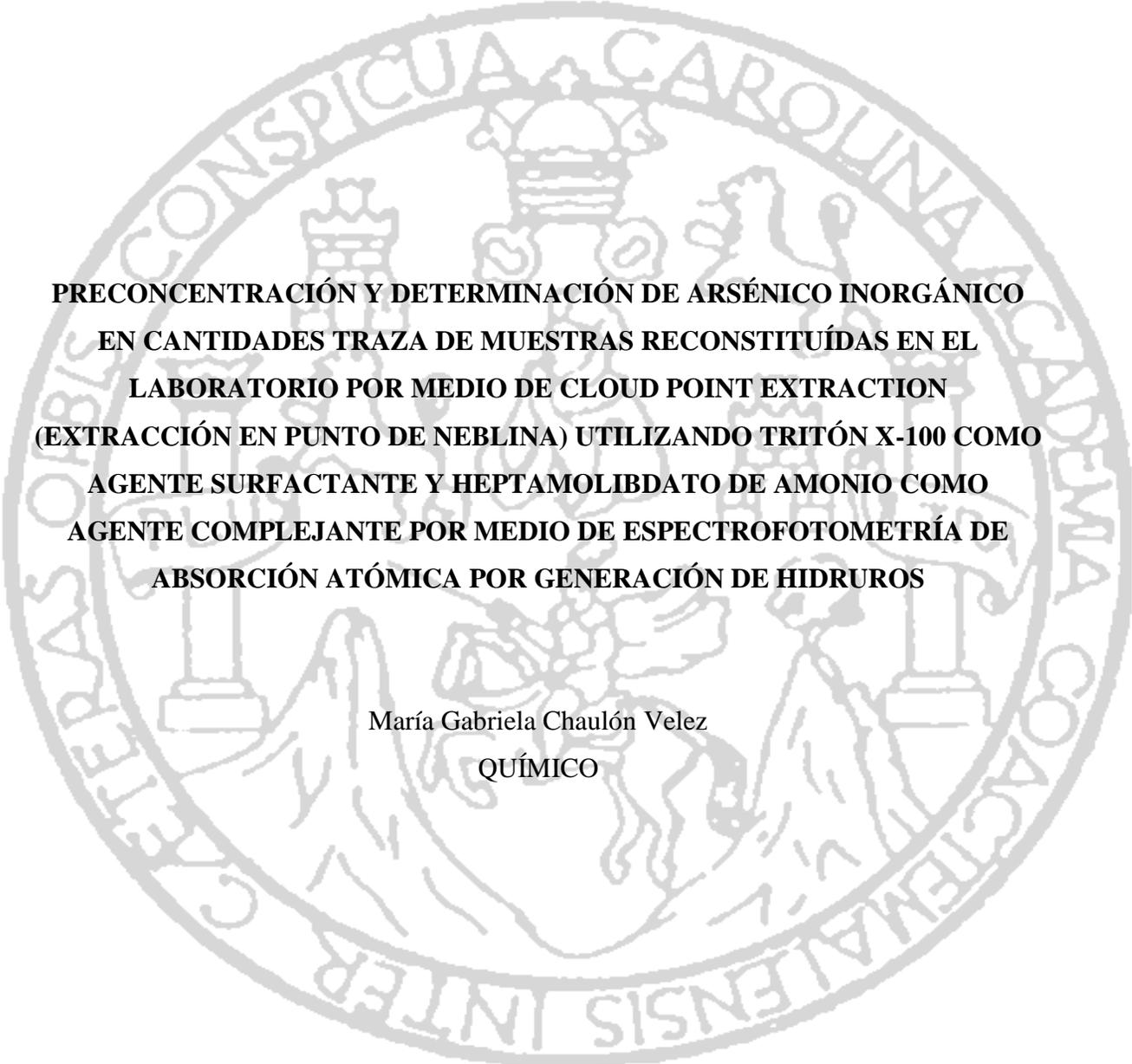


UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA



**PRECONCENTRACIÓN Y DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO INORGÁNICO  
EN CANTIDADES TRAZA DE MUESTRAS RECONSTITUÍDAS EN EL  
LABORATORIO POR MEDIO DE CLOUD POINT EXTRACTION  
(EXTRACCIÓN EN PUNTO DE NEBLINA) UTILIZANDO TRITÓN X-100 COMO  
AGENTE SURFACTANTE Y HEPTAMOLIBDATO DE AMONIO COMO  
AGENTE COMPLEJANTE POR MEDIO DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE  
ABSORCIÓN ATÓMICA POR GENERACIÓN DE HIDRUROS**

María Gabriela Chaulón Velez  
QUÍMICO

Guatemala, septiembre de 2013

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

PRECONCENTRACIÓN Y DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO INORGÁNICO EN  
CANTIDADES TRAZA DE MUESTRAS RECONSTITUIDAS EN EL LABORATORIO  
POR MEDIO DE CLOUD POINT EXTRACTION (EXTRACCIÓN EN PUNTO DE  
NEBLINA) UTILIZANDO TRITÓN X-100 COMO AGENTE SURFACTANTE Y  
HEPTAMOLIBDATO DE AMONIO COMO  
AGENTE COMPLEJANTE POR MEDIO DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE  
ABSORCIÓN ATÓMICA POR GENERACIÓN DE HIDRUROS

Proyecto de Investigación  
Presentado por  
María Gabriela Chaulón Velez

Estudiante de la Carrera de  
Química

Guatemala, septiembre de 2013

## JUNTA DIRECTIVA

Oscar Cobar Pinto, Ph.D.	Decano
Lic. Pablo Ernesto Oliva Soto, M.A.	Secretario
Licda. Liliana Vides de Urizar	Vocal I
Dr. Sergio Alejandro Melgar Valladares	Vocal II
Lic. Luis Antonio Gálvez Sanchinelli	Vocal III
Br. Fayver Manuel de León Mayorga	Vocal IV
Br. Maily Graciela Córdova Audón	Vocal V

## AGRADECIMIENTOS

A Jesusito y a la Virgencita por ser la luz de mi vida.

A mis padres Patty y Mauricio.

A mis abuelitas Vilma (Q.E.P.D.) y Elsa (Q.E.P.D.).

A mi tía Jovanna.

A Levis, por tu cariño y apoyo incondicional.

Al Departamento de Análisis Inorgánico, al Laboratorio de Investigación Química y Ambiental – LIQA- y a la Dirección General de Investigación –DIGI- por las facilidades brindadas para la elaboración de este estudio.

A la Escuela de Química.

A la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia.

A la Universidad de San Carlos de Guatemala.

A mis queridos catedráticos: Lic. Ricardo Véliz, Licda. Diana Pinagel, Licda. Bessie Oliva, Lic. Oswaldo Martínez, Lic. Eduardo Robles, Dr. Francisco Pérez, Lic. Rodolfo Orozco, Lic. Hugo Sandoval, gracias por sus enseñanzas, consejos y apoyo.

A mi querido Departamento de Toxicología: Licda. Carolina Guzmán, Licda. Carmen Samayoa, Licda. Fabiola Prado, Licda. Mayté Donis, Licda. Magda de Baldetti, Betty Ruiz, Evelyn Dubón, eternamente agradecida por su cariño, sus enseñanzas, por animarme a seguir adelante día a día, por su confianza.

A Normita, Panchito, Vilma, Yoly y al personal del CEDOBF por su cariño y apoyo.

A mis queridos amigos: Karla Bonifaz, Ale, Eli, Rita, Gaby, Isabel, Lucy, Jessy, Byron, Christian, Willy, gracias por su cariño, por ayudarme a levantarme, por los momentos de alegría.

A todos los aquí mencionados: No alcanzan las palabras para describirles todo cariño y admiración.

Acto que dedico:

A la Sagrada Familia.

A todos los que me han acompañado durante esta etapa.

A la Universidad de San Carlos de Guatemala.

## ÍNDICE

I. RESUMEN.....	1
II. ÁMBITO DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
III. ANTECEDENTES .....	4
1. Generalidades del arsénico .....	4
2. Química del arsénico .....	5
2.1. Compuestos de arsénico.....	6
3. El arsénico en el ambiente .....	10
4. Arsénico en aguas naturales.....	12
4.1. Formas del arsénico.....	12
4.2. Arsénico en agua superficial .....	13
4.3. Arsénico en agua subterránea.....	13
4.4. Fuentes naturales de arsénico en aguas .....	15
5. Ciclo del arsénico.....	16
6. Intoxicación arsenical .....	18
6.1. Causas.....	18
6.2. Mecanismos de toxicidad .....	18
6.3. Toxicocinética .....	19
6.4. Absorción .....	19
6.5. Distribución.....	19
6.6. Biotransformación .....	20
6.7. Excreción.....	20
6.8. Indicadores biológicos.....	20
6.9. Toxicidad.....	21
7. Determinación de arsénico.....	23
7.1. La generación de hidruros (Hydride Generation (HG)).....	23
8. Extracción en el Punto de Neblina (Cloud Point Extraction – CPE -) .....	25
8.1. Agentes de superficie activa (tensoactivos o surfactantes) .....	26
8.2. Principio de Cloud Point Extraction (CPE).....	30
IV. JUSTIFICACIÓN.....	32

V. OBJETIVOS .....	34
A. Generales.....	34
B. Específicos .....	34
VI. MATERIALES Y MÉTODOS .....	35
A. POBLACIÓN.....	35
B. RECURSOS .....	35
1. Humanos.....	35
2. Institucionales.....	35
3. Económicos .....	35
C. MATERIALES .....	36
1. Reactivos .....	36
2. Cristalería .....	37
3. Materiales varios .....	37
4. Equipo .....	38
5. Materiales de Limpieza .....	38
D. METODOLOGÍA.....	39
1. Extracción en punto de Neblina.....	39
2. Análisis de las fases colectadas .....	39
2.1. Curva de calibración.....	39
2.2. Preparación de muestras.....	40
2.3. Lectura de muestras por medio de Absorción Atómica por Generador de Hidruros .....	40
3. Diagramas de flujo.....	41
3.1. Extracción en el punto de neblina .....	41
3.2. Preparación de muestras y lectura por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama .....	42
VII. RESULTADOS.....	43
VIII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	46
1. Determinación de la Temperatura de Punto de Neblina .....	46
2. Evaluación del efecto del pH y cantidad de agente complejante en la recuperación de fase rica en surfactante.....	47

3. Lectura de Fases Acuosas Obtenidas por Espectrofotometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros.....	49
IX. CONCLUSIONES .....	51
X. RECOMENDACIONES .....	53
XI. REFERENCIAS .....	54
XII. ANEXOS .....	57

## I. RESUMEN

La extracción y preconcentración de metales mediante Extracción en el Punto de Neblina (CPE) es un método de extracción líquido-líquido que se basa en la propiedad de los tensoactivos para separarse de disoluciones acuosas, formando una fase rica en surfactante de volumen pequeño, en la que los analitos de interés pueden ser preconcentrados. Todo ello se logra cuando los surfactantes alcanzan una temperatura determinada y al estar por encima de una concentración denominada *concentración micelar crítica (CMC)*. En este aspecto, la determinación de arsénico en agua en cantidades traza ha sido particularmente estudiada, ya que por sus bajas concentraciones y por los efectos propios de la matriz, su análisis es complejo.

La presente investigación muestra la factibilidad de preconcentrar y extraer arsénico inorgánico total presente en cantidades traza de muestras de agua reconstituidas en el laboratorio, por medio de CPE utilizando Tritón X-100 como agente surfactante y heptamolibdato de amonio como agente complejante, estudiando las siguientes variables: Concentración del agente surfactante, concentración del agente complejante, temperatura de punto de neblina, fuerza iónica y pH.

En primera instancia, se realizaron ensayos para lograr establecer las condiciones que le confieren estabilidad al punto de nube del Tritón X-100, encontrándose que al aumentar la fuerza iónica mediante la adición de cloruro de sodio, dicho punto se alcanza a temperatura ambiente y no se pierde durante la centrifugación ni después de esta.

Los componentes de la mezcla se disolvieron en 100 mL de una disolución estándar de arsénico (V) de concentración 5 mg/L. Para lograr la separación de las fases (acuosa y orgánica), fue necesario centrifugar durante 25 min. a 3,500 rpm, estableciéndose una concentración de 3.0 % p/v de Tritón X-100 para realizar las pruebas consecuentes. Es de suma importancia mencionar que el arsénico (V) fue reducido a arsénico (III) mediante la adición de yoduro de potasio.

Posteriormente, se analizó el efecto que tienen el pH y la concentración del heptamolibdato de amonio en la recuperación de la fase rica en surfactante, determinándose que es posible que la cantidad de agente complejante afecte el porcentaje de recuperación en condiciones ácidas (pH 2.0 – 4.0). A pH alcalino (9.0) y neutro (7.0), se encontró que la concentración del agente complejante no interfiere significativamente en el porcentaje de recuperación de la fase orgánica.

Los resultados que determinaron el grado (porcentaje) de preconcentración de arsénico se obtuvieron de las lecturas espectrofotométricas de las fases acuosas, mediante espectrofotometría de absorción atómica por generación de hidruros.

Dichas lecturas manifiestan que la metodología bajo estudio es factible, debido a que se logró preconcentrar y extraer el arsénico inorgánico total presente en las muestras acuosas en cantidades traza, obteniendo resultados favorables y reproducibles a pH 2.0 y 7.0. Sin embargo, es importante mencionar que la eficacia de la metodología disminuye a medida que aumenta la concentración del metal en la disolución acuosa. En condiciones alcalinas (pH 9.0) se obtiene el mejor porcentaje de recuperación (58%), no obstante, al aumentar la concentración de arsénico, se obtuvo el porcentaje más bajo (8%). La concentración óptima (máxima eficacia) de agente surfactante (Tritón X-100) a la que se logra el mayor porcentaje de preconcentración de arsénico es de 3.0% p/v.

## **II. ÁMBITO DE LA INVESTIGACIÓN**

Edificio T-12, 1er. Nivel, Ciudad Universitaria, Zona 12, Guatemala, Ciudad.  
Laboratorio de Investigación Química y Ambiental – LIQA -. Departamento de Análisis Inorgánico. Escuela de Química.

### III. ANTECEDENTES

El arsénico es uno de los elementos tóxicos que más trascendencia ha tenido en la historia de la humanidad. Ya en el siglo V a.C. era un veneno común; la relación de personajes famosos presuntamente envenenados con este elemento es interminable. En el siglo IV a.C. Aristóteles escribe sobre el sandarache, que hoy se identifica como el rejalgar ( $\text{As}_2\text{S}_2$ ); y en el siglo I a.C. Plinio el Viejo y Pedanius Dioscórides describen el auropigmentum, pigmento que quizás se trataba de oropimente (otro sulfuro de As). Los antiguos mineros sajones lo conocían como kupfemickel (NiAs) y sabían distinguirlo de  $\text{CuO}_2$  también de color rojo y temían su toxicidad. San Alberto Magno, en el siglo XIII descubre el arsenicum calentando  $\text{As}_2\text{O}_3$  con jabón. Paracelso, en la primera mitad del siglo XVI, lo introduce en la terapéutica humana (Malavé Acuña, 2004).

El arsénico también ha producido estragos en el ambiente siendo numerosos los episodios de envenenamiento con este elemento a nivel mundial. Algunos de estos incidentes involucran intoxicación por consumo de aguas naturales en la costa sureste de Taiwan entre 1961 y 1985, en Antofagasta (Chile) entre 1959 y 1970, en algunas provincias de China durante la década de 1980, en Bengel (India), en España, en México y en algunas áreas de Estados Unidos tales como Utah y Oregón (Malavé Acuña, 2004).

#### 1. Generalidades del arsénico

El arsénico, elemento de símbolo químico As, de número atómico 33 y con configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^4d^3$ , se localiza en la Tabla Periódica dentro del grupo del nitrógeno entre el fósforo y el antimonio. El arsénico es un metaloide quebradizo de aspecto gris plateado, su peso atómico es 74,92 g/mol, densidad 5,73 (25° C), punto de fusión 817 °C a 28 atm, punto de ebullición 613 °C (sublima) y tensión de vapor de 1 mm Hg a 372.° C (Foá, 1987).

Entre sus isótopos se encuentran  $^{69}\text{As}$ ,  $^{70}\text{As}$ ,  $^{71}\text{As}$ ,  $^{73}\text{As}$ ,  $^{74}\text{As}$  y  $^{75}\text{As}$ ; siendo este último el alótropo más estable, con peso atómico promedio de 74,9216 g/mol. Tres de ellos presentan estructura romboidal a 25 °C (Malavé Acuña, 2004).

## 2. Química del arsénico

La química de este elemento ha sido objeto de una exhaustiva revisión por parte de diversos investigadores. Los estados de oxidación característicos del arsénico son -3, +3 y +5, cuando se encuentra formando ciertos compuestos; sin embargo, puede llevarse a su estado elemental ( $\text{As}^0$ ) a través de una reducción por medio de calor. Se presenta como óxidos entre los que se encuentra el trióxido de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) que se obtiene por combustión del elemento a partir de mispiquel ( $\text{FeAsS}$ ) el cual se produce por calcinación sin contacto por el aire o tostación de piritas arsenicales. Otro óxido es el pentóxido de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ) que se obtiene por deshidratación térmica del ácido arsénico a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , y el óxido salino ( $\text{As}_2\text{O}_4$ ) que contiene en forma simultánea elementos trivalentes y pentavalentes, obteniéndose por calentamiento de una mezcla de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{As}_2\text{O}_5$  (Malavé Acuña, 2004).

Forma tres sulfuros: rejalgar ( $\text{As}_2\text{S}_2$ ), producto natural que puede prepararse por fusión del azufre en exceso de trióxido de arsénico o mediante una mezcla de mispiquel con una sustancia que ceda azufre con facilidad. Oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) es un sólido amarillo o anaranjado venenoso que hierve a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , que se obtiene pasando una corriente de sulfuro de hidrógeno sobre compuestos de arsénico trivalente en medio ácido fuerte y el pentasulfuro ( $\text{As}_2\text{S}_5$ ) el cual se produce al pasar una corriente de ácido sulfúrico a través de una solución de compuestos arsenicales pentavalentes (Malavé Acuña, 2004).

Con los halógenos ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) reacciona enérgicamente a temperatura ambiente para producir trihaluros ( $\text{AsX}_3$ ) con cualquiera de ellos, pero forma pentahaluros sólo con F y con Cl (Malavé Acuña, 2004).

Se conocen dos oxiácidos: el arsenioso ( $\text{HAsO}_2$ ) y el arsénico ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ). El primero no ha sido aislado y puede que sea simplemente el óxido hidratado mientras que el último puede obtenerse por oxidación del trióxido con ácido nítrico (Malavé Acuña, 2004).

Además de los anteriores, este elemento forma un compuesto con el hidrógeno denominado comúnmente arsina ( $\text{AsH}_3$ ) el cual tiene estructura piramidal y donde el arsénico tiene un número de coordinación de tres (Malavé Acuña, 2004).

## 2.1. Compuestos de arsénico

### 2.1.1. Compuestos inorgánicos

El arsénico pertenece a la Columna 15 de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos, y las principales valencias que presenta en la naturaleza son -3, +3 y +5. El principal compuesto comercial es el óxido de As (III),  $\text{As}_2\text{O}_3$ , que a temperaturas superiores a  $1073\text{ }^\circ\text{C}$  pasa a ser un dímero gaseoso de fórmula molecular  $\text{As}_4\text{O}_6$ . Este compuesto se obtiene como un subproducto en la extracción del cobre, zinc y plomo (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995).

El arsénico normalmente está presente como arseniuros metálicos o como sulfuros de arsénico, que durante los diversos tratamientos a los que se somete al cobre para su extracción y transformación, se volatilizan y por condensación de estos gases se obtiene el óxido. Este compuesto presenta un punto de ebullición relativamente bajo,  $465\text{ }^\circ\text{C}$ , aunque puede sublimar a temperaturas inferiores a ésta. Su solubilidad en agua es baja, un 2 % a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995).

El ácido arsénico (forma pentavalente) y el arsenioso (forma trivalente) son especies termodinámicamente estables bajo condiciones oxidantes y reductoras, respectivamente. Sin embargo, el predominio de una de las formas no implica por supuesto la no existencia de la otra. El arseniato de plomo, el arseniato cúprico, el acetoarseniato de cobre (II) o verde de París, y el arseniato de calcio, compuestos que se utilizan como insecticidas, presentan una baja solubilidad en agua. Los haluros de arsénico y la arsina no son compuestos que se encuentren libres en el medio ambiente, aunque son especies de suma importancia en el análisis químico (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995).

### 2.1.2. Compuestos orgánicos

El arsénico está presente en numerosos compuestos de carácter orgánico, debido a la elevada estabilidad del enlace carbono-arsénico bajo las condiciones medioambientales normales (pH y potencial redox). Como consecuencia de la actividad biológica, se producen diversos compuestos de arsénico metilados como son la di y trimetilarsina (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995).

#### Especies arsenicales dimetiladas

- *Ácido dimetilarsénico (DMA<sup>V</sup>)*
  - Se encuentra ampliamente distribuido en el ambiente y seres vivos.
  - En algunos casos puede ser la especie mayoritaria.
  - Metabolito mayoritario del As inorgánico.
  - Se utiliza como herbicida y preservante de madera.
  - Es teratogénico y genotóxico *in vitro* a dosis elevadas.

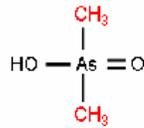


Figura 1 Ácido dimetilarsénico (DMA<sup>V</sup>)

Fuente: (IBEROARSEN“El arsénico en Iberoamérica. Distribución, 2006)

- *Ácido dimetilarsenioso (DMA<sup>III</sup>)*
  - Especie muy inestable.
  - Producto del metabolismo de As inorgánico.
  - Una de las especies más tóxicas. Potente genotóxico.

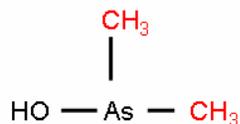


Figura No. 2

Ácido dimetilarsenioso ( $\text{DMA}^{\text{III}}$ )

Fuente: (IBEROARSEN“El arsénico en Iberoamérica. Distribución, 2006)

### Especies arsenicales trimetiladas

- *Óxido de trimetilarsina (OTMA<sup>V</sup>)*
  - Metabolito final del As inorgánico en animales (ratas y ratones). No se ha evidenciado en el hombre.
  - Presente minoritariamente en algunos organismos, especialmente marinos.
  - Efectos tóxicos no evidenciados.

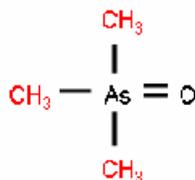


Figura No. 3

Óxido de trimetilarsina (OTMA<sup>V</sup>)

Fuente: (IBEROARSEN“El arsénico en Iberoamérica. Distribución, 2006)

- *Arsenocolina (AC)*
  - Cation trimetil-2-hidroxiethylarsonio.
  - Encontrada en algunos animales marinos, principalmente pescados blancos y crustáceos.
  - Precursor de arsenobetaína.
  - Es de baja toxicidad.

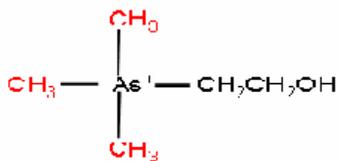


Figura No. 4

## Arsenocolina (AC)

Fuente: (IBEROARSEN“El arsénico en Iberoamérica. Distribución, 2006)

- *Arsenobetaína (AB)*
  - Trimetil-(carboximetil) arsonio.
  - Especie mayoritaria en organismos superiores marinos: peces y moluscos.
  - Presente minoritariamente en organismos de agua dulce y terrestre.
  - Por acción microbiana se descompone en DMA, MMA y AsI.
  - Baja toxicidad en sistemas celulares. No tóxico *in vivo* en mamíferos.

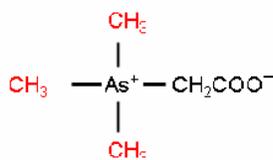


Figura No. 5

## Arsenobetaína (AB)

Fuente: (IBEROARSEN“El arsénico en Iberoamérica. Distribución, 2006)

- *Cation tetrametilarsonio (TMA<sup>+</sup>)*
  - Presente en organismos marinos (bivalvos y crustáceos principalmente) y plantas terrestres.
  - En organismos marinos: mayor acumulación en agallas y glándulas digestivas.

- Se origina por tratamiento culinario de productos pesqueros (descomposición térmica de AB).
- Cierta carácter tóxico.

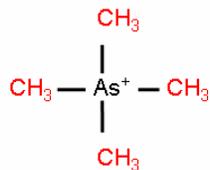


Figura No. 6

Cation tetrametilarsonio ( $\text{TMA}^+$ )

Fuente: (IBEROARSEN“El arsénico en Iberoamérica. Distribución, 2006)

### 3. El arsénico en el ambiente

El arsénico está ampliamente distribuido en gran número de minerales. Las mayores concentraciones, en general, se dan en forma de arseniuros de cobre, plomo, plata y oro o como impurezas en sulfuros. Los principales minerales que contienen arsénico son arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), rejalgar ( $\text{As}_2\text{S}_2$ ) y oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) (Malavé Acuña, 2004).

El contenido de arsénico de la corteza terrestre está entre 1.5 y 2 mg/kg, siendo el elemento número veinte en la lista de los elementos más abundantes (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995).

Alrededor del mundo existen diferentes depósitos minerales de arsénico siendo la arsenopirita su mineral más común. En la mayoría de las rocas su concentración está entre 0.5 y 2.5 ug/g y en los suelos en concentraciones mayores, variando considerablemente entre las regiones geográficas de todo el mundo con concentraciones que oscilan entre 1 y 40 ug/g para suelos no contaminados con concentraciones más bajas en suelos arenosos. En general, los niveles de arsénico también varían considerablemente a través de los suelos del mundo estando usualmente por debajo de 10 ug/g (peso seco) (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995).

Aquellos suelos que están sobre depósitos de minerales sulfurados pueden contener varios cientos de mg/kg de dicho elemento. Los valores, usualmente, varían dentro del intervalo de 300 a 5000 mg/Kg; siendo el máximo estudiado de 8000 mg/kg (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995).

Otras zonas donde se dan con frecuencia altas concentraciones de As son las áreas de actividad geotérmica notable, así como los suelos procedentes de roca madre de origen volcánico. Se han encontrado contenidos superiores a la media en areniscas y esquistos asociados con la mineralización de uranio y selenio. También se encuentra frecuentemente asociado al oro y acompañado por antimonio (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995).

El arsénico es un elemento que tiende a acumularse progresivamente en los tejidos vivientes, así las plantas lo acumulan de acuerdo a la cantidad a la que estén expuestas en concentraciones que pueden variar. Suelos que nunca han sido tratados con pesticidas arsenicales provocan concentraciones de contaminante que varían entre 0.01 y 5 mg/kg en peso seco, mientras que plantas creciendo en suelos contaminados contienen niveles mucho mayores, especialmente en las raíces (5:8). En suelos tratados con lodos, el arsénico está altamente disponible para las plantas; sin embargo, el As de los suelos no está prácticamente disponible para la toma o absorción por parte de las plantas, siendo la adsorción del ión arseniato por los óxidos de hierro y aluminio del suelo, la principal causa que restringe la disponibilidad del contaminante para la planta (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995).

El arsénico y sus compuestos tienen una movilidad continua a través del ambiente. El desgaste de las rocas convierte al sulfuro de arsénico en trióxido de arsénico el cual entra al ciclo del elemento como polvo o por disolución de la lluvia, ríos o en aguas subterráneas donde constituyen su mayor vehículo a la cadena alimenticia esparciéndolo ampliamente a través del reino vegetal y animal (Malavé Acuña, 2004).

La concentración de arsénico en el aire generalmente es muy baja con valores usuales de 0.4 a 30.0 ng/m<sup>3</sup>. Se tiene un estimado de que por inhalación, se absorben 30.0 ng de arsénico al día (Malavé Acuña, 2004).

#### **4. Arsénico en aguas naturales**

##### **4.1. Formas del arsénico**

En aguas naturales, el As se encuentra en general como especie disuelta, formando oxianiones. Los estados de oxidación que predominan son As(III) y As(V) y, con menos frecuencia, As(0) y As(-III). El As(V) aparece como H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> y sus correspondientes productos de disociación (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; pK<sub>a1</sub>: 2.3; pK<sub>a2</sub>: 6.8 y pK<sub>a3</sub>: 11.6), mientras que el As(III) aparece como H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> y sus correspondientes derivados protolíticos dependiendo del pH (H<sub>4</sub>AsO<sub>3</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub>, HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>; pK<sub>a1</sub>: 9.2; pK<sub>a2</sub>: 12.7) (IBEROARSEN, 2006).

El estado de oxidación del As y, por lo tanto, su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox y el pH (IBEROARSEN, 2006).

En las aguas naturales, el arsénico se encuentra en concentraciones con rangos de 1.0 a 10.0 µg/L para aguas no contaminadas, 100.0 a 5000.0 µg/L para aguas en áreas con actividad minera y de 1800.0 a 6400.0 µg/L para aguas geotérmicas; mientras que su contenido en el agua de mar comúnmente está entre 1.0 y 8.0 µg/L. La concentración máxima de arsénico permisible en aguas de consumo es de 50.0 µg/L con un valor recomendado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) y de 10.0 µg/L por la Organización Mundial de la Salud (OMS) (IBEROARSEN, 2006).

## 4.2. Arsénico en agua superficial

En los ríos, el valor promedio de concentración de As informado en la literatura es, en general, inferior a  $0.8 \mu\text{g/L}$  aunque puede variar dependiendo de factores como recarga (superficial y subterránea), drenaje de zonas mineralizadas, clima, actividad minera y vertidos urbanos o industriales. (IBEROARSEN, 2006)

En los lagos, el contenido de As es similar al observado en los ríos, ya que los factores determinantes son similares. En algunos casos, la circulación restringida de agua en los lagos tiene como consecuencia la intensificación de los procesos de evaporación (p.ej., lagos de climas áridos), o la estratificación de la columna de agua, que genera la aparición de un ambiente oxigenado en el epilimnio (capa superior) y otro de condiciones anóxicas en el hipolimnio (capa inferior). Por lo tanto, también se produce una estratificación relativa de las especies de As, con tendencia al predominio de As(V) en el epilimnio y As(III) en el hipolimnio, además de una variación de la concentración de As con la profundidad. Sin embargo, la especiación de As en los lagos no siempre sigue las pautas descritas (IBEROARSEN, 2006).

En el agua de mar, el valor medio de concentración de As es de aproximadamente  $1.5 \text{ g L}^{-1}$ . Sin embargo, las concentraciones en zonas de estuarios son variables, como resultado del aporte de aguas continentales y sedimentos continentales, y de variaciones locales de salinidad y gradientes redox. De todas maneras, en la mayor parte de los casos no afectados antropogénicamente, siguen estando por debajo de  $4 \text{ g/L}$  (IBEROARSEN, 2006).

## 4.3. Arsénico en agua subterránea

En los valores típicos de pH de las aguas subterráneas, las formas estables de As son  $\text{As}_2\text{O}_5$  y  $\text{As}_2\text{O}_3$ , sólidos que son suficientemente solubles para sobrepasar las concentraciones permitidas en agua de bebida. Bajo condiciones oxidantes, las

especies estables de As son:  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$ . En condiciones medianamente reductoras,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}^-$  y  $\text{HAsO}_3^{2-}$  son predominantes (IBEROARSEN, 2006).

La concentración de As en aguas subterráneas varía en un rango de 0.5 a 5.000 g/L. Si bien las concentraciones elevadas no se restringen a determinadas condiciones, y se registran en acuíferos con condiciones oxidantes y de pH alto, acuíferos con condiciones reductoras, acuíferos con circulación geotermal, acuíferos relacionados con depósitos minerales, y acuíferos ligados a procesos antropogénicos (actividad industrial, minera, asentamientos urbanos, actividad agropecuaria, etc.), la mayor parte de los acuíferos con contenidos altos de As se originan, sin embargo, a partir de procesos geoquímicos naturales (IBEROARSEN, 2006).

A diferencia de la contaminación debida a actividades humanas, que producen en general una problemática de carácter localizado, las concentraciones elevadas de As de origen natural afectan a grandes áreas. Los numerosos casos de presencia de As en agua subterránea en el mundo están relacionados con ambientes geológicos diferentes: formaciones volcánicas, formaciones volcano-sedimentarias, distritos mineros y sistemas hidrotermales (IBEROARSEN, 2006).

Se han identificado un gran número de áreas en distintos lugares del mundo con aguas subterráneas que presentan contenidos de As superiores a  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Las concentraciones más altas y, consecuentemente, los problemas más importantes citados en la literatura se localizan en Argentina, Bangladesh, Nepal, Chile, China, Hungría, India, México, Rumania, Taiwan, Vietnam y Estados Unidos (IBEROARSEN, 2006).

En las regiones mencionadas, la presencia de As es consecuencia del ambiente geoquímico y de las condiciones hidrogeológicas particulares, hallándose elevadas concentraciones de As en agua tanto en condiciones reductoras como en condiciones oxidantes, en acuíferos sobreexplotados de zonas áridas o zonas

húmedas, en acuíferos superficiales libres y en acuíferos profundos confinados (IBEROARSEN, 2006).

Los minerales de sulfuro son una de las fuentes naturales más importantes de As en agua subterránea. La oxidación de la arsenopirita puede contribuir con altas concentraciones de As en disolución (IBEROARSEN, 2006).

#### **4.4. Fuentes naturales de arsénico en aguas**

La presencia de As de origen natural en el agua está controlada principalmente por tres factores: la fuente primaria de As (geósfera y atmósfera), los procesos de movilización y retención de As en la interacción fase sólida/fase líquida y el transporte de As en el agua (IBEROARSEN, 2006).

Los procesos geoquímicos de interacción agua-fase sólida, que controlan la movilización de As en el agua, son las reacciones de sorción-desorción y las reacciones de precipitación-disolución de la fase sólida (IBEROARSEN, 2006).

Al igual que la mayoría de los metales traza, la concentración de As en aguas naturales está controlada en gran parte por la interacción entre los sólidos y la disolución. Este fenómeno es más notable en el caso de los suelos, el agua intersticial y el agua subterránea, donde la relación sólido/disolución es alta. Las reacciones de oxidación-reducción pueden controlar indirectamente la adsorción-desorción de As por sus efectos sobre la especiación. La adsorción del As también puede estar condicionada por la presencia de otros iones. En particular, el fosfato tiene un comportamiento geoquímico similar al del As(V), y ambos competirán por los lugares de intercambio. Otros oxianiones como el Mo, Se y V también pueden competir con el As(V) (IBEROARSEN, 2006).

Las reacciones de precipitación-disolución implican la formación de una fase mineral y su destrucción y, teóricamente, sólo estarán involucrados en estos procesos aquellos elementos incluidos en la fórmula química del mineral (IBEROARSEN, 2006).

La coprecipitación es un proceso natural donde constituyentes menores se incorporan a la estructura mineral que se forma, como es el caso del As, que coprecipita con la pirita. De la misma manera, P y As coprecipitan con los óxidos de hierro (IBEROARSEN, 2006).

El proceso inverso, la codisolución, dará lugar a la movilización del As al agua, y estará condicionada por la estabilidad del mineral con el que ha coprecipitado. Si tiene lugar la disolución de la fase mineral que contiene al As (p.ej., óxidos), este mecanismo, en términos de As movilizado, puede ser mucho más efectivo que la desorción. Los procesos de coprecipitación/codisolución más importantes en cuanto a movilización de As en aguas son la oxidación de sulfuros y la disolución reductiva de óxidos (IBEROARSEN, 2006).

## **5. Ciclo del arsénico**

Para el arsénico, las emisiones naturales son menores que las emisiones de carácter antropogénico (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995).

El arsénico es lanzado a la atmósfera en cantidades significativas desde plantas generadoras de energía por quemado de carbón; siendo estas emisiones en estado gaseoso debidas a los bajos puntos de ebullición que presenta el arsénico y sus derivados. Por tanto, también se producirá este tipo de fenómeno en procesos de carácter vulcánico y en el quemado de vegetación (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995).

A temperatura ambiente el arsénico se libera a la atmósfera como compuestos volátiles, producto de la metilación biológica. Las entradas estimadas en la atmósfera procedentes de actividades industriales,  $780 \times 10^8$  g/año, son elevadas si se comparan con los procedentes de la minería,  $460 \times 10^8$  g/año o con el arsénico contenido en el polvo volcánico o continental,  $28 \times 10^8$  g/año (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995).

En medios reductores como son los sedimentos, el arseniato es reducido a arsenito y éste mediante metilación y oxidación es transformado en compuestos tales como los ácidos metil y dimetilarsénico. Diversos microorganismos como hongos, bacterias y levaduras, transforman estos ácidos anteriores en derivados metilados de la arsina, trimetilarsina o dimetilarsina, que pueden emitirse a la atmósfera. (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995)

El arsénico comercial se obtiene por recuperación y purificación de gases ricos en el elemento, procedentes de los procesos de extracción y fundición de minerales de cobre, zinc y plomo. La cantidad finalmente recuperada representa únicamente un pequeño porcentaje del contenido total de arsénico en estos minerales. De forma que una gran fracción del elemento no recuperado se deja escapar a la atmósfera (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995).

La actividad humana ha modificado el ciclo global para el arsénico, produciendo pérdidas de As de los sedimentos,  $1129 \times 10^8$  g/año, y enriqueciendo los suelos,  $660 \times 10^8$  g/año y los océanos,  $566 \times 10^8$  g/año. La atmósfera se considera como un compartimento en régimen estacionario, es decir, sin pérdidas ni ganancias de arsénico. Este hecho se justifica si pensamos en el hecho de que las formas volátiles de As emitidas a la atmósfera son rápida y totalmente disueltas en el agua de lluvia y eliminadas cuando esta se precipita sobre la superficie terrestre. El tiempo de residencia de estos compuestos en la atmósfera es de 10 días, aproximadamente el mismo espacio temporal que permanece el agua en este compartimiento (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995).

En la actualidad, existe un elevado flujo de arsénico desde los ríos hacia los océanos como consecuencia de la fuerte erosión y degradación que está sufriendo la superficie continental. Gran cantidad del contaminante se transporta como material en suspensión, y una vez se alcanza el océano se incorporan a los sedimentos oceánicos, aunque una parte del arsénico puede incorporarse al agua (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995).

## **6. Intoxicación arsenical**

### **6.1. Causas**

1. La ingestión suicida, accidental o criminal provoca por lo general manifestaciones agudas. Casi siempre se trata de rodenticidas o germicidas con alto contenido arsenical (Córdoba, 2006).
2. De origen industrial: es uno de los más frecuentes. ES raro que sea de carácter agudo, produciéndose en general cuadros subagudos o crónicos (Córdoba, 2006).
3. En países de América del Sur es frecuente la intoxicación crónica regional o endémica, producida por el agua de consumo debido al arsénico proveniente de pozos artesianos y de la contaminación de ríos o lagunas por desechos industriales (Córdoba, 2006).

### **6.2. Mecanismos de toxicidad**

Aunque fue descrito como veneno protoplasmático, el arsénico no es un precipitante activo de proteínas. Esto sugirió que su efecto ocurre sobre las actividades funcionales, esto es, sobre sistema de enzimas, más que sobre factores estructurales de las células vivas (Córdoba, 2006).

Se ha explicado cómo el arsénico desacopla la fosforilación oxidativa mitocondrial, sustituyendo competitivamente el ion fosfato por arseniato. Los arsenicales trivalentes tienen gran afinidad por radicales sulfhidrilos enzimáticos especialmente con aquellos que presentan en su estructura dos radicales contiguos, formando con ellos estructuras cíclicas en ángulos de 45 grados. El sistema de piruvato deshidrogenasa es especialmente sensible a los arsenicales trivalentes por su interacción con dos grupos sulfhidrilos del ácido lipoico, para formar un anillo estable de seis miembros (Córdoba, 2006).

Tiene también el arsénico acción directa sobre arteriolas y capilares produciendo vasodilatación parálitica, lo que explica los signos y síntomas característicos de la

intoxicación. Impide además la división celular, observándose anomalías en el núcleo (Córdoba, 2006).

### **6.3. Toxicocinética**

Cualquiera que sea la forma de un arsenical, todas sus acciones importantes pueden atribuirse a su forma trivalente. In vivo los arsenicales pentavalentes son reducidos parcialmente a la forma trivalente (Córdoba, 2006).

### **6.4. Absorción**

El arsénico inorgánico se absorbe significativamente en contacto con la piel. Cuando se aplican cremas o ungüento lipídicos se aumenta su absorción. La absorción en el tracto digestivo depende de su solubilidad. Los compuestos solubles se absorben bien a través del tracto digestivo y desde todas las superficies de las mucosas incluyendo el pulmón (Córdoba, 2006).

La poca acción que puede hacer el ácido clorhídrico gástrico sobre el arsénico metálico hace que éste sea casi totalmente inabsorbible por vía oral, pero al contrario las sales son de gran solubilidad y por lo tanto su absorción es mayor por vía digestiva (Córdoba, 2006).

Por vía respiratoria se absorbe bien la arsina pero los demás compuestos son de baja absorción. Cuando se somete a combustión el arsénico metálico se presenta gran peligro con su inhalación (Córdoba, 2006).

### **6.5. Distribución**

Después de la absorción por cualquier superficie, del 95 al 99 % del arsénico se localiza en los glóbulos rojos en combinación con la globina de la hemoglobina. Sale rápidamente de la sangre en 24 horas y se distribuye hacia el hígado, riñón, pulmones, paredes del tracto gastrointestinal y bazo. Se encuentran pequeñas cantidades a nivel muscular y tejido nervioso. Después de dos semanas de continua administración de

arsenicales, la piel, el pelo y los huesos acumulan el metal. Atraviesa la barrera placentaria (Córdoba, 2006).

### **6.6. Biotransformación**

El As causa amplios daños al combinarse con los grupos sulfhidrilos de las proteínas celulares. Los compuestos tioarsenicales son relativamente estables, pero pueden ser metabolizados a arsenioóxidos activos con una subsiguiente oxidación (Córdoba, 2006).

El As que mayormente se absorbe es el inorgánico y pentavalente frente al orgánico y trivalente, la metilización es el camino más frecuente y el producto más importante es el dimetil arsénico. Así mismo el inorgánico se elimina más lentamente que el orgánico. Es posible que el organismo sea sobrepasado por la contaminación por arsénico y en estos casos se inicia la intoxicación (Córdoba, 2006).

Su acción lleva a la inhibición del dihidrolipoato que es un cofactor de la piruvato deshidrogenasa, ocasionando así un bloqueo del ciclo de Krebs y llevando al bloqueo de la fosforilación oxidativa. Inhibe también la transformación de la acetil-CoA y succinil-CoA (Córdoba, 2006).

### **6.7. Excreción**

La principal vía de excreción es la urinaria. La vida media del As inorgánico es de 10 horas y del 50 al 80% es excretado en tres días. Se elimina también por el pelo, uñas, piel y por excreción sudoral y sebácea, por materias fecales y por la leche en la mujer lactante (Córdoba, 2006).

### **6.8. Indicadores biológicos**

Los indicadores biológicos de exposición son: sangre, orina, cabello y uñas. Debido a la vida corta media del As, los niveles sanguíneos sirven solamente para exposiciones recientes, pero no para exposiciones crónicas. Sin embargo,

determinaciones de As en la orina son los mejores indicadores tanto para exposiciones crónicas como recientes (Córdoba, 2006).

Las concentraciones de As en pelo y uñas ayudan a evaluar exposiciones pasadas sin embargo se hace difícil su interpretación porque muchas veces se puede presentar también contaminación externa (Córdoba, 2006).

Tabla No. 1  
Indicadores biológicos

<b>Muestra</b>	<b>Normal</b>	<b>Exposición excesiva</b>
Sangre total	10 ug/L	Hasta 50 ug/L
Orina	< 50 ug/L	>100 ug/L
Cabello	0.5-2.1 mg/Kg	
Uñas	0.82-3.5 mg/Kg	
Agua de consumo	0.05 mg/Kg	

Fuente: (Córdoba, 2006)

## 6.9. Toxicidad

La dosis letal del trióxido de arsénico es de 2 a 3 mg/Kg, pero la inhalación de arsenamina causa la muerte en pocos minutos, si se encuentra en cantidades de 5 mg/m<sup>3</sup> de aire. La cantidad límite tolerable en ambientes industriales es de 0.05 mg/Kg. En los alimentos puede admitirse hasta 3.5 mg/Kg (Córdoba, 2006).

La ingesta de 70 a 180 mg puede ser mortal.

Valor límite Tolerable: para el arsénico elemental es de 0.01 mg/m<sup>3</sup>.

De arsina 0.05 mg/Kg.

Se calcula que la ingesta diaria es >0.3 mg/día.

La leche humana contiene cerca de 3 mg/L.

### **6.9.1. Intoxicación aguda**

Después de doce horas de ingerida una dosis de arsénico se presenta cuadro gastrointestinal caracterizado por vómitos en proyectil y severa diarrea de olor aliáceo y apariencia de agua de arroz (Córdoba, 2006).

En su acción directa sobre los capilares y arteriolas afecta especialmente el área esplácnica; se presenta transudación del plasma y disminución aguda del torrente sanguíneo; más tarde se presenta lesión miocárdica (Córdoba, 2006).

### **6.9.2. Intoxicación crónica**

El As produce en forma crónica una serie de síntomas digestivos, caracterizados por vómitos, náuseas y diarrea; síntomas respiratorios como coriza, catarro bronquial, problemas hemáticos con anemia y agranulocitosis; sobre el sistema nervios es frecuente la polineuritis, que suele comenzar por los miembros inferiores (Córdoba, 2006).

Lo más característico de las intoxicaciones crónicas arsenicales son las alteraciones cutáneas en las cuales se destacan las queratodermias y la melanodermias, que se acompañan casi siempre de carcinomas. La queratodermia o sea, el espesamiento córneo palmo plantar, puede ser difusa, pero habitualmente es puntada a la manera de verrugas. La melanodermia, es decir, el aumento del pigmento melánico de la piel, puede tener aspecto reticulado difuso o punteado. La piel cargada con As predispone al cáncer epitelial coexistiendo con el cáncer de tipo visceral, de laringe, pulmón, digestivo, entre otros (Córdoba, 2006).

También se han informado efectos mutagénicos y teratogénicos, que se manifiestan por abortos espontáneos, muerte fetal y malformaciones.

Además hay riesgo de vejez prematura, esterilidad y transmisión hereditaria de malformaciones (Córdoba, 2006).

En la intoxicación subaguda se pueden ver en las uñas las bandas o estrías de Mees, que consisten en líneas transversales blancas de depósito de arsénico, que aparecen generalmente seis semanas después de la exposición (Córdoba, 2006).

## **7. Determinación de arsénico**

Desde hace aproximadamente diez años, las investigaciones sobre el arsénico se han orientado no sólo hacia la mejora de las características analíticas en su determinación, empleando cada vez técnicas más sensibles y selectivas, sino también hacia la determinación de la especie química, mediante la combinación de varios métodos y/o técnicas analíticas. Hasta la actualidad se han utilizado, fundamentalmente, dos vías para la determinación de los distintos compuestos de arsénico. La primera está basada en las diferencias observadas en la eficiencia de generación del hidruro correspondiente, a partir de las distintas especies de arsénico, mientras que la segunda se basa en el empleo de técnicas acopladas (Córdoba, 2006).

La literatura reciente es abundante en cuanto a las técnicas de análisis empleadas en las determinaciones de arsénico en una diversidad de muestras usando métodos tales como análisis de Fluorescencia de Rayos X de reflexión total [Total X-Ray Fluorescence (TXRF)], electroquímicos, Espectrofotometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito [Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GF-AAS)] (Córdoba, 2006).

### **7.1. La generación de hidruros (Hydride Generation (HG))**

Para la conversión del analito a su hidruro se han utilizado varios agentes reductores y fuentes de hidrógenos nacientes (Morand & Giménez, 2002).

La introducción de borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) como agente reductor (en disolución estabilizada con hidróxido de sodio) permitió ampliar la aplicabilidad de la generación de hidruros ya que es de fácil introducción en el reactor, da bajos blancos y debido a su alta reactividad el tiempo de reacción disminuye considerablemente lo cual es propio para la automatización. Hoy en día constituye uno de los agentes reductores utilizados casi universalmente para la formación de hidruros. La reacción es:



Donde A se interpreta como el elemento a ensayar, en este caso As (Morand & Giménez, 2002).

Una vez generado el hidruro éste se separa por arrastre con el mismo hidrógeno molecular que se produce en exceso en la reacción así como con la ayuda de un gas portador ( $\text{N}_2$ , Ar o He). En el caso particular de análisis de arsénico el producto formado es la arsina ( $\text{AsH}_3$ ) (Morand & Giménez, 2002).

### **7.1.1. Espectrofotometría de Absorción Atómica con Generador de Hidruros**

La Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama (FAAS) es una técnica sencilla, conocida desde hace mucho tiempo y claramente "arsenoselectiva", sin embargo, los límites de detección con esta técnica no son lo suficientemente bajos como para llevar a cabo la determinación de arsénico en la mayoría de las muestras reales (Norman & Trombetta, 2007).

El acoplamiento de un generador de hidruros al espectrómetro de absorción atómica (HG-AAS) aporta la sensibilidad requerida. La técnica de Generación de Hidruro, basada en la reacción de Marsh y Gutzeit en la cual se emplea zinc como reductor, se conoce bien desde hace bastantes años. Ya en 1969, Holak la utilizó para mejorar la determinación de arsénico, cuya

baja longitud de onda (193,7nm) dificulta su análisis por AAS (Norman & Trombetta, 2007).

En la actualidad se usa con éxito para reducir los límites de detección. La técnica de GH-AAS consta de tres etapas fundamentales: la generación y volatilización del hidruro, la transferencia del mismo y su posterior atomización en el espectrómetro de AA. La generación del hidruro, se consigue, tratando la muestra que contiene arsénico con una disolución de Borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) en medio ácido (HCl) (Norman & Trombetta, 2007).

El proceso global podría resumirse en las siguientes etapas, las disoluciones acuosas problema se acidifican y se tratan con un agente reductor, con lo que se obtiene el correspondiente hidruro covalente volátil. Este compuesto es arrastrado por un gas inerte (argón o nitrógeno, generalmente), desde el frasco reactor al interior de los diferentes sistemas de atomización, donde el hidruro se descompone en átomos metálicos gaseosos, que pueden ser cuantificados (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995).

**Estado de oxidación del arsénico:** Debido a que la generación de la arsina es mucho más cómoda y sensible a partir de la forma trivalente que de la pentavalente, la reducción del As (V) a As (III) será un paso previo imprescindible a la formación de la arsina. El producto utilizado para este paso es el yoduro potásico. Es suficiente el empleo de 1 mL de yoduro potásico al 2 %, dejando transcurrir un tiempo de reacción mínimo de 5 minutos (Carbonell, Burló, & Mataix, 1995).

## **8. Extracción en el Punto de Neblina (Cloud Point Extraction – CPE -)**

La determinación de multi elementos traza en agua de fuentes naturales tiene hoy en día más demanda debido a la gran cantidad de iones metálicos que tienen que ser monitoreados. En este contexto, la separación y preconcentración son áreas de sumo interés

particularmente para aumentar la capacidad inherente de señales analíticas y disminuir límites de detección (aumentando sensibilidad) en química analítica. Muchas opciones que emplea la ciencia de la separación han sido desarrolladas hacia su implementación para la extracción y preconcentración de casi todos los contaminantes orgánicos e inorgánicos de disoluciones acuosas. Entre varios conceptos introducidos están aquellos basados en las propiedades de solubilidad de surfactantes en disolución (Pérez, 2006).

### 8.1. Agentes de superficie activa (tensoactivos o surfactantes)

Los surfactantes, también conocidos como agentes tensoactivos, son agentes de humectación que bajan la tensión superficial de un líquido, permiten una más fácil dispersión y bajan la tensión interfacial entre dos líquidos (Fernández, Salager, & Scorzza, 2004).

La palabra surfactante proviene del término en inglés *surfactant* - surface-active-agent - agente de superficie o tensoactivo (Fernández, Salager, & Scorzza, 2004).

Son usualmente compuestos orgánicos anfifílicos, o que contienen grupos no polares hidrófobos o lipofílicos, solubles en hidrocarburo (colas) y grupos polares hidrofílicos (cabezas) solubles en agua. Tales moléculas tienden a congregarse en la interfase entre un medio acuoso y otras fases del sistema como aire, líquidos aceitosos, y partículas, esto imparte propiedades que generan espuma, emulsificación y partículas en suspensión (Fernández, Salager, & Scorzza, 2004).

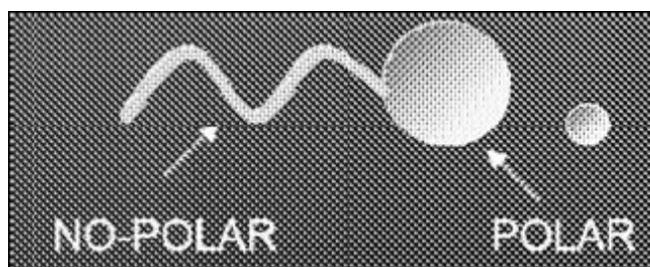


Figura No. 7

Molécula de surfactante

Fuente: (Fernández, Salager, & Scorzza, 2004)

### **8.1.1. Clasificación de los agentes de superficie activa**

La clasificación se fundamenta en que el surfactante o tensoactivo se disocie o no, y con base en la disociación electrolítica. Así como en la carga que presenta el ión tensoactivo (Pérez, 2006; Véliz, 2009).

**Surfactante aniónico:** Se les da este nombre porque el extremo polar de la molécula es un anión. Son de importancia por su empleo en la formulación de detergentes de uso doméstico e industrial. Son del tipo: sulfonato, sulfato, fosfato, sulfosuccinato, sulfoacetato, derivados de aminoácidos, entre otros (Véliz, 2009).

**Surfactante catiónico:** La cadena larga es el grupo hidrofóbico y el grupo hidrófilo pequeño y altamente ionizado lo constituye el Nitrógeno cuaternario. Son importantes en la industria por su eficiencia bactericida, germicida, algicida, etc. Tipos: metosulfato, derivados de imidazol, óxidos de amina y sales de aminas. Son aquellos que en solución se ionizan, quedando el grupo hidrófobo cargado positivamente (Véliz, 2009).

**Surfactantes no iónicos:** son en general buenos detergentes humectantes y emulsionantes. Algunos de ellos tienen excelentes propiedades espumantes. Se disuelven, pero no se disocian en agua. Esta clase de surfactantes posee propiedades hidrófilas que dependen de los grupos polifuncionales que forman enlaces de hidrógeno. Existen diferentes tipos de surfactantes no iónicos, pero el mercado está dominado (70%) por los derivados conteniendo una cadena polióxido de etileno fijada sobre un grupo hidroxilo o amina. Dentro de éstos, se encuentra el Tritón X-100, que es el tensoactivo que se utilizará en esta investigación para la extracción de arsénico (Véliz, 2009).

**Surfactantes anfotéricos:** como su nombre lo indica, actúan dependiendo del medio en que se encuentren, en medio básico son aniónicos

y en medio ácido son catiónicos. Básicos en el área cosmética, por su buena tolerancia cutánea y en la formulación de limpiadores alcalinos e inhibidores de corrosión (Fernández, Salager, & Scorzza, 2004).

Los surfactantes pueden organizarse en diferentes estructuras dependiendo de su concentración, de su composición química y de la naturaleza del medio en el que se encuentren. Entre estos arreglos se destacan las micelas, las microemulsiones, las monocapas, las bicapas y las vesículas. En efecto, las cualidades y usos de los surfactantes provienen de dos de sus propiedades fundamentales: su capacidad de absorberse a las interfases y su tendencia a asociarse para formar estructuras organizadas. Estas estructuras poseen algunas propiedades interesantes y de utilidad; por ejemplo, ellas pueden solubilizar, concentrar, extraer, influenciar esteroquímicamente un medio, modificar las propiedades físicas de una muestra, etc., lo que ha favorecido la sensibilidad y la selectividad de diversos métodos de análisis (Fernández, Salager, & Scorzza, 2004).

### **8.1.2. Las micelas**

Una micela es un conglomerado dinámico de moléculas de surfactante, en el cual éste alcanza una posición que satisface su doble afinidad. Las micelas se forman cuando la concentración de surfactante, en disolución, supera la Concentración Micelar Crítica, siendo el valor de ésta, característico para cada surfactante (Ávila & Burguera, 2003).

La Concentración Micelar Crítica se ubica en un pequeño intervalo de concentraciones, en el cual se evidencia un cambio en las propiedades físicas de la disolución, como se muestra en la figura No.8:

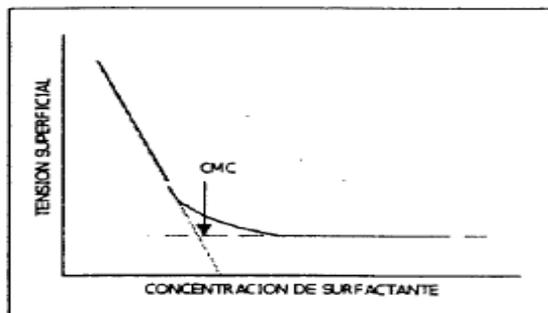


Figura No. 8

Variación de la tensión superficial en función de la concentración de surfactante.

Fuente: (Ávila & Burguera, 2003)

Cabe resaltar que, cuando la concentración de surfactante en la disolución es relativamente elevada, a saber del orden del por ciento en peso (miles de veces la Concentración Micelar Crítica), las micelas pueden deformarse para producir geles, cristales líquidos y microemulsiones (Ávila & Burguera, 2003).

Al proceso mediante el cual se origina una micela, se le denomina micelización y éste se produce como un compromiso entre dos tipos de factores: los que favorecen la formación de la micela y los que se oponen a la formación de ésta. En el primer caso merece especial atención al efecto hidrofóbico. Éste consiste en la saturación de la parte apolar del surfactante, del contacto con las moléculas de agua que conduce a la formación de un contacto energéticamente más favorable, con las partes apolares de otras moléculas de surfactante (Ávila & Burguera, 2003).

Tomando en cuenta que mientras más larga es la cadena hidrocarbonada del surfactante, mayor es la repulsión apolar-polar y aumenta el efecto hidrofóbico. Por otra parte, están los efectos que se oponen a la formación de la micela, como por ejemplo la repulsión eléctrica entre los grupos hidrofílicos (Ávila & Burguera, 2003).

Existen algunas diferencias relacionadas con la afinidad del surfactante por el disolvente, lo que a su vez origina dos tipos diferentes de micela (Ávila & Burguera, 2003).

Por una parte, es posible obtener una micela normal, donde los grupos hidrofílicos de la molécula de surfactante, están en contacto con el disolvente polar, mientras que las porciones hidrofóbicas, se localizan en el corazón de la micela lejos del ambiente polar (Ávila & Burguera, 2003).

En el caso contrario, se originaría una micela inversa, donde el solvente es una fase oleica y los grupos hidrofílicos de la molécula de surfactante, están sustraídos hacia dentro de la micela (Ávila & Burguera, 2003).

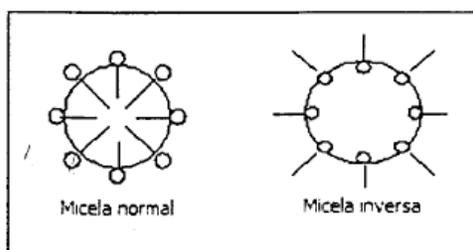


Figura No.9

Tipos de micelas

Fuente: (Ávila & Burguera, 2003)

El corazón de la micela es una zona de exclusión donde aquellas sustancias que no son compatibles con el disolvente, pueden entrar espontáneamente. Debido a esa particularidad, las micelas son responsables de una propiedad muy importante de las disoluciones de surfactante, como lo es su poder solubilizante (Ávila & Burguera, 2003).

## 8.2. Principio de Cloud Point Extraction (CPE)

Las propiedades peculiares de los sistemas micelares de solubilizar compuestos de variada naturaleza ha permitido el desarrollo de métodos de preconcentración simples y eficientes, donde los analitos pueden ser preconcentrados en una fase extrayente de volumen pequeño (Pérez, 2006).

Este proceso de extracción es particularmente ventajoso para el caso de surfactantes no iónicos, por el típico fenómeno de separación de fases que experimentan estos sistemas al alcanzarse una temperatura crítica, conocida como *punto de nube o punto de neblina* (Pérez, 2006).

La posibilidad de extracción de elementos trazas en la fase rica en surfactante permite desarrollar y modificar métodos analíticos basados en la preconcentración por punto de neblina de quelatos metálicos y compuestos orgánicos. Estos procedimientos han permitido que se alcancen altos factores de preconcentración (~100), y bajos límites de detección, del orden de los ppb (Pérez, 2006).

Cloud point (CP) o punto de neblina, es la temperatura por encima de la cual disoluciones acuosas de los tensoactivos no iónicos y zwitterionicos se convierten en turbias. Más concretamente, la disolución se separa en una fase rica en surfactante de menor volumen, compuesto casi totalmente del tensoactivo, y una fase acuosa diluida, en la que la concentración de surfactante se aproxima a la concentración micelar crítica. Este fenómeno, se piensa, que se debe a un aumento de tamaño micelar y la deshidratación de las capas exteriores hidratadas micelares con el aumento de la temperatura. Las especies que pueden interactuar con los sistemas micelares ya sea como tal, o después de haber sido derivatizadas, pueden fácilmente convertirse en concentrados en un pequeño volumen de una fase rica en tensoactivos después del calentamiento (Pérez, 2006).

Desde la introducción de la técnica para la extracción de metales en 1976, el fenómeno cloud point ha sido debidamente investigado y explotado como un versátil y sencillo método para la preconcentración y complejación de iones metálicos, así como para la recuperación de compuestos orgánicos de interés ambiental. En la ciencia de separación, también ha sido empleada para la recuperación o la separación de los metales (Pérez, 2006).

#### IV. JUSTIFICACIÓN

El impacto de los efectos de los elementos traza en el ambiente y por ende en la salud del ser humano y otras especies animales, demanda cada día el desarrollo no sólo de técnicas analíticas instrumentales avanzadas sino también de la instrumentación capaz de cubrir con los nuevos retos planteados en el campo del análisis químico actual.

En este aspecto, uno de los contaminantes medioambientales más trascendentales, debido a los efectos tóxicos que puede causar al ser absorbido en pequeñas cantidades, es el arsénico, cuyas fuentes de exposición son variadas, siendo de especial preocupación su integración a los cuerpos de agua de forma natural. Su presencia en concentraciones elevadas en aguas de consumo ha ocasionado la diseminación del hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), evolucionando hacia patologías más graves como distintos tipos de cáncer.

Por lo tanto, este es un tema prioritario de preocupación ambiental a nivel mundial, ya que limita el uso del recurso para agua potable y otros propósitos, e impide el crecimiento socioeconómico, la sostenibilidad del uso racional de los suelos y el desarrollo sostenible de la agricultura y la ganadería.

Por consiguiente, para contribuir al mejoramiento de la situación socio-económica, se necesitan metodologías de determinación de As en matrices acuosas a niveles traza para tener un registro y en consecuencia tratar de alcanzar los límites recomendados por la Organización Mundial de la Salud para el agua de consumo humano, que en 2004 se estableció en 10 µg/L.

En Guatemala, en el año 2007, en los municipios de Mixco y Chinautla, se encontró arsénico en concentraciones por arriba de 10 µg/L en el agua proveniente de varios pozos. Y lo preocupante, es que el agua subterránea está siendo sobreexplotada en forma desordenada sin ningún tipo de monitoreo de acompañamiento, siendo de vital importancia

la evaluación continua de arsénico y otros contaminantes que se integren a estos y otros cuerpos de agua (IBEROARSEN, 2006).

Actualmente la técnica más utilizada para determinar este elemento en muestras de agua y biológicas es la Espectrofotometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros, ya que permite detectar concentraciones en el rango de  $\mu\text{g/L}$ , sin embargo, dicha técnica analítica no es económicamente rentable para la mayoría de laboratorios en Guatemala y otros países en vías de desarrollo.

Por todo lo anteriormente expuesto, en esta investigación se pretende desarrollar un método químico analítico que permita preconcentrar arsénico inorgánico total y proponer la factibilidad de que pueda ser cuantificado por medio de una técnica que sea menos costosa y más accesible como la Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama. Dicho método consiste en la preconcentración del analito presente en muestras de agua, mediante la Extracción en el Punto de Neblina (Cloud Point Extraction – CPE -) utilizando para ello tritón X-100 como el agente surfactante y heptamolibdato de amonio como agente complejante.

## V. OBJETIVOS

### A. *Generales*

- Determinar la factibilidad de preconcentración de arsénico inorgánico total en cantidades traza de muestras de agua reconstituidas en el laboratorio, en una fase de Tritón X-100 a su temperatura de nube (cloud point – CP-), utilizando heptamolibdato de amonio como agente acomplejante, para su posterior determinación por medio de Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama.

### B. *Específicos*

- Determinar las condiciones óptimas de preconcentración para la extracción de arsénico inorgánico total de muestras de agua reconstituidas en el laboratorio por medio de la técnica de Extracción en el Punto de Neblina (Cloud Point Extraction – CPE) evaluando dos concentraciones de agente surfactante (0.25% y 3.0% p/v) a tres valores de pH (2.0, 4.0, 7.0 y 9.0).
- Determinar el grado de preconcentración de arsénico inorgánico total mediante Análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros.

## **VI. MATERIALES Y MÉTODOS**

### ***A. POBLACIÓN***

Muestras de agua reconstituidas en el laboratorio a partir de un estándar de arsénico (V) de concentración de 1000 mg/L.

### ***B. RECURSOS***

#### **1. Humanos**

- María Gabriela Chaulón Vélez
- MSc. Félix Ricardo Véliz Fuentes.

#### **2. Institucionales**

- Laboratorio de Investigación Química y Ambiental – LIQA -. Departamento de Análisis Inorgánico. Escuela de Química. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia. Universidad de San Carlos de Guatemala.
- Centro de Documentación y Biblioteca de Ciencias Químicas y Farmacia - CEDOBF-.

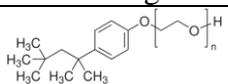
#### **3. Económicos**

El presente trabajo se realizó como parte del proyecto 78-2009 “Preconcentración y Determinación de Arsénico Inorgánico en Cantidades Ultra Traza de Muestras de Agua de Efluentes Naturales por Medio de Cloud Point Extraction (Extracción En El Punto Neblina)”, avalado por la Dirección General de Investigación de la Universidad de San Carlos de Guatemala – DIGI -.

## C. MATERIALES

### 1. Reactivos

Tabla No. 2  
Reactivos

Nombre	Grado (% pureza)	Cantidad
Ácido Ascórbico	Analítico	100 g
Ácido Clorhídrico Fumante	Analítico	1 L
Ácido Sulfúrico Concentrado	Analítico	1 L
Borohidruro de Sodio	Analítico	100.0 g
Cloruro de Sodio	Analítico	30.0 g*
Etanol	Analítico	1.0 L
Heptamolibdato de Amonio	Analítico	0.0014 mL*
Metanol	Analítico	1 L
Solución Patrón de Arsénico $H_3AsO_4$ en $HNO_3$ 0.5 mol/L 1000 mg/L As	CertiPUR®	500 mL
Tritón X-110 	Analítico	3.0 g*
Yoduro de Potasio	Analítico	250 g

\* Por prueba.

## 2. Cristalería

Tabla No. 3

### Cristalería

<b>Cristalería</b>	<b>Capacidad</b>	<b>Cantidad</b>
Balón volumétrico	50 mL	10
	25 mL	10
	10 mL	10
Micropipetas de vidrio	5 mL	100
Tubos de ensayo de vidrio	20.0 mL	25
Varilla de agitación	--	1
Vaso de Precipitados Pirex	250 mL	5
Vaso de Precipitados Pirex	1 L	2
Vidrio de Reloj	Mediano	2

## 3. Materiales varios

Tabla No. 4

### Materiales varios

<b>Materiales</b>	<b>Características</b>	<b>Cantidad</b>
Agitador magnético	Diferentes tamaños	1 juego de 12 piezas
Espátula	Plástica	2 espátula
Frascos plásticos con tapón de rosca	25 mL	10
Gradilla plástica	Grande	4
Micropipeta plástica	2.5 mL	100
Papel aluminio	---	15 rollos
Papel encerado	---	1 rollo
Pizeta	150.0 mL	2
Plástico térmico	--	1 rollo
Tubos plásticos para centrífuga.	10 mL	25

#### 4. Equipo

Tabla No. 5

## Equipo

<b>Equipo</b>	<b>Características</b>	<b>Marca/Modelo</b>
Balanza analítica		RADWAG / XA60/220/X
Baño para calefacción (recipiente de policarbonato)	20.0 L	Thermo-Electron
Centrífuga	115 V, 1.5 A, 60 Hz.	Central Diagnostic Laboratory. Modelo No. 01079.
Circulador y Calefactor		Thermo-Electron
Espectrofotómetro de Absorción Atómica	Se utilizó Llama y Gerador de Hidruros.	Thermo-Electron / S series 2004
Estufa	0 °C – 500 °C	Corning PC-351
Pipeta automática de volumen variable	100.0 – 1000.0 µL	Eppendorf monocanal
Pipeta automática de volumen variable	1.0 – 5.0 mL	Eppendorf monocanal
Potenciómetro	0 – 14 upH	HACH / sensION1
Termómetro	-10 °C -300° C	Corning

#### 5. Materiales de Limpieza

Tabla No. 6

## Materiales de limpieza

<b>Materiales</b>	<b>Cantidad</b>
Extrán® AP 12 alcalino	2.5 L
Ácido clorhídrico concentrado	150.0 mL
Agua desmineralizada	50.0 L
Pizeta	2

## **D. METODOLOGÍA**

### **1. Extracción en punto de Neblina**

1. En un vaso de precipitados de capacidad 250 mL se pesan 3.0 g de Tritón X – 100, 30.0 g de cloruro de sodio y 0.0042 g de heptamolibdato de amonio.
2. Se prepara una disolución de arsénico con una concentración de 5 mg/L a partir de una disolución estándar con concentración de 1000 mg/L.
3. El contenido del vaso de precipitados se disuelve con la disolución de arsénico de manera de obtener Tritón X – 100 al 3.0 % p/v y heptamolibdato de amonio  $1 \times 10^{-5}$  M.
4. Se ajusta el pH a 9.0 con ácido clorhídrico concentrado.
5. La mezcla se agita y luego de alcanzar el punto de neblina se centrifuga por 25 min. a 3,500 rpm.
6. Luego de la centrifugación se separan la fase acuosa y la fase rica en surfactante.
7. Las fases separadas se almacenan para su posterior análisis en frascos plásticos, protegidos de la luz.

### **2. Análisis de las fases colectadas**

#### **2.1. Curva de calibración**

##### **2.1.1. Preparación de disolución stock (1.00 mg/L)**

1. En un balón aforado de capacidad 50.00 mL, agregar 50.00  $\mu$ L de estándar de arsénico de 1000 mg/L. Aforar con agua desmineralizada.

##### **2.1.2. Estándares de trabajo**

1. En balones aforados de capacidad 25.00 mL, preparar seis estándares de trabajo de concentraciones 2.00, 5.00, 7.00, 9.00, 12.00 y 15.00  $\mu$ g/L.
2. A cada uno agregar 5 mL de una disolución de yoduro de potasio y ácido ascórbico (25% p/v) y los siguientes volúmenes de disolución stock:

Tabla No. 7  
Estándares de trabajo

<b>Concentración de estándares de trabajo (µg / L)</b>	<b>Volumen de disolución stock (µL)</b>
0.00	0.00
2.00	50.00
5.00	125.00
7.00	175.00
9.00	225.00
12.00	300.00
15.00	375.00

3. Aforar con agua desmineralizada.
4. Dejar reposar durante 45 min. en un lugar seco y oscuro, para lograr la reducción completa del arsénico (V).

## 2.2. Preparación de muestras

1. En balones aforados con capacidad de 5.0 mL agregar 1 mL de una disolución de yoduro de potasio y ácido ascórbico (25% p/v)
2. Medir con micropipeta automática 1 mL de fase acuosa obtenida en las pruebas de extracción. Aforar con agua desmineralizada.
3. Dejar reposar durante 45 min., para lograr la reducción completa del arsénico (V).

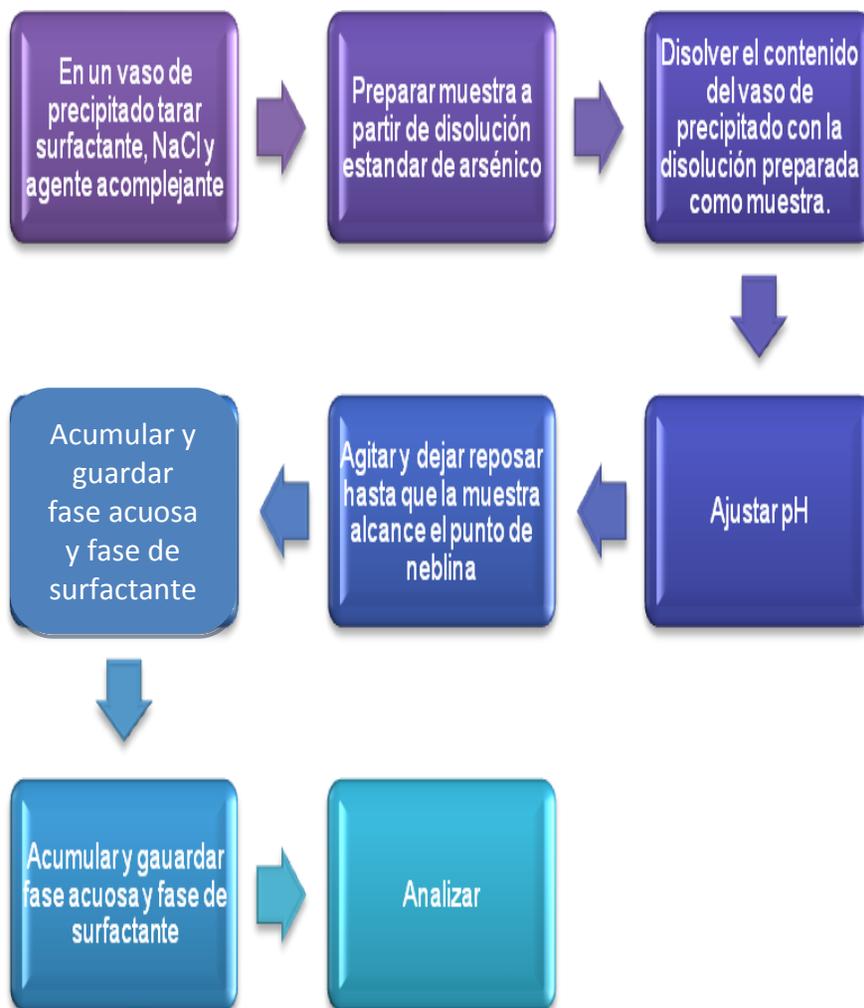
## 2.3. Lectura de muestras por medio de Absorción Atómica por Generador de Hidruros

1. Preparar 250 mL de una disolución de ácido clorhídrico al 50 % v/v.
2. Preparar una disolución de borohidruro de sodio, disolviendo 1.50 g de este reactivo y 1.50 en 250.00 mL de agua desmineralizada.
3. Encender el horno y esperar a alcanzar una temperatura de 900 °C

4. Montar el equipo de generación de hidruros y la celda térmica en el espectrofotómetro de absorción atómica.
5. Cargar el método para análisis de arsénico en el programa.
6. Encender la lámpara de cátodo hueco y la lámpara de deuterio.
7. Esperar 15 min. para permitir el calentamiento de las lámparas.
8. Introducir el número de muestras a leer con nombre y factor de dilución.
9. Leer curva de calibración y muestras.

### 3. Diagramas de flujo

#### 3.1. Extracción en el punto de neblina



### 3.2. Preparación de muestras y lectura por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama



## VII. RESULTADOS

Tabla No. 8

Pruebas para determinar la temperatura de punto de neblina

Cantidad de complejante (g)	Cantidad de surfactante (g)	Cantidad de NaCl (g)	Disolvente del surfactante	pH	T (°C)	Observaciones
0.00128	4.00	NA	Etanol	2.00	70	Se obtuvieron 12 mL de fase rica en surfactante.
0.00128	8.00	NA	Etanol	2.00	70	El punto neblina se observó a 65°C. Se perdió al centrifugar.
0.00128	8.00	NA	Etanol	2.00	70	No se distingue el punto neblina.
0.00128	8.00	NA	Butanol	2.00	70	No se distingue el punto neblina.
0.00064	2.00	NA	Etanol	7.00	70	No se logró separación de las fases.
0.00064	2.00	1.50	NA	2.00	65 –80	Se logró separación de fases a 80 °C.
0.00064	2.00	2.00	NA	2.00	65	Se alcanzó el Punto de Neblina a 65°C.
0.00064	2.00	3.00	NA	2.00	65	No se alcanzó el Punto de Neblina.
0.00064	2.00	5.00	NA	2.00	65	Se alcanzó el Punto de Neblina a 65 °C.
0.00064	2.00	10.00	NA	2.00	Temperatura ambiente	Enturbiamiento leve de la disolución.
0.00064	0.25	30.00	NA	2.00	Temperatura ambiente	Se alcanzó el punto de neblina a T ambiente y se mantuvo durante la centrifugación.

0.00064	3.00	30.00	NA	2.00	Temperatura ambiente	Se alcanzó el punto de neblina a temperatura ambiente y se mantuvo durante la centrifugación y después de esta.
---------	------	-------	----	------	----------------------	---

En todos los ensayos se añadió yoduro de potasio y tricloruro de hierro 0.1 M.

NA: No agregado.

Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio.

Tabla No 9

Evaluación del efecto del pH y cantidad de agente complejante en la recuperación de fase rica en surfactante

Concentración de As (mg/L)	Cantidad de complejante (g)	pH	Cantidad de NaCl (g)	Cantidad de surfactante (g)	Cantidad de fase rica en surfactante obtenida (g)	Porcentaje de fase rica en surfactante recuperada
5.0	0.0014	2.00	30.01	3.0123	6.0345	200%
10.0	0.0015	7.00	30.01	3.0196	6.8422	219%
<b>10.0</b>	<b>0.0063</b>	<b>4.00</b>	<b>30.03</b>	<b>3.0724</b>	<b>9.3889</b>	<b>306%</b>
20.0	0.0042	9.00	30.01	3.0059	6.7100	223%
20.0	0.0042	7.00	30.55	3.0046	6.2748	209%

El volumen de muestra en todos los casos fue de 100.0 mL. Se utilizó una centrifugadora a 3500 rpm por 25 min. Se agregó cloruro de sodio para abatir el Punto de Neblina a temperatura ambiente, yoduro de potasio y ácido ascórbico. Variables estudiadas: Concentración de As y pH.

Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio.

Tabla No. 10

Lectura de fases acuosas obtenidas por medio de Espectrofotometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros

Concentración de As (mg/L)	pH	Cantidad de Surfactante (g)	Cantidad de Complejante (g)	[As] en fase acuosa final (mg/L)	Porcentaje de As en fase acuosa	Porcentaje de As en fase surfactante
4.94	2.00	3.00	0.0042	2.62	53%	47%
4.94	7.00	3.00	0.0042	2.62	58%	42%
<b>4.94</b>	<b>9.00</b>	<b>3.00</b>	<b>0.0042</b>	<b>2.07</b>	<b>42%</b>	<b>58%</b>
10.4	2.00	3.00	0.0042	5.89	57%	43%
10.4	7.00	3.00	0.0042	4.46	43%	57%
<b>10.4</b>	<b>9.00</b>	<b>3.00</b>	<b>0.0042</b>	<b>9.57</b>	<b>92%</b>	<b>8%</b>
18.2	2.00	3.00	0.0042	11.30	62%	38%
18.2	7.00	3.00	0.0042	11.63	64%	36%

El volumen de muestra en todos los casos fue de 100.0 mL. Se agregaron 30.0 g de cloruro de sodio en cada ensayo, yoduro de potasio y ácido ascórbico. Se utilizó una centrifugadora a 3500 rpm por 30 min., a temperatura ambiente, para la separación de las fases. La concentración de las muestras fue determinada por medio de Espectrofotometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros

Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio.

## VIII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las pruebas realizadas para determinar la concentración de agente surfactante, temperatura y pH óptimos en la que se realizaría la extracción de arsénico, se basaron en la metodología propuesta dentro del proyecto de investigación DIGI 78-2009 titulado “Preconcentración y Determinación de Arsénico Inorgánico en Cantidades Ultra Traza de Muestras de Agua de Efluentes Naturales por medio de Cloud Point Extraction (Extracción en el Punto de Neblina). Implementación de una Nueva Metodología para la Determinación de Arsénico en Muestras de Agua a Nivel Traza.”

### 1. Determinación de la Temperatura de Punto de Neblina

Para la determinación de la temperatura a la que se alcanzó el punto de neblina, se evaluaron varios factores, los cuales son la cantidad de agente surfactante (Tritón X-100), el disolvente de dicho agente y la fuerza iónica.

Las pruebas realizadas mostraron que el punto de nube se alcanzaba a los 65 °C, comprobándose lo descrito en la teoría<sup>1</sup>, sin embargo, luego de centrifugar no se observó separación de fases, por lo que se realizó una prueba para determinar la temperatura a la que se perdía el punto de nube en la disolución, comprobándose que solamente debía disminuir dos grados Celsius para que se perdiera el punto.

Luego de investigar las propiedades de sistemas micelares se encontró que el aumento de la fuerza iónica disminuye la temperatura de punto de nube, por lo que se hizo un ensayo cuyo objetivo fue precisamente acrecentar la fuerza iónica del sistema mediante la adición de cloruro de sodio, obteniéndose resultados positivos, ya que se alcanzó el punto de neblina a temperatura ambiente y éste no se perdió luego de centrifugar (se logró estabilidad del sistema). Este resultado además de

---

<sup>1</sup>El Tritón X-100 (Etoxilato de Octilfenol o Polioxietilen Octilfenileter), de fórmula molecular  $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ , (el número promedio de unidades de óxido de etileno se estima en 9 ó 10), es un líquido viscoso, con una concentración crítica micelar entre 0.2 - 0.9 mM (20 - 25°C) y un punto de neblina de 65 °C (Sadayuki, 1999).

eliminar la necesidad de calentar la disolución, facilitó la separación de las fases, obteniendo como resultado una mejora en el porcentaje de recuperación de la fase rica en surfactante sin tener efectos negativos en los resultados analíticos de las muestras (Véliz, 2009).

Las pruebas evidenciaron el efecto que produce el aumento de la concentración de agente surfactante en la mezcla extractiva. La concentración micelar crítica (concentración de agente surfactante en el sistema, a la cual se alcanza el punto de nube) se obtiene a partir de una concentración de 0.25% p/v. Sin embargo con dicho valor se obtiene muy poca fase rica en surfactante, lo que dificulta su separación de la fase acuosa. La concentración con la que se obtuvieron los mejores resultados fue de 3.0% p/v, ya que el punto de nube se mantuvo durante y después del proceso de centrifugación y su separación fue sencilla.

Asimismo, se determinó que la concentración del agente complejante, no es una variable que afecte la estabilidad (pérdida del punto de nube) del sistema micelar.

Pudo observarse también que el Tritón X-100 no alcanza su punto de neblina si se disuelve en etanol y n-butanol, ya que estos podrían inducir la formación de sistemas micelares inversos. Por esta razón, en las pruebas consecuentes, el surfactante se añadió directamente a la mezcla extractiva.

## **2. Evaluación del efecto del pH y cantidad de agente complejante en la recuperación de fase rica en surfactante**

Para los tensoactivos no iónicos, el pH es uno de los factores críticos para la regulación de la partición del analito en la fase micelar, es por ello que se realizaron pruebas a distintos valores de pH para identificar el óptimo. Es importante mencionar que esta variable (pH) es el factor más importante para la formación del quelato arsénico-heptamolibdato de amonio.

Se sabe por la literatura, que uno de los agentes complejantes más utilizados para arsénico es el heptamolibdato de amonio hexahidratado,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , que posiblemente forma con la especie de arsénico trivalente un compuesto de coordinación con fórmula  $[\text{As}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}\text{H}_2]^{4-}$  (Sadayuki, 1999).

Contrario al As(V), que es un ácido blando, el As(III) es un ácido duro que logra complejarse preferentemente con nitrógeno y óxidos, por lo que fue necesario la reducción de la especie pentavalente a la trivalente, utilizando para ello yoduro de potasio (un reductor débil), con la finalidad de hacer más factible la formación del complejo.

Como se muestra en la tabla No. 11, el pH es determinante para lograr la estabilidad de la especie trivalente y por consiguiente la estabilidad del complejo formado. Asimismo, debido a que el agente surfactante es no iónico, se requiere que el metal no se encuentre cargado y valores de pH bajos colaboran para obtener la especie deseada; es por estas razones que se trabajó a pH 2.0, 4.0, 7.0 y 9.0.

Tabla No. 11

Especies de arsénico en medio acuoso a diferentes rangos de pH

Rango de pH	Valencia del arsénico	Especie dominante
0.0 – 9.0	As(III)	$\text{H}_3\text{AsO}_3$
10.0 – 12.0	As(III)	$\text{H}_2\text{AsO}_3^-$
13.0	As(III)	$\text{H}_3\text{AsO}_3^{-2}$
14.0	As(III)	$\text{AsO}_3^{-3}$
0.0 – 2.0	As(V)	$\text{H}_3\text{AsO}_4$
3.0 -6.0	As(V)	$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$
7.0 – 11.0	As(V)	$\text{H}_3\text{AsO}_4^{-2}$
12.0 – 14.0	As(V)	$\text{AsO}_4^{-3}$

Fuente: (Litter, 2008)

En la Tabla No. 9 de resultados, se advierte que el porcentaje de recuperación de fase rica en surfactante es similar a pH 2.0, 7.0 y 9.0 con valores mayores al 100%, lo que supone la extracción del complejo formado y posible hidratación del sistema micelar.

Es posible que en condiciones ácidas la cantidad de agente complejante sea un factor que determine el porcentaje de recuperación de la fase rica en surfactante, ya que a pH 4.0 se encontró que a mayor concentración de heptamolibdato de amonio, es mayor el volumen de fase orgánica obtenida (306%).

### **3. Lectura de fases acuosas obtenidas por espectrofotometría de absorción atómica por generación de hidruros**

En la Tabla No. 10 de Resultados se observa que la extracción de arsénico mediante la técnica de punto de neblina utilizando Tritón X-100, heptamolibdato de amonio y cloruro de sodio, es factible, lográndose porcentajes de preconcentración que van desde 8% hasta 58%. Sin embargo es de suma importancia mencionar que a medida que aumenta la concentración del metal en la fase acuosa, la eficacia del método disminuye.

Se puede observar que el mejor porcentaje de extracción se obtiene a pH 9.0 con una concentración inicial de arsénico en fase acuosa de 4.94 mg/L y una concentración final de 2.07 mg/L, que representa más del 50% de extracción. No obstante, al aumentar la concentración del metal, es a este valor de pH que se obtiene el porcentaje más bajo de preconcentración (8%).

Por lo anterior, puede concluirse que en condiciones ácidas y neutra (pH 2.0 y 7.0), los resultados son reproducibles, es decir que el quelato formado se reparte casi equitativamente entre la fase acuosa y la fase rica en surfactante, pudiendo estar limitado el porcentaje de extracción por sobresaturación de dicha fase.

Según los ensayos del proyecto de Investigación DIGI 78-2009 la concentración óptima de Tritón X-100 es de 3.0 gramos por 100 mL de muestra acuosa (3.0% p/v), pudiéndose determinar que existe un estrecho rango en donde se llevan a cabo una extracción de máxima eficacia y una adecuada señal analítica. Fuera de este rango óptimo, se pierde la señal analítica debido al aumento en el volumen final del tenso activo que hace que el factor de preconcentración (relación de volúmenes de fase) disminuya (Véliz, 2009).

Los porcentajes de recuperación de arsénico inorgánico obtenidos muestran que es posible extraer arsénico de muestras de agua por medio de la técnica CPE, pero es importante tomar en cuenta que los análisis espectrofotométricos se realizaron a las fases acuosas y los porcentajes de arsénico en la fase rica en surfactante que se muestran en la Tabla No. 10 de Resultados fueron calculados por diferencia respecto al porcentaje de arsénico obtenido en la fase acuosa.

## IX. CONCLUSIONES

1. Se determinó que la metodología bajo estudio CPE, utilizando Tritón X-100 como agente surfactante y heptamolibdato de amonio como agente complejante, es factible, debido a que se logró preconcentrar y extraer el arsénico inorgánico total presente en muestras acuosas en cantidades traza, lográndose porcentajes de preconcentración que van desde 8% hasta 58%. Sin embargo a medida que aumenta la concentración del metal en la fase acuosa, la eficacia del método disminuye.
2. En condiciones ácidas y neutra (pH 2.0 y 7.0) se obtienen resultados de preconcentración favorables y reproducibles en un rango de recuperación de 36% a 47%.
3. En condiciones alcalinas (pH 9.0) se obtiene el mejor porcentaje de extracción de arsénico (58%), sin embargo, al aumentar la concentración del metal, el grado de preconcentración disminuye significativamente (8%).
4. La concentración óptima (máxima eficacia) de agente surfactante (Tritón X-100) a la que se logra el mayor porcentaje de preconcentración de arsénico es de 3.0% p/v.
5. El punto de neblina de agente surfactante (Tritón X-100), se alcanza a 65 °C, sin embargo después de centrifugar el punto se pierde, no es estable.
6. El aumento de la fuerza iónica en el sistema micelar, mediante la adición de cloruro de sodio, permite que se alcance el punto de neblina a temperatura ambiente, lográndose un sistema estable a lo largo de la centrifugación y análisis espectrofotométrico.
7. La concentración de agente complejante (heptamolibdato de amonio) en el sistema, no determinan la temperatura a la que se alcanza el punto de neblina y su estabilidad a través del tiempo.

8. El surfactante alcanza su punto de neblina si es agregado directamente a la mezcla extractiva.
9. El porcentaje de recuperación de fase rica en surfactante es similar a pH 2.0, 7.0 y 9.0 con valores mayores al 100%, lo que supone la extracción del complejo formado y posible hidratación del sistema micelar.

## X. RECOMENDACIONES

1. Debido a la viscosidad de la fase rica en surfactante, no se pudieron realizar las lecturas por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama, por lo tanto se recomienda reducir el volumen de la fase acuosa y/o agregar isobutilmetilcetona (conocido por reducir la viscosidad de los tensoactivos no iónicos), lo que conlleva a la reducción de la viscosidad.
2. Realizar pruebas de secado (evaporación de agua) de la fase rica en surfactante para obtener resultados más exactos sobre el porcentaje de recuperación.
3. Para comprobar la formación del quelato  $[\text{As}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}\text{H}_2]^{4-}$ , realizar análisis de las fases ricas en surfactante, por Espectroscopía Infrarroja – IR- o Cromatografía de Gases con Detector de Masas – CGM -.

## XI. REFERENCIAS

Ávila, R., & Burguera, J. (2003). *Las Micelas en Química Analítica, Aplicaciones en la Espectroscopía de Absorción Atómica*. *Revista Venezolana de Química*. Recuperado el 2010, de <http://www.saber.ula.ve/bitstream/123456789/15790/1/micelas-quimica.pdf>

Carbonell, A., Burló, F., & Mataix, J. (1995). *Arsénico en el Sistema Suelo-Planta. Significado Ambiental*. Recuperado el Marzo de 2010, de <http://publicaciones.ua.es/filespubli/pdf/LD8479081929819613.pdf>

Córdoba, D. (2006). *Toxicología* (Quinta edición ed.). Bogotá, Colombia: Manual Moderno.

Fernández, Á., Salager, J. L., & Scorzza, C. (2004). *Surfactantes. Plan Piloto en Especialidades Químicas*. (U. d. Tecnología, Ed.) Recuperado el 2010, de <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S303.pdf>

Foá, V. C. (1987). *Indicadores Biológicos para la Valoración de la Exposición Humana a los Compuestos Químicos Industriales. Arsénico*. (G. V. Sanitat., Ed.) Recuperado el Marzo de 2010, de <http://publicaciones.san.gva.es/publicaciones/documentos/V.3702-1994.PDF>

IBEROARSEN“El arsénico en Iberoamérica. Distribución, m. a. (2006). *El arsénico en Iberoamérica. Distribución, metodologías analíticas y tecnologías económicas de remoción*. IBEROARSEN. Comisión Nacional de Energía Atómica., Buenos Aires, Argentina.

Litter, M. (2008). *El arsénico en Iberoamérica Distribución, metodologías analíticas y tecnologías económicas de remoción*. Red temática CYTED. Argentina.

Malavé Acuña, E. (Marzo de 2004). *Diseño de Metodologías para la Determinación de Especies Volátiles*. Recuperado el 2010, de [http://tesis.ula.ve/postgrado/tde\\_busca/archivo.php?codArchivo=138](http://tesis.ula.ve/postgrado/tde_busca/archivo.php?codArchivo=138)

Morand, E., & Giménez, M. D. (2002). *Determinación de Arsénico en Agua por Espectrofotometría de Absorción Atómica con Generación de Hidruro (HG-AAS)*. (F. d. UNNE., Ed.) Recuperado el 2009, de <http://www1.unne.edu.ar/cyt/2002/08-Exactas/E-048.pdf>

Norman, C., & Trombetta, J. (2007). *Notas Técnicas, Tiorco. El uso de surfactantes en proyectos de recuperación terciaria*.

Pérez, A. (2006). *Desarrollo y validación de métodos analíticos de preconcentración y extracción a punto de nube para la determinación de metales pesados en sistemas acuosos de interés medioambiental*. Recuperado el 2009, de <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:3B7mv2UJ1GYJ:www.instec.cu/Rq/cvs/Lineas%2520de%2520Investigacion.DOC+surfactante+CLOUD+POINT+EXTRAC TION&cd=1&hl=es&ct=clnk&gl=gt>.

Ravenscroft, P., Brammer, H., Richards, K., (2009). *Arsenic Pollution: a Global Synthesis*. Wiley-Blackwell, Oxford, UK.

Sadayuki H., Masashi H. (1999). *Formation and conversion of molybdophosphate and -arsenate complexes in aqueous solution*. Inorganica Chimica Acta Volume 284, Issue 2, Pp. 237-245.

Tischler, S. (2009). *El análisis de arsénico*. Recuperado el 2010, de <http://www.agualatinoamerica.com/docs/PDF/V7N2Tischler.pdf>

Véliz, Ricardo. (2009). *Preconcentración y Determinación de Arsénico Inorgánico en Cantidades Ultra Traza de Muestras de Agua de Efluentes Naturales por medio de Cloud Point Extraction (Extracción en el Punto de Neblina)*. Universidad de San Carlos de Guatemala. Dirección General de Investigación., Guatemala.

World Health Organization (WHO). (2004). *Guidelines for Drinking Water Quality*. In: Recommendations, third ed., vol. 1. WHO, Geneva, Switzerland.

## Referencias Consultadas

1. Tritón X-100 Surfactante No Ionico. Disponible en Internet desde:  
<http://www.2spi.com/catalog/supp/triton-x-100.html>
2. SHEMIRANI, K., ABKENAR, S., *et.al.* 2004. "The Application of Cloud Point Extraction for the Preconcentration and Speciation of Chromium by Flame Atomic Absorption Spectrometry." Contribution from: Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tehran, Iran. In. Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy. V. 49. No. 1. Disponible en Internet desde:  
<http://www.cjass.ca/v49n1p31.pdf>
3. TORRALBA MARCO, M. 1996. "Mejoras al Sistema de Generación de Hidruros-Absorción Atómica para la Determinación de Arsénico Total en Materiales Biológicos. Determinación de Arsénico Total en Materiales Biológicos. Determinación Simultánea de sus Especies Tóxicas Mediante Procedimientos de Calibración Multivariante." Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Madrid, España. Disponible en Internet desde:  
Sistema...<http://www.ucm.es/BUCM/tesis/19911996/X/0/X0032401.pdf>
4. Arsenic.International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria. 18. Disponible en Internet desde:  
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc018.htm#SectionNumber:2.1>
5. Tecnologías para la Eliminación de Arsénico. Disponible en Interne desde:  
[http://www.miliarium.com/Monografias/Arsenico/ProblematicaCastilla\\_Leon.asp](http://www.miliarium.com/Monografias/Arsenico/ProblematicaCastilla_Leon.asp)
6. "Pesticidas Arsenicales." Disponible en Internet desde: Pesticidas arsenicales.  
<http://eea.uprm.edu/formularios/pesticidas/Spch14.pdf>
7. "Arsénico normativas y efectos en la salud." Disponible en Internet desde:  
<http://www.cruzroja.org/salud/redcamp/docs/aguasan-e/pdf/spa/doc14586/doc14586.pdf>

## XII. ANEXOS

### Anexo No.1

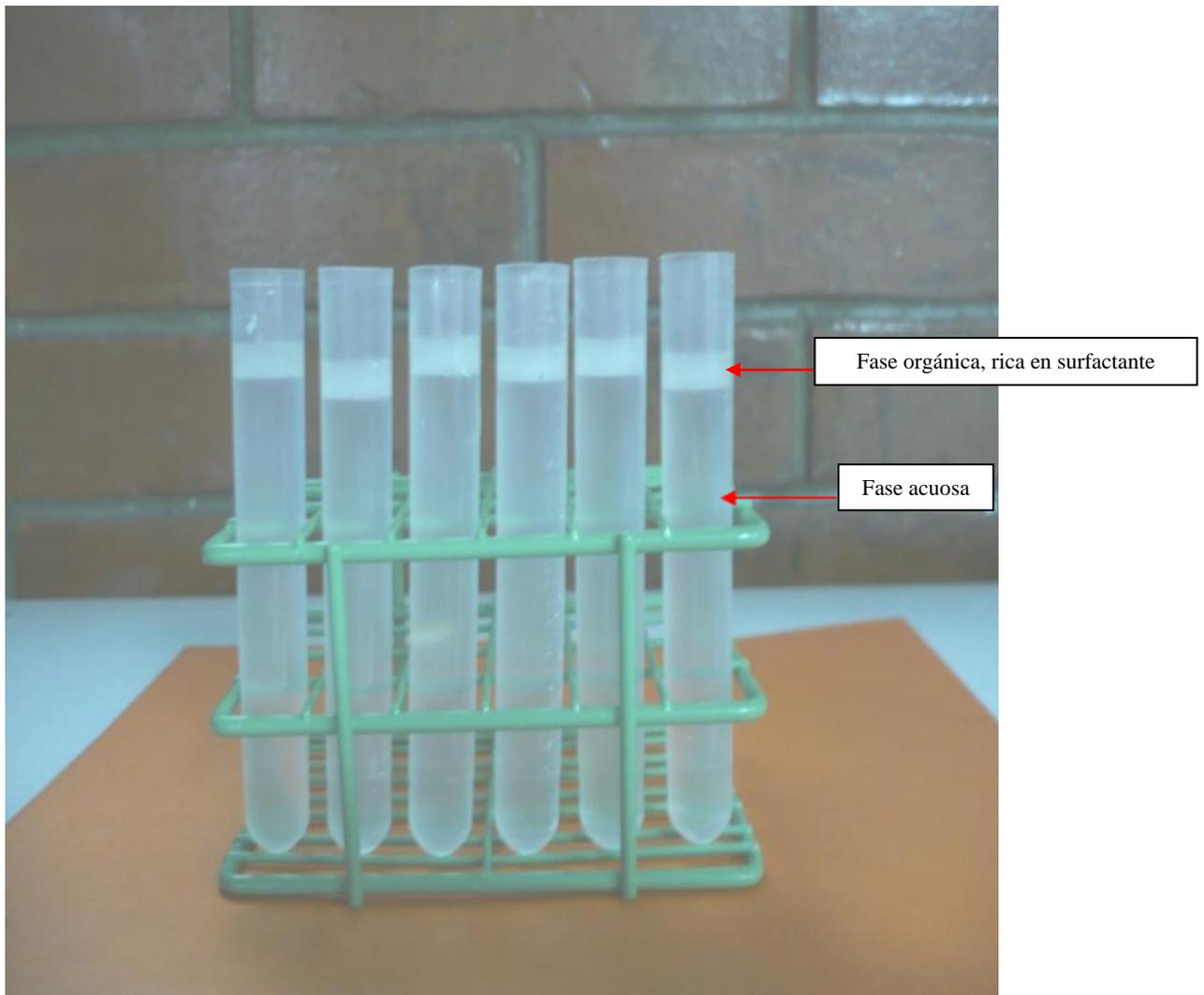


Figura No. 10

Mezcla extractiva después del proceso de centrifugación.

Fuente: Datos experimentales.

## Anexo No. 2



Figura No. 11

Equipo de absorción atómica con generador de hidruros marca Thermo-Electron / S series 2004, utilizado en la lectura espectrofotométrica de las muestras acuosas después del proceso de preconcentración por medio de CPE.

Fuente: Datos experimentales



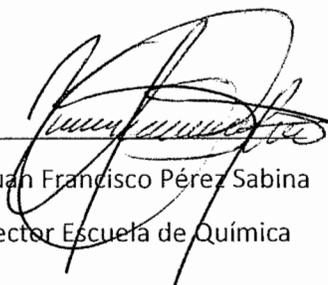
María Gabriela Chaulón Velez

Estudiante de Química



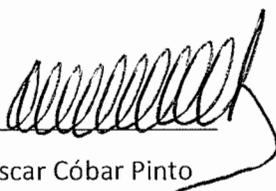
MSc. Félix Ricardo Véliz Fuentes

Asesor y Revisor



Dr. Juan Francisco Pérez Sabina

Director Escuela de Química



Dr. Oscar Cobar Pinto

Decano Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia