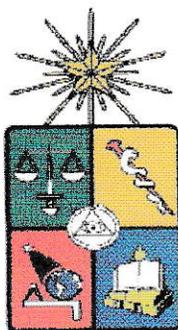


UCH-FC
C. en Ciencias
C 279
C. ↓



**FOTOOXIDACIÓN DEL ARSÉNICO EN SOLUCIONES
ACUOSAS EXPUESTAS A LA RADIACIÓN SOLAR**

Seminario de Título

entregado a la

Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al título de

QUÍMICO AMBIENTAL

RAFAEL EDUARDO CASTRO OLIVARES

Director Seminario de Título: Dr. Raúl G.E. Morales S.

Profesor Patrocinante: Dr. Raúl G.E. Morales S.

Mayo 2004



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS

INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias de la
Universidad de Chile que el Seminario de Título presentado por el alumno

RAFAEL EDUARDO CASTRO OLIVARES

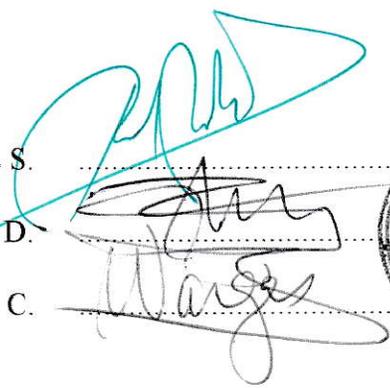
ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación del Seminario de
Título como requisito para optar al título de Químico Ambiental

Comisión

Prof. Patrocinante : Dr. Raúl G.E. Morales S.

Dr. Pablo Richter D.

MCs. Víctor Vargas C.





Para Adriana, Rafael y Marcelo



AGRADECIMIENTOS

Al profesor Raúl Morales por la oportunidad de desarrollar esta Tesis y a los profesores de la comisión Pablo Richter y Víctor Vargas por sus opiniones, comentarios y consejos que permitieron un buen desarrollo de este trabajo.

Al Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA) y todos los que trabajan (o trabajaron) ahí, que de alguna u otra forma me ayudaron a que esta Tesis llegara a buen puerto. Quiero agradecer en especial a Ana Maria Molina (Anita), María Rosa González y Verónica Muñoz (Vero) por su apoyo en los momentos difíciles y sus enseñanzas que me ayudaron a crecer como persona y científico.

A mis amigos y compañeros de Universidad que me acompañaron durante mi vida como estudiante de Química Ambiental.

A Nathalie por su cariño y amor durante estos años.

A quienes demostraron interés en lo que hacía y me dieron fuerzas para sacar adelante este trabajo.

INDICE DE CONTENIDOS



INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes Generales	1
1.2 Química Acuática del Arsénico	2
1.3 Cinética y Metabolismo del Arsénico Inorgánico	5
1.3.1 Absorción Respiratoria	5
1.3.2 Absorción Gastrointestinal	6
1.3.3 Absorción Dérmica	6
1.3.4 Transferencia Placentaria	7
1.3.5 Distribución en la Sangre	7
1.3.6 Distribución en los Tejidos	7
1.3.7 Transformación Metabólica	8
1.3.8 Eliminación y Excreción	9
1.3.9 Retención y Reducción	9
1.4 Efectos del Arsénico sobre la Salud Humana	9
1.4.1 Exposición Aguda	10
1.4.2 Exposición Crónica	11
1.4.2.1 Enfermedades Vasculares	11
1.4.2.2 Enfermedades Vasculares Periféricas	11
1.4.2.3 Enfermedades Cardiovasculares y Cerebrovasculares	12
1.4.2.4 Hipertensión	12
1.4.2.5 Cáncer	13
1.4.2.6 Cánceres al Pulmón, Vejiga, y Riñón	13
1.4.2.7 Cáncer y lesiones precancerosas a la Piel	14

1.4.2.8 Cáncer en otros sitios	14
1.4.2.9 Efectos Neurológicos	15
1.4.2.10 Efectos Reproductivos	15
1.5 Fuentes de Arsénico	15
1.5.1 Minerales Arsenicales	15
1.5.2 Minerales formadores de Rocas	16
1.5.3 Corteza Terrestre	17
1.5.4 Rocas Ígneas	17
1.5.5 Rocas Sedimentarias	17
1.5.6 Rocas Metamórficas	18
1.5.7 Suelos	18
1.5.8 Atmósfera	18
1.5.9 Precipitación Atmosférica	19
1.5.10 Ríos	19
1.5.11 Lagos	20
1.5.12 Mares y Estuarios	21
1.5.13 Aguas Subterráneas	21
1.5.14. Drenaje Minero	22
1.6 Interacciones Mineral-Agua	22
1.6.1 Adsorción del Arsénico	23
1.6.2 Ciclo del Hierro	26
1.6.3 Sistemas Foto-Fenton	27
1.7 Remoción de Arsénico en Solución	29
1.8 Objetivo General	30
1.9 Objetivos Específicos	30

MATERIALES Y MÉTODOS	31
2.1 Especiación de Arsénico	31
2.2 Generación de Hidruros (Arsinas)	31
2.3 Sistemas de Detección	35
2.4 Reactivos y Solventes	36
2.5 Equipamiento	37
2.5.1 Generación de Hidruros-Espectroscopia de Absorción Atómica	37
2.5.2 pH-metro	39
2.5.3 Radiómetro	39
2.6 Sección Experimental	40
2.6.1 Proceso de Irradiación	40
2.6.2 Optimización de las concentraciones de Especies Orgánicas	40
2.6.3 Características de la Radiación Solar UV-A en el lugar de exposición	41
2.6.4 Análisis de las Muestras	43
2.6.4.1 Determinación de As(III)	43
2.6.4.2 Determinación de Arsénico Total Inorgánico	44
2.6.4.3 Determinación de As(V)	45
2.6.4.4 Determinación de las Tasas de Formación de As(V)	45
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
3.1 Oxidación de As(III) en ausencia de Radiación Solar	46

3.2 Fotooxidación de As(III)	48
3.2.1 As(III)	48
3.2.2 Fe(II)	50
3.2.3 pH	53
3.3 Fotooxidación de As(III) en presencia de Especies Orgánicas	55
3.3.1 Acetato de Sodio	55
3.3.2 Oxalato de Sodio	60
3.3.3 Citrato de Sodio	63
3.3.4 Ácido Acético	67
3.3.5 Ácido Cítrico	71
3.4 Rendimientos Fotooxidativos del As(III) en Solución	74
3.4.1 As(III)	74
3.4.2 Fe(II)	75
3.4.3 pH	76
3.4.4 Especies Orgánicas	77
3.5 Radiación Solar UV-A	81
3.6 Proceso de Remoción del Arsénico en Solución	83
CONCLUSIONES	89
BIBLIOGRAFÍA	91





INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Constantes de disociación y parámetros físicos de algunas especies de arsénico	32
Tabla 2.2 Condiciones de operación del espectrómetro de absorción atómica	38
Tabla 2.3 Condiciones de operación del generador de hidruros	39
Tabla 3.1 Formación de As(V) y máximos porcentajes de fotooxidación del As(III) en solución	80
Tabla 3.2 Intensidad y energía total de la radiación solar UV-A incidente en las distintas experiencias realizadas	81
Tabla 3.3 Porcentaje de remoción de arsénico en solución en ausencia de radiación solar	86
Tabla 3.4 Porcentajes de remoción de arsénico en solución en ausencia y en presencia de 25 mM de las especies orgánicas estudiadas expuestas a la radiación solar	86
Tabla 3.5 Porcentajes de remoción de arsénico en solución en ausencia y en presencia de 50 mM de las especies orgánicas estudiadas expuestas a la radiación solar	87
Tabla 3.6 Porcentajes de remoción de arsénico en solución en ausencia y en presencia de 100 mM de las especies orgánicas estudiadas expuestas a la radiación solar	88

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1 Diagrama Eh-pH de especies de arsénico acuosas en el sistema As-O ₂ -H ₂ O a 25 °C y a una presión total de 1 bar	4
Figura 1.2 Ilustración esquemática de la estructura superficial del As(V) sobre la Goetita basado sobre el ambiente de coordinación local determinado con EXAFS	25
Figura 1.3 Mecanismo propuesto para la adsorción/desorción del As(V) sobre la Goetita	25
Figura 1.4 Ciclo del hierro inducido por luz y reacciones de superficie y solución en los Sistemas Foto-Fenton	27
Figura 2.1 Dependencia del pH con respecto a las arsinas generadas provenientes de la reacción de algunos oxoaniones de arsénico con NaBH ₄	33
Fig. 2.2 Ilustración esquemática del sistema generación de hidruros espectrómetro de absorción atómica utilizado en la determinación de las especies de arsénico	38
Figura 2.3 Comportamiento de la radiación solar UV-A incidente sobre el lugar de exposición (La Reina-Santiago) para tres fechas representativas del verano	42
Figura 2.4 Comportamiento de la radiación solar UV-A total incidente sobre el lugar de exposición (La Reina-Santiago) para tres fechas representativas del verano	42

Figura 2.5 Curva de calibración representativa utilizada en la determinación de As(III)	43
Figura 2.6 Curva de calibración representativa utilizada en la determinación de As(T) inorgánico	44
Fig. 3.1 Formación de As(V) sin Fe(II) y con 5mg/L de Fe(II) en ausencia de radiación solar	46
Fig. 3.2 Disminución de As(III) sin Fe(II) y con 5mg/L de Fe(II) en ausencia de radiación solar	47
Fig. 3.3 Formación de As(V) a diferentes concentraciones iniciales de As(III) en ausencia de Fe(II). En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 23,044 J/cm ²	48
Fig. 3.4 Disminución del As(III) a diferentes concentraciones iniciales de As(III)	50
Fig. 3.5 Formación de As(V) a diferentes concentraciones iniciales de Fe(II). En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 22,931 J/cm ²	51
Fig. 3.6 Disminución del As(III) a diferentes concentraciones iniciales de Fe(II)	51
Fig. 3.7 Formación de As(V) a diferentes valores de pH. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 23,002 J/cm ²	53

Fig. 3.8 Disminución de As(III) a diferentes valores de pH	55
Fig. 3.9 Comportamiento del As(III) frente a diferentes concentraciones iniciales de acetato de sodio. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 22,155 J/cm ²	56
Fig. 3.10 Formación de As(V) a diferentes concentraciones iniciales de acetato de sodio. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 22,863 J/cm ²	57
Fig. 3.11 Disminución de As(III) a diferentes concentraciones iniciales de acetato de sodio	59
Fig. 3.12 Comportamiento del As(III) frente a diferentes concentraciones iniciales de oxalato de sodio. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 21,222 J/cm ²	60
Fig. 3.13 Formación de As(V) a diferentes concentraciones iniciales de oxalato de sodio. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 22,013 J/cm ²	61
Fig. 3.14 Disminución de As(III) a diferentes concentraciones iniciales de oxalato de sodio	63
Fig. 3.15 Comportamiento del As(III) frente a diferentes concentraciones iniciales de citrato de sodio. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 20,806 J/cm ²	64

Fig. 3.16 Formación de As(V) a diferentes concentraciones iniciales de citrato de sodio. En los 180 minutos, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 19,610 J/cm ²	65
Fig. 3.17 Disminución de As(III) a diferentes concentraciones iniciales de citrato de sodio	66
Fig. 3.18 Comportamiento del As(III) frente a diferentes concentraciones iniciales de ácido acético. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 20,591 J/cm ²	67
Fig. 3.19 Formación de As(V) a diferentes concentraciones iniciales de ácido acético. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 20,462 J/cm ²	69
Fig. 3.20 Disminución de As(III) a diferentes concentraciones iniciales de ácido acético	70
Fig. 3.21 Comportamiento del As(III) frente a diferentes concentraciones iniciales de ácido cítrico. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 19,578 J/cm ²	71
Fig. 3.22 Formación de As(V) a diferentes concentraciones iniciales de ácido cítrico. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 18,236 J/cm ²	72
Fig. 3.23 Disminución de As(III) a diferentes concentraciones de ácido cítrico	73
Fig. 3.24 Porcentajes de fotooxidación del As(III) a diferentes concentraciones iniciales de Fe(II)	75

Fig. 3.25 Porcentajes de fotooxidación del As(III) a diferentes valores de pH	76
Fig. 3.26 Porcentajes de fotooxidación del As(III) en presencia de acetato, oxalato y citrato de sodio	77
Fig. 3.27 Porcentajes de fotooxidación del As(III) en presencia de ácido acético y cítrico	79
Fig. 3.28 Intensidades de la radiación solar UV-A durante el desarrollo de los experimentos de fotooxidación de As(III)	82
Fig. 3.29 Formación de As(V) en ausencia de especies orgánicas (S) y en presencia de 25 mM de acetato de sodio (A), oxalato de sodio (O), citrato de sodio (C), ácido acético (AA) y ácido cítrico (AC). En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 17,807 J/cm ²	84
Fig. 3.30 Formación de As(V) en ausencia de especies orgánicas (S) y en presencia de 50 mM de acetato de sodio (A), oxalato de sodio (O), citrato de sodio (C), ácido acético (AA) y ácido cítrico (AC). En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 17,303 J/cm ²	85
Fig. 3.31 Formación de As(V) en ausencia de especies orgánicas (S) y en presencia de 100 mM de acetato de sodio (A), oxalato de sodio (O), citrato de sodio (C), ácido acético (AA) y ácido cítrico (AC). En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 17,040 J/cm ²	85

RESUMEN

El arsénico (As) es un metaloide altamente tóxico que se encuentra ampliamente distribuido en las aguas naturales de la zona Norte de Chile. De sus variadas especies inorgánicas y orgánicas, las primeras son mucho más tóxicas, teniendo especial relevancia la especie arsenito trivalente [As(III)] por sobre arseniato pentavalente [As(V)]. El presente trabajo tiene por objetivo estudiar la eficiencia y condiciones químicas de fotooxidación que experimenta el As(III) bajo iluminación solar. A través de estos estudios se proponen mecanismos de purificación de agua de consumo que contienen As(III), mediante el empleo de reactivos orgánicos que actúan como catalizadores de este proceso oxidativo, en un medio que contiene iones de Fe(II,III). Los catalizadores empleados en este estudio son compuestos orgánicos del tipo oxalato, los que a su vez, determinan las condiciones de pH y sus efectos sobre la eficiencia de los procesos fotooxidativos del As(III), así como la remoción del As(V). Los resultados muestran que los mayores grados de eficiencia de estos procesos se alcanzaron a pH alcalinos y en presencia de concentraciones 100 mM de catalizadores orgánicos como acetato, oxalato y citrato de sodio; en cambio, las menores eficiencias se alcanzaron a pH ácidos para los ácidos orgánicos conjugados como ácido acético y cítrico. Bajo condiciones de iluminación solar experimentadas, permitieron porcentajes de remoción de hasta un 51% del arsénico presente en solución.

ABSTRACT

The arsenic (As) is a highly toxic non-metal broadly distributed in natural waters of Chilean North. It is a well known fact that the inorganic species are much more toxic than the organic species where As(III), a trivalent arsenite is more complicated than As(V) a pentavalent arsenate. The present work is devoted to the study of the efficiency of the photooxidation processes of As(III) under solar illumination. Through these studies the mechanisms of water purification settled down in watery solutions of As(III) by means of the use of organic reagents that act like catalysts of this oxidative process. Furthermore, these solutions contain Fe(II,III), in view to produce a precipitation of oxides of Fe(III) with As(V) as product of the As(III) photooxidation. The organic catalyst compounds were of the oxalate type, under particular conditions of pH. The efficiency of the photooxidation processes of the As(III) as well as the removal of the As(V) present different degrees of efficiency according to the alkaline processes and the presence of catalyst concentrations near to 100 mM (acetate, oxalate and sodium citrate); however, the smaller efficiencies were reached with the concurrence of studied organic acid catalysts (acetic acid and citric acid). The best conditions of chemical solutions under solar illumination, allowed a high percentage of removal (51%) of the arsenic in solution.

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes Generales

El arsénico (As) es un elemento químico ampliamente distribuido en el ambiente: atmósfera, suelos, rocas, aguas naturales y organismos. El arsénico se moviliza a través de una combinación de procesos naturales, tales como: reacciones de erosión, actividad biológica y emisiones volcánicas, como también por medio de las actividades antropogénicas: uso de pesticidas arsenicales, herbicidas, minería, procesamiento de minerales y quema de combustibles fósiles. Este elemento pertenece al grupo VA de la Tabla Periódica y por la posición que ocupa en el grupo tiene más características de no-metal que de metal (metaloide); de aquí que forme más fácilmente aniones que cationes. Se encuentra en el ambiente en compuestos inorgánicos y orgánicos y con diversos estados de oxidación, donde los más comunes son: V, III, 0 y (-III). Los estados de oxidación 0 y (-III) se presentan solamente en condiciones fuertemente reductoras, mientras el V y III se presentan en condiciones oxidantes y medianamente reductoras respectivamente; no obstante, el estado III puede estar presente en forma metaestable en ambientes óxicos, como resultado de una lenta cinética de oxidación y por reacciones mediadas biológicamente.

1.2 Química Acuática del Arsénico.

El arsénico es tal vez el único elemento entre los metales pesados y elementos formadores de oxoaniones (As, Se, Sb, Mo, V, Cr, U, Re), que es sensible a la movilización a valores de pH comúnmente encontrados en las aguas subterráneas (pH 6,5-8,5) y bajo condiciones tanto oxidantes como reductoras. A pesar de encontrarse en el ambiente en diversos estados de oxidación, en las aguas naturales generalmente se encuentra en formas inorgánicas como oxoaniones de arsenito trivalente AsO_3^{-3} [As(III)] o arseniato pentavalente AsO_4^{-3} [As(V)] (Smedley & Kinniburgh, 2001; Dixit & Hering, 2003). Las formas orgánicas pueden ser producidas por la actividad biológica mayormente en aguas superficiales, pero raramente son de importancia cuantitativa debido a que la metilación biológica no es un proceso termodinámicamente favorable, sin embargo pueden llegar a ser dominantes en aguas epilimnéticas por sobre el hipolimnion subóxico y en donde las aguas están impactadas significativamente por la contaminación industrial (Wilkie & Hering, 1998). Dentro de estas, las especies solubles más importantes son el Ácido Monometilarsónico $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ [MMA] y el Ácido Dimetilarsínico $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ [DMA] (Manning & Martens, 1997; Le y col., 2000).

La mayoría de los metales trazas tóxicos presentes en solución como cationes (Pb^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2}) generalmente son más insolubles con el incremento del pH. A valores cercanos al neutro, la solubilidad de la mayor parte de estos cationes está limitada por la precipitación o coprecipitación con óxidos, hidróxidos, carbonatos o por su fuerte adsorción sobre óxidos de metales acuosos, arcillas o materia orgánica.

En contraste, los oxoaniones tienden a ser adsorbidos menos fuertemente con el incremento del pH. Bajo algunas condiciones pueden persistir en solución en concentraciones relativamente altas (decenas de $\mu\text{g/L}$) aún a valores de pH cercanos al neutro. Por esto, elementos formadores de oxoaniones como el cromo, arsénico y selenio son algunos de los contaminantes trazas más comunes de las aguas subterráneas. En comparación a los otros elementos formadores de oxoaniones, el arsénico se encuentra entre los más problemáticos debido a su relativa movilidad sobre un amplio rango de condiciones redox. El selenato y el cromato son móviles bajo condiciones oxidantes, pero son inmovilizados bajo condiciones reductoras, así como el molibdato, vanadato, uranilo y renato también parecen ser menos móviles bajo esas condiciones. En ambientes reducidos ricos en azufre, muchos de estos metales trazas también forman sulfuros insolubles. Por contraste, el arsénico puede ser el único relativamente móvil bajo esas circunstancias y puede ser encontrado en concentraciones en el rango de los mg/L cuando todos los otros metales que forman oxoaniones están presentes en el rango de los $\mu\text{g/L}$ (Smedley & Kinniburgh, 2001).

El potencial redox (Eh) y el pH son los factores más importantes que controlan la especiación del arsénico en los sistemas naturales. Bajo condiciones oxidantes, el H_2AsO_4^- es dominante a pH bajos (menores a 6,9), mientras que a pH altos el HAsO_4^{2-} llega a ser dominante (el H_3AsO_4 y el AsO_4^{3-} pueden estar presentes en condiciones extremadamente ácidas y alcalinas respectivamente).

Bajo condiciones reductoras y a pH menores de 9,2 las especies de arsenito descargadas, H_3AsO_3 , son predominantes (Figura 1.1).

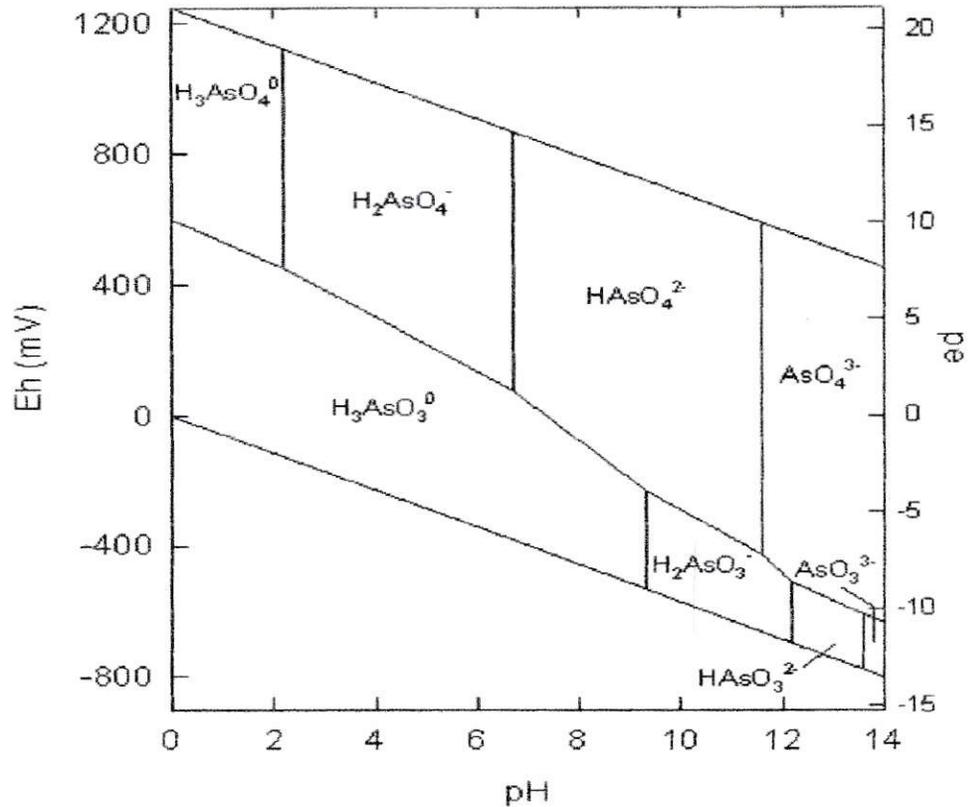


Fig. 1.1 Diagrama Eh-pH de especies de arsénico acuosas en el sistema $\text{As-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25 °C y a una presión total de 1 bar.

En ambientes reductivos las condiciones ácidas favorecen la precipitación de Orpimenta (As_2S_3), Realgar (AsS) y otros minerales sulfurados que contienen arsénico coprecipitado. Las especies de tioarsenito podrían ser más importantes a pH neutros y alcalinos. Luego, aguas con alto contenido de arsénico no son esperables donde hay una alta concentración de sulfuro libre.

1.3 Cinética y Metabolismo del Arsénico Inorgánico

Los seres humanos están expuestos a muchas especies diferentes de arsénico en alimentos, agua y otras matrices ambientales. Cada una tiene propiedades fisicoquímicas y biodisponibilidades distintas y por esto, el estudio de la cinética y metabolismo de estas especies es una materia compleja. Dentro de la toxicidad del arsénico, las especies inorgánicas son consideradas más tóxicas que las orgánicas y por esto, nos centraremos principalmente en la cinética y metabolismo del arsénico inorgánico. El destino del arsénico inorgánico en el cuerpo humano depende, en gran parte, de su estado de valencia. El arseniato [As(V)] actúa como un análogo del fosfato [P(V)] y puede desacoplar la fosforilización, a nivel del sustrato, en la vía glicolítica. Por otro lado, el As(III) posee una alta afinidad por los grupos sulfhidrilos de los aminoácidos como la Cisteína, pudiendo inactivar un amplio rango de enzimas que intervienen en el metabolismo. Por esto, se considera el As(III) más tóxico que el As(V) (Abernathy & Morgan, 2001).

1.3.1 Absorción Respiratoria. La exposición al arsénico, vía inhalación, puede ocurrir principalmente como una consecuencia de la actividad industrial, la producción de energía y el consumo de cigarrillos. La extensión de la deposición dependerá, en gran parte, del tamaño de la partícula; mientras que la absorción de lo depositado es altamente dependiente de la solubilidad de la especie de arsénico.

Los datos disponibles son insuficientes para estimar cuantitativamente la deposición regional de arsénico en el tracto respiratorio humano; sin embargo, estudios ocupacionales han demostrado un incremento significativo en su excreción y de sus metabolitos metilados en los trabajadores expuestos, comparados a los no expuestos. Mientras esto confirma que el arsénico es absorbido desde el tracto respiratorio, la información es insuficiente para estimar cuantitativamente su absorción después de la inhalación, debido a la influencia de factores distractores como la posible contribución de exposiciones orales.

1.3.2 Absorción Gastrointestinal. El arsénico puede ser absorbido desde el tracto gastrointestinal después de la ingesta de alimentos, aguas, bebidas, medicinas contaminadas o como resultado de la inhalación y posterior limpieza de las mucosas. La biodisponibilidad del arsénico ingestado podrá variar, dependiendo de la matriz sobre la cual es ingerido, la solubilidad del mismo y la presencia de otros constituyentes del alimento y nutrientes en el tracto gastrointestinal. En común con los animales experimentales, los estudios controlados en seres humanos indican que tanto el As(III) como el As(V) son fácilmente absorbidos desde el tracto gastrointestinal, mostrando que entre un 45 y 75% de las especies de As(III) son excretadas en la orina dentro de pocos días, indicando que su absorción gastrointestinal es relativamente rápida y extensa.

1.3.3 Absorción Dérmica. Pocas investigaciones han sido desarrolladas en este sentido. Los datos disponibles indican que las tasas de absorción son generalmente bajas (<10%), pero para ciertas especies estas tasas son más altas.

Estudios han mostrado que la absorción dérmica del ácido arsenioso (H_3AsO_4) en monos esta entre el 2 y 6%, mientras que la piel de un cadáver humano absorbe aproximadamente entre un 1 y 2% de la dosis administrada en un periodo de 24 horas.

1.3.4 Transferencia Placentaria. Tanto el As(III) como el As(V) se ha encontrado que cruzan la placenta en animales de laboratorio. En casos reportados de envenenamiento en mujeres embarazadas, se encontraba que el feto muerto tenia niveles tóxicos de arsénico en sus órganos y tejidos, demostrando que el arsenito (tríóxido de arsénico) cruza fácilmente a través de la placenta de los seres humanos.

1.3.5 Distribución en la Sangre. El arsénico es rápidamente “limpiado” desde la sangre en la mayoría de los animales de laboratorios y seres humanos, y por esta razón el arsénico sanguíneo ha demostrado ser un útil bioindicador, como la orina, de exposiciones recientes y relativamente altas. Estudios antiguos han indicado que la cinética de limpieza en el plasma y en los eritrocitos es similar, aunque los niveles en estos últimos tienden a ser aproximadamente 3 veces más altos a pocas horas después de la exposición.

1.3.6 Distribución en los Tejidos. Como en animales experimentales, los análisis de tejidos en seres humanos post-mortem revelaron que el arsénico esta ampliamente distribuido en el cuerpo después de una exposición, tanto de largo plazo o de bajo nivel como por envenenamiento.

Varios estudios han sido desarrollados con el objetivo de determinar si hay diferencias en la acumulación de arsénico en los tejidos para diferentes estados de alguna enfermedad. Se ha informado que las concentraciones, tanto en el hígado como en el cerebro, de pacientes que han muerto de hepatitis fulminante son más altas comparadas a pacientes que murieron de afecciones no hepáticas.

1.3.7 Transformación Metabólica. El metabolismo del arsénico inorgánico está caracterizado por dos tipos principales de reacción: (1) reacciones de óxido/reducción, en las cuales se interconvierten el As(III) y el As(V) y (2) en reacciones de metilación, en las cuales las especies de As(III) son secuencialmente metiladas para formar productos mono-, di- y trimetilados, usando el S-adenosil metionina (SAM) como grupo metilador. La característica que identifica el metabolismo de las especies de arsénico inorgánico es que existen diferencias en el grado de metilación, dependiendo de la especie presente. En común con lo observado en la mayoría de los animales de laboratorio, los estudios de ingestión controlada indican que tanto el As(V) como el As(III) están ampliamente metilados en los seres humanos, siendo el DMA el principal metabolito excretado en la orina. Una diferencia importante entre seres humanos y animales de laboratorio es que el MMA está excretado en la orina humana en un grado mayor. La base biológica para esta diferencia no se conoce. En estudios realizados en Chile y Taiwán, los datos reportados han sugerido diferencias de género en el metabolismo del arsénico. En ambos países se informó que los hombres tienen una razón MMA:DMA significativamente más alta en la orina, indicando que más DMA estaba siendo excretado mayoritariamente por las mujeres.

1.3.8 Eliminación y Excreción. El arsénico y sus metabolitos son eliminados principalmente por el riñón. Los estudios realizados en hombres adultos que ingirieron una cantidad conocida de As(III) y/o As(V), indican que entre un 45 y 75% de la dosis ingerida era excretada en la orina, dentro de pocos días a una semana. Aunque pocos trabajos han incluido mediciones tanto en heces como en orina, se ha informado, en general, que el 6,1% de una dosis oral de ácido arsénico (H_3AsO_4) era excretado en las heces en un periodo de 7 días, comparado con el 62,3% en la orina. Aunque el arsénico también es excretado por otras rutas, además de la vía urinaria y las heces (por ejemplo: transpiración), esas rutas de excreción son menores. Por otra parte, desde que el arsénico puede acumularse en los tejidos que contienen queratina, la piel, pelos y uñas también pueden considerarse potencialmente como rutas de excreción.

1.3.9 Retención y Reducción. Estudios en pacientes que han recibido una dosis oral de ácido arsénico marcado muestran que el 65,9% de la dosis era eliminada con una vida media de 2,09 días, el 30,4% en 9,5 días y el 3,7% en 38,4 días. Otras investigaciones dirigidos en niños que viven cerca de sitios contaminados con arsénico (400-700 ppm) muestran un aumento significativo en la excreción de arsénico urinario total, comparados con aquellos niños de comunidades no contaminadas (40 ppm).

1.4 Efectos del Arsénico sobre la Salud Humana

El arsénico esta ampliamente asociado con efectos tóxicos, produciendo fuertes impactos sobre la salud humana después de una exposición oral o por inhalación.

El rango va desde una letalidad aguda a efectos crónicos como son enfermedades del sistema vascular, cáncer, etc. Particularmente, hay diversos sistemas orgánicos que son afectados como son la piel y los sistemas respiratorio, cardiovascular, inmunológico, genitourinario, reproductivo, gastrointestinal y nervioso.

1.4.1 Exposición Aguda. La ingestión de grandes dosis de arsénico, usualmente produce síntomas dentro de 30-60 minutos, pero puede retrasarse cuando es ingerido con alimentos. El envenenamiento agudo comúnmente comienza con un gusto metálico o como ajo, labios ardientes y disfagia. Un vómito violento puede sobrevenir y eventualmente conducir a una hematemesis como resultado de una herida intestinal. Esta herida causa sangramiento, diarrea y pérdida proteica. Por otro lado, estos síntomas gastrointestinales a menudo resultan en una deshidratación y en un desbalance electrolítico, lo cual podría conducir a un desarrollo de hipotensión e hipoxia. Después de los problemas gastrointestinales iniciales, pueden ocurrir fallas multiorgánicas y finalmente la muerte. Los sobrevivientes de un envenenamiento agudo han desarrollado hepatomegalia, melanosis, supresión de médula, hemólisis y polineuropatías, como resultado del daño del sistema nervioso periférico. Envenenamientos fatales por arsénico han sido reportados después de una exposición oral a dosis estimadas entre 2-8 g., sin la existencia de un tratamiento posterior. En algunos casos, los sobrevivientes quedan con problemas a la salud por un largo periodo o de forma permanente, donde el daño más importante es en el sistema nervioso, aunque solamente involucra a sujetos expuestos a dosis relativamente altas.

1.4.2 Exposición Crónica. La exposición crónica a bajos niveles de arsénico ha estado largamente unida a efectos adversos sobre la salud en las poblaciones humanas. Los primeros informes datan de la segunda mitad del siglo XIX, cuando la aparición de efectos en la piel, incluidos cambios en la pigmentación, hiperkeratosis y cáncer, estaba unido al consumo de arsénico en medicinas y agua de beber. A comienzos del siglo XX, numerosos informes eran publicados en relación con desordenes en la piel en zonas de Argentina, Chile, México y Taiwán, los cuales eran atribuidos a la exposición de arsénico, a través del agua de beber. De los primeros casos informados de envenenamiento crónico, la Enfermedad del Pie Negro puede ser la más notoria y ha sido reconocida en algunos lugares de Taiwán desde los años 20.

1.4.2.1 Enfermedades Vasculares. La exposición al arsénico ha estado unida a varias enfermedades vasculares, afectando tanto a los vasos sanguíneos grandes como pequeños. Muchos de los primeros trabajos estaban enfocados sobre los efectos en los vasos pequeños (Enfermedad del Pie Negro), mientras que investigaciones posteriores han estado principalmente dirigidos a efectos en los grandes vasos (enfermedades cardiovasculares y cerebro vasculares).

1.4.2.2 Enfermedades Vasculares Periféricas. La principal enfermedad arterial periférica es la Enfermedad del Pie Negro. Esta condición se caracteriza por la aparición de frialdad y entumecimiento en los pies seguido de ulceración, descoloramiento negro y gangrena de las partes afectadas.

Estudios han demostrado claramente que la exposición a través del agua de beber esta asociado con esta enfermedad, con una importante relación exposición-respuesta a factores como duración y nivel de exposición.

1.4.2.3 Enfermedades Cardiovasculares y Cerebrovasculares. Estudios en Taiwán, que involucran a pacientes con Enfermedad del Pie Negro, muestran importantes asociaciones entre arsénico y tasas de muerte provenientes de enfermedades cardiovasculares. Estudios en otras partes del mundo, expuestos a niveles menores, han sido menos concluyentes; sin embargo los resultados indican en general un aumento en las tasas de mortalidad para enfermedades de las arterias y anomalías del sistema circulatorio (arteriosclerosis, aneurismas), en cambio existe una limitada evidencia que asocie exposición y enfermedades cerebrovasculares. Los estudios en personas expuestas ocupacionalmente también muestran una asociación bastante importante entre exposición y enfermedades vasculares, pero una débil asociación con las enfermedades cerebrovasculares. La mayoría de estos estudios conciernen a trabajadores mineros y de fundiciones de metales, donde la inhalación de aire contaminado con arsénico es la principal ruta de exposición.

1.4.2.4 Hipertensión. Los estudios realizados muestran aumentos en la presión sanguínea con la exposición al arsénico. Los residentes de áreas expuestas muestran incrementos de hasta 1,5 veces en la prevalencia de hipertensión, comparados a residentes de áreas no expuestas.

1.4.2.5 Cáncer. Las primeras indicaciones de exposición al arsénico y cáncer se relacionaban a datos de finales de 1930 y principios de 1940. Sin embargo, sólo a inicios de la década del 60 comenzaron investigaciones más profundas entre trabajadores de fundiciones de cobre expuestos al arsénico en el aire. Estos estudios se referían principalmente al desarrollo de cánceres respiratorios, particularmente al pulmón. Durante los últimos años, los esfuerzos se centraron en establecer la probable relación entre exposición y los diversos tipos de cáncer. Muchos de estos trabajos estaban focalizados en poblaciones endémicas con la Enfermedad del Pie Negro, principalmente Taiwán, pero hay informes de riesgos de cáncer elevado en múltiples sitios (principalmente pulmón, piel, vejiga, riñón e hígado) desde otras partes del mundo, incluidos Japón, Chile y Argentina.

1.4.2.6 Cánceres al Pulmón, Vejiga, y Riñón. Los principales estudios que relacionan estos tipos de cáncer y exposición al arsénico, a través del agua de beber, han sido mayormente desarrollados en Taiwán. Estos estudios han mostrado altos riesgos de mortandad entre poblaciones expuestas. Sin embargo, donde se han investigado las relaciones exposición-respuesta, el riesgo de cáncer en esos órganos aumenta con la mayor exposición. En áreas endémicas con la Enfermedad del Pie Negro generalmente hay una mayor mortandad por esta causa. Los estudios ocupacionales han demostrado consistentemente un aumento en el riesgo de cáncer al pulmón entre trabajadores de fundiciones de metales y manufactureras de pesticidas. Los estudios más importantes de este tipo se basaron en datos desde tres fundiciones de cobre: Tacoma (USA), Anaconda (USA) y Ronnskar (Suecia).

En todas estas zonas se demostró un importante aumento estadístico en el riesgo de cáncer al pulmón en función de la exposición. El tabaco también se consideró, encontrándose generalmente que no era causa del aumento en el cáncer al pulmón, pero sí interactuaba con el arsénico en el incremento del riesgo de contraer cáncer. Por otro lado, se reportaron incrementos en la mortalidad por cáncer al pulmón en poblaciones residentes en áreas cercanas a estas industrias. En contraste, los riesgos de cánceres al riñón o vejiga no son considerablemente elevados entre personas expuestas ocupacionalmente, pues los estudios en este sentido no han sido concluyentes.

1.4.2.7 Cáncer y lesiones precancerosas a la Piel. Los primeros informes de casos severos sugirieron que el arsénico proveniente del uso medicinal, agua de beber y exposición ocupacional, podría estar relacionado a enfermedades de la piel, incluido el cáncer. El cáncer a la piel surge a menudo de un cambio keratótico, donde las formas desarrolladas se clasifican como enfermedad de Bowen; además, la keratosis puede ser precedida por disturbios en la pigmentación de la piel (hiperpigmentación y/o hipopigmentación). El cáncer a la piel es usualmente escamoso y aparece, sobre todo, en áreas no expuestas del cuerpo incluyendo palmas y pies. Estos efectos han sido estudiados intensamente en poblaciones expuestas de Taiwán, Sudamérica (Chile, Argentina), India, México y Estados Unidos.

1.4.2.8 Cáncer en otros sitios. Diversos estudios en Taiwán han sugerido que el arsénico puede estar relacionado con cáncer del hígado, esófago, estomago, intestino delgado, colon, nariz, laringe, hueso y próstata, así como de linfoma y leucemia.

1.4.2.9 Efectos Neurológicos. Los estudios realizados (principalmente ocupacionales) han descrito una asociación entre exposición y un alto número de desordenes neuropatológicos periféricos (sensorial y neuropatía motora) y anomalías electrofisiológicas (disminución de la velocidad de conducción nerviosa y la medición de la amplitud) entre los trabajadores expuestos.

1.4.2.10 Efectos Reproductivos. El arsénico también estaría ligado a consecuencias reproductivas adversas. Un número de estudios ha sugerido un incremento de la mortalidad fetal, neonatal y postnatal, así como aumentos en los bajos pesos de los recién nacidos, abortos espontáneos y malformaciones congénitas; sin embargo, la evidencia obtenida es insuficiente para apoyar estas observaciones.

1.5 Fuentes de Arsénico

1.5.1 Minerales Arsenicales. El arsénico aparece como el mayor constituyente en más de doscientos minerales, incluidos el arsénico elemental, arsenidas, sulfuros, óxidos, arseniatos y arsenitos. Las mayores concentraciones de esos minerales se encuentran en áreas mineralizadas y están en una cercana asociación con los metales de transición, tales como Cu, Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W y Mo. La mayor abundancia del arsénico en un mineral es en la Arsenopirita (FeAsS). Generalmente se acepta que este mineral junto con otros minerales arsénico-sulfurados dominantes, Realgar y Orpimenta, sólo se forman bajo condiciones de altas temperaturas en la corteza terrestre.

Aunque a menudo este presente en los depósitos minerales, la Arsenopirita es mucho *menos abundante que la Pirita* $[Fe(S,As)_2]$, que es probablemente la fuente más importante de arsénico en zonas mineralizadas.

1.5.2 Minerales formadores de Rocas. Si bien no es el mayor componente, el arsénico esta a menudo presente en otros minerales formadores de rocas. Como la química del arsénico es cercana a la del azufre, las mayores concentraciones tienden a aparecer en los minerales sulfurados, de los cuales la Pirita es el más abundante. Este mineral se caracteriza por no ser estable en sistemas aeróbicos, formando óxidos de hierro con el consiguiente desprendimiento de cantidades importantes de sulfatos y elementos trazas, incluido el arsénico. También altas concentraciones de arsénico se encuentran en muchos minerales oxidados y en óxidos de metales acuosos como parte de la estructura mineral o como especie adsorbida. Las concentraciones en óxidos de hierro pueden alcanzar altos valores porcentuales en peso, particularmente donde se forman como productos de oxidación de minerales sulfurados de hierro de tipo primario. Las reacciones de adsorción son las responsables de las concentraciones relativamente bajas (y no toxicas) de arsénico encontradas en la mayoría de las aguas naturales. Además, puede ser sustituido por Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} y Ti^{+4} en muchas estructuras de minerales y estar presente en muchos otros minerales formadores de rocas, no obstante, en concentraciones menores.

1.5.3 Corteza Terrestre. Pocas estimaciones existen para la concentración de arsénico en la corteza terrestre. Sin embargo, se han obtenido concentraciones promedio en la litosfera de 2 mg/Kg.

1.5.4 Rocas Ígneas. Las concentraciones en las rocas ígneas son generalmente similares a aquellas encontradas en la corteza terrestre. Se han determinado valores en el rango de los 1,5-5 mg/Kg, con pequeñas diferencias relativas entre los distintos tipos de rocas ígneas. A pesar de no tener concentraciones importantes de arsénico, las rocas volcánicas, especialmente las cenizas, están a menudo implicadas en la generación de aguas con alto contenido de arsénico. Esto se relaciona con la reactividad natural del material volcánico, especialmente las cenizas de grano fino y su tendencia a ocasionar aguas subterráneas ricas en sodio y con un alto pH.

1.5.5 Rocas Sedimentarias. Las concentraciones en rocas sedimentarias varían comúnmente en el rango de los 5–10 mg/Kg. El promedio en las sedimentarias está más enriquecido en arsénico que en relación con las ígneas. Las arenas y piedras areniscas tienden a tener bajas concentraciones, reflejando el bajo contenido de sus minerales dominantes: Cuarzos y Feldespatos. Las concentraciones promedios en las piedras areniscas están alrededor de los 4 mg/Kg, aunque se han obtenido promedios más bajos (1 mg/Kg). Por otro lado, los depósitos arcillosos tienen un rango más amplio y contenidos mayores que las piedras areniscas, con promedios cercanos a los 13 mg/Kg. Los altos valores reflejan la mayor proporción de minerales sulfurados, óxidos, materia orgánica y arcillas.

Algunas de las concentraciones más altas de arsénico observadas, a menudo de los cientos mg/Kg, se encuentran en piedras y rocas ricas en hierro, comparadas a las que tienen las rocas carbonatadas.

1.5.6 Rocas Metamórficas. Las concentraciones en rocas metamórficas tienden a reflejar las concentraciones que existen en sus rocas precursoras: ígneas y sedimentarias. La mayoría contienen una concentración alrededor de los 5 mg/Kg o menos.

1.5.7 Suelos. Las concentraciones basales están generalmente en el orden de los 5–10 mg/Kg. Se han determinado concentraciones promedios en los suelos del mundo en el orden de los 7,2 mg/Kg. Los suelos fangosos y pantanosos pueden tener altas concentraciones (promedios de 13 mg/Kg), principalmente debido a un aumento en la presencia de minerales sulfurados en condiciones reductoras. Aunque la fuente dominante de arsénico en los suelos es geológica, y por lo tanto dependiente en un cierto grado de la concentración en el material parental, los aportes adicionales pueden derivar localmente de fuentes industriales, tales como fundiciones y productos de combustión y de fuentes agrícolas como son los fertilizantes y pesticidas.

1.5.8 Atmósfera. Las concentraciones en la atmósfera son usualmente bajas, pero pueden estar incrementadas por aportes de fundiciones, operaciones industriales, combustión y por la actividad volcánica.

Las concentraciones pueden aumentar desde los 10^{-5} – 10^{-3} $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en áreas no contaminadas, hasta los $3 \cdot 10^{-5}$ – $1,8 \cdot 10^{-1}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en áreas urbanas y mayores a los $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en zonas cercanas a plantas industriales, siendo principalmente arsénico particulado. Las tasas de deposición total de arsénico se han calculado en el rango <1 – $1000 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{año}$, dependiendo de las proporciones relativas de deposición húmeda y seca y a la proximidad de la fuente contaminante.

1.5.9 Precipitación Atmosférica. El arsénico llega a la atmósfera a través de aportes desde la erosión del viento, emisiones volcánicas, volatilización a baja temperatura desde los suelos, aerosoles marinos y la contaminación, mientras que es retornado a la superficie terrestre por deposición húmeda y seca. Los aportes antropogénicos más importantes provienen de las operaciones de fundición y combustión, donde el arsénico está principalmente como partículas de polvo de As_2O_3 . Algunos estudios han estimado que las fuentes antropogénicas de arsénico atmosférico (alrededor de 18800 toneladas/año) son alrededor del 30% del flujo de arsénico atmosférico global.

1.5.10 Ríos. La concentración en ríos es baja (entre $0,1$ – $0,8 \mu\text{g}/\text{L}$, con valores hasta los $2 \mu\text{g}/\text{L}$). Ello varía de acuerdo a la composición de la recarga superficial, la contribución desde el flujo basal y la litología del lecho de rocas. Concentraciones relativamente altas pueden aparecer de forma natural en algunas áreas como resultado de aportes de fuentes geotermales o aguas profundas con alto arsénico.

Las concentraciones en ríos provenientes de áreas geotermales han sido reportadas alrededor de los 10-70 $\mu\text{g/L}$, aunque también se han encontrado concentraciones más altas, a pesar de que algunos ríos afectados por la actividad geotermal muestran distintas variaciones zonales en sus concentraciones de arsénico. El incremento en las concentraciones también se ha reportado en algunos ríos provenientes de zonas áridas, donde el agua superficial esta dominada por un flujo basal proveniente desde las rocas circundantes. El resultado son aguas superficiales que tienen a menudo un alto pH y alcalinidad. Por ejemplo, en aguas superficiales del río Loa del norte de Chile (área de Antofagasta, desierto de Atacama), se han encontrado concentraciones presentes naturalmente en el rango de los 190-21800 $\mu\text{g/L}$. Las altas concentraciones se relacionaban con la salinidad y eran debidas, presumiblemente, a la concentración evaporada del río que era dominado por un flujo basal. El otro factor importante que incrementa significativamente las concentraciones en los ríos es la contaminación proveniente de efluentes industriales, aguas residuales y desechos mineros. Aunque estos factores incrementan notablemente las concentraciones por sobre los niveles basales, estas anomalías tienden a ser relativamente localizadas alrededor de la fuente contaminante debido principalmente a la fuerte afinidad hacia la adsorción de los minerales oxidados por el arsénico, bajo condiciones oxidantes, neutras y medianamente ácidas.

1.5.11 Lagos. Las concentraciones en los lagos están típicamente cercanas o levemente inferiores a aquellas encontradas en los ríos. Así como en estos, el incremento de las concentraciones de arsénico está afectado por el agua geotermal y la actividad minera.

Rangos que varían entre los 100-500 $\mu\text{g/L}$ han sido reportados en algunas áreas mineras y por sobre los 1000 $\mu\text{g/L}$ en áreas geotermales. También altas concentraciones se encuentran en algunos lagos alcalinos, como resultado de la extrema evaporación que presentan.

1.5.12 Mares y Estuarios. Las concentraciones promedio en mares abiertos usualmente muestran poca variación y están comúnmente alrededor de los 1,5 $\mu\text{g/L}$. Las concentraciones en los estuarios, por otro lado, son más variables producto de los diferentes aportes del río, la salinidad o los gradientes redox, pero en condiciones naturales son comúnmente bajas y con valores menores a los 4 $\mu\text{g/L}$. Sin embargo, las concentraciones son más altas cuando los aportes de la rivera son afectados por efluentes industriales o mineros. Debido a la semejanza química del As(V) con el P(V) ocurre, en las aguas marinas y de estuarios del tipo óxicas, que el agotamiento del P(V) durante la productividad biológica provoca una disminución del As(V) , coincidiendo a menudo su concentración mínima con el máximo desarrollo del proceso fotosintético, situación evidenciada por las altas concentraciones de Clorofila A.

1.5.13 Aguas Subterráneas. Las concentraciones basales de arsénico en las aguas subterráneas son en la mayoría de los lugares menores a los 10 $\mu\text{g/L}$; sin embargo, los valores citados en la literatura muestran un rango muy amplio, desde $<0,5$ hasta los 5000 $\mu\text{g/L}$.

Las concentraciones altas son encontradas en las aguas subterráneas en ambientes variados, incluyendo acuíferos oxidantes (con alto pH), reductores y en áreas afectadas por la actividad geotermal, minera e industrial. La mayoría de las zonas con altos contenidos en sus aguas subterráneas son el resultado de una presencia natural del arsénico (Bangladesh, Chile, Argentina, India, Taiwán, entre otros); no obstante, los casos de contaminación inducidos por la minería son numerosos en la literatura, pero tienden a ser localizados. Los casos de contaminación inducidos por la industria (incluyendo la agricultura) pueden ser localmente severos, pero ocurren con una relativa frecuencia.

1.5.14. Drenaje Minero. Bajo las condiciones extremadamente ácidas de algunos drenajes mineros, se han encontrado altas concentraciones de un amplio rango de elementos, incluidos hierro y arsénico. En algunos casos se han reportado concentraciones de hasta los 850 mg/L; no obstante, el arsénico disuelto en estas aguas es rápidamente removido por el hierro que es oxidado y precipitado con el arsénico adsorbido.

1.6 Interacciones Mineral-Agua

Como la mayoría de los metales trazas, es probable que la concentración de arsénico en las aguas naturales este controlada por alguna forma de interacción sólido-solución. Conocer estos tipos de interacciones involucradas es importante, debido a que estas podrían gobernar la respuesta del arsénico a los cambios en la química del agua.

Las interacciones mineral-agua pueden ser divididas ampliamente en dos tipos, desde un punto de vista geoquímico:

1. Reacciones de precipitación-disolución.
2. Reacciones de adsorción-desorción.

Las primeras involucran el crecimiento o erosión de una estructura mineral e incluye solamente iones estructurales, es decir, aquellos elementos que constituyen la fórmula química del mineral. Por otro lado, las reacciones de adsorción-desorción involucran el ligamiento de químicos a la superficie de los minerales (u otros sólidos) y son descritos por isothermas de adsorción o desorción. Uno de los principales factores que controla la concentración de arsénico en los sistemas acuáticos naturales es su adsorción sobre los sedimentos y principalmente su correlación con el hierro.

1.6.1 Adsorción del Arsénico. Se han estudiado las características de adsorción del As(III) y As(V) sobre hidróxidos de hierro y aluminio, a concentraciones iniciales de arsénico entre los 10^{-5} - 10^{-3} M y en el rango de pH 6,0-7,5; en el cual se encontró que la adsorción del As(III) y del As(V) obedecía a la isoterma de Langmuir (Ferguson & Anderson, 1974).

Pierce y Moore (1982) investigaron la interacción del As(III) y As(V) con el hidróxido de hierro amorfo [$m\text{-Fe}(\text{OH})_3$].

Ellos concluyeron que la tasa de adsorción del As(V) era mucho más rápida que del As(III) a tres valores de pH (4,0; 8,0 y 9,9) y que la tasa de adsorción de estas especies ocurría en el orden de las horas, indicando la existencia de una adsorción específica o la formación de una unión química entre el arsénico y el adsorbente. Por otro lado, observaron que la cantidad de As(III) adsorbido decrece continuamente con el aumento del pH, donde a concentraciones más altas de As(III) la dependencia con el pH es mayor. Por otro lado, el comportamiento del As(V) es similar al As(III), pero la cantidad de As(V) adsorbido es mayor para valores iguales de pH. Ellos concluyeron que la capacidad adsorbente del $m\text{-Fe}(\text{OH})_3$ es especialmente alta para el As(V) y que el pH 7 y el pH 4 son óptimos para la adsorción del As(III) y As(V) respectivamente.

Fendorf y col. (1997) estudiaron los modelos de adsorción molecular del As(V) sobre la Goetita (un óxido de hierro estable), usando espectroscopia de EXAFS (Espectroscopia de Estructura Fina por Absorción de Rayos-X Extendida). Observaron cambios en el ambiente estructural (cubierta superficial) del arsénico, como posible consecuencia de la protonación del As(V) por efectos de pH. Los estudios de EXAFS indicaron que existen tres complejos superficiales para el As(V) sobre la Goetita. A cargas superficiales bajas, fue considerado un complejo monodentado, en cambio para cubrimientos superficiales altos, la retención de este oxoanión está dominado por la formación de un complejo superficial bidentado y el complejo bidentado-binuclear también es significativo, pero a cubrimientos superficiales muy bajos (Figura 1.2).

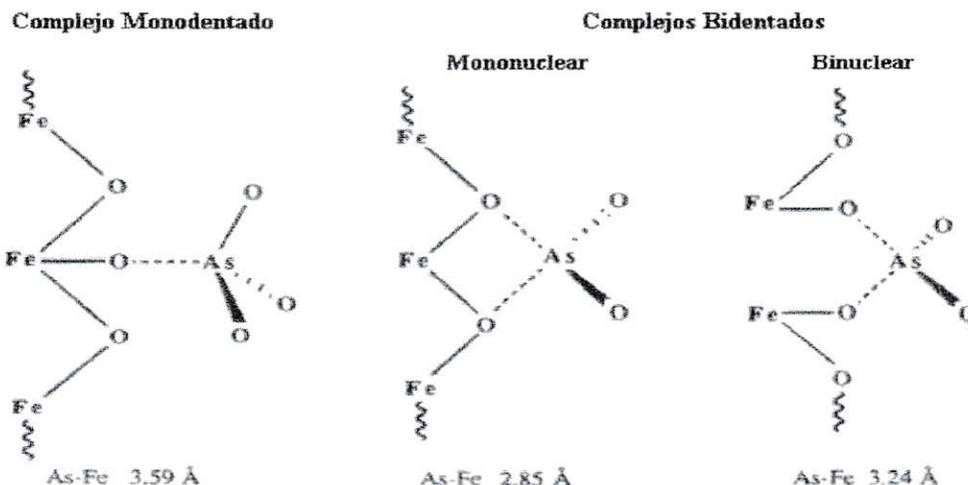


Fig. 1.2 Ilustración esquemática de la estructura superficial del As(V) sobre la Goetita, basado sobre el ambiente de coordinación local determinado con EXAFS.

Grossl y col. (1997) determinaron la razón de las constantes para la adsorción/desorción del As(V) sobre la Goetita. Los resultados de experimentos cinéticos y de equilibrio sugirieron que el As(V) forma probablemente un complejo superficial de esfera interna con la Goetita en el rango de pH 6,5-7,5. Propusieron que el mecanismo para la adsorción del As(V) es un proceso de dos pasos, resultando en la formación de un complejo superficial bidentado de esfera interna. (Figura 1.3).

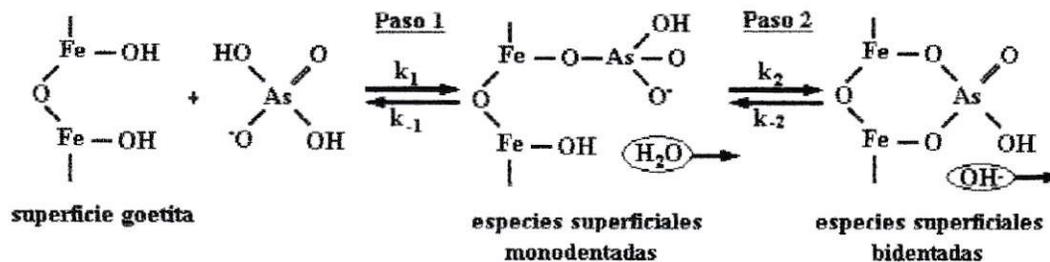
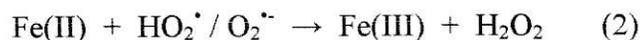


Fig. 1.3 Mecanismo propuesto para la adsorción/desorción del As(V) sobre la Goetita.

Estas investigaciones (entre otras) han permitido demostrar la existencia de procesos de adsorción del arsénico sobre (hidr)óxidos de hierro. Además, las sales de hierro se han utilizado durante mucho tiempo para remover el arsénico en solución, mediante procesos de adsorción y precipitación. Dentro de esto, se considera que el As(V) conduce a una más efectiva remoción que el As(III), producto de su menor solubilidad. A partir de este principio, se han desarrollado metodologías que oxidan el As(III) a As(V) usando especies oxidantes como el aire, cloro, peróxido de hidrógeno, permanganato, ozono y SO_2/O_2 (MSE, 1998; Khoe y col., 1997).

1.6.2 Ciclo del Hierro. El radical hidroxil (OH^\bullet) es la especie oxidante más reactiva conocida en el ambiente. En la mayoría de las aguas superficiales, las principales fuentes del radical OH^\bullet son reacciones fotoquímicas de los constituyentes del agua, nitratos, partículas coloidales de TiO_2 y la materia orgánica coloreada disuelta. Sobre aguas y suelos superficiales ricos en hierro, la fotólisis de los complejos de Fe(III) con ligandos orgánicos naturales (por ejem: ácidos húmicos) actúan como donador de electrones y las subsecuentes reacciones termales, incluyendo la reacción de Fenton (oxidación de Fe(II) por H_2O_2), son probablemente la fuente principal del radical OH^\bullet . En esos sistemas ambientales heterogéneos, una amplia fracción de hierro se presenta como particulado o como (hidr)óxido de Fe(III) coloidal. Además, desde que el hierro es uno de los elementos más abundantes en la neblina, agua de lluvia y partículas de aerosoles, estas reacciones son un camino para la producción del radical OH^\bullet en aguas de origen atmosférico.

En los sistemas que contienen inicialmente una fase sólida de (hidr)óxido de Fe(III), la formación del Fe(II) (ac) procede inicialmente vía fotólisis de los complejos superficiales de Fe(III)-oxalato (secuencia de reacción I). La fotólisis del complejo superficial de Fe(III) es seguida por la disociación del radical oxalato ($C_2O_4^{\bullet}$) desde la superficie y la separación del hierro superficial reducido hacia la solución. El radical oxalato reacciona con el O_2 produciendo $O_2^{\bullet-}$, el cual está en equilibrio con su ácido conjugado, HO_2^{\bullet} ($pK_a = 4.8$). El producto final de la dismutación del $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ es H_2O_2 , por medio de las siguientes reacciones (reacciones II):



El H_2O_2 formado es otro oxidante significativo del Fe(II) (ac), por la reacción de Fenton, a través del cual se produce el radical hidroxil (OH^{\bullet}) (reacción III):



La razón de las constantes de oxidación del Fe(II) (ac) por $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ y por H_2O_2 depende críticamente de la especiación del Fe(II) (ac), producto de que las diferentes especies acuosas de Fe(III) exhiben diferentes espectros de absorción y fotoreactividades. En presencia de exceso de oxalato, el Fe(III) (ac) está presente como complejos de Fe(III)-oxalato disueltos, los cuales sufren fotólisis (reacción IV) y conducen finalmente a la producción del radical OH^{\bullet} (reacciones II y III).

1.7 Remoción de Arsénico en Solución

Anteriormente se señaló que la remoción de arsénico desde una solución es dependiente de su forma iónica. En consecuencia, es necesario la identificación de las especies de arsénico para seleccionar y diseñar el proceso de remoción a utilizar. Estos procesos pueden agruparse en cinco grandes categorías:

- Procesos de precipitación (coagulación/filtración).
- Procesos de adsorción (alúmina activada).
- Procesos de intercambio iónico.
- Procesos de separación por membrana (microfiltración, osmosis inversa).
- Procesos de tratamiento alternativo (procesos biológicos).

Como todas estas tecnologías remueven más efectivamente el As(V) que el As(III), si el As(III) es la especie predominante, su oxidación a As(V) es fundamental para aumentar la eficiencia de estos procesos (Johnston y col., 2001). El proceso de coagulación/filtración es el más común para la remoción de arsénico. Este actúa por adición de un coagulante como el aluminio, cloruro férrico o sulfato férrico al agua contaminada, en donde el arsénico presente puede ser removido. Después de la adición del coagulante, la solución puede ser agitada, decantada y filtrada para tener mejores resultados. La coagulación mejora parámetros tales como turbiedad y color, y puede reducir los niveles de materia orgánica, bacterias, hierro, manganeso y fluoruros dependiendo de las condiciones de operación.

Si la fuente de agua tiene altos niveles de fosfatos o silicatos, la coagulación puede ser menos efectiva; sin embargo, sulfatos, carbonatos y cloruros tienen poco efectos sobre las tasas de remoción. Recientemente, se ha desarrollado un proceso de remoción de arsénico en solución que se basa en la formación fotoquímica de oxidantes reactivos (H_2O_2 , OH^\bullet , etc.) que convierten el As(III) en As(V) y la precipitación de (hidr)óxidos de Fe(III) con el As(V) adsorbido (Wegelin y col., 2000.). Este proceso ha permitido eliminar el uso de oxidantes químicos (cloro, permanganato, ozono, etc.) que representan, en muchos casos, el ítem de mayor costo en los procesos de tratamiento de aguas con contenidos de arsénico.

1.8 Objetivo General

- Iniciar una caracterización de los procesos de fotooxidación de soluciones acuosas de arsénico y el efecto de catalizadores sobre este proceso.

1.9 Objetivos Específicos

- Determinación de radiación solar y el efecto en los rendimientos de fotooxidación del arsénico.
- Efecto de catalizadores orgánicos del tipo oxalato en los procesos de fotooxidación.
- Efecto del proceso de fotooxidación en los rendimientos de remoción del arsénico en solución.

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Especiación de Arsénico

Históricamente el arsénico “total” ha sido monitoreado en el ambiente, pero recientemente ha existido un considerable interés en establecer métodos para determinar las concentraciones de las especies individuales de este elemento (especiación), producto de que cada especie presenta un comportamiento químico y toxicidad propia. La especiación de arsénico en muestras de agua y sólidas (suelos, sedimentos y alimentos), usualmente involucran diferentes pasos, que incluyen la derivatización, separación y detección (Shraim, 1999). En el método de derivatización, el arsénico o sus formas específicas son separados desde sus matrices e interferentes. La elección correcta de las condiciones permite a este método actuar como una técnica de separación y concentración para el analito. Se ha encontrado que la generación de hidruros es la técnica más común usada para la derivatización del arsénico y es la primera desarrollada en su especiación.

2.2 Generación de Hidruros (Arsinas)

Esta ampliamente reportado que la reducción de las especies de arsénico es dependiente de la acidez de la solución y específicamente de los valores de pKa de los ácidos arsenicales.

Si las condiciones de trabajo son las adecuadas, es posible la generación selectiva de arsinas desde As(III), As(V), MMA y DMA. En este método, las cantidades de cada especie en soluciones acuosas pueden ser determinadas con una alta sensibilidad y un bajo límite de detección.

Las condiciones de reducción y parámetros físicos de las especies As(III), As(V), MMA y DMA son mostradas en la Tabla 2.1:

Compuesto	pK _a	Producto de reducción	Punto Ebullición	α pH 1	α pH 4
As(III)	pK _{a1} =9.23	AsH ₃	-55 °C	1.00	1.00
As(V)	pK _{a1} =2.20 pK _{a2} =6.80 pK _{a3} =11.60	AsH ₃	-55 °C	0.948	0.017
MMA	pK _{a1} =4.10 pK _{a2} =2.60 pK _{a3} =8.60	CH ₃ AsH ₂	2 °C	0.975	0.038
DMA	pK _{a1} =6.10	(CH ₃) ₂ AsH	35 °C	1.00	1.00

(a): Shraim, 1999.

α: Fracción de las especies sin disociar presentes en equilibrio.

El otro factor crucial en la generación de arsinas, además del pH, es la elección de un agente reductor que es usado para convertir los oxoaniones de As(V) en oxoaniones de As(III).

Diversos agentes reductores como son el Zn/H^+ , Sn/H^+ , Mg/H^+ , Al/H^+ y el borohidruro de sodio ($NaBH_4$) han sido usados. Todos estos agentes reductores, con excepción del último, no son ampliamente utilizados debido al largo tiempo de reducción (por sobre los 30 minutos) y la baja eficiencia de conversión a arsina que tienen (menor o igual a 20%). Por otro lado, algunas ventajas del uso del $NaBH_4$ son: (1) mayor eficiencia y efectividad para un amplio rango de pH, (2) es suficientemente fuerte para reducir tanto $As(III)$ como $As(V)$, proporcionando un tiempo de contacto suficiente (pocos minutos) y (3) es prontamente aplicable a sistemas automatizados más que otros agentes reductores. La Figura 2.1 muestra la dependencia de las arsinas formadas desde algunas especies de arsénico con respecto al pH de la solución:

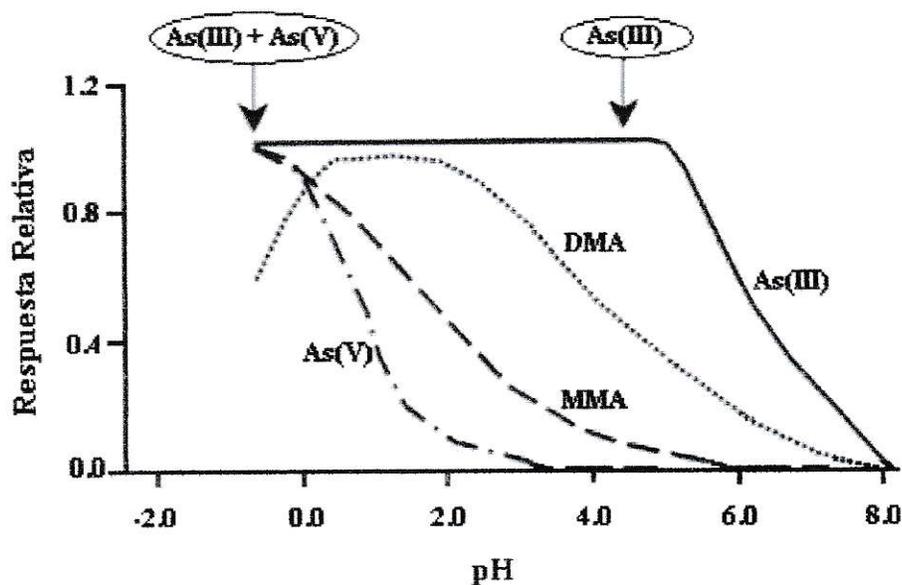
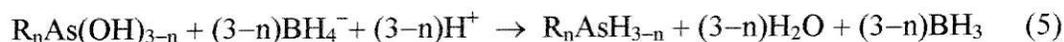


Fig. 2.1 Dependencia del pH con respecto a las arsinas generadas, provenientes de la reacción de algunos oxoaniones de arsénico con $NaBH_4$.

La figura 2.1 muestra que en presencia de solamente As(III) y As(V), la diferenciación entre ellos puede ser aumentada empleando el concepto de reducción selectiva, donde la señal solamente para arsinas de As(III) se puede obtener cuando la reacción es llevada, en primer lugar, a un pH 5-6 y luego repitiendo la reacción a pH 1, con lo cual se logra producir arsinas tanto para As(V) como As(III).

La formación de arsinas a partir de diferentes especies de arsénico involucra usualmente los siguientes pasos:



La reacción 4 involucra la reducción del As(V) a As(III), mientras que la producción de arsinas ocurre en la reacción 5. La reacción 4 bajo condiciones ácidas procede a una tasa similar o más rápida que la reacción 5. El potencial de reducción del sistema As(V)/As(III), en solución, decrece con el aumento del pH; por esto es esperable que la reducción del As(V) a pH altos sea lenta. Esto de alguna forma es ventajoso porque permite la determinación de As(III) en presencia de As(V) si el pH de la reacción está controlado. Como la reacción 5 es lenta, la introducción de un paso de prerreducción es significativa y a veces necesaria para aumentar la completa reducción del As(V), antes de la adición del NaBH₄.

El KI y/o SnCl_2 son ejemplos de algunos agentes prereductores que comúnmente se utilizan. Sin embargo, la presencia de ciertos iones de metales de transición puede suprimir la evolución de las arsinas durante el paso de reducción. Este el caso de iones como el Cu(II) , Fe(III) , Ni(II) , Co(II) y Zn(II) .

Anderson y col. (1986) estudiaron la reducción selectiva de especies de arsénico (As(III) , As(V) , MMA y DMA) por medio de la generación continua de arsinas, a través de modificaciones en el pH y en la matriz de reacción. Además, determinaron el efecto de agentes quelantes y redox sobre la eficiencia de estas reacciones. Ellos concluyeron que los medios de reacción más adecuados para la reducción selectiva del arsénico en aguas naturales son:

- Ácido clorhídrico (5 M) con yoduro de potasio (0.1% m/V) para la determinación de arsénico inorgánico total [As(III)+As(V)].
- Ácido cítrico/citrato de sodio (0.4 M en citrato de sodio, pH 6.0) para la determinación de As(III) .

A pesar de esto, la literatura disponible sugiere que no existe una matriz o medio de reacción estándar para la reducción selectiva del arsénico, debido al amplio uso de buffers, pH y medios utilizados con este propósito (MSE, 1998; Shraim, 1999; Anderson y col., 1986).

2.3 Sistemas de Detección

Muchas técnicas analíticas han sido empleadas para detectar arsénico en muestras ambientales, incluyendo: espectrofotometría, espectrometría de absorción y emisión atómica, cromatografía gaseosa, ICP-MS, ICP-AES etc. Sin embargo, el sistema de detección más ampliamente usado es la espectroscopia de absorción atómica, pues se ha encontrado que es una técnica de detección satisfactoria en términos de sensibilidad, simplicidad, rapidez, y precisión a bajos niveles ($\mu\text{g/L}$) (Manning & Martens, 1997; MSE, 1998; Wegelin y col., 2000; Shraim, 1999; Anderson y col., 1986; Rasmussen & Jebjerg, 2001).

2.4 Reactivos y Solventes

- Trióxido de arsénico (As_2O_3) (Aldrich Chemical Company, Inc.).
- Cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (%As máx=0.0005; Merck).
- Ácido clorhídrico fumante 37% (HCl) (%As máx=0.010 ppm; Merck).
- Ácido nítrico mín 65% (HNO_3) (%As máx=0.000001; Riedel-de Haën).
- Borohidruro de sodio (NaBH_4) (%As=0.005; Merck).
- Hidróxido de sodio (NaOH) (%As máx=0.0001; Merck).
- Yoduro de potasio (KI) (J.T. Baker, S.A.).
- Ácido L-(+)-ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) (Merck).
- Citrato de trisodio dihidratado ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Scharlau Chemie, S.A.).

- Oxalato de sodio ($C_2Na_2O_4$) (Riedel-de Haën, A.G.).
- Acetato de sodio anhídrido (CH_3COONa) (Merck).
- Ácido cítrico monohidratado ($H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$) (Mallinckrodt).
- Ácido acético ($C_2H_4O_2$) (%As máx=0.000001; Riedel-de Haën, A.G.).
- Soluciones buffer pH 4 y pH 7 (Merck).
- Agua desionizada calidad nanopure (18.3 M Ω) (Q-H₂O, grado Barnstead).

2.5 Equipamiento

2.5.1 Generación de Hidruros-Espectroscopia de Absorción Atómica. El diagrama esquemático del sistema de generación de hidruros-espectrómetro de absorción atómica se muestra en la Figura 2.2. Este consiste en un sistema de vapor de flujo continuo (UNICAM VP90/FI90) el cual está conformado por una bomba peristáltica; conductos que toman las soluciones para el medio de reacción, el $NaBH_4$ y la muestra; un separador gas/líquido y una línea que proporciona una corriente de gas inerte que transporta las arsinas generadas hacia el espectrómetro de absorción atómica (UNICAM 939). Este equipo consta de una lámpara de arsénico de cátodo hueco que actúa como detector (Analytic Systems, UNICAM). En el paso óptico del detector, una celda-T de absorción es suspendida dentro de un horno de atomización de calentamiento eléctrico (UNICAM EC90) en donde las arsinas son descompuestas. Las condiciones de operación de este sistema se muestran en la Tabla 2.2.

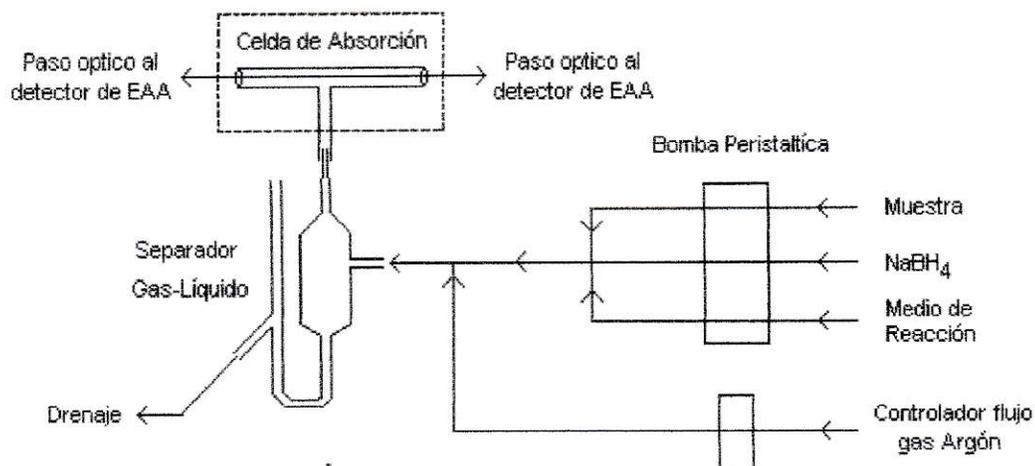


Fig. 2.2 Ilustración esquemática del sistema generación de hidruros-espectrómetro de absorción atómica utilizado en la determinación de las especies de arsénico.

Condiciones de operación del espectrómetro de absorción atómica	
Parámetro	Condición
Espectrómetro	UNICAM 939 AAS
Modo instrumento	Absorbancia
Modo calibración	Concentración
Modo de medición	Continua
Sistema	Vapor
Modo de vapor	Calentamiento eléctrico
Modo	Elemento individual
Longitud de onda	193.7 nm
Paso de banda	0.5 nm
Corriente de la lámpara	75 %
Corrección background	On
Tiempo de medición	10 seg.

Tabla 2.3	
Condiciones de operación del generador de hidruros	
Parámetro	Condición
Sistema de vapor	UNICAM VP90/FI90
Tiempo de estabilización	30 seg.
Tiempo base	40 seg.
Gas carrier	Argón
Flujo gas	200 ml/min
Horno de temperatura	EC90 FURNACE
Temperatura horno	900 °C

2.5.2 pH-metro. Las mediciones de pH de las soluciones eran hechas con un pH-metro digital (modelo F-23; Horiba), el cual era calibrado con buffers estándares de pH 4,0 y 7,0.

2.5.3 Radiómetro. La medición de la radiación solar incidente era hecha con un radiómetro constituido por un microprocesador (VLX-3W; Cole-Parmer Instrument CO.) conectado a un sensor UV-A (365 nm). El instrumento entregaba el valor de la radiación solar UV-A en intensidad (0-350 mW/cm²), en energía acumulada (0-99999 J/cm²) y las intensidades máximas y mínimas medidas durante el tiempo de exposición del instrumento.

2.6 Sección Experimental

2.6.1 Proceso de Irradiación. Las seis soluciones para irradiar eran preparadas diariamente desde los reactivos anteriormente señalados. Todas las exposiciones a la radiación solar fueron realizadas en La Reina, Santiago (33°29' S, 70°35' W) durante la época de verano, a temperaturas ambientes que oscilaban entre los 25 y 35°C. En general, estas soluciones se evaporaron en un rango que osciló en torno al 10% del volumen inicial después de los 180 minutos de exposición. Este proceso de irradiación consistió en las siguientes etapas:

1. Cada solución de un volumen de 1000 mL fue colocada en una cubeta plástica abierta (color beige) de 42.5x32 cm ($A=1360 \text{ cm}^2$).
2. Exposición de las soluciones a la radiación solar entre las 12⁰⁰-15⁰⁰ horas.
3. Toma de dos muestras por solución [As(III) y As total inorgánico] cada 30 minutos.
4. Medición de la intensidad y la energía acumulada de la radiación solar UV-A (365 nm) al momento que se tomaban las muestras.

2.6.2 Optimización de las concentraciones de Especies Orgánicas. Para limitar el rango de concentraciones de las especies orgánicas que serían utilizadas durante el proceso fotooxidativo, se prepararon cincuenta y cinco soluciones con distintas concentraciones de As(III) y la especie orgánica a estudiar, las cuales posteriormente fueron irradiadas.

En general, estas soluciones se evaporaban en un rango que osciló en torno al 80% del volumen inicial después de los 180 minutos de exposición. El proceso de irradiación consistió en las siguientes etapas:

1. Cada solución de un volumen de 20 mL era colocada en una “placa petri” de vidrio ($A=78,5 \text{ cm}^2$).
2. Exposición de las soluciones a la radiación solar entre las 12:00-15:00 h.
3. Toma de una muestra por solución [As(III)] al cabo de los 180 minutos de exposición.
4. Medición de la intensidad y la energía acumulada de la radiación solar UV-A (365 nm) cada 30 minutos de exposición.

2.6.3 Características de la Radiación Solar UV-A en el lugar de exposición. La radiación solar UV-A incidente sobre el lugar de exposición (La Reina-Santiago) durante la estación de Verano, época en que se desarrolló los estudios de fotooxidación del As(III), presentaba una disminución en sus intensidades durante el transcurso de los días (Figura 2.3). En consecuencia, una disminución de las intensidades también provocaba un descenso en los valores de radiación solar UV-A total incidente (representado como energía acumulada) (Figura 2.4). Además, este descenso deberá afectar directamente en los rendimientos fotooxidativos del As(III) en solución. Las intensidades de la radiación solar incidentes producían, en promedio, un aumento de hasta 15°C de las temperaturas de las soluciones expuestas.

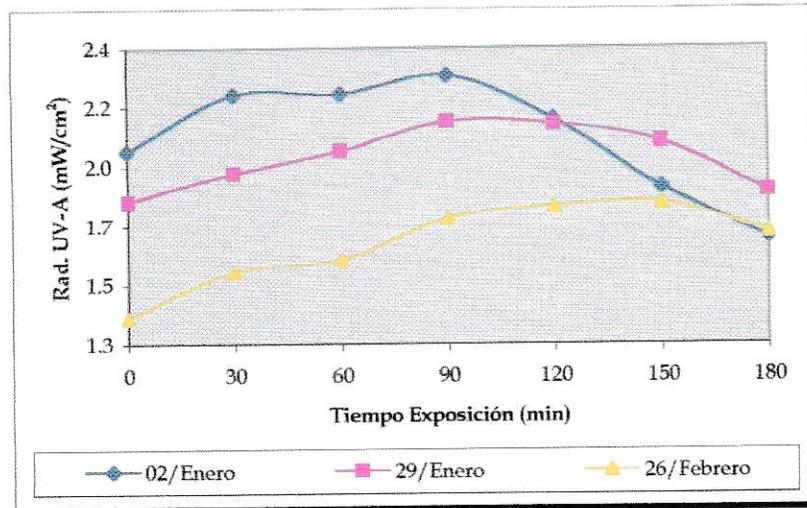


Figura 2.3 Comportamiento de la radiación solar UV-A incidente sobre el lugar de exposición (La Reina-Santiago) para tres fechas representativas del verano.

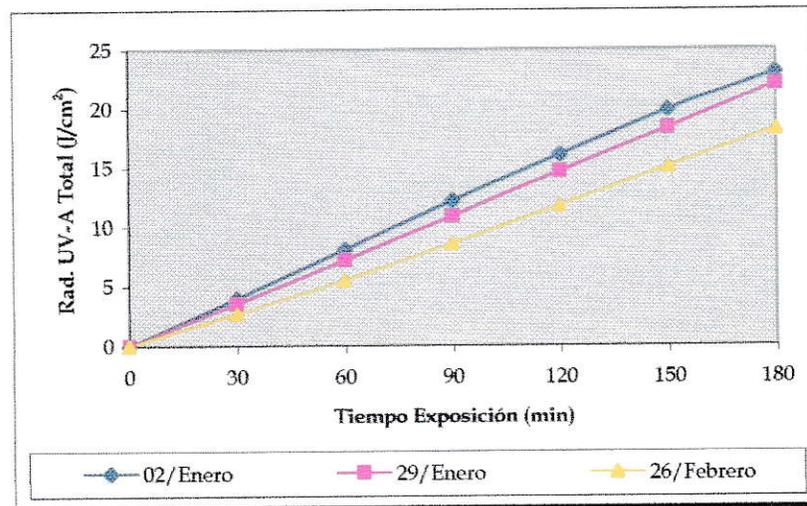


Figura 2.4 Comportamiento de la radiación solar UV-A total incidente sobre el lugar de exposición (La Reina-Santiago) para tres fechas representativas del verano.

2.6.4 Análisis de las Muestras. Todos los análisis de As(III) y As total inorgánico en las muestras se realizaban inmediatamente después de las irradiaciones, usando una modificación del método desarrollado por Anderson y col. (1986)

2.6.4.1 Determinación de As(III). El medio de reacción usado fue un buffer citrato de sodio/ácido cítrico a pH 6,0. A partir de curvas de calibración del tipo mostrado en la Figura 2.5, se determinaba la cantidad de As(III) en solución por medio del siguiente procedimiento:

1. Adición de 1 mL de muestra a un matraz de 25 mL.
2. Adición de 2 mL de solución buffer citrato de sodio/ácido cítrico a pH 6,0.
3. Aforar con agua desionizada y análisis de la muestra por generación de hidruros-espectroscopia absorción atómica.

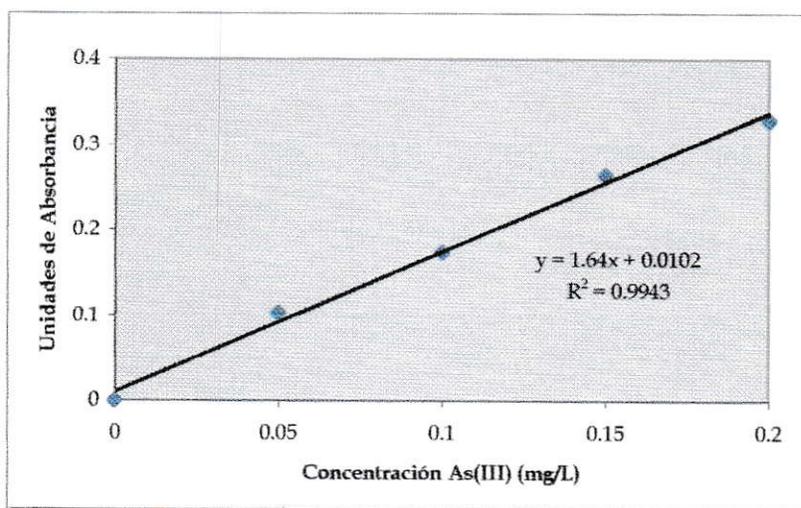


Figura 2.5 Curva de calibración representativa utilizada en la determinación de As(III).

2.6.4.2 Determinación de Arsénico Total Inorgánico. El medio de reacción usado fue HCl a pH 0. A partir de curvas de calibración del tipo mostrado en la Figura 2.6, se determinaba la cantidad de arsénico total inorgánico [As(T) inorgánico] en solución por medio del siguiente procedimiento:

1. Adición de 1 mL de muestra a un matraz de 25 mL.
2. Adición de 2,5 mL de la solución prereductora [KI (5%)/ácido ascórbico (5%)].
3. Adición de 2,5 mL de HCl concentrado (12 M).
4. Se esperaba 60 minutos para la prerreducción del As(V) presente.
5. Aforar con agua desionizada y análisis de la muestra por generación de hidruros-espectroscopia de absorción atómica.

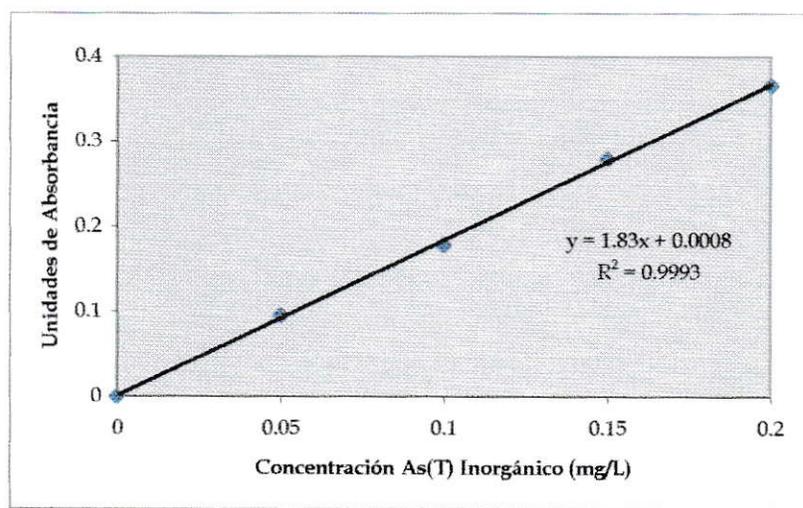


Figura 2.6 Curva de calibración representativa utilizada en la determinación de As(T) inorgánico.

2.6.4.3 Determinación de As(V). Se obtenía por diferencia entre el As total inorgánico y el As(III). Se supone que todo el As(III) presente en solución que era oxidado (o fotooxidado) se transformaba en As(V), ya que las condiciones experimentales no permitirían el desarrollo de una actividad biológica que fuera capaz de utilizar el As(III) para formar especies orgánicas; no obstante, si la situación se hubiera presentado, las formas orgánicas hubieran sido despreciables en comparación al As(III) y As(V) presentes.

2.6.4.4 Determinación de las Tasas de Formación de As(V). Para un tiempo determinado de exposición, las tasas de formación de As(V) se calcularon a partir de la radiación solar UV-A total incidente (J/cm^2), el área de exposición ($A=1360\text{ cm}^2$), el tiempo de exposición en horas (h) y la cantidad de As(V) formada (μg). A partir de esto, se obtenía una relación del tipo [$\mu g\text{ As(V)}/J\cdot h$]:

$$\frac{\mu g\text{ As(V)}}{J\cdot h} = \frac{\mu g\text{ As(V)}}{R.\text{ UV-A total incidente } (J/cm^2) \cdot A\text{ (cm}^2) \cdot \text{ tiempo (h)}}$$

Esta relación permite comparar resultados a partir de experiencias realizadas en distintos días y con diferentes intensidades de radiación solar UV-A. Los resultados muestran que la formación de As(V) es importante dentro de los primeros 90 minutos de exposición. Luego, las tasas de formación de As(V) se considerarían solamente hasta ese tiempo de exposición.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Oxidación de As(III) en ausencia de Radiación Solar

Las soluciones contenían inicialmente 5 mg/L de As(III) en ausencia de Fe(II) (pH 10,61) y en presencia de 5 mg/L de Fe(II) (pH 10,15), las que permanecían protegidas de la radiación solar (en oscuridad). Los resultados muestran que durante los 180 minutos no hay una tendencia que indique la formación de As(V) en ausencia de Fe(II), confirmando que la oxidación del As(III) por O₂, en medio básico, es extremadamente lenta (MSE, 1998). Sin embargo, en presencia de 5 mg/L de Fe(II) hay formación de As(V) hasta aproximadamente los 120 minutos, a partir del cual la cantidad formada permanece relativamente estable hasta el final (180 minutos) (Figura 3.1).

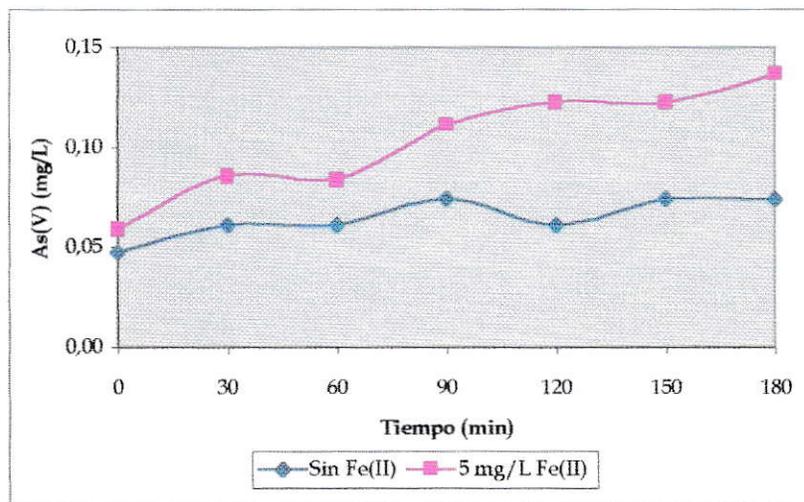


Fig. 3.1 Formación de As(V) sin Fe(II) y con 5mg/L de Fe(II) en ausencia de radiación solar UV-A.

En ausencia de radiación solar no hay disminución de As(III) en solución; no obstante la adición de 5 mg/L de Fe(II) hace disminuir paulatinamente el As(III) disuelto durante el transcurso de los primeros 120 minutos de exposición (Figura 3.2).

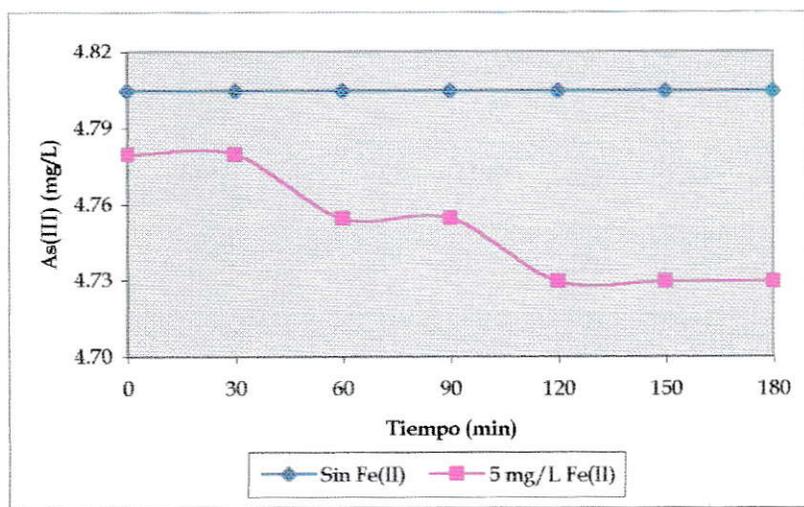


Fig. 3.2 Disminución de As(III) sin Fe(II) y con 5mg/L de Fe(II) en ausencia de radiación solar UV-A.

En estas condiciones experimentales se supone que no interviene un proceso fotooxidativo en la formación de As(V) y su aumento en presencia de Fe(II) se podría deber a un mecanismo de adsorción de una parte del As(III) presente sobre los hidr(óxidos) de hierro formados a este pH (10,15), situación anteriormente observada por Pierce y col. (1982). Esta adsorción aumentaría la efectividad del O₂ disuelto, producto de la agitación inicial, sobre la oxidación del restante As(III) en solución. Esta situación provocaría la disminución de la cantidad de As(III) observada.

3.2 Fotooxidación de As(III)

Los experimentos realizados en esta parte involucran el efecto de la radiación solar sobre el comportamiento del As(III) bajo distintas condiciones de reacción.

3.2.1 As(III). Las soluciones contenían inicialmente: 2 mg/L (pH 9,99); 4 mg/L (pH 10,44); 6 mg/L (pH 10,73); 8 mg/L (pH 10,87) y 10 mg/L (pH 11,04) de As(III) sin la presencia de Fe(II). En los primeros 90 minutos de exposición se observa una formación importante de As(V) para todo el rango de concentraciones de As(III) estudiadas (Figura 3.3).

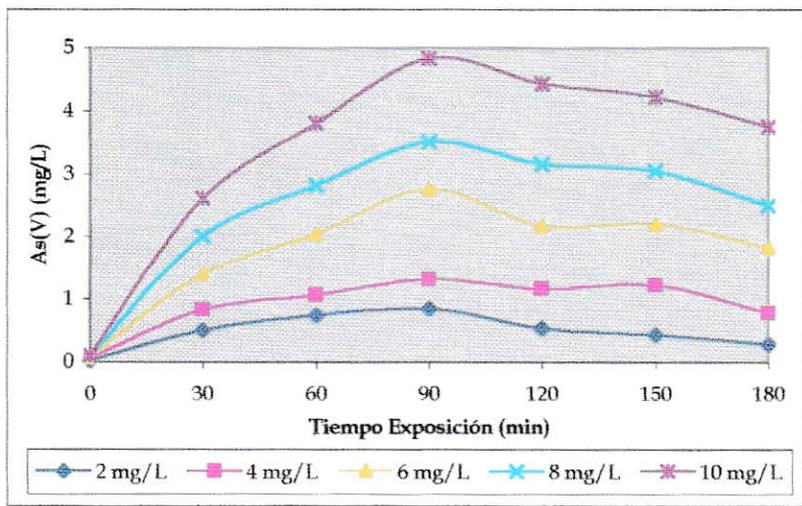


Fig. 3.3 Formación de As(V) a diferentes concentraciones iniciales de As(III) en ausencia de Fe(II). En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 23,044 J/cm².

Las soluciones se encontraban expuestas directamente a las condiciones meteorológicas del lugar y a su variabilidad diaria. El lugar de exposición se caracteriza por la presencia de una brisa permanente durante el verano, brisa que aumenta pasado el mediodía. Esta condición favorece el contacto del O_2 atmosférico con las soluciones durante el transcurso de la exposición.

La oxidación del As(III) en los primeros 90 minutos de exposición se encuentra entre un 40-50% para la mayoría de las soluciones; en cambio, en ausencia de radiación solar (ver Figura 3.1) no hay oxidación cuantitativa del As(III). En vista de esto, el O_2 atmosférico sería el factor de oxidación del As(III) en solución. En este caso, no hay un proceso fotooxidativo involucrado, pues bajo estas condiciones no hay especies capaces de sufrir fotólisis y generar especies oxidantes (MSE, 1998; Balmer & Sulzberger, 1999; Mazellier & Sulzberger, 2001; Johnston y col., 2001).

Por otro lado, la exposición directa a la radiación solar produce una acumulación de energía en las soluciones, hecho que ocasionaría la baja del O_2 disuelto y en su capacidad de seguir oxidando el As(III). Esta situación se evidenciaría claramente pasados los 90 minutos de exposición, donde las variaciones en el sistema y la ausencia de hierro causarían una regeneración del As(III), esperándose que en un tiempo posterior a los 180 minutos, especialmente para los 2 y 4 mg/L de As(III), se alcance una condición de ausencia de As(V) en solución (Figura 3.4). En suma, en este caso no habría involucrado un proceso fotooxidativo del As(III).

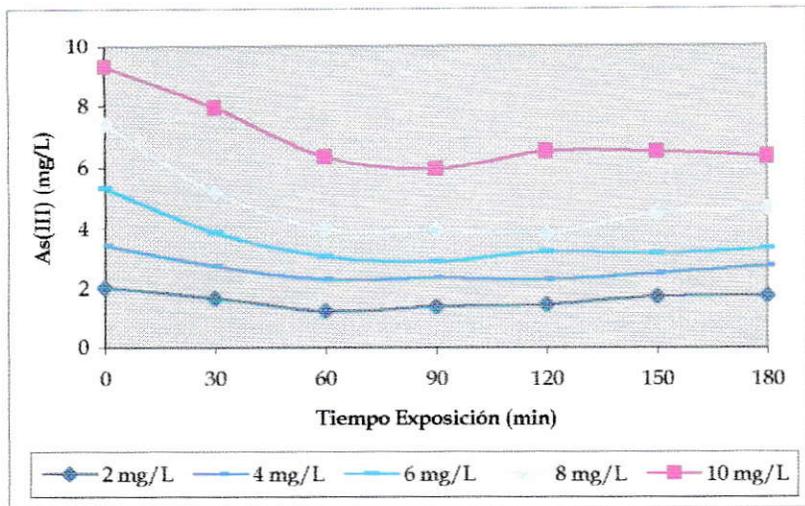


Fig. 3.4 Disminución del As(III) a diferentes concentraciones iniciales de As(III).

3.2.2 Fe(II). Las soluciones contenían inicialmente 5 mg/L de As(III), en las cuales variaba las concentraciones de Fe(II): 2 mg/L (pH 10,45); 4 mg/L (pH 10,28); 6 mg/L (pH 10,17); 8 mg/L (pH 9,95) y 10 mg/L (pH 9,59). Anderson y col. (1986) demostraron que estas concentraciones de Fe(II) no interfieren en las matrices citrato de sodio/ácido cítrico y HCl para la determinación de As(III) y As(T) inorgánico por generación de hidruros-espectroscopía de absorción atómica. Los resultados muestran que el Fe(II) ayuda a la oxidación del As(III), concordando con MSE (1998) que señala que en presencia de radiación solar UV-A las tasas de oxidación del As(III) por O_2 se ven incrementadas favorablemente en función de la cantidad de hierro presente. Las tasas de formación de As(V) dentro de los primeros 90 minutos de exposición, se encuentran entre los $0,022 \mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$ [2mg/L de Fe(II)] y los $0,089 \mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$ [10 mg/L de Fe(II)] (Figura 3.5).

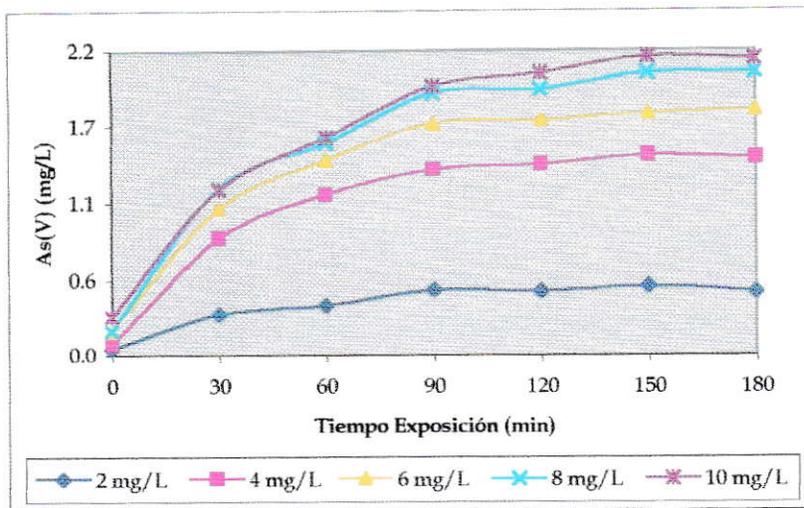


Fig. 3.5 Formación de As(V) a diferentes concentraciones iniciales de Fe(II). En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de $22,931 \text{ J/cm}^2$.

La disminución del As(III) alcanza prácticamente un valor constante para todas las concentraciones de Fe(II) pasados los 90 minutos de exposición (Figura 3.6).

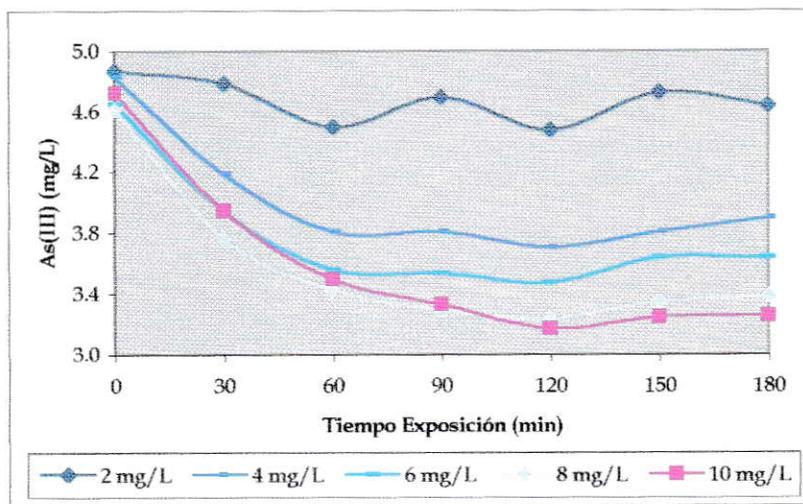


Fig. 3.6 Disminución del As(III) a diferentes concentraciones iniciales de Fe(II).

En un comienzo se formarían especies hidroxiladas de Fe(II) que pueden estar presentes a estos pH (9,59-10,45) (soluciones verde-claro). Posteriormente, transcurrido el tiempo de exposición y el contacto con el O₂ atmosférico, las soluciones comienzan a enturbiarse y se forman especies de Fe(III) (soluciones parda-rojizas) (Rasmussen & Jebjerg, 2001). Entre las especies de Fe(III) que pueden presentarse, él [Fe^{III}OH]²⁺ y él [Fe^{III}(OH)₂]⁺ exhiben en solución transiciones de transferencia de carga en la región UV (250-400 nm) (Burriel y col., 2001; Hug & Laubscher, 1997) y tendrían un comportamiento similar a los complejos fotolizados en los Sistemas Foto-Fenton Heterogéneos, es decir, formarían el radical oxidante OH[•] ([Fe^{III}(OH)]²⁺ + hν → Fe²⁺ + OH[•]; Sistemas Foto-Fenton Homogéneos) (Balmer & Sulzberger, 1999; Hug & Laubscher, 1997). Luego, la cantidad de especies oxidantes estaría en función del hierro presente en solución.

A pesar de que el contenido inicial de Fe(III) es bajo (máx. 0.2%), el O₂ y el pH alcalino ayudan a la tasa de oxigenación del Fe(II), para la cual se ha observado una relación de segundo orden con la concentración del ión hidróxido a pH>5,0: -d[Fe(II)]/dt = k[Fe(II)](O₂)(OH⁻) (Zuo & Holgné, 1992). Entonces, la oxidación del As(III) sería producto de un proceso fotooxidativo en donde el Fe(II) actuaría como fotoabsorbente y generador, en primera instancia, del radical oxidante OH[•].

3.2.3 pH. Las soluciones contenían inicialmente 5 mg/L de As(III) y 5 mg/L de Fe(II). Los ajustes de pH se realizaron con HCl o NaOH de acuerdo a las condiciones requeridas. Se observa que el As(V) formado es altamente dependiente del pH e independiente de la radiación solar UV-A total incidente (Figura 3.7). Las tasas de formación de As(V) dentro de los primeros 90 minutos de exposición, se encuentran entre los 0,028 $\mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$ [pH 2] y los 0,077 $\mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$ [pH 12].

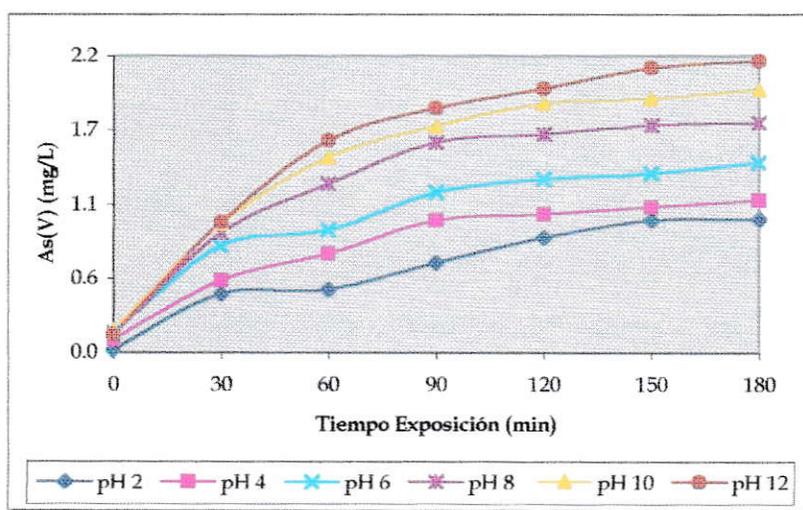


Fig. 3.7 Formación de As(V) a diferentes valores de pH. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 23,002 J/cm^2 .

Se aprecian dos grupos de curvas, dependientes del medio de reacción. La formación de As(V) es más beneficiada en medio alcalino (pH 8-12), donde ya a los primeros 30 minutos de exposición se observa una formación mayor de As(V) que en medio ácido (pH 2-4), situación ayudada por la oxidación más rápida de Fe(II) (ac).

Esta condición permite que O_2 atmosférico actúe con mayor eficiencia sobre el As(III) presente. Posteriormente, el proceso fotooxidativo comenzaría a adquirir importancia en función del Fe(II) oxidado y el accionar de la especie OH^\bullet sobre el As(III). Contrariamente en medio ácido, el proceso fotooxidativo se retardaría debido a la oxidación más lenta del Fe(II) y su efecto sobre la producción del radical OH^\bullet .

Las diferencias en la formación de As(V) serían causadas por una mayor presencia de especies hidroxiladas de Fe(III) fotolizables a pH alcalinos. El ión Fe(II) en medio ácido es muy estable y su oxidación por parte del O_2 atmosférico es muy lento (Miles & Brezonik, 1981; Voelker y col., 1997; Cáceres & Rieckhoff, 2001), retardando así el inicio del proceso fotooxidativo. La Figura 3.8 muestra el comportamiento del As(III) en función del tiempo de exposición a diferentes pH de las soluciones. Se observa en general que la disminución del As(III) prácticamente no prosigue después de los 120 minutos de exposición.

El estancamiento en la disminución del As(III) sería causado posiblemente por el agotamiento de las especies fotolizables de Fe(III) que generan la especie OH^\bullet . Sin embargo, se debería esperar que a pH ácidos existiera una mayor presencia de estas especies fotolizables (Rasmussen & Jebjerg, 2001) y que la disminución del As(III) tendría que continuar pasada los 120 minutos de exposición, situación que no ocurre. Luego, tienen que haber otros factores que determinen la estabilidad del As(III) reducido a tiempos de exposición mayores a los 120 minutos.

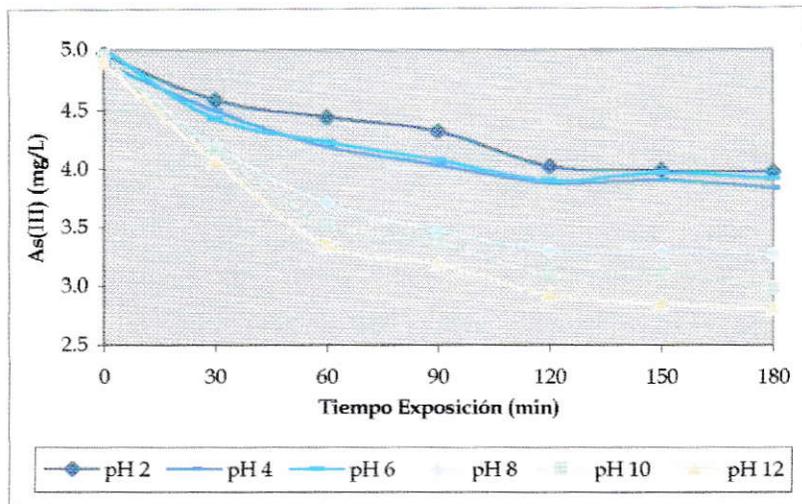


Fig. 3.8 Disminución de As(III) a diferentes valores de pH.

3.3 Fotooxidación de As(III) en presencia de Especies Orgánicas

Los experimentos realizados en esta parte, comprendieron el estudio de los rendimientos de fotooxidación del As(III) en presencia de diferentes especies orgánicas con comportamientos químicos similares al oxalato. Primeramente, se llevo a cabo una optimización de las concentraciones de estas especies, para posteriormente realizar los estudios fotooxidativos correspondientes.

3.3.1 Acetato de Sodio. Para el estudio de optimización se prepararon soluciones independientes con cantidades de As(III) que variaban entre 2-10 mg/L, concentraciones de acetato de sodio [CH₃COONa] entre 0-200 mM y una cantidad fija de Fe(II) de 5 mg/L, donde cada solución irradiada por un tiempo fijo de 180 minutos, representa un punto en la Figura 3.9.

En general, la presencia de especies orgánicas en el medio no ha sido informada como interferentes en la generación de hidruros, así como en la determinación tanto de arsénico inorgánico como orgánico (Anderson y col., 1986).

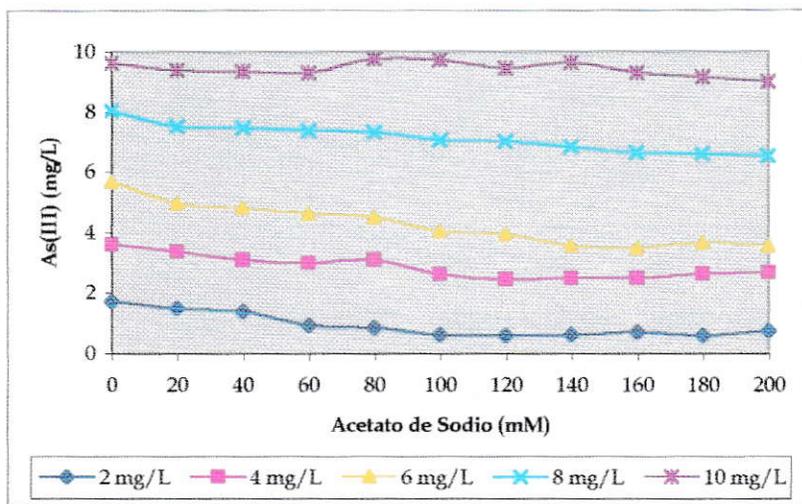


Fig. 3.9 Comportamiento del As(III) frente a diferentes concentraciones iniciales de acetato de sodio. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de $22,155 \text{ J/cm}^2$.

Se observa una leve disminución del As(III) para todas las concentraciones de acetato de sodio; sin embargo, en general esta disminución comienza a ser menos observable en función de la concentración de As(III) presente. A pesar de esto, es posible señalar que para concentraciones de As(III) menores o iguales a 6 mg/L, la disminución se presenta hasta aproximadamente los 120-140 mM de acetato de sodio y a partir del cual la concentración de As(III) prácticamente no varía. Por otro lado, para concentraciones de As(III) mayores o iguales a 8 mg/L la disminución del As(III), comparativamente, es muy menor.

Para el estudio fotooxidativo las soluciones contenían inicialmente: 5 mg/L de As(III), 5 mg/L de Fe(II) y variadas concentraciones de acetato de sodio: 0 mM (pH 10,68); 25 mM (pH 9,88); 50 mM (pH 9,69); 100 mM (pH 9,79). Las tasas de formación de As(V) dentro de los primeros 90 minutos de exposición, se encuentran entre los $0,12 \mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$ [0 mM acetato de sodio] y los $0,137 \mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$ [100 mM de acetato de sodio] (Figura 3.10). Se observa que la adición de acetato de sodio incrementa levemente la tasa de formación de As(V) en los primeros 90 minutos de exposición. Comparando estos valores, el efecto del acetato de sodio en la formación de As(V) no sería importante.

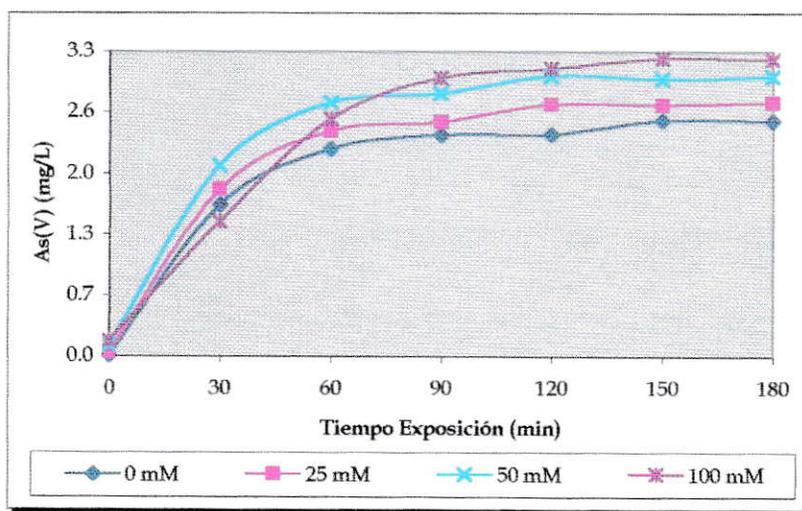


Fig. 3.10 Formación de As(V) a diferentes concentraciones iniciales de acetato de sodio. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de $22,863 \text{ J}/\text{cm}^2$.

En general, dentro de los primeros 60 minutos de exposición no hay una claridad del efecto del acetato de sodio en la formación de As(V) y particularmente sobre la disminución del As(III) (Figura 3.11).

En este lapso de tiempo estaría actuando el O_2 y/o las especies hidroxiladas de hierro sobre la oxidación del As(III) ya que en primer lugar es necesario, para la formación de las especies oxidantes en los Sistemas Foto-Fenton Heterogéneos, la adsorción del acetato sobre la fase sólida de Fe(III) que se está formando.

Posterior a los 60 minutos de exposición, la radiación solar y la fotólisis de los complejos superficiales de Fe(III)-acetato determinaría la formación de As(V). En este caso, la presencia del acetato de sodio como una especie orgánica donadora de electrones beneficia adicionalmente la disminución del As(III) disuelto, alcanzándose la máxima eficiencia del proceso fotooxidativo con una concentración de 100 mM. Sin embargo, esta concentración es relativamente alta para este tipo de Sistemas Heterogéneos (Balmer & Sulzberger, 1999; Mazellier & Sulzberger, 2001).

Frente a esto, el acetato de sodio no sería un óptimo generador de agentes oxidantes, por no ser un donador importante de electrones durante de las reacciones Foto-Fenton, sumado a que el H_2O_2 formado en estas condiciones tendría una cinética muy lenta sobre la oxidación del As(III) a temperatura ambiente o en soluciones a $pH < 11$ (MSE, 1998).

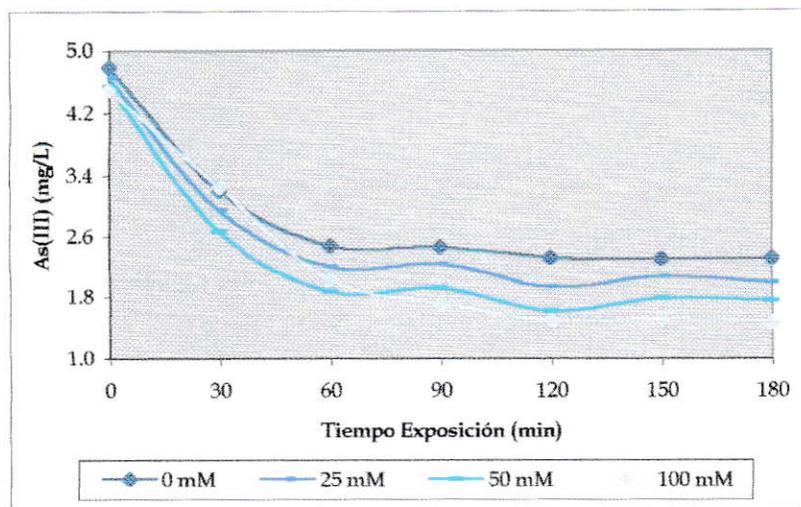


Fig. 3.11 Disminución de As(III) a diferentes concentraciones iniciales de acetato de sodio.

Tanto la fotólisis de especies hidroxiladas de hierro como de los complejos Fe(III)-acetato forma finalmente radicales OH^\bullet (Zuo & Holgné, 1992; Miles & Brezonik, 1981), pero el acetato de sodio genera especies oxidantes adicionales que favorecen más el proceso, pues las tasas de formación de As(V) máximas con esta especie orgánica (100 mM; 0,136 $\mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$) y de las especies hidroxiladas de hierro (10 mg/L Fe(II); 0,089 $\mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$) son distintas, aumentando el efecto del acetato de sodio sobre la formación de As(V). Esto coincide con estudios similares que demuestran que los complejos orgánicos de Fe(III) son fotolizados más eficientemente que los complejos inorgánicos de Fe(III) (Balmer & Sulzberger, 1999; Mazellier & Sulzberger, 2001).

3.3.2 Oxalato de Sodio. Para el estudio de optimización, las soluciones contenían inicialmente As(III) (2-10 mg/L), Fe(II) (5 mg/L) y oxalato de sodio [$C_2Na_2O_4$] (0-200 mM). La exposición a la radiación solar fue por un tiempo fijo de 180 minutos (Figura 3.12).

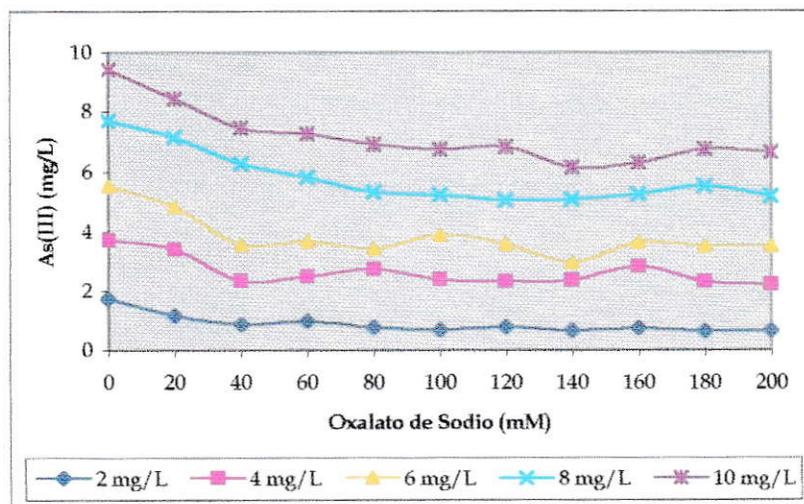


Fig. 3.12 Comportamiento del As(III) frente a diferentes concentraciones iniciales de oxalato de sodio. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de $21,222 J/cm^2$.

En presencia de oxalato de sodio se observa en general una mayor disminución de As(III) disuelto que en presencia de acetato de sodio (ver Figura 3.9) para concentraciones de As(III) mayores a los 2 mg/L. Además, se observa para concentraciones de As(III) menores o iguales a los 6 mg/L una disminución en la cantidad de As(III) en solución hasta aproximadamente los 100-120 mM de oxalato de sodio, a partir del cual la cantidad de As(III) permanece relativamente estable, independiente del aumento en la concentración de la especie orgánica.

Para concentraciones de As(III) mayores o iguales a los 8 mg/L, la disminución de As(III) también es más importante que con acetato de sodio, en donde las cantidades presentes de As(III) se mantienen relativamente estables a partir de los 120 mM de oxalato de sodio.

Para el estudio fotooxidativo las soluciones contenían inicialmente: 5 mg/L de As(III) y 5 mg/L de Fe(II), donde variaban las concentraciones de oxalato de sodio: 0 mM (pH 10,07); 25 mM (pH 9,88); 50 mM (pH 8,98); 100 mM (pH 8,14) y 200 mM (pH 8,64). Las tasas de formación de As(V) dentro de los primeros 90 minutos de exposición, se encuentran entre los 0,096 $\mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$ [0 mM oxalato de sodio] hasta los 0,139 $\mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$ [100 mM oxalato de sodio] (Figura 3.13).

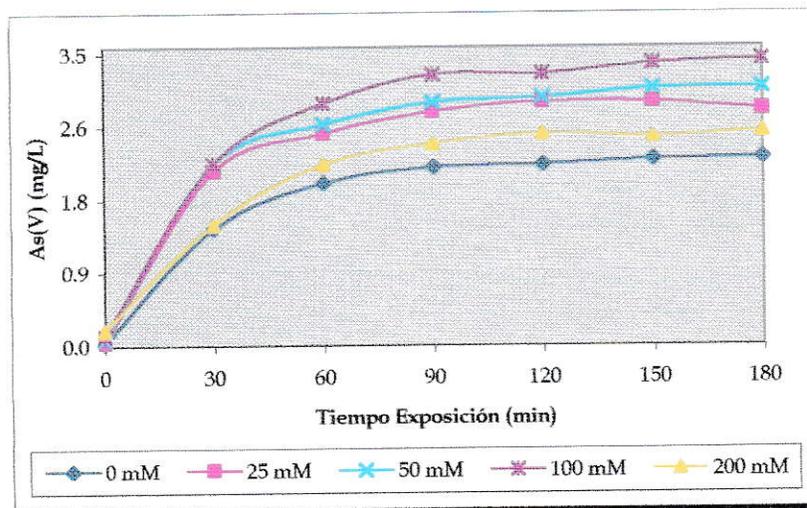


Fig. 3.13 Formación de As(V) a diferentes concentraciones iniciales de oxalato de sodio. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 22,013 J/cm^2 .

En este caso, ya hay una tendencia observable en la formación de As(V) en los primeros 60 minutos de exposición, al contrario del acetato de sodio en donde esto era observado a partir de los 90 minutos. A pesar que la radiación UV-A total incidente ($22,013 \text{ J/cm}^2$) es levemente menor que con acetato de sodio ($22,863 \text{ J/cm}^2$), las tasas de formación de As(V) (hasta los 100 mM) son mayores en presencia de oxalato de sodio, mostrando que la producción de especies oxidantes a partir de esta especie orgánica es más rápida, hecho que permitiría que la oxidación del Fe(II) (ac) tome menos tiempo que en ausencia de este (0 mM), así como la formación de los complejos orgánicos con el Fe(III) (Balmer & Sulzberger, 1999).

El comportamiento observado a una concentración de 200 mM puede deberse a alguna situación que puede retardar el proceso fotooxidativo del As(III), como es la formación de complejos estables de Fe(II) con la especie orgánica que disminuye la posibilidad de una mayor oxidación del Fe(II) y/o que las reacciones en solución (fotólisis de los complejos disueltos) sean menos eficientes que aquellas que ocurren en superficie (fotólisis de los complejos superficiales), provocando que se obtenga un rendimiento inferior al alcanzado con 25 mM de oxalato de sodio (Figura 3.14).

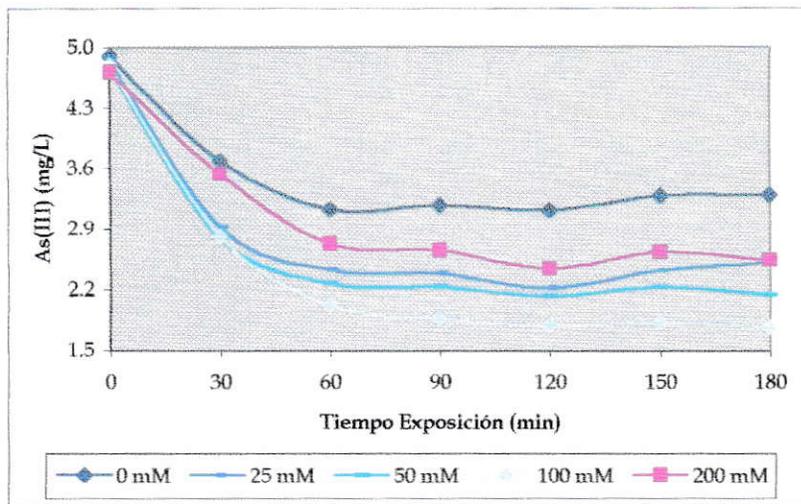


Fig. 3.14 Disminución de As(III) a diferentes concentraciones iniciales de oxalato de sodio.

El mayor efecto del oxalato de sodio en la formación de As(V) dentro de los primeros 90 minutos de exposición ($0,147 \mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$; 100 mM) que con acetato de sodio ($0,136 \mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$; 100 mM) se debe principalmente al hecho que el oxalato de sodio sería un mejor dador de electrones y por ende, un mayor generador de agentes oxidantes. También se podría asumir que los complejos formados con acetato serían fotolizados con menor eficiencia que los formados con oxalato, a pesar de la disminución de las especies fotolizables, FeC_2O_4^+ y $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$, a $\text{pH} > 8$ (Mazellier & Sulzberger, 2001), pero por otro lado también aumenta la formación de la especie fotolizable $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)$, que es más rápidamente oxidada por el H_2O_2 que el $\text{Fe}(\text{II})$ (ac) (Mazellier & Sulzberger, 2001). En el contexto de este trabajo no es posible determinar, dentro de las variadas reacciones de competencia existentes en los Sistemas Foto-Fenton (Balmer & Sulzberger, 1999), cual de las especies presentes en solución es el principal generador de oxidantes para el proceso fotooxidativo del As(III).

3.3.3 Citrato de Sodio. Para el estudio de optimización, las soluciones contenían As(III) (2-10 mg/L), Fe(II) (5 mg/L) y citrato de sodio $[C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O]$ (0-200 mM). La exposición a la radiación solar fue por un tiempo fijo de 180 minutos (Figura 3.15).

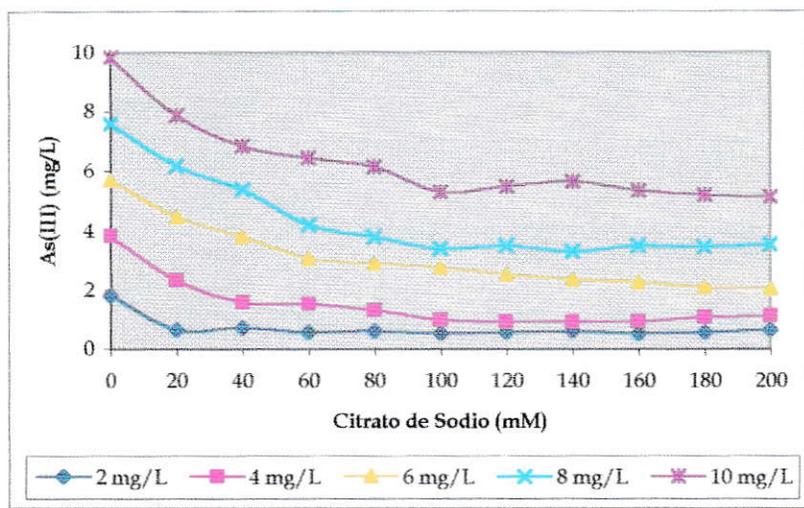


Fig. 3.15 Comportamiento del As(III) frente a diferentes concentraciones iniciales de citrato de sodio. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 20,806 J/cm².

Comparativamente, la disminución de As(III) en presencia de citrato de sodio ha sido la mayor presentada hasta ahora en todo el rango de concentraciones con respecto a todas las optimizaciones anteriormente analizadas. Para concentraciones de As(III) menores o iguales a 4 mg/L, la cantidad presente disminuye hasta aproximadamente los 100 mM, cantidad que se mantiene relativamente estable hasta los 200 mM. Por otro lado, para concentraciones de As(III) mayores o iguales a 6 mg/L se observa una disminución más importante del As(III) presente que en las anteriores optimizaciones.

En general para los estudios de optimización, concentraciones de la especie orgánica en torno a los 120 mM permiten estabilizar el rendimiento fotooxidativo del As(III) para concentraciones menores o iguales a los 6 mg/L.

Para el estudio fotooxidativo las soluciones contenían inicialmente: 5 mg/L de As(III) y 5 mg/L de Fe(II), donde variaban las concentraciones de citrato de sodio: 0 mM (pH 10,35); 25 mM (pH 9,78); 50 mM (pH 9,67); 100 mM (pH 9,58) y 200 mM (pH 9,42). Las tasas de formación de As(V) dentro de los primeros 90 minutos de exposición, se encuentran entre los 0,084 $\mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$ [0 mM citrato de sodio] y los 0,204 $\mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$ [100 mM citrato de sodio] (Figura 3.16).

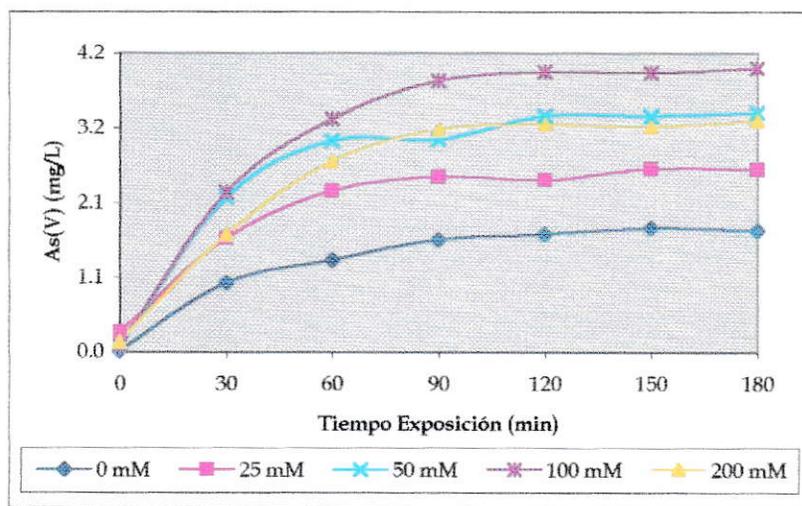


Fig. 3.16 Formación de As(V) a diferentes concentraciones iniciales de citrato de sodio. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 19,610 J/cm^2 .

El aporte del citrato de sodio ya es distinguible a los 30 minutos de exposición, situación que anteriormente se presentaba entre los 60 y los 90 minutos de exposición. En este caso, el rendimiento máximo también se alcanza a los 100 mM, a pesar de presentarse el menor valor de radiación solar UV-A total medido hasta ahora en los experimentos de fotooxidación ($19,610 \text{ J/cm}^2$). Las diferencias entre las distintas concentraciones de citrato de sodio hasta los 100 mM son importantes, pasados los 90 minutos de exposición, tanto en la formación de As(V) como en la disminución del As(III) en solución (Figura 3.17).

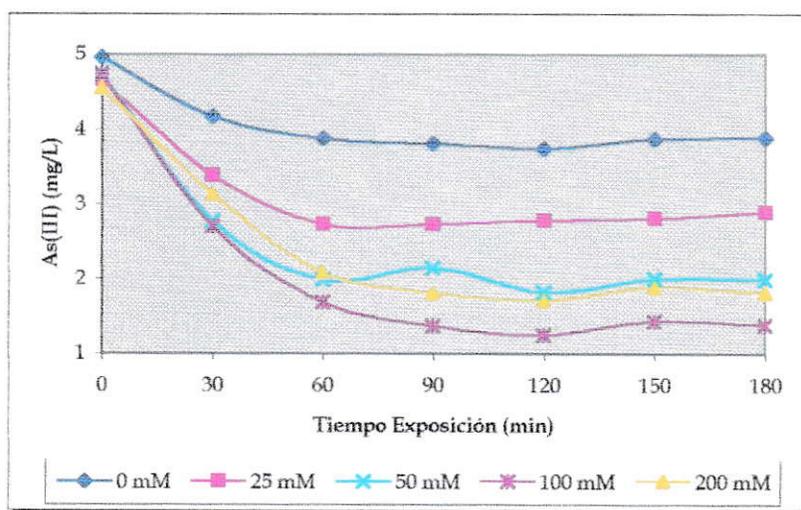


Fig. 3.17 Disminución de As(III) a diferentes concentraciones iniciales de citrato de sodio.

La tasa de formación de As(V), dentro de los primeros 90 minutos de exposición, en presencia de citrato de sodio ($0,204 \mu\text{g/J}\cdot\text{h}$; 100 mM) es el mayor valor obtenido entre todas las sales orgánicas estudiadas.

La estructura química del citrato le permite ser un excelente donador de electrones y un generador de oxidantes más eficiente que el acetato ($0,136 \mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$; 100 mM) y que el oxalato ($0,147 \mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$; 100 mM). El descenso en la tasa de formación de As(V) a una concentración de 200 mM también se presenta para el citrato de sodio, comportamiento que se debería a situaciones mencionadas anteriormente. Por otro lado, un medio alcalino facilita la formación más rápida de una fase sólida de (hidr)óxidos de Fe(III), paso esencial para el desarrollo de las reacciones de los Sistemas Foto-Fenton (Balmer & Sulzberger, 1999; Mazellier & Sulzberger, 2001).

3.3.4 Ácido Acético. Para el estudio de optimización, las soluciones contenían As(III) (2-10 mg/L), Fe(II) (5 mg/L) y ácido acético [$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$] (0-200 mM). La exposición a la radiación solar fue por un tiempo fijo de 180 minutos (Figura 3.18).

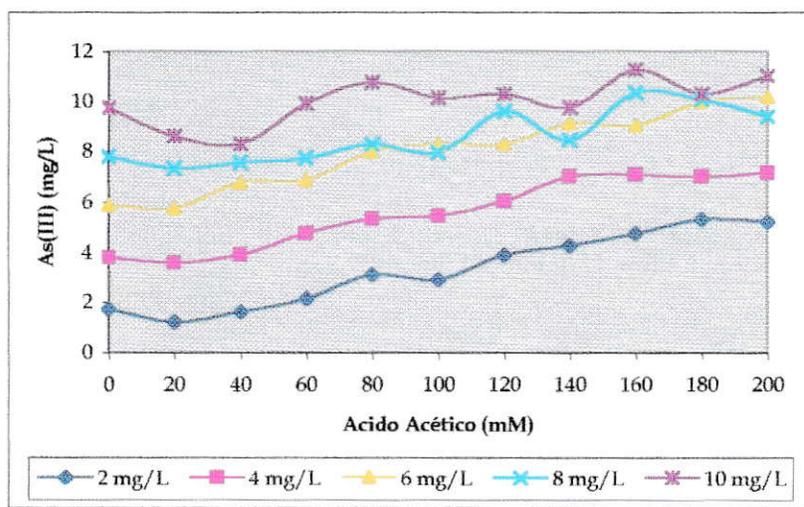


Fig. 3.18 Comportamiento del As(III) frente a diferentes concentraciones iniciales de ácido acético. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de $20,591 \text{ J}/\text{cm}^2$.

No hay disminución observable de As(III) en presencia de ácido acético, hecho que demuestra que un medio ácido no favorece el descenso en las concentraciones de As(III) en solución. Todas las soluciones muestran un aumento en la cantidad de As(III) presente en función de ácido acético adicionado. Los mayores aumentos se presentan principalmente para valores de As(III) menores o iguales a los 6 mg/L; en cambio, para concentraciones mayores a ese, el aumento es menos relevante. En general, el aumento continuo del As(III), sin presentarse en ningún momento una tendencia hacia la disminución, indica que el ácido acético no beneficia el proceso fotooxidativo del As(III).

Para el estudio fotooxidativo las soluciones contenían inicialmente: 5 mg/L de As(III); 5 mg/L de Fe(II) y concentraciones de ácido acético de 0 mM (pH 10,13); 25 mM (pH 4,62); 50 mM (pH 3,51); 100 mM (pH 3,08) y 200 mM (pH 2,03). Los resultados muestran una disminución del As(V) en función de la concentración del ácido acético (Figura 3.19). Las tasas de formación de As(V) dentro de los primeros 90 minutos de exposición, se encuentran entre los 0,105 $\mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$ [0 mM ácido acético] y los 0,051 $\mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$ [200 mM ácido acético]. Se observa claramente que las tasas de formación de As(V), dentro de los primeros 90 minutos de exposición decrecen en función del ácido acético adicionado.

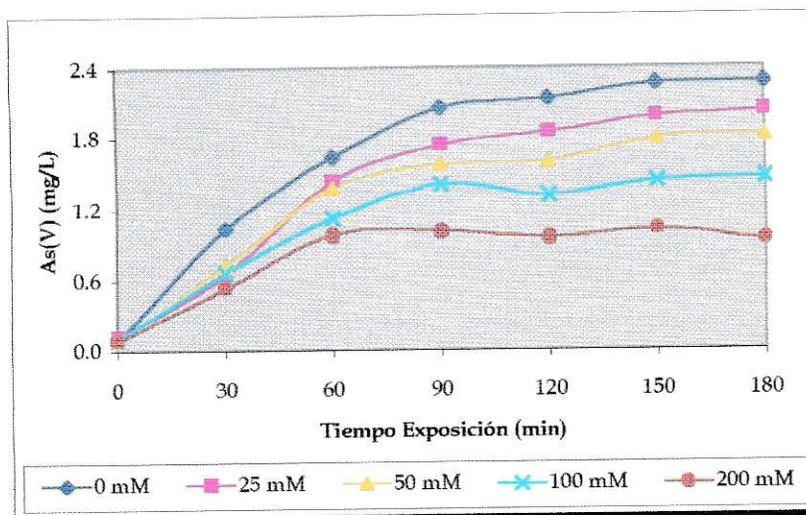


Fig. 3.19 Formación de As(V) a diferentes concentraciones iniciales de ácido acético. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de $20,462 \text{ J/cm}^2$.

Los pH ácidos de las soluciones impiden la rápida oxidación del Fe(II) presente, retardándose la formación de los complejos superficiales fotolizables, el inicio de las reacciones Foto-Fenton, la formación de las especies oxidantes y por ende, una disminución de las tasas de formación iniciales de As(V) en función de la concentración de ácido acético. Luego en este contexto, la especiación del hierro disuelto [Fe(II), Fe(III)] es clave para el inicio, desarrollo y eficiencia del de las reacciones del Sistema Foto-Fenton y en consecuencia del proceso fotooxidativo del As(III).

La disminución del As(III) tampoco es beneficiada, alcanzándose el valor mínimo en ausencia de ácido acético (0 mM) (Figura 3.20).

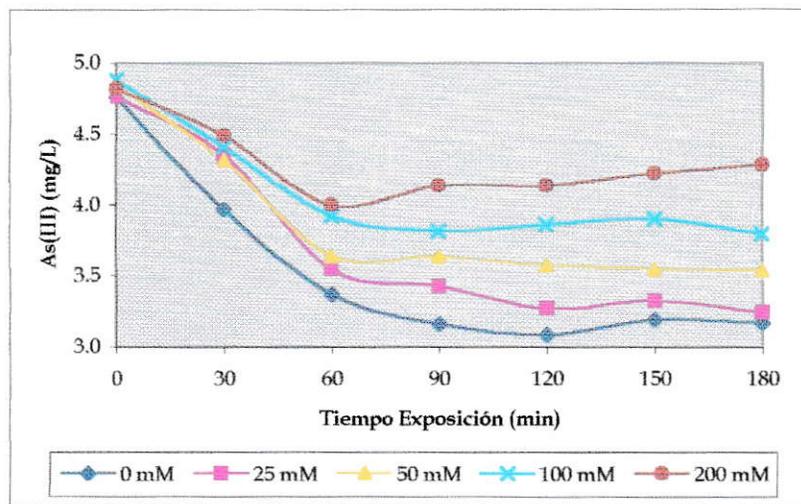


Fig. 3.20 Disminución de As(III) a diferentes concentraciones iniciales de ácido acético.

El radical HO_2^\bullet formado durante las reacciones Foto-Fenton y que está en equilibrio con el radical $\text{O}_2^{\bullet-}$ tiene un pKa de 4,8, lo cual significa que las proporciones de ambas especies cambian en función del pH. En este caso, la especie HO_2^\bullet se encontraría en mayor proporción que la especie $\text{O}_2^{\bullet-}$ y según los estudios realizados es la menos reactiva de las dos (Burriel y col, 2001). Esto también podría apoyar el hecho de una disminución en el rendimiento del proceso fotooxidativo en medio ácido. Otra situación que puede ocurrir es que, como sucedió en la optimización, la evaporación de las soluciones comenzaría a ser un proceso importante frente a la formación de los agentes oxidantes, situación que provocaría el aumento de As(III) presente. Como se observó en los casos con sales orgánicas, el uso de concentraciones de ácido acético mayores a los 100 mM no aportan, en ningún caso, al proceso fotooxidativo del As(III).

3.3.5 Ácido Cítrico. Para el estudio de optimización, las soluciones contenían As(III) (2-10 mg/L), Fe(II) (5 mg/L) y ácido cítrico [$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$] (0-200 mM). La exposición a la radiación solar fue por un tiempo fijo de 180 minutos (Figura 3.21). Se observa que no hay un descenso del As(III) presente, demostrando nuevamente que en medio ácido no se favorece este proceso. A pesar de que, en teoría, debería haber diferencias entre el ácido cítrico y acético, esta situación no es observada y para ambos casos se presentan comportamientos similares en todo el rango de concentraciones de As(III) y de cada ácido.

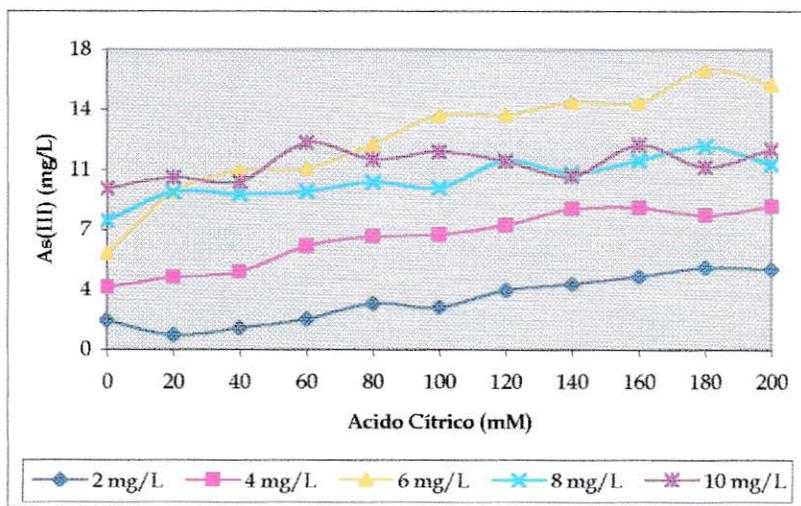


Fig. 3.21 Comportamiento del As(III) frente a diferentes concentraciones iniciales de ácido cítrico. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de $19,578 \text{ J/cm}^2$.

En este caso, la evaporación de las soluciones también sería el proceso predominante, provocando el aumento continuo de las concentraciones de As(III) en solución.

En general, las optimizaciones de los ácidos acético y cítrico presentan comportamientos totalmente opuestos a las de sus sales respectivas, indicando que el “factor pH” es determinante en el proceso fotooxidativo del As(III), tanto en ausencia como en presencia de especies orgánicas.

Para el estudio fotooxidativo las soluciones contenían inicialmente: 5 mg/L de As(III); 5 mg/L de Fe(II) y concentraciones de ácido cítrico de 0 mM (pH 10,36); 25 mM (pH 3,03); 50 mM (pH 2,15); 100 mM (pH 1,97) y 200 mM (pH 1,72). Los resultados muestran también una disminución del As(V) formado en función del ácido cítrico (Figura 3.22). Las tasas de formación de As(V) dentro de los primeros 90 minutos de exposición, se encuentran entre los $0,101 \mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$ [0 mM ácido cítrico] y los $0,015 \mu\text{g}/\text{J}\cdot\text{h}$ [200 mM ácido cítrico].

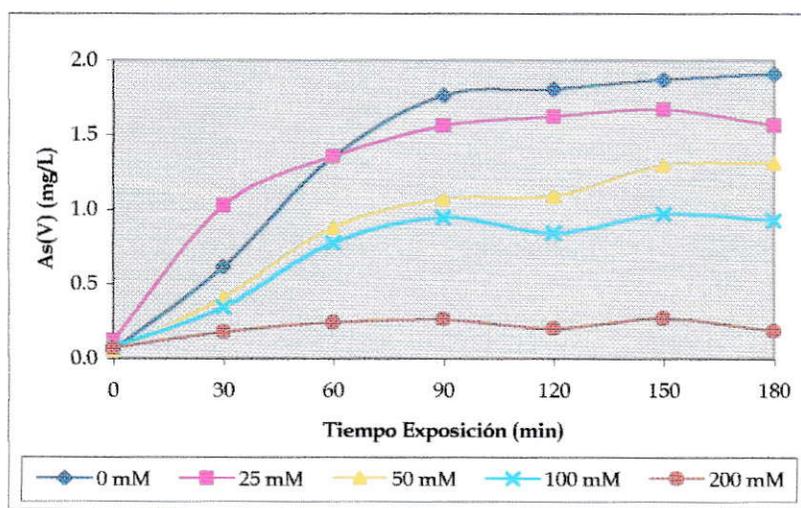


Fig. 3.22 Formación de As(V) a diferentes concentraciones iniciales de ácido cítrico. En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de $18,236 \text{ J}/\text{cm}^2$.

El ácido cítrico retarda, como el acético, la formación de As(V) en todo el rango de concentraciones estudiadas. Comparativamente hasta una concentración de 25mM de cada ácido, las tasas de formación de As(V) dentro de los primeros 90 minutos de exposición son prácticamente iguales; no obstante, para concentraciones mayores, éstas decaen más rápidamente para el ácido cítrico. La menor radiación solar total incidente ($18,236 \text{ J/cm}^2$) comparada al ácido acético tampoco sería la causa principal en la menor disminución del As(III) (Figura 3.23). El ácido cítrico es la especie orgánica, entre las estudiadas, menos eficiente para la fotooxidación del As(III).

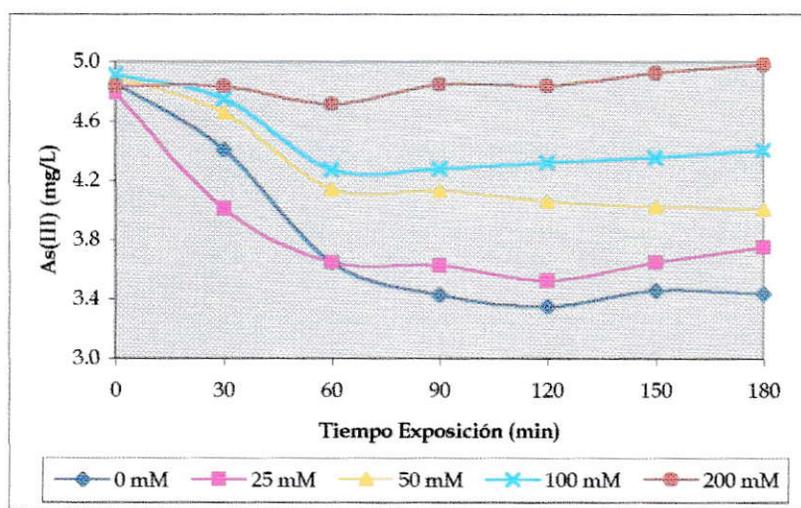


Fig. 3.23 Disminución de As(III) a diferentes concentraciones de ácido cítrico.

Los pH ácidos de las soluciones de ácido acético y cítrico (pH 1,72-4,72) impedirían una formación más eficiente de una fase sólida de (hidr)óxidos de Fe(III) para un inicio rápido de las reacciones Foto-Fenton.

Además, en presencia de O_2 y cuando la tasa de oxidación del $Fe(II)$ (ac) no es significativa, el $Fe(II)$ superficial puede reoxidarse antes de desprenderse, ya que la oxidación del $Fe(II)$ superficial es mucho más rápida que la del $Fe(II)$ (ac), acción que provocaría una baja en la eficiencia de la reacción de Fenton (Miles & Brezonik, 1981) y una disminución en los rendimientos del proceso fotooxidativo del $As(III)$. En general, los resultados obtenidos se contraponen con las investigaciones que señalan que los Sistemas Foto-Fenton son muy ineficientes a pH neutros o altos, debido al efecto sobre la especiación del $Fe(III)$. Sin embargo, hay que considerar que estos estudios ya disponen de una fase sólida de $Fe(III)$, en cambio, aquí es necesario esperar su formación, lo que es beneficiado a partir de pH cercanos al neutro. Por otro lado, aunque disminuya la eficiencia del Sistema Foto-Fenton a un alto pH, en los casos estudiados el proceso de fotooxidación del $As(III)$ demostró ser altamente eficiente en medio alcalino.

3.4 Rendimientos Fotooxidativos del $As(III)$ en Solución

Para determinar los rendimientos fotooxidativos del $As(III)$ en solución, se consideraron en cada caso las cantidades formadas de $As(V)$ a los 180 minutos de exposición.

3.4.1 $As(III)$. En presencia solamente de $As(III)$ las oxidaciones alcanzan un valor máximo entre un 40 y 50% (dependiendo de la cantidad de $As(III)$ adicionada inicialmente), las cuales descienden posteriormente hasta llegar prácticamente a cero. Luego, en estas condiciones no hay fotooxidación del $As(III)$ en solución causada solamente por radiación solar.

3.4.2 Fe(II). Los porcentajes de fotooxidación con 2 y 4 mg/L de Fe(II) son 9,4% y 28,6% respectivamente, con un aumento en la fotooxidación del 19,2%. Con 4 y 10 mg/L de Fe(II) los porcentajes de fotooxidación son 28,6% y 42,7% respectivamente, con un aumento en la fotooxidación del 14,1%. Como se observa, hay una disminución de la eficiencia entre fotooxidación y cantidad de Fe(II) adicionada; sin embargo el valor óptimo entre estos dos parámetros se alcanza aproximadamente a los 5 mg/L de Fe(II) (Figura 3.24).

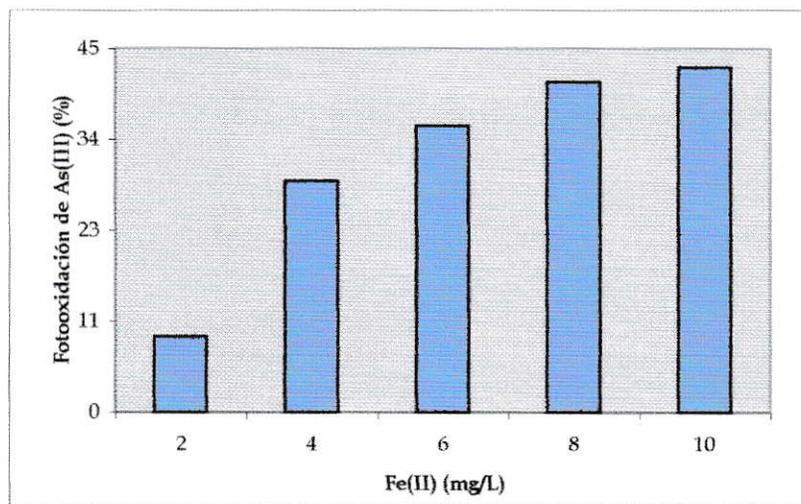


Fig. 3.24 Porcentajes de fotooxidación del As(III) a diferentes concentraciones iniciales de Fe(II).

Estos resultados mostrarían que a una concentración similar de As(III), la cantidad mínima adicionada de Fe(II) disminuye la fotooxidación del As(III) desde aproximadamente un 40-50% hasta un 9,4%, lo cual demostraría que en medio alcalino y bajo condiciones similares de radiación solar, se favorece más la oxidación del Fe(II) que del As(III) por efecto del O₂ atmosférico.

3.4.3 pH. En medio ácido (pH 2-7), la fotooxidación del As(III) varía en el rango 19,8-31,1% con un aumento en la fotooxidación del 11,3%; no obstante, en el tramo más ácido (pH 2-4) la fotooxidación está en el rango 19,8-22,6% con un aumento en la fotooxidación solamente del 2,8%. Por otro lado, en medio alcalino (pH 7-12), los porcentajes están en el rango 31,1-42,2% con un aumento en la fotooxidación del 12,1%. Esto demuestra que un bajo pH es una limitante en la fotooxidación del As(III) en solución (Figura 3.25).

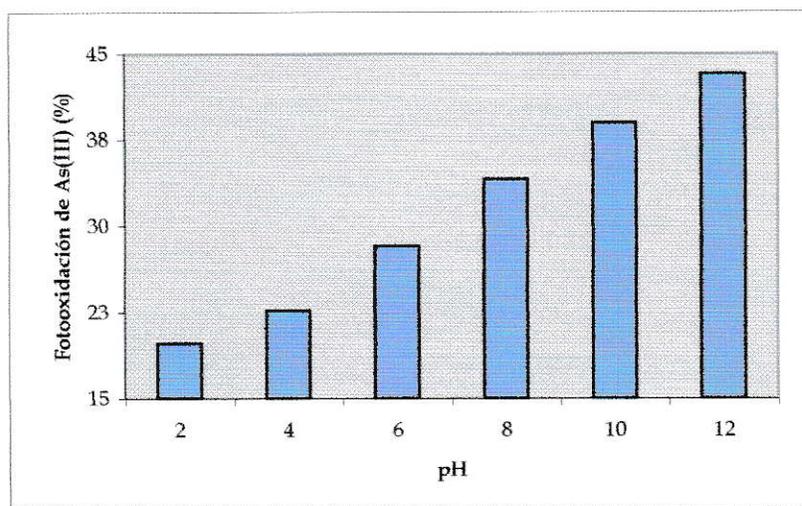


Fig. 3.25 Porcentajes de fotooxidación del As(III) a diferentes valores de pH.

3.4.4 Especies Orgánicas. Como se ha señalado anteriormente, los comportamientos fotooxidativos del As(III) en solución dependen principalmente del medio y del pH de reacción.

Las concentraciones utilizadas de acetato de sodio, oxalato de sodio y citrato de sodio provocaron que el rango de pH de las soluciones fuera medianamente alto (8,14-9,88) y que se obtuvieran, en general, altos porcentajes de fotooxidación del As(III) en solución (Figura 3.26). Los diferentes valores iniciales en la fotooxidación del As(III) a 0 mM, se deberían principalmente a las condiciones de variabilidad de la radiación solar en los distintos días. El valor de fotooxidación obtenido a 0 mM se consideró como valor base en el cálculo del porcentaje de fotooxidación adicional en presencia de las diferentes especies orgánicas estudiadas.

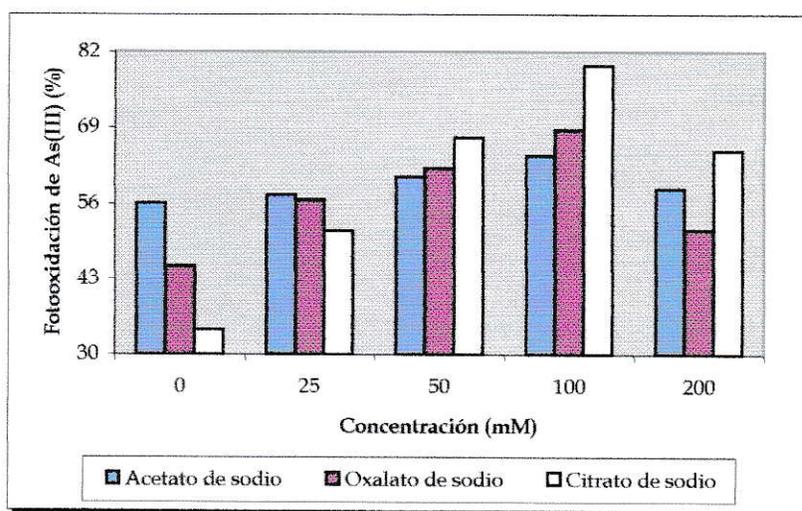


Fig. 3.26 Porcentajes de fotooxidación del As(III) en presencia de acetato, oxalato y citrato de sodio.

En acetato de sodio se presentaron variaciones en la fotooxidación del As(III) entre el 56,1% (0 mM) y el 58,5% (200 mM), alcanzándose el máximo a los 100 mM con un valor del 64,2%, es decir, con 100 mM se fotooxidó adicionalmente un 8,1% más de As(III). Posteriormente, el rendimiento en la fotooxidación del As(III) disminuyó levemente con el aumento en la concentración de acetato de sodio.

En oxalato de sodio se presentaron variaciones en la fotooxidación del As(III) entre el 45,3% (0 mM) y el 51,5% (200 mM), alcanzándose nuevamente el máximo a los 100 mM con un valor del 68,7%, es decir, con 100 mM se fotooxidó adicionalmente un 23,4% más de As(III). Posteriormente, el rendimiento en la fotooxidación del As(III) disminuyó más rápidamente con el aumento en la concentración de oxalato de sodio.

En citrato de sodio se presentaron variaciones en la fotooxidación del As(III) entre el 34,3% (0 mM) y el 65,0% (200 mM), alcanzándose también el máximo a los 100 mM con un valor del 79,7%, es decir, con 100 mM se fotooxidó adicionalmente un 45,4% más de As(III). Posteriormente, el rendimiento en la fotooxidación del As(III) también disminuyó rápidamente con el aumento en la concentración de citrato de sodio.

Las concentraciones utilizadas de ácido acético y cítrico provocaron que el rango de pH de las soluciones fuera bajo (1,72-4,72) y que los porcentajes de fotooxidación del As(III) descendieran con las concentraciones de los dos ácidos (Figura 3.27).

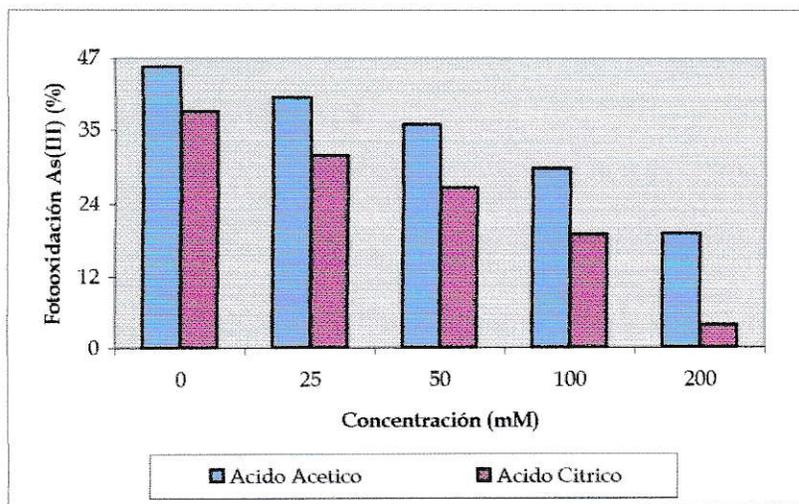


Fig. 3.27 Porcentajes de fotooxidación del As(III) en presencia de ácido acético y cítrico.

En ácido acético se presentó un descenso en los porcentajes de fotooxidación del As(III) desde un 45,6% (0 mM) hasta un 18,8% (200 mM). En este rango de concentraciones de ácido acético se generó un descenso del 26,8% en el rendimiento del proceso fotooxidativo del As(III). En ácido cítrico, por otro lado, también se presentó un descenso en los porcentajes de fotooxidación desde un 38,2% (0 mM) hasta un 3,7% (200 mM), generando un descenso del 34,5% en el rendimiento del proceso fotooxidativo.

Un aumento en la concentración del ácido cítrico produce un mayor descenso en los rendimientos fotooxidativos del As(III), confirmando que la especie orgánica menos eficiente para el proceso fotooxidativo del As(III) en solución es el ácido cítrico (Tabla 3.1).

Tabla 3.1		
Formación de As(V) y máximos porcentajes de fotooxidación del As(III) en solución		
En ausencia de especies orgánicas		
Condiciones experimentales	Formación de As(V) ^a (µg/J·h)	Fotooxidación del As(III) en solución
pH 2	0,043	19,8%
pH 4	0,062	22,6%
pH 6	0,076	28,2%
pH 8	0,100	34,0%
pH 10	0,107	38,9%
pH 12	0,115	43,2%
En presencia de especies orgánicas		
Condiciones experimentales	Formación de As(V) ^a (µg/J·h)	Fotooxidación del As(III) en solución
Acetato de sodio (100 mM)	0,136	64,2% ¹
Oxalato de sodio (100 mM)	0,147	68,7%
Citrato de sodio (100 mM)	0,204	79,7%
Ácido acético (100 mM)	0,072	29,4%
Ácido cítrico (100 mM)	0,054	18,6%

(a) Formación de As(V) dentro de los primeros 90 minutos de exposición.

Tanto en los rangos de pH ácidos como alcalinos, la fotooxidación del As(III) en solución se ve mayormente favorecida en presencia de especies orgánicas más que en ausencia de estas, observándose principalmente en el rango de pH alcalino (pH 8-12) y en presencia de acetato, oxalato y citrato de sodio.

3.5 Radiación Solar UV-A

La variabilidad de la radiación solar UV-A es el otro factor, junto con el pH, a considerar en el desarrollo de los estudios de fotooxidación del As(III) en solución. Los valores de radiación solar UV-A incidente, para cada parámetro estudiado, son mostrados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2			
Intensidad y energía total de la radiación solar UV-A incidente en las distintas experiencias realizadas			
Parámetro	Intensidad mínima (mW/cm ²)	Intensidad máxima (mW/cm ²)	R. solar UV-A total (J/cm ²)
1. As(III)	1,375	3,315	23,044
2. Fe(II)	1,228	3,339	22,931
3. pH	1,198	3,582	23,002
4. Acetato de sodio	0,979	3,114	22,863
5. Oxalato de sodio	1,065	2,947	22,013
6. Citrato de sodio	1,019	3,146	19,610
7. Ácido acético	1,057	3,174	20,462
8. Ácido cítrico	1,004	2,738	18,236
Promedio	1,115	3,169	21,520
Desv. Estándar	0,138	0,256	1,855
Coeficiente de variación (CV)	12,3%	8,3%	8,6%

Las intensidades de la radiación solar UV-A incidente durante el transcurso de las exposiciones, que no coinciden necesariamente con las intensidades máximas y mínimas, muestran diferencias en función de la posición del Sol, hecho que se nota principalmente al inicio de la exposición (CV=12,3%), pero, sin embargo, todas confluyen al valor máximo entre los 90-120 minutos de exposición (13⁰⁰ - 13³⁰ horas), tiempo que concuerda con la máxima radiación solar sobre la superficie de la Tierra (Figura 3.28).

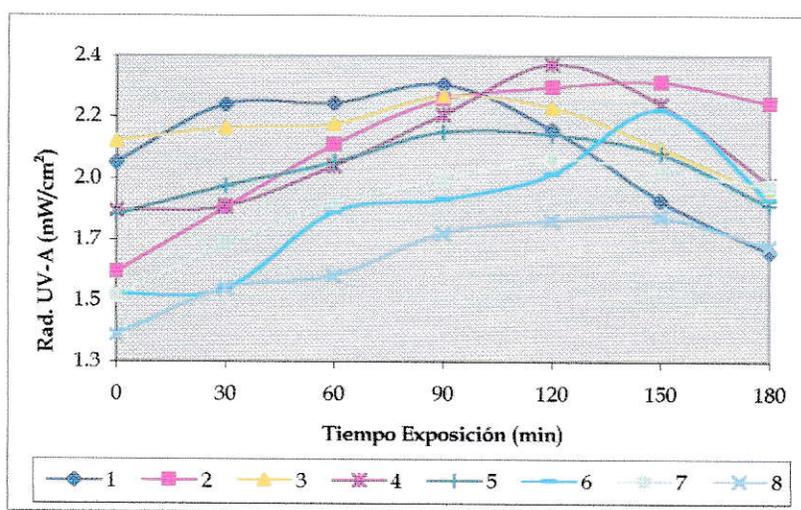


Fig. 3.28 Intensidades de la radiación solar UV-A durante el desarrollo de los experimentos de fotooxidación de As(III).

La radiación solar UV-A máxima incidente que se alcanza principalmente entre los 90-120 minutos de exposición, coincide con el tiempo en que todas las soluciones bajo estudio alcanzan un plateau en la formación de As(V).

Las razones de la coincidencia podrían deberse presumiblemente a que las especies oxidantes formadas fotoquímicamente en los Sistemas Foto-Fenton ($O_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} , OH^{\cdot}) llegan a saturarse con la energía acumulada, producto de la exposición a la radiación solar, es decir, la reactividad de estas especies con el As(III) disminuiría en función del aumento en la temperatura de las soluciones. Una mayor temperatura implica, además, una disminución del O_2 disuelto, hecho que afecta directamente en la generación de estas especies (o agentes) oxidantes, ya que el O_2 es el principal motor de las reacciones que ocurren en los Sistemas Foto-Fenton (ver Figura 4.1).

3.6 Proceso de Remoción del Arsénico en Solución. Los resultados de fotooxidación del As(III) en soluciones acuosas mostraron que la eficiencia del proceso aumenta progresivamente en función del acetato de sodio, oxalato de sodio y citrato de sodio a concentraciones entre 0mM y 100 mM. Considerando esto, los estudios de remoción del arsénico se realizaron en presencia de estas especies orgánicas en el rango de concentraciones anteriormente señalada. Las soluciones contenían inicialmente 5 mg/L de As(III), 5 mg/L de Fe(II) y concentraciones de las distintas sales orgánicas dependiendo del valor estudiado. La presencia de ácido acético y cítrico solamente era para realizar un estudio comparativo entre las distintas especies orgánicas. Una vez completado el proceso fotooxidativo, es decir, exposición a la radiación solar por 180 minutos, las soluciones permanecían en oscuridad por 24 horas para la decantación del coagulante con el arsénico adsorbido. En este caso, el coagulante era las sales férricas formadas durante el proceso fotooxidativo. Posteriormente los pasos a seguir en la determinación del arsénico removido fueron los siguientes:

1. Determinación del As(T) inorgánico soluble en las soluciones sin filtrar al tiempo final de la exposición (180 minutos).
2. Determinación del As(T) inorgánico soluble en las soluciones sin filtrar al cabo de 24 horas de permanencia en oscuridad.
3. Determinación del arsénico adsorbido, a partir del As(T) inorgánico soluble determinado a los 180 minutos y a las 24 horas.

Los estudios de remoción confirman que la eficiencia en la fotooxidación del As(III) disminuye en el siguiente orden: citrato de sodio (C)>oxalato de sodio (O)>acetato de sodio (A)>sin especie orgánica presente (S)>ácido acético (AA)>ácido cítrico (AC) (Figuras 3.29, 3.30 y 3.31).

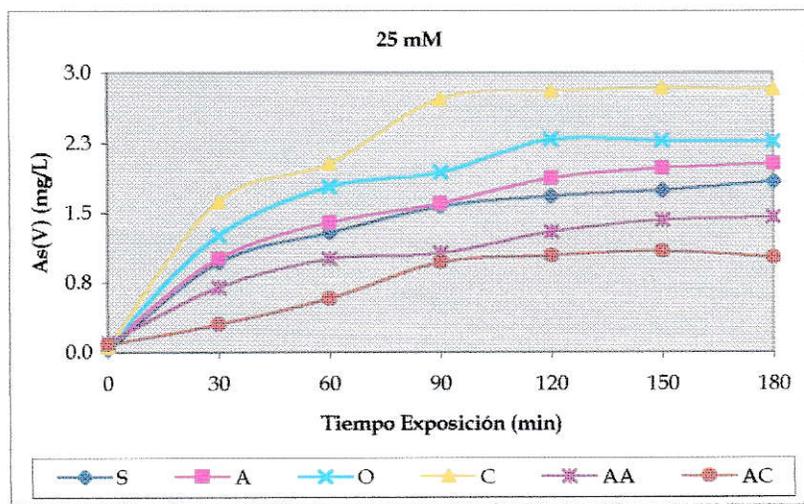


Fig. 3.29 Formación de As(V) en ausencia de especies orgánicas (S) y en presencia de 25 mM de acetato de sodio (A), oxalato de sodio (O), citrato de sodio (C), ácido acético (AA) y ácido cítrico (AC). En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 17,807 J/cm².

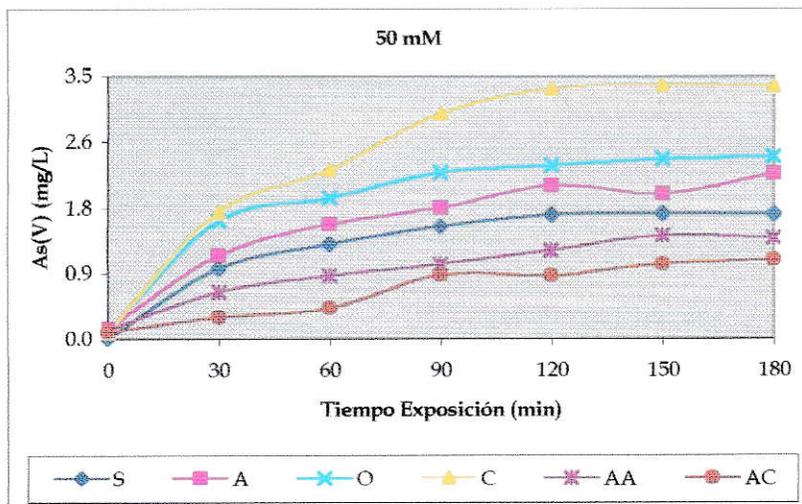


Fig. 3.30 Formación de As(V) en ausencia de especies orgánicas (S) y en presencia de 50 mM de acetato de sodio (A), oxalato de sodio (O), citrato de sodio (C), ácido acético (AA) y ácido cítrico (AC). En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 17,303 J/cm².

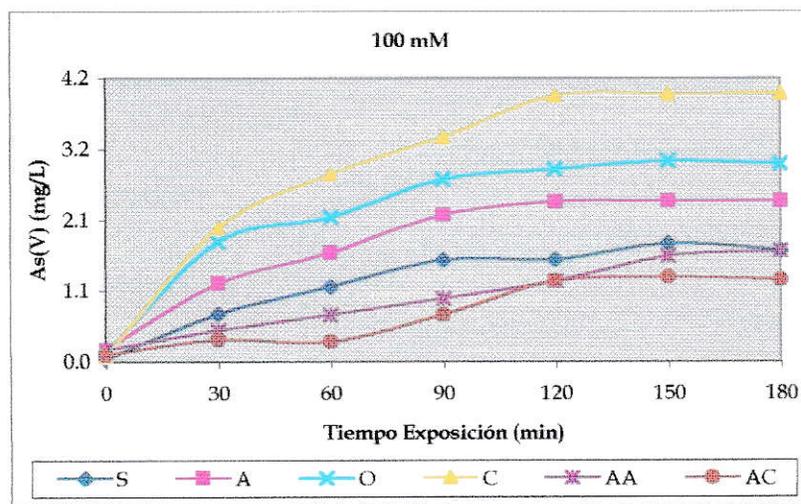


Fig. 3.31 Formación de As(V) en ausencia de especies orgánicas (S) y en presencia de 100 mM de acetato de sodio (A), oxalato de sodio (O), citrato de sodio (C), ácido acético (AA) y ácido cítrico (AC). En los 180 minutos de exposición, las soluciones recibieron una radiación solar UV-A total de 17,040 J/cm².

Tabla 3.3		
Porcentaje de remoción de arsénico en solución en ausencia de radiación solar		
As (T) inicial	As(T) 24 horas después	Remoción de As(T)
4,89 mg/L	4,77 mg/L	2,5%

Tabla 3.4			
Porcentajes de remoción de arsénico en solución en ausencia y en presencia de 25 mM de las especies orgánicas estudiadas expuestas a la radiación solar			
Parámetro	As(T) al final de la exposición	As(T) 24 horas después de exposición	Remoción de As(T)
Solución en ausencia de especies orgánicas	5,94 mg/L	4,67 mg/L	21,4%
Solución con acetato de sodio	5,79 mg/L	4,40 mg/L	24,1%
Solución con oxalato de sodio	5,67 mg/L	4,10 mg/L	27,6%
Solución con citrato de sodio	5,54 mg/L	3,60 mg/L	35,0%
Solución con ácido acético	5,49 mg/L	4,49 mg/L	18,2%
Solución con ácido cítrico	5,44 mg/L	4,74 mg/L	12,8%

La adición de citrato de sodio en una concentración de 25 mM y bajo una radiación solar total de 17,807 J/cm² remueve un 35,0% del arsénico presente en solución; en cambio para las otras sales orgánicas, acetato y oxalato de sodio, los porcentajes de remoción alcanzan un 24,1% y un 27,6% respectivamente.

Parámetro	As(T) al final de la exposición	As(T) 24 horas después de exposición	Remoción de As(T)
Solución en ausencia de especies orgánicas	5,99 mg/L	4,80 mg/L	19,8%
Solución con acetato de sodio	5,83 mg/L	4,26 mg/L	26,9%
Solución con oxalato de sodio	5,67 mg/L	3,94 mg/L	30,6%
Solución con citrato de sodio	5,53 mg/L	3,14 mg/L	43,1%
Solución con ácido acético	5,58 mg/L	4,62 mg/L	17,2%
Solución con ácido cítrico	5,48 mg/L	4,73 mg/L	13,6%

La adición de citrato de sodio en una concentración de 50 mM y bajo una radiación solar total de 17,303 J/cm² remueve un 43,1% del arsénico presente en solución; en cambio para las otras sales orgánicas, acetato y oxalato de sodio, los porcentajes de remoción alcanzan un 26,9% y un 30,6% respectivamente.

Tabla 3.6

Porcentajes de remoción de arsénico en solución en ausencia y en presencia de 100 mM de las especies orgánicas estudiadas expuestas a la radiación solar

Parámetro	As(T) al final de la exposición	As(T) 24 horas después de exposición	Remoción de As(T)
Solución en ausencia de especies orgánicas	5,97 mg/L	4,78 mg/L	19,9%
Solución con acetato de sodio	5,84 mg/L	4,13 mg/L	29,3%
Solución con oxalato de sodio	5,69 mg/L	3,58 mg/L	37,1%
Solución con citrato de sodio	5,55 mg/L	2,70 mg/L	51,4%
Solución con ácido acético	5,67 mg/L	4,61 mg/L	18,7%
Solución con ácido cítrico	5,48 mg/L	4,63 mg/L	15,5%

La adición de citrato de sodio en una concentración de 100 mM y bajo una radiación solar total de $17,040 \text{ J/cm}^2$ remueve un 51,4% del arsénico presente en solución; en cambio para las otras sales orgánicas, acetato y oxalato de sodio, los porcentajes de remoción alcanzan un 29,3% y un 37,1% respectivamente

CONCLUSIONES

A partir de las experiencias realizadas en torno a la fotooxidación solar de arsénico en solución, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- Los resultados obtenidos demuestran que los procesos de oxidación asistidas por luz solar efectivamente oxidan el As(III) disuelto y en donde no hay proceso fotooxidativo del As(III) sin la presencia de un catalizador como es el caso del hierro.
- El hierro en solución cumple una triple función: (1) fotoabsorbente, es decir, sus especies expuestas a la radiación solar sufren fotólisis para producir radicales reactivos con potenciales oxidativos, (2) fotocatalizador en las reacciones que forman parte del Sistema Foto-Fenton y (3) coprecipitante en los procesos de remoción del arsénico en solución.
- El pH de la solución determina los rendimientos del proceso fotooxidativo del As(III). Comparativamente, los mayores porcentajes de fotooxidación se obtienen a pH alcalinos.
- La presencia de especies orgánicas y la fotólisis de los complejos orgánicos con hierro generan especies y radicales reactivos adicionales que aumentan considerablemente los rendimientos fotooxidativos del As(III). Comparativamente, la fotólisis de los complejos orgánicos de hierro son más eficientemente fotolizados que aquellos complejos inorgánicos de hierro.

- Las sales orgánicas acetato de sodio, oxalato de sodio y citrato de sodio mostraron distintos comportamientos en los procesos de fotooxidación del As(III), a pesar de presentar similares pH de reacción (8,14-9,88), en donde los mayores rendimientos fotooxidativos del As(III) se alcanzaron con una concentración de 100 mM, donde el citrato de sodio presentó el mejor aporte tanto para el proceso fotooxidativo como para los procesos de remoción de arsénico en solución.
- El mejor resultado con citrato de sodio, frente a las otras sales orgánicas, se debe a que su estructura química le permite formar más radicales oxidantes durante las reacciones del Sistema Foto-Fenton.
- Los ácidos orgánicos acético y cítrico mostraron rendimientos fotooxidativos del As(III) muy por debajo de lo esperado. Los pH de reacción (1,72-4,72) y la especiación del hierro determinó los malos rendimientos obtenidos.
- La intensidad de la radiación solar es el otro factor que determinó los rendimientos fotooxidativos del As(III); no obstante, las bajas intensidades en esta zona del país desencadenaron que las concentraciones usadas de estas especies orgánicas fueran altas para este tipo de sistemas (0-200 mM).
- El objetivo de optar por un proceso fotooxidativo para reducir los niveles de arsénico en solución es utilizar oxidantes formados fotoquímicamente, en vez de los oxidantes químicos comúnmente usados, los cuales pueden contribuir a una contaminación de las aguas a tratar. La aplicabilidad de una metodología fotooxidativa de remoción de arsénico en lugares con mayor radiación solar y acceso restringido a otras metodologías más desarrolladas sería muy beneficioso.

BIBLIOGRAFÍA

- Abernathy, C. y Morgan, A. 2001. Chapter 3: Arsenic: Exposure and health effects. United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water. Water and Sanitation. World Health Organization (WHO).
- Anderson, R. K. y col. 1986. Selective Reduction of Arsenic Species by Continuous Hydride Generation. Part I. Reaction Media. *Analyst*, 111:1143-1152.
- Balmer, M. E. y Sulzberger, B. 1999. Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate. *Environ. Sci. Technol*, 33:2418-2424.
- Bangthanh, T. y col. 1999. New Method for the Direct Determination of Dissolved Fe(III) Concentration in Acid Mine Waters. *Environ. Sci. Technol*, 33:807-813.
- Burriel, F. y col. 2001. *Química Analítica Cualitativa*. Decimoctava Edición. International Thompson Editores, España. pp 125-128.
- Cáceres, Luis y Rieckhoff, Maria. 2001. Remoción de arsénico en Columnas Rellenas con Viruta de hierro. XIV Congreso de Ingeniería Sanitaria y Ambiental AIDIS-CHILE.
- Fendorf, Scott y col. 1997. Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure. *Environ. Sci. Technol*, 31:315-320.

- Ferguson, J. F. y Anderson, M. A. 1974. Chemical form of arsenic in water supplies and their removal. In *Chemistry of Water Supply, Treatment and Distribution* (Edited by Rubin, A. J.), pp. 137-158. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.
- Grossl, Paul R. y col. 1997. Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 2. Kinetic Evaluation Using a Pressure-Jump Relaxation Technique. *Environ. Sci. Technol*, 31:321-326.
- Hug, S. y Laubscher, H. 1997. Iron(III) Catalyzed Photochemical Reduction of Chromium(VI) by Oxalate and Citrate in Aqueous Solutions. *Environ. Sci. Technol*, 31:160-170.
- Johnston, R. y col. 2001. Chapter 6: Safe Water Technology. United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water. Water and Sanitation. World Health Organization (WHO).
- Khoe, G. y col. 1997. Photoassisted oxidation of species in solution. United States, US Patent No. 5688378. CRC for Waste Management & Pollution Control (AU).
- Le, C., y col. 2000. Speciation of Submicrogram per Liter Levels of Arsenic in Water: On-Site Species Separation Integrated with Sample Collection. *Environ. Sci. Technol*, 34:2342-2347.
- Manning, B. y Martens, D. 1997. Speciation of Arsenic(III) and Arsenic(V) in Sediment Extracts by High-Performance Liquid Chromatography-Hydride Generation Atomic Absorption Spectrophotometry. *Environ. Sci. Technol*, 31:171-177.

- Mazellier, P. y Sulzberger, B. 2001. Diuron Degradation in Irradiated, Heterogeneous Iron/Oxalate Systems: The Rate-Determining Step. *Environ. Sci. Technol*, 35:3314-3320.
- Miles, C. y Brezonik, P. 1981. Oxygen Consumption in Humic-Colored Waters by a Photochemical Ferrous.Ferric Catalytic Cycle. *Environ. Sci. Technol*, 15:1089-1095.
- MSE Technology and Applications, Inc., Australian Nuclear Science & Technology Organization Environment Division. 1998. Final Report-Arsenic Oxidation Demonstration Project.
- Pierce, M. L. y Moore, C. B. 1982. Adsorption of Arsenite and Arsenate on Amorphous Iron Hydroxide. *Water Res.*, 16:1247-1253.
- Rasmussen, L. y Jebjerg K. 2001. Chapter 2: Environmental Health and Human Exposure Assessment. United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water. Water and Sanitation. World Health Organization (WHO).
- Shraim, Amjad. 1999. Speciation of Arsenic in Environmental Systems. Australian Digital Theses Program. University of Queensland, Australia.
- Smedley, P. L. y Kinniburgh, D. G. 2001. Chapter 1: Source and behaviour of arsenic in natural waters. United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water. Water and Sanitation. World Health Organization (WHO).
- Voelker, B. y col. 1997. Iron Redox Cycling in Surface Waters: Effects of Humic Substances and Light. *Environ. Sci. Technol*, 31:1004-1011.
- Wegelin, M. y col. 2000. SORAS- a simple arsenic removal process. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), Switzerland.

- Wilkie, J. y Hering, J. 1998. Rapid Oxidation of Geothermal Arsenic(III) in Streamwaters of the Eastern Sierra Nevada. *Environ. Sci. Technol*, 32:657-662.
- Zuo, Y. y Holgné, J. 1992. Formation of Hydrogen Peroxide and Depletion of Oxalic Acid in Atmospheric Water by Photolysis of Iron(III)-Oxalato Complexes. *Environ. Sci. Technol*, 26:1014-1022.