

¿Podemos medir arsénico con el método azul de molibdeno en agua de forma confiable?

Can we reliably measure arsenic with the molybdenum blue method in water?

AGUAYO HERNÁNDEZ LAILA DANAE¹, HERRERA ACOSTA ANDRÉS², IBARRA MORALES SAMANTHA DEL CARMEN³, GURROLA SALDAÑA MÓNICA DANIELA⁴, RAMOS GUTIÉRREZ LAURA⁵, DAMIÁN ASCENCIO CÉSAR EDUARDO⁶, SALDAÑA ROBLES ADRIANA⁷

^{1,5} Ingeniería Ambiental, División Ciencias de la Vida, Campus Irapuato Salamanca, Universidad de Guanajuato

^{2,4,7} Ingeniería Agrónica, División Ciencias de la Vida, Campus Irapuato Salamanca, Universidad de Guanajuato

⁶ Ingeniería Mecánica, División de Ingenierías, Campus Irapuato Salamanca, Universidad de Guanajuato

ld.aguavoherandez@ugto.mx¹, a.herreraacosta@ugto.mx², sdc.ibarramorales@ugto.mx³, md.gurrolasaldana@ugto.mx⁴, lramosgutierrez@ugto.mx⁵, cesar.damian@ugto.mx⁶, adriana.saldana@ugto.mx⁷

Resumen

El agua es un recurso esencial para los seres vivos, por lo cual es necesario que este recurso hídrico tenga una calidad adecuada, tanto para consumo humano como para los ecosistemas. Debido a lo anterior la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha fijado como límite máximo para aguas de consumo humano una concentración de 10 µg/L de arsénico mientras que la Norma Oficial Mexicana 127 SSA1 2021 establece un límite máximo de arsénico en agua para consumo humano de 25 µg/L. El agua puede estar contaminada de manera natural o antropogénica con arsénico. De forma natural esta contaminación es originada por la disolución de minerales en el agua debido a las condiciones fisicoquímicas. El arsénico presente en el agua puede causar diversos daños a los seres humanos, tales como: engrosamiento y decoloración de la piel, dolor estomacal, náuseas, vómitos y diarrea, diabetes y trastornos en el sistema reproductor, nervioso, inmunitario o cardíaco. Debido a lo anterior han surgido diversas técnicas para determinar contaminantes en agua, entre estos, el método azul de molibdeno. Este método espectrofotométrico se basa en la formación del complejo arseno-molibdato, entre el arseniato y el molibdato de amonio. El método colorimétrico del azul de molibdeno se considera una forma simple, rápida, económica y sensible para determinar el As inorgánico en muestras de agua. Además, no requiere de equipamiento costoso y se puede emplear en un amplio rango de concentraciones. Sin embargo, el tiempo de espera para formación del complejo arsenomolibdato es muy variable y dependiente de las condiciones de temperatura. En el presente trabajo se pretende determinar el tiempo de formación del arseno-molibdato para determinar el instante adecuado para la medición del color a través del UV-VIS.

Palabras clave: arsénico, azul de molibdeno, metodología, tiempo.

Introducción

El arsénico es un elemento natural que fue descubierto en el año 1250 por San Alberto Magno (Pamila Tecuatzin, 2019) y su primer investigador fue George Brandt en el año 1633, desde entonces el arsénico se considera extremadamente tóxico en su forma inorgánica, lo podemos encontrar en la corteza terrestre, aguas superficiales y subterráneas (González, M. G. 2011). Es un constituyente natural de rocas y formaciones minerales.

Una vez disuelto el arsénico en agua, los seres humanos están expuestos al arsénico inorgánico mediante el consumo y uso del agua (World Health Organization, 2022). Algunos de los usos más importantes del agua son, consumo humano, riego de cultivos agrícolas, procesos industriales, minería y urbanización (Rodríguez Padilla, 2021). Existen dos formas de contaminación de agua por As, (1) antropogénica y (2) natural. (1) La contaminación por As de forma antropogénica es debida a las actividades humanas, los compuestos con arsénico tienen diversas aplicaciones, tales como, insecticidas (arseniato de plomo y calcio), fungicidas, herbicidas y defoliantes contaminando mantos acuíferos y corteza terrestre. Debido a lo anterior es importante conocer los niveles de arsénico en agua (Bocanegra et al., 2002). (2) La contaminación por As de manera

natural ocurre cuando se produce el proceso de desintegración y disolución de rocas con alto contenido de As, en este proceso se contamina los mantos acuíferos provocando contaminación con arsenito (As III) y arsenato (As V) (Rodríguez Padilla, 2021). Si bien la contaminación de los pozos de agua potable con arsénico puede deberse a las actividades humana antes mencionadas, generalmente la principal fuente de esta contaminación se debe al transporte de As de los minerales de la corteza terrestre a los mantos acuíferos, por condiciones hidrometeorológicas específicas y en los sitios mineros al incrementar la exposición del arsénico al medio ambiente durante el proceso de excavación.

El As es un problema a nivel mundial, ya que se han encontrado altas concentraciones de este contaminante en países tales como Bangladesh, China, España, Argentina, México, Chile, Estados Unidos, Canadá, Inglaterra, entre otros (Saldaña et al., 2021). En México el As ha sido ampliamente estudiado y se han encontrado altas concentraciones desde el norte hasta el centro del país. En particular en el estado de Guanajuato existe alto contenido de arsénico presente en el agua (González et al., 2022) el cual se distribuye en diversos municipios tales como valle de Santiago, Salamanca, Silao, Irapuato entre otros, en donde se han encontrado concentraciones que van desde lo permitido por la NOM 127 hasta mayores a 800 µg/L.

El arsénico puede introducirse en el organismo de los seres humanos al inhalar polvos o gases que lo contengan, absorbido a través de la piel, y finalmente puede llegar al ser humano por ingestión directa o al beber y consumir alimentos utilizando agua de pozo contaminada para prepararlos. La absorción de As presente en el agua por los seres vivos depende de la liposolubilidad del compuesto. Una vez que se absorbió el arsénico pasa al torrente sanguíneo y se distribuye a los diferentes órganos; se deposita principalmente en el hígado, riñón, corazón, pulmón y piel (Bocanegra et al., 2002; Chen et al., 2009). Los efectos a la salud debidos a la exposición de arsénico pueden ser crónicos o agudos, algunos de estos son mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1. Efectos en la salud por la exposición al arsénico.

	<ul style="list-style-type: none"> ● Daño severo gastrointestinal con dolores, vómitos y diarrea. (Luciano et al., 2010) ● Vasodilatación, caída de la presión sanguínea. ● Daño renal glomerular y tubular con reducción de volumen urinario y anuria final. ● Depresión y parálisis de la respiración. Puede causar la muerte. ● Pérdida de movimientos voluntarios y parálisis de origen central. ● Hipotermia. ● Contracciones musculares. ● Anormalidades cardíacas.
Efectos crónicos	<ul style="list-style-type: none"> ● Cambios de pigmentación en la piel, lesiones cutáneas, durezas y callosidades en las palmas de las manos y las plantas de los pies (hiperqueratosis). (Luciano et al., 2010) ● Cáncer de piel. ● Cáncer de vejiga y de pulmón. ● Problemas relacionados con el desarrollo, diabetes y enfermedades pulmonares, cardiovasculares e infartos de miocardio.

Debido a lo anterior la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha fijado como límite máximo para aguas de consumo humano una concentración de 10 µg/L de arsénico, así como la Secretaría de Salud, propone la modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano, límites permisibles de la calidad del agua, estableciendo un límite permisible para arsénico de 25 µg/L. Por lo cual una pronta y confiable detección de arsénico en agua es importante.

Comentado [LR1]: No me queda clara la redacción, tal vez "propuso" se leería mejor, pero ¿se podría la NOM anterior, la de 1994? Para que se entienda que se modificó el valor de referencia que antes era de 0.05 mg/L

Debido a lo anterior han surgido diversos métodos para realizar detecciones de arsénico *in situ*, la cuales deben ser rápidas y confiables, entre ellas el método de azul de molibdeno. El análisis del As (V) puede realizarse mediante el método del azul de molibdeno (MB) (Kiso et al., 2015, Dhar et al., 2004), este método es descrito a detalle por la Asociación Oficial de Químicos Analíticos (AOAC), y se considera uno de los más recomendable para la determinación de arsénico en agua; es fácil y accesible por sus bajos costos e implementaciones (Smedley et al., 2002).

Comentado [LR2]: Aunque la determinación es en laboratorio, se toma como *in situ*?

Objetivo

Evaluar la precisión de la determinación de arsénico a través del método azul de molibdeno con respecto al tiempo a diferentes concentraciones en soluciones estándar a temperatura ambiente.

Justificación

En la actualidad, la contaminación por arsénico del agua subterránea es un problema muy extendido tanto en México como a nivel mundial, lo que genera un problema de salud pública para la población expuesta a esta agua, llegando a causar diversas lesiones y en casos severos, cáncer de diferentes órganos y mortalidad a edades tempranas.

Por lo anterior, se requiere desarrollar métodos de medición de arsénico que sean confiables, de bajo costo y de implementación sencilla (como el método azul de molibdeno) para que sea posible aplicarlos sobre todo en las comunidades más alejadas y de difícil acceso a agua potable de calidad; buscando posteriormente implementar la tecnología necesaria, accesible y eficaz.

Comentado [LR3]: Me parece que se queda inconclusa la idea final. Y eficaz... ¿para qué?

Metodología

Preparación de reactivos para determinación de Arsénico (As):

Agente A: Se dispersan 10.4 g de molibdato de amonio y 0.0176 g de tartrato de antimonio potásico en 29.4 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 9 mol/L y se diluyen con 30.6 mL de agua destilada hasta un volumen final de 100 mL en un matraz aforado. Esta solución se almacena en un recipiente de color ámbar (Figura 1).

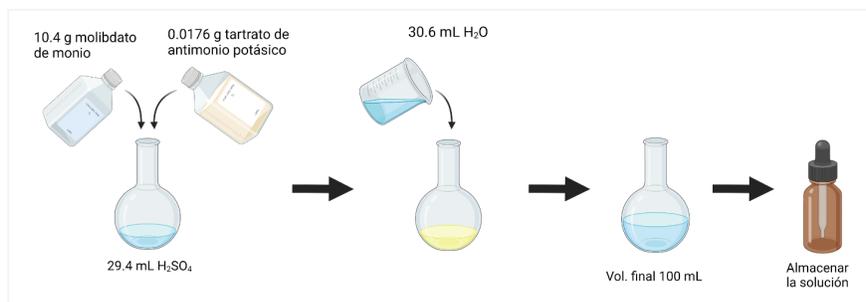


Figura 1. Preparación del agente A.

Solución oxidante: Se disuelven 0.0063 g de $KMnO_4$ en 50 mL de agua destilada y se agita. Esta solución de $KMnO_4$ también se almacena en un frasco ámbar (Figura 2).

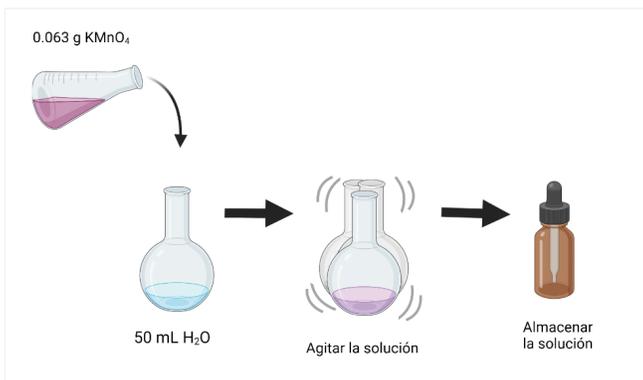


Figura 2. Preparación de solución de permanganato de potasio.

Solución generadora del cromoforo: Se prepara una solución de ácido ascórbico justo antes de ser usada, agregando 1.08 g de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) en 10 mL de agua destilada, se disuelve hasta obtener una tonalidad cristalina y evitando la formación de grumos, cubrir inmediatamente el matraz con papel aluminio para evitar que la solución se degrade (Figura 3).

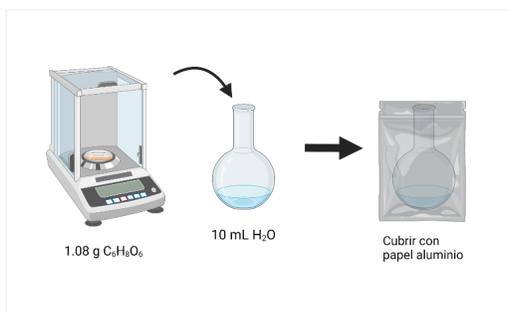


Figura 3. Preparación de solución de ácido ascórbico.

Para la predeterminación de As se utilizan 8.8 mL del analito y se vierte 0.1 mL de la solución de oxidante (KMnO_4) en un matraz aforado de 10 mL. La dilución se agita durante 45 s para asegurar una mezcla uniforme de los constituyentes. Inmediatamente después se añaden 0.1 mL de H_2SO_4 al 98 % y se vuelve a agitar la solución durante 45 s. Luego se agregan 0.4 mL del Agente A y se agita nuevamente la solución por 45 s. Después se agregan 0.2 mL de la solución generadora del cromoforo (ácido ascórbico) y se vuelve a agitar la solución. Finalmente, se agrega agua destilada hasta alcanzar 10 mL. La mezcla final se deja reposar a temperatura ambiente en intervalos de 10, 20, 30, 40, 45, 50, 60, 90, 100, 120 y 240 minutos y se mide la absorbancia a 843 nm ((UV-Vis) Figura 4) (Vazquez-Jaime et al., 2020). La concentración de analito se obtiene de la siguiente mediante la ecuación (1).

$$C_{\text{muestra}} = \frac{V_{\text{total}} C_{\text{medida}}}{V_{\text{muestra}}} \quad (1)$$

Donde C_{muestra} es la concentración de As de la muestra y V_{medida} es la medida de la concentración de As por el espectrofotómetro UV-Vis.

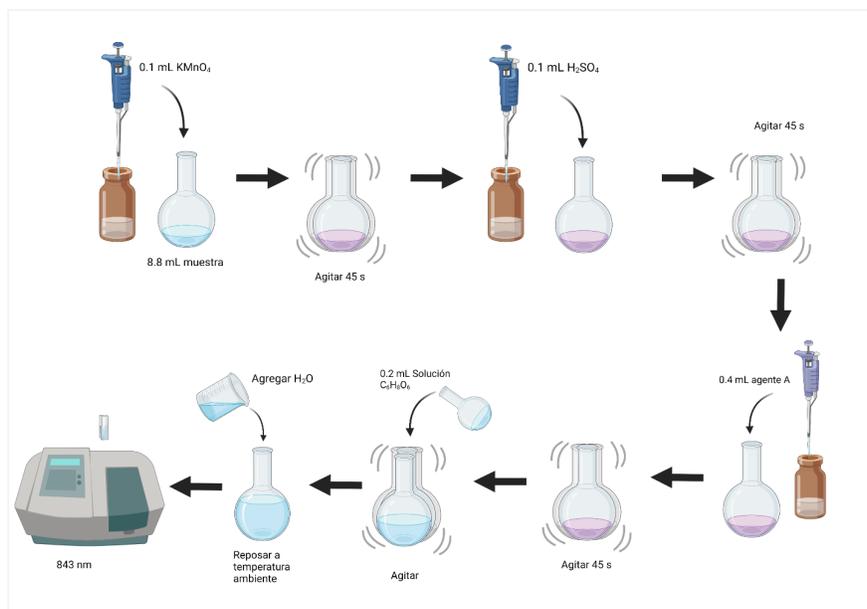


Figura 4. Diagrama de la preparación de la muestra de arsénico

Resultados

La Figura 5 demuestra claramente la existencia de dos grupos distintos en las determinaciones de As en agua. El primero comprende las bajas concentraciones de As (100, 300, 600 y 900 $\mu\text{g/L}$) (Figura 5a). En este conjunto, la variación en la medición de la concentración de As a través del tiempo es más baja en comparación con el segundo grupo, formado por altas concentraciones de As (1500, 2500 y 3000 $\mu\text{g/L}$) (Figura 5b). Este último exhibe una notable variación entre las mediciones de tiempo, posiblemente debido al tiempo requerido para alcanzar el equilibrio en la reacción.

En el primer grupo, se aprecia un aumento de la concentración en las mediciones a medida que se incrementa el tiempo. Específicamente, a partir del minuto 100, la variación se reduce, resultando en una medición que se mantiene lineal.

El segundo grupo (Figura 5b) muestra un comportamiento similar, con la notable excepción de la concentración de 3000 $\mu\text{g/L}$. En este caso, el patrón es inverso: a partir de los 100 minutos, la concentración medida disminuye. Esto podría sugerir que diferentes mecanismos están en juego a estas concentraciones, o que la reacción puede estar llegando a un estado de equilibrio a una velocidad diferente. Esto último es particularmente intrigante y merece un análisis más detallado en investigaciones futuras.

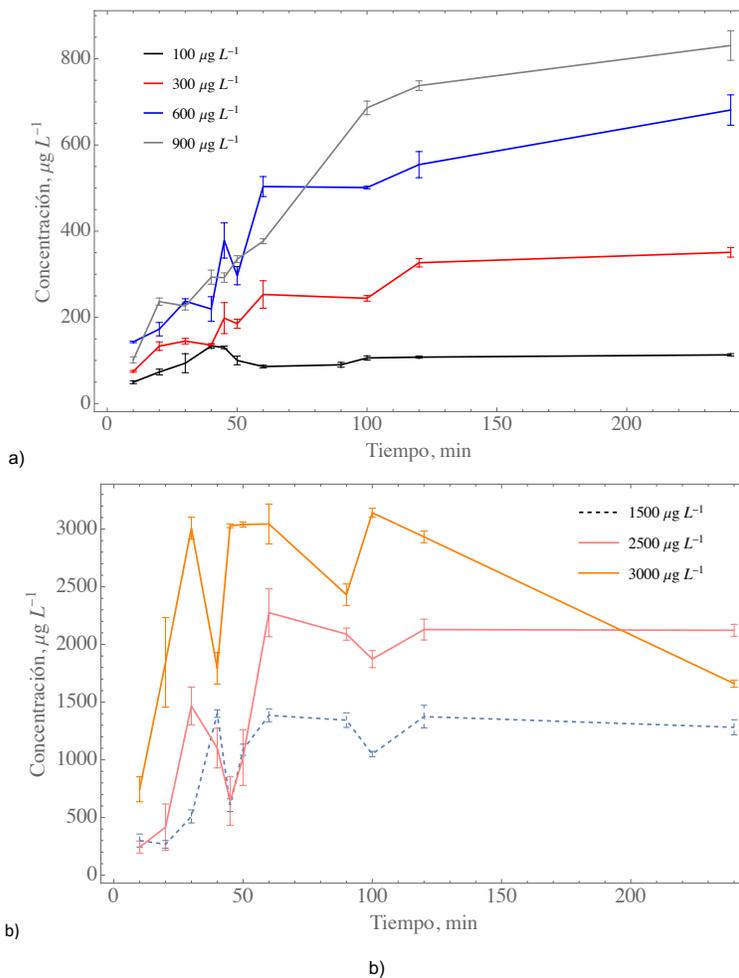


Figura 5. Variación de la concentración respecto al tiempo para diferentes concentraciones iniciales, a) para concentraciones de 100 a 900 $\mu\text{g/L}$ y b) 1500 a 3000 $\mu\text{g/L}$.

Los tiempos apropiados para la medición del color se definieron como aquellos necesarios para que la concentración medida coincidiera con la concentración inicial. La Figura 6 ilustra los tiempos promedio adecuados para las concentraciones utilizadas en este estudio. Como se observa en la Figura 6, al aumentar la concentración inicial de 0 a 900 $\mu\text{g/L}$, el tiempo óptimo para la medición se incrementa de manera proporcional. Este comportamiento es coherente con la idea de que, a medida que aumenta la concentración inicial, también lo hace la complejidad de la reacción, requiriéndose más tiempo para alcanzar un estado estable donde la concentración medida iguale a la inicial.

Sin embargo, para concentraciones superiores a 900 $\mu\text{g/L}$, se detecta una disminución en el tiempo adecuado para la medición. Esta tendencia inversa podría indicar que, a partir de concentraciones mayores a 900 $\mu\text{g/L}$, la velocidad de reacción en la formación del cromóforo aumenta. Este fenómeno podría atribuirse a un cambio en la dinámica de la reacción a estas concentraciones más altas, lo cual conduce a un equilibrio más rápido.

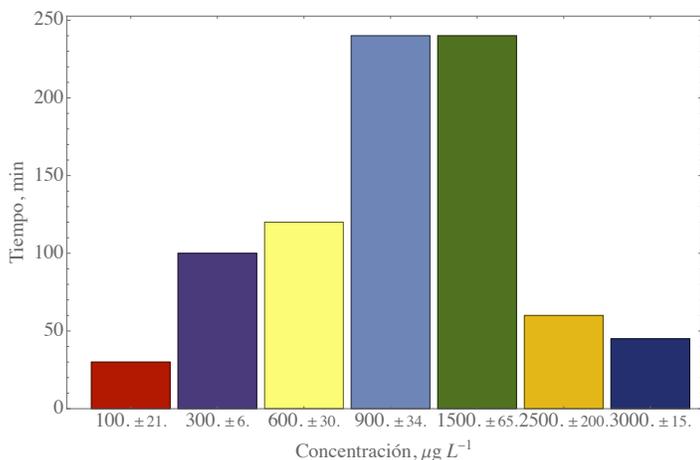


Figura 6. Tiempos adecuados para la medición de color en el UV-VIS para diferentes concentraciones iniciales.

Esto sugiere que la relación entre la concentración inicial y el tiempo de medición no es lineal en todo el rango de concentraciones, lo cual es un hallazgo relevante y podría tener implicaciones significativas para mejorar la eficiencia del método de azul de molibdeno en la detección de arsénico en el agua.

Conclusiones

En este proyecto de investigación, examinamos el tiempo de formación del arseno-molibdato al estimar el tiempo óptimo para la medición del color en UV-VIS, utilizando un rango de concentraciones iniciales. Encontramos que el tiempo de complejación depende de estas concentraciones iniciales. En concreto, a medida que aumenta la concentración inicial, el tiempo de formación del complejo aumenta proporcionalmente. El tiempo óptimo se encontró alrededor de 40 minutos para concentraciones de 0 a 1000 ppb, y entre 50 a 60 minutos para concentraciones superiores a 1000 ppb hasta 3000 ppb.

El tiempo óptimo para la determinación de arsénico mediante el método de azul de molibdeno a temperatura ambiente se determinó dentro del rango de 100 a 120 minutos, debido a la menor desviación estándar observada en este intervalo.

La mayoría de las curvas de medición de concentración alcanzan la concentración inicial entre 35 y 45 minutos, pero esta concentración disminuye hasta la marca de 100 minutos, después de la cual comienza a aumentar nuevamente. Este patrón podría indicar potencialmente la liberación de arsénico del arseno-molibdato degradado y su posterior re-complejación con el reactivo excedente del agente A.

Bibliografía

- Bocanegra, O. C., Bocanegra, E. M., & Alvarez, A. A. (2002, March). Arsénico en aguas subterráneas: su impacto en la salud. In XXXII IAH and VI ALHSUD CONGRESS "Aguas Subterráneas y Desarrollo Humano". Mar del Plata (pp. 21-27).

- De la Rosa Hernández, P. M. (2018). Efectos Toxicológicos: Arsenico. Beyond the word in the criminal evaluation. *Visión Criminológica-Criminalística*, 6(24), 36-43.
- De una planta tipo, C. C. T. D. y. A. (s/f). Remoción del Arsénico mediante Coagulación, Filtración y Sedimentación. Edu.ar. Recuperado el 3 de junio de 2023, de http://www.edutecne.utn.edu.ar/agua/Agua_Remocion_arsenico.pdf
- González, M. G. (2011). Especiación indirecta de arsénico mediante filtros descartables.
- González-Alvarez, A. D. (2022). Termodinámica de la bi-adsorción de As (V) y F-sobre óxido de grafeno modificado con goetita.
- Kiso Y., Asaoka S., Kamimoto Y., Tanimoto S. y Yokota, K. (2015). Detection tube method for trace level arsenic. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(1), 40-45. DOI: 10.1016/j.jece.2014.11.017
- La toxicidad del arsénico ¿Cuáles son los efectos fisiológicos de la exposición al arsénico? ATSDR en español. (s. f.). https://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/efectos_fisiologicos.html#:~:text=El%20ars%C3%A9nico%20puede%20provocar%20c%C3%A1ncer,de%20piel%20pulm%C3%B3n%20y%20vejiga.
- Luciano Cabezas (2010). Remoción del Arsénico mediante Coagulación, Filtración y Sedimentación Comparación con tecnologías disponibles y análisis de una planta tipo. Microsoft Word - Remoci\363n de Ars\351nico - Bourmod, Cabezas, Perez.doc.doc) (utn.edu.ar)
- M. Vázquez-Jaime, J.A. Arcibar-Orozco, C.E. Damián-Ascencio, A.L. Saldaña-Robles, M. Martínez-Rosales, A. Saldaña-Robles, S. Cano-Andrade. Effective removal of arsenic from an aqueous solution by ferrhydrite/goethite graphene oxide composites using the modified Hummers method. (2020) 2-3
- Pamila Tecuatzin, I. V. Á. N. (2019). Remoción de arsénico y flúor del agua subterránea de Chihuahua mediante hidrogeles de quitosano, sintetizados con radiación gamma (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Chihuahua).
- Rahman, M. M., Ng, J. C., & Naidu, R. (2009). Chronic exposure of arsenic via drinking water and its adverse health impacts on humans. *Environmental geochemistry and health*, 31, 189-200.
- RODRIGUEZ, A. V. V. (2011). Remoción de arsénico por medio de carbón activado modificado con nanopartículas de hidróxido de hierro.
- Rodríguez Padilla, C. (2021). Intoxicación por arsénico. *Medicina Legal de Costa Rica*, 38(2), 4-16.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behavior, and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*, 17(5), 517-568.
- User, S. (s. f.). La remoción de arsénico y flúor en agua proveniente de pozos profundos. <https://www3.ugto.mx/eugreka/contribuciones/25-la-remocion-de-arsenico-y-fluor-en-agua-de-proveniente-de-pozos-profundos#:~:text=En%20Guanajuato%20podemos%20encontrarnos%20con,ocasiona%20diferentes%20tipos%20de%20enfermedades.>
- World Health Organization: WHO. (2022). Arsénico. www.who.int. <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>