

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PAMPA

**TESINA PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO
ACADÉMICO DE LICENCIADO EN QUÍMICA**

**ESPECIACIÓN INDIRECTA DE ARSÉNICO MEDIANTE FILTROS
DESCARTABLES**

Mariano Gastón GONZÁLEZ

SANTA ROSA (LA PAMPA)

ARGENTINA

2011

Esta Tesina es presentada como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Licenciado en Química, de la Universidad Nacional de La Pampa y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad ni en otra Institución Académica. Se llevó a cabo en Laboratorio de Investigación y Desarrollo, dependiente de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, durante el período comprendido entre el 15 de Mayo de 2009 a la fecha, bajo la dirección del Dr. Eduardo E. Mariño.

15 de Julio de 2011

Mariano Gastón González

Departamento de Química y Departamento de Ciencias Naturales

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PAMPA

Agradecimientos

A mi familia, en primer lugar a mis padres y hermanos, y Belén, quienes con su apoyo y aliento constantes me ayudaron a llegar al final de mi carrera.

Al Dr. Eduardo E. Mariño, director de esta tesina.

A la Lic. Mónica Holgado y Mariana Ruiz Espíndola, quienes colaboraron en las tareas de laboratorio, e Ivana Rodríguez.

A la Lic. Gabriela Dalmaso.

Al Dr. Marcelo E. Zárate, quien me permitió realizar las actividades necesarias en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo del que se encuentra a cargo.

Gracias a todas estas personas y a todos aquellos que de alguna manera me alentaron y no permitieron que baje los brazos.

Resumen

Es importante determinar las concentraciones de As(III) y As(V) en el agua subterránea destinada al consumo humano. Esto permitiría tomar decisiones correctas respecto a elección de métodos de tratamiento y predicción de efectos sobre la salud humana, así como también regular el régimen de explotación de los pozos. Para la especiación de As en el agua se pueden utilizar varios métodos, aunque, la mayoría de ellos son más complejos y costosos que las técnicas convencionales. La utilización de cartuchos empacados con adsorbente selectivo, para una de las dos especies de As, permitiría el rápido tratamiento de muestras en el laboratorio e incluso en el campo y luego determinar las concentraciones de As(III) y As(V), por diferencia, de As total entre la muestra original y la filtrada.

El presente trabajo pretende probar la factibilidad de la aplicación de cartuchos descartables para poder utilizarlos en la especiación indirecta de arsénico.

Con el fin de simular las condiciones que se presentan en las aguas subterráneas de nuestra región se prepararon muestras artificiales variando concentración de arsénico, pH y alcalinidad.

Las experiencias realizadas permiten concluir que la especiación indirecta de arsénico en agua mediante el uso de cartuchos descartables, produce valores confiables sólo bajo condiciones restringidas de pH y alcalinidad. La técnica es muy sensible a las variaciones de esta última variable y no resulta aplicable al rango registrado en las aguas subterráneas de La Pampa.

Abstract

It is important to determine the concentrations of As(III) and As(V) in groundwater for human consumption. This would allow to take the right decisions regarding choice of treatment methods and prediction of effects on human health, as well as to rule the procedure for the operation of the wells. Several methods have been used for speciation of As but they are more complexes and expensive, than the standard methods. The use of cartridges packed with adsorbent selective for one of the two species of As, allow a quickly treatment of samples in laboratory, even in the field, and then determine the concentrations As(III) and As(V) by difference between total As in raw sample and filtered sample.

This paper aims to test the feasibility of the application of disposable cartridges to use in the indirect speciation of arsenic.

In order to simulate conditions that occur in groundwater from La Pampa region, sintetic samples were prepared combining different arsenic concentration, pH and alkalinity.

The experiences performed allow to conclude that the indirect speciation of arsenic in water by using disposable cartridges, produces reliable values only under restricted conditions of pH and alkalinity. The technique is very sensitive to variations of the latter variable; for this reason is not applicable to the range recorded in groundwater of La Pampa.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

| | |
|---|----|
| 1.1. Introducción..... | 1 |
| 1.2. Historia | 3 |
| 1.3. Propiedades físicas y químicas del arsénico..... | 4 |
| 1.4. Obtención y usos del arsénico | 6 |
| 1.5. Química ambiental del arsénico | 8 |
| 1.6. Formas de arsénico en suelo y agua | 10 |
| 1.6.1. Formas de arsénico en suelo | 11 |
| 1.6.2. Formas de arsénico en agua | 13 |
| 1.6.3. Formas de arsénico en agua subterránea | 17 |
| 1.7. Fuentes de arsénico en el agua | 18 |
| 1.7.1. Minerales | 19 |
| 1.7.2. Rocas y sedimentos | 20 |
| 1.8. Transporte, liberación y movilización de arsénico en el agua | 21 |
| 1.8.1. Transporte de arsénico en el agua subterránea | 21 |
| 1.8.2. Mecanismos de liberación y movilización de arsénico en el agua subterránea | 22 |
| 1.9. Consideraciones generales de la espectroscopía | 25 |
| 1.9.1. El espectro electromagnético | 26 |
| 1.9.2. La radiación electromagnética | 26 |
| 1.9.3. Estados energéticos de las especies químicas | 27 |
| 1.9.4. Interacciones entre la radiación y la materia | 28 |
| 1.9.5. Absorción molecular | 29 |
| 1.10. Espectroscopía molecular de absorción Ultravioleta-Visible (UV-Vis) | 30 |

| | | |
|---|---|-----------|
| 1.10.1. | Especies absorbentes | 31 |
| 1.10.2. | Tipos de transiciones | 32 |
| 1.10.3. | Ley de Beer..... | 33 |
| 1.10.4. | Instrumentación para espectrofotometría UV-Vis..... | 35 |
| 1.10.4.1. | Fuentes de radiación | 35 |
| 1.10.4.2. | Recipientes para la muestra..... | 36 |
| 1.10.4.3. | Monocromadores..... | 36 |
| 1.10.4.4. | Detector de radiación..... | 37 |
| 1.10.4.5. | Procesadores de señal y dispositivos de lectura | 37 |
| 1.11. | Métodos espectrofotométricos UV-Visible para la determinación de arsénico en solución acuosa | 38 |
| 1.11.1. | Método de Gutzeit | 38 |
| 1.11.2. | Método del Azul de Molibdeno..... | 38 |
| 1.11.3. | Método del Dietilditiocarbamato de Plata..... | 39 |
| 1.11.3.1. | Fundamentos del método | 39 |
| CAPITULO 2. OBJETIVOS | | 41 |
| CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS | | |
| 3.1. | Reactivos utilizados | 42 |
| 3.1.1. | Método del dietilditiocarbamato de plata | 42 |
| 3.1.2. | Curva de calibración | 42 |
| 3.1.3. | Muestras artificiales..... | 42 |
| 3.2. | Instrumental | 43 |
| 3.3. | Metodología de trabajo..... | 44 |

| | |
|--|----|
| 3.3.1. Construcción de la curva de calibración | 44 |
| 3.3.2. Preparación de muestras artificiales | 45 |
| 3.3.3. Filtración | 46 |

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

| | |
|----------------------|----|
| 4.1 Resultados | 48 |
| 4.2 Discusión | 50 |

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....51

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA.....52

Capítulo 1. Introducción

1.1. Introducción

El agua es un elemento esencial para el mantenimiento y desarrollo de la vida en nuestro planeta y forma parte de la mayoría de las actividades del hombre. Es sin dudas un factor estratégico para el desarrollo, considerada en la actualidad un recurso multifuncional y escaso, y su importancia la convierte en un factor decisivo de la calidad de vida de los pueblos. Debido a esto, uno de los principales desafíos que enfrentan los países latinoamericanos es el abastecimiento de agua, en cantidad y calidad adecuada para sus habitantes (Bundschuh et al., 2008).

El agua subterránea constituye la principal fuente de abastecimiento de agua para consumo humano en la provincia de La Pampa, gran parte de la provincia de Córdoba, y oeste de la provincia de Buenos Aires (Schulz et al., 1998). En el territorio provincial, como en otras regiones de nuestro país, la disponibilidad del recurso destinado a consumo humano se ve disminuida debido a la presencia de elevadas concentraciones de elementos como arsénico, flúor y vanadio (Fig. 1.1) (Schulz et al., 2005).

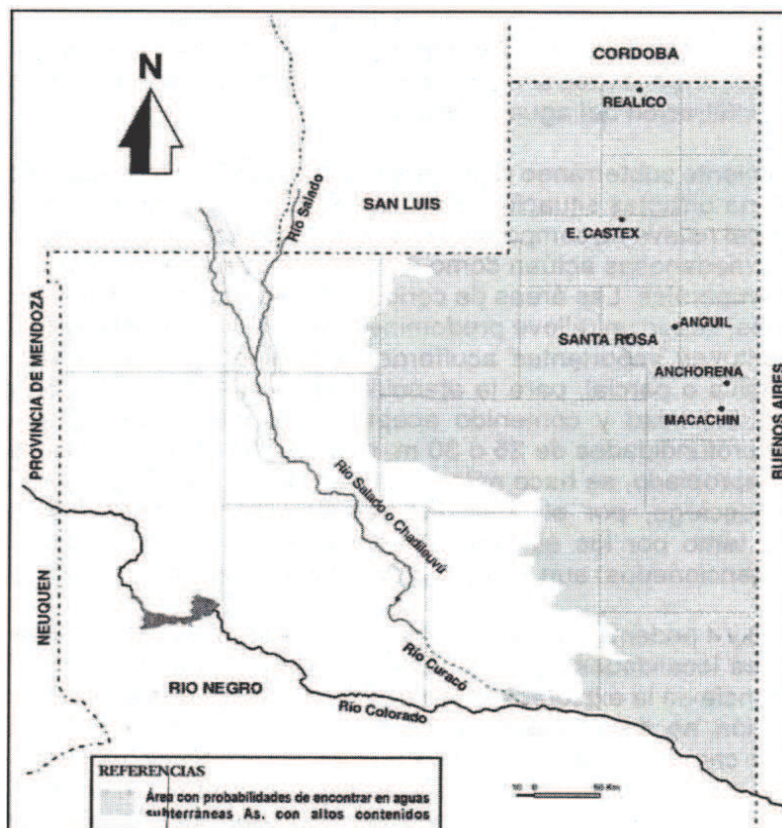


Figura 1.1. Área problemática

Los efectos en el hombre de una exposición crónica a aguas de bebida con elevados contenidos de arsénico pueden ser múltiples y se agrupan bajo la denominación de arsenicosis o hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE) (Fernández Turiel et al., 2005).

El arsénico presente en el agua subterránea puede ser de origen natural o antropogénico. Los compuestos formados pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Normalmente este elemento se encuentra en sus formas trivalente [As(III)] y pentavalente [As(V)] (Bundschuh et al., 2008).

La presencia de arsénico natural, así como sus especies y concentración varían notablemente de unas zonas a otras, dependiendo generalmente de las características litológicas de las rocas en contacto con el agua y de las características químicas del agua (pH, potencial redox, iones en solución, etc.). También se deben considerar otros factores como las condiciones hidrogeológicas propias del acuífero, velocidad de flujo, etc. Además se debe tener en cuenta la naturaleza de las aguas superficiales y subterráneas y los factores climáticos, que afectan más directamente a las primeras. El régimen de explotación de las aguas subterráneas también puede producir variaciones en las concentraciones de arsénico (Medus et al, 2005, Bundschuh et al., 2008).

Como se puede apreciar existen una multiplicidad de factores y condiciones que afectan la presencia y concentración del elemento en cuestión en el agua.

Es importante determinar las concentraciones de As(III) y As(V) en el agua subterránea de nuestra región, destinada al consumo humano. Esto permitiría tomar decisiones correctas respecto a elección de métodos de tratamiento y predicción de efectos sobre la salud de la población, así como también regular el régimen de explotación de los pozos, factor que, como se expreso antes, influye en la concentración de arsénico en el agua subterránea. Varios métodos se han utilizado para la especiación de As en el agua, tales como generación selectiva de arsina, cromatografía de intercambio iónico, cromatografía líquida de par iónico de alta resolución, y resinas de intercambio iónico. La mayoría de los métodos requieren tiempo, el envío de las muestras al laboratorio para la especiación y son costosos con respecto a los métodos convencionales. La utilización de cartuchos empacados con adsorbente selectivo, para una de las dos especies de As, permitiría el rápido tratamiento de muestras en el laboratorio, incluyendo el muestreo a campo, y la determinación de las concentraciones de As(III) y As(V), por diferencia, de As total entre la muestra original y la filtrada (Meng y Wang, 1998).

1.2 Historia

El arsénico (del griego ὄρσεινιχόν, oropimente), así como algunos de sus compuestos, se conoce desde la antigüedad, especialmente los sulfuros. Los compuestos arsenicales son reconocidos desde tiempos remotos por sus propiedades medicinales y como venenos. Su aplicación en la medicina fue descrita ya en el año 400 A.C. por Hipócrates quien recomendó la aplicación de una pasta de rejalgar (AsS) para el tratamiento de úlceras cutáneas. Situándonos en siglos anteriores a la Edad Media, Dioscórides y Polinio conocían las propiedades del oropimente y el rejalgar, mientras que Celso Aurelio, Galeno e Isidoro Largus sabían de sus efectos irritantes, tóxicos, corrosivos y parasiticidas y sus virtudes sobre la tos, afecciones de la voz y las disneas. Durante la Edad Media fueron muy aprovechadas las propiedades tóxicas de los compuestos del arsénico, mientras que el arsénico blanco (trióxido de arsénico, As_2O_3) el veneno de elección por su elevada toxicidad. Algunos curanderos prescribían estos compuestos contra la escrófula (infección linfática) y la hidrocele (obstrucción linfático escrotal) (Albores et al., 1997).

Se cree que el célebre alquimista Alberto Magno, en el año 1250, fue el primero en aislar el elemento. Paracelso, reconocido por ser el primero en introducir el concepto de “dosis”, utilizó compuestos derivados del arsénico para curar varias enfermedades como la sífilis (combatiendo las espiroquetas, bacterias productoras de la enfermedad). El primero en estudiarlo en detalle fue Brandt, en 1633, y Schroeder lo obtuvo en 1649 por acción del carbón sobre el ácido arsénico. A Berzeliuss se le deben las primeras investigaciones a cerca de la composición de los compuestos del arsénico.

En el siglo XVIII los compuestos arsenicales se ubicaron en primer orden en terapéutica, hasta que fueron sustituidos por las sulfamidas y los antibióticos.

A principios del siglo pasado, durante la Primera Guerra Mundial (1914-1918), se desarrollaron y utilizaron como armas químicas los gases arsenicales, entre ellos el gas lewisita (clorovinildicloroarsina), adamisita (difenilaminocloroarsina) y gas mostaza, potentes agentes vesicantes, irritantes locales y tóxicos sistémicos. Pero también, ciertos arsenicales orgánicos, fueron utilizados para combatir enfermedades como la tripanosomiasis y la sífilis, y algunos compuestos inorgánicos del arsénico para el tratamiento de enfermedades cutáneas crónicas, anemia, leucemia y enfermedades pulmonares. Hasta el siglo pasado su uso estaba limitado a casos avanzados de la enfermedad del sueño y como componente de drogas antiparasitarias de uso tópico

(Albores et al., 1997). Estudios realizados por Padrón et al. (2007), confirman la utilidad del trióxido de arsénico en el tratamiento de la leucemia promielocítica (LPM).

1.3 Propiedades físicas y químicas del arsénico

El arsénico es un elemento químico cuyo símbolo es As (Fig. 1.3.1). Su número atómico y masa atómica son 33 y 74.922 u, respectivamente.

| | |
|---|----|
| 33 | As |
| ARSÉNICO | |
| 74,922 | |
| 2,0 | |
| +3,5 | |
| 18-5 | |
| 5,72 | |
| [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ | |

Figura 1.3.1. Arsénico en la Tabla Periódica

En la tabla periódica de los elementos se encuentra en el quinto grupo principal [grupo 15] y período 4, debajo del fósforo (grupo 15, período 3), por lo que son similares químicamente. Este elemento es un metaloide y, por tanto, muestra propiedades intermedias entre los metales y no metales, aunque normalmente se lo considera como metal, incluyéndolo dentro del grupo de los metales pesados. Su configuración electrónica es $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^3$, y puede presentarse con los estados de oxidación ± 3 y ± 5 y como arsénico elemental.

El arsénico se presenta en tres estados alotrópicos, gris (estado elemental) (Fig. 1.3.2), amarillo y negro. El arsénico gris, también llamado forma α , es la forma más estable en condiciones ordinarias y tiene estructura romboédrica, es buen conductor del calor pero pobre conductor eléctrico, su densidad es de $5,73 \text{ g cm}^{-3}$ y su punto de fusión es de $817 \text{ }^\circ\text{C}$, es deleznable (se rompe o deshace fácilmente) y pierde su brillo metálico cuando se expone al aire o al calor (Adriano, 2001).

El arsénico amarillo (forma γ) se obtiene cuando el vapor de arsénico se enfría rápidamente. Es extremadamente volátil y más reactivo que la forma α , y presenta fosforescencia a temperatura ambiente. El gas está formado por moléculas tetraédricas de As_4 , de forma análoga al fósforo y el sólido formado por condensación inversa del gas

tiene estructura cúbica, es de textura jabonosa y tiene una densidad de $1,97 \text{ g cm}^{-3}$. Expuesto a la luz o al calor revierte a la forma estable gris (Adriano, 2001).

La forma β o arsénico negro tiene estructura hexagonal y una densidad de $4,7 \text{ g cm}^{-3}$, tiene características intermedias entre las dos formas alotrópicas nombradas anteriormente, y se obtiene por descomposición térmica de la arsina (AsH_3) o bien enfriando lentamente el vapor de arsénico.

Todas las formas alotrópicas del arsénico, excepto la gris carecen de brillo metálico y tienen muy baja conductividad eléctrica por lo que dicho elemento se comportará como metal o no metal en función, básicamente, de su estado de agregación.

A presión atmosférica el arsénico sublima a $613 \text{ }^\circ\text{C}$ y a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ arde formando el sesquióxido As_4O_6 . Reacciona con el cloro y se combina con la mayoría de los metales y con el azufre para dar el arseniuro correspondiente. No reacciona con el ácido clorhídrico, en ausencia de oxígeno, pero sí con el ácido nítrico caliente, sea diluido o concentrado y otros oxidantes como el peróxido de hidrógeno, ácido perclórico, etc.

Uno de los compuestos más importantes del arsénico es el trióxido de arsénico o arsénico blanco (As_2O_3). Éste es oxidado catalíticamente o por bacterias a pentóxido de arsénico (As_2O_5) o ácido arsénico (H_3AsO_4). Los compuestos del arsénico compiten con sus análogos sulfurados por los sitios de unión sobre el material con el que están en contacto (Adriano, 2001).

El arsénico se encuentra unido covalentemente a otros metales y no metales, y forma compuestos orgánicos estables en sus estados trivalente y pentavalente (Adriano, 2001).

Es insoluble en agua pero muchos de sus compuestos lo son. Un ejemplo de los últimos son el trióxido (As_2O_3) y pentóxido de arsénico (As_2O_5), razón por la cual desempeñan un importante papel en el campo del presente trabajo.

Es un elemento esencial para la vida aunque tanto el arsénico como sus compuestos son tóxicos cuando superan los límites establecidos.

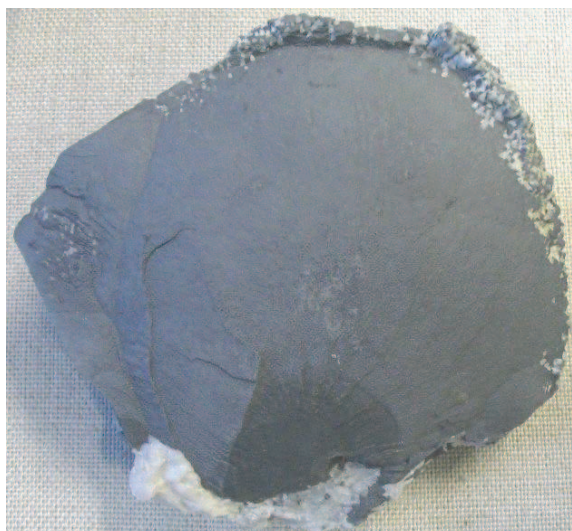


Figura 1.3.2. Arsénico elemental o nativo.

1.4 Obtención y usos del arsénico

Aunque el arsénico se encuentra en un número relativamente elevado de minerales, sus yacimientos son muy escasos. Se produce, principalmente, durante los procesos de fundido de otros minerales, especialmente cobre, plomo, cobalto, y cinc. Así, los compuestos del arsénico se obtienen como subproductos, y el más importante es el trióxido de arsénico blanco (As_2O_3), que se volatiliza durante el fundido de dichos minerales y es arrastrado por los gases de chimenea que pueden llegar a contener más de una 30% de esta sustancia. Los gases de chimenea se refinan posteriormente mezclándolos con pequeñas cantidades de galena o piritita para evitar la formación de arsenitos y por tostación se obtiene trióxido de arsénico entre el 90 y 95% de pureza, por sublimaciones sucesivas puede obtenerse con una pureza del 99%. De la producción mundial de As, el As_2O_3 constituye el 97% (Adriano, 2001; Catzung, 1984).

En la industria metalúrgica se lo emplea, en pequeñas cantidades, como aditivo de algunas aleaciones, ya que tiene la capacidad de aumentar la dureza y resistencia al calor de algunos aceros especiales y bronce. Se adiciona a aleaciones del plomo y latones (aleación de cobre y cinc). Se añade en la fabricación de perdigones, pues aumenta la tensión superficial del fundido del plomo. El uso más extenso en metalúrgica es en la fabricación de baterías para automóviles (Adriano, 2001; Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007; Torralba Marco, 1996).

El arsénico se utiliza en grandes cantidades en la fabricación de vidrios, en forma de As_2O_3 , para eliminar el color verde causado por las impurezas de compuestos de hierro y en cerámica. Además el As_2S_3 , conocido como oropimente rojo y rubí arsénico (Fig. 1.4), se usa como pigmento en la fabricación de fuegos artificiales y pinturas, y esmaltes (Adriano, 2001; Carbonell Borrachina et al., 1995; Torralba Marco, 1996).



Figura 1.4. Oropimente rojo o rubí.

Respecto a los usos agrícolas, se emplea en la obtención de herbicidas (Na_3AsO_3 , arsenito de sodio), fungicidas, insecticidas [$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ y $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$], arseniato de plomo y calcio, respectivamente), rodenticidas y fosfatos que contienen arsénico, aunque el uso de estos compuestos inorgánicos ha disminuido mucho desde el siglo XX debido a su reemplazo por los orgánicos (derivados metilados, arsenato de metilo bisódico (*DSMA*), el arsenato de metilo monosódico (*MSMA*), y ácido cacodílico). También se utiliza ácido arsanílico, como promotor de crecimiento, en la suplementación mineral de piensos para alimentación de cerdos y aves de corral (Adriano, 2001; Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007; Carbonell Borrachina et al., 1995).

Como se ha expresado precedentemente, se han usado compuestos organoarsenicales en el tratamiento de la sífilis, aunque este uso ha quedado relegado luego de la aparición de la penicilina y otros antibióticos. En la actualidad se sigue aplicando en farmacéutica para al tratamiento de enfermedades parasitarias (Carbonell Borrachina, 1995; Torralba Marco, 1996). Recientemente se ha renovado el interés por su uso, frente a algunas enfermedades, como demuestra el caso del As_2O_3 para el tratamiento de pacientes con leucemia promielocítica aguda (Padrón, 2007).

En la industria, durante la combustión del carbón, aceites, y otros combustibles fósiles, y emisión de gases industriales, se liberan compuestos arsenicales directamente a la atmósfera (Carbonell Borrachina et al., 1995).

Los arseniatos de cobre $[\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2]$ y cromo $[\text{Cr}_3(\text{AsO}_4)_2]$ se usan como conservantes de la madera, que representa, según algunas estimaciones, el 90 % del consumo mundial de arsénico (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007).

Una aplicación interesante, en la forma de GaAs (arseniuro de galio), es en la fabricación de circuitos integrados, más rápidos y costosos que los fabricados con Si (silicio), ya que aquel es un importante material semiconductor. El AsGa es también usado en la construcción de diodos láser (LED) (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007).

Reduciendo el As_2O_3 con carbón se obtiene el metaloide, sin embargo la mayor parte del As se comercializa en forma de óxido. Casi la totalidad de la producción mundial de este metaloide se obtiene en China, que es también el mayor productor mundial de trióxido de arsénico. Según datos del Servicio Geológico estadounidense (U.S. Geological Survey) las minas de cobre y plomo contienen aproximadamente 11 millones de toneladas de arsénico, especialmente en Perú y Filipinas, y el metaloide se encuentra asociado con depósitos de cobre-oro principalmente en Chile y de oro en Canadá.

1.5 Química ambiental del arsénico

El arsénico es un elemento ubicuo, puede encontrarse en los diferentes compartimentos del medioambiente (atmósfera, suelo y agua) y organismos vivos, en una amplia variedad de especies químicas que varían en movilidad y toxicidad. Su abundancia constituye aproximadamente un $5 \times 10^{-5}\%$ en la corteza terrestre (Mandal y Suzuki, 2002; Melamed, 2005). Se encuentra asociado con rocas ígneas y sedimentarias y, particularmente con sulfuros metálicos formando parte de más de 200 especies minerales, de las cuales aproximadamente el 60% son arseniatos, 20% sulfuros y sulfosales, y el 20% restante son arseniuros, arsenitos, óxidos, silicatos, y arsénico elemental. Pero solamente algunas de estas formas son encontradas en cantidades significativas (Mandal y Suzuki, 2002; Cullen y Reimer, 1989).

Las diferentes formas en las que se presenta el As pueden ser transformadas entre sí por ciertos procesos como la actividad biológica, cambios en el potencial redox, y el pH.

Otros fenómenos naturales tales como las condiciones climáticas y la actividad volcánica, junto con la contribución de las actividades antropogénicas, son los responsables de la emisión de arsénico a la atmósfera y su posterior redistribución sobre la superficie terrestre por medio de la lluvia. Las actividades del hombre que provocan las mayores emisiones a la atmósfera, aportando al ciclo del arsénico (Fig. 1.5), son la fundición de materiales metalíferos y la combustión de combustibles fósiles (Albores et al., 1997).

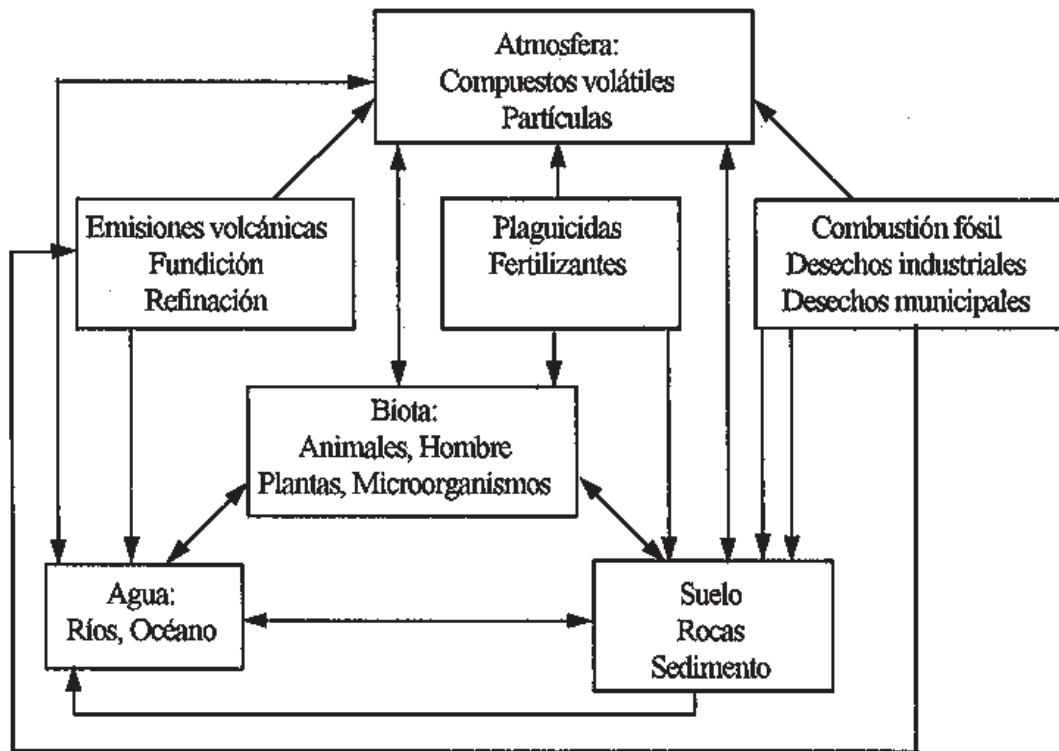


Figura 1.5. Ciclo del Arsénico en el Ambiente

Esta multiplicidad de factores crea la posibilidad de una amplia variedad de especies inestables que, a su vez, pueden sufrir transformaciones con sutiles cambios en el ambiente. El arsénico también es movilizado por disolución en el agua y adsorbido sobre sedimentos, cuyas concentraciones son controladas por una gran variedad de factores y mecanismos de inmovilización (Cullen y Reimer, 1989; Melamed, 2005).

Las especies de arsénico más encontradas en el medioambiente son los oxiácidos de As(V) y As(III). En algunos ambientes (pH levemente alcalino), el As(V) es deprotonado, transformándose en el oxianión arseniato; mientras que los oxiácidos de As(III) se encuentran predominantemente en la forma de arsenito neutro. Los aniones de arseniato y arsenito, junto con el arsenito neutro, constituyen el principal objetivo en el campo de las

determinaciones analíticas. En suelos contaminados el arseniato inorgánico es la especie predominante (Melamed, 2005).

Los cálculos termodinámicos de equilibrio predicen que las concentraciones de As(V) deberían ser mayores que las As(III) en todos los casos salvo en condiciones fuertemente reductoras. En aguas naturales esta teoría no se cumple cuantitativamente y puede existir desequilibrio. En varios casos existe As(III) en condiciones oxidantes (Litter et al, 2008).

Las relaciones molares As(V)/As(III), que deberían ser del orden de 10^{15} - 10^{26} , suelen ser afectadas por la actividad biológica, habiéndose encontrado relaciones tan bajas como 0.1-250. En ambientes naturales las velocidades de oxidación de As(III) y reducción de As(V) pueden estar controladas por microorganismos y ser mayores que en condiciones abióticas. La oxidación producida por el oxígeno disuelto en ambientes acuáticos naturales es una reacción particularmente lenta que puede tener lugar en un período de días, meses e incluso años, dependiendo de las condiciones. La presencia de ciertas especies, como pueden ser los óxidos de manganeso pueden aumentar la velocidad de oxidación de arsénico trivalente (Smedley y Kinniburgh, 2002).

En general, el arseniato y otras especies de arsénico V, son inmovilizados sobre la superficie de ciertos materiales, a menudo sobre óxidos de hierro. Aunque los compuestos del arsénico V son considerados de bajo riesgo, la actividad bacteriana puede convertirlo fácilmente en formas de arsénico más móviles y tóxicas (Melamed, 2005).

1.6 Formas de arsénico en suelo y agua

En este punto se describen brevemente las diferentes formas químicas del arsénico presentes, principalmente, en suelo y agua. Esto, debido a que son los dos compartimentos del medio físico de mayor relevancia en el presente trabajo. Se ha incluido al suelo porque cumple un papel muy importante en la distribución de arsénico en el agua subterránea, ya que está en contacto directo con ésta.

1.6.1 Formas de arsénico en suelo

Los principales factores que influyen en la concentración del elemento en el suelo son el material del que provienen y las actividades humanas. Factores como el clima, componentes orgánicos e inorgánicos, el potencial redox y actividad microbiana también afectan el nivel de arsénico en los suelos. Diferentes estudios indican que el tipo de roca parental es el factor más importante que afecta el contenido de metales en el suelo, más que el tipo de suelo (Cullen y Reimer, 1989; Mandal y Suzuki, 2002, Smedley y Kinniburgh, 2002).

El arsénico forma parte de más de 200 minerales (As nativo, arseniuros, sulfuros, óxidos, arseniatos y arsenitos) y es encontrado muy frecuentemente en asociación con sulfuros, especialmente como arsenopirita (FeAsS) (Fig. 1.6.1). Rocas ígneas y sedimentarias contienen cantidades de arsénico que pueden variar entre 0.4 a 100 ppm (Cullen y Reimer, 1989). En la tabla 1.6.1 se muestran los minerales de arsénico más frecuentes (Smedley y Kinniburgh, 2002)



Figura 1.6.1. Arsenopirita (FeAsS)

Las mayores concentraciones de As aparecen en minerales sulfurados como la pirita, calcopirita, galena y marcasita, donde pueden sustituir al azufre (S) en su estructura cristalina. El contenido de As en estos minerales puede llegar al 10% en peso (Cullen y Reimer, 1989; Litter et al, 2008; Mandal y Suzuki, 2002; Smedley y Kinniburgh, 2002).

Según Smedley y Kinniburgh (2002) el contenido de arsénico en el suelo es, por lo general, entre 5 y 10 mg Kg^{-1} , pero varía considerablemente entre las diferentes regiones geográficas. Sin embargo, algunos suelos, contienen particularmente elevadas concentraciones de arsénico. Por ejemplo, suelos Africanos, asociados con depósitos de oro (Au) o arrecifes contienen entre 300 y 5000 ppm As (Cullen y Reimer, 1989). Esta asociación con elementos valiosos es la causa de las emisiones de gases y partículas

(fundamentalmente As_2O_3) durante la fundición de metales y las operaciones mineras. El arsénico está asociado también con carbones, petróleo y lutitas (Cullen y Reimer, 1989).

Tabla 1.6.1. Minerales de arsénico más frecuentes en suelos

| Mineral | Composición | Ocurrencia |
|-----------------|--|---|
| Arsénico nativo | As | Venas hidrotermales |
| Niccolita | NiAs | Filonos y noritas |
| Realgar | AsS | Generalmente asociado con oropimente, arcillas y carbonatos |
| Oropimente | As_2S_3 | Venas hidrotermales y producto de sublimación de emanaciones volcánicas |
| Cobaltita | CoAsS | Depósitos de rocas metamórficas |
| Arsenopirita | FeAsS | Mineral de As más abundante |
| Tennantita | $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ | Venas hidrotermales |
| Enargita | Cu_3AsS_4 | Venas hidrotermales |
| Arsenolita | As_2O_3 | Mineral secundario formado por oxidación de arsenopirita, As nativo y otros minerales de As |
| Claudetita | As_2O_3 | Mineral secundario formado por oxidación de realgar, arsenopirita, y otros minerales de As |
| Escorodita | $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Mineral secundario |
| Annabergita | $(\text{Ni,Co})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Mineral secundario |
| Hoernesita | $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Mineral secundario |
| Hematolita | $(\text{Mn,Mg})_4\text{Al}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_8$ | Mineral en fisuras de rocas metamórficas |
| Conicalcita | $\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ | Mineral secundario |
| Farmacosiderita | $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Producto de oxidación de arsenopirita y otros minerales de As |

Se observan muy bajas concentraciones en suelos arenosos y derivados de granitos, mientras que las concentraciones altas son encontradas en suelos aluviales y, con mayor porcentaje de materia orgánica (Mandal y Suzuki, 2002).

Se encuentran también elevadas concentraciones cuando se incrementa el contenido de mineral sulfurado bajo condiciones reductoras. Suelos con elevada acidez y sulfatos, originados por la oxidación de la pirita a partir de materiales ricos en sulfuros, pueden también estar relativamente enriquecidos con arsénico (Smedley y Kinniburgh, 2002). La pirita es un sulfuro muy frecuente en la naturaleza, ya que puede formarse tanto en ambientes hidrotermales, como en medios sedimentarios bajo condiciones reductoras. Este mineral cumple un rol importante en el ciclo geoquímico del As, debido a que se encuentra en muchos ambientes, como ríos, lagos, fondos marinos y acuíferos. Al formarse puede incorporar As en su estructura y luego, al variar las condiciones del ambiente, oxidarse y liberarlo (Litter et al., 2008).

El arsénico también puede encontrarse en óxidos (Fe_xO_y), hidróxidos ($\text{Fe}_x(\text{OH})_y$) y oxihidróxidos de hierro (FeOOH). En menor proporción en los de manganeso (Mn) y

aluminio (Al), donde el metaloide puede estar formando parte de sus estructuras o simplemente adsorbido. Los compuestos del Fe tienen una fuerte interacción con el As y pueden disminuir la biodisponibilidad de éste (Cullen y Reimer, 1989). Otros minerales que pueden tener importantes concentraciones de As son los fosfatos. Los minerales formadores de rocas también pueden tener arsénico, pero en cantidades muy bajas (alrededor de 1 mg Kg⁻¹); en estos materiales el As puede sustituir al Si (IV), Al(III), Fe(III) y Ti(IV) en sus estructuras. Los carbonatos tienen normalmente menos de 10 mg Kg⁻¹ (Litter et al., 2008).

En zonas donde se desarrollan actividades industriales, mineras, combustión de carburantes; fabricación de fertilizantes, pesticidas, etc., las concentraciones de As son mucho más elevadas. En estos ambientes tienen lugar la oxidación de sulfuros y precipitación de óxidos y oxihidróxidos de Fe, con la consecuente liberación y adsorción de As, respectivamente (Cullen y Reimer, 1989; Litter et al., 2008).

A grandes rasgos, en el suelo, el As puede encontrarse en forma de compuestos inorgánicos y orgánicos, en sus diferentes estados de oxidación: As(III), As(V), As(-III) y en mucha menor proporción As nativo. Las diferentes especies están afectadas por procesos de oxidación-reducción, adsorción-desorción, precipitación-disolución y biometilación y metilación orgánica. La forma de As presente depende del pH, del tipo y cantidad de adsorbentes, del potencial redox y de la actividad microbiana. La forma reducida de arsénico [As(III)] está más sujeta a lixiviación porque posee más movilidad. En suelos y sedimentos el arsénico se encuentra comúnmente asociado con óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de Fe, Al, o Mn, con arcillas y con sulfatos, fosfatos y carbonatos, que constituyen un importante depósitos de As en el suelo (Litter et al., 2008).

1.6.2 Formas de arsénico en agua

En las aguas naturales, el As se encuentra en general como especie disuelta, formando oxianiones. La concentración de As en agua no contaminada normalmente oscila entre 1-10 µg L⁻¹, aumenta a entre 100-5000 µg L⁻¹ en áreas de mineralización de sulfuros y minería.

Los estados de oxidación que predominan son el As(+3) y As(+5) y con menor frecuencia As elemental y As(-3). La especie oxidada aparece como H₃AsO₄ y, dependiendo del pH del medio, en diferentes proporciones, sus productos de disociación

H_2AsO_4^- ; HAsO_4^{2-} AsO_4^{3-} (pK_{a1} 2.3, pK_{a2} 6.8, pK_{a3} 11.6, respectivamente). En su forma reducida se presenta como H_3AsO_3 y formas disociadas en diferentes concentraciones, según las condiciones del medio, H_4AsO_3^+ , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} (pK_{a1} 9.2, pK_{a2} 12.7, respectivamente) (Adriano, 2001; Smedley y Kinniburgh, 2002)

El potencial redox (Eh) y el pH son los factores más importantes que controlan la especiación de arsénico y, por lo tanto su movilidad (Fig. 1.6.2.1).

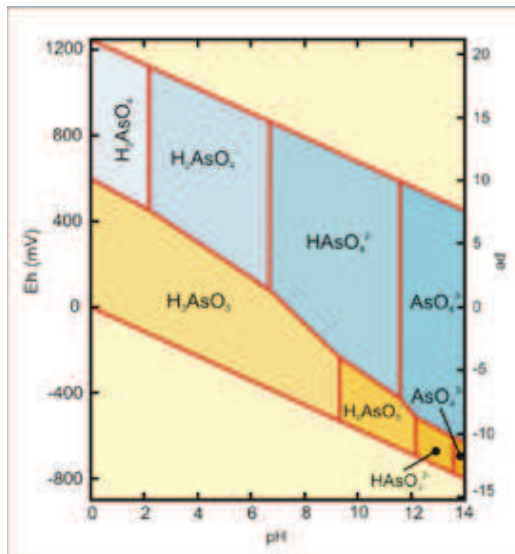


Figura 1.6.2.1. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de Arsénico en el sistema As-O₂-H₂O

Tanto el As(V) como el As(III) son móviles en el medio, aunque éste último es el estado más móvil y de mayor toxicidad (Litter et al., 2008; Brookins, 1988).

En las figuras 1.6.2.2 y 1.6.2.3 puede apreciarse la especiación de As(V) y As(III) en función del pH (Litter et al., 2008). En términos generales, en condiciones oxidantes y a valores de pH bajo, menores que 6.9, el As(V) predomina sobre el As(III), encontrándose fundamentalmente como $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$, mientras que, a pH más alto, la especie dominante es HAsO_4^{-2} .

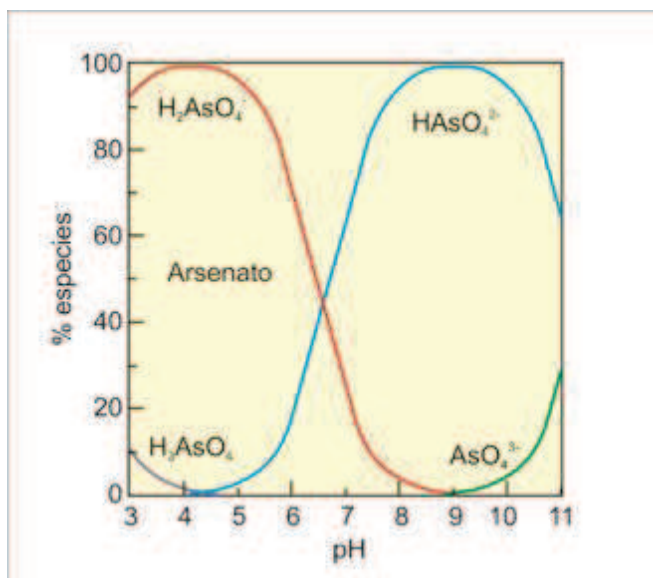


Figura 1.6.2.2. Especies de As(V) en función del pH

En medio extremadamente ácido la forma dominante es H_3AsO_4 , mientras que, en condiciones de extrema basicidad la especie dominante es AsO_4^{3-} .

En condiciones reductoras, a pH menor a pH 9.2, predomina la forma neutra (H_3AsO_3).

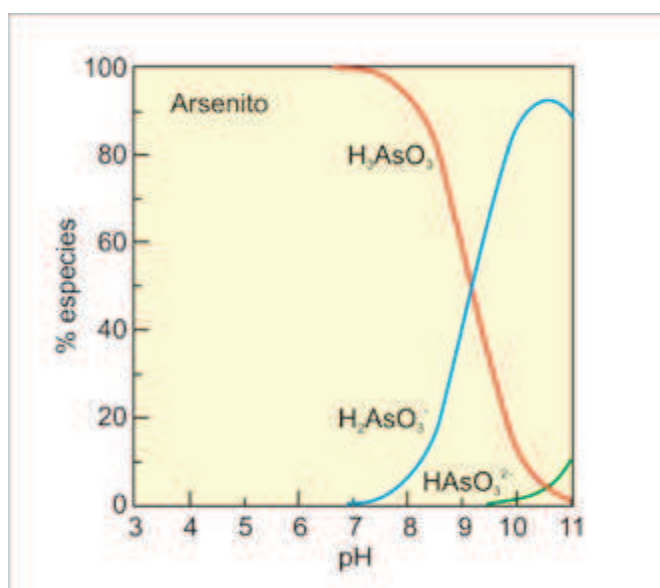


Figura 1.6.2.3. Especies de As (III) en función del pH

En general en las aguas superficiales, el As(V) predomina sobre el As(III). En aguas subterráneas pueden encontrarse ambas especies, ya que las concentraciones de As en uno u otro estado de oxidación dependen de la entrada de As en el sistema, de las condiciones redox y de la actividad biológica (Litter et al., 2008).

El agua de mar contiene normalmente 0,001-0,008 mg L⁻¹ de As. La forma química principal, termodinámicamente estable en la que aparece el As es el ión arseniato. La relación de As(V)/As(III) basada en cálculos termodinámicos debería ser 10²⁶:1 para agua de mar oxigenada a pH 8.1. En realidad ésta es 0,1:1 a 10:1. Estas elevadas concentraciones de As(III) son causa al menos en parte de la reducción biológica en el agua de mar (Jonson, 1972). Diversos compuestos orgánicos complejos de As como sales de tetrametilarsonio, arsenocolina, arsenobetaina, dimetil(ribosil)arsina, óxidos y lípidos que contienen As han sido identificados en el ambiente marino. Solamente una muy pequeña fracción del total del As en los océanos permanece en solución en el agua de mar, la mayoría se encuentra adsorbido sobre partículas de material en suspensión.

En los ríos el valor promedio, en general, es inferior a 0,8 µg L⁻¹, aunque puede variar dependiendo de factores como recarga (superficial y subterránea), drenaje de zonas mineralizadas, clima, actividad minera y vertidos urbanos o industriales.

En los lagos el contenido de As es similar al encontrado en los ríos, ya que los factores influyentes son similares.

Elevados niveles de arsénico se han encontrado en aguas de zonas con actividad termal, como en Nueva Zelanda (por encima de 8,5 mg L⁻¹), Japón (entre 1,8-6,4 mg L⁻¹) y, ríos emparentados con alrededor de 0,002 mg L⁻¹. Aunque normalmente las aguas subterráneas no contienen formas metiladas de arsénico, las aguas de lagos y estuarios contienen arsenito y arseniato así como formas metiladas, por ejemplo monometilarsina (MMA) y dimetilarsina (DMA) (Mandal y Suzuki, 2002).

Formas orgánicas de As pueden ser producidas por la actividad biológica, que provoca reacciones de metilación, sobre todo en aguas superficiales, pero rara vez son cuantitativamente importantes. Sin embargo, las especies orgánicas del As, aparecen en aguas que han sido impactadas significativamente por la contaminación industrial (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Pueden existir también, pero en condiciones muy extremas, las especies volátiles trimetil arsina y dimetil arsina [(CH₃)₂AsH; (CH₃)₃As], respectivamente, las que son producidas por transformaciones aeróbicas/anaeróbicas (Martínez y Gasquez, 2005).

1.6.3 Formas de arsénico en agua subterránea

Dentro de los elementos, el As, es muy especial ya que tiene movilidad en el rango de pH que suele registrarse normalmente en el agua subterránea (6.5 a 8.5). En estos valores de pH las especies químicas más comunes en las que se encuentra el arsénico son As_2O_3 y As_2O_5 , que son suficientemente solubles como para aportar al agua suficientes cantidades de As que sobrepasen los máximos permitidos por la legislación. A elevados valores de Eh (potencial redox), es decir, en condiciones oxidantes, predominan los oxianiones del As en su mayor estado de oxidación y sus formas disociadas H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- (pH < 6.9), HAsO_4^{2-} (pH > 6.9) y AsO_4^{3-} . En medio parcialmente reductor predominan las especies de As(III); H_3AsO_3 (pH < 9.2), H_2AsO_3^- (pH > 9.2) y HAsO_3^{2-} (Litter et al., 2008).

En medio reductor con concentraciones de azufre (S) moderadas o altas, los sulfuros As_2S_3 y AsS son estables. En estas condiciones el arsénico total disuelto está limitado por la solubilidad de las fases minerales en cuestión y su concentración suele estar por debajo de los valores requeridos para el agua de bebida. A altos valores de Eh ocurre lo contrario, respecto a las concentraciones de As. Cuando las especies de As disueltas poseen carga negativa o no posean carga, los fenómenos de sorción y de intercambio iónico no las afectan y las especies serán transportadas por el flujo de agua subterránea (Litter et al., 2008).

La concentración máxima recomendada por EPA y OMS es $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Las concentraciones de As en el agua subterránea varían en el rango de < 0.5 a $5000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Smedley y Kinniburgh, 2002). En zonas de mineralización y actividad minera las concentraciones superan los $50000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Martínez y Gásquez, 2005). La presencia de concentraciones elevadas del elemento en cuestión no se restringe a acuíferos con condiciones determinadas, puede encontrarse esta situación en acuíferos con condiciones oxidantes y de pH elevado, con condiciones reductoras, acuíferos con circulación geotermal, relacionados con depósitos minerales y ligados a actividades antrópicas (industrias, minería, asentamientos urbanos, actividad agropecuaria, etc.). En general puede observarse que la mayoría de los acuíferos con altos contenidos de arsénico se originan a partir de procesos geoquímicos naturales. La presencia de As en el agua subterránea está vinculada a ambientes geológicos diversos, formaciones volcánicas, formaciones volcano-sedimentarias, distritos mineros, sistemas hidrotermales, cuencas aluviales terciarias y cuaternarias (Smedley y Kinniburgh, 2002).

La contaminación que se produce como consecuencia de la actividad antrópica produce problemas de tipo local, en regiones no muy extensas, mientras que las concentraciones elevadas de arsénico de origen natural afectan a zonas mucho más amplias (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Las concentraciones más elevadas, y por tanto, los problemas más importantes se localizan en Argentina, Chile, México, Estados Unidos, Bangladesh, Hungría, Rumania, Nepal, China, Vietnam, Taiwán e India (Fig. 1.6.3) (Smedley y Kinniburgh, 2002). En las regiones mencionadas la problemática es consecuencia del ambiente geoquímico y de las condiciones hidrogeológicas particulares, hallándose elevados contenidos de arsénico en agua, tanto en condiciones reductoras como oxidantes, en acuíferos sobreexplotados de zonas áridas y húmedas, en acuíferos superficiales libres o en acuíferos profundos y confinados (Litter et al., 2008).



Figura 1.6.3. Distribución Mundial de los principales acuíferos con altos contenidos de As

1.7 Fuentes de arsénico en el agua

La presencia de arsénico en el agua natural está controlada principalmente por tres factores: la fuente primaria de As (geósfera o atmósfera), los procesos de movilización y

retención de As en la interacción fase sólida/fase líquida y el transporte de As en el agua (Litter et al., 2008).

Respecto al primer factor, una de las características en común de la mayor parte de los acuíferos con elevadas concentraciones de As no asociadas a procesos geotermales, depósitos minerales o a origen antrópico es que los materiales que los forman tienen contenidos de As considerados como medios ($0,5-1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ en areniscas, 13 mg kg^{-1} en arcillas y $1-1.5 \text{ mg kg}^{-1}$ en carbonatos) (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Las concentraciones de As en rocas ígneas son, en general, inferiores a 5 mg kg^{-1} (Smedley y Kinniburgh, 2002). Las cenizas volcánicas pueden liberar al agua elevadas cantidades de arsénico. Los materiales sedimentarios con mayores cantidades de As son los carbones, en los que se ha encontrado máximos de 35000 mg Kg^{-1} (Litter et al., 2008).

Los procesos geoquímicos de interacción agua-fase sólida que controlan la movilización de As en el agua son reacciones de sorción-desorción y las reacciones de precipitación-disolución de la fase sólida. El As en sus estados de oxidación III y V puede adsorberse sobre óxidos metálicos, sobre todo los de Fe, Mn y Al, materia orgánica y arcillas (Litter et al., 2008).

La concentración de As en el agua está controlada en gran parte por la interacción sólido-disolución. Este fenómeno es más notable en el caso de los suelos, el agua intersticial y agua subterránea, donde la relación sólido/disolución es elevada. Pero no ocurre tanto en las aguas superficiales. Las reacciones de adsorción-desorción pueden verse influenciadas por procesos de oxidación-reducción, ya que afectan a la especiación del As. La presencia de otros iones como fosfatos, también afecta, por tener el fósforo y As comportamientos químicos similares, sobre todo As(V). Otros oxianiones como molibdeno (Mo), vanadio (V) y selenio (Se) también pueden competir (Litter et al., 2008).

1.7.1 Minerales

El As puede encontrarse en más de 200 especies minerales, aunque puede llegar a ser un constituyente importante sólo en el 10 % de ellos. La química del As es muy similar a la del S, por esta razón se lo puede encontrar en la estructura cristalina de muchos sulfuros. Las mayores concentraciones tienden a encontrarse en sulfuros como la pirita, calcopirita, galena y marcasita. La arsenopirita parece ser el mineral con As más abundante (Smedley y Kinniburgh, 2002).

En los sulfuros se encuentran concentraciones de As superiores a 10^5 mg kg⁻¹ y en los óxidos de Fe puede superarse concentraciones de $7,6 \times 10^4$. Los óxidos de Fe, Mn y Al son seguramente las fuentes y sumideros de As más importantes en los acuíferos, debido a su amplia presencia, química y tendencia a cubrir otras partículas (Smedley y Kinniburgh, 2002).

1.7.2 Rocas y Sedimentos

En los sedimentos puede encontrarse As asociado a óxidos y oxihidróxidos de hierro y manganeso, y en menor proporción, de aluminio. El arsénico en sus estados de oxidación III y V puede adsorberse también a arcillas. Las rocas carbonatadas normalmente tienen bajas cantidades de As. El As puede ocupar las posiciones del carbono (C) en la red de la calcita, sustituyendo al CO₃⁻² por AsO₃⁻³, lo que puede ser un límite para la movilidad del As (Bundschuh et al., 2008).

Las rocas ígneas tienen cantidades de As, por lo general, menores a 5 mg kg⁻¹, sin embargo hay referencias de valores medios de 1,5 mg kg⁻¹ para todos los tipos de rocas ígneas. Los vidrios volcánicos tienen valores medios de As cercanos a 6 mg kg⁻¹. A pesar de no tener concentraciones muy elevadas de As, las rocas volcánicas y especialmente las cenizas suelen dar lugar a concentraciones altas de arsénico, lo que se puede relacionar con la elevada reactividad del material volcánico reciente y su capacidad para generar aguas con pH alto y ricas en sodio (Na) (Bundschuh et al., 2008).

En las rocas sedimentarias las concentraciones de arsénico se encuentran entre 5-10 mg kg⁻¹. Las mayores concentraciones se hallan en lutitas ricas en sulfuros y materia orgánica, rocas ferruginosas, fosfatadas y algunos carbones (Smedley y Kinniburgh, 2002). Las arenas y areniscas tienen bajas concentraciones de As. En sedimentos sueltos las concentraciones de As son similares a las encontradas en sus derivados consolidados (Bundschuh et al., 2008).

El arsénico geogénico derivado de procesos geoquímicos naturales debe encontrar su origen en los materiales terrestres que constituyen la fuente de la que puede liberarse y movilizarse bajo ciertas condiciones. No es necesario que los materiales tengan elevadas concentraciones de arsénico para dar altas concentraciones en el agua subterránea (Smedley y Kinniburgh, 2002).

1.8 Transporte, liberación y movilización de arsénico en el agua

1.8.1 Transporte de arsénico en el agua subterránea

El As, como cualquier otro soluto, se moviliza debido al flujo de agua subterránea, y lo hace a mayor o menor velocidad como consecuencia de su interacción con las fases sólidas del acuífero. Las reacciones de sorción y precipitación tienden a retrasar la velocidad de movimiento del As respecto al del agua, mientras que el transporte de compuestos que promueven la liberación del As hacia el agua subterránea pueden aumentarla (Cortina et al., 2008). Según Litter et al. (2008), en concordancia con lo precedente, la presencia de elevadas concentraciones de As en el agua subterránea está estrechamente relacionada con los fenómenos de transferencia de fase o disolución en el agua. Estos procesos, a su vez, dependen del régimen hidrogeológico y paleohidrogeológico del acuífero, así como de las condiciones redox, pH, presencia de materia orgánica, competencia de otros iones con el As por los sitios de adsorción, etc. (condiciones geoquímicas).

El tiempo que tarda el arsénico en perderse por flujo depende de factores como el tiempo de residencia del agua en el acuífero, a menor tiempo de residencia, menor tasa de pérdida de arsénico por flujo (Smedley y Kinniburgh, 2002).

As(III) y As(V) tienen diferentes velocidades de transporte en el acuífero. Esta diferencia en las velocidades de movilidad para las dos especies del mismo elemento puede explicarse por la estrecha relación que existe entre el transporte de solutos y el grado de adsorción (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Un ejemplo que refleja lo expresado antes, en esta sección, son los estudios de movilidad para As(III) y As(V) realizados en columnas de arena conteniendo Fe (0,6 %) y Mn (0,01 %) y con diferentes valores de Eh y pH. Éstos demostraron que:

- en condiciones oxidantes, ligeramente ácidas (pH 5.7) el As(III) se mueve 5-6 veces más rápido que el As(V);
- en condiciones de pH neutro (6.9), el As(V) se mueve más rápidamente que en las condiciones anteriores, pero siempre más lentamente que el As(III);
- en condiciones reductoras y alcalinas (pH 8.3), tanto As(III) como As(V) se mueven rápidamente;
- cuando las concentraciones de As que pasan a través de la columna disminuyen, la movilidad de las especies arsenicales baja sustancialmente (Gulens et al., 1979).

Estos fenómenos podrían explicar la elevada variabilidad en la relación As(III)/As(V) observada en gran cantidad de acuíferos donde predominan las condiciones reductoras (Litter et al., 2008).

1.8.2 Mecanismos de liberación y movilización de arsénico en el agua subterránea

La presencia de altas concentraciones de arsénico en aguas subterráneas está directamente relacionada con fenómenos de liberación desde la fase sólida del acuífero, con fenómenos de transporte y de transferencia a otros medios y de dilución por mezcla (Litter et al., 2008).

Otro factor a considerar es interacción de las aguas superficiales (sistemas abiertos con variación continua de factores ambientales) y subterráneas (sistemas semicerrados con variación discontinua de factores ambientales), que pueden estar relacionadas por la recarga de las primeras en los acuíferos o la descarga de las segundas en cursos superficiales. Las aguas superficiales forman sistemas abiertos, afectados por los factores ambientales que cambian continuamente, mientras que las aguas subterráneas se pueden considerar, en la mayoría de los casos, como sistemas semicerrados, donde las condiciones varían, pero no de forma continua, permitiendo que el sistema solución-fase sólida pueda equilibrarse (Smedley y Kinniburgh, 2002).

También se debe considerar el régimen de explotación de las aguas subterráneas, ya que puede introducir cambios en las condiciones originales del acuífero (Litter et al., 2008). Medus et al. (2005), afirman que en el acuífero General Pico-Dorila, que abastece de agua potable a la ciudad de General Pico, en el mes de diciembre, cuando se registran los picos de consumo y explotación de los pozos, se produce un incremento en las concentraciones de As en el agua subterránea. Lo que puede apreciarse relacionando los gráficos de las figuras 1.8.2.1 y 1.8.2.2, donde se representan los niveles de As en el acuífero citado, para los pozos N° 24 y N° 18, durante el período 2000-2002, con los volúmenes medios de agua distribuidos durante el mismo período (Fig. 1.8.2.3.).

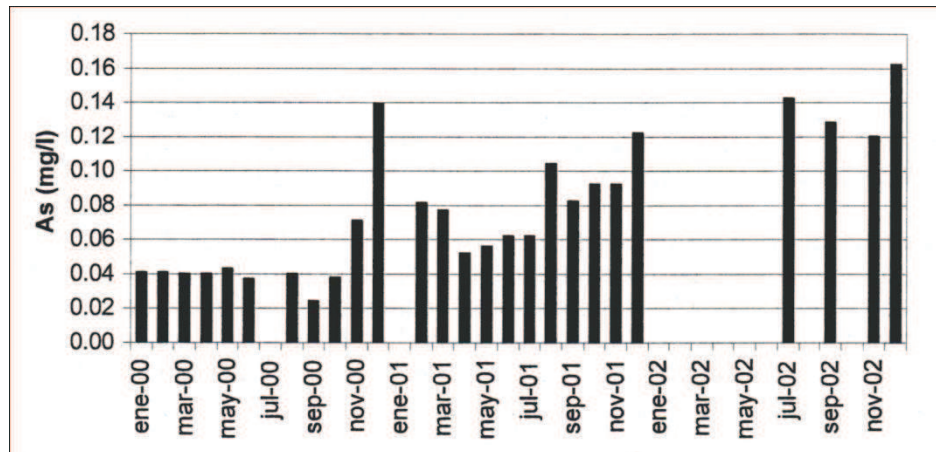


Figura 1.8.2.1. Niveles de As de pozo N° 24 (Medus, et al., 2005)

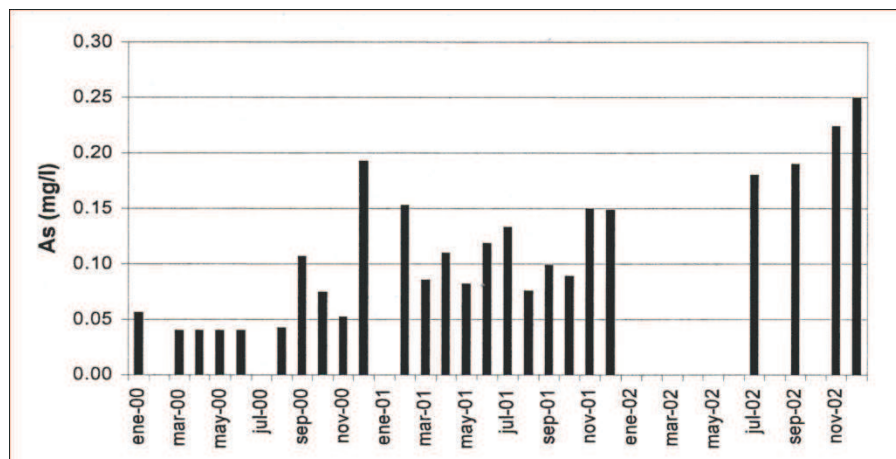


Figura 1.8.2.2. Niveles de As de pozo N° 18 (Medus, et al., 2005)

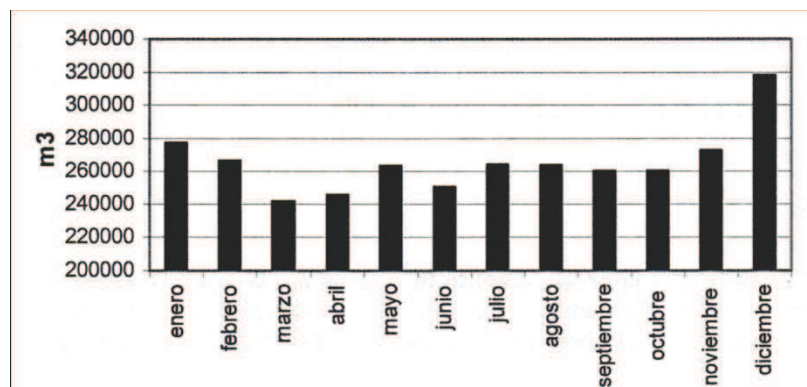


Figura 1.8.2.3. Volúmenes medios mensuales de agua distribuida 2000-2002 (Medus, et al., 2005)

Los principales mecanismos geoquímicos de liberación y movilización de arsénico en las aguas subterráneas son (Semedley y Kinniburg, 2002):

- oxidación de sulfuros: este proceso tiene importancia sólo en condiciones oxidantes, localmente, en áreas mineras con abundancia de sulfuros, aunque puede producirse naturalmente en sucesiones sedimentarias, en presencia de pirita. Esta reacción puede ser representada de la siguiente manera:



Como muestra el modelo de reacción, el proceso libera al medio As, sulfatos (SO_4^{2-}), Fe y protones (H^+), como resultado de la oxidación del Fe^{+2} y la precipitación de óxido férrico hidratado (HFO por sus siglas en inglés) o schwertmanita (óxidos hidratados de Fe). Los productos secundarios de reacción son capaces de adsorber parte del arsénico liberado dando lugar a la formación de $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Esto demuestra que los óxidos de hierro cumplen un rol importante en los procesos de adsorción-desorción y, por tanto, en la liberación y movilización de As y, que la oxidación de pirita no es un mecanismo eficiente de movilización de arsénico.

- Disolución de minerales: los óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn tienen la capacidad de retener arsénico, pero en condiciones fuertemente ácidas pueden disolverse y liberar al arsénico adsorbido y coprecipitado en ellos. La disolución resulta más eficiente que la desorción, respecto a la liberación y movilización del As que se encuentra incluido en la estructura del mineral. Esto explica, en parte, las elevadas concentraciones de As presentes en el drenaje ácido de minas o en agua subterráneas en condiciones fuertemente reductoras.
- Desorción a pH elevado en condiciones oxidantes: bajo condiciones aerobias y pH neutro a ácido de muchos ambientes naturales, el As está fuertemente adsorbido a óxidos minerales. Sin embargo en condiciones oxidantes, se produce la desorción del As si se alcanzan valores de pH mayores a 8.5. Normalmente, el incremento del pH es consecuencia de procesos de meteorización e intercambio iónico, combinado con el incremento de salinidad en zonas de climas áridos y semiáridos. El proceso de desorción en condiciones alcalinas y oxidantes es muy eficiente en la liberación y movilización de As. La presencia de cationes como Ca^{+2} y Mg^{+2} pueden facilitar la adsorción de especies de As(V) cargadas negativamente sobre la fase sólida. Un efecto similar pueden tener el Al^{+3} (aluminio iónico) en aguas ácidas y el Fe^{+2} en aguas reductoras.
- Desorción y disolución de As relacionadas con cambios en las condiciones reductoras: la aparición de condiciones fuertemente reductoras con la consecuente reducción de Fe(III) y probablemente de sulfatos (SO_4^{2-}), constituye otro mecanismo de

liberación y movilización de As hacia la fase acuosa. En condiciones reductoras mantenidas por una baja entrada de oxígeno (O_2) al medio, la reducción del As(V), fuertemente adsorbido en condiciones oxidantes, a As(III), más débilmente adsorbido sobre la superficie de los óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn, sería una de las reacciones que se produciría. Por otro lado, en medio reductor, el agua tiene generalmente un rango de pH próximo a la neutralidad y, por tanto, no ejerce un control importante sobre la desorción de As.

- Desorción por reducción de superficie específica en la fase sólida: este mecanismo de movilización se produce principalmente en el caso de los óxidos y oxihidróxidos de Fe, donde se produce una mayor adsorción de As en las fases tempranas de la formación de oxihidróxidos, en las que existen partículas muy pequeñas. Al transformarse estas partículas en cristales de mayor tamaño, disminuye su superficie específica y en consecuencia los sitios específicos donde se halla adsorbido el arsénico, que se libera a la fase acuosa. Este mecanismo es más probable para la especie As(III).
- Desorción por reducción de la carga superficial de la fase sólida: el cambio en la carga superficial de los óxidos de hierro trae aparejada la movilización de As. El mecanismo tiene su origen en modificaciones estructurales en los óxidos de Fe, que ocurren al pasar de condiciones oxidantes a condiciones reductoras, lo que puede introducir cambios en la carga neta superficial.

1.9 Consideraciones Generales de la Espectroscopía

La espectroscopía es la ciencia que trata con las interacciones de varios tipos de radiación con la materia. Siempre han interesado las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia. Actualmente la espectrometría se ha ampliado para incluir otras formas de energía, como pueden ser ondas acústicas y haces de partículas como iones o electrones. La espectrometría y los métodos espectrométricos se refieren a la medición de la intensidad de la radiación con un transductor fotoeléctrico u otro tipo de dispositivo electrónico (Skoog et al., 2008).

Los métodos espectrométricos que más se usan se basan en la radiación electromagnética, un tipo de energía que puede adoptar varias formas. El método utilizado en el presente trabajo se basa en la interacción entre la materia y la radiación

electromagnética, en su forma de radiación ultravioleta-visible (UV-Vis) (Skoog et al., 2008).

1.9.1 El espectro electromagnético

El espectro electromagnético abarca un amplio intervalo de longitudes de onda y de frecuencia, dos parámetros ondulatorios. La figura 1.9.1 muestra el espectro electromagnético con una descripción de las principales regiones espectrales.

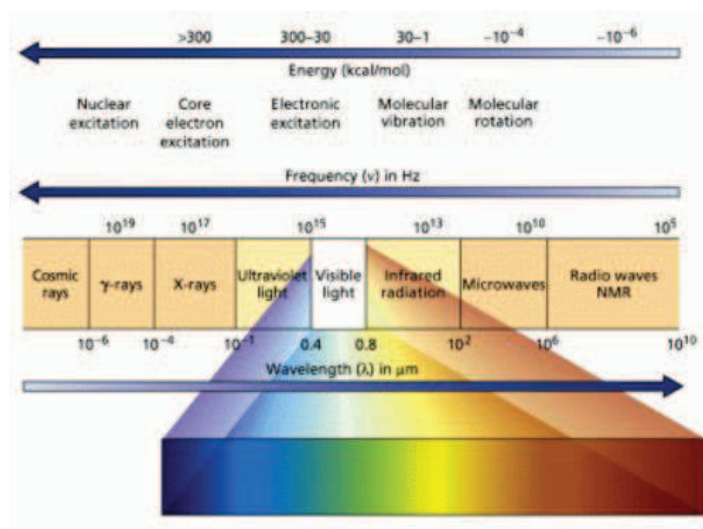


Figura 1.9.1. Espectro Electromagnético.

Puede observarse además, la variación de la longitud de onda a lo largo del espectro, y su relación con la frecuencia y la energía de la radiación.

1.9.2 La radiación electromagnética

La radiación electromagnética puede describirse por medio del modelo ondulatorio (onda sinusoidal), que utiliza parámetros como longitud de onda, frecuencia y amplitud. Este modelo falla al intentar explicar fenómenos como la absorción o emisión de radiación. Para explicar estos fenómenos se utiliza el modelo corpuscular de la radiación, el cual expresa a la radiación electromagnética como un haz de partículas discretas o paquetes ondulatorios de energía llamados *fotones* en los que la energía de un fotón es proporcional

a la frecuencia de la radiación. Estos dos modelos son complementarios (Skoog et al., 2008).

La radiación electromagnética puede representarse como un campo eléctrico y otro magnético que están en fase, con oscilaciones sinusoidales en ángulo recto uno respecto de otro y en relación a la dirección de propagación (Fig. 1.9.2a) (Skoog y Leary, 1994). El campo eléctrico se representa como un vector cuyo módulo es proporcional a la fuerza del campo. Se considerará la componente eléctrica ya que el campo eléctrico es el responsable del fenómeno de absorción (Skoog et al., 2008).

En la Figura 1.9.2b se muestran los parámetros de la onda sinusoidal que representa la radiación. La *amplitud* A de la onda, es la longitud del vector campo eléctrico en el máximo o mínimo de la onda. El tiempo, en segundos, necesario para el paso sucesivo de dos máximos o mínimos sucesivos por un punto fijo del espacio, se denomina *período* p .

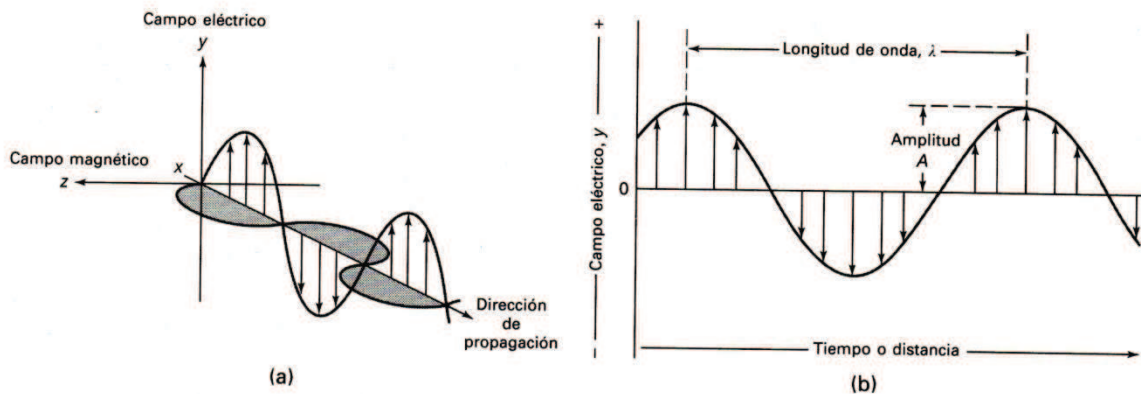


Figura 1.9.2. Representación de un haz de radiación. (a) Campos eléctrico y magnéticos perpendiculares entre si y en relación a la dirección de propagación.

La *frecuencia* γ (s^{-1} , hertz), se llama al número de oscilaciones del campo por cada segundo ($1/p$). La *longitud de onda* λ , es la distancia lineal entre dos puntos equivalentes de ondas sucesivas.

La frecuencia de un haz de radiación está regulada desde la fuente y permanece invariable (Skoog et al., 2008).

1.9.3 Estados energéticos de las especies químicas.

La teoría cuántica planteada por Max Planck para explicar las propiedades de la radiación de los cuerpos calientes, se extendió después a procesos de emisión y absorción.

Dos enunciados importantes de esta teoría son: 1) los átomos, iones y moléculas tienen la capacidad de existir sólo en ciertos estados discretos caracterizados por cantidades definidas de energía. Cuando una especie cambia su estado, absorbe o emite una cantidad de energía exactamente igual a la diferencia entre los estados; 2) cuando átomos, iones o moléculas absorben o emiten radiación al transitar de un estado a otro, la frecuencia γ o la longitud de onda λ de la radiación se relaciona con la diferencia de energía entre los estados mediante la ecuación 1:

$$E_I - E_0 = h \gamma \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

donde E_I es la energía del estado más alto y E_0 es la energía del estado más bajo. Los términos c y h son la velocidad de la luz y la constante de Planck, respectivamente (Skoog et al., 2008).

Los diversos estados de energía en los que pueden encontrarse los electrones se llaman estados electrónicos. Además de tener estados electrónicos las moléculas también poseen estados vibracionales que están vinculados con la energía de las vibraciones interatómicas y estados rotacionales cuantizados que surgen de la rotación de la molécula alrededor de su centro de masa. El estado de energía más bajo de un átomo o molécula se llama *estado basal* o *fundamental*. Los estados energéticos superiores se llaman *estados excitados* (Skoog et al., 2008).

1.9.4 Interacciones entre la radiación y la materia

En espectrofotometría se utilizan las interacciones de la radiación con la materia para obtener información sobre una muestra. La muestra se estimula aplicándole energía en forma de calor, energía eléctrica, luz, partículas o reacciones químicas. Antes de aplicar el estímulo el analito está en su estado fundamental. Entonces, el estímulo hace que algunas de las especies del analito transiten hacia el estado excitado, es decir, un estado superior de energía. Para obtener información relacionada con el analito de interés en la muestra se mide la radiación electromagnética emitida, cuando regresa a su estado basal, o absorbida o difundida como resultado de la excitación (Skoog et al., 2008).

Cuando se absorbe una parte de la radiación electromagnética, proveniente de una fuente externa, ocurre que algunas especies del analito pasan a su estado excitado (Fig.

1.9.4) (Skoog et al., 2008). En la espectroscopia de absorción se mide la cantidad de radiación absorbida en función de la longitud de onda. Esto proporciona información tanto cualitativa como cuantitativa acerca de la muestra (Skoog et al., 2008).

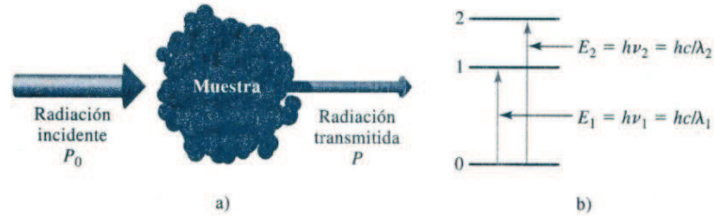


Figura 1.9.4. Absorción de radiación.

1.9.5 Absorción molecular

Los espectros de absorción de las moléculas poliatómicas son en gran medida más complejos que los espectros atómicos porque, en general, la cantidad de estados de energía de las moléculas es enorme cuando se compara con la cantidad de estados de energía de los átomos aislados. La energía E asociada con las bandas de una molécula está formada por tres componentes 2:

$$E = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}, \quad (2)$$

Donde, $E_{\text{electrónica}}$ representa la energía electrónica de la molécula que surge de los estados energéticos de sus diversos electrones de enlace. El segundo término de la derecha se refiere a la energía total de las vibraciones interatómicas en la especie molecular. Por último $E_{\text{rotacional}}$ es la energía que ocasionan los diferentes movimientos de rotación dentro de una molécula (Skoog et al., 2008; Skoog y Leary, 1994).

La Figura 1.9.5 es una representación de los niveles de energía asociados con unos pocos de los numerosos estados electrónicos y vibracionales de una molécula (Skoog et al., 2008).

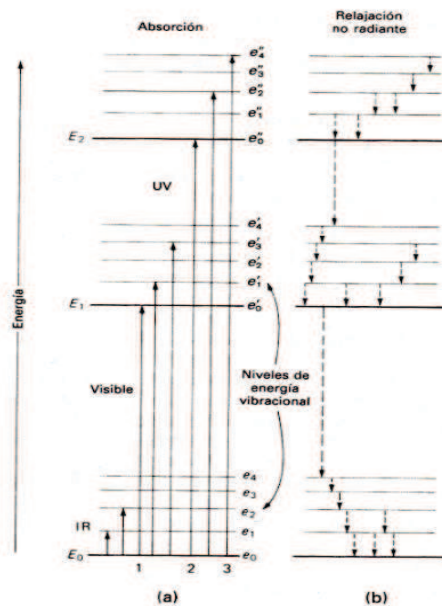


Figura 1.9.5. Niveles de energía de algunos Estados electrónicos y vibracionales

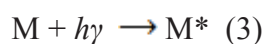
La línea marcada con E_0 representa la energía electrónica de la molécula en estado fundamental; las líneas E_1 y E_2 representan las energías de dos estados electrónicos excitados. e_0, e_1, \dots, e_n representan niveles de energía vibracionales para cada uno de estos estados electrónicos. Las flechas marcan transiciones que pueden ocurrir como consecuencia de la absorción de radiación. La radiación visible ocasiona la excitación de un electrón desde E_0 a cualquiera de los n niveles vibracionales asociados con E_1 . Los niveles rotacionales no se muestran en la figura.

Como se ve en la figura la relajación no radiante se produce a través de pequeñas etapas de relajación, la energía de excitación se transforma en energía cinética al chocar con otras moléculas. Así resulta un incremento mínimo en la temperatura del sistema (Skoog et al., 2008).

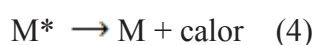
1.10 Espectroscopía molecular de absorción Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La Espectroscopía UV-Vis utiliza radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida entre los 200 y 800 nanómetros (Skoog y Leary, 1994).

La absorción de radiación UV-Vis por una especie atómica o, generalmente, molecular M, se puede considerar como un proceso de dos etapas, excitación electrónica, representada por la ecuación 3:



Donde, M es la especie en estado fundamental, $h\nu$ el fotón y M^* es la especie excitada. El tiempo de vida de M^* es breve (10^{-8} a 10^{-9} segundos) y acaba por un proceso de relajación que, comúnmente, involucra la transformación de la energía de excitación en calor (ecuación 4):



La absorción de radiación UV-Vis proviene de la excitación de electrones enlazantes y en consecuencia las longitudes de onda de los picos de absorción pueden relacionarse con el tipo de enlace que existe en la especie en estudio. Entonces la espectroscopía de absorción UV-Vis es valiosa para análisis cualitativo. Sin embargo, son más importantes las aplicaciones de la espectroscopía UV-Vis para la determinación cuantitativa de especies absorbentes (Skoog et al., 2008).

1.10.1 Especies absorbentes

Las transiciones que ocurren con la absorción de radiación involucran electrones σ , π y n ; electrones d y f y electrones de transferencia de carga.

Las especies que tienen electrones σ , π y n pueden ser moléculas e iones orgánicos, así como varios aniones inorgánicos. En espectrofotometría de compuestos orgánicos generalmente se utilizan longitudes de onda mayores a 185 nm. La absorción de radiación UV-Vis involucra a grupos funcionales denominados *cromóforos*, que contienen electrones de valencia de energías de excitación relativamente bajas (Skoog y Leary, 1994; Castro de Esparza et al., 2009).

1.10.2 Tipos de transiciones

Los electrones que absorben radiación en una molécula orgánica son: 1) electrones que participan directamente en enlaces y que están además asociados a más de un átomo y 2) electrones no enlazantes (externos) que no participan en los enlaces.

Cuando se combinan dos orbitales atómicos aparece un orbital molecular *enlazante* de baja energía y un orbital molecular *antienlazante* de elevada energía. Los electrones de una molécula en su estado fundamental ocupan el primero de ellos. Los orbitales moleculares asociados a los enlaces sencillos se llaman *orbitales sigma* (σ) y los electrones correspondientes son *electrones σ* (Skoog y Leary, 1994).

En el doble enlace, además del orbital σ enlazante hay un *orbital molecular pi* (π). En la figura 1.10.2 se muestran los orbitales sigma y pi enlazantes (σ , π) y antienlazantes (σ^* , π^*) (Skoog y Leary, 1994).

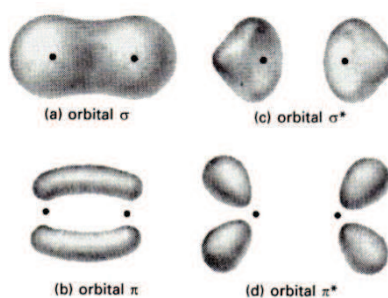


Figura 1.10.2. Orbitales sigma y pi enlazantes (σ , π) y antienlazantes (σ^* , π^*)

Además de los electrones σ y π , ciertos compuestos orgánicos contienen *electrones no enlazantes n* que no participan en el enlace. Las energías de los diferentes tipos de electrones difieren significativamente. Generalmente el nivel de energía de un electrón no enlazante se encuentra entre los de los electrones enlazantes y antienlazantes σ y π .

Las transiciones electrónicas que pueden tener lugar por absorción de radiación son cuatro: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ (Skoog y Leary, 1994; Castro de Esparza et al., 2009).

La energía necesaria para producir transiciones del tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ es relativamente alta, ocurren a $\lambda < 50$ nm y pertenecen a la región espectral del Ultravioleta de Vacío (UVV). Se producen principalmente en los compuestos que poseen enlaces σ , C-H y C-C (Skoog y Leary, 1994; Castro de Esparza et al., 2009).

Las transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ ocurren a λ entre 150 y 250 nm. Pueden ocurrir en compuestos que tienen electrones no enlazantes (electrones no compartidos). La energía necesaria para que se produzca este tipo de transiciones sigue siendo relativamente alta, aunque menor que las anteriores. Pertenecen a la región del espectro del Ultravioleta Lejano (Skoog Leary, 1994; Castro de Esparza et al., 2009).

A longitudes de onda entre 250 y 700 nm pueden producirse las transiciones de los tipos $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$. Esta región espectral es experimentalmente ventajosa por lo que la mayoría de las aplicaciones de la espectroscopía UV-Vis se basan en estos dos tipos de transiciones. Las energías de excitación necesarias para que se produzcan transiciones $n \rightarrow \pi^*$ son medianamente elevadas y corresponden a las regiones UV lejano y cercano, las energías requeridas para las $\pi \rightarrow \pi^*$ son algo menores. Se requiere que las especies participantes aporten electrones π . Estos compuestos son los que se denominan cromóforos (compuestos con insaturaciones, sistemas aromáticos policíclicos, etc.) (Skoog y Leary, 1994; Castro de Esparza et al., 2009).

1.10.3 Ley de Beer

Antes de referirnos exactamente a la *Ley de Beer*, es necesario conocer algunos conceptos como *Transmitancia* (T), *Absorbancia* (A), *Absortividad* y *Absortividad Molar*. Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una solución de una especie absorbente (Fig. 1.10.3), a causa de la interacción entre la radiación y las moléculas absorbentes, la potencia de dicho haz se atenúa. La *Transmitancia* de la solución es, por lo tanto la fracción de la radiación transmitida por la solución absorbente (Ecuación 5) (Skoog y Leary, 1994).

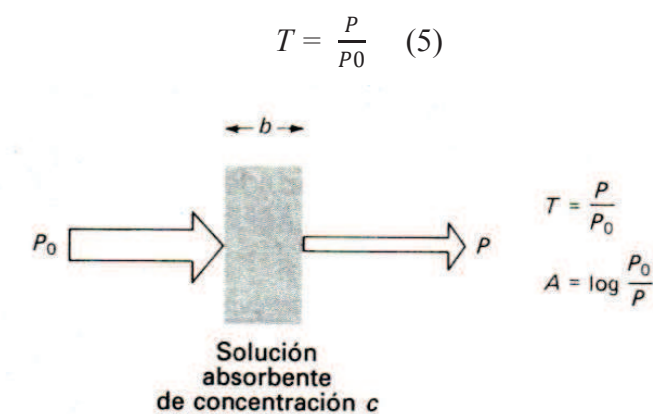


Figura 1.10.3.

A menudo se suele expresar a T como un porcentaje de T (Ecuación 6):

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100 \quad (6)$$

Donde, P_0 y P , son la potencia del haz incidente y potencia del haz que ha atravesado la muestra (Skoog y Leary, 1994).

La *absorbancia* puede expresarse con la expresión (Ecuación 7):

$$A = - \log_{10} T = \log \frac{P_0}{P} \quad (7)$$

La *absorbancia* es directamente proporcional a la longitud b de la trayectoria a través de la solución de la especie absorbente de concentración c (Ecuación 8):

$$A = abc, \quad (8)$$

Donde a es una constante de proporcionalidad denominada *absortividad*. La magnitud de a depende de las unidades de c y b . Cuando concentración y longitud se expresan en moles por litro y centímetros, respectivamente, la *absortividad* se denomina *absortividad molar* y se expresa por el símbolo ϵ (Ecuación 9):

$$A = \epsilon bc \quad (9)$$

Entonces, las unidades de ϵ son $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Skoog y Leary, 1994).

De manera generalizada, la *Ley de Beer* establece que la absorbancia es directamente proporcional a la longitud de la trayectoria a través de la solución y a la concentración de la especie absorbente. Las ecuaciones 7 y 8 son expresiones de la Ley de Beer (Skoog y Leary, 1994).

Cuando b es constante, esta relación puede utilizarse para determinar la concentración de una especie en solución. La longitud de onda de la radiación es específica para cada cromóforo (Skoog y Leary, 1994; Castro de Esparza et al., 2009).

Se presentan ciertas desviaciones a esta relación directa entre absorbancia y concentración de especie absorbente. Algunas ocurren como consecuencia de la manera en que se realizan las medidas de absorbancia o debido a cambios químicos asociados a

variaciones de concentración (desviaciones instrumentales y desviaciones químicas) (Skoog y Leary, 1994).

Se dice que la Ley de Beer es una *ley límite* porque se cumple para soluciones diluidas. A concentraciones mayores a 0,01 M se presentan desviaciones de la linealidad entre absorbancia y concentración. A concentraciones diluidas se presenta una situación similar (Skoog y Leary, 1994).

1.10.4 Instrumentación para espectrofotometría UV-Vis

El instrumento utilizado en espectrofotometría UV-Vis es el *Espectrofotómetro UV-Vis*, permite comparar la radiación transmitida o absorbida por una especie absorbente en solución de concentración desconocida con una que contiene una cantidad conocida de dicha sustancia. Se mide transmitancia o, más comúnmente, absorbancia (Skoog y Leary, 1994; Castro de Esparza et al., 2009). Un espectrofotómetro UV-Vis consta, fundamentalmente, de una o más fuentes de radiación, monocromador, recipiente para la muestra, detector de radiación, procesador de señal y dispositivo de lectura (Skoog y Leary, 1994).

1.10.4.1 Fuentes de radiación

Las fuentes de radiación utilizadas para determinaciones espectrofotométricas en la región UV-Visible son, normalmente, *lámparas de deuterio e hidrógeno, lámparas de filamento de tungsteno y lámparas de arco de xenón* (Skoog y Leary, 1994).

La longitud de onda utilizada en el presente trabajo (535 nm) se encuentra en la región visible del espectro electromagnético. Se utilizó un espectrofotómetro Visible que consta de una lámpara de tungsteno/halógeno como fuente de radiación (rango de λ 320 a 1100 nm) (HACH company, 2001). Éstas tienen una pequeña cantidad de un halógeno que rodea al filamento. Trabajan a una temperatura de aproximadamente 3500 K, por lo que la cobertura es de cuarzo. Tienen una vida útil más prolongada que una lámpara de filamento ordinaria. El yodo (halógeno) reacciona con el W gaseoso formando WI_2 que al tomar contacto con el filamento se descompone depositando nuevamente W. Las lámparas de

tungsteno/halógeno son bastante más eficientes y tienen un rango de salida hasta bien entrada la región UV (Skoog y Leary, 1994).

Similares a las anteriores son las lámparas de tungsteno. Este tipo de lámpara es útil en el rango de λ entre 350 – 2500 nm y la temperatura de trabajo del filamento es de 2870 K. El límite inferior lo pone la cobertura de vidrio que aloja al filamento (Skoog y Leary, 1994).

1.10.4.2 Recipiente para la muestra

Las celdas y cubetas que contienen la muestra deben ser transparentes a la radiación de la región espectral de trabajo. Para trabajar en la región UV se usan celdas de cuarzo o sílice fundida. Las celdas adecuadas para la región Vis son de vidrio de silicatos. Los recipientes de plásticos suelen ser utilizados en esta región (Skoog y Leary, 1994).

En este trabajo se utilizaron celdas de vidrio de silicatos de 1 cm de lado, útiles en el rango de longitudes de onda de, aproximadamente, entre 350 – 2000 nm, y por tanto en la longitud de onda utilizada en las determinaciones de laboratorio (Skoog y Leary, 1994).

1.10.4.3 Monocromadores

Los monocromadores permiten elegir la longitud de onda de operación y los materiales con que se construyen dependen de la región de longitudes de onda a las que se pretende trabajar (Skoog y Leary, 1994). Los monocromadores para la radiación ultravioleta, visible e infrarroja son similares en cuanto a construcción mecánica ya que todos ellos utilizan rendijas, lentes, espejos, ventanas y redes o prismas.

Lo más común es que los monocromadores tengan redes de difracción como elemento dispersante de radiación (Skoog y Leary, 1994). El espectrofotómetro utilizado en el trabajo de laboratorio consta de un monocromador de red (1200 líneas/mm, dispersión 8 nm/mm) y su diseño es de doble haz (HACH Company, 2001).

1.10.4.4 Detector de Radiación

Existen dos tipos generales de detectores de radiación: uno responde a los fotones y el otro al calor. Los detectores de fotones son muy utilizados para medir las radiaciones ultravioleta, visible e infrarroja cercana (Skoog y Leary, 1994).

Existen diferentes tipos de detectores de fotones: células fotovoltaicas, en las que la energía radiante genera una corriente eléctrica entre una capa semiconductor y un metal; fototubos, en los que la radiación causa emisión de electrones a partir de una superficie sólida fotosensible; tubos fotomultiplicadores, que contienen una superficie fotoemisora así como varias superficies adicionales, las cuales emiten una cascada de electrones cuando son alcanzadas por los electrones procedentes del área fotosensible; detectores de fotoconductividad y fotodiodos de silicio (Skoog y Leary, 1994).

1.10.4.5 Procesadores de Señal y Dispositivos de Lectura

El procesador de señal es un dispositivo electrónico que amplifica la señal electrónica proveniente del detector; además para eliminar los componentes indeseados puede alterar la señal de corriente continua a alterna y a la inversa, cambiarla de fase y filtrarla. También puede ser necesario que el procesador realice operaciones matemáticas con la señal, como diferenciar, integrar y convertir en logaritmos (Skoog y Leary, 1994).

En cuanto al dispositivo de lectura, en el caso del instrumento que se dispuso, consta de una pantalla retroiluminada, gráfica, de cristal líquido con ángulo de visión regulable y control del contraste (HACH Company, 2001).

Un espectrofotómetro convencional enfoca la luz policromática proveniente de la fuente hacia el monocromador. Éste tiene como componentes principales una ranura de entrada, un elemento dispersante de la radiación (en este caso, red de difracción), y una ranura de salida que permite seleccionar la radiación de longitud de onda deseada. Esta radiación “monocromática” atraviesa la muestra, y llega al detector. Las mediciones se hacen en base a la relación entre la intensidad de la luz que alcanza el detector cuando está interpuesta la muestra y cuando no lo está o cuando se interpone un blanco (Castro de Esparza et al., 2009).

La radiación que sale del monocromador no es monocromática, sino una estrecha banda de longitudes de onda cuya amplitud depende de la calidad del monocromador, de

su distancia focal, y de las dimensiones y densidad de líneas en la red de difracción (Castro de Esparza et al., 2009).

1.11 Métodos espectrofotométricos UV-Visible para la determinación de Arsénico en solución acuosa

1.11.1 Método de Gutzeit

La mayoría de los métodos colorimétricos para la determinación de arsénico se basan en el antiguo *método de Gutzeit* (Castro de Esparza et al., 2009), el que fue desarrollado hace más de 100 años. En este método se transforma el As presente en el agua en arsina (AsH_3) con la ayuda de un agente reductor, en medio ácido y agregado de polvo de zinc. Como la formación de la arsina es bastante selectiva se logra una separación importante de As de la matriz. El gas arsina es atrapado en un papel embebido en bromuro mercúrico (HgBr_2) lo que produce un compuesto coloreado (negro). La concentración se calcula con el empleo de una calibración empleando estándares de concentración conocida (Castro de Esparza et al., 2009; Melamed, 2005; Martínez y Gasquez, 2005).

1.11.2 Método del Azul de Molibdeno

Una variante del método del dietilditiocarbamato de plata, que se describirá posteriormente, es la absorción de la arsina formada sobre una solución de hipobromito de sodio, donde se produce la oxidación del arsénico a su estado pentavalente. Es un método espectrofotométrico basado en la formación del complejo arsenicomolibdico de color azul, entre el arseniato y el molibdato de amonio en presencia del sulfato de hidracina (reductor). Interfieren fosfatos y silicatos que forman complejos similares con el reactivo y deben ser separados (Gomes Neto et al., 1999; Castro de Esparza et al., 2009).

1.11.3 Método del Dietilditiocarbamato de plata

1.11.3.1 Fundamentos del Método

El método se fundamenta en la generación de arsina por reducción del As(V) presente en la muestra de agua a As(III) por ioduro de potasio (KI) y cloruro estannoso (SnCl₂) en presencia de zinc y ácido clorhídrico (HCl). La arsina se produce por acción del hidrógeno generado por el Zn en medio ácido (Ecuación 10):



El gas generado (H₃As) pasa luego a través de un algodón impregnado en acetato de plomo [Pb(H₃C₂O₂)₂] para remover el sulfuro de hidrógeno interferente antes de ser absorbido en la solución de dietilditiocarbamato de plata (AgDDTC) (Ecuación 11):



La arsina reacciona con el AgDDTC que se encuentra disuelto en efedrina/cloroformo o piridina, formando un complejo de color rojo vino, cuya intensidad es proporcional a la concentración de As en la muestra de agua (Ecuación 12):



Siendo As(DDTC)₃ el complejo coloreado de arsénico y DDTC, cuya absorbancia se mide, y (d) representa: disolución del solvente orgánico (cloroformo/efedrina) (Pérez Moreno et al., 2002; Castro de Esparza et al., 2009).

La figura 1.11.3.1 muestra el equipo utilizado para el tratamiento de la muestra y generación del complejo coloreado.

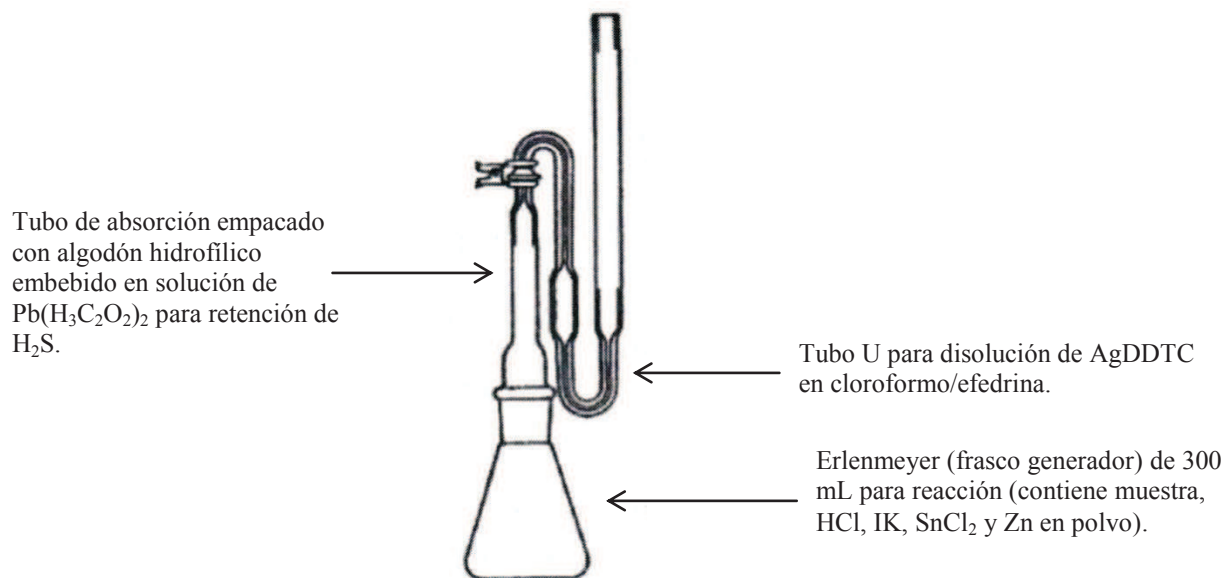


Figura 1.11.3.1. Equipo de tratamiento de la muestra y generación del complejo coloreado

Capítulo 2. Objetivos

El presente trabajo tiene por objetivos:

- a) Estudiar la confiabilidad de la aplicación para la especiación indirecta de arsénico, utilizando para ello cartuchos descartables empacados con aluminosilicato como adsorbente selectivo para As(V).
- b) Evaluar la factibilidad de uso de dicho método en aguas subterráneas de la provincia de La Pampa

Capítulo 3. Materiales y Métodos

3.1 Reactivos utilizados

3.1.1 Método del Dietilditiocarbamato de plata

- a) Solución Dietilditiocarbamato de plata $[(C_2H_5)_2NCS_2Ag]$, grado ACS (HACH) (410 mg de L-efedrina + 200 mL de cloroformo + 625 mg de $(C_2H_5)_2NCS_2Ag$, enrase a 250 mL con cloroformo)
- b) L-efedrina ($C_{10}H_{15}NO \cdot \frac{1}{2}H_2O$) (Mallinckrodt)
- c) Cloroformo ($CHCl_3$), grado ACS, ISO (Merck)
- d) Ácido clorhídrico concentrado ($HCl_{(c)}$), grado ACS (Cicarelli)
- e) Acetato de plomo $[Pb(H_3C_2O_2)_2 \cdot 3H_2O]$, grado ACS (Cicarelli), solución saturada (10 gr $Pb(H_3C_2O_2)_2 \cdot 3H_2O$ en 100 mL de H_2O MilliQ)
- f) Ioduro de potasio (IK), grado ACS (Cicarelli), solución 15% (15 gr de IK en 100 mL de agua MilliQ)
- g) Cinc metálico en polvo (Mallinckrodt)
- h) Cloruro estannoso ($Sn_2Cl \cdot H_2O$), grado ACS (Cicarelli), solución (40 gr de $Sn_2Cl \cdot H_2O$ en 100 mL de $HCl_{(c)}$)
- i) Algodón hidrofílico

3.1.2 Curva de Calibración

- a) Agua MilliQ (17.5 $M\Omega \cdot cm$, pH 6.33)
- b) Hidróxido de Sodio $[Na(OH)]$, grado p.a. (Cicarelli)
- c) Trióxido de arsénico (As_2O_3), grado p.a. (Mallinckrodt), solución madre 1000 $mg L^{-1}$ As(III)

3.1.3 Muestras Artificiales

- a) Agua MilliQ (17.5 $M\Omega \cdot cm$, pH 6.33)

- b) Trióxido de arsénico (As_2O_3), grado p.a. (Mallinckrodt), solución madre 1000 mg L^{-1} As(III)
- c) Hidróxido de Sodio [$\text{Na}(\text{OH})$], grado p.a. (Cicarelli)
- d) Ácido clorhídrico concentrado ($\text{HCl}_{(c)}$), grado ACS (Cicarelli)
- e) Carbonato de Sodio (Na_2CO_3), grado p.a. (Mallinckrodt)

3.2. Instrumental

- a) Espectrofotómetro HACH modelo DR4000 V

Gama de la longitud de onda: de 320 a 1100 nm (DR/4000V).

Precisión de la longitud de onda: $\pm 1 \text{ nm}$.

Reproducibilidad de la longitud de onda: $\pm 0,1 \text{ nm}$.

Resolución de la longitud de onda: $0,1 \text{ nm}$.

Anchura de banda espectral: 4 nm máximo.

Fuente luminosa: tungsteno.

Espectro fotométrico: de 0 a 3 ABS, de 0,1 a 100 % T

(de -3,0 a 3,0 ABS, de 0,1 a 200 % T relativo).

Reproducibilidad fotométrica: (módulo de celda única) $\pm 0,001 \text{ ABS}$ a 1 ABS , $546,1 \text{ nm}$.

Linealidad fotométrica: $0,002 \text{ ABS}$ máximo de 0 a 1 ABS a $546,1 \text{ nm}$.

Luz parásita: $3,3 \text{ ABS}$ mínimo o $0,05 \text{ \% T}$ máximo a 220 nm y 340 nm .

Paso óptico de la muestra: 100 mm .

Diseño del monocromador: de haz dividido Seya-Namioka.

Rejilla: 1200 líneas/mm ; dispersión 8 nm/mm .

Pantalla: retroiluminada, gráfica, de cristal líquido con ángulo de visión regulable y control del contraste.

- b) Sistema MilliQ, Barnsted
- c) pHmetro, ORION modelo 250 A
- d) Titulador digital, HACH Modelo 16900
- e) Balanza Analítica
- f) Equipos destiladores para determinación de arsénico, para tratamiento de muestras, IVA (Fig. 7)

3.3. Metodología de Trabajo

3.3.1. Construcción de la Curva de Calibración

La curva de calibración se construyó a partir de 10 patrones que se obtuvieron realizando las diluciones necesarias, a partir de una solución madre de 1000 mg L^{-1} de As(III) (Taras et al., 1971).

La solución madre se preparó disolviendo 1,320 gr de As_2O_3 en 10 mL de agua MilliQ que contienen 4 gr de Na(OH) y enrasando a 1000 mL ($1 \text{ mL}=1 \text{ mg As}$). Luego se preparó una solución de As(III) intermedia de la siguiente manera: se diluyeron 5 mL de la solución madre hasta 500 mL con agua MilliQ ($1 \text{ mL}=0,01 \text{ mg As}$). Por último se obtuvo una solución patrón de As(III) diluyendo 10 mL de la solución intermedia hasta 1000 mL con agua MilliQ ($1 \text{ mL}=0,001 \text{ mg o } 1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ As}$) (Taras et al., 1971).

Los patrones necesarios para la construcción de la curva se prepararon por dilución de porciones de la solución patrón hasta obtener soluciones de 0,05; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14; 0,16; 0,18; 0,20 y $0,22 \text{ mg L}^{-1} \text{ As(III)}$ (Taras et al., 1971).

Luego cada uno de ellos se trató de la siguiente manera: se tomaron 35 mL de solución y se colocaron en el frasco generador, a lo que se adicionó 5 mL de $\text{HCl}_{(c)}$, 2 mL de solución de KI al 15% y 0.4 mL de solución de SnCl_2 , mezclando para lograr homogeneización. Se dejó reposar 15 minutos para reducción de arsénico al estado trivalente (Taras et al., 1971).

Después del tiempo de reacción se adicionaron 3 gr de Zn metálico y se cerró inmediatamente con el tubo de absorción y el tubo U conteniendo el algodón hidrofílico previamente empapado en solución saturada de $\text{Pb}(\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 4 mL de solución orgánica de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Ag}$, respectivamente. Se dejó reaccionar el sistema durante 30 minutos para lograr desprendimiento completo de H_3As (Taras et al., 1971).

Por último se colocó la solución de absorción complejada directamente desde el absorbedor en una celda de vidrio de 1 cm de lado y se leyó absorbancia en el espectrofotómetro a 535 nm de longitud de onda.

Se leyeron los datos directamente en la pantalla gráfica del espectrofotómetro, arrojados por el programa especificado por el manual del equipo. La Fig. 3.3.1 muestra la curva de calibración obtenida, cuyo coeficiente de correlación r^2 fue de 0,998 y la ecuación de la recta $y = 0,876x$.

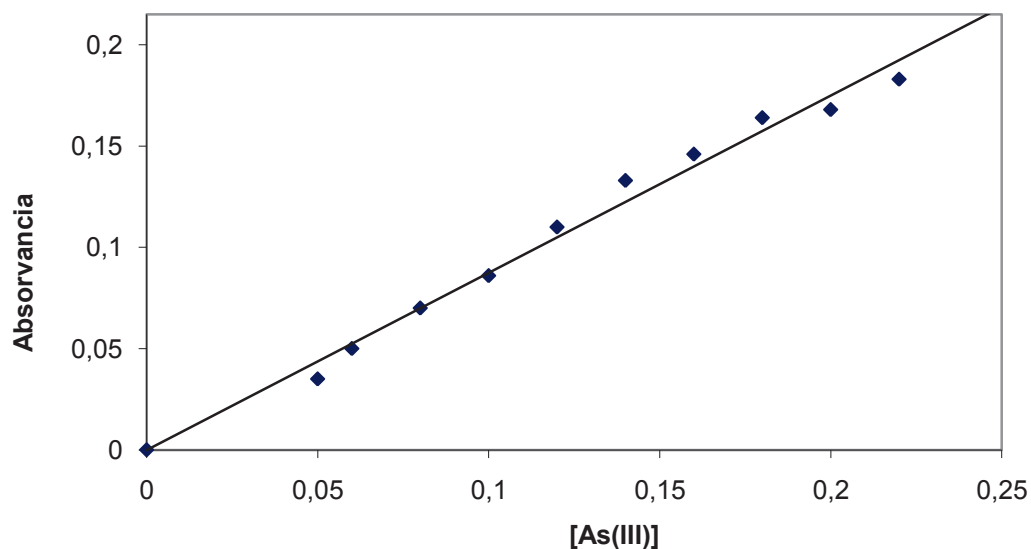


Figura 3.3.1 Curva de Calibración

3.3.2. Preparación de muestras artificiales

Con el fin de simular las condiciones que se presentan en las aguas subterráneas de nuestra región (Smedley et al., 2002) se prepararon muestras artificiales variando concentración de arsénico, pH y alcalinidad. Estos dos últimos son los factores de mayor influencia sobre los mecanismos de adsorción de las especies de arsénico normalmente presentes en el agua subterránea (Meng et al., 2001; Bajerano Sifuentes y Nodberg, 2003). Las muestras artificiales y el plan de trabajo se prepararon en función de la disponibilidad de reactivos, el número de cartuchos descartables disponibles y los resultados de cada ensayo.

Los primeros ensayos de los filtros descartables se realizaron con muestras artificiales cuyas concentraciones de arsénico fueron 0,05; 0,1 y 0,2 mg L⁻¹. El pH y la alcalinidad no fueron modificados. Las soluciones artificiales se obtuvieron de la misma manera que los patrones utilizados para la construcción de la curva de calibración. Se determinó pH antes de la filtración.

Para probar la influencia del pH sobre la eficiencia de los filtros a una concentración de arsénico relativamente baja se utilizaron tres porciones de una muestra artificial 0,05 mg L⁻¹ As y se reguló el pH a 7,97; 8,20 y 8,44 (\cong 8,00; 8,2 y 8,40, respectivamente). El pH fue regulado con una solución de Na(OH)_(ac) 1,10⁻³ M o HCl_(ac) 0,1 M, según la necesidad de aumentar o bajar su valor.

En tercer lugar se ensayaron los filtros a diferentes valores de alcalinidad utilizando tres porciones de una solución $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Se reguló la alcalinidad a 400; 578 y $756 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ ($\cong 400$; 600 y $800 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, respectivamente) con el agregado de $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$. Se midió pH antes de cada filtración.

Por último, se ensayaron los filtros con dos porciones de muestra artificial $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ As evaluando el efecto de pH y alcalinidad. Los valores de pH se llevaron a 8,22 y 8,23 ($\cong 8,2$) y los de alcalinidad a 360 y $562 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ ($\cong 400$ y $600 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, respectivamente).

En todos los casos, las diluciones necesarias para alcanzar las concentraciones de As requeridas se realizaron a partir de la solución madre de arsénico de 1000 mg L^{-1} que se utilizó para la construcción de la curva de calibración. Para los ensayos en los que fue necesario, se determinó alcalinidad con titulador digital a 25 mL de muestra, con cartucho titulante de solución $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1600 \text{ N}$ e indicadores fenolftaleína y verde de bromocresol.

3.3.3. Filtración

Después de preparar las muestras artificiales y regular las variables correspondientes a cada ensayo, éstas se filtraron a través de los cartuchos descartables (Metalsoft Center®, NJ, USA) teniendo como referencia el procedimiento aplicado por Meng et al. (2001).

Los cartuchos, que están rellenos con 2,5 gr de adsorbente selectivo alúminosilicato (Fig. 3.3.3), adsorben el As(V) pero no el As(III) en el rango de pH de 4 a 9. El flujo logrado durante la filtración fue, aproximadamente $10 \pm 5,0 \text{ mL/min}$ de muestra. Las soluciones artificiales se inyectaron a través de los cartuchos descartables utilizando una jeringa, hasta obtener 100 mL de muestra tratada.



**Figura 3.3.3. Cartucho descartable
Metalsoft Center®**

Capítulo 4. Resultados y Discusión

4.1. Resultados

La tabla 4.1.1 muestra los resultados del primer ensayo, en que se filtraron tres muestras artificiales de diferentes concentraciones de As. Como puede verse, para una concentración de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ se recuperó en la muestra filtrada un promedio del 67 % del As(III), lo que indica que tuvo lugar una adsorción en el cartucho. Si bien Meng et al. (2001) advierten que dicho proceso puede ocurrir en presencia de material particulado, resulta difícil de explicar bajo las condiciones del ensayo. Para $0,10$ y $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ hubo un incremento de la concentración de As(III) en la muestra filtrada, respecto de la misma sin tratar. Este aumento puede deberse a que la concentración $0,05$ es demasiado pequeña para ser cuantificada de manera segura.

Tabla 4.1.1. As(III) en muestras artificiales filtradas.

| Mtra. Artificial mg L^{-1} As(III) | pH | Mtra. Artificial filtrada mg L^{-1} As(III) | Error % |
|---|------|--|---------|
| 0,05 | 6.33 | 0,033 | 33 |
| 0,10 | | 0,151 | 51 |
| 0,20 | | 0,220 | 10 |

Aunque ninguno de los resultados anteriores se consideró satisfactorio, se seleccionó la solución artificial $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ As(III) para ensayar la filtración con tres porciones de la solución regulando el pH a valores de aproximadamente 8,00; 8,20 y 8,40. Se observa (Tabla 4.1.2) un aumento de la concentración de As(III) en la muestra filtrada, que como en el caso anterior pudo haber sido causada por interferencias. En este caso, podría atribuirse a la adición de solución $\text{Na(OH)}_{(\text{ac})}$ $1,10^{-3} \text{ M}$ y $\text{HCl}_{(\text{ac})}$ $0,1 \text{ M}$ para regular el pH. Sin embargo, dichas soluciones fueron preparadas con reactivos de calidad ACS, ISO.

Tabla 4.1.2. As(III) en muestras artificiales $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, filtradas a pH típico.

| Mtra. Artificial mg L^{-1} As(III) | pH | Mtra. Artificial filtrada mg L^{-1} As(III) | Error % |
|---|------|--|---------|
| 0,05 | 7,97 | 0,085 | 70 |
| 0,05 | 8,20 | 0,072 | 69 |

| | | | |
|------|------|-------|----|
| 0,05 | 8,44 | 0,060 | 20 |
|------|------|-------|----|

Dado que los resultados de los ensayos con la solución 0,05 mg L⁻¹ As(III) no fueron los esperados, se realizaron ensayos con la solución artificial 0,1 mg L⁻¹ As(III), regulando alcalinidad a valores cercanos a 400; 600 y 800 mg L⁻¹ CaCO₃. Los resultados se muestran en la tabla 4.1.3, donde se observa un leve incremento a 400 mg L⁻¹ CaCO₃ y mayor a 756 mg L⁻¹ CaCO₃.

Tabla 4.1.3. As(III) en muestras artificiales 0,1 mg L⁻¹, filtradas a valores de alcalinidad típicos.

| Mtra. Artificial mg L ⁻¹ As(III) | pH | Alcalinidad mg L ⁻¹ CaCO ₃ | Mtra. Artificial filtrada mg L ⁻¹ As(III) | Error % |
|--|-------|---|--|---------|
| 0,1 | 10,70 | 400 | 0,109 | 9 |
| 0,1 | 10,80 | 578 | 0,097 | 3 |
| 0,1 | 10,83 | 756 | 0,113 | 13 |

Por último se ensayó el efecto del pH y la alcalinidad (aproximadamente 8.20 unidades de pH, y 400 y 600 mg L⁻¹ CaCO₃, respectivamente). Como puede verse en la tabla 4.1.4, una vez más se produce incremento de la concentración de As(III) en la muestra filtrada.

Tabla 4.1.4. As(III) en muestras artificiales 0,01 mg L⁻¹, filtradas a valores de pH y alcalinidad típicos.

| Mtra. Artificial mg L ⁻¹ As(III) | pH | Alcalinidad mg L ⁻¹ CaCO ₃ | Mtra. Artificial filtrada mg L ⁻¹ As(III) | Error % |
|--|------|---|--|---------|
| 0,1 | 8.22 | 360 | 0,101 | 1 |
| 0,1 | 8.23 | 562 | 0,116 | 16 |

De acuerdo con la interpretación de los resultados de los ensayos de laboratorio, se decidió no realizar pruebas de campo, por los motivos que se exponen en el punto siguiente.

4.2. Discusión

Meng et al. (2001) utilizaron los cartuchos descartables para la especiación indirecta de arsénico presente en aguas subterráneas en Bangladesh. Según dichos autores, los cartuchos descartables Metalsoft Center® adsorben selectivamente As(V), pero no As(III), en el rango de pH de 4 a 9. Las muestras tratadas en ese estudio, presentaron concentraciones de arsénico total entre 280 y 600 $\mu\text{g L}^{-1}$, estando el 75 al 93 % del arsénico en su forma As(III), concentraciones mucho más elevadas que las que se encuentran normalmente en nuestra región. Otra marcada diferencia es que los valores de alcalinidad de las aguas subterráneas de nuestra región son más elevadas respecto de las de Bangladesh (Smedley et al., 2002).

Por otra parte, el método del dietilditiocarbamato de plata presenta limitaciones propias de un método espectrofotométrico cuando se trabaja a concentraciones de As cercanas a 0,05 mg L^{-1} .

Capítulo 5. Conclusiones

En condiciones de pH levemente ácido, los resultados no son satisfactorios, ya que se verifica una sobrestimación (del 10 al 51%) para concentraciones de As iguales o mayores a 0,1 mg/l y una subestimación del 33%, para menores valores. Lo mismo ocurre (para la concentración más baja de As(III) si se fija el pH entre 8 y 8,4, por cuanto se registran sobrestimaciones de entre el 20 y 70%.

Los mejores resultados se verifican para alcalinidades entre 400 y 600 (para 0,1 y pH cercano a 11), con recuperos de As entre 97 y 109%. Asimismo, se obtienen determinaciones aceptables cuando el pH se sitúa próximo a 8,2, especialmente para el menor valor de alcalinidad.

Sumado a ello, las limitaciones instrumentales propias de la aplicación de la Ley de Beer para la cuantificación de muy bajas concentraciones de As, producen errores que se suman a aquellos generados por la falta de selectividad de los cartuchos por efecto de pH y alcalinidad. Por lo tanto, la especiación indirecta de arsénico en agua mediante el uso de cartuchos descartables Metalsoft Center®, produce valores confiables sólo bajo condiciones restringidas de pH y alcalinidad. La técnica es muy sensible a las variaciones de esta última variable y no resulta aplicable al rango registrado en las aguas subterráneas de La Pampa.

Para evaluar los filtros se requeriría una técnica analítica más sensible, tal como la espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) que posee muy bajos límites de detección.

Capítulo 6. Bibliografía

Adriano D.C., 2001. Arsénico. En: Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, Bioavailability, and risk of metals. Cap. 7, pp 220-262.

Agency for Toxic Substances & Disease Registry, 2007. Agency for Toxic Substances & Disease Registry (ATSDR), Division of Toxicology and Environmental Medicine. Reseña Toxicológica del Arsénico, agosto de 2007. Departamento de Salud y Servicios Humanos de Estados Unidos. Disponible en <http://www.atsdr.cdc.gov>.

Albores A., Quintanilla Vega B., del Razo L.M., Cebrián M.E., 1997. Arsénico. Anónimo (eds.), Introducción a la Toxicología Ambiental. OPS, OMS, CPEHSPA, Metapec. Cap. 15, pp 247-261.

Bajerano Sifuentes G., Nodberg E., 2003. Mobilization of arsenic in the Río Dulce Alluvial Cone, Santiago del Estero Province, Argentina.

Brookins, D.G., 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin.

Bundschuh J., Pérez Carrera A., Litter M., 2008. Introducción: Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. En: Bundschuh J., Pérez Carrera A., Litter M. (eds), IBEROARSEN Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. Cap. 1, pp 1-3.

Carbonell Borrachina A.A.; Burló Carbonell F.M.; Mataix Beneyto J.J., 1995. Arsénico en el Sistema Suelo Planta, Significado Ambiental. Universidad de Alicante, 1995. Ed. Electrónica Espagrafic. Cap. 1 y 2, pp 6-19.

Castro de Esperanza M.L., Litter M.I., Wong M., Mori V., 2009. Métodos Espectrofotométricos UV-Vis. En: Litter M.I., Armienta M.A., Farías S.S. (eds.), IBEROARSEN Metodologías Analíticas para la Determinación y Especiación de Arsénico en Aguas y Suelos. Cap 3, pp 43-64.

Catzung B.G., 1984. Farmacología Básica y clínica. Ed. El manual moderno S.A. de C.V., México, 1984.

Cortina J.L., Armienta M.A., Rovira M., Martínez X., Ballinas L., 2008. Movilidad del arsénico y procesos de transporte. En: Bundschuh J., Pérez Carrera A., Litter M. (eds), IBEROARSEN Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. Cap. 5, pp 77-94.

Cullen W.R., Reimer K.J., 1989. Arsenic speciation in the environment. Chem. Rev. 89(4) (1989), pp 713-764.

- Fernández –Turiel J.L.; Galindo G.; Parada M.A.; Gimeno Torrente D. García – Valles M.; Saavedra J., 2005.** Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento. En: Galindo G.; Fernández –Turiel J.L.; Parada M.A.; Gimeno Torrente D. (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller II Seminario Hispan-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea – IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, Argentina.
- Gomes Neto J.A., Montes R., Cardoso A.A., 1999.** Spectrophotometric detection of arsenic using flow-injection hydride generation following sorbent extraction preconcentration, *Talanta* 50, pp 959-966.
- Gulens J., Champ D.R., Jackson R.E., 1979.** Influence of redox environments on the mobility of arsenic in ground water. En: E.A. Jenne (ed): *Chemical modeling in aqueous systems*. ACS Symposium Series 93, Am. Chem. Soc., Washington DF, EE. UU., pp 81-95.
- Hach Company, 1997-2001.** DR/4000 ESPECTROFOTÓMETRO Modelos 48000 y 48100 Manual del Instrumento. Impreso en los EEUU.
- Jonson D.L., 1972,** Bacterial reduction of arsenate in sea water. *Nature* 240 (5375), p 44-45.
- Litter M., Pérez Carrera A., Morgada M.E., Ramos O., Quintanilla J., Fernández-Cirelli A., 2008.** Formas presentes de arsénico en agua y suelo. En: Bundschuh J., Pérez Carrera A., Litter M. (eds), *IBEROARSEN Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana*. Cap. 2, pp 5-32.
- Mandal B.K., Suzuki K.T., 2002.** Arsenic around the World: a review. *Talanta* 58, pp 201-235.
- Martínez L.D. y Gasquez J.A., 2005.** Determinación de arsénico en aguas: diferentes técnicas y metodologías. Área Química Analítica. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. En: Galindo G.; Fernández –Turiel J.L.; Parada M.A.; Gimeno Torrente D. (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller II Seminario Hispan-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea – IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, Argentina.
- Medus M., Mariño E.E., Schulz C.J., 2005.** Variación temporal de los contenidos de arsénico en la batería de pozos que a General Pico, La Pampa, Argentina. En: Galindo G.; Fernández –Turiel J.L.; Parada M.A.; Gimeno Torrente D. (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller II Seminario Hispan-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea – IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, Argentina.

Melamed D., 2005. Monitoring arsenic in the environment: a review of science and Technologies whit the potential for field measurement. *Analytica Chimica Acta* 532, pp 1-13.

Meng X., Korfiatis G.P., Christodoulatos C., Bang S., 2001. Treatment of arsenic in Bangladesh well water using a household co-precipitation and filtration system. *Wat. Res.*, 35(12), pp 2805-2810.

Padrón C.H., Machín García S., Gómez Carril M., Ramón Rodríguez L.G., Losada Buchillón R., Agramonte Llánes O., Cruz Tamayo F., Núñez Quintana A., Hernández Ramírez P., 2007. Uso del trióxido de arsénico (Arsenin ®) en el tratamiento de la leucemia promielocítica en recaída. Instituto de Hematología e Inmunología; Centro de Investigación y Desarrollo de Medicamentos (CIDEM), La Habana, Cuba.

Pérez Moreno F., Prieto García F., Barrado Esteban E., Rojas Hernández, Méndez Marzo M.A., 2002. Optimización del método de determinación de arsénico en aguas potables por espectrofotometría UV-Vis con dietilditiocarbamato de plata. *Revista de la Sociedad Química de México*, Vol. 46, Núm. 2, pp 175-179.

Schulz C.J., Castro E.C., Mariño E., 1998. El agua potable en la provincia de La Pampa. Consecuencias por problemas en Flúor y Arsénico. *Actas de la 2º Reunión Nacional de Geología Ambiental y Ordenación del Territorio*. Instituto de Geología y Minería. Universidad Nacional de Jujuy, pp. 43-55.

Schulz C.J., Castro E.C., Mariño E., 2005. Presencia de arsénico en las aguas subterráneas de La Pampa. En: Galindo G.; Fernández –Turiel J.L.; Parada M.A.; Gimeno Torrente D. (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller II Seminario Hispan-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea – IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, Argentina.

Skoog D.A., Holler F.J., Crouch. S.R., 2008. *Principios de Análisis Instrumental*. Sexta edición. Editorial Cenage Learning.

Skoog D.A., Leary J.L., 1994. *Análisis Instrumental*. Cuarta edición. Editorial McGraw-Hill

Smedley P., Kinniburgh D., 2002. A review of the source, behaviour, and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17, pp 201-235.

Smedley P.L., Nicolli H.B., Macdonald D.M.J., Barros A.J., Tullio J.O., 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.* 17, pp 259-284.

Taras J.M., Greenberg A.E., Hoak R.D., Rand M.C., 1971. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 13th edition, Ed. APHA, AWWA, WPC. Washington, USA.

Torralba Marco M.R., 1996. Mejoras al sistema de generación de hidruros-absorción atómica para la determinación de arsénico total en sistemas biológicos. Determinación simultánea de sus especies tóxicas mediante procedimientos de calibración multivariante. Tesis Doctoral. Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid.