Ciencia Latina Internacional

Ciencia Latina Revista Científica Multidisciplinar, Ciudad de México, México.
ISSN 2707-2207 / ISSN 2707-2215 (en línea), septiembre-octubre 2024,
Volumen 8, Número 5.

https://doi.org/10.37811/cl_rcm.v8i5

DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS RESIDUALES MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

DETERMINATION OF ARSENIC IN WASTEWATER BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

Bitian Edith Reyes Ramirez
Instituto Tecnológico de Matamoros, México

Guillermo Raúl Villasana Velázquez
Instituto Tecnológico de Matamoros, México

María Guadalupe Vázquez González
Instituto Tecnológico de Matamoros, México

Claudio Alejandro Alcalá Salinas
Instituto Tecnológico de Matamoros, México

DOI: https://doi.org/10.37811/cl_rcm.v8i5.14542

Determinación de Arsénico en Aguas Residuales Mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica

Bitian Edith Reyes Ramirez[1]
m22260828@matamoros.tecnm.mx
https://orcid.org/0009-0004-9934-3819
TecNM/Instituto Tecnológico de Matamoros
México

Guillermo Raúl Villasana Velázquez
guillermo.vv@matamoros.tecnm.mx
https://orcid.org/0009-0001-2761-4358
TecNM/Instituto Tecnológico de Matamoros
México

María Guadalupe Vázquez González
maria.vg@matamoros.tecnm.mx
https://orcid.org/0000-0001-9655-8583
TecNM/Instituto Tecnológico de Matamoros
México

Claudio Alejandro Alcalá Salinas
claudio.as@matamoros.tecnm.mx
https://orcid.org/0000-0001-9441-7971
TecNM/Instituto Tecnológico de Matamoros
México

RESUMEN

Se llevó a cabo la determinación de la concentración de arsénico en diez muestras de aguas residuales procedentes de diversas actividades industriales. Para ello, se utilizó la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros, la cual permitió medir con precisión los niveles de arsénico a una longitud de onda de 193.7 nm. El proceso incluyó varias etapas esenciales, comenzando con la digestión de las muestras para asegurar la correcta liberación del elemento objetivo. Posteriormente, se realizó la validación del método analítico mediante la evaluación de parámetros fundamentales, como los límites de detección y cuantificación. Además, se determinó el intervalo lineal de respuesta del equipo, lo que garantiza que las mediciones sean fiables dentro de un rango específico de concentraciones. También se llevó a cabo el análisis de precisión, evaluando la cercanía entre los resultados de diferentes mediciones, y la exactitud, que refleja qué tan cercanas están las mediciones a los valores reales. Adicionalmente, se realizaron pruebas de repetibilidad y reproducibilidad (r&R) para verificar la consistencia de los resultados en distintos momentos y condiciones experimentales. Este proceso estandarizado asegura que los datos obtenidos sean consistentes, fiables y puedan ser comparados con normas nacionales e internacionales. La combinación de estas etapas garantiza la robustez del método y permite utilizar los resultados obtenidos para evaluar los niveles de contaminación y el cumplimiento de las normativas ambientales aplicables en el tratamiento de aguas residuales industriales.

Palabras clave: arsénico, absorción atómica, validación de método

[1] Autor principal.
Correspondencia: m22260828@matamoros.tecnm.mx

Determination of Arsenic in Wastewater by Atomic Absorption Spectrophotometry

ABSTRACT

The determination of arsenic concentration was carried out in ten wastewater samples from various industrial activities. For this purpose, the technique of atomic absorption spectrophotometry with hydride generation was used, which allowed the precise measurement of arsenic levels at a wavelength of 193.7 nm. The process included several essential stages, starting with the digestion of the samples to ensure the correct release of the target element. Subsequently, the analytical method was validated by evaluating key parameters such as the limits of detection and quantification. In addition, the linear response range of the equipment was determined, ensuring that the measurements were reliable within a specific concentration range. Precision analysis was also carried out, evaluating the closeness between the results of different measurements, and the accuracy, which reflects how close the measurements are to the real values. Additionally, repeatability and reproducibility tests (r&R) were carried out to verify the consistency of the results at different times and under different experimental conditions. This standardized process ensures that the obtained data are consistent, reliable, and comparable with national and international standards. The combination of these steps guarantees the robustness of the method and allows the results to be used to assess contamination levels and compliance with environmental regulations applicable to the treatment of industrial wastewater.

Keywords: arsenic, atomic absorption, method validation

Artículo recibido 25 septiembre 2024
Aceptado para publicación: 12 octubre 2024

INTRODUCCIÓN

El arsénico (As) es un elemento que se encuentra de manera natural en la corteza terrestre y está ampliamente disperso en el ambiente, presente en el aire, el agua y el suelo. En su forma inorgánica, resulta ser altamente tóxico. Las personas pueden estar expuestas a altos niveles de As inorgánico al beber agua contaminada, al usar esa agua para cocinar o regar cultivos, a través de actividades industriales, al consumir alimentos contaminados o al fumar (World Health Organization: WHO, 2022). Se considera que la exposición al As a través del agua contaminada es más perjudicial para la salud humana que la exposición al As presente en alimentos contaminados (Instituto Nacional del Cancer, 2015). El As ha sido reconocido como un veneno desde la antigüedad, y niveles elevados pueden resultar mortales. Ingerir cantidades más bajas puede causar irritación en el sistema digestivo, con síntomas como dolor abdominal, náuseas, vómitos y diarrea. Además, puede reducir la producción de glóbulos rojos y blancos, lo que lleva a fatiga, alteraciones en el ritmo cardíaco, daño en los vasos sanguíneos (provocando moretones) y problemas nerviosos, como hormigueo en manos y pies (Agencia Sustancias Tóxicas y Registro de Enferm., 2016).

El As se encuentra en el agua debido a la disolución natural de minerales de formaciones geológicas, a los vertidos de desechos industriales y a la deposición de partículas atmosféricas (Alarcón, Leal, Miranda, Benavides, & Martín, 2014).

Diversas técnicas analíticas permiten medir la concentración de As en aguas contaminadas, siendo la Espectrofotometría de Absorción Atómica con Generación de Hidruros (EAA-GH) una de las más empleadas debido a las múltiples ventajas que ésta ofrece. De acuerdo con Martínez Guijarro (2020), dentro de las ventajas de dicha técnica, se encuentran:

- Alta producción de especies volátiles y eficiencia en su transporte.
- Separación del analito en matrices complejas.
- Reducción de interferencias.
- Automatización en sistemas de producción del vapor de hidruros (por inyección de flujo y continuo).
- Alta frecuencia de análisis.
- Bajos límites de detección.
- Económicamente accesible.

Otras ventajas que ofrece esta técnica son: preconcentración del analito, generación a temperatura ambiente y empleo de sistemas de generación sencillos (Gallarta-González, Sanz-Asensio, & Galbán-Bernal, 1992).

Las principales actividades humanas que contribuyen a la contaminación por As incluyen la quema de carbón y la fundición de metales en la industria, junto con la creciente participación de la industria de semiconductores y la liberación de minerales que contienen As durante los procesos mineros destinados a la extracción de otros compuestos (Rangel, Montañez, Luévanos, & Balagurusamy, 2015).

También el As tiene cierta utilidad en la industria, tales como la producción de insecticidas, fungicidas, herbicidas y preservantes para madera, Además, tiene un uso más limitado en varias industrias, como la electrónica, donde el arseniuro de galio es esencial para la fabricación de teléfonos móviles, paneles solares y diodos emisores de luz (LED). El As también desempeña un papel importante en la fabricación de vidrio y en la creación de aleaciones utilizadas en la producción de municiones, soldaduras y rodamientos (Nava, 2019). Por ello, no es de extrañar que el As pueda estar presente en las aguas residuales provenientes de las actividades industriales.

Existen diversos procesos y tecnologías para eliminar el As del agua, que abarcan desde tratamientos en plantas potabilizadoras convencionales y métodos de uso doméstico, hasta tecnologías aplicadas directamente en el sitio afectado. Los principales métodos de remediación actuales incluyen la oxidación, precipitación, coagulación, ablandamiento con cal, ósmosis inversa, microfiltración, nanofiltración, adsorción, tratamientos biológicos, fitorremediación, electrodiálisis y técnicas electrocinéticas, entre otros.

Algunas de estas técnicas son más comunes y utilizadas que otras. Aunque continuamente se desarrollan nuevas alternativas o se mejoran las existentes, cada método presenta ventajas, desventajas y limitaciones dependiendo de las condiciones locales, lo que no garantiza un resultado óptimo desde el punto de vista técnico, económico y ambiental en todos los casos (Francisca & Carro, 2014). Por esta razón, es necesario monitorear la concentración de las aguas residuales tratadas, para evitar que lleguen a los cuerpos receptores y que propaguen la contaminación por As.

METODOLOGÍA

Para la determinación de As se realizaron pruebas a diez muestras provenientes de diez distintos desechos industriales (AR-011223-1003, AR-141223-1003, AR-281223-1003, AR-291223-1002, AR-291223-1004, AR-291223-1005, AR-020124-1001, AR-051224-1001, AR-080124-1005 y AR-090124-1001). En un laboratorio de ensayo en la ciudad de Matamoros, Tamaulipas, se prepararon las diluciones de los puntos de las curvas de calibración, así como la preparación de muestras control, blancos analíticos y soluciones de concentraciones establecidas en el intervalo lineal de trabajo (punto bajo, punto medio y punto alto). Como método de referencia, se utilizó la Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2016.

Preparación de muestras. Para la técnica de generación de hidruros, es necesario realizar una preparación o tratamiento a la muestra previo a su análisis; dicho tratamiento se llama *Digestión*. La digestión se basa en la descomposición de la muestra mediante la aplicación de disolventes inorgánicos, dejando disueltos los elementos que se desean analizar y destruyendo la materia orgánica presente con la finalidad de eliminar las interferencias (Torres, 2020). Este método de análisis requiere un manejo cuidadoso de la muestra, prestando especial atención para evitar pérdidas por volatilización durante la etapa de calentamiento en el proceso de digestión (Gutiérrez-Peña, y otros, 2014).

Digestión ácida para la determinación de metales totales: Se tomaron 100 mL de cada muestra y se vertieron en un vaso de precipitado. Se añadieron 3 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3) en cada una y se calentaron en una placa de calentamiento, sin hervir, hasta que el volumen redujo a 5 mL. Se retiraron de la placa hasta que enfriaron y se añadieron 5 mL de HNO_3 a cada muestra, se cubrieron con vidrios de reloj y se calentaron nuevamente. Se incrementó la temperatura de calentamiento hasta que se creó un reflujo de vapores. Permanecieron en la placa hasta que la muestra presentó una apariencia cristalina constante (en algunas muestras fue necesario agregar más HNO_3 para conseguir dicha apariencia). Se retiraron de la placa y se enfriaron. Se le añadieron 10 mL de ácido clorhídrico (HCl) al 50% v/v y 15 mL de agua.

Se calentaron las muestras sin ebullir durante 15 minutos, se enfriaron, se lavaron las paredes de los vasos y los vidrios de reloj con agua y se filtraron aquellas muestras que presentaron material insoluble y se llevaron a aforo de 100 mL (NMX-AA-051-SCFI-2016: Análisis de agua - Medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de prueba., 2016).

Reducción de As (V) a As (III): Se tomaron 25 mL de cada muestra digerida y se vertieron a matraces de fondo esférico. Se le añadieron a cada uno 20 mL de HCl y 4 mL de solución de yoduro de potasio-ácido ascórbico. Se calentaron durante 15 minutos a una temperatura de 50°C. Se enfriaron y se llevaron a aforo de 100 mL con agua (NMX-AA-051-SCFI-2016: Análisis de agua - Medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de prueba., 2016).

Previo al análisis, las muestras digeridas se almacenaron en recipientes graduados de polietileno a una temperatura de 4°C.

Validación de método. Para el límite de detección experimental (LDE) y el límite de cuantificación calculado (LCC), se preparó un blanco analítico para evaluar el ruido de fondo (RSD) de As. Se realizaron 6 mediciones para obtener las concentraciones en mg/L y se calcularon el promedio (□) y la desviación estándar (σ) de ellas (EURACHEM, 1998). Con estos datos se calculó el LDE y LCC mediante las siguientes fórmulas:

$LDE = \bar{x} + 3\sigma$ (Ec. 1)

$LCC = \bar{x} + 10\sigma$ (Ec. 2)

Para el intervalo lineal, se preparó una curva de calibración en el intervalo de concentraciones de 0.02 a 0.20 mg/L a partir de un estándar patrón certificado que contiene 1000 µg/mL de As (1000 mg/L), marca High-Purity Standards (HPS). La precisión se determinó mediante el análisis de cuatro curvas de calibración durante cuatro días consecutivos. La exactitud del método se estableció mediante el porcentaje (%) de recobro de dieciocho diluciones de As que abarcaron el intervalo lineal y se establecieron seis diluciones para cada punto, siendo 0.02 mg/L como punto bajo, 0.06 mg/L como punto medio y 0.2 mg/L como punto alto.

Las pruebas de repetibilidad y reproducibilidad (r&R) se realizaron mediante la preparación y medición de tres soluciones de cada punto del intervalo lineal de trabajo por tres diferentes analistas en dos días consecutivos para determinar la relación entre varianzas de las lecturas.

Determinación de As.

Para la medición de As se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica marca Thermo Scientific® modelo M6, con generador de hidruros marca Unicam® modelo VP90. La detección se realizó en una celda T de cuarzo con calentamiento asistido por una flama de aire-acetileno a una longitud de onda de 193.7 nm, con velocidad de flujo de gas Nitrógeno de 200 L/min y un quemador de 50 mm. La reacción fue realizada con borohidruro de sodio al 1% m/v en hidróxido de sodio 0.1 N y ácido clorhídrico al 10% v/v como matriz.

La cuantificación de As se llevó a cabo por una curva de calibración utilizando un estándar patrón certificado que contiene 1000 µg/mL de As (1000 mg/L), marca HPS, del que se partió para preparar un estándar madre de trabajo de 20 mg/L para preparar diluciones en el rango de 0.02 a 0.20 mg/L en matriz de HNO_3 al 1% v/v.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Validación del método analítico

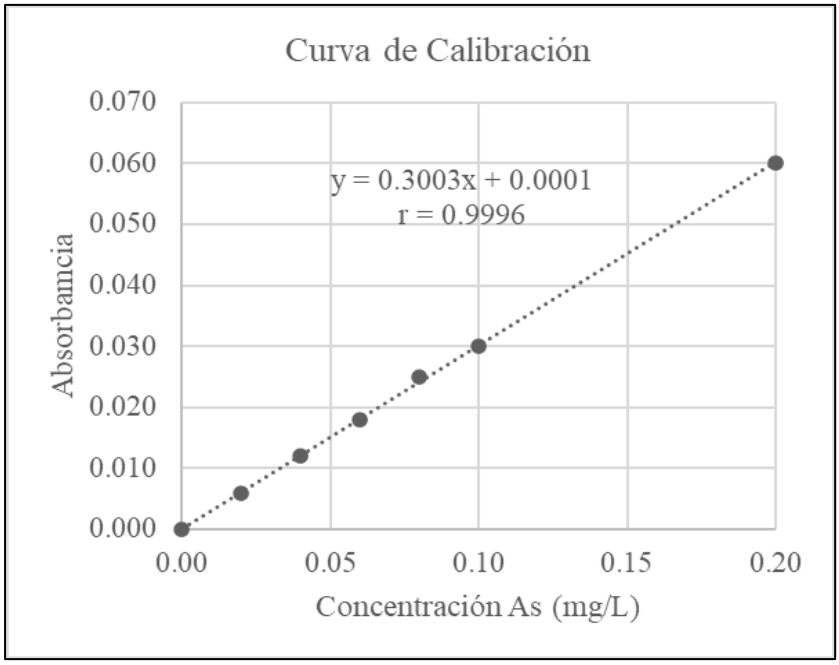
Se determinaron los límites de detección y cuantificación, intervalo lineal, precisión y exactitud, que establecen que se han cumplido los requisitos del método para su uso de cuantificar el As en cada muestra aguas residuales (Barlandas, y otros, 2017).

El límite de detección del As fue de 0,0008 mg/L calculado con la Ec.1. El límite de cuantificación fue de 0.0021 mg/L calculado con la Ec. 2.

Como se observa en la figura 1, la curva de calibración del As fue lineal en el rango de concentraciones de 0.02 a 0.2 mg/L. La ecuación de la recta se muestra en la Ec 3., donde y es la absorbancia y x la concentración, con un coeficiente de correlación (r) de 0.9996.

$y = 0.3003x + 0.0001$ (Ec. 3)

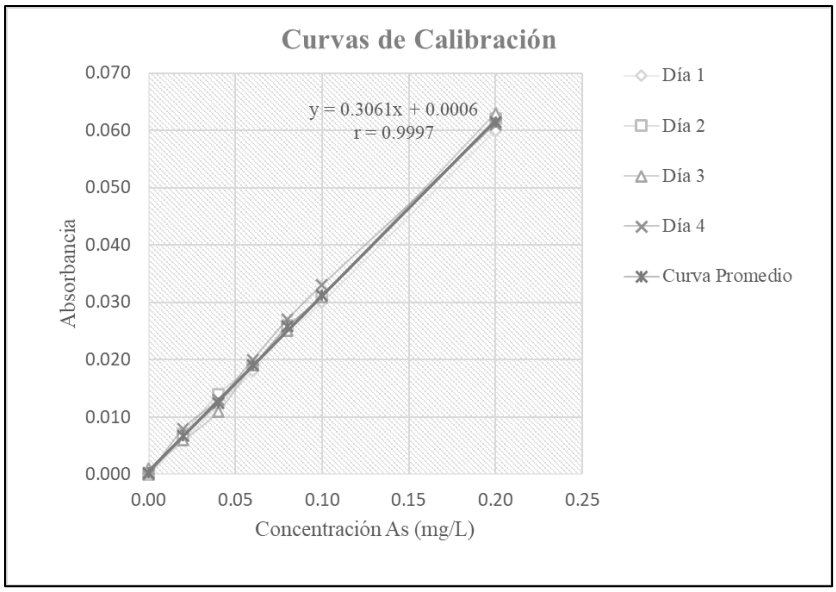
Figura 1. Curva de calibración para el intervalo lineal.



La precisión se evaluó por medio de cuatro curvas de calibración en cuatro días consecutivos (Figura 2). Se analizaron los datos estadísticamente por prueba ANOVA y se demostró que no hay diferencias significativas entre ellas, obteniendo así la ecuación de la recta promedio con un valor de r de 0.9997 (Ec. 4).

$y = 0.3061x + 0.0006$ (Ec. 4)

Figura 2. Curva de calibración obtenida para la precisión.



Como se muestra en la Tabla 1, la exactitud del método se evaluó mediante el % de recobro de As, que fue realizado mediante la medición de 18 soluciones de concentraciones conocidas (0.02, 0.06 y 0.2 mg/L). Se tomó como criterio de aceptación un recobro entre 90 y 110%.

Tabla 1. Exactitud obtenida a partir del recobro de 18 diluciones de As.

Concentración mg/L	Recobro	Error Analitico	Sesgo	Criterio de Aceptación	%RSD (%Desviación Estándar Relativa)	Criterio de Exactitud
0.0200	100%	0%	0.0000	**Si cumple**	Punto Bajo	
0.0205	103%	2%	0.0005	**Si cumple**	2%	**Si cumple**
0.0210	105%	5%	0.0010	**Si cumple**	2%	**Si cumple**
0.0189	95%	-6%	-0.0011	**Si cumple**	7%	**Si cumple**
0.0209	105%	4%	0.0009	**Si cumple**	7%	**Si cumple**
0.0197	99%	-2%	-0.0003	**Si cumple**	4%	**Si cumple**
0.0621	104%	4%	0.0021	**Si cumple**	Punto Medio	
0.0601	100%	0%	0.0001	**Si cumple**	2%	**Si cumple**
0.0615	103%	3%	0.0015	**Si cumple**	2%	**Si cumple**
0.0598	100%	0%	-0.0002	**Si cumple**	2%	**Si cumple**
0.0652	109%	9%	0.0052	**Si cumple**	6%	**Si cumple**
0.0614	102%	2%	0.0014	**Si cumple**	4%	**Si cumple**
0.2160	108%	8%	0.0160	**Si cumple**	Punto Alto	
0.2140	107%	7%	0.0140	**Si cumple**	1%	**Si cumple**
0.2050	103%	2%	0.0050	**Si cumple**	3%	**Si cumple**
0.2090	105%	4%	0.0090	**Si cumple**	1%	**Si cumple**
0.2015	101%	1%	0.0015	**Si cumple**	3%	**Si cumple**
0.1940	97%	-3%	-0.0060	**Si cumple**	3%	**Si cumple**

Las pruebas de r&R se realizaron mediante la preparación y medición de 27 soluciones de As por diferentes analistas en días distintos. En la Figura 3 se muestran las mediciones de las nueve muestras correspondientes al punto bajo del intervalo de trabajo (0.02 mg/L), en la Figura 4 las mediciones de las nueve muestras del punto medio (0.06 mg/L) y en la Figura 5 se muestran las mediciones de las muestras del punto alto (0.2 mg/L).

Figura 3. Mediciones del punto bajo del intervalo lineal.

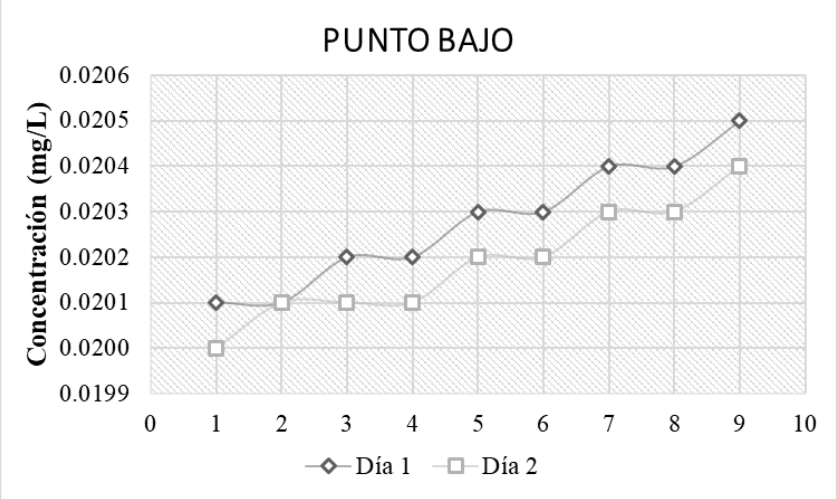


Figura 4. Mediciones del punto medio del intervalo lineal.

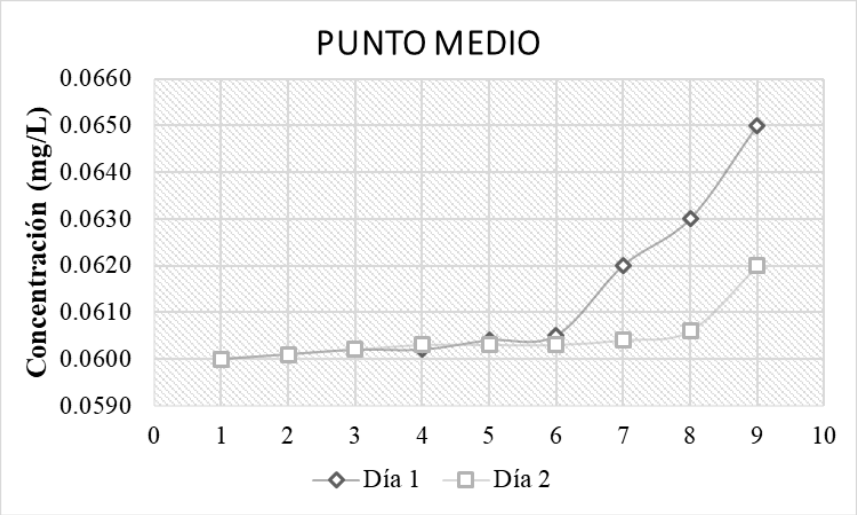
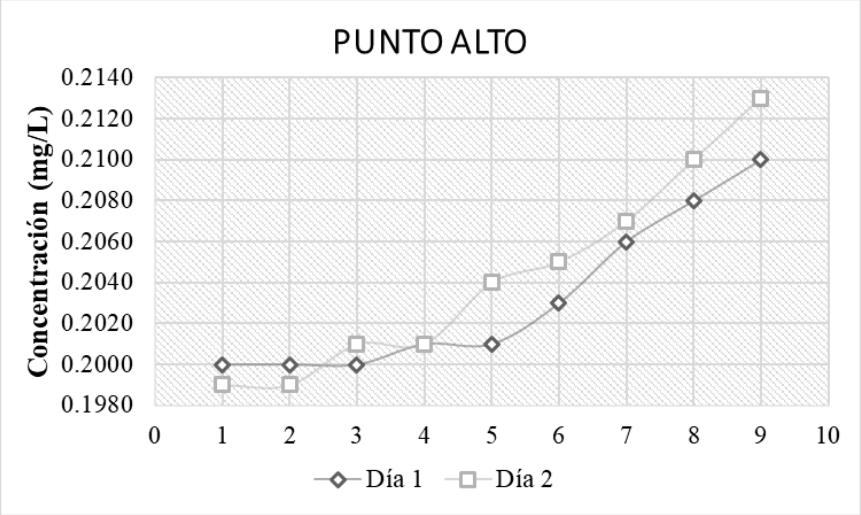


Figura 5. Mediciones del punto alto del intervalo lineal.



Se analizaron los datos estadísticamente por prueba ANOVA y se demostró que no hay diferencias significativas entre los resultados de las mediciones de los analistas.

Cuantificación de As.

Una vez validado el método para la determinación de As por EAA-GH, se realizó el análisis de las diez muestras de aguas residuales. En la Tabla 2 se presentan las concentraciones estimadas de As en mg/L.

Tabla 2. Concentración promedio de As en muestras de aguas residuales.

Muestra	ID	Concentración (mg/L)
1	AR-011223-1003	0.0685
2	AR-141223-1003	0.0058
3	AR-281223-1003	0.0593
4	AR-291223-1002	0.0014
5	AR-291223-1004	0.0798
6	AR-291223-1005	0.0450
7	AR-020124-1001	0.0009
8	AR-051224-1001	0.0036
9	AR-080124-1005	0.0011
10	AR-090124-1001	0.0510

Tomando en cuenta que el LCC es 0.0021 mg/L, los resultados de As de las muestras 4, 7 y 9 son inferiores al límite de cuantificación, es decir, su concentración fue detectable mas no cuantificable. Para el resto de muestras, se registraron concentraciones cuantificables; de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-2021, el límite permisible promedio mensual de As en la descarga de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación es de 0.2 mg/L, por lo tanto, la cantidad presente en las muestras no representa un riesgo de contaminación (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2021).

CONCLUSIONES

El método descrito en este artículo es adecuado para la determinación de As en aguas residuales.

La validación del método mediante la determinación del límite de detección y cuantificación, la precisión, la exactitud y las pruebas de r&R, permitieron obtener un método analítico estandarizado, exacto y preciso, el cual genera una mayor confianza en los resultados y también para su implementación en un laboratorio de ensayo.

Las trazas de As cuantificadas en las muestras de aguas residuales, mediante EAA-GH, son muy bajas, lo cual no representa ningún riesgo de contaminación en los ríos, arroyos, canales, drenes, embalses, lagos, lagunas y/o zonas marinas mexicanas.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Agencia Sustancias Tóxicas y Registro de Enferm. (6 de mayo de 2016). *ATSDR*. Obtenido de https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs2.html

Alarcón, T., Leal, L., Miranda, S., Benavides, A., & Martín, I. (27 de enero de 2014). *Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados, S.C.* Obtenido de https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/1056/1/Libro%202013-Arsenico%20en%20el%20Agua%20con%20ISBN.pdf

Barlandas, N., Quintana, S., Reyes, I., Lara, E., Gudiño, Á., Rosas, G., . . . Pérez, M. (30 de junio de 2017). *ema.org.mx.* Obtenido de https://www.ema.org.mx/descargas_portalV2/guias_tecnicas/Guias_Tecnicas_CLINICOS/CLINICOS_Validacion-Verificacion.pdf

EURACHEM. (1998). *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.* EURACHEM.

Francisca, F., & Carro, M. (2014). Remoción de arsénico en agua mediante procesos de coagulación-floculación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*.

Gallarta-González, F., Sanz-Asensio, J., & Galbán-Bernal, J. (1992). Generación de Hidruros - Espectrometría de Absorción Molecular UV-Vis en fase gas. Determinación de Arsénico, Antimonio y Selenio. *Zubía*, 53-85.

Gutiérrez-Peña, L., Carrero, P., Delgado, Y., Picón, D., Paz, L., Vielma, J., . . . Gutiérrez, I. (2014). Desarrollo de un método analítico para la determinación de selenio en huevos fortificados de gallinas (Isa Brown) por espectroscopia de absorción atómica con generación de hidruros. *Revista del Instituto Nacional de Higiene Rafael Rangel*.

Instituto Nacional del Cancer. (20 de marzo de 2015). Obtenido de https://www.cancer.gov/espanol/cancer/causas-prevencion/riesgo/sustancias/arsenico

Martínez-Guijarro, M. (03 de marzo de 2020). *Universitat Politècnica de València.* Obtenido de https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/139863/Mart%C3%ADnez%20-%20T%C3%A9cnicas%20de%20Generaci%C3%B3n%20de%20Vapor%20acopladas%20a%20Espectrofotometr%C3%ADa%20de%20Absorci%C3%B3n%20At%C3%B3mica.pdf?sequence=1

Nava, F. (2019). *Ciencia y Desarrollo, CONACYT.* Obtenido de https://www.cyd.conacyt.gob.mx/?p=articulo&id=54

Organismo Nacional de Normalización. (2016). *NMX-AA-051-SCFI-2016: Análisis de agua - Medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de prueba.* CDMX: Secretaría de Economía.

Rangel, E., Montañez, L., Luévanos, M., & Balagurusamy, N. (2015). Impacto del arsénico en el ambiente y su transformación por microorganismos. *Terra Latinoamericana*.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2021). *NOM-001-SEMARNAT-2021, Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación.* Diario Oficial de la Federación.

Torres, A. (09 de diciembre de 2020). *Universidad Técnica de Machala. Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud.* Obtenido de https://repositorio.utmachala.edu.ec/bitstream/48000/16327/1/E-10379_TORRES%20HERAS%20ARIANA%20PAULETTE.pdf

World Health Organization: WHO. (7 de diciembre de 2022). Obtenido de https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic