandemente la cuantificación de varias especies. Pueden ocurrir interferencias espectrales (p.ej. $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$) pero pueden ser fácilmente superadas por cromatografía, por el uso de una celda de reacción/colisión o por un analizador de masas de alta resolución (Larsen, 1995). La asignación de las especies de arsénico es por medio de comparación cromatográfica con estándares conocidos (que coincida con el tiempo de retención), por lo tanto el método depende de la disponibilidad de compuestos para preparar estándares.

Acoplar un HPLC a un ICP-MS hace posible la determinación de hasta seis compuestos en 30 minutos con límites de detección en el rango de unos pocos picogramos. Estos valores son lo suficientemente bajos para estudiar las especies químicas en sus niveles de concentración naturales.

6.1.1 El procedimiento de análisis es el siguiente:

La fase móvil cromatográfica se desgasifica y es bombeada a través de la columna de cromatografía al ICP-MS (Thermo X-Serie II) usando una bomba cuaternaria de gradiente con un volumen de inyección de 20 μl . El detector del ICP-MS es usado para cuantificar las especies elementales constituyentes. La separación de las especies de arsénico se realiza en una columna Hamilton PRP X-100, usando dos fases móviles: fase A conteniendo 10 mM de carbonato de amonio y fase B de 20mM de carbonato de amonio a un pH 9.0 (Moreno et. al., 2011).

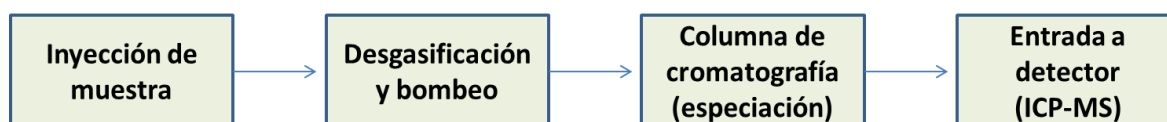


Figura 10. Secuencia en un análisis de especiación de arsénico.

Inyección de muestra.- La muestra es preparada para extraer las especies de arsénico de la fase matriz. Este procedimiento dependerá del tipo de muestra, y la finalidad es lograr tener en solución todas las especies de arsénico presentes en la muestra. Posteriormente la solución obtenida es filtrada con filtros de 0.20 μm o menores, para evitar obstrucciones en el sistema de introducción de muestras o bien en la columna de cromatografía. Se inyectan 20 μL de la muestra al sistema utilizando jeringas especiales para HPLC.

Desgasificación y bombeo.- El bombeo de las fases móviles y las muestras se realiza a través de una bomba cuaternaria, desgasificando durante el bombeo, evitando que ingresen a la columna de cromatografía burbujas que puedan dañarla y/o interferir en el análisis.

Columna de cromatografía.- Al pasar la fase móvil y muestra por la columna de cromatografía se logra una separación de las especies de arsénico. Es importante la composición de la fase móvil y el tiempo de retención de la muestra en la columna de cromatografía para lograr una buena separación de los picos cromatográficos para cada una de las especies de arsénico analizadas.

Detector.- A la salida de la columna de cromatografía se coloca un capilar conectado al nebulizador del ICP-MS, logrando de esta manera la caracterización y cuantificaciones de cada una de las especies de arsénico orgánicas e inorgánicas.

7 Control de Calidad

7.1 Aplicación para absorción atómica, ICP e ICP MS

7.1.1 Verificación del agua empleada para preparación de muestras y diluciones MRC

Para la preparación de muestras y disoluciones estándar se deberá utilizar el agua tipo I, la cual debe tener una resistividad 18 +/- 0,3 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$.

El agua desionizada es producida en el laboratorio y deberá cumplir con las especificaciones, observando en la pantalla del equipo las condiciones en las que se encuentra el agua obtenida, la cual debe tener una resistividad alrededor de 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$.

7.1.2 Verificación de la balanza

Antes de realizar la primera pesada del día, se realiza la verificación de la balanza analítica empleando una masa de 1.0 g (exactitud F2), el resultado de la verificación debe estar dentro de la incertidumbre expresada en el certificado de calibración de la balanza, de no ser así, la balanza debe limpiarse y repetir la verificación. Si aún así, el resultado se encontrara fuera de la incertidumbre declarada en el certificado de calibración, la balanza deberá calibrarse externamente.

7.1.3 Curva de calibración

Formada por un blanco y tres a cinco diluciones MRC (solo en el caso de Na y K los cuales se analizan por emisión en absorción atómica se calibra con un blanco y 2 diluciones MRC). La curva de calibración debe estar dentro del intervalo lineal de trabajo. Los puntos de la curva deben estar dentro del intervalo de concentraciones bajas (extremo inferior de la curva), intermedios (centro de la curva) y altas (extremo superior de la parte lineal de la curva).

7.1.4 Verificación de la prueba

Al término del análisis las diluciones MRC empleadas en la calibración del equipo son leídas como muestra desconocida, estas pueden variar máximo un 10% de su concentración nominal para concentraciones mayores de 1 mg/L y un 20% para concentraciones menores a 1 mg/L.

7.1.5 Verificación de la reproducibilidad del método.

En cada grupo de 10 muestras (o de cada grupo si son menos de 10), se analiza una muestra por duplicado. El criterio de comparación (aceptación y rechazo) de muestra y duplicado es el siguiente: Cada muestra no debe diferir de su duplicado en más del 20 % entre resultados finales calculados, considerando el factor de dilución de cada una de ellas, de lo contrario cuando exista una diferencia mayor deberá realizarse nuevamente la digestión y el análisis de la muestra.

8 Validación de métodos analíticos

La validación de un método es un requisito importante en la práctica del análisis químico. Se define como el proceso de demostración experimental y documentada de que un método analítico es adecuado para una aplicación específica; es decir, está implícita la necesidad de evaluar las capacidades de desempeño del método.

En el proceso de validación del método, se asume que los estudios para determinar los parámetros de desempeño se realizan usando equipos que están trabajando correctamente y que han sido calibrados adecuadamente. Se asume además, que el operador que realiza los estudios es competente en ese campo de trabajo y tiene el conocimiento suficiente, de modo que es capaz de tomar decisiones apropiadas a partir de las observaciones que surgen a medida que avanza el estudio.

Entre las razones principales para validar un método destaca la importancia de la medición analítica en cuestión, ya sea en términos económicos, de salud, remediación, legal, etc. Por otra parte, es una obligación profesional del analista.

Un método debe validarse cuando sea necesario verificar que sus parámetros de desempeño son adecuados para el uso en un problema analítico específico. Algunos ejemplos son:

- 1 Cuando se desarrolla un método nuevo.
- 2 Cuando se revisa un método ya establecido para mejorarlo o aplicarlo a un nuevo problema.
- 3 Cuando el control de calidad indica que el método en uso está cambiando con el tiempo.
- 4 Cuando se usa un método ya establecido en un laboratorio diferente o con diferente analista o con diferente instrumental
- 5 Para demostrar la equivalencia entre 2 métodos, por ejemplo, un método nuevo y uno establecido en una norma.

El laboratorio tiene que decidir el grado de validación que se requiere, y por lo tanto, cuáles de los parámetros de desempeño del método necesitan caracterizarse con el fin de validar el método. En algunos casos se requerirá una validación completa, y en otros sólo una validación parcial. Por ejemplo, para los métodos normalizados (NMX, NOM, AOAC, EPA, FDA, etc.) solo es necesario realizar una validación parcial, mientras que para los métodos nuevos se requiere de una validación completa, ya que no existen datos de validaciones previas.

Los diferentes parámetros de desempeño de un método se enlistan a continuación:

Límite de detección

Es la menor concentración del analito que puede detectarse en una muestra, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones establecidas de la prueba.

Cuando se realizan mediciones del analito a niveles bajos, como en el análisis de trazas, es importante saber cuál es la concentración más baja que puede detectarse confiablemente por el método. Para propósitos de validación, es suficiente proporcionar un indicativo del nivel al cual la detección resulta problemática, y para esto la aproximación “blanco + 3s”, a partir de mediciones repetidas del blanco, es suficiente.

$$DL = X_{bl} + K S_{bl}$$

Donde,

X_{bl}: media de las mediciones del blanco

k = Factor numérico de acuerdo al nivel de confianza deseado. Según la Guía Eurachem, puede ser 3.

S_{bl} = desviación estándar de las mediciones del blanco.

Límite de cuantificación

Es la menor concentración de un analito que puede determinarse con una precisión aceptable (repetibilidad) y exactitud bajo las condiciones establecidas de la prueba. También se ha definido como el contenido igual o mayor que el menor punto de concentración en la curva de calibración. Se determina de manera análoga al límite de detección, el límite de cuantificación es entre 3 y 10 veces el de detección, según cada caso. Algunas convenciones lo definen como la concentración del analito correspondiente al valor del blanco de muestra más 5, 6 o 10 desviaciones estándar de la media del blanco.

$$QL = X_{bl} + K S_{bl}$$

En este caso,

K = Es un factor numérico elegido de acuerdo al nivel de confianza deseado, siendo k= 5, 6 ó 10.

Intervalo de trabajo y ámbito lineal

Para cualquier método cuantitativo, es necesario determinar el intervalo de concentraciones del analito sobre el cual el método puede aplicarse. La linealidad de un método se define como su aptitud para obtener resultados proporcionales a la concentración de analito. El rango lineal es el rango de concentraciones del analito para las cuales el método brinda resultados proporcionales a la concentración. En el extremo inferior del rango de concentraciones, los factores limitantes son los valores del límite de detección y/o del límite de cuantificación, mientras que en el extremo superior del rango de concentraciones, las limitaciones aparecen por efectos varios que dependen de la respuesta del instrumento.

La evaluación de los intervalos lineal y de trabajo puede ser útil para la planeación del grado de calibración que se requiere cuando el método se utiliza diariamente. Es aconsejable determinar la varianza a lo largo del intervalo de trabajo. Para establecer la pendiente de la curva de calibración en el intervalo de trabajo se requiere de al menos 6 puntos de calibración.

Exactitud

Es la proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado. Expresa la cercanía de un resultado al valor verdadero. Normalmente la exactitud se estudia en dos componentes: la veracidad (certeza) y la precisión. Otra manera de expresar la exactitud es la "incertidumbre de medición".

Certeza

La certeza de un método es la expresión de que tan cercana se encuentra la media de un conjunto de resultados (producidos por el método) respecto del valor real. La veracidad se expresa en términos de sesgo. El sesgo caracteriza el error sistemático en un procedimiento analítico dado y es la desviación (positiva ó negativa) de la media de los resultados analíticos del valor verdadero (conocido o asumido). El procedimiento recomienda usar material de referencia certificado, preferentemente con una matriz semejante a la de la muestra; solo en el caso de no existir un material adecuado se puede realizar un ensayo de recuperación. Se realizan un mínimo de 10 repeticiones del ensayo 3 días consecutivos, y se compara el promedio de los valores obtenidos (\bar{X}) con el valor de referencia certificado (μ), teniendo en cuenta la incertidumbre asociada de ese material. El módulo de la diferencia da como resultado el sesgo del método: $s = |\bar{X} - \mu|$.

Precisión

La precisión es una medida de que tan cercanos están los resultados unos de otros. La precisión se expresa en términos de desviación estándar, que describe la dispersión de los resultados. Las dos medidas de precisión más comunes son repetibilidad y reproducibilidad.

Repetitividad

Proximidad de la concordancia entre los resultados de las mediciones sucesivas del mismo mensurando, realizadas bajo las mismas condiciones de medición: el mismo procedimiento de medición, el mismo operador, el mismo laboratorio, el mismo equipo y las repeticiones dentro de intervalos de tiempo corto. Se expresa en términos de desviación estándar relativa (RSD, %).

Reproducibilidad

Proximidad de la concordancia entre los resultados de las mediciones del mismo mensurando, con las mediciones realizadas haciendo variar las condiciones de medición. Las condiciones que se pueden hacer variar son: el procedimiento de medición, el instrumento de medición, el patrón de referencia, el tiempo (realizar la medición varios días), etc. Se expresa en términos de desviación estándar relativa (RSD, %).

Una convención muy utilizada es que si la reproducibilidad está por abajo del 10% de la repetibilidad, se considera que la reproducibilidad es aceptable y existe compatibilidad entre las diferentes condiciones que fueron evaluadas.

Medición de la incertidumbre

Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando. Generalmente es una desviación estándar o un intervalo de confianza y su estimación toma en cuenta todos los efectos reconocidos que operan sobre el resultado.

Sensibilidad

Es el cambio en la respuesta de un instrumento de medición dividido por el correspondiente cambio del estímulo. Aplicado a química analítica, es el cambio de la respuesta del instrumento que se corresponde con el cambio de la concentración del analito. Así, la sensibilidad es la pendiente de la curva de calibración, y cuanto mayor es la pendiente, más sensible es el método. Dentro del rango lineal de un método, si se intercepta la curva de calibración, la sensibilidad es un parámetro útil para calcular y usar en fórmulas de cuantificación. A veces se usa la sensibilidad para referirse al límite de detección del equipo, pero esto generalmente no se aprueba.

Robustez

Medida de la capacidad de un procedimiento analítico para no ser afectado por variaciones pequeñas pero deliberadas en los parámetros del método y que provee una indicación de su fiabilidad durante su uso habitual. Permite identificar aquellas variables que provocarán cambios significativos y que deberían ser controladas más estrictamente. Los ensayos de robustez generalmente se aplican para investigar los efectos sobre la precisión y la exactitud del método.

Recuperación

Es la fracción del analito adicionada a una muestra de prueba (fortificada o “spiked”) antes del análisis, que es determinada de forma efectiva por el método. El porcentaje de recuperación (%R) entre las muestras fortificadas y sin fortificar, se calcula como sigue:

$$\%R = (CF - CU) / CA * 100$$

Donde:

CF = Concentración del analito medida en la muestra fortificada

CU = Concentración de analito medida en la muestra sin fortificar

CA = Concentración de analito adicionada.

Cuando se usa un método validado, es recomendable seguir estas pautas:

1- El analista debe familiarizarse completamente con el método antes de usarlo por primera vez.

a) Debe determinar al menos el límite de detección, la repetibilidad, reproducibilidad y rango lineal de trabajo.

b) Debe conocer la teoría del método, identificar los puntos sensibles.

c) Considerar la estabilidad de los reactivos, disoluciones, etc.

2- Evaluar cuántas muestras es conveniente procesar al mismo tiempo. Es mejor analizar adecuadamente pocas muestras, que tratar de analizar un gran número de muestras y tener que repetir la mayoría de ellas.

3- Asegurarse de que se tiene disponible todo lo que se necesita para llevar a cabo el método antes de iniciar el trabajo. Esto implica reunir el conjunto apropiado de equipos, reactivos y patrones.

8.1 Bibliografía

- (NMX-AA-051-SCFI-2001): Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas método de prueba
- (NMX-AA-132-SCFI-2006): Muestreo de suelos para la identificación y cuantificación de metales y metaloides y manejo de la muestra.
- Barbosa F. Jr., E.C. Lima, F.J. Krug, *Analyst* 125 (2000) 2079.
- Campillo, N., P. Viñas, I. López-García, M. Hernández-Córdoba, *Analyst* 125 (2000) 313.
- Gómez-Ariza, J.L., D. Sánchez-Rodas, I. Giráldez, E. Morales, *Talanta* 51 (2000) 257.
- Gong, Z., X. Lu, M. Ma, C. Watt, X. Chris Le, *Talanta* 58 (2002) 77.
- Greenfield, S., *Trends in Analytical Chemistry* 14 (1995) 435.
- Janusa, M.A., J.N. Beck, *Applied Spectroscopy Reviews* 37 (2002) 137.
- Lagalante, A.F., *Applied Spectroscopy Reviews* 34 (1999) 173.
- Lamble, K.J., S.J. Hill, *Analytica Chimica Acta* 334 (1996) 261.
- Leal, L.O., L. Ferrer, R. Forteza, V. Cerda, *Trends in Analytical Chemistry* 30 (2011) 761.
- Matusiewicz, H., M. Mikolajezak, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16 (2001) 652.
- Moreno, E., C. Cámara, W.T. Corns, D.W. Bryce, P.B. Stockwell, *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry* 22 (2000) 33.
- Nakahara, T., *Analytical Sciences* 21 (2005) 477.
- Pohl, P., *Trends in Analytical Chemistry* 23 (2004) 87.
- Ringmann, S., K. Boch, W. Marquardt, M. Schuster, G. Schlemmer, P. Kainrath, *Analytica Chimica Acta* 452 (2002) 207.
- Skoog, D.A., F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*. 5ª edición. Mc Graw Hill. España (2001).

Tecnologías innovadoras en la Remoción de Arsénico del Agua

1 Tecnologías alternativas de mitigación.

Existen diferentes métodos de tratamiento para reducir el arsénico presente en el agua y alcanzar los niveles de los valores guía de agua para consumo humano. Las tecnologías convencionales incluyen procesos básicos como la coagulación, floculación, sedimentación, filtración, la ósmosis inversa entre otros. Dichos sistemas presentan dificultades al tratar de aplicarlas en áreas rurales o de baja densidad poblacional ya que requieren de personal capacitado para la operación y mantenimiento. Además la eliminación de contaminantes en aguas mediante metodologías tradicionales es cara, por lo que se hace necesario la consideración de tecnologías simples, eficientes y de bajo costo, pero a la vez, socialmente aceptadas por la población, para la remoción in situ del arsénico. (Blowes, 2000)

En la actualidad, la comunidad científica internacional dedica importante tiempo y esfuerzos relacionados al desarrollo de nuevos procesos o tecnologías innovadoras para la remoción de As. Ello, con el fin de contar con alternativas que contribuyan a la creciente demanda. Dichas tecnologías se presentan como desarrollos tecnológicos innovadores que permiten proveer de un agua segura, tanto desde el punto de vista químico como microbiológico, para el consumo humano, partiendo de las aguas naturales regionalmente disponibles.

Existen muchas alternativas innovadoras para la remoción de arsénico del agua que se enfocan a dar una alternativa para comunidades rurales. Entre estas tecnologías se tienen las siguientes:

- Tecnologías solares
- Adsorción en óxidos de Fe (Columnas reactivas)
- Adsorción en MnO₂, hidróxido férrico granular (GFH),
- Fito-tecnologías

2 Tecnologías solares

Estas tecnologías son socio-culturalmente aceptables por las comunidades rurales, y no requieren equipamiento o desarrollos tecnológicos sofisticados, ni altos costos de energía. Su mayor ventaja es que son dependientes únicamente de la energía solar y aplicable a regiones con alta incidencia de radiación diurna, más de 3000 horas de sol en promedio por año. Se pueden encontrar en algunas regiones de América Latina de climas tropicales (con intensidades luminosas que pueden llegar, en algunas zonas, a 5-6 kW/h-m²). Una de las limitaciones para la implementación regional de metodologías solares de purificación de aguas es la escasez de información sobre energía solar global y sobre energía UV, datos que se requiere conocer para dimensionar los procesos de potabilización (Litter M. I., 2010)

2.1 Eliminación del arsénico del agua usando luz solar y aire

En Bangladesh entre 1998 y 1999 se llevaron a cabo estudios basados en el uso de luz solar, aire, en algunos casos hierro, recipientes de barro y filtros de arena que

dieron unos resultados sorprendes. La tecnología se basa en el hecho de que la radiación ultravioleta de la luz solar cataliza la oxidación del arsénico disuelto a la forma menos tóxica (As V), la cual puede ser precipitada en forma de arsenato férrico y posteriormente eliminada.

2.2 Tecnología RAOS/SORAS (Remoción de Arsénico por Oxidación Solar)

La tecnología SORAS fue propuesta a partir del método de desinfección solar conocido como SODIS. El método consiste en colocar el agua a tratar en una botella de plástico no mayor a 2 litros y exponerla al sol durante todo el día (Figura 1, 2). La acción de la radiación ultravioleta del sol inactiva los microorganismos presentes en el agua. Los rayos solares actúan por combinación de la radiación UV-A (315-400 nm) y la radiación infrarroja destruyendo bacterias y virus (incluyendo al vibrio cholerae). Esta técnica es universal, altamente probada. Los mecanismos de acción del proceso no están totalmente esclarecidos, pero se sugiere una inducción de cambios en los ácidos nucleicos de los microorganismos. El método cumple con los criterios de ser económico y factible, ello dado que las botellas de plástico son un residuo de consumo (refrescos) habitual, fácilmente disponible en las localidades; pueden usarse no sólo para el tratamiento sino para el transporte y consumo final del agua. El proceso puede mejorarse por uso de un concentrador solar de madera o cartón forrado con papel de aluminio; el semi-pintado de la botella de color negro o su colocación sobre una superficie negra concentra aún más la radiación solar, y aumenta la temperatura alcanzada por el agua dentro de la botella (Wegelin, M., Gechter, D., Hug S., Mahmud, A., Motaleb, A., 2000)



Figura 1. Desinfección Solar de Agua



Figura 2. Método de desinfección de agua SODIS

Para abatir la contaminación por arsénico en zonas aisladas se propuso otra tecnología muy simple basada en el mismo procedimiento de SODIS, la cual tuvo como objetivo la remoción de arsénico por oxidación solar (RAOS). El método es una variante de las tecnologías conocidas de remoción de arsénico con flóculos de hidróxidos de aluminio o de hierro. Para que la remoción sea eficaz, es necesario que el arsénico se encuentre en su forma oxidada, el arseniato AsO_4^{3-} , y no en su forma reducida, el arsenito AsO_3^{3-} .

En el método RAOS se busca generar el flóculo de hidróxido de hierro por oxidación solar de sales de hierro en presencia de citrato y de aire (Hug, S., 2000). El arsénico se encuentra en las aguas en dos formas químicas diferentes, As(III) y As(V), cuya remoción simultánea es difícil. RAOS emplea citrato de Fe(III) que, bajo luz solar y en presencia de oxígeno, promueve la formación de especies muy activas que oxidan el arsénico a As(V), menos tóxico y más fácilmente eliminable por su alta adsorción sobre el precipitado de hidróxido de hierro que se forma en esas condiciones (Figura 3).

Para que esta tecnología funcione, el agua deberá contener de forma natural pequeñas cantidades de hierro. Desde el punto de vista práctico, el citrato se agrega en forma de jugo de limón al agua a tratar, la muestra se transfiere a botellas plásticas, y éstas se exponen al sol por algunas horas. Durante la noche, las botellas se colocan en posición vertical, el hierro y el arsénico floculan, y el agua purificada se decanta de las partículas o se filtra a través de simples paños textiles (Figura 4).

- Resumiendo el proceso consta de los siguientes pasos:
- La exposición de botellas plásticas al sol conteniendo agua + jugo de limón + Fe (citrato de hierro) + luz y oxígeno \longrightarrow oxida el As(III) a As(V).
- Se precipita hidróxido de hierro, el As(V) se adsorbe y flocula
- Botellas en posición vertical durante la noche
- Decantación o filtración (por paños textiles o materiales económicos) del hidróxido de hierro.
- El agua está lista para tomar

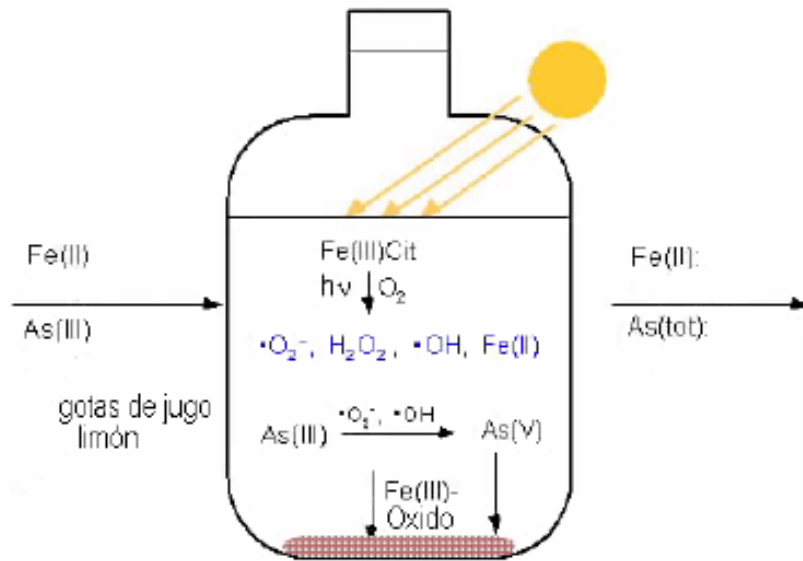


Figura 3.- Reacciones de óxido-reducción del método RAOS de tratamiento de agua.

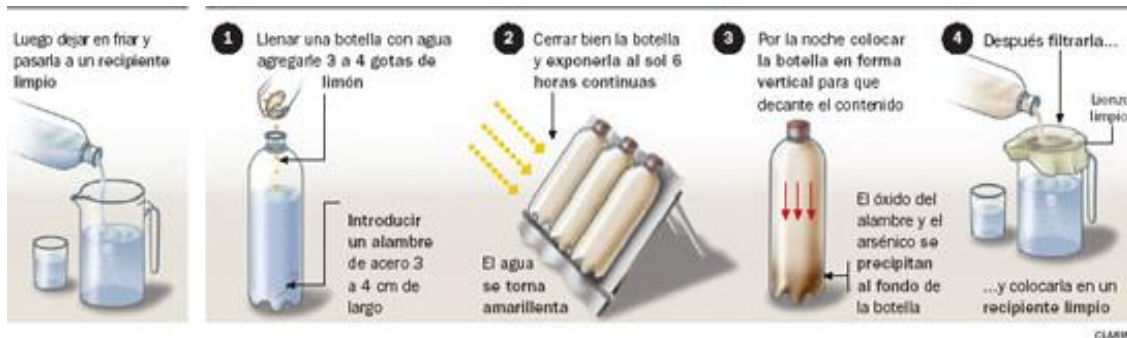


Figura 4. Remoción de arsénico por RAOS/SORAS

2.3 Fotocatálisis heterogénea solar (FH)

Es una tecnología de oxidación avanzada que emplea el dióxido de titanio para eliminar compuestos orgánicos tóxicos, metales como el arsénico, y puede al mismo tiempo inactivar bacterias y virus.

La fotocatálisis heterogénea (FH) se basa en el uso de un semiconductor, TiO_2 , que bajo la acción de la luz UV presente en el espectro solar origina reacciones químicas que dan lugar a la mineralización de la materia orgánica, la inactivación bacteriana y la transformación de metales tóxicos. El TiO_2 se usa como catalizador introduciéndolo en botellas plásticas y al igual que en la tecnología RAOS, por irradiación solar, el $As(III)$ se oxida a $As(V)$. Si el agua a tratar, de forma natural no contiene hierro, éste debe ser agregado para poder inmovilizar el $As(V)$ por adsorción y co-precipitación de los óxidos de hierro. Esta tecnología fue nombrada: Tecnología SORAS Modificada – Hierro Cero (L. Cornejo, 2006).

El termino fotocátalisis consiste en la combinación de fotoquímica y catálisis donde la luz y el catalizador son necesario para llevar a cabo o acelerar una transformación química (Serpone & Pelizzetti, 1989). La técnica de fotocátalisis heterogénea está basada en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por el sensibilizador. El fotocatalizador absorbe la energía solar emitida, capturando los fotones de la luz y alcanzando estados electrónicos excitados. Al desactivar dichos estados electrónicos se genera una especie orgánica agresiva la cual atacará la materia orgánica iniciando su degradación oxidativa (Salazar Martín & González Beltrán, 2003).

Los pasos que se siguen en una reacción foto catalítica son presentados en la Figura 5.

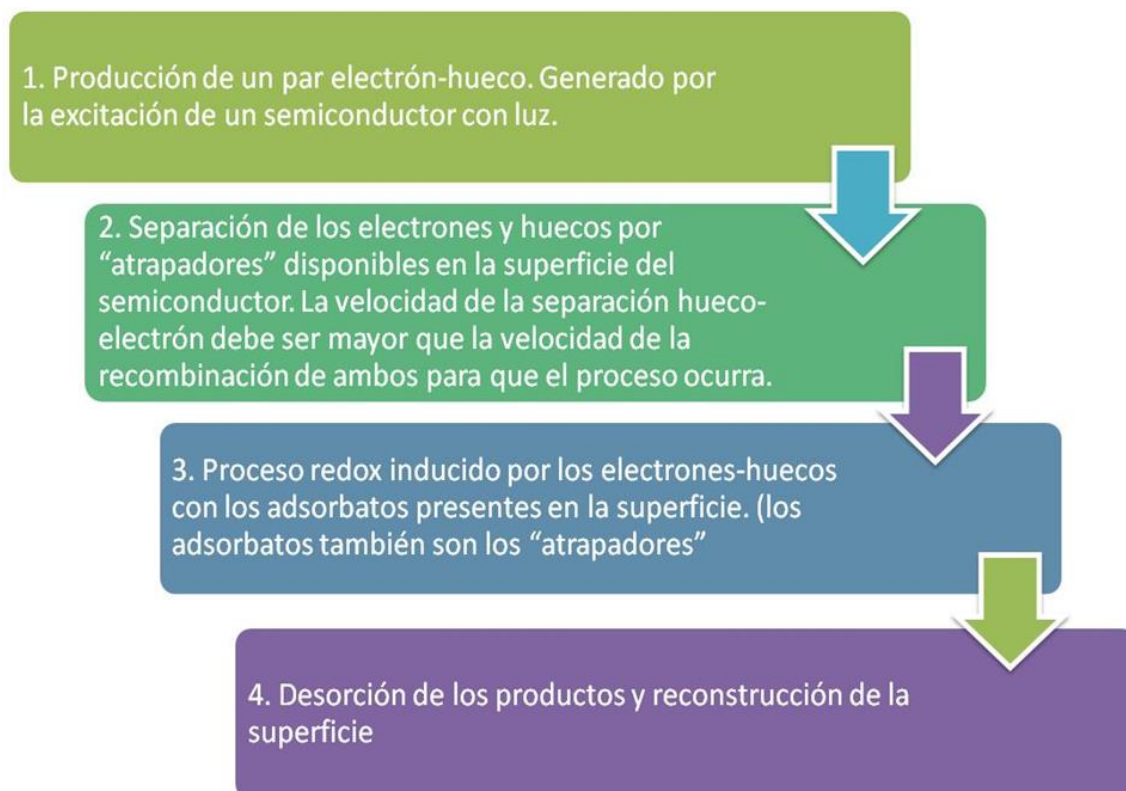


Figura 5.- Etapas del proceso de fotocátalisis heterogénea.

En el proceso de fotocátalisis se aprovecha la energía solar que llega a la superficie terrestre, logrando acelerar una reacción fotoquímica con la ayuda de un catalizador o sensibilizador permitiendo la eliminación de materia orgánica y metales pesados.

Al irradiar un material semiconductor, como el TiO_2 , con luz de energía superior a la que separa sus bandas de conducción y valencia, es decir energía superior a su bandgap^1 (los bandgaps de energía de las formas fotocatalíticas del TiO_2 son anatasa con un valor de 3.23 eV o 384 nm y rutilo con un valor de 3,02 eV o 411 nm), y estos valores corresponden a la energía mínima que debe darse al material en forma de radiación luminosa para que luego de su absorción le permita comenzar una reacción fotocatalítica promoviendo una separación de cargas. Luego de la irradiación del material se forma el par hueco-electrón, los electrones se forman en la banda de conducción (ebc-) mientras que los huecos en la banda de valencia (hbv+) los cuales

¹ Bandgap : En semiconductores y aislantes, el bandgap es la diferencia de energía entre el final de la banda de conducción y el comienzo de la banda de valencia.

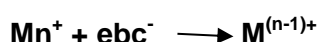
se pueden recombinar o migrar hacia la superficie donde se llevan a cabo las reacciones con especies donadoras (D) oceptoras (A). Esto representa que el nivel de energía de la base de la banda de conducción es el potencial de reducción de los fotoelectrones generados, a su vez, el nivel de energía de la base de la banda de valencia es la capacidad oxidativa de los fotohuecos generados, ambos valores representan la capacidad para promover las reacciones de oxidación y reducción con los compuestos orgánicos o inorgánicos que se encuentre disueltos en el medio acuoso y que estén cercanos a la superficie de la partícula.

Cuando existen especies oxidables en el medio acuoso los huecos formados en la banda de valencia, al ser oxidantes fuertes, los pueden atacar o formar radicales hidroxilo OH. Con iones hidróxido o a partir del agua. Mientras que los electrones en la banda de conducción actúan como reductores suaves (IBEROARSEN 2010 ; Garcés, et al., 2004).

2.1 Fotocatálisis heterogénea. Remoción de arsénico

El grado de oxidación química del arsénico en el agua por el dióxido de titanio está influenciado en gran medida al tiempo de irradiación de la muestra, concentración de TiO₂, tecnología de impregnación del dióxido de titanio, así como la concentración inicial de arsénico. Por otro lado el pH no afecta la función del dióxido de titanio ya que trabaja en un amplio rango de pH (5-9) (Fostier, et al., 2008) .

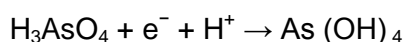
Si en la solución existe un ion metálico o metaloide de potencial rédox adecuado, los electrones de la banda de conducción pueden reducir estas especies a estados de oxidación menores:



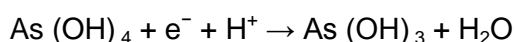
Alternativamente, el metal o metaloide puede ser oxidado por los huecos o los radicales hidroxilos:



No es termodinámicamente posible transformar a través de la vía reductiva conducida por electrones de la banda de conducción de TiO₂ el As (V) o As (III) a un estado de oxidación inferior por el proceso de fotocatálisis heterogénea. La fotocatálisis heterogénea se lleva a cabo por pasos monoeléctricos de acuerdo con el potencial estándar de reducción altamente negativo del par As (V)/ As (IV) de E° = -1.2 V esto para la reacción:



La otra opción es la fotocatálisis heterogénea oxidativa para oxidar As (III) a As (V), donde el valor de E° es de +2.4 V (para el par As (IV)/As (III)) de acuerdo a la reacción de un electrón:



Lo cual indica que el proceso es muy favorable para el ataque de huecos como de HO[•].

De acuerdo a varios estudios se ha demostrado que la oxidación del arsénico se da principalmente a través de HO[•] o huecos, con poca participación del superóxido. También se determinó la participación de HO[•] en la vía oxidativa con la presencia de Fe (III). Durante el proceso de oxidación de dióxido de titanio no se puede remover arsénico (V) puesto que el TiO₂ tiene poca capacidad de adsorción de arsénico, dicho proceso se puede emplear mejor como un paso previo a la co-precipitación o adsorción de arsénico (IBEROARSEN 2010).

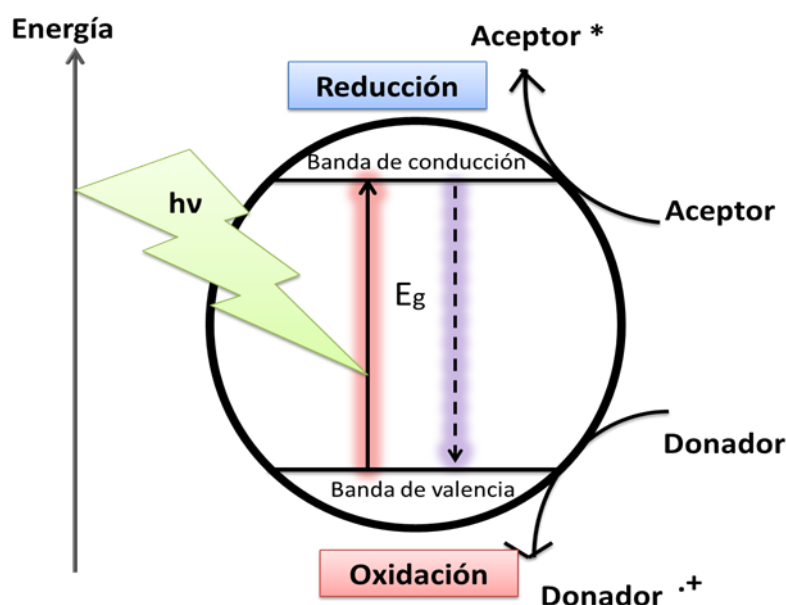


Figura 6 . - Proceso de fotocatalisis heterogénea

2.1.1 Ventajas

- UV/TiO₂ y calor: dan lugar a la formación de especies reactivas (HO⁺).
- Se obtiene de forma simultánea la desinfección y detoxificación (MO, As, etc.)
- Destrucción total de los microorganismos (mineralización) sin recrecimiento
- TiO₂: es barato y poco tóxico
- Menor tiempo de exposición al sol que el SORAS.
- Opera a temperatura y presión ambiente.
- Bajos costos de operación.
- No es una técnica selectiva por lo que puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes.
- Utiliza radiación solar como fuente primaria de energía (valor medioambiental).
- Mineralización completa de compuestos principales y sus derivados sin generación de contaminación secundaria (Chong Nan, et al., 2010).
- El TiO₂, material semiconductor más resistente a la corrosión química y a la fotocorrosión. Asimismo, es un material seguro y de bajo coste.
- Emplea oxígeno como medio oxidante (Salazar Martín & González Beltrán, 2003).
- El catalizador TiO₂ tiene fotoestabilidad, no tiene un valor del "band-gap" demasiado elevado y no presenta toxicidad.
- Destrucción total de microorganismos sin recrecimiento.

2.1.2 Desventajas

- Requiere de la inmovilización de TiO₂ en soportes o en las paredes de las botellas.
- La fotocatalisis no es una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 g/L a no ser que se realice una dilución previa.

- El TiO₂ tiene usualmente baja área superficial y baja capacidad de adsorción y aunque es efectivo para oxidar arsenito a arseniato, es difícil para remover simultáneamente el arseniato (Zhang & Itoh, 2006).
- El dióxido de titanio tiene una banda ancha de gap (3.2 eV) donde solamente luz debajo de los 387 nm del espectro solar se puede utilizar para activar el fotocatalizador (Peng, et al., 2010).

Los métodos de SORAS y FH modificada han sido probados en campo en diferentes regiones de México Argentina y Chile. En las diferentes pruebas se han tenido eficiencias de remoción altas, determinándose al mismo tiempo la influencia de las características del agua, como es el caso de la dureza

En México se determinó durante las pruebas que con un tiempo de exposición de cuatro horas, la remoción de arsénico en agua de bajo contenido de sales está limitada a un 60%. Con una dureza total mayor de 200 mg/L (como carbonato de calcio), la remoción de arsénico se incrementa a 80%. A concentraciones mayores de este límite, la eficiencia de la remociones despreciable. (Marta I. Litter, 2006)

Este es un método promisorio para la remoción de arsénico cuando se requiere de una técnica de aplicación en punto de uso y se carece de sistemas formales de distribución de agua o tratamiento de la misma.

3 Adsorción

Se llama adsorción al fenómeno de acumulación de partículas sobre la superficie de un sólido, la sustancia que se acumula es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente. Las características principales de este proceso son:

La adsorción es selectiva, es decir la cantidad adsorbida depende en gran medida de la naturaleza y del tratamiento previo al que se halla sometido a la superficie del adsorbente, así como de la naturaleza de la sustancia adsorbida. Al aumentar la superficie de adsorbente y la concentración de adsorbato, aumenta la cantidad adsorbida.

3.1 Óxidos de hierro

Existen en el mercado una gran variedad de óxidos de hierro natural y sintético, ambos pueden ser empleados como medios de adsorción de arsénico, donde la selección de una u otra dependerá de la calidad, el costo del material y del objetivo de su uso.

En la naturaleza existen diversos tipos de óxidos de hierro, hidróxidos de hierro y oxihidróxidos. Los compuestos más conocidos son: la hematita (α -Fe₂O₃), la magnetita (Fe₃O₄), el óxido férrico (FeO), la goethita (α -FeO(OH)), limonita (FeO(OH).nH₂O), ferrihidrita (Fe₅HO₈•4H₂O), hidróxido de hierro II (Fe(OH)₂), hidróxido de hierro III (Fe(OH)₃), etc. Estos óxidos de hierro se extraen de minas para luego, después de un proceso de selección y clasificación, ser envasados y comercializados (Lillo & Gemm, 2007).

La mayoría de los yacimientos de minerales de hierro son de origen sedimentario y están constituidos principalmente por hematita y en menor proporción por magnetita, limonita y goethita. El contenido de hierro en la hematita es aproximadamente del 69,9%, mientras que el hierro en la magnetita alcanza el 72,4%, en la goethita el contenido de hierro varía entre 56 y 65%.

El óxido de hierro sintético, es el resultado de reacciones químicas que se produce al añadir determinados ácidos a la chatarra, sometida a ciertas temperaturas y presión. Así se crea una pasta que obtendrá una u otra tonalidad dependiendo del ácido y la temperatura empleada. Esta pasta seca es la que posteriormente se envasa y comercializa.

Ambos óxidos de hierro son diversamente empleados en la industria, sobretodo como pigmentos. En la industria de la pintura es usado para obtener recubrimientos, esmaltes y colores para decoración, en la industria de cemento se usa para pigmentar cualquier tipo de bloques, tejas etc.

Respecto a los óxidos de hierro en los procesos de adsorción, se puede decir que son un excelente material para remover diversos contaminantes. Cuando los compuestos de hierro (natural o sintético) entran en contacto con el agua, se comportan como coloides positivos, y como tales tienen la capacidad de fijar, por adsorción, los aniones. Entre las especies más peligrosas que se adsorben con gran facilidad, están las especies de cromo (Cr^{6+}) y de arsénico (H_2AsO_4^- , AsO_4^{3-} , entre otros). Es así que los compuestos de hierro poseen la gran capacidad natural de depurar aguas contaminadas (naturales o industriales) con elementos tóxicos como el arsénico. (Litter M. I., 2010)

3.2 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio es un compuesto (TiO_2) de color blanco que se presenta en la naturaleza bajo tres diferentes formas, como rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrómbica). Actualmente el TiO_2 es comercializado en forma natural o sintética, ambos pueden ser empleados como medios de adsorción de arsénico, donde la selección de una u otra dependerá de la calidad, el costo del material y del objetivo de su uso.

En la naturaleza los minerales de titanio se encuentran en forma de óxidos como el rutilo (TiO_2), la ilmenita (FeTiO_3), la titanita (CaTiSiO_5) y el pseudorutilo. La presencia de estos minerales es frecuente en rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Los procesos ígneos que involucran la formación de rocas con altos contenidos de óxidos de hierro y titanio, especialmente de ilmenita. Los minerales de titanio tienen alta dureza y densidad por ello son resistentes al ataque químico. Los más importantes yacimientos de titanio están ubicados en extensas fajas costeras y en algunos casos el titanio es extraído como subproducto de otros minerales.

Por otro lado, el dióxido de titanio rutilo y el dióxido de titanio anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y en diferentes calidades.

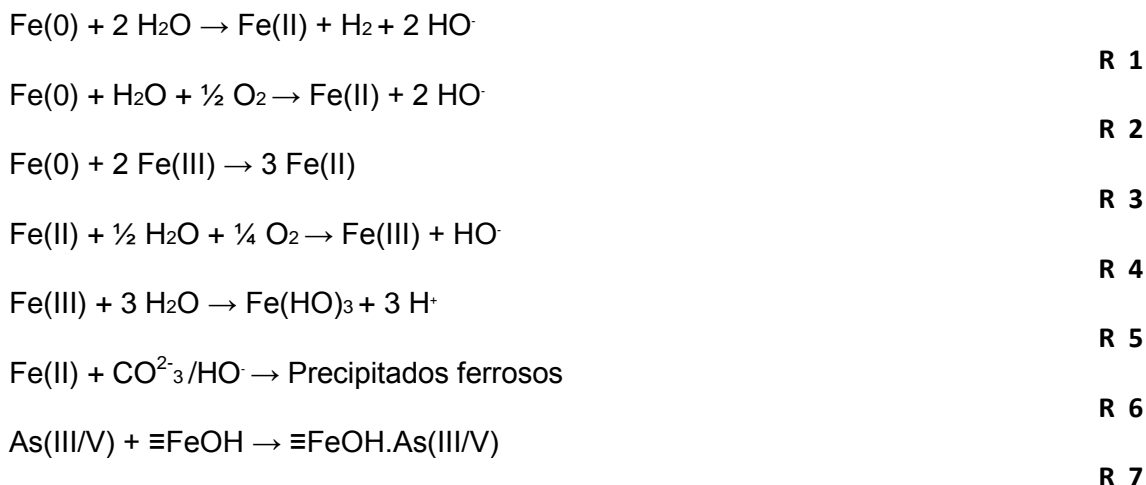
Entre las principales propiedades que tiene el TiO_2 está su capacidad de reflejar prácticamente toda la luz, incluso la ultravioleta y la que no se refleja se absorbe, esto debido a que es una de las sustancias químicas más blancas que existe. Así mismo es conocido por ser un fotocatalizador muy eficaz, ya que acelera las reacciones químicas provocadas por la luz. Por su no toxicidad y estabilidad química es ampliamente usado en la industria alimenticia y farmacéutica.

Además de los usos indicados, la fase del anatasa de TiO_2 ha sido comúnmente utilizado como un fotocatalizador para oxidar contaminantes orgánicos en el agua y aire; sin embargo, es a partir del año 2000, que los estudios se enfocaron en la remoción de arsénico por dióxido de titanio (K. Hristovski, 2007). Las investigaciones para su uso como adsorbente de especies de arsénico son relativamente recientes. Al igual que los óxidos de hierro, la superficie del TiO_2 al entrar en contacto con el agua se carga positivamente pudiendo atraer con facilidad los aniones de las especies de arsénico.

3.3 Columnas reactivas, hierro cero-Valente (ZVI)

La remoción de As en agua puede lograrse mediante el empleo de la técnica hierro cero Valente o ZVI (zero valent iron). El proceso se basa en la oxidación de hierro metálico a especies insolubles de Fe(II) y/o Fe(III), que dependiendo de las condiciones del medio, generan rápidamente mezclas de oxihidróxidos de hierro. Estas partículas juegan un papel fundamental en el secuestro del contaminante mediante mecanismos de adsorción y/o coprecipitación. Posteriormente las partículas producidas deben ser removidas de la fase acuosa para restablecer las características requeridas del agua.

En las primeras etapas ocurre la oxidación del hierro metálico a Fe(II). Este paso puede ocurrir por las reacciones de las ecuaciones: 1,2. En presencia de oxígeno disuelto, el hierro en estado ferroso es rápidamente oxidado a la especie Fe(III) mediante la reacción 4. Posteriormente, el Fe(III) generado puede reaccionar con la superficie de ZVI originando Fe(II) mediante la reacción 3, (ésta reacción reviste particular importancia en medios con bajas concentraciones de oxígeno disuelto) o bien forma lentamente fases coloidales debido a la insolubilidad de las especies de Fe(III) para valores de pH entre 5 y 9 típicos de aguas naturales, reacciones 5 y 6. Las especies formadas en las reacciones relevantes mencionadas conllevan a la captación del arsénico en la reacción 7.



La metodología ZVI es capaz de remover compuestos arsenicales y presenta una relación eficiencia/costo muy favorable para su empleo en el tratamiento de agua.

Las variables que mayor influencia presentan en la cinética de producción del agente precipitante son: la presencia de oxígeno disuelto (OD), la superficie de Fe-metálico expuesta y la presencia de sales en la matriz acuosa.

4 Fitorremediación

Fitorremediación significa remediar un daño por medio de plantas o vegetales. El término se definió en 1991, es una palabra compuesta, que proviene de la palabra fito, que en griego quiere decir planta y remediación, que proviene del latín remediare, equivalente a corregir. (Dolores, Fernández, & Mora, 1971)

Es una tecnología sustentable e innovadora, que se basa en el uso de plantas para reducir in situ la concentración o peligrosidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos de suelos, sedimentos, agua, y aire, a partir de procesos bioquímicos realizados por las plantas y microorganismos asociados a su sistema de raíz que conducen a la reducción, mineralización, degradación, volatilización y estabilización de los diversos tipos de contaminantes.

La fitorremediación comprende un conjunto de tecnologías que utilizan las plantas para reducir, degradar o inmovilizar contaminantes (naturales o sintéticos) tanto orgánicos como inorgánicos, de la tierra, del agua o del aire. Esta tecnología ha sido aplicada en la remoción de diferentes contaminantes (incluyendo metales y metaloides) de suelo, agua superficial, agua subterránea y aguas residuales municipales e industriales (U.S. EPA, 2003)

Se basa principalmente en las interacciones entre las plantas, el suelo, el agua y los microorganismos. Sus principales ventajas son el costo de aplicación y el hecho de ser uno de los procedimientos técnicos más amigables y menos destructivos, ya que utiliza los organismos naturales y preserva el estado natural del medio ambiente (en comparación con el uso de procesos químicos).

Sus desventajas son:

- a) limitación de acción a la superficie y profundidad ocupada por las raíces
- b) tiempo que puede llevar el crecimiento de las plantas.
- c) tiempos de proceso prolongados, con respecto a las demás técnicas de remediación y la biodisponibilidad de los compuestos

El tipo de tecnología se clasifica en base a los mecanismos de acción de las plantas con el contaminante, como son: extracción de los contaminantes del suelo o agua subterránea, concentración de los contaminantes en los tejidos de la planta, degradación de los contaminantes por procesos bióticos o abióticos, volatilización o transpiración de contaminantes volátiles de la planta al aire, inmovilización de los contaminantes en la zona de raíces.

4.1 Técnicas y mecanismos de la fitorremediación

Dentro de las técnicas que se involucran en la fitorremediación se encuentran las siguientes:

4.1.1 Fito-extracción

La fitoextracción también llamada fitoacumulación consiste en la absorción de contaminantes por las raíces; se basa en la capacidad de algunas plantas para acumular contaminantes en sus raíces, tallos o follaje. Este mecanismo ha sido ampliamente estudiado en plantas que acumulan metales y con materiales radioactivos (Jian wei W. 1997, Dushenkov 2003).

Los contaminantes son generalmente removidos del sitio cosechando y/o podando la planta. Los metales como cobre, zinc y níquel son los mejores candidatos para ser removidos por fitoextracción porque la mayoría de las aproximadamente 400 plantas conocidas que absorben grandes cantidades de metales tienen una gran afinidad por la acumulación de estos. Las plantas hiperacumuladoras absorben grandes cantidades de metales en comparación con otras plantas, hasta la fecha más de 400 especies, cerca de 0.2% del total de 80 familias de angiospermas han sido estudiadas (Baker, 2000).

4.1.2 Fito-estabilización

En esta estrategia se explota la capacidad de algunas plantas para acumular contaminantes en sus raíces, tallos o follaje, las cuales pueden ser fácilmente cosechadas. Los contaminantes extraídos son principalmente metales pesados, aunque también puede extraerse contaminantes orgánicos. Se basa en la inmovilización del contaminante en el suelo a través de diferentes procesos de

absorción, adsorción y acumulación del contaminante tanto en las raíces, sobre las raíces y/o la precipitación en la zona de raíces de la planta. La fitoestabilización es un mecanismo que utiliza a la planta para desarrollar un sistema denso de raíces que le permite reducir la biodisponibilidad y la movilidad de los contaminantes evitando el transporte a capas subterráneas o a la atmósfera. Ocurre a través de la acumulación del contaminante en los tejidos de la planta y en el suelo alrededor de las raíces, ocasionada por los cambios en la química de los contaminantes, los cuales se convierten en componentes de los suelos insolubles o inmovilizados.

4.1.3 Rizo-filtración

La rizofiltración se basa en la utilización de plantas en medios hidropónicos. Se consideran principalmente plantas con alta tasa de crecimiento con raíces de gran área superficial para poder absorber, concentrar y precipitar los contaminantes.

Las raíces de las plantas son usadas para absorber, concentrar y precipitar metales tóxicos de agua subterránea contaminada. La rizofiltración permite el tratamiento directamente en un sitio contaminado, y también en un sistema de lagunas y medios porosos. Es similar a fitoextracción pero las plantas son usadas para limpiar el agua sea superficial o subterránea contaminada.

4.1.4 Fito-estimulación o Rizodegradación

En la fito-estimulación o rizodegradación, las plantas generan los exudados radiculares que estimulan el crecimiento de los microorganismos nativos capaces de degradar compuestos orgánicos xenobióticos (Joner E. 2003). La descomposición de contaminantes orgánicos en el suelo se lleva a cabo por el aumento de la actividad microbiana en la zona de raíces de la planta o rizósfera. Los microorganismos consumen o digieren sustancias orgánicas para su nutrición y obtención de energía. El método es usado exitosamente en remoción de contaminantes orgánicos tales como pesticidas, aromáticos e hidrocarburos aromáticos polinucleares de suelos y sedimentos. Algunos microorganismos del suelo co-metabólicamente degradan o mineralizan contaminantes orgánicos tales como HAPs y PCB (Donnelly 1994)

4.1.5 Fitodegradación

La fitodegradación consiste en la transformación de los contaminantes orgánicos en moléculas más simples. En determinadas ocasiones, los productos de la degradación le sirven a la planta para acelerar su crecimiento, en otros casos los contaminantes son biotransformados. Los contaminantes orgánicos son degradados a compuestos simples que son integrados al tejido de la planta, los cuales ayudan al crecimiento de la misma. (Kassel G. 2002).

4.1.6 Fitovolatilización

Algunas plantas son capaces de volatilizar ciertos contaminantes, como mercurio y selenio, contenidos en suelos, sedimentos o agua. Tales contaminantes son absorbidos, metabolizados, transportados desde la raíz de la planta a sus partes superiores y liberados a la atmósfera en formas volátiles, menos tóxicas o relativamente menos peligrosas en comparación con sus formas oxidadas. La transformación de dichos elementos se efectúa básicamente en la raíz, y su liberación se lleva a cabo durante la transpiración. Algunos de los contaminantes pueden llegar hasta las hojas y evaporarse o volatilizarse a la atmósfera. Los álamos, volatilizan el 90 % del tricloroetileno que absorben (Núñez et al. 2004).

De manera general en el caso de la remediación de un sitio con contaminantes orgánicos, las técnicas de fitorremediación más consideradas son: la fitodegradación (o fitotransformación) y la fitoestimulación; mientras que para los metales, metaloides, radionúclidos y ciertos tipos de contaminantes orgánicos, se aplican principalmente la fitovolatilización, la fitoestabilización, la fitoextracción y la rizofiltración.

4.2 Ventajas y Desventajas:

Entre las ventajas de la fitorremediación con respecto a otras tecnologías convencionales de tratamiento se tiene:

- Es una tecnología sustentable
- Es eficiente para tratar diversos tipos de contaminantes *in situ*
- Es aplicable a ambientes con concentraciones de contaminantes de bajas a moderadas
- Es de bajo costo, no requiere personal especializado para su manejo ni altos consumos de energía.
- Tiene una alta probabilidad de ser aceptada por el público, ya que es estéticamente agradable.
- Evita la excavación y el uso de maquinaria pesada
- Tiene una versatilidad potencial para tratar una gama diversa de materiales peligrosos.
- Se pueden reciclar recursos (agua, biomasa, metales)

Las desventajas o limitantes son:

- Es un proceso relativamente lento (cuando las especies son de vida larga, como árboles o arbustos).
- Es dependiente de las estaciones del año.
- El crecimiento de la vegetación puede estar limitado por extremos de la toxicidad ambiental en el sitio.
- Los contaminantes acumulados en las hojas pueden ser liberados nuevamente al ambiente durante el otoño (especies perennes).
- Los contaminantes pueden acumularse en maderas que tengan algún uso energético (combustión, bioenergía).
- No todas las plantas son tolerantes o acumuladoras.
- La solubilidad de algunos contaminantes puede incrementarse, resultando en un mayor daño ambiental o migración de contaminantes.
- Se requieren áreas relativamente grandes.
- En el caso de sistemas acuáticos, pudiera favorecer el desarrollo de mosquitos.

4.3 Sistemas de Fitorremediación acuática (Fitodepuración)

La reducción o eliminación de contaminantes de las aguas residuales, por medio de ecosistemas acuáticos, con la participación activa de plantas superiores (macrófitas) adaptadas al medio acuático (hidrofitos), se conoce tradicionalmente como fitodepuración o fitorremediación acuática.

Los sistemas de fitodepuración se llevan a cabo en Humedales Construidos, (HC) los cuales se consideran un sistema complejo de sustratos saturados, vegetación emergente y subemergente, animales y agua que simula los humedales naturales, diseñado y hecho por el hombre para su beneficio.

Los primeros sistemas de tratamiento de aguas residuales a base de plantas se implementaron en los países europeos a principios de 1960, utilizando juncos o

carrizos. Desde entonces, los sistemas de fitodepuración acuática se han perfeccionado y diversificado, y su aceptación y aplicación cada vez es mayor. A través de este tipo de tecnologías, se pueden remover, in situ, diferentes tipos de metales que se hallen con bajas concentraciones en grandes volúmenes de agua. Estos sistemas pueden remover eficientemente muchos tipos de contaminantes, tanto orgánicos como inorgánicos. Entre las aplicaciones más conocidas se tiene el tratamiento de aguas residuales municipales (nutrientes, metales), agrícolas (nutrientes, metales, arsénico, boro, selenio, pesticidas orgánicos y herbicidas), industriales, incluyendo las industrias: lechera, de pulpa y papel, textil, azucarera, de curtiduría, de destilería, aceitera, de galvanizado, metalurgia y procesos mineros (drenaje ácido de minas, que incluyen metales y metaloides) (Buddhawong, Kusch, Mattusch, Wiessner, & Stottmeister, 2005)(Buddhawong et al., 2005; Vymazal 2005, Gopal 2003; Horne, 2000).

4.3.1 Humedales Construidos/Artificiales

Estos sistemas consisten normalmente en un monocultivo o policultivo de hidrófitas, dispuestas en lagunas, tanques o canales poco profundos. El efluente, normalmente después de recibir un tratamiento primario, pasa a través del humedal durante un tiempo adecuado (tiempo de retención), donde es tratado a través de varios procesos físico-químicos y bacteriológicos. El oxígeno necesario para la oxidación de la materia orgánica por los microorganismos es suministrado principalmente por las propias plantas del humedal, que lo producen por fotosíntesis o lo toman del aire e inyectan hasta la zona radicular. La transferencia de oxígeno hacia la zona radicular por parte de estas plantas acuáticas favorece también el crecimiento de bacterias nitrificantes. Por estar el agua en continuo movimiento no se producen malos olores ni se generan lodos en cuantía apreciable, ya que son autoasimilados por el propio sistema.

De acuerdo al tipo de plantas que se utilicen y la localización del sistema radicular en el humedal, los humedales construidos pueden dividirse básicamente en tres grupos:

1. Sistemas que utilizan plantas flotantes sobre la superficie del agua, tales como el Jacinto de agua o la lenteja de agua.
2. Sistemas que utilizan helófitas enraizadas ya sea en el suelo del humedal (sistemas de flujo superficial) o en lechos de grava o arena por los que se hace circular el agua residual (sistema subsuperficial)
3. Sistemas que utilizan helófitas, pero con el sistema radicular libre, directamente bañado por el agua.

4.3.2 Remoción de metales por fitorremediación

Las estrategias de fitorremediación para tratamiento de agua contaminada con metales están basadas en la estabilización (inmovilización/adsorción), la acumulación (extracción) y, en algunos casos, la volatilización de elementos como el mercurio o el selenio (Rock 2003; Pilon-Smits y Pilon, 2002).

En los sistemas biológicos, las elevadas concentraciones de metales se vuelven tóxicas para las plantas y conducen a la producción de especies reactivas de oxígeno y radicales libres. Algunos iones metálicos son particularmente reactivos y pueden interferir con la estructura y función de proteínas (Cherian y Oliveira, 2005).

Ciertas especies de plantas pueden tolerar mejor a los metales debido a que cuentan con mecanismos celulares de respuesta que incluye entre uno de sus componentes principales la biosíntesis de glutatión (GSH), el cual juega un papel importante en la detoxificación de metales pesados. El GSH puede formar complejos con metales, y en su forma reducida desempeña un papel protector de la planta ante situaciones de

estrés oxidativo. El GSH también es un precursor directo de fitoquelatinas (PCs), que estructuralmente corresponden a formas poliméricas de glutamato y cisteína, y que desempeñan un papel determinante en los procesos de acomplejamiento y detoxificación de iones metálicos (LeDuc and Terry , 2005).

Los mecanismos que se generan en la fitorremediación de metales incluyen:

Fitoextracción (acumulación de elementos tóxicos en el tejido radicular y/o aéreo, seguido de la cosecha de dicho tejido). Después de cosechar la biomasa de la raíz o tejido vegetativo, el material puede ser incinerado, seguido del reciclamiento de los metales si son económicamente viables (fitominería).

Rizofiltración, las plantas y los organismos encontrados en la rizósfera de las plantas pueden utilizarse en humedales construidos como filtros, para luego ser cosechados. La extracción de los contaminantes a través de las raíces de las plantas se produce en la misma forma en que son tomados los nutrientes

Fitoestabilización de metales, lo cual involucra su retención como formas químicas estables en el ambiente de la raíz, reduciendo de esta forma su captación y su toxicidad

Fitovolatilización de ciertos metaloides como son el selenio y mercurio, los cuales pueden ser convertidos en formas gaseosas por las plantas y emitidos a la atmósfera.

- La tecnología basada en el uso de humedales para remover metales puede tener dos propósitos: 1) estabilizar los contaminantes, 2) remover los contaminantes. La primera tiene el propósito de reducir la movilidad, biodisponibilidad y/o toxicidad del contaminante, es decir se basa en la fitoestabilización del contaminante. La segunda se basa en la extracción del contaminante del medio donde se encuentra y su bioacumulación en las plantas (fitoextracción). En los humedales, las plantas pueden remover y acumular metales de la solución por fitoextracción. Sin embargo, los metales también pueden ser precipitados o eliminados de la solución por intercambio iónico o por adsorción sobre compuestos orgánicos e inorgánicos (Manios, et al, 2003; Pilon-Smits, 2005).

Las ventajas de la fitorremediación con respecto a otras metodologías de remoción de metales son:

- ayuda a disminuir el riesgo asociado a los contaminantes en el ambiente,
- es una tecnología de bajo costo,
- mejora la calidad y restablece la funcionalidad cuando se aplica a la remediación de suelos.

Algunas desventajas de la metodología incluyen:

- requiere de períodos largos de tiempo;
- las plantas deben poseer tolerancia a los tóxicos a remover y
- la biomasa contaminada requiere de ser tratada y confinada.

4.4 Bibliografía

Adriano, D. (2001). *Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals* (Vol. 7). Berlin, Alemania: Springer-Verlag.

Albores, A. C. (1979). Estudio comparativo del hidroarsenicismo crónico en dos comunidades rurales de la Región Lagunera de. 86 (3).

- Bernal, M., Clemente, R., Vázquez, S., & Walker, D. (Mayo de 2007). *Aplicación de la fitorremediación a los suelos contaminados por metales pesados en Aznalcóllar*. Recuperado el 20 de Diciembre de 2005, de Ecosistemas: <http://www.revistaecosistemas.net/articulo.asp?id=483>.
- Blowes, D. P. (2000). Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers, 45 (2000), *Contaminant Hydrol.* , 45, 123-137.
- Cacéres, L. G. (1992). Water recycling in arid regions-Chilean case. *Ambio* , 138-144.
- Castro, M. L. (1999). REMOCIÓN DE ARSÉNICO A NIVEL DOMICILIARIO.
- Chen, X. W. (1997). Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite. *Environ. Sci. Technol.* , 31, 624-630.
- COPAE. (24 de Marzo de 2009). *Arsénico en los ríos alrededor de la mina Marlin*. Recuperado el 20 de Septiembre de 2010, de <http://www.resistencia-mineria.org/espanol/?q=node/118>
- Diario Oficial de la Federación. (28 de Agosto de 2009). Acuerdo SEMARNAT. *Ubicación geográfica de 371 acuíferos del territorio nacional* . Mexico D.F., Mexico.
- Diels, L. B. (2003). Permeable reactive barriers: a multidisciplinary approach of a new sustainable groundwater. *technology, Contaminated Soils* , 123-132.
- Duman, F. O. (2010). Ecotoxicology. Biological responses of duckweed (*Lemna minor* L.) exposed to the inorganic arsenic species As(III) and As(V): effects of concentration and duration of exposure.
- García Salcedo, J. P. (1984). Transverse study of a group of patients with vasculopathy from chronic arsenic poisoning in communities of the Francisco I. Madero and San Pedro Districts, Coahuila, México. *Revista de la Facultad de Medicina de Torreón.* , 1, 12-16.
- Gleason, S. V. (1993). *RIESGO SANITARIO AMBIENTAL POR LA PRESENCIA DE ARSÉNICO Y FLUORUROS EN LOS ACUÍFEROS DE MÉXICO*. Recuperado el 2011, de <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico13/104.pdf>.
- Government of Western Australia Department of Health. (26 de Noviembre de 2008). *Arsénico en Agua Potable*. Recuperado el 20 de Septiembre de 2010, de <http://www.public.health.wa.gov.au/cproot/2408/2/Arsenic.pdf>
- Hug, S. (Diciembre de 2000). *Arsenic Contamination of Ground Water: Disastrous Consequences in Bangladesh*, *EAWAG News*, 49, 18-20,. Recuperado el 2011, de <http://www.sandec.ch/WaterTreatment/%20Documents/SORAS.pdf>
- Ingeniero Ambiental. (2010). *Análisis Arsénico en Aguas de Consumo y su Remoción*. Recuperado el 23 de Junio de 2010, de <http://www.ingenieroambiental.com/informes/arsenicoestudio.htm>
- Joshi, A. C. (1996). Removal of arsenic from groundwater by iron oxide-coated sand. *J. Environ. Eng.* (122), 769-72.
- K. Hristovski, A. B. (2007). Selecting metal oxide nanomaterials for arsenic removal in fixed bed columns: From nanopowders to aggregated nanoparticle media. *j.jhazmat* .
- L. Cornejo, H. L. (2006). *Remoción de arsénico de aguas naturales del río de Camarones y su utilización para consumo humano, mediante la tecnología SORAS Modificada - Hierro Cero*. (M. I. Litte, Ed.) Recuperado el 2011, de <http://recyt.ibict.br/files/PremioMercosul/PremioIntegracao/TrabalhoIntegracao07.pdf>.
- Lien H.L., W. R. (2005). High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron. *Chemosphere* , 59, 377-386.

- Litter M. I., A. M. (2010). *IBEROARSEN Tecnologías económicas para el abatimiento de arsenico en el agua*. Buenos Aires , Argentina, Argentina: CYTED.
- Lo, I. S. (2007). Zero-valent iron reactive materials, for hazardous waste and inorganics removal. Reston, Virginia: . *American Society of Civil Engineers (ASCE)* , 35-58.
- Ludwig R.D., S. D. (2009). Treatment of arsenic, heavy metals, and acidity using a mixed ZVI-compost PRB. *Environ. Sci.Technol.* , 43, 1970-1976.
- Manios T., E. I. (2003). The effect of heavy metals accumulation on the chlorophyll concentration of *Typha latifolia* plants, growing in a substrate containing sewage sludge compost and watered with metaliferus water. *Ecological Engineering* , 20, 65 – 74.
- Marta I. Litter. (2006). *Resultados finales del Proyecto OEA/AE141: investigación, desarrollo, validación y aplicación de tecnologías solares para, la potabilización de agua en zonas rurales aisladas de América Latina y el Caribe*. (M. I. Litter, Ed.) Obtenido de <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura/publicaciones/libro-06.pdf>
- Massey, R. (12 de Abril de 2001). *Bush Mandates Arsenic in Your Tap Water*. Recuperado el 20 de Septiembre de 2010, de <http://www.organicconsumers.org/corp/arsenic.cfm>
- Miliarium. (2011). <http://www.miliarium.com/monografias/arsenico/MetodosRecuperacion/MetodosReduccionArsenico.asp>. Recuperado el Septiembre de 2011, de <http://www.miliarium.com/monografias/arsenico/MetodosRecuperacion/MetodosReduccionArsenico.asp>
- Nikolaidis, N. D. (2003). Arsenic removal by zerovalent iron: field, laboratory and modeling studies,. *Water Res.* , 37, 1417-1425.
- Organizacion Mundial de la Salud. (2010). *Ambientes Saludables y Prevención de Enfermedades. Folleto* . Ginebra , Suiza: OMS.
- Phillips, D. W. (2003). Mineralogical characteristics and transformations during long-term operation of a zerovalent iron reactive barrier. *J. Environ. Qual.* , 32, 2033-2045.
- S. Gelover, M. L. (2006). IMTA.
- Smedley, P. L. (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* , 17, 517-568.
- USEPA. (7 de Septiembre de 2010). *Arsenic in drinking water*. Recuperado el 20 de Septiembre de 2010, de EPA: <http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/index.cfm>
- USEPA, United States Environmental Protection Agency. (2002). *Long-term performance of permeable reactive barriers using zero-valent iron: an evaluation at two sites*. Cincinnati,: EPA.
- Wegelin, M., Gechter, D., Hug S., Mahmud, A., Motaleb, A. (2000). A simple arsenic removal process. *Water, sanitation, hygiene: challenges of the millennium.*, (págs. 379-382). 26th. WEDC conference, Dhaka:.
- WHO. (2005). http://www.searo.who.int/LinkFiles/Publications_seaTP30.pdf. (D. Caussy, Ed.) Recuperado el 2011
- WHO. (2000). <http://www.who.int/docstore/bulletin/pdf/2000/issue9/bu0751.pdf>. Recuperado el 2011, de http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/arsenic/en/
- WHO. (2010). <http://www.who.int/ipcs/features/arsenic.pdf>. Recuperado el 2011
- WHO. (s.f.). *Water Sanitation and Health. . Arsenic in drinking water* .

- Wilkin, R. P. (2003). Long-Term Performance of Permeable Reactive Barriers Using Zero-Valent Iron: Geochemical and Microbiological Effects. *Ground Water*, 41, 493-503.
- World Health Organization. (2010). *Health effects of arsenic in drinking water*. Recuperado el 20 de Septiembre de 2010, de http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/arsenic2/en/index2.html
- Younger, P. B. (2002). *Minewater: Hydrology Pollution and Remediation*,. Dordrecht, Holanda,: Kluwer Academic Publishers,.
- Buddhawong, S., Kusch, P., Mattusch, J., Wiessner, a, & Stottmeister, U. (2005). Removal of Arsenic and Zinc Using Different Laboratory Model Wetland Systems. *Engineering in Life Sciences*, 5(3), 247-252. doi:10.1002/elsc.200520076
- Dolores, M., Fernández, C., & Mora, D. (1971). 5 Fitodepuración en humedales. *Delta*, 61-78.
- Lillo, J., & Gemm, V. (2007). Peligros geoquímicos : arsénico de origen natural en las aguas, 1-33.
- EPA. (2001). EPA. Recuperado el 18 de mayo de 2012, de <http://www.epa.gov/superfund/action/spanish/pdfs/co-sp-12-6-1.pdf>
- Fostier, A. H., Silvia Pereira, M. d., Rath, S., & Guimaraes, J. R. (2008). Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO₂ immobilized in PET bottles. *Chemosphere*, 72, 319-324.
- Garcés, L. F., Mejía, E. A., & Santamaría, J. J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. 1(1).
- IBEROARSEN. (2010). Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas. Argentina: CYTED.
- Peng, Y.-H., Huang, G.-F., & Huang, W.-Q. (2010). Visible-light absorption and photocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ nanocrystal films. *Advanced Powder Technology*, 8-12.
- Salazar Martín, L., & González Beltrán, P. (2003). FOTOCATÁLISIS SOLAR PARA DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS. España: Universidad de Sevilla.
- Serpone, N., & Pelizzetti, E. (1989). *Photocatalysis, fundamentals and applications*. Canada: John Wiley & Sons.
- Zhang Fu-Shen, H. I. (2006). Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide TiO₂ adsorbent. 65.

