

# Verde como el Arsénico



Numa Sosa

El arsénico es quizás uno de los elementos más peculiar y subvalorados por el ser humano. A lo largo de la historia su uso ha sido constante, sin embargo, sus consecuencias sobre la salud han sido tal vez subestimadas. Es un metal entre los más comunes de la corteza terrestre y su movilidad en las aguas subterráneas lo convierten en una amenaza constante para la salud pública y un desafío tecnológico para la ciencia argentina.

## Desde París a Belle Ville

**E**n el cuadro *Napoleón dans son cabinet de travail*, el artista Jaques-Louis David retrata minuciosamente al emperador en su estudio, el mobiliario del gabinete, la alfombra e inclusive el papel tapiz de las paredes (Fig. 1). Los colores que predominan son el rojo junto con el blanco y el azul del uniforme de oficial de granaderos y, de fondo, el verde que caracteriza gran parte del mobiliario. Como el resto de la aristocracia francesa de inicios del siglo diecinueve, Napoleón estaba fascinado por un particular pigmento verde brillante, de moda hacía pocos años, que llevaba el nombre de verde París o verde Scheele, en honor a su inventor.

Este último, había obtenido el pigmento en 1775 gracias a una mezcla secreta de arsenitos de cobre. Su utilización en objetos de todo tipo y su comercialización en Europa fue tan rápida como los efectos tóxicos que empezaron a surgir entre los fabricantes, los comerciantes y la clase aristocrática que solía adornar de verde sus habitaciones. Los efectos adversos como caída de pelo, sangre en la orina, vómi-



1. Cuadro de Jaques-Luis David *Napoleon dans son cabinet de travail*, realizado en 1812. National Gallery of Art, Washington D.C.

tos, diarreas y convulsiones obligaron a los fabricantes a modificar la receta e inventar más de 80 tipos de verde, con el objetivo de disminuir la toxicidad. Tantas fueron las repercusiones sobre la salud que el químico Robert C. Kedzie, en 1874, publicó un libro cuyo título era *Shadow from the walls of death* (Sombras del muro de la muerte; Fig. 2) y que constaba con 86 muestras de tapiz verde a base de arsénico (As) con el objetivo de sensibilizar a la población sobre las consecuencias de la utilización de estas decoraciones.

Una correlación entre la exposición a los tapices y los efectos adversos fue hipotetizada en 1839 por el médico italiano

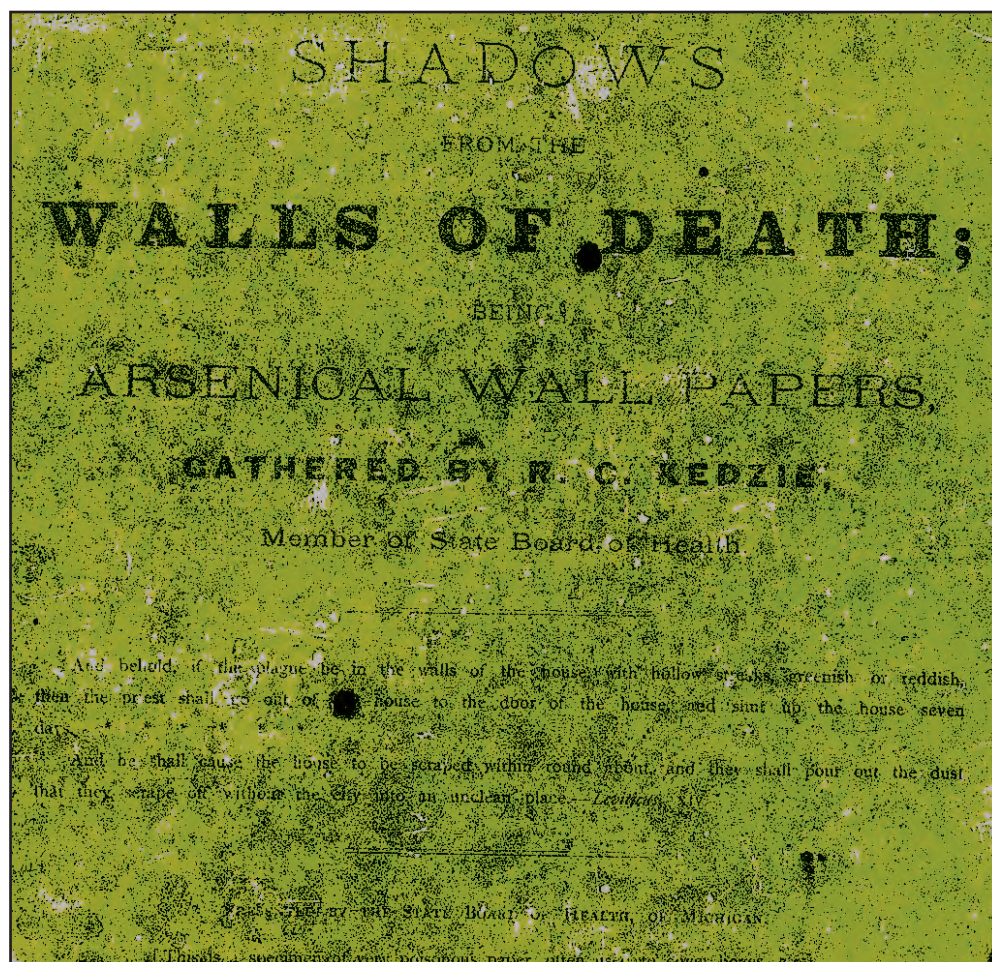
Bartolomeo Gosio al sugerir que algunos mohos, formados gracias a la humedad de las paredes, eran capaces de metabolizar el As y producir un gas venenoso llamado trimetilarsina.

La razón de su toxicidad puede verse simplificada en la tabla periódica de los elementos. Uno de los vecinos del As, el fósforo (P), compone la estructura atómica del adenosín trifosfato o ATP, una molécula fundamental para los seres humanos, responsable de la obtención de la energía celular. El cuerpo humano no es muy riguroso en diferenciar los elementos que pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica y por lo tanto, el As es capaz de eludir las defensas de la célula y sustituirse en la cadena nucleotídica del ATP. Si el suministro de As es masivo (intoxicación aguda), el proceso de sustitución provoca un mal funcionamiento inmediato de las células con consecuente colapso de los órganos internos que conllevarían al deceso.

Contrariamente, si el suministro es muy reducido, pero constante en el tiempo, el As se comporta como un elemento tóxico y cancerígeno a la vez. Los efectos tóxicos suelen expresarse mediante una extensa lista de enfermedades dermatológicas, renales, cardiovasculares, hematológicas y gastrointestinales. Por su parte, la carcinogénesis se relaciona principalmente con la piel, los pulmones y la vejiga.

Luego de la intuición de Bartolomeo Gosio, los síntomas y efectos debidos a la ingesta prolongada de agua con altas concentraciones de As fueron descritos por primera vez en el pueblo cordobés de Belle Ville (Argentina) por el médico Mario Goyenechea y reunidos en 1917 bajo la enfermedad denominada *Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico* (HACRE). El nombre de la enfermedad hace referencia no solo a los diversos síntomas que provoca, sino también a su distribución espacial y naturaleza social. Esto se debe a que una extensa región del territorio argentino está caracterizada por aguas subterráneas particularmente enriquecidas en As que constituyen la fuente de abastecimiento para las aguas de consumo y de riego. El área geográfica lleva el nombre





2. Tapa del libro *Shadows from the walls of Death* de Robert C. Kedzie (1874).

de región Chacopampeana ya que se desarrolla desde los límites con Paraguay hasta el plateau patagónico y desde la cordillera de los Andes hasta los ríos Paraná y Río de la Plata (Fig. 3).

Se estima que alrededor de 4 millones de personas, dentro de esta área, están expuestas a altos contenidos de As en aguas de consumo. Sin embargo, en los últimos 20 años, han surgido numerosos estudios que demuestran altos contenidos de As en regiones anteriormente insospechadas como los Andes, Cuyo y la Patagonia, por lo que el número de afectados debe ser reconsiderado.

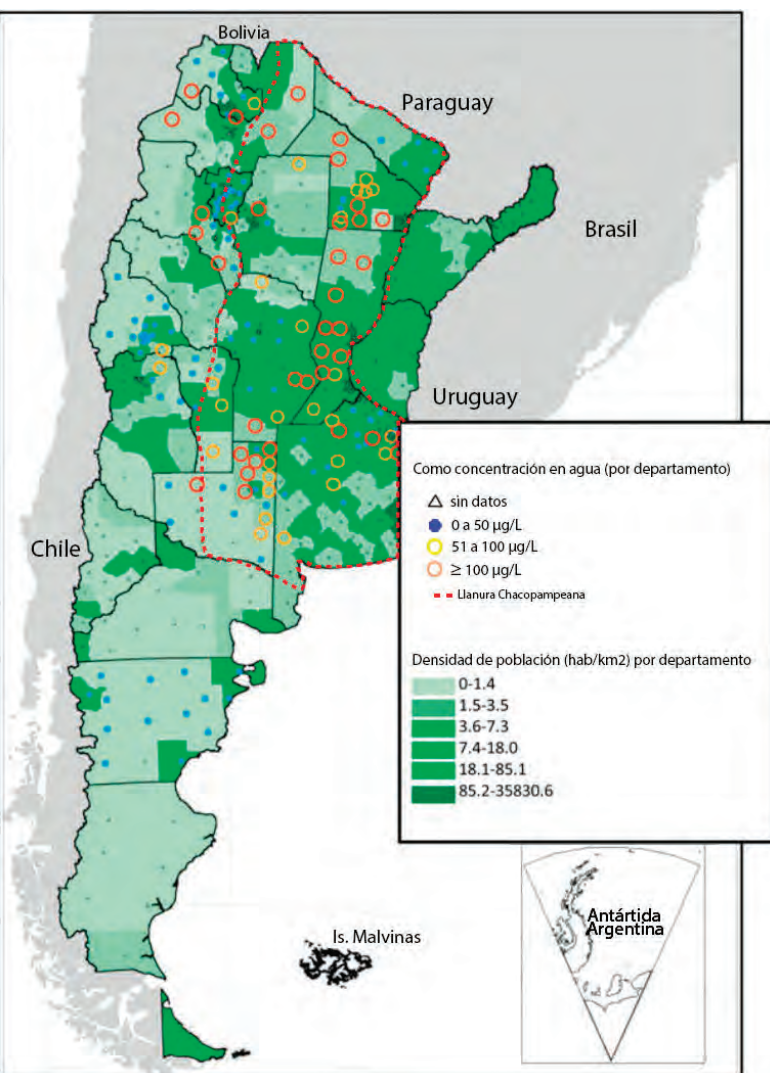
Esto hace de la Argentina uno de los países más afectados del mundo por las altas concentraciones de As en las aguas subterráneas y las razones pueden ser encontradas en su geología.

El límite de la concentración de As en aguas de consumo, fijado por el Código

Alimenticio Argentino, es de 10 mg/L. Este límite fue establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 1993) en relación con las evidencias toxicológicas y las técnicas de detección disponibles entonces. En 2001, la misma OMS declaró que debería de ser establecido un límite más bajo sobre la base de su potencial cancerígeno y el desarrollo de nuevas técnicas de detección. Es por ello que, en Argentina, el estudio del As adquiere un carácter estratégico y de relevancia nacional. Su complejidad y sus efectos nocivos involucran transversalmente distintas áreas del conocimiento científico, tanto en lo que respecta a la salud, como en lo que concierne al origen, la movilidad y la distribución en el territorio argentino.

### Origen del Arsénico

El As es un elemento extremadamente móvil, lo que implica que es fácilmente liberado, movilizado y transportado en distintas



3. Concentración de As en agua y densidad poblacional en la República Argentina. (Modificado del Consejo Federal de Entidades de Servicios Sanitarios, 2018).

formas químicas a través de la atmósfera, hidrósfera, biósfera y litósfera. Esta característica, unida a su afinidad para con las fases sulfatadas, convierte al volcanismo como el principal promotor del As en el ambiente.

Históricamente en Argentina, la fuente primaria del As estuvo asociada a las trizas y vidrios volcánicos comúnmente presentes en los sedimentos que caracterizan los depósitos más recientes de la región Chacopampeana.

Desde el Neógeno (hace 25 millones de años) hasta el presente, estos sedimentos se originan por la erosión de los cuerpos volcánicos de la cordillera andina o bien, son eyectados a la atmosfera a través de las erupciones volcánicas. Desde allí, los

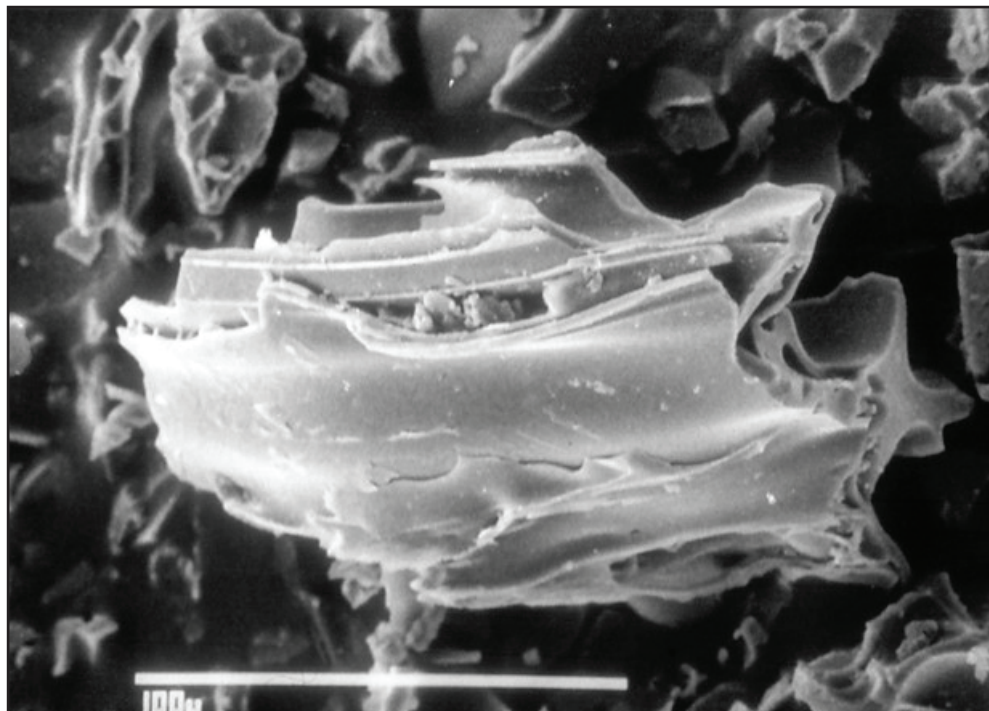
sedimentos son acarreados por los vientos y por los ríos a lo largo y ancho de la región Chacopampeana. Estos procesos de transporte y depositación se han sucedido casi ininterrumpidamente en los últimos 11-12 millones de años conformando extensos cuerpos de sedimentos que cubren esta región dándole su particular aspecto llano.

Los mecanismos de transporte han sido generalmente de tipo eólico y, más localmente, fluvial, si bien en muchos casos estos procesos se han superpuesto formando depósitos fluvio-eólicos. El tamaño de las partículas de estos sedimentos está directamente vinculado con estos procesos de transporte, por lo tanto, dominan el limo, la arcilla y la arena muy fina (tamaños inferiores a los 0.125 mm). Las trizas y los vidrios volcánicos se encuentran dispersos en dichos sedimentos en porcentajes de hasta 15% en la fracción arena y de hasta el 60% en la fracción limo arcillosa; mientras que en niveles de ceniza volcánica pueden alcanzar cantidades por arriba del 95% (Fig. 4).

Durante los procesos de sedimentación y movilización, los sedimentos son alterados mecánica y químicamente. Es así como, en convivencia con las aguas subterráneas, los vidrios y trizas volcánicas pueden liberar una gran cantidad de elementos químicos, entre ellos el As. Una vez liberado, el As se moviliza y puede volver a precipitar o bien adherirse superficialmente a otros minerales y mineraloides mediante procesos de *adsorción*. Este último proceso es relativamente rápido y depende de condiciones hidroquímicas favorables que pueden revertirse rápidamente en tiempo y espacio causando su efecto contrario: la *desorción*. Estudios recientes demuestran que la liberación y retención de As mediante procesos de adsorción/desorción son extremadamente rápidos en los primeros 90 minutos y les siguen procesos de disolución química del vidrio y de las trizas, mucho más lentos y ligados a condiciones de pH más extremas.

En los últimos 15 años, muchos investigadores, intuyendo que los procesos anteriormente descriptos podían afectar no solo el vidrio, han estudiado otros minerales comúnmente presentes en los sedimentos de





4. Imagen obtenida mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido (SEM) de una triza de vidrio volcánico en sedimentos de la llanura pampeana (modificado de Tesis Doctoral Numa Sosa)

la llanura Chacopampeana. La fluorapatita, por ejemplo, representaría un mineral fuente de As, cuya disolución libera tanto el As como el flúor (F) en las aguas subterráneas.

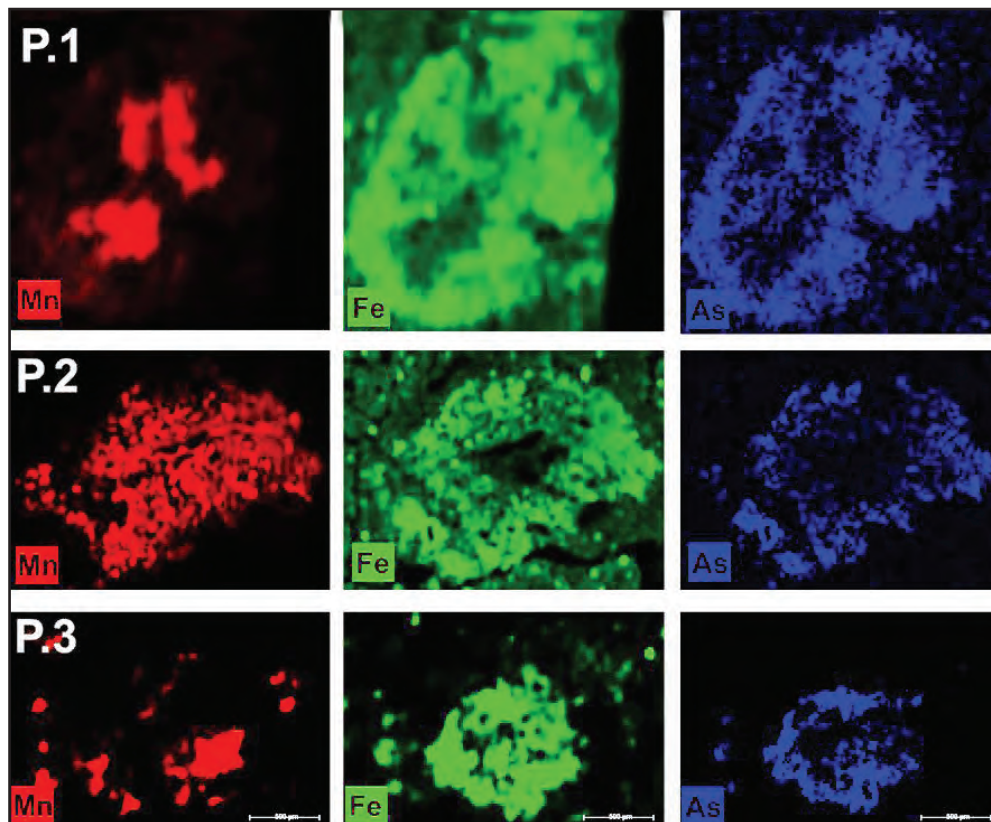
Por otro lado, en la provincia de La Pampa, se han analizado algunos niveles de calcreta (comúnmente llamada tosca) que caracterizan los suelos y paleosuelos de la región. Allí, se ha determinado que estos niveles de tosca, compuestos por carbonato de calcio, pueden liberar altos contenidos de As según las condiciones hidroquímicas de la zona no saturada (espacio del subsuelo comprendido entre el suelo y las aguas subterráneas). Por lo contrario, cambios en las condiciones hidroquímicas pueden revertir el proceso y favorecer procesos de adsorción del As en las toscas.

Ante esta situación caracterizada por diversas fuentes potenciales, se utilizan técnicas químicas mediante las cuales es posible deducir las contribuciones de As por parte de los distintos minerales que componen los sedimentos. En muestras del sur de la provincia de Buenos Aires, se observa que alrededor del 50% del As se encuentra en las fases silicáticas (por ejemplo, en vidrios volcánicos y otros silicatos). El restante 50%

se encuentra en fases de carbonatos, hidróxidos u adsorbido en fases minerales más inestables. Particularmente, los hidróxidos de metales como hierro (Fe), manganeso (Mn) y aluminio (Al) se destacan por su gran capacidad de adsorber As. La correlación positiva entre esos minerales y el As se ha observado en numerosas localidades en Argentina y en el mundo (por ejemplo, en Bangladesh, India, Estados Unidos).

En los suelos y paleosuelos de la cuenca del arroyo Claromecó (provincia de Buenos Aires), la cantidad de As en los hidróxidos de Fe-Mn-Al es más del doble de aquella determinada en los sedimentos. Allí, se ha podido observar que la mayoría del As está ubicada en la superficie de estos minerales, demostrando que los procesos superficiales de adsorción y coprecipitación son mayoritarios (Fig. 5).

En términos cuantitativos, la cantidad de As incluida en los minerales de la llanura Chacopampeana no supera algunas decenas de mg/kg. Asimismo, la correlación entre las concentraciones de As en sedimento y en aguas subterráneas no siempre es positiva y puede presentar importantes variaciones espaciales dentro del acuífero y alcanzar



5. Imágenes realizadas con microscopía micro-XRF. Se muestra la distribución espacial de Mn, Fe y As dentro de tres nódulos de hidróxidos de Fe-Mn-Al (P1, P2 y P3) seccionados centralmente. El Mn (rojo) se coloca mayoritariamente en el centro de los nódulos, el Fe (verde) tanto en el centro como en el margen exterior y el As (azul) mayoritariamente en el margen exterior (modificado de tesis Doctoral Numa Sosa).

concentraciones de miles de mg/L. Estas evidencias demuestran que los procesos de movilización y distribución del As en las aguas subterráneas dependen no solo de los minerales fuente, sino también de las características hidrológicas e hidroquímicas de las aguas subterráneas.

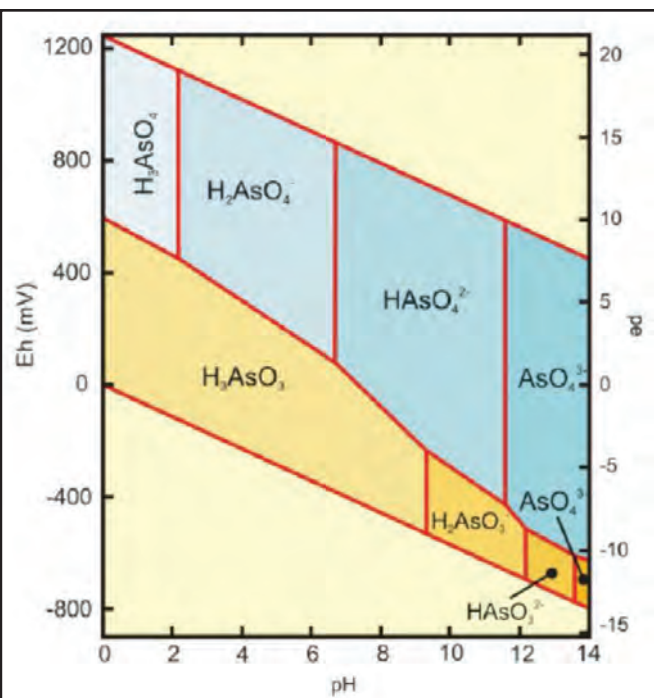
### Las aguas subterráneas y un entorno que favorece la liberación de As

Una vez liberado desde los suelos y sedimentos, el As se moviliza en las aguas en diferentes formas químicas. En los sistemas hidrológicos, el As se encuentra bajo la forma pentavalente o *arseniato* (As[V]) y trivalente o *arsenito* (As[III]) (Fig. 6). Debido a las condiciones oxidantes y moderadamente alcalinas que generalmente prevalecen en la región Chacopampeana, prevalece el arseniato. Sin embargo, en los últimos años han surgido estudios donde se

indica la presencia de arsenito en proporciones mayores a las esperadas. Hecho no menor ya que el arsenito es diez veces más tóxico que el arseniato.

Las variaciones regionales y locales de arseniato o arsenito en las aguas subterráneas pueden ser muy amplias, tanto lateralmente como en profundidad dependiendo de varios factores que determinan y modifican la hidroquímica de las aguas subterráneas y, por lo tanto, el origen, la movilidad y distribución del As. Entre estos factores se pueden mencionar las características litológicas y composicionales de los acuíferos; la geomorfología de las cuencas y la forma del relieve que influyen directamente sobre la hidrología; los procesos de meteorización de los sedimentos; y las actividades hidrotermales y antrópicas.

En la región Chacopampeana, la disolución de los silicatos, entre los que se encuentran los vidrios volcánicos, es favorecida bajo condiciones oxidantes y pH alcalino. En zona de recarga, estas condiciones están



6. Diagrama de pH y Eh para las especies de As en ambiente acuoso. Bajo condiciones oxidantes y bajo pH domina el As [III] (tonos de amarillo), mientras que a altos pH el As [V] es mayoritario (tonos azules).

inducidas principalmente por la disolución de los carbonatos y procesos de intercambio catiónico. En el acuífero, en cambio, la lenta disolución de otros minerales, como los feldespatos, contribuye de la misma manera a mantener un pH alcalino. Estas condiciones no solo favorecen la disolución del vidrio volcánico y otros minerales fuente, pero además permite al As de mantenerse disuelto bajo la forma de arseniato y, por ende, moverse libremente en los acuíferos de la llanura Chacopampeana (Fig. 7).

Una vez que el As es liberado y movilizadas, el mismo puede mantenerse disuelto en las aguas subterráneas o estabilizarse mediante procesos de coprecipitación o de absorción. Como se mencionó previamente, los hidróxidos de Fe-Mn-Al constituyen una familia de minerales particularmente aptos para la absorción del As (de hecho, su capacidad de adsorción es tan alta que se han desarrollado varios sistemas de remoción de As en agua compuestos por estos óxidos).

Los sedimentos de la región Chacopampeana poseen comúnmente hidróxidos de Fe-Mn-Al y por lo tanto deberían actuar como filtros naturales del As. Sin embargo,

la capacidad de retención del As por parte de los hidróxidos depende del entorno hidroquímico: con  $\text{pH} < 8$  y en condiciones reductoras el As es absorbido en los hidróxidos de Fe-Mn-Al; por lo contrario, con  $\text{pH} > 8$  y en condiciones oxidantes el As es desorbido de la superficie de los hidróxidos de Fe-Mn-Al. Estas últimas, como se ha mencionado previamente, son generalmente las condiciones hidroquímicas de las aguas subterráneas de la llanura Chacopampeana.

Paralelamente, los procesos de desorción del As están correlacionados directamente con los contenidos de sílice en las aguas subterráneas, que en esta región son próximos a la saturación. Esto favorece aún más la desorción de As de los hidróxidos de Fe-Mn-Al.

El relieve, por su parte, influye también sobre los contenidos de As en las aguas subterráneas. En un contexto de llanura, las aguas subterráneas transitan más lentamente y, por lo tanto, poseen más tiempo para interactuar con los sedimentos. En este contexto, los procesos de disolución, más lentos, se ven favorecidos.

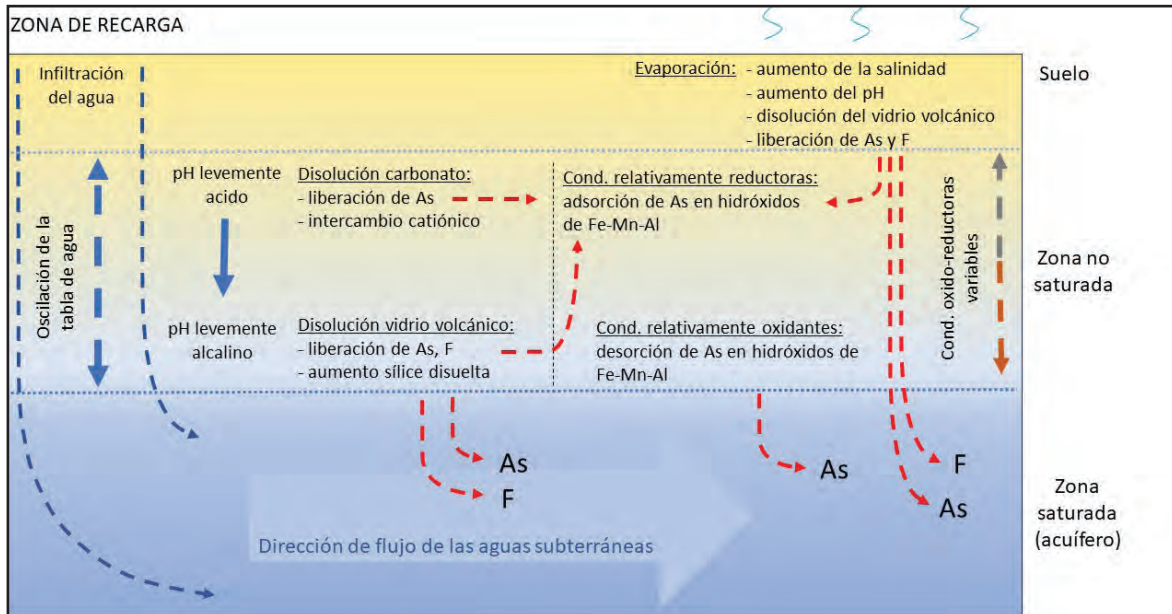
Por otra parte, en ambientes de llanura los acuíferos más someros son más sensibles a los fenómenos superficiales como las precipitaciones y la evapotranspiración. En las provincias con climas áridos a semiáridos, la evaporación aumenta el pH y la salinidad favoreciendo la disolución del vidrio volcánico y por tanto la liberación de As.

Por último, las actividades antrópicas, como la ganadería, pueden aportar contenidos apreciables de fosfato que también favorece la desorción del As.

### De las dudas sobre la muerte de Napoleón al porvenir de 220 millones de personas

En la soledad de la isla de Santa Helena, Napoleón pidió que todas las habitaciones estuvieran tapizadas con su color preferido, el verde Paris. Muchos años más tarde, tras su muerte en 1821, una investigación sobre su pelo arrojó la hipótesis del envenenamiento por As. La hipótesis fue luego descartada, pero el contenido de As en su





7. Resumen de los procesos que determinan la liberación y movilización del As en s aguas subterráneas.

cabello sugiere que el emperador vivió gran parte de su vida expuesto a elevadas concentraciones de dicho metal. Por su parte, la hipótesis del envenenamiento se funda sobre el carácter tóxico y, a la vez, cancerígeno de este elemento. Este comportamiento conlleva que los síntomas de intoxicación no necesariamente finalicen en la carcinogénesis o, viceversa, la aparición de tumores cancerígenos puede no presentar síntomas de arsenicismo previos.

Hoy día, acerca de 220 millones de personas en el mundo están expuestas a altas concentraciones de As. Se han observado manifestaciones clínicas muy diversas tanto entre personas como entre grupos de población de una zona en particular o de distintas áreas geográficas del mundo. No existe una definición universal de las enfermedades causadas por la ingesta de As, como tampoco existe un método para determinar el cáncer provocado por el As. Diversos estudios han sido realizados acerca del nivel de exposición, de la susceptibilidad de la población expuesta, a su vez relacionada con el perfil metabólico. Por otra parte, cada área geográfica precisa de técnicas de detección del As eficaces y adecuadas a la situación socioeconómica y cultural de la población. Esto conlleva a que, si bien el aumento de conocimiento desde la muerte de Napoleón hasta el presente ha sido

indudable, aún quedan diversos aspectos del complejo comportamiento del As que necesitan ser esclarecidos. ◆

Dr. Numa Sosa  
Oikos-consulenza e ingegneria  
ambientale. Suiza.