



FACULTAD DE FARMACIA
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

TRABAJO FIN DE GRADO

**TÍTULO: ECOTOXICOLOGÍA DEL ARSÉNICO: MOVILIZACIÓN
EN SUELOS Y AGUAS, RELEVANCIA CLÍNICA Y MÉTODOS DE
ELIMINACIÓN.**

Autor: Beatriz Fernández Sanz

D.N.I.: 51478981-J

Tutor: Miguel Ángel Casermeiro Martínez

Convocatoria: Febrero - 2015

Índice:

Resumen.....	3
1. Introducción y antecedentes.....	3
1.1 Consideraciones generales sobre el arsénico.....	4
1.2 Presencia en el medio ambiente y vías de exposición al arsénico.....	5
1.3 Aplicaciones del Arsénico.....	6
2. Objetivos.....	7
3. Metodología.....	7
4. Resultados y discusión.....	7
4.1 Origen del arsénico.....	7
4.2 Liberación del arsénico desde la arsenopirita.....	9
4.3 Relevancia del pH en la liberación del arsénico.....	10
4.4 Efecto del potencial redox en la liberación del arsénico.....	12
4.5 El arsénico en las aguas subterráneas.....	13
4.6 Relevancia clínica del arsénico.....	15
4.7 Patologías derivadas de la intoxicación con arsénico.....	15
4.8 Técnicas para eliminar el arsénico de aguas contaminadas.....	16
5. Conclusiones.....	18
6. Referencias bibliográficas.....	19

Resumen:

El arsénico por historia ha sido uno de los elementos más usados para envenenar. En la actualidad, también es causa de numerosas intoxicaciones, si bien se producen por contaminación en los suelos y las aguas de consumo humano. En el presente trabajo, se hace una revisión bibliográfica de artículos relacionados con la contaminación por arsénico, cuáles son los factores que determinan una mayor movilización del mismo, los efectos clínicos tras la intoxicación con arsénico, así como los métodos que se usan en la descontaminación de los territorios afectados por grandes cantidades de arsénico.

Palabras clave: arsenic, soil, background, arsenic and pH, arsenic and Eh, patologías del arsénico, distribución, eliminación arsénico.

1.Introducción y antecedentes:

Napoleón, Nerón, el cardenal Orsini... son muchas de las celebridades históricas que aún a día de hoy se siguen viendo envueltas en numerosas especulaciones, pero ¿qué pueden tener en común estos tres personajes históricos?. Y es que aunque vivieran en épocas tan distintas y alejadas en el tiempo, los tres se cree que murieron por la misma causa, el envenenamiento con Arsénico.

Según la historia, ha sido uno de los elementos más usados para envenenar, por eso se le ha llegado a considerar como el rey de los venenos habiendo influido en la historia más que cualquier otro tipo de tóxico, ya que no existe ninguna sustancia que haya causado tantas muertes como el arsénico. Fue el agente homicida en el 75% de los envenenamientos juzgados en Francia en el siglo XIX y en Gran Bretaña, las muertes por envenenamiento con arsénico, llegaron a ser la mitad de los casos enjuiciados entre 1815 y 1860.

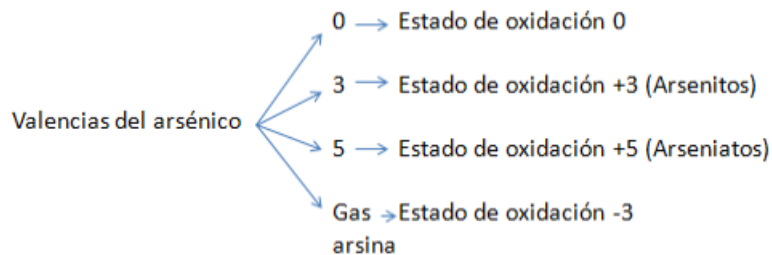
Sin embargo, no solo se usó para matar a personas importantes en su momento, sino que "paradójicamente, también fue usado en el pasado para tratar diferentes afecciones", por ejemplo a finales del siglo XIX, salieron a la venta las pastillas con arsénico del doctor Simms, que se creía que tenían efectos cosméticos y para avivar el ánimo.

En la actualidad sigue formando parte de la vida de millones de personas que continúan expuestas, a través de la comida, el aire, el agua o a través de los suelos. Todas estas vías de exposición pueden determinar la aparición de ciertas enfermedades cuando los niveles de arsénico a los que las personas están expuestas, son considerados un problema de salud pública. (Nriagu et al., 2007)

1.1 Consideraciones generales sobre el arsénico:

El arsénico está ampliamente distribuido en nuestro planeta, es un constituyente natural de la Tierra, que se encuentra en la vigésima posición en abundancia en relación con otros elementos. (Battacharya et al., 2007)

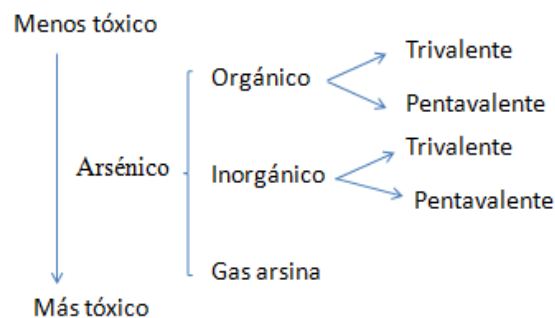
Las valencias que puede presentar son:



Esquema 1: Estados de oxidación del arsénico. Elaboración propia.

Lo podemos encontrar en más de 200 formas diferentes como el arseniato (60%), asociado a sulfosales (20%) y en menor cantidad como arsenioso, óxidos, silicatos y en su forma natural; entre los minerales que tienen mayor concentración de arsénico, encontramos la arsenopirita FeAsS , el rejalgar As_4S_4 y el oropimente As_2S_3 , en el caso del rejalgar y del oropimente, son las dos formas más comunes en las que podemos encontrar el arsénico. (Nriagu et al., 2007)

De esta manera, podemos decir que el arsénico en la naturaleza se puede dividir en:



Esquema 2: Diferentes formas de encontrar el arsénico. Elaboración propia.

Especie de Arsénico	DL ₅₀ (mg/kg)
As ³⁺	10
As ⁵⁺ (inorgánico)	150
As ⁵⁺ (orgánico)	1800

Tabla 1: DL₅₀ de las especies de arsénico. (Domínguez, 2009)

La toxicidad de las distintas formas del arsénico va a depender de la forma en la que lo encontremos, de su solubilidad, estado físico y pureza así como de sus tasas de absorción y

eliminación. De manera general podemos decir que el arsénico inorgánico es más tóxico que el orgánico, aunque la forma del gas arsina AsH_3 es la más tóxica de todas, tal y como se determina en el *Esquema 2*.

Según la *Tabla 1*, se ve como el As^{3+} con una dosis de 10mg/kg es letal, mientras que en el caso del As^{5+} esa dosis es mayor, sobre todo si se trata del As^{5+} orgánico. Por lo que en el caso del As^{5+} se necesita más dosis para que ésta sea letal, con ello se explica que sean menos tóxicos que el As^{3+} . (Domínguez, 2009)

Sin embargo algunos compuestos derivados del arsénico orgánico pueden sufrir metilaciones causadas por diferentes microorganismos, así nos encontramos:

1. DMAA o ácido dimetil arsénico
2. MMAA o ácido mono metil arsénico
3. TMAO u óxido de arilmetil arsenina

Las formas metiladas también producen problemas de salud, el As^{+3} es eliminado del cuerpo por excreción urinaria, las especies metiladas de arsénico (que son formas inorgánicas del As^{+3} y As^{+5}) se reducen in vivo y en el hígado pasan a ser especies del tipo MMAA y DMAA. Ambas especies son consideradas tóxicas para humanos y animales. Algunos estudios han demostrado que el arsénico trivalente metilado se puede detectar en muestras de orina de individuos expuestos al arsénico inorgánico, estos compuestos metilados son más tóxicos que sus correspondientes formas inorgánicas. Esto demuestra que la metilación no es solo un proceso de detoxificación, sino que además puede aumentar la toxicidad o carcinogénesis. (Hale et al., 2004)

En el medio ambiente también podemos encontrarnos otras dos formas distintas del arsénico, como son la arsenobetaina y la arsenocolina que son las formas orgánicas del "arsénico de los peces" siendo rara vez tóxicas para los seres humanos.

El arsénico tiene dos formas ambientales distintas:

1. En forma de sólido metálico de color grisáceo claro, quebradizo.
2. En forma de sólido amorfo de color gris oscuro.

Por su estructura química, es bastante similar al fósforo. Lo más importante es saber que el arsénico a pesar de que se crea que se trata de un metal, no lo es, es un metaloide. (Environment Agency, 2009)

1.2 Presencia en el medio ambiente y vías de exposición al arsénico:

Las exposiciones al arsénico pueden ser de origen natural o bien antropogénico. (Hale et al., 2004) De forma natural el arsénico lo encontramos en el medio ambiente a través de las emisiones volcánicas, por la erosión de depósitos minerales que contienen arsénico... (Méndez et al., 2012).

Las emisiones antropogénicas del arsénico se deben a la actividad minera y a vertidos industriales, ya que el arsénico es un subproducto del proceso de fundición de diferentes minerales como el cobalto, níquel, oro, plomo y zinc. El quemado de carbón y el uso de pesticidas que tienen arsénico es otro posible origen antropogénico de la contaminación con arsénico. (Mataix et al., 1995)

En la *Tabla 2*, podemos comparar el flujo de emisión del arsénico natural con el antropológico:

Metal	Emisiones naturales (toneladas/año)	Emisiones antropogénicas (toneladas/año)
Arsénico	2.810	78.000

Tabla 2: Emisiones naturales y antropogénicas de arsénico en toneladas/año. (Organización Panamericana de la Salud)

Las personas más afectadas por la exposición a elevadas dosis de arsénico, suelen ser aquellas que viven cerca de áreas mineras o de fundiciones, así como las que trabajan con sustancias que se usan para preservar la madera y tienen arsénico, ya que éste es el más tóxico para un gran número de organismos incluyendo a los seres humanos, o bien los trabajadores que usan pesticidas industriales que llevan arsénico. (Nriagu et al., 2007).

1.3 Aplicaciones del Arsénico:

- Históricamente, los distintos compuestos de arsénico inorgánico se han empleado como pesticidas, en concreto el arseniato de plomo como pesticida control en los huertos de frutas. (Environment Agency, 2009)
- En Estados Unidos, durante muchos años también se usó como uno de los componentes de insecticidas contra hormigas, así como de desinfectante para algunos animales. (Bocanegra et al., 2002)
- En la guerra química se usó el clorovinilo de dicloroarsina o lewisita (que pertenece a la familia química de las arsinas) como agente vesicante durante la primera guerra mundial, en los años 50 se consideró obsoleto por los americanos. (Albores et al., 2009)
- El arsénico de alta pureza se ha usado en la industria manufacturera del galio, en forma de arseniuro de galio, es semiconductor cuando se usa en forma de gas arsina y lo podemos encontrar en los sistemas de telecomunicación y en paneles solares. (Environment Agency, 2009)
- Como conservador de la madera el arseniato cromado de cobre (CCA), aunque por la preocupación de los consumidores fue sustituido por otras sustancias, sobre todo en los productos de mantenimiento de la madera del hogar. (Agencia para Sustancias Tóxicas y el

[Registro de Enfermedades, 2007\)](#)

- También lo hemos podido ver como decolorante en la industria manufacturera del cristal y en distintos procesos metalúrgicos como la producción de aleaciones, en la industria farmacéutica y en baterías con ácidos de plomo. ([Environment Agency, 2009](#))

2.Objetivos:

El principal objetivo de este trabajo es conocer la ecotoxicología del arsénico, para ello nos ayudamos de la formulación de tres objetivos secundarios:

1. Conocer la forma en la que el arsénico se distribuye en suelos y agua.
2. Identificar al arsénico como responsable de diferentes patologías.
3. Estudiar los distintos procedimientos de eliminación del arsénico en aguas contaminadas.

3.Metodología:

Para la realización de este trabajo se ha hecho una recopilación y análisis de artículos científicos gracias a la búsqueda bibliográfica en distintas bases de datos. De todos los artículos científicos, únicamente la información más relevante es la que se ha incluido en este trabajo.

Entre las bases de datos consultadas destacan: ScienceDirect, BUCea (buscador de la Universidad Complutense de Madrid), DIALNET (buscador de la Universidad de La Rioja), SciELO y MEDLINE. Así como la consulta de blogs sobre edafología escritos por investigadores del CSIC, revistas científicas como ELSEVIER, páginas webs de organismos oficiales como la OMS, ATSDR...

4.Resultados y discusión:

4.1 Origen del arsénico:

El arsénico aparece de forma natural en suelos como consecuencia de la alteración climatológica a la que está expuesta la roca madre. Aunque puede aparecer en rocas ígneas, las mayores concentraciones se encuentran en sedimentos arcillosos. ([Environment Agency, 2009](#))

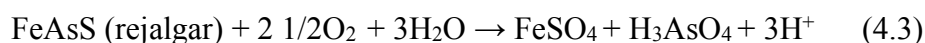
La capacidad que presenta un suelo para adsorber cualquier elemento (entre otros el arsénico), va a depender de su textura y de su porosidad, así como de la presencia de coloides que pueden interferir en la adsorción del arsénico. Los suelos formados por fracciones de limo y arena van a tener una capacidad de adsorción muy reducida debido a la baja área superficial que presentan estas fracciones, por el contrario si son suelos arcillosos la adsorción será muy elevada. ¿Pero por qué la adsorción es tan elevada en suelos arcillosos y tan escasa en suelos con limos o arenas? Esto

es debido a que el As^{5+} es adsorbido por minerales que contienen grupos hidroxilos libres, como ocurre con la caolinita, o con los hidróxidos de hierro y aluminio. Los óxidos e hidróxidos amorfos pueden tener carga positiva como ocurre con el $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ y con el $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Los suelos arcillosos son los que tienen mayor capacidad de adsorción por la presencia de estos hidróxidos libres. Sin embargo, la adsorción del As^{5+} no solo va a depender de la presencia de grupos hidroxilo libres, también va a depender de las características del pH del medio.

La permanencia del arsénico en el suelo no solo va a depender de la facilidad que presenten éstos para su adsorción, sino también de las pérdidas que se pueden producir a partir de procesos como la lixiviación o la volatilización. La cantidad de arsénico y de hierro lixiviado puede atribuirse tanto a procesos de disolución de los minerales menos resistentes, como a mecanismos de adsorción o desorción que están influidos por los valores del pH. Las similitudes en los perfiles de lixiviado del arsénico y del hierro sugieren una fuerte asociación entre ambos metales. (Mataix, 1995)

En nuestro país, existen muchos lugares destinados a la minería donde hay presencia de drenajes ácidos que contienen azufre y otros elementos, entre ellos el arsénico, que se disuelven fácilmente en el agua pudiendo llegar a formar parte de la composición de las aguas subterráneas, charcas o ríos.

El agua meteórica desciende a un reservorio profundo y allí reacciona con minerales y rocas de las paredes, esta interacción produce una fuerte oxidación de la pirita allí presente, dando lugar a hierro y sulfatos muy ácidos.

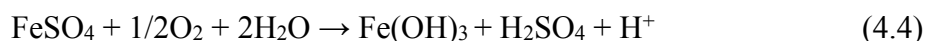


El H_2SO_4 que se forma de la reacción (4.1), es capaz de extraer cationes básicos y otros elementos de las rocas de las paredes, por lo que el agua llevará en suspensión sulfatos, hierro y arsénico entre otros.

El tipo de terreno en el que encontramos el arsénico es importante, así como las condiciones climáticas. Por ejemplo, en primavera, en aquellos suelos que tienen limonitas (mineral formado por una mezcla de óxidos de hierro hidratados con hidróxidos de variada composición) se forman por la interacción aire-agua, donde el hierro se oxida rápidamente formando ferrihidrita insoluble. En la masa de dichas limonitas hay jarosita, $\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, que también es rica en arsénico, la jarosita la podemos encontrar en dos formas distintas, una es en forma de plumbojarosita hidratada que contiene un 0,5% de As_2O_5 o bien en forma de hidronio de jarosita que contiene un 3,9% de As_2O_5 . (Dangic et al., 2007)

La ferrihidrita es un óxido de hierro hidratado, está formada por nanocristales con una

superficie de varios centros de metros cuadrados por gramo, lo que le confiere una alta capacidad para adsorber diferentes especies químicas como el arsénico. (Huertos et al., 2008)



Una parte del hierro va a precipitar y la otra parte va a estar suspendida en el agua. La precipitación del hierro se acompaña de una precipitación conjunta del arsénico, ya que la ferrihidrita contiene aproximadamente un 1% de arsénico, que se transforma en una forma más cristalina que se conoce como goetita. Cuando ocurre lo descrito en las reacciones (4.1) (4.2) y (4.3), puede aparecer agua ácida que contiene arsénico, el impacto en el medio ambiente del arsénico que procede de dichas aguas, puede verse restringido por la precipitación conjunta del arsénico con óxidos de hierro, hidróxidos de hierro y por la precipitación con sulfatos procedentes de la reacción (4.4).

Cuando hablamos del agua superficial donde existe precipitación de óxidos e hidróxidos de hierro y azufre, se produce la limpieza del arsénico y con ello se reduce su dispersión, previniendo la contaminación de arsénico en el medio ambiente. La dispersión del arsénico desde estos puntos puede variar en función del pH, del potencial redox y de las condiciones hidrológicas. (Dangic et al., 2007)

Por el comportamiento del hierro y del arsénico conjuntamente, se explica por qué hay casos de arsenocosis en algunos pueblos de la Comunidad de Madrid, como por ejemplo Pinto, Fuentidueña del Tajo, Chinchón. (Mardones, 2000) También en Colmenar Viejo y Guadalix de la Sierra existen problemas de contaminación con arsénico. (Sánchez, 2014)

4.2 Liberación del arsénico desde la arsenopirita:

El arsénico puede adsorberse a distintos minerales como la pirita, dando lugar a lo que se conoce como arsenopirita, FeAsS. En presencia de Fe³⁺ y agua se produce lo siguiente:



En general, la arsenopirita puede comportarse como en la reacción (4.5) tanto con hierro como con oxígeno, la oxidación con Fe³⁺ es más rápida. En dicha reacción (ya sea por Fe³⁺ o por oxígeno) se acaba formando H₃AsO₄ acuoso, lo que explica que bien en presencia de oxígeno, bien en presencia de Fe³⁺, se acaba produciendo la liberación de As al medio ambiente, en forma de H₃AsO₄ desde la arsenopirita. (Nriagu et al., 2007)

4.3 Relevancia del pH en la liberación del arsénico:

La influencia del pH en la solubilidad del arsénico se determina por:

1. La reducción del As^{+5} a As^{+3} seguido de la desorción del arsénico.
2. La disolución reductora de los óxidos e hidróxidos de hierro.

En función del valor de pH que tengamos, se puede hablar de un pH ácido o básico, que va a influir en gran medida en los procesos de liberación del arsénico. La concentración del hierro en el suelo es otro factor importante en la solubilidad del arsénico porque son dos elementos muy relacionados, ya que la liberación del arsénico va a depender en gran medida de la disolución de los óxidos de hierro.

En función del valor de pH, el arsénico se podrá encontrar en diferentes formas, tal y como podemos ver en las siguientes Tablas:

pH	0-9	10-12	13	14
Especie predominante de As^{3+}	H_3AsO_3	H_2AsO_3^-	$\text{H}_3\text{AsO}_3^{2-}$	AsO_3^{3-}

Tabla 3: Especies predominantes de As^{3+} en función del pH. (Miliarium, Ingeniería Civil y Medio Ambiente)

pH	0-2	3-6	7-11	12-14
Especie predominante de As^{5+}	H_3AsO_4	H_2AsO_4^-	$\text{H}_3\text{AsO}_4^{2-}$	AsO_4^{3-}

Tabla 4: Especies predominantes de As^{5+} en función del pH. (Miliarium, Ingeniería Civil y Medio Ambiente)

Además el pH también va a influir en que el arsénico pueda precipitar en forma de escorodita, haciendo que sustituya a otros elementos en diferentes minerales... (Mataix et al., 1995)

La escorodita es un tipo de arseniato caracterizado por contener un 34.79% de Fe_2O_3 , 49.53% de As_2O_5 y un 15.44% de H_2O . Es un mineral producto de la alteración de las piritas arsenicales o arsenopiritas. (UNED)

El pH además de influir en la solubilidad del arsénico haciendo que precipite, puede hacer que por el estado de oxidación que presente, sustituya a otros grupos químicos, así por ejemplo cuando el pH se encuentra por debajo de 3, el As^{5+} puede sustituir al SO_4^{2-} en la estructura de la jarosita, dando lugar al $\text{KFe}_3\text{As}_2(\text{OH})_6$ en algunos desechos mineros.

El arsénico lo podemos ver en muchas situaciones diferentes altamente unido al hierro, sin embargo la adsorción del As por el $\text{Fe}(\text{OH})_3$, puede ser transitoria al igual que los cambios en las condiciones redox y el valor del pH pueden producir la disolución del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ con la consiguiente liberación del arsénico que se encontraba absorbido por el $\text{Fe}(\text{OH})_3$. (Nriagu et al., 2007)

Liberación de arsénico en función del pH

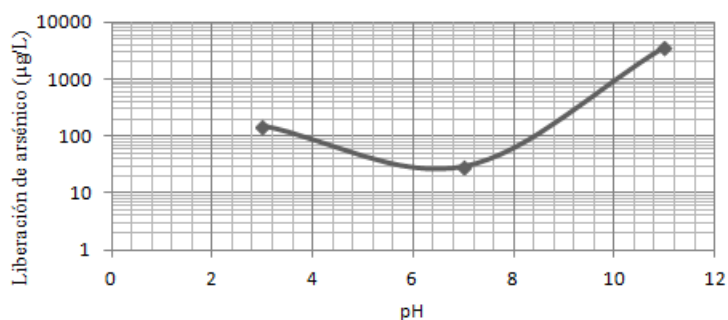


Gráfico 1: Liberación del arsénico desde minerales ricos en hierro. Influencia del pH. *Elaboración propia.*

Se ha visto que la concentración del As^{+3} con un pH de 3 prácticamente no se puede detectar, se piensa que esto se produce debido a que el As^{+3} se oxida a As^{+5} por lo que en este caso sería más fácil detectar los niveles de As^{+5} .

Cuando aumentamos el valor del pH y pasa de ser 3 a tener un valor neutro, alrededor de 7, se produce la precipitación del hierro en forma de hidróxidos de hierro lo que puede resultar en una coprecipitación del arsénico en la matriz sólida, lo que produce una concentración inferior del arsénico disuelto ya que éste habrá precipitado conjuntamente con los hidróxidos de hierro.

Tal y como podemos observar en la *Imagen 1*, el valor del pH y del Eh van a determinar una mayor presencia de una especie determinada de arsénico:

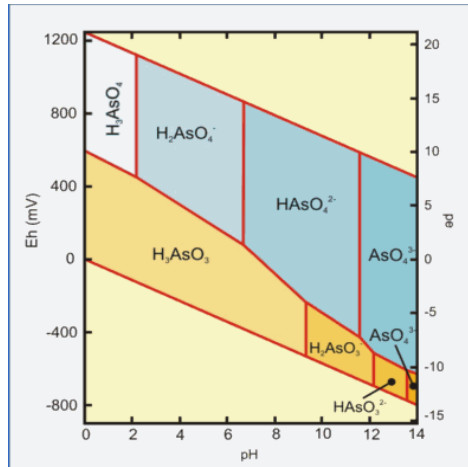


Imagen 1: Diagrama Eh-pH de especies acuosas predominantes de arsénico.

Todo lo anterior ocurre cuando aumentamos el valor del pH progresivamente hasta llegar a un pH neutro (pH=7), pero si el valor del pH llega a 9, casi un 4.5% del arsénico total se libera, mientras que con un pH 11 se libera el 15% del arsénico total.

Con esto se explica que según va aumentando el valor del pH y por lo tanto cuando las condiciones del suelo son alcalinas, se favorece una mayor liberación del arsénico presente. Por el

contrario, menos de un 0.05% del hierro total se libera en condiciones alcalinas. Cuando la suspensión del pH aumenta, los iones hidroxilos reemplazan al arsénico en los sitios de adsorción de los hidróxidos de hierro lo que facilita la desorción de los oxianiones del arsénico.

Existen suelos en los que la cantidad de As^{+3} disuelto es dos veces menor que la del As^{+5} , lo que sugiere que es una escasa cantidad de As^{+5} la que se reduce a As^{+3} o bien que hay una tasa de desorción del As^{+3} muy baja, porque tal y como hemos visto al inicio del apartado, los dos procesos que se relacionan con el pH y con la liberación del arsénico son la reducción del As^{+5} en As^{+3} así como la disolución reductora.

La poca cantidad de hierro liberado, se debe a la disolución reductora de los óxidos de hierro bajo condiciones reductoras moderadas, lo que puede contribuir a la solubilización del arsénico. Sin embargo, mientras la cantidad de hierro liberado no se correlacione con la del As^{+5} , se cree que es la desorción, y no tanto la disolución, la que se encarga de controlar la liberación del As^{+5} tal y como dicen Allen et al (2006).

4.4 Efecto del potencial redox en la liberación del arsénico:

En general con un valor de pH determinado, los cambios en el potencial redox no afectan significativamente a la liberación ni del arsénico ni del hierro.

En condiciones de acidez con presencia de oxígeno, la lixiviación del arsénico está estrechamente relacionada con la del hierro. Con un pH 3 y un potencial redox que disminuye desde 470mV hasta 250mV, la concentración de arsénico disuelto aumenta moderadamente desde 130 hasta 410 $\mu\text{g/L}^{-1}$, mientras que la concentración de hierro disuelto aumenta mucho más, desde 780

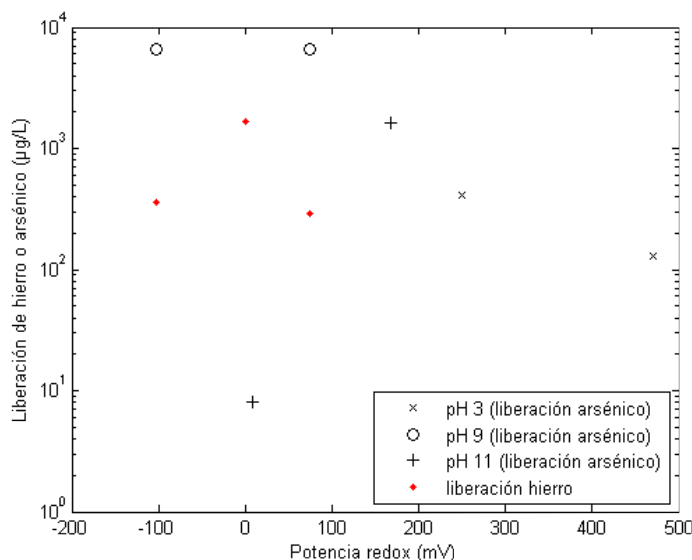


Gráfico 2: Influencia del Eh en la liberación del hierro y del arsénico.

hasta 1730 $\mu\text{g/L}^{-1}$. Además de la liberación del hierro y del arsénico, la disolución parcial de los óxidos de hierro hidratados a un pH ácido con la consecuente liberación del arsénico, puede explicar el aumento en el hierro y el arsénico disuelto.

La liberación del arsénico en condiciones alcalinas se atribuye a su desorción. Las condiciones alcalinas y moderadamente

reductoras llevan a una mayor solubilización del arsénico y del hierro por la disolución de los

óxidos de hierro y la consiguiente solubilización del arsénico adsorbido. La disminución en la concentración de hierro disuelto puede entenderse porque cuando el pH es elevado, precipita haciendo que no se encuentre en forma de partículas disueltas, lo que hace que las concentraciones de hierro disuelto se vean disminuidas. La cantidad de As^{+3} en solución no aumenta porque la reacción de reducción del As^{+5} a As^{+3} es lenta. En estas condiciones la especie predominante es el As^{+5} debido a las condiciones aeróbicas, lo que puede llevar a la transformación del As^{+3} disuelto en As^{+5} .

El lixiviado del arsénico y del hierro cuando hay una presencia moderada de oxígeno resulta insignificante probablemente por el efecto del pH. La coprecipitación y adsorción del arsénico sobre los precipitados de hierro puede limitar la solubilidad del arsénico. Con un aumento en el valor del pH y disminución en el E_h , el arsénico precipita en forma de escorodita $FeAsO_4 + 2H_2O$. Según Allen et al (2006).

4.5 El arsénico en las aguas subterráneas:

En las aguas subterráneas, el arsénico inorgánico se suele encontrar en forma de As^{5+} y de As^{3+} y con menos frecuencia como As^0 , As^{1-} y As^{2-} .

El arsénico es singular entre los metales pesados debido a la facilidad que tiene para movilizarse en valores del pH que son propios de aguas subterráneas (pH 6,5-8,5). En las aguas subterráneas no siempre predomina la especie de As^{3+} , podemos encontrarla junto con la especie As^{5+} , esto dependerá de las condiciones redox y la actividad biológica.

Aunque en general en las aguas subterráneas encontramos valores de arsénico inferiores a $10\mu\text{g/L}$, se han encontrado casos en la literatura de entre menos de $0.5\mu\text{g/L}$ hasta $5000\mu\text{g/L}$. Estas elevadas concentraciones de arsénico pueden aparecer en acuíferos oxidantes y de elevado pH, acuíferos reductores, acuíferos afectados por actividades mineras, depósitos minerales, asentamientos urbanos, actividades agropecuarias... Si bien la mayoría de los acuíferos que tienen altas concentraciones de arsénico, son acuíferos afectados por procesos geoquímicos naturales. (Lillo, 2011; Smedley y Kinniburgh, 2002)

Los países afectados por acuíferos contaminados con arsénico se determinan a continuación.

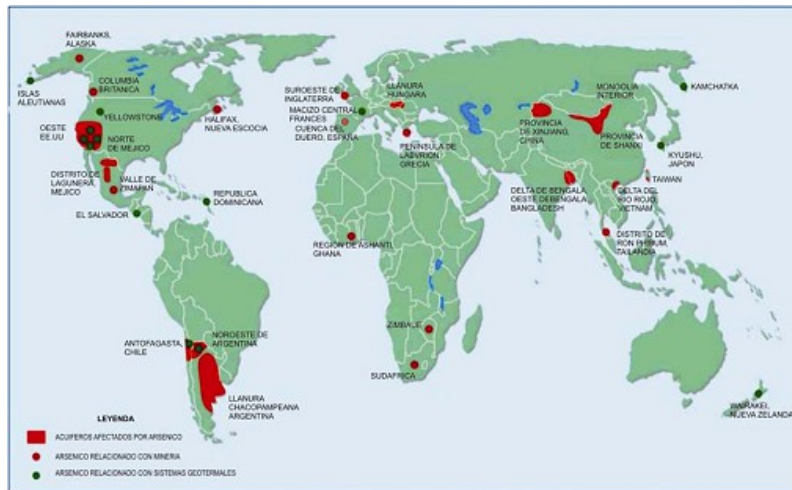


Imagen 2: Distribución de los acuíferos contaminados con arsénico en todo el mundo.

Battacharya (2002) postuló que las principales reacciones redox que controlan la liberación del arsénico en las aguas subterráneas son:

- Oxidación de la materia orgánica por el oxígeno:

$$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- Disociación e hidrólisis:

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$$
- Desnitrificación:

$$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{N}_2 + 4\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$$
- Sulforeducción:

$$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$$
- Disolución reductora de óxidos de hierro:

$$4\text{Fe}^{3+}\text{OOH} + \text{CH}_2\text{O} + 7\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{HCO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$$

Naido y Battacharya (2007) sugieren que los hidróxidos de hierro tienen un papel importante a la hora de controlar la concentración de arsénico tanto en el suelo como en medios acuáticos, lo que se puede explicar según la reacción:



El H^+ tiene gran importancia en la retención y movilización del arsénico. (Battacharya et al., 2007)

En general podemos decir que una de las curiosidades del comportamiento del arsénico en las aguas subterráneas, es que no siempre hay una relación directa entre las altas concentraciones de arsénico en el acuífero y un alto contenido de arsénico en los materiales formadores del acuífero.

4.6 Relevancia clínica del arsénico:

En España las concentraciones de arsénico en aguas de bebida son relativamente bajas ya que por lo general, son menores a $1\mu\text{gL}^{-1}$. (Díez et al., 2007) La OMS y la Unión Europea entre otros han establecido que la concentración de arsénico segura en las aguas de bebida es de $10\mu\text{g/L}$. (WHO, 2010)

En el caso de España, en aquellos municipios con concentraciones de arsénico que variaban de 1 a $10\mu\text{gL}^{-1}$, el 11.9% de las mujeres morían de enfermedad coronaria. La asociación entre enfermedad cardiovascular y mortalidad coronaria es mayor para mujeres comparándolo con la mortalidad para hombres por esa misma causa, sin embargo esto sólo ocurre con la mortalidad coronaria, porque tras la exposición crónica al arsénico los hombres tienen mayor probabilidad de desarrollar cáncer de pulmón, de vejiga o enfermedad respiratoria crónica, debido sobre todo a una alta interacción entre el arsénico y el tabaco, que es más común entre los hombres.

En un estudio realizado por Zierold et al. 2004, a los participantes se les expuso a unos niveles de arsénico que variaban de 2 a $10\mu\text{g/L}$ llegando estas personas a padecer en su historia clínica enfermedades cardíacas.

La mayoría de los estudios que se han realizado sobre las patologías que se pueden producir, coinciden en que existe un aumento en la mortalidad por enfermedades de arterias, arteriolas y capilares, sobre todo en algunos estados de Estados Unidos con niveles de arsénico por encima de $20\mu\text{g/L}$. (Medrano et al., 2010)

4.7 Patologías derivadas de la intoxicación con arsénico:

En general los órganos que se ven más afectados son los que se relacionan con la absorción, acumulación y/o excreción del arsénico, es decir el aparato gastrointestinal, sistema circulatorio, hígado, riñón, tejidos que sean altamente sensibles a los niveles de arsénico y los que se encuentren afectados de forma secundaria como el corazón. (Hale et al., 2005) La absorción por vía dérmica también ocurre, aunque de forma minoritaria. Es importante saber que el tiempo medio de permanencia del arsénico en el organismo humano suele ser de diez horas y que aproximadamente solo un 30% se absorbe (cuando se trata de As^{3+} el 95% se absorbe en el tracto digestivo), mientras que el 70% restante se excreta por vía urinaria. (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2013)

Los signos de intoxicación con arsénico incluyen lesiones dérmicas que cursan con hiperpigmentación, hiperqueratosis, descamación y pérdida del cabello entre otros, también podemos ver neuropatías periféricas, cáncer de piel y enfermedad periférica vascular. Estos signos se han podido ver sobre todo en la población consumidora de agua de bebida contaminada con

arsénico. De entre todos los síntomas anteriormente mencionados, los que mas predominan son las lesiones dérmicas que suelen aparecer en un periodo de aproximadamente cinco años.



Imagen 3: Hiperpigmentación con descamación



Imagen 4: Hiperpigmentación con descamación.

Un estudio realizado en Tseng (1977) en la provincia de Taiwan estableció una clara relación dosis-respuesta entre el arsénico y las lesiones dérmicas, la Blackfoot disease y el cáncer de piel.

Todo tipo de cáncer de piel incluyendo al carcinoma se sabe que están asociados con la exposición crónica al arsénico, al igual que se ha visto con la hipertensión o la enfermedad cerebrovascular.

Entre otros efectos podemos ver la depresión hematopoyética, la anhidremia (debido a la pérdida de fluidos procedentes de la sangre en tejidos y tracto gastrointestinal), daño en el hígado caracterizado por ictericia, cirrosis y ascitis, disturbios sensoriales y neuritis periférica, anorexia, anemia o pérdida de peso. (Hale et al., 2005)

Se ha visto que en las intoxicaciones con arsénico, se puede producir un aumento en el intervalo QT y con ello lo que se conoce los Torsades de Pointes, normalmente aparecer de forma tardía. (Carnicer et al., 2005)

El arsénico puede encontrarse en su forma metilada, en forma de DMAA, MMAA o TMAO.

Estas formas de arsénico pueden interferir con funciones enzimáticas esenciales que producen multitud de efectos multisistémicos no cancerígenos.

4.8 Técnicas para eliminar el arsénico de aguas contaminadas:

La contaminación por arsénico es un problema extendido por todo el mundo que puede derivar en problemas socio-económicos para un país. Por ello es importante poner un remedio en todas aquellas zonas afectadas por la contaminación con arsénico. La finalidad es descubrir una técnica asequible y efectiva para el tratamiento de las aguas de bebida contaminadas así como buscar buenas alternativas de fuentes seguras de agua potable.

✓Técnicas convencionales:

Entre éstas encontramos el intercambio iónico, la ósmosis inversa, aluminio activado,

nanofiltración, electrodiálisis inversa, coagulación, filtración, ablandamiento con cal, filtración de arena verde o la adsorción con hierro y manganeso.

Se ha propuesto también el uso de sulfatos y nitratos en baja concentración, sin embargo esto no resulta efectivo para eliminar el As^{+3} , ya que éste primero tiene que oxidarse a As^{+5} . En esta técnica es importante saber el total de residuos generados durante el proceso así como la mejor manera de manejarlos.

El ablandamiento con cal es un buen proceso con alta capacidad de eliminación del arsénico de aguas subterráneas, en este caso hay que controlar muy bien el pH que tiene que ser mayor de 10,5. Es un proceso en el que hay que añadir magnesio. (Nriagu et al., 2007)

✓Proceso fitocatalítico:

Es el proceso que se conoce como SORAS (Oxidación Solar y Eliminación del Arsénico). A nivel rural ha sido muy usada en Bangladesh, Chile y Argentina. Se basa en la oxidación y precipitación del arsénico por la luz solar en presencia de ácido cítrico. Se hace llenando botellas de plástico con agua contaminada, se le añaden algunas gotas de zumo de limón que contiene ácido cítrico, y durante unas horas se deja expuesto a la luz solar. Resulta muy eficaz para eliminar el arsénico en las aguas contaminadas a nivel del hogar.

Cuando se expone a la luz solar durante unas tres horas, se puede llegar a eliminar incluso más del 90% del arsénico, usando 3mg/L de Fe^{+3} y 750 μg /L de zumo de limón.

Dentro de esta técnica, existen pequeñas variaciones como por ejemplo que el interior de estas botellas esté recubierto por borosilicato con un film de TiO_2 (que actuará como catalizador).

Cuando en estas botellas se introduce el agua contaminada y se expone a la luz solar, el arsénico se elimina de la fase acuosa, por lo que también es una buena técnica a usar a escala del hogar. (Battacharya et al., 2007)

✓Filtros con aluminio activado o filtros ALCAN:

En este tipo de filtros, el agua rica en arsénico se fuerza a que pase hacia arriba a través del filtro de aluminio activado donde se produce la absorción del arsénico. Existen dos tipos de maquinarias con este sistema:

- Unidades de hogares.
- Unidades de una comunidad.

El aluminio activado es un producto poroso de elevada superficie que se produce por deshidratación térmica (a 250-1150 °C) de hidróxidos de aluminio.

Como desventaja principal, es un proceso caro tanto para las unidades de hogar como para las de una comunidad. (Nriagu et al., 2007)

✓Fitorremediación:

La fitorremediación es una técnica atractiva que se usa para la remediación de los suelos contaminados por arsénico, debido a su bajo coste y a sus ventajas estéticas es una técnica muy usada. Los resultados que se han obtenido han variado en función del tipo de suelo en el que se realizaba la misma.

En la fitorremediación, las plantas actúan como una bomba biológica que usa la energía solar para remover a los contaminantes tóxicos desde el suelo hasta la parte aérea de la vegetación y devuelve algunos productos de la fotosíntesis a la zona de la raíz, donde la inmovilización de los contaminantes tiene lugar.

Se han hecho numerosos estudios en plantas que pueden hiperacumular metales y metaloides, en años recientes se ha visto que aproximadamente existen 400 plantas capaces de hiperacumular grandes cantidades de arsénico gracias a los suelos contaminados. La adición de fósforo a los suelos, puede mejorar la efectividad de la fitorremediación del arsénico en suelos contaminados, debido a un aumento en la disponibilidad del fósforo, al incremento en el crecimiento de la planta y por la absorción colateral del arsénico. Realmente no está claro que la adición de fósforo a suelos contaminados por arsénico favorezca el mecanismo de hiperacumulación del mismo, no obstante las plantas tienen más afinidad por el fósforo que por el arsénico. Por ello se necesitan más estudios para determinar el efecto del fósforo en suelos contaminados con arsénico, aunque si que es bien conocido el beneficio de la fitorremediación en este tipo de contaminación. (Nriagu et al., 2007)

5. Conclusiones:

1. El arsénico se encuentra ampliamente distribuido en nuestro planeta en más de 200 formas diferentes (rejalgar, oropimente...). Se puede encontrar ya sea por emisiones naturales como las que proceden de volcanes, o bien por emisiones antropogénicas sobre todo de vertidos industriales, por ello el suelo y el agua que lo rodean, pueden adsorberlo.

Los óxidos e hidróxidos de Fe juegan un papel importante en la retención de metales pesados y en su inmovilización. Se encuentran finamente diseminados en la masa del suelo por lo que son muy activos. Por su pequeño tamaño de partícula tienen una alta capacidad de adsorción, especialmente para Cu y Pb así como para el As. Los oxihidróxidos de Fe, son los mayores acumuladores de elementos traza como el As. Éstos se encuentran mayoritariamente en suelos arcillosos, por eso estos suelos tienen una tasa de adsorción mucho mayor que los suelos con fracciones de limo y arenas. El pH y el potencial redox van a influir en la cantidad de arsénico que contenga el suelo, con un pH alcalino se aumenta la

liberación del arsénico porque los iones hidroxilo reemplazan al arsénico, haciendo que éste se libere por desorción, (aunque el As es una excepción porque la mayoría de los elementos traza son más móviles a pH ácidos). Las variaciones en el potencial redox también influyen en la permanencia del As en el suelo, si bien el pH es un factor más determinante. Cuando existe una disolución reductora, el hierro precipita lo que hace que disminuya la cantidad de As disuelto. Mayoritariamente lo encontramos disuelto se en aguas subterráneas por el pH básico tan característico (valores que oscilan entre 6,8 y 7,8).

2. El límite de arsénico en aguas de bebida en 10µg/L. (WHO., 2010) Con niveles mayores se han observado alteraciones en arterias, arteriolas y fundamentalmente lesiones cutáneas que cursan con descamación e hiperqueratosis. El cáncer de pulmón y de vejiga es común en hombres fumadores y expuestos a niveles altos de arsénico.
3. Por los problemas sociales y económicos que se producen como consecuencia de la contaminación de aguas y suelos con arsénico, es importante eliminarlo con métodos poco costosos y efectivos. De manera tradicional se han usado técnicas como la ósmosis inversa, el intercambio iónico o el aluminio activado. Para eliminarlo de los suelos contaminados, se ha usado sobre todo el proceso de la fitorremediación, donde son las plantas las que se encargan de remover a los contaminantes de los suelos. Se están estudiando nuevas técnicas con plantas que son capaces de hiperacumular metales.

6. Referencias bibliográficas:

1. Gehle, Kim. 2009. Estudios de caso en medicina ambiental. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
http://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/docs/Arsenic_CSEM_Spanish.pdf
2. Medrano, M^a José; Boix, Raquel; Pastor-Barriuso, Roberto; Palau, Margarita; Damián, Javier; Ramis, Rebeca; del Barrio, José Luis; Navas-Acien, Ana. 2010. Arsenic in public water supplies and cardiovascular mortality in Spain. ELSEVIER. Volumen 110. Páginas 448-454. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935109001911>
3. Duker, Alfred; Carranza, E.; Hale, Martin. 2004. Arsenic geochemistry and health. ELSEVIER. Volumen 31. Páginas 631-641.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412004001953>
4. Díez, M.; Simón, M.; Dorronsoro, C.; García, I.; Martín, F. 2007 Background arsenic concentrations in Southeastern Spanish soils. ELSEVIER. Volumen 378. Páginas 5-12.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969707000460>
5. Nriagu, J.; Bhattacharya, P.; Mukherjee, A.; Bundschuh, J.; Zevenhoven, R.; Loeppert, R.

2007. Arsenic in soil and groundwater: an overview. ELSEVIER Volumen 9. Páginas 3-60.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875112106090018>
6. Smedley, P.; Kinniburgh, D. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. ELSEVIER. Volumen 17. Páginas 517-568.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292702000185>
 7. Dangic, A; Dangic, J. 2007. Arsenic in the soil environment of central Balkan Peninsula, southeastern Europe: occurrence, geochemistry, and impacts. ELSEVIER . Volum9. Paginas 207-236. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875112106090079>
 8. Méndez, Blanca; Carrillo, Alejandro; Gustavo, Marcos; Levrèse, Gilles. 2012. Influencia del pH y alcalinidad en la adsorción de As y metales pesados por oxihidróxidos de Fe en jales mineros de tipo skarn de Pb-Zn-Ag. Revista mejicana de ciencias geológicas. Volumen 29. Páginas 639-648. <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4709813>
 9. Carbonell, A.; Burló, F.; Mataix, J.;. 1995. Arsénico en el sistema suelo-planta: significado ambiental. Universidad de Alicante. <http://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=61709>
 10. Environment Agency. Soil Guideline Values for inorganic arsenic in soil. 2009. https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/313869/scho0409bpyy-e-e.pdf
 11. Carnicer, J.; Ruiz, Lorenzo; Mañas, D.; Ceres, F. 2006. Torsades de Pointes precoces y elevación sérica de la troponina I debidas a intoxicación aguda por arsénico. Medicina Intensiva. Volumen 30.
http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0210-56912006000200007
 12. División de Toxicología y Medicina Ambiental. 2013. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs2.pdf
 13. Albores, Arnulfo; Quintanilla, Betzabet; del Razo, Luz M^a; Cebrián. Mariano. 1997. Arsénico. Organización Panamericana de la Salud.
<http://bvs.per.paho.org/bvstox/fulltext/toxico/toxico-03a15.pdf>
 14. Bocanegra, Olga; Bocanegra, Emilia; Alvarez, Amilcar. 2002 . Arsénico en aguas subterráneas : su impacto en la salud. Consejo Federal de Entidades de Servicios Sanitarios.
http://www.cofes.org.ar/descargas/info_sector/Arsenico/Bocanegra2_Alvarez_pdAs_Estudio_Bocanegra.pdf
 15. Domínguez, Manuel. 2007 El arsénico y la salud. Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia.
<http://www.analesranf.com/index.php/mono/article/viewFile/600/617>

16. Lillo, Francisco Javier. 2009. Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. GEMM. <https://www.ucm.es/data/cont/media/www/pag-15564/Peligros%20geoqu%C3%ADmicos%20del%20ars%C3%A9nico%20-%20Javier%20Lillo.pdf>
17. Meca, María; Lillo, Francisco Javier. 2009. Los yacimientos de hierro, alunita y jarosita de la zona de Riaza como posible origen del arsénico en las aguas subterráneas. Boletín geológico y minero. http://www.igme.es/Boletin/2009/120_1_2009/ARTICULO%201.pdf
18. Mardones, Inmaculada. 2000. Dieciseis pozos del acuífero de Madrid contienen arsénico por encima de los límites admisibles. El País. http://elpais.com/diario/2000/06/26/sociedad/961970408_850215.html
19. Sánchez, Bárbara. 2014. El arsénico de una antigua mina amenaza los acuíferos de Guadalix. El País. http://ccaa.elpais.com/ccaa/2014/10/21/madrid/1413914382_433189.html
20. Galán, Emilio; Romero, Antonio. 2008. Contaminación de suelos por metales pesados. Sociedad Española de Mineralogía. Volumen 1. http://www.ehu.es/sem/macla_pdf/macla10/Macla10_48.pdf