

## Tesis de Posgrado

# Estudio de la hidrología de la región de Belle-Ville : Datos para la depuración de aguas arsénico- vanádicas

Trelles, Rogelio Adolfo

1919

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química  
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Trelles, Rogelio Adolfo. (1919). Estudio de la hidrología de la región de Belle-Ville : Datos para la depuración de aguas arsénico-vanádicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0127\\_Trelles.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0127_Trelles.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Trelles, Rogelio Adolfo. "Estudio de la hidrología de la región de Belle-Ville : Datos para la depuración de aguas arsénico-vanádicas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1919.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0127\\_Trelles.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0127_Trelles.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

---

ESTUDIO DE LA HIDROLOGIA DE LA REGION DE BELL-VILLE

||

DATOS PARA LA DEPURACION DE AGUAS ARSÉNICO-VANÁDICAS

||

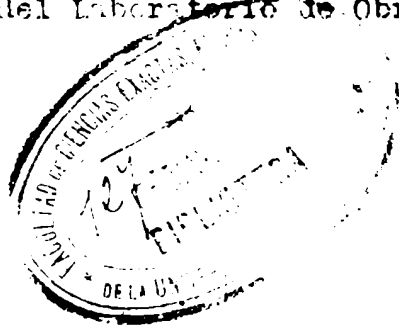
TESIS

desarrollada para optar el grado de Doctor en Química

por

ROGELIO A. TRELLES

Químico de 2a del Laboratorio de Obras Sanitarias



Buenos Aires

1919

**PADRINO DE TESIS**

**DR. RAUL WERNICKE.**

- A LOS MÍOS -

## -INTRODUCCIÓN-

Señores Consejeros:

Señores Profesores:

Presento este trabajo a vuestra consideración, como prueba final de mis estudios. El tema elegido no carece ciertamente de interés, ya que está vinculado estrechamente con un problema de salubridad que afecta una rica provincia del Centro.

Inoficioso me parece decir, que en la tesis que desarrollo, he puesto todos mis entusiasmos, obedeciendo en tal forma a mi arraigada convicción de que nuestro esfuerzo científico debe aspirar a traducirse en el bien para nuestros semejantes, como también contribuir a la grandeza de nuestro suelo.

Hace años que ha sido descubierta el arsénico y el vanadio en las aguas de un rincón de la provincia de Córdoba, con sus desastrosos efectos el arsenicismo. Sin embargo nada práctico se ha hecho hasta ahora por los Gobiernos para remediar tan triste situación.

La solución como veremos, es simplemente todo se traduce en aconsejar a los pobladores que ingieran aguas de pozos semisurgentes, y en el caso que está contenga arsénico y vanadio en proporciones elevadas, aconsejar la depuración de ellas, que como ya lo demostraron los Dres Reichert y Wernicke, no ofrece ninguna dificultad.

Debo hacer presente las facilidades que me han sido dispensadas por el Directorio de las Obras Sanitarias de la Nación y Dirección Técnica de la misma, para la ejecución del presente trabajo.

A los Dres, Jacinto T. Raffo, Federico Reichert y Tomás J. Funi, el testimonio de mi íntimo reconocimiento.

Al Dr. Raul Wernicke, que me honra acompañándome en este acto, mi mayor estima por las muchas atenciones que de su parte he sido objeto.

## CAPITULO I

### ANTECEDENTES - ESTUDIO - RESULTADOS

--

Es allá en la extensa y rica zona que cruza el Río Tercero, al N.E. de la Provincia de Córdoba, donde las aguas parecen rebelarse contra la vida del hombre-Nada escapa al poder destructor de esas aguas de apariencia potable, pero que minan lenta<sup>y</sup> pero seguramente los organismos más fuertes, merced al nocivo poder del arsénico y vanadio que contienen en proporción desmedida.

Extraña entonces que por tan largo tiempo nadie hubiera develado el misterio que encerraban, ya que sus efectos en la naturaleza humana eran claros y reveladores.

El primero que supuso que esas aguas eran anormales fué el Dr. Valentín Guevara, antiguo médico de Bell-Ville; por su prédica se despobló el barrio Pueblo Nuevo, dato que me ha sido confirmado por los vecinos de la región, y además, como una triste realidad, aun se conservan los restos de las rancherías y antiguas viviendas que solo sirven de refugio al menesteroso.

Hablando con las personas enfermas de arsenicismo y preguntadas cómo se les producían aquellas manchas en el pecho y esos callos y heridas en las manos, todos, sin excepción, responden que es# la "flema salada" producida por las aguas. No ha de haber sido entonces muy difícil al Dr. Ayerza, haber hallado el origen del mal. La prédica del Dr. Guevara, que se recuerda aún por muchos habitantes, y los dichos de la gente, le habían dado inmediatamente la clave del mal: el agua.

El Dr. Ayerza dice "la pobreza legendaria de nuestros colonos los lleva a hacer una vida miserable, entre sus animales domésticos, sus cerdos y sus aves. No era posible que el ojo clínico descuidase esos elementos que naciendo una vida común y sospechándose una intoxicación pudiese escapar a ellas."

"Mi investigación llegó hasta allí, las gallinas de esa región son hermosas en su plumaje, pero en cambio descarnadas y ponen pocos huevos. Los cerdos, elemento indispensable para la vida del colono, presentan en esa región caracteres especiales, su sistema piloso es raquítico."

"Esta observación me demostraba que debía ser común al cerdo, a las aves y al hombre, la causa de estas manifestaciones."

"El único elemento portador de un agente tóxico, común a todos ellos no podía ser otro que el agua". (1)

Quien lea estas palabras se hará sin duda un juicio sombrío sobre la situación de aquella región. ~~El~~ ~~Dr.~~ ~~Ayerza~~ ~~exagera~~ sobremedida en sus manifestaciones, y, para aumentar aun más el significado de sus palabras, para darles mayor fuerza de convicción, nos presenta la fotografía de una gallina atacada, según él, de arsenicismo, fotografía que reproduzco a continuación (fig 1).



Fig. 1. Gallina afectada de arsenicismo, cuyas patas llaman mucho la atención.

Cuando llegué a Bell-Ville tenía principal interés por ver las citadas gallinas, solo hallé tres que parecían atacadas de arsenicismo. La gente allí no cree en la enfermedad de las gallinas, y es que estas son hermosas y desarrolladas, no teniendo nada que envidiar a los ejemplares de otras regiones del país; lo mismo puede decirse de los cerdos.

La hacienda vacuna, la ~~V~~ovina, etc, adquiere allí un desarrollo normal. Las cosechas de granos (trigo, maíz, etc) son de rendimientos elevados.

Hay quien dice que los animales, sobre todo los yeguarizos, sacados de aquellas regiones y llevados a otras partes del país, sufren mucho. Este no es argumento, por más que ello ocurriese, para creer que la influencia del arsénico sea la causante de dicho desmejoramiento; Conoce muy bien nuestra gente de campo que cuando los animales se acostumbran a un agua y pasan a otra región, sufren o extrañan, como ellos dicen, enflaqueciendo, o porque las aguas son salado-purgativas, etc., o porque extrañan los pastos, En esto hay toda una aclimatación.

Como se comprenderá, estas cuestiones se desnaturalizan por completo cuando se entremezclan con intereses comerciales (desvalorización de los campos, etc), sumando a ello que hasta dicho asunto se ha prestado para fines políticos. No es de extrañar que las informaciones dadas por la población se contradigan en la mayoría de los casos.

No puede negarse que existe una especie de orientación; así por ejemplo: se dice que el agua de tal lado es muy mala; el dato por lo general es concluyente. A la inversa, las aguas que gozan de fama de buenas solo contienen pequeñas cantidades de arsénico.

Se me dijo que las aguas de Cintra eran muy malas, que las haciendas sufrían y se "venían abajo, aun en alfalfares" y el análisis permite comprobar dicho aserto, por la cantidad de arsénico en ellas contenidas, cuatro y medio miligramos por litro. Estas aguas son las únicas que hacen daño al ganado.

Lo mismo se dice de las verduras y los jardines: que regado las quintas con aguas de bozos, nada producen; En lo que respecta a los jardines poco puede observarse, conocida es nuestra apatía por esta clase de cultivos. Las aguas siendo excepcionalmente bicarbonatadas pueden dañar los cultivos, además el arsénico y el vanadio contenidos en ellas y que pasan a la tierra vegetal que se riegan, es ~~suficiente~~ suficiente para que los sembrados sean epifíticos o malos. He visto plantas de verduras en ~~terrenos~~ terrenos cuyos aguas eran malas, muy bien desarrollados. Parecería que las aguas de riego dañasen más por su excesiva mineralización que ~~por su contenido en arsénico y vanadio~~ por su contenido en arsénico y vanadio.

Los primeros análisis de aquellas aguas fueron practicados en 1914 por el Dr. Agustín Pusso, Subdirector del Laboratorio Municipal de Rosario, quien comprobó la presencia de arsénico en una proporción que llega hasta veinte y ocho diez miligramos por litro de agua.

Han sido también practicados análisis de aquellas aguas por el Sr. J. Carlomagno, de Córdoba, luego tenemos los análisis practicados por los laboratorios de las Obras Sanitarias de la Nación que dirige el Dr. Attilio A. Bado. Se comprueba en estos la presencia del vanadio, dato interesantísimo por ser esta la primera vez que dicho elemento se encuentra en las aguas del país. (2) Por último, los Dres Reichert y Wernicke (3) han presentado también varios análisis de aguas de dicha región. Como trabajo de interés médico podemos citar los del Dr. Azmí (4), Ayerza, y Rancillac (5).



Mucha gente no cree en la toxicidad de las aguas; ellos las han ingerido, sus antepasados también, gozando de perfecta salud. El argumento parecería ser de peso. Los enfermos, dicen, lo que es muy cierto, son gente pobre; esos pobres campesinos que en su mayoría hacen una vida de miseria matando las hortalizas con el tradicional "azufre" o intoxicando inconscientemente miligramos de arsénico que día a día se van sumando. Si el individuo fuera sano, si eliminara totalmente el arsénico, nada pasaría; pero como, como siempre ha sido, tradicionalmente, el individuo sufre un envenenamiento. El problema más triste es que estos pobres no cesan de morir, y eso es un gran dolor para la sociedad; si no se puede evitar primero a la muerte antes de dar a la vida lo que está destinado a ser mortal.

Sabido también es que hay personas más sensibles a los efectos del arsénico. Se sabe que algunas personas son un verdadero tipo de individuos que a la menor dosis de arsénico, como el tipo de Fowler, o por una simple ingestión de arsénico, presentan síntomas de envenenamiento y hasta morir pueden. ¿Pero no se puede evitar esto? ¿Hay alguna manera de eliminar el arsénico de las personas débiles, tales como los niños?

En el caso de San José de los Rios, se sabe que el arsénico en el agua de las aguas de San José de los Rios. El agua de San José de los Rios contiene 0.00075 de arsénico, no es tan nociva. Las aguas verdaderamente nocivas serían ser aquellas que contienen más de dos miligramos de arsénico, pues, como se verá por los análisis efectuados, aguas con uno a uno miligramos de arsénico son habituales desde hace años sin que las personas que las ingieren sufran efecto alguno. Es de hacer notar que dichas personas se sienten bien, siendo esto, quizá, la causa de que no ejerzan propiedades tóxicas dichas aguas.

En el barrio de las aguas corrientes no hay aguas de arsénico, porque en la ciudad vive, por regla general, la gente más pudiente, la que se alimenta bien, además como los otros semisurgentes y en la ciudad las aguas semisurgentes, si bien presentan una mineralización elevada, no contienen arsénico, o lo tienen en proporciones mínimas.

El existir muchos enfermos de arsenicismo; el que estas aguas sean en algunos campos tóxicas para las haciendas, plantea un

magno problema de higiene y profilaxis, único tal vez en los anales de nuestra ciencia.

No debe olvidarse que la zona afectada es inmensa, pues desde Armontróg (provincia de Santa-Fé) a Villa María y desde Las Liebres a Ciéntra se afecta la alteración del agua, que constituye el objeto de esta tesis.

A mayor abundamiento, recuérdese que esa región es muy poblada, dedicándose sus habitantes a la ganadería y a la agricultura y se tendrá una idea de la obligación que sobre los gobiernos y estudiosos pesa, de hallar una solución a este problema de salubridad.

Y para colmo existen individuos pocos escrupulosos que se dedican a la venta de medicinas para combatir las supuestas epidemias; lo que hace más necesaria la intervención de las autoridades para poner término a tales abusos.

La solución del problema, como veremos más adelante, no ofrece dificultades, ya se consideren éstas desde el punto de vista práctico como desde el punto de vista económico.

#### -BIBLIOGRAFÍA-

- (1).-Abel Ayerza. Arsenicismo regional endémico. Comunicación a la Academia de Medicina de Buenos Aires, Octubre de 1917.
- (2).-Atilio A. Sadoc. La presencia del vanadio y arsénico en las aguas subterráneas de Bell-Ville. Soc. Quím. Arg. T V, pag 130. 1917.
- (3).-Federico Reichert y Raúl Bernicko. Eliminación del arsénico en las aguas de la región de Bell-Ville. Rev. Fac. Agron. y Veter. T II, pag 37, Octubre 1918.
- (4).-Mario J. Agui. La intoxicación arsenical crónica en nuestro país. Tesis presentada a Facultad de Medicina Córdoba. 1918.
- (5).-Sadi F. Mancillas. Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Médicas de Buenos Aires. 1918.-

- CAPITULO II -

GEOLÓGIA Y HIDROLOGÍA DE LA REGIÓN

Las sustancias minerales que al estado sólido, líquido y gaseoso, constituyen la corteza terrestre, no se hallan en estado de reposo, su estabilidad es siempre relativa, estando constantemente expuestas en grado mayor o menor a cambios de estructura, composición, etc.

Sabido es que el estudio de estos fenómenos, cuando no son de índole esencialmente física o mecánica, pertenecen a la llamada geología química cuyo capítulo principal lo constituye la hidrología.

La observación de un fenómeno geoquímico, si se produce en el seno de la tierra, o a profundidades más o menos variables, es como se comprenderá, muy difícil. Las experiencias de laboratorio, tienen entonces un valor relativo. Además, en nuestro país, los conocimientos sobre corrientes subterráneas, dirección de vertientes, etc., se hallan aun en estado atorado.

Una vez más se cumple el antiguo aforismo de Plinio "Thales sunt aquae qualis est terra per quam flumant". Nuestro suelo es tan extenso y tan diverso de extremo a extremo, que bien lo caracterizan las palabras del geólogo "encierra las más extensas llanuras y las más altas cimas" y como consecuencia de este contraste geológico que se hallará reflejado también en el subsuelo, encontraremos en nuestras aguas todas las tonalidades en lo tocante a mineralización, etc; pues, lógico es que difiera el agua que se origina en el deshielo allá en la alta cumbre, a la que nace infiltrándose a través de las rocas más o menos disgregadas.

Un hecho que llama la atención en la región estudiada, es el encontrar pozos vecinos unos de otros con aguas dulces unos y saladas los otros. Esto lo explica Bodembender admitiendo que "la formación pampeana se compone de capas diferentes, permeables o impermeables, pobres de sal unas, ricas otras, sucediendo que las aguas que vienen de partes más altas se acumulan, en las capas libres de sal, las que pueden subir a la superficie debido a las ondulaciones mismas de dichas capas".

Esto he podido comprobarlo por los análisis de las aguas, que como se verá mas adelante, son ----pobrísimas en cloruro de sodio ó -----

esencialmente salobres; pero lo que más resalta es la diversa riqueza en arsénico y vanadio, ocurriendo que, regiones y aun pozos muy próximos, difieren en el contenido de estos elementos. Puede observarse en el cuadro de análisis, que la riqueza en arsénico y vanadio está relacionada con la alcalinidad y la pobreza en sales de calcio y magnesio. En las aguas ricas en bicarbonato, o sulfato de calcio o magnesio, la proporción de arsénico y vanadio es mínima; la disolución de estos elementos se hará entonces a expensas del bicarbonato.

En lo que respecta a la presencia del arsénico en las aguas naturales debese a Roberto Boyle(2) la primera hipótesis sobre dicho metaloide, admitiendo que "el arsénico puede también hallarse en las aguas minerales, lo que no es asombroso, porque este cuerpo abunda en el interior de la tierra de donde surgen aquellas." Pasó cierto tiempo largo, aproximadamente un siglo y medio, hasta que Fripiet(3), farmacéutico de Algeiras, descubrió el arsénico en las aguas de Haumannes (Baños Malditos) dando así ----- la prueba práctica de la hipótesis de Boyle.

La segunda fuente del mundo que permitió comprobar en sus aguas el arsénico fué la de Wiesbaden(4) en el año 1845. A partir de este descubrimiento la novedad parecería haber seducido a los químicos y raro es el investigador que no halle arsénico en las aguas minerales, aun en cantidades pequeñísimas.

Respecto a las aguas de nuestro país, no he podido comprobar la presencia de arsénico en todas las aguas de la formación pampeana. Para el vanadio, la bibliografía es mucho más extensa(5) habiendo sido comprobada su presencia en muy pocas aguas. En nuestro país es a vez rica que se le encuentra.

La disolución de estos elementos, debe efectuarse como se sabe, a expensas del anhídrido carbónico, conocido es el fenómeno de la formación de las aguas subterráneas; la percolación de las lluvias que se infiltran en el suelo, después de haber cubierto la tierra vegetal y sciende, siguiendo las leyes de la gravedad, de la humedad, etc, descendiendo hasta encontrar una capa impermeable, formando entonces un depósito subterráneo.

La acción del agua puede manifestarse de modo diferente; o como un simple disolvente, o como un reactivo químico. La energía química del agua aumenta cuando en ella se hallan sustancias capaces de actuar a su vez químicamente, entre estas la más importante es el anhídrido carbóni-

co. El agua con ácido carbónico, no solo adquiere la propiedad de actuar sobre el carbonato de calcio, muy extendido en la naturaleza al estado de calcareo, solubilizándolo como bicarbonato, sino que puede actuar sobre las rocas y minerales ricos en alcalis y en tierras alcalinas solubilizando parcial o totalmente dichos elementos. La acción del agua rica en anhídrido carbónico fué estudiada por Müller(7).

Conocidos son también los trabajos de Schmidt y Bunte para explicar la disolución de hierro por el anhídrido carbónico; Haciendo pasar anhídrido carbónico por agua destilada en la que se encontraba en suspensión hierro pirosfórico obtenida ~~XXXXXXXXXXXXXXXX~~ carbonato ferroso; habiéndose comprobado que las combinaciones carbonatadas se forman tanto sobre compuestos ferrosos como férricos; Schwes obtiene análogos resultados haciendo actuar anhídrido carbónico sobre arenas ferruginosas.

De las experiencias de A. Costa descritas por Destini(8) <sup>se deduce</sup> que las rocas insolubles en agua son solubilizadas por la acción del tiempo. La solubilidad aumenta con una agitación continua como lo demostraron Hausquienes <sup>höfe</sup> y Dautree(9), agitando por ~~XXXXXXX~~, en un cilindro de acero, agua con ortosa ~~obtuvieron~~ la formación de kaolin.

Es entonces el anhídrido carbónico el disolvente por excelencia de las rocas, todos los otros ácidos (sulfúrico, fosfórico, silícico y húmico) tienen una influencia secundaria; este anhídrido carbónico puede provenir de la escisión de bicarbonatos, carbonatos, del agua de lluvia, o ser de origen volcánicos.

Disuelven ~~XXXXXXXX~~ estas aguas las sustancias minerales que encuentran y su composición química estará en relación directa con la naturaleza de la tierra atravesada y además, por las condiciones de temperatura, presión, duración de contacto, etc. Si estas condiciones estuviesen inmutables para una capa dada de terreno tendríamos una agua con una composición fija para dicha capa, que es lo que se llama "agua normal".

Esta sufrirá modificaciones tanto más sensibles en su composición, cuanto más alterable sea su naturaleza -----, se explica por esto, el porqué las aguas cloruradas experimentan menos cambios que las aguas a base de bicarbonatos alcalino-terrosos; modificando en estas la presión, temperatura, etc los bicarbonatos, sobre todo de calcio y magnesio, darán lugar a concreciones que, a su vez variando la presión volverán a disolverse.

Se nota muy bien esta variación en las aguas bicarbonatadas de la región

de Bell-Ville cuya composición química es en extremo variable. El agua corriente de que se surte Bell-Ville sufre actualmente un proceso de mineralización aumentando al mismo tiempo que el residuo, su riqueza en arsénico. De un gramo de residuo y g. 0.0004 de ~~residuo~~ <sup>Arsénico</sup> ha llegado a un residuo de un gramo y medio y g. 0.00075 de arsénico; en ~~XXXXXXXXXXXX~~ ~~XXXX~~ los pozos de primera napa, semisurgentes, etc, la composición es también muy variable estando influenciada por las condiciones del terreno y por las lluvias.

#### RIO 3° BELL VILLE



Respecto al origen del arsénico y del vanadio en aquellas aguas el Dr. Bado dice que no es de extrañar la presencia del arsénico, por cuanto los minerales de vanadio son generalmente arsenicales, y <sup>ESTOS</sup> ~~agua-~~ ~~los~~ abundan mucho en Córdoba.

En Francia la mayoría de los autores suponen que el arsénico de las aguas debe su origen a la oxidación de las piritas que sufren una combustión lenta.

Se admite ~~para~~ la formación geológica de la parte este de las sierras de Córdoba la misma antigüedad. Sus aguas debieran ser más o menos semejantes, <sup>PERO</sup> se observa, no obstante, que hacia el sud las vertientes bajan y la mineralización de las aguas vá en aumento, (veasé aguas de Ordóñez, General Levalle, etc;) disminuyendo la riqueza de arsénico y vanadio hasta anularse como consecuencia de la mayor proporción de sales de calcio y magnesio que tienen dichas aguas.

El Dr. Doering encontró vanadio en las lejías madres de la laguna de Mar Chiquita, no ha de ser extraña su presencia en las Salinas Grandes y que haya una estrecha relación entre estas y la región estudiada, pues, las vertientes inferiores parecerían seguir la dirección sud-este.

Conocida es la antigua hipótesis que los cursos de aguas subterráneas

neas, siguen líneas teniendo la misma dirección general que los cursos de agua visibles. El río 3° corre de este a oeste y si bien se nota que las vertientes suben cuando las aguas de dicho río aumentan, parecería también existir una corriente según la dirección sud-este, además la presencia de arsénico y vanadio se extiende hasta la misma laguna de Mar Chiquita cuyas aguas contienen los mismos elementos.

La distinta profundidad de las aguas freáticas ~~no~~ se explica por las ondulaciones y variable ~~xxxxxx~~ permeabilidad del suelo. El no existir un agua que pudiéramos llamar normal de la región, si bien pueden caracterizarse como bicarbonatadas las freáticas y como cloro-sulfatadas las surgentes y semi-surgentes; El que aguas de pozos cercanos unos contengan vanadio y arsénico y otros nó, parecería indicar que el As y el V --- han de hallarse ahí mismo en los depósitos de sal situados en las ondulaciones del terreno. Si dichos elementos fueran acarreados por las aguas, proviniendo estas del lado de las sierras, de Mar Chiquita o de las salinas Grandes su presencia debiera ser general, a no ser que se produjeran fenómenos de metamorfismo; en los bancos de calcareo, por ejemplo, la precipitación del vanadio y del arsénico y disolución de cal y magnesia, pues, como veremos más adelante, las aguas ricas en cal y magnesia son esencialmente pobres en arsénico y vanadio.

Como formación geológica pertenece la región estudiada a la pampeana. La composición química del loess pampeano en Bell-Ville es idéntica a la del sur del Plata, analizada por el Dr. Herrero Ducloux(10); Los estratos pampeanos están depositados sobre la arenisca ferruginosa en la parte atraible por el río ya he constatado vanadio pero en cantidades mínimas. En el loess hallé vanadio solamente en los estratos inferiores (parte húmeda), resultando este vanadio, pertenecer al agua de imbibición de dichos estratos.

Como formación moderna tenemos en la zona estudiada la formación de los médanos, entre Monte Leña y Bell-Ville, ~~XXX XXXXXX~~. Se observan bien capas de arena que tienen hasta un metro de alto, y que invaden poco a poco los terrenos de cultivo. Esto causa serios perjuicios al Ferrocarril Central Argentina, cuya empresa se ve obligada a retirar anualmente la arena que impide la libre circulación en las vías.

#### BIBLIOGRAFIA

(1).- Guillermo Bodenbender. Contribución al estudio de la formación pampeana al este de las sierras de Córdoba. Bol. de la Acad. Nac. de

Ciencias de Córdoba, Julio de 1894.

- (2).- M. Hoefer. Histoire de la Chimie, T II, pag 179.
- (3).- Fripier. Ann. de Chim. et Phys. 1841, IIIa serie, T I, pag 340
- (4).- Mihale y Fiquier. Journ. de Pharm. et Chin. 1848, T XIII, pag 401
- (5).- G. Witz y F. Osmond. Bull. Soc. Chim. Paris, 1886, pag
- (6).- A. A. Hayes. Proc. Amer. Acad. Boston, X, 1874-1875, pag 298
- (7).- Müller Tschern. Miner. und Petrograph. Mittheil, 1877, pag 37
- (8).- Sestini. Il terreno agrario, Nuov. Enc. Agr. U.T.Editrice
- (9).- Haushöfer y Dautrée. Etudes syntetiques de geologie experimentale. Paris 1879.
- (10).- E. Herrero Ducloux. Revista del Museo de la Plata, T XV, pag 162



Pág.                      419                      420

M. M.                      S

--

La relación completa sobre el método de Marsh y las diversas modificaciones que se han hecho por diversos autores nos ocuparía demasiado tiempo. No he de pasar revista sino a las principales modificaciones que he tenido desde que James Marsh(1) su inventor, y la comitió a su hijo, formada por los señores Thénard, Berzelius(2) y otros dignos por encargo de la Academia de Ciencias de Suecia(3). Por donde cada uno, Berzelius, etc. Una historia del método ha sido descrita por Gabriel Berzelius(3).

Gautier(4) se la enseñó en 1866 el método de Marsh como uno de los más sencillos, más tarde lo modificó(5), y esta modificación no variaría bastante más de los resultados, a saber, de un gas de los gases de Marsh(6).

Quando se trata de investigar que una sustancia es arsénica, es imprescindible seguir la técnica exacta y precisa, tal como se describe por Gautier(7) y (8) en sus trabajos posteriores.

El arsénico se encuentra en el estado simple líquido completamente incoloro y ex-alto arsénico nítrico, sulfurado o sulfonado. Una precaución importante, sobre todo cuando se investiga vestigios de arsénico completo en no dejar en el tubo de cobre. La forma según Gautier, en presencia de zinc, con un poco del arsénico un arsénico de cobre se transforma en hidrógeno arsénico. La reacción de oxidación en el tubo de cobre en la cámara de atención de Berzelius(3) debe ser que el arsénico se oxida como un gas de arsénico de arsénico.

confuso, cuando el arsénico se oxida visible. En los casos, Berzelius(3) ha descrito el método de oxidación cuando se oxida con el hidrógeno.

Influencia de las sales en el descubrimiento del hidrógeno arsénico. - Es muy difícil encontrar la causa de este estado; la influencia de los diversos metales se debe al zinc, y a la influencia por el ácido. Ch. Parsons y J. Stewart han estudiado la influencia de las sales de arsénico; Su trabajo es consiguiente, los sales de níquel relacionan a arsénico, evitando este fenómeno aumentando el arsénico(9).

adición

J. Chapman y B. Law(10), partiendo del hecho que la ~~división~~ de distintos metales al zinc, introducido en el Marsh, pueden impedir parcialmente el desprendimiento del hidrógeno arseniado, estudiaron la influencia de los diversos metales. De sus investigaciones se deduce que la retención del arsénico es nula para el plomo, cadmio y estaño. Los metales que han estudiado son, en el orden siguiente, cada vez mayores re- tentores de arsénico: mercurio, plomo, cadmio, estaño, bismuto, oro, pla- ta, cobre, ~~nickel~~ y platino. Demuestran que la cantidad de arsénico es tanto mas pequeña cuanto más grande es la diferencia de potencial entre el hidrógeno y el metal activador.

Lockerman(11), recubre el zinc con una tenue capa de cobre. La re- tención del arsénico, en esta forma, es nula. Esto está en contra de la hi pótesis de Gautier sobre la retención del arsénico por el cobre.

W.D. Harckins(12) ha hecho las siguientes observaciones: la adición de sales de estaño, cadmio, plomo o bismuto, en el aparato generador del Marsh hace al zinc más activo, sin disminuir, como en el caso del platino <sup>o del</sup> ~~del~~ hierro, su poder reductor.

Como veremos a continuación al investigar/arsénico en las aguas, si se sigue la técnica corriente, no se introduzca ningún metal que reten- ga el arsénico; como se sabe el agua se evapora a sequedad, se trata por ácido sulfo-nítrico y una vez eliminado totalmente el nítrico, se intro- duce en el Marsh. Activando el zinc con una gota de cloruro de platino o sulfato de cobre al 1%, no he tenido diferencias apreciables en la va- loración de arsénico en aguas que contenían de uno a dos y medio milígra- mos de dicho metaloide, por litro. Los mismos resultados ha obtenido, co- mo puede verse en sus trabajos, Volta de Vamoss, (13).

La cuestión cambia de aspecto en las aguas cloruradas y en las exces- sivamente mineralizadas. En estas es necesario provocar un coágulo de hi- drato de hierro, siguiendo la técnica de Gautier, e introducir este coágu- lo, una vez disuelto, en el Marsh. Como se verá, la influencia del hierro es entonces grandísima, siendo necesario el agregado de cloruro estañoso, según se desprende de las experiencias efectuadas.

La influencia del platino, del cobre, etc., se notan cuando se inves- tigan centésimos de milígramo de arsénico y en estos casos resulta más conveniente proceder <sup>con el método</sup> ~~según~~ ~~la~~ ~~indica~~ Gutzeit. Para investigar pequenísimas cantidades de arsénico con el Marsh, se hace necesario el uso de tubos calibrados, comparando las manchas obtenidas, con manchas tipos; esto no

es exacto, pues, para una misma cantidad de arsénico, el coeficiente de difusión es variable con cuanto influye el enfriamiento, velocidad del desmenuamiento, etc.

En las tierras la influencia del hierro del aluminio es estándar sica. Si no se agrega el cloruro este uso aquel elemento no se revertiría. Las tierras también aconseja el método de Gutzeit dado que el porcentaje de arsénico que en ellas se halla, es del orden de los diezmillésimas a por cada 100 gramos de sustancia.

He estudiado la influencia del hierro en la retención del arsénico siguiendo el trabajo de Greaves(14). Los datos que a continuación van en el cuadro que sigue, resumen las experiencias que he efectuado:

Hierro introducido	arsénico presente	arsénico hallado
-	g. 0.001	g. 0.00096
g. 0.001	0.001	0.00070
0.005	0.001	0.00061
0.010	0.001	0.00066
0.050	0.001	0.00065
0.100	0.001	0.00065
0.500	0.001	0.00058
1.000	0.001	0.00058

Como se ve la cantidad de arsénico obtenida disminuye a medida que se aumenta la cantidad de hierro introducido. En las mismas experiencias pero con el ácido de cloruro este uso se obtuvieron estos resultados:

Hierro introducido	cloruro de arsénico	arsénico: presente	hallado
g. 0.001	g. 0.005	g. 0.001	g. 0.00096
0.001	0.200	0.001	0.00101
0.005	1.000	0.001	0.00096
0.050	1.000	0.001	0.00096
0.100	1.000	0.001	0.00096
1.000	1.000	0.001	0.00096
1.000	1.500	0.001	0.00096

La retención de un miligramo de hierro es anulada por la presencia de 200 miligramos de cloruro este uso, y cada medio gramo de hierro es anulada por un gramo de cloruro este uso.

Por lo que respecta a la determinación del arsénico en las tierras el método de Marsh solo es exacto cuando se investiga en terrenos muy ricos en arsénico.

No obstante, para comprobar la técnica aconsejada por Treaves, a cinco miligramos de leesa agregue un miligramo de arsénico y efectué las determinaciones de este metal en la continuación, previa ataque con ácido nítrico sulfúrico: Cloruro estannoso; arsénico; presente hallado

1) Tierra (5 gramos)	g. 0.0000	g. 0.001	g. 0.0007
2) Tierra " "	1.0000	0.001	0.0009
3) Tierra " "	2.0000	0.001	0.0009

Cuando también, se ataca con HCl(25), una vez efectuado el ataque con sulfuro-nítrico, etc., se diluye el hierro y aluminio con amoníaco y el coágulo de arsénico introducirlo en el aparato de análisis de acuerdo con esta pequeña modificación

		Cloruro estannoso; arsénico; presente hallado	
1) Tierra (5 gramos)	g. 0.0000	g. 0.001	g. 0.0006
2) Tierra " "	1.0000	0.001	0.0008
3) Tierra " "	2.0000	0.001	0.0009

En investigación de arsénico en las aguas, como se verá en el capítulo siguiente, el método de Latzeit, dado que, solo también en ciertas cantidades, sirve a las que por estar en contacto con aguas subterráneas (ríos, pozos o leas de profundidades cercanas a ellas), contienen cantidades variables.

Arsénico en aguas.- Gautier dió un nuevo método para la investigación del arsénico. "Este método - dice - se halla fundado como principio en la observación bien conocida que, cuando el arsénico existe, aún en cantidades débiles, junto a hierro, en un cuerpo soluble o mineral, al oxidarse y precipitarse este arsénico consigo todo o parte del arsénico".

Las observaciones de Gautier demuestran que esta aptitud del hierro es absoluta para el arsénico en las condiciones experimentales en que se le colocó a actuar.

Las ventajas del método son muchas; permite investigar arsénico en sustancias raras y en aguas solubles como las del mar; en aguas minerales curadas, etc. La técnica consiste en provocar la formación de un coágulo de hidróxido de hierro, para esto se adiciona al agua sulfato de hierro (férrico) y luego amoníaco. El coágulo así obtenido, se filtra, disolviéndolo, una vez lavado, con una mezcla nítrico-sulfúrica y siguiendo la marcha de práctica antes de su introducción en el aparato generador de hidrógeno.

Preparación del sulfato férrico exento de arsénico, según Gautier.-

Cien gramos de sulfato ferroso comercial se disuelven en 500 cc. de agua y adicionados de 25 cc. de ácido sulfúrico, se tratan con hidrógeno sulfurado, filtrase el precipitado, se oxida el líquido con 25 cc. de ácido nítrico exento de arsénico y se precipita hierro con amoníaco puro. Una vez lavado el precipitado se le disuelve en ácido sulfúrico puro y diluido; este sulfato ferroso contiene aun vestigios de arsénico (mgrs 0.002 a 0.003 por cada 3 gramos de óxido de hierro); se elimina totalmente este haciéndolo digerir por dos días con granallas de zinc puro y llevándolo a ebullición. Disuelta en ácido nítrico y sulfúrico se precipita el hidrato férrico con un ligero exceso de amoníaco, este redisuelve el hidrato de zinc. Una vez lavado se le agrega ácido sulfúrico y se diluye haciendo una solución que contenga 30 gramos de óxido de hierro por mil.

Quiere decirse entonces que al investigar arsénico formando un coágulo con hidrato de hierro siguiendo la técnica de Gautier; será necesario agregar cloruro estañoso, pues como se verá por las experiencias anteriormente expuestas el hierro retiene enormemente al arsénico. Gautier en su trabajo no aconseja la adición de cloruro estañoso, quiere decirse que los datos por él obtenidos son bajos.

Lockerman(17), teniendo en cuenta esta retención, aconseja formar el coágulo con hidrato de aluminio, pero este impide el desprendimiento total del arsénico.

He seguido la técnica de Gautier en las aguas muy cloruradas o mineralizadas; por lo que respecta a las sales de sodio, dado que las aguas estudiadas son muy ricas en dichas sales, y el sulfato de sodio introducido en el aparato generador del hidrógeno solamente retarda el desprendimiento, no impidiendo que a las tres o cuatro horas el arsénico se haya transformado íntegramente en hidrógeno arseniado.

En aguas poco arsenicales es conveniente para evitar el trabajo de la evaporación de varios litros, formar coágulos parciales de hidrato férrico sobre un litro de agua, recogiendo y disolviendo el coágulo o los coágulos obtenidos.

El aparato de Marsh ha sufrido, como se sabe, grandes modificaciones; lo más moderno y recomendado por la mayoría de los autores, son el desprendimiento electrolítico del hidrógeno y el calentamiento eléctrico; pueden verse los dispositivos de Thompson(18) y (19).

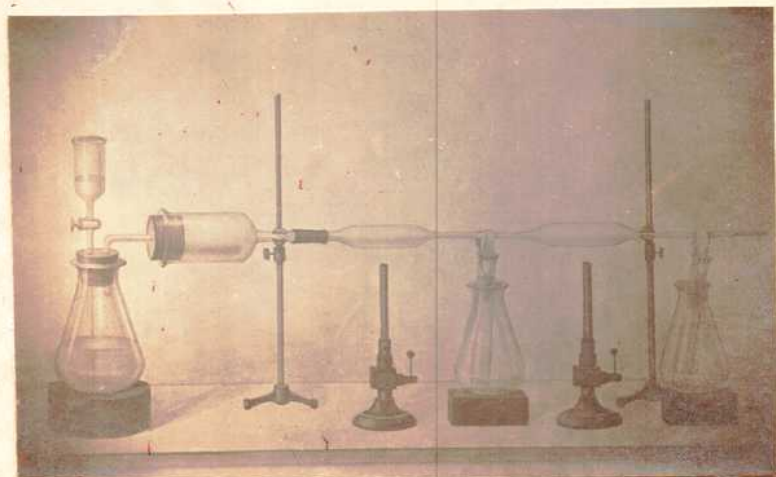
El mismo autor(20) ha efectuado experiencias a la cual se verifica la disociación del hidrógeno arseniado, y contra la hipótesis de Mendelejeff que suponía 200°, ha encontrado que corresponde a una temperatura de 393°C.

Al efectuar las determinaciones de arsénico se observa, que unas veces el anillo es de color marrón, otras de color negro. Calentando el anillo marrón se vuelve negro; esta diferencia es debida a que el primero es cristalino y el segundo es amorfo.

Por lo que respecta a la forma de secar los gases, me ha dado muy buenos resultados el algodón, tal como lo aconseja Bertrand. Puede tambien emplearse cloruro de calcio, siempre que reuna ciertas condiciones como indica Bishef(21).

Sería tarea larguísima el indicar aquí toda la serie de aparatos y demás dispositivos que se han aconsejado para la determinación del arsénico por el método de Marsh. Para la determinación de pequeñas cantidades puede utilizarse la técnica y aparatos aconsejados por Basermann (22) y para la determinación de arsénico en aguas puede verse S. Meillere(23) y Jadin y Astruc(24), etc, etc.

El aparato que he empleado, cuya fotografía acompaño tiene la ventaja de ser sencillo y de facil construcción en cualquier laboratorio. Los resultados con él obtenidos son muy exactos para cantidades mayores de g. 0.001 de arsénico. Es condición indispensable que el desprendimiento del hidrógeno arseniado no sea muy rápido, pues, como se sabe la disociación de este, está en relación directa con la cantidad de hidrógeno presente. Funcionando bien el aparato no deben depositarse, ni vestigios de arsénico, en el segundo estrangulamiento del tubo infusible.



Control del aparato.- Debiendo valorar las cantidades de arsénico que quedan sin desprender en el aparato productor del hidrógeno arseniado, y no siendo el método de Marsh aconsejable para la determinación de tan pequeñas cantidades de dicho metaloide, he recurrido al método de Gutzeit, que podríamos llamar sensibilizado (operando con bandas ~~de~~ ~~de~~ de papel embebidas en solución de bicloruro de mercurio - ver detalles del método más adelante en Capítulo IV), operando para ello en la forma siguiente: El líquido que queda en el generador, después de cuatro o cinco horas de funcionamiento, es decir hasta que no dé mas desprendimiento de hidrógeno arseniado, se lleva a un volumen dado, del que se toma una parte alícuota y se determina calorimetricamente el arsénico retenido. En esta forma ha sido estudiada la influencia del hierro y del cloruro estabioso en la determinación de arsénico, cuyo estudio está resumido en los cuatro cuadros anteriormente citados.

#### BIBLIOGRAFÍA

- (1).- Journ. de Pharm et Chim, 1837, T XXIII, pag 553-557
- (2).- C.R.A.S. 1841, T XII, pag 1076 y 1109
- (3).- Bertrand G. Ann. de Chim. 1903, T XXIX, pag 242-275
- (4).- A. Gautier. Ann. de Chim. Va serie, T VIII, pag 384
- (5).- A. Gautier, C.R. T CXXIX, pag 936
- (6).- Tarugi, Gazz. Chim. Ital. T XXXII, (IV), pag 380
- (7).- A. Gautier, Bull. 1903, T XXVII, pag 1030-1034
- (8).- A. Gautier, Bull. 1903 (III) T XXIX, pag 640
- (9).- Lockerman. Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, T XVIII, pag 416
- (10).- C. Chapman y B. Law, Zeit. f. angew 1904, pag . T XXX
- (11).- Parsons y Stewart, Chem Contr. 1902, T II, pag 1390
- (12).- Harcins. Amer Chem Soci, 1910, T XXXII, pag 518-530
- (13).- Vamossy, Bull 1906, T I, pag 24
- (14).- J.F.Greaves, Eight Intern. Congr. of Applied Chem. 1913, Vol 15
- (15).- Mai, Pharm. Contr. N° 50, pag 169
- (16).- A. Gautier, Bull. 1903, (III) TXXIX, pag 859-863
- (17).- Lockerman, Zeit, f. angew, T XXIX, pag 1762
- (18).- Thompson, Chem News, 1903, pag 228, T LXXXVIII
- (19).- Thompson, Chem News, 1905, pag 156-166, T XCIV
- (20).- Thompson, Chem News, 1903, pag 228, T LXXXVIII
- (21).- Bishof, Journ. Amer. Chem. Soc. XXVIII, 1906, pag 182
- (22).- R. Basermann, Zeit. f. angew, 1909, N° XXXVII, pag 1804

(23).- S. Meillere, Ann. de Chim. Analyt. 1903, pag 337

(24).- Jadin y Astruc, An. Chem. News, 1912, pag 370



## Capítulo IV

### MÉTODO DE GUTZEIT PARA LA DETERMINACIÓN DE PEQUEÑAS CANTIDADES

---

El método de Gutzeit para la determinación de pequeñas cantidades de arsénico admite principal aplicación e importancia a partir del año 1900, debido a los casos de envenenamientos ocurridos en la ciudad de Manchester y sus contornos, producidos por la cerveza. El origen de este arsénico parecería ser debido a la glucosa empleada en la fabricación, glucosa que se obtenía por hidrólisis del almidón por medio del ácido sulfúrico que contenía arsénico(1). En Norte-América se suponía que el arsénico provenía de los vapores del coque empleado en la tosecación de la malta(2).

Lo mismo que el método de Marsh, sus modificaciones han sido muchas y no hará recuento sino de las más importantes.

Se entiende inventiva arsénico por el método de Gutzeit, tanto cuando se hace actuar el hidrógeno arseniado sobre papel de nitrato de plata como sobre papel de bicloruro de mercurio.

Es a Gutzeit(3) a quien se debe la aplicación de la reacción estudiada por Wadsworth(4) de la oxidación del hidrógeno arseniado sobre el nitrato de plata. La oxidación del hidrógeno arseniado sobre el bicloruro fue estudiada por vez primera por Langenon y Serpnet(5).

Bibliografía: un trabajo sustancial completo se encuentra en un suplemento a la enciclopedia de Zanussi de 1908.

Con trabajos consultados para perfeccionar el método nos encontramos en primer lugar con el de Dwozard(6) que reconoce el hidrógeno arseniado haciéndolo actuar sobre bandas previamente sumergidas en bicloruro de mercurio, absorbiendo el hidrógeno sulfurado que pueda formarse en el generador por una solución de cloruro de oro ácida. Otro trabajo que he consultado es el de Readwell y Conner(7) quienes han aplicado el método para la determinación de arsénico en aguas minerales haciendo actuar el hidrógeno arseniado sobre papel de nitrato de plata y comparando el disco obtenido con una escala tipo; pueden verse en la misma obra de Readwell los métodos de J. Hoefli y G.R. Janger y G.F. Slack.

Todos estos métodos han dado resultados inexactos, no así el propuesto por Walter G. Allen y L.A. Palmer(9); los autores dan una

técnica que da resultados exactos. Allen y Palmer hacen ante todo un estudio sobre los metales que retienen arsénico cuando se hace actuar zinc y ácido sulfúrico; llamando la atención sobre la retención del arsénico con el hierro: retención que se anula cuando se adiciona el líquido con cloruro estañoso.

Dicen "las sales férricas son las más perjudiciales, para obtener buenos resultados se deben llenar ciertas condiciones. Para obtener un desprendimiento regular de hidrógeno ó hidrógeno arseniado cuando se hace actuar el ácido sulfúrico sobre el zinc; sales de hierro y estaño deben estar presente en la operación, el hierro al estado de sal ferrosa, este en el Marsh ó en el Gutzeit no debe ser mirados como una impureza pues tiene como veremos un papel indispensable en el desprendimiento del hidrógeno ó hidrógeno arseniado.

El zinc puro con el ácido sulfúrico reacciona lentamente, para tener una reducción apropiada del arsénico en hidrógeno arseniado se requiere la presencia del zinc, un metal de alto potencial (estaño en forma de cloruro) y un metal de bajo potencial (hierro, como compuesto ferroso).

El hierro debe estar presente siempre en la misma proporción. Se han hecho ensayo con cantidades conocidas de arsénico y hierro, una cantidad que trabaja bien es de 0.05 grs. a 0.1 de óxido de hierro. Las manchas producidas cuando están presentes, arsénicos, estaño, hierro, es siempre más larga que cuando faltan las sales ferrosas.

Las cantidades de ácido y zinc deben usarse en forma tal que se obtenga un desprendimiento uniforme del hidrógeno.

En la preparación de la muestra para el análisis deben llenarse las mismas condiciones esenciales que para el Marsh; así debe evitarse la presencia de sulfuros, sulfitos y todos los compuestos que desprenden hidrógeno sulfurado y anhídrido sulfuroso al ser tratados con ácido sulfúrico, estos compuestos deben ser oxidados antes de introducirlos en el aparato; lo mismo debe evitarse la presencia de ácido nítrico, bromo, iodo etc.

Cuando el hierro contenido en la muestra a analizar es menor que 0.05 a 0.1 gr., se debe agregarle una solución de alumbre férrico.

El hierro se reduce a compuesto ferroso con este objeto se le agrega medio centímetro cúbico de cloruro estañoso (solución al 80 %) y se hierve debilmente. Es conveniente operar la reducción en presencia de 1 gr. de cloruro de sodio ó su equivalente de ácido clorhídrico libre. Después de la reducción la muestra se introduce en el aparato de Gutzeit, el volumen

no debe ser mayor de 40 a 50 cm<sup>3</sup>.

Aparato: La fotografía que acompaña dá la forma etc. del aparato usado. A, es un frasco de boca ancha de 60 cm<sup>3</sup> de capacidad; cerrado con un tapón de goma é insertado en él un tubo de vidrio B, de 7 cm. de largo y 1.25 de diámetro, estirado en su parte inferior como para pasar fácilmente a través del agujero del tapón. El tubo B, comunica con otro similar E del mismo diámetro, pero de 4 cm. de largo. Finalmente en la parte superior del segundo tubo va colocado un tubo C de 4 m.m. de diámetro interno y de 10 cm. de largo, estrangulado en uno de los extremos como lo muestra la fotografía.

La parte inferior del tubo se usa como lavador, para separar el hidrógeno sulfurado del hidrógeno arseniado, para este propósito se coloca en el tubo antes de cada ensayo unas tiras de papel seco con acetato de plomo, y en la parte superior se coloca algodón de vidrio humedecido también con acetato de plomo. Este tiene doble objeto, es extraer las últimas trazas del hidrógeno sulfurado que puedan pasar por el papel de acetato B, y conservar el hidrógeno arseniado húmedo, lo cual es de primordial importancia.

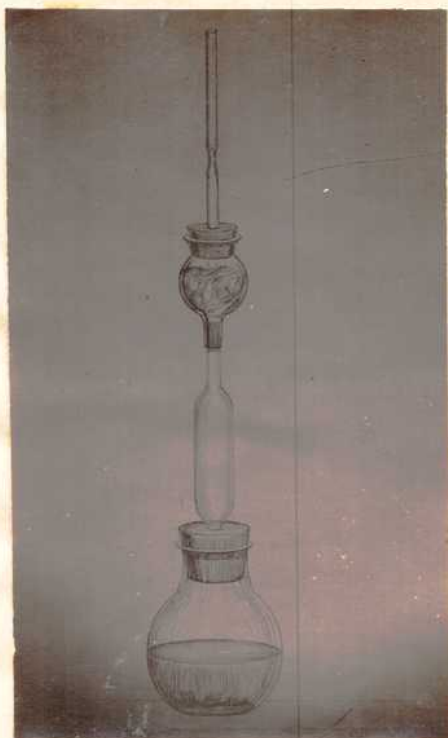


La cantidad de ácido sulfúrico ó clorhídrico usados es regulada por la composición de la muestra. En la preparación de las manchas tipos y en el análisis de las muestras se emplean 4.2 gr. de ácido sulfúrico (calculado al 100 por 100) ó 3.1 gr. de ácido clorhídrico (100%) y 15 pedasos de zinc. en el caso en que la muestra tenga gran cantidad de sales de calca, alcalis etc. es necesario duplicar los reactivos para obtener un desprendimiento regular del hidrógeno arseniado.

El uso del ácido sulfúrico se prefiere siempre al clorhídrico; pero cuando el ácido sulfúrico forma sales insolubles debe emplearse el ácido clorhídrico.

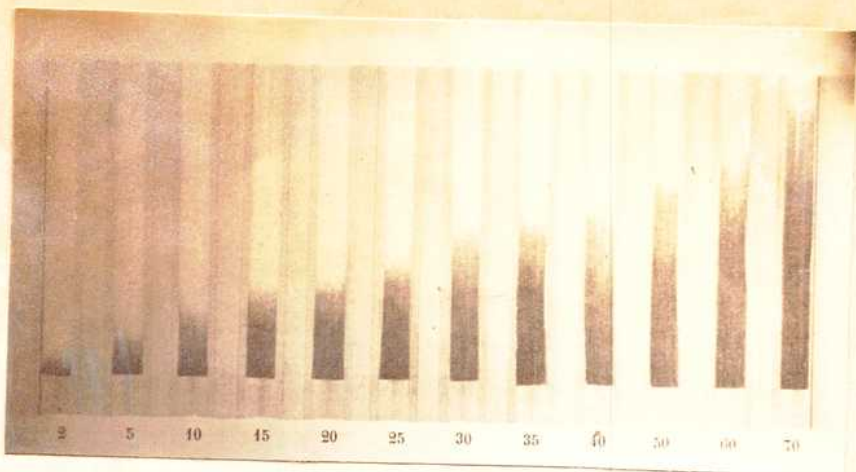
Empleando la técnica indicada el desprendimiento total del hidrógeno arseniado dura solamente media hora; pero siempre se debe volver analizar el residuo agregando nuevamente zinc y ácido.

Es conveniente ~~xxxx~~ enfriar ligeramente el frasco generador. Modificando el aparato como lo muestra la fotografía se tienen también resultados muy exactos.



Para preparar las manchas tipos, se parte de anhídrido arsenioso resublimado; un gramo de anhídrido arsenioso se disuelve en 25 cm<sup>3</sup> de soda al 20 %, neutralizándose con ácido sulfúrico y diluida la solución a 1 litro con agua recientemente hervida, a la que ha sido agregada 10 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico al 96 %, 10 cm<sup>3</sup> se diluyen nuevamente a 1 litro obteniéndose una solución que contendrá 0.01 mgs. de anhídrido arsenioso por cm<sup>3</sup>. partiendo de esta última solución se prepara una que contenga 0.001 de anhídrido arsenioso; la cual se usa una vez diluida para la preparación de las manchas tipo. Las soluciones se hacen ácidas y con agua recientemente hervida para evitar posibles precipitaciones de arsénico, y disminución por consecuencia del título del licor.

La fotografía de las bandas que acompaño corresponden a micromiligramos de anhídrido arsenioso.



Al preparar las manchas tipos es necesario agregar la sal de hierro y el cloruro estañoso; el hierro debe ser completamente reducido antes de comenzar el ensayo.

Las bandas una vez obtenidas, se mojan en parafina fundida y se mantienen en un lugar seco y oscuro. Pueden también conservarse en tubos cerrados en presencia de anhídrido fosfórico.

El zinc empleado en estas determinaciones, debe ser de granalla más ó menos iguales, eligiéndose las que pasan por un tamiz de 3 mallas por pulgada, no debiendo utilizarse las que pasan por tamiz de 6 mallas por pulgada por ser muy pequeñas. Este zinc se lava con ácido clorhídrico y luego con agua manteniéndolo cubierto con una capa de esta; pues si se deja secar es más difícil el ataque.

El ácido empleado debe contener 10 gr. de cloruro de sodio por cada 100 cm<sup>3</sup> (se usa ácido sulfúrico diluido en cuatro volúmenes de agua destilada).

El cloruro estañoso se prepara una solución que contenga 80 gr. de sal en 100 cm<sup>3</sup> de agua destilada a la cual se le agrega 5 cm<sup>3</sup> HCl.

El papel para preparar las bandas debe preferirse el llamado Sueco N°0. el cual se corta en tiras y se sumerge en una solución de bicloruro de mercurio al 0.5 %. El exceso de solución se saca con un sifón, el papel se seca rápidamente por compresión y después en una estufa a 100°C.; cortándose en tiras de 7 cm. de largo y 4 m.m. de ancho.

Las bandas tipos se prepararan con un arsenito ó un arseniato, según sea el cuerpo que se va a determinar. Estas bandas es bueno rehacerlas de tiempo en tiempo, pues se descoloran.

En las aguas de Bell-Ville, 15 cm. de agua dan en las mayorías de los casos una banda muy intensa, comparando el dato con el obtenido en el Marsh los resultados no concuerdan, pero se forma el coágulo del agua, como se ha dicho al tratar el método de Gautier, los resultados son entonces

muy parecidos. Esto debe explicarse porque las sales de sodio impiden el desprendimiento rápido del hidrógeno arseniado en el Gutzeit.

Formando coagulos en las aguas con una solución diluida de sulfato férrico, é introduciendo dichos precipitados en el Gutzeit, me ha permitido descubrir arsénico, en todas las aguas sin excepción de la formación pampeana.

En las tierras, siguiendo la técnica que a continuación indico, me ha permitido tambien determinar el arsénico en una proporción que varia de 0. mg 15 a 3 mg % ~~100~~ gramos de tierra ~~seca~~; no solo en la región de Bell-Ville sino tambien en tierras de la provincia de Bs.As. etc. Encontrando de acuerdo con Zuccari(9) que las tierras más ferruginosas son las más arsenicales; lo que se explica porque los minerales de hierro contienen a menudo este metaloide ó debido a la adsorción del anhídrido arsenioso por los óxidos hidratados de hierro.

Para investigar arsénico en las tierras se procede en la siguiente forma: de 10 a 20 gr. de tierra se adiciona con 20 cm<sup>3</sup> de ácido nítrico, la mezcla se calienta media hora en una capsula, si hay mucha materia orgánica la reacción es un poco violenta, después se le agregan 10 cm<sup>5</sup> de ácido sulfúrico puro, gota a gota calentándose nuevamente media hora; agregase agua destilada y se filtra, el filtrado se evapora hasta eliminación de nitrato llevandose el líquido a un volumen determinada, a 50 cm<sup>3</sup> por ejemplo. Sobre una parte de este líquido se determina por el método de Gutzeit; no siendo necesario agregar sal férrica por cuanto el ácido ~~la~~ disuelto hierro y aluminio de la tierra.

Puede tambien después de efectuarse el ataque con ácido sulfúrico, precipitar los hidratos de hierro y aluminio con amoníaco, precipitado que arrastrará todo el arsénico, evitandose así la presencia de sales de calcio etc. que siempre se disuelven en el ataque de las tierras. El coagulo de hidrato de hierro y aluminio se disuelve en ácido sulfúrico y se introduce en el Gutzeit.

El loess pampeano me ha revelado hasta 6 mgs. de arsénico % de sustancia. Seguramente los datos han de ser bajos, por cuanto al hacer el ataque sulfonitrico todo el arsénico presente no ha de disolverse.

## BIBLIOGRAPHIA

- (1) Reynolds J. Phar. Chem. tome 1 n. 341. anno 1901
- (2) Williams Thompson y J. Porter Shenton. J. Soc. Chem. Ynd. t. 20 p. 204.
- (3) Gutzeit. Phar. Zeit. 1879 p. 263.
- (4) Souberai. Journ. de Pharm. 1830 t. 66 p. 347.
- (5) Margenson y Bergeret. C. r. 1874. t. 89 p. 116
- (6) Byrozard. Chem. Rev. 1902 t. 86 p. 3
- (7) Treatell. Me. Annoti. 1900 Paris.
- (8) Eight Congress of Applied Chemistry 1902
- (9) Luccuri G. An. Chi. Ital. t. 43 p. 298.

## CAPITULO V

### - VANADIO -

Determinación en tierras, aguas, cenizas de vegetales, etc

--

En nuestro país ha sido caracterizado el vanadio, no solo en yacimientos minerales que son las expensas en Jáchal y San Luis(1); sino que también se le encuentra en el sulfato carbonizado de San Rafael(2), en el carbón de Curileuvú(3) y en los petróleos(4).

En el -Vil o, como sobre verso por los análisis de las aguas, hay algunas que lo contienen en una proporción de cuatro miligramos con setenta y cinco por litro (g. v. 0.00475). Los Dres. Michert y Vernicke(5) en diez y seis análisis de aguas de esta región, encuentran vanadio en trece muestras, en una proporción que varía de cuatro miligramos a cuatro decimiligramos por litro (g. v. 0.00400 á g. v. 0.00004).

Como se sabe, en el experimento de vanadio en las aguas de Bell-Vil o(6) fue casual, pues, al investigar nitratos con sulfo-fénico, apareció una coloración azul, descubierta por Catalano(7) para el vanadio. Quizá no se ha descubierto vanadio en otras aguas de país por que la reacción del sulfo-fénico (coloración azul), no aparece aun cuando se halle en presencia de vanadio, si el agua es excesivamente mineralizada o bicarbonatada y raro es el laboratorio que investiga nitratos descomponiendo los carbonatos para hacer actuar el sulfo-fénico, como es de rigor.

El vanadio ha sido caracterizado en cenizas de uva. Así E. Bernagay (8) comprobó por medio del análisis espectral, la presencia de vanadio en cenizas de uvas, álamos, etc. L. Ricciardi(9) lo caracterizó en las cenizas de gramíneas crecidas en la región del Etna y Lippman(10) en las cenizas de la remolacha. Jorisson(11) caracterizó vanadio en muchos carbones, hollín de chimeneas, etc. Sería muy largo detallar aquí la cantidad de minerales de hierro, arenas, tierras, etc. en que se ha comprobado el vanadio. En Norte América(12) su presencia ha sido notada en las tierras azules de Virginia, New York, South Carolina, etc.

Merodea un capital especial el trabajo del Dr. Ramirez(13), pues, en su tesis presentada a la Universidad de La Plata sobre la existencia del vanadio en las tierras, arcillas, cenizas de plantas, etc., comete



errores en la apreciación de dicho elemento que desnaturalizan por completo su tarea.

Cuando se trata de generalizar una conclusión como lo hace el Dr. Ramirez, es necesario seguir una técnica exacta y comprobar los elementos con una reacción que sea específica, pues, sinó los resultados serán fatalmente falsos. Así por ejemplo, en la pag. 90 de su trabajo, de 35 muestras de cenizas de plantas, halla sin excepción en todas reacción de Bareswill negativa, mientras que la reacción del tanino que el aconseja, le dá positiva en nueve muestras; de aquí deduce la existencia del vanadio en las cenizas de dichas plantas.

Si la reacción del agua oxigenada, que es la específica del vanadio dá negativa y la reacción del tanino que la dá hasta vestigios de hierro le dá positiva, no puede deducir de ello que se trate de vanadio. Además, si la reacción del tanino es más sensible que la del agua oxigenada para el vanadio, lo lógico sería duplicar o triplicar la cantidad de muestra sobre la cual trabaja, para llegar a la sensibilidad del agua oxigenada.

Lo curioso es que la muestra N° 22 dá vanadio en  $V_2O_5$   $\frac{1}{100}$  gramos de sustancia (método del tanino) 0.004476. Quiere decirse entonces que en  $\frac{1}{100}$  medio gramo de cenizas que es la cantidad sobre la cual efectúa la reacción del agua oxigenada, debiera darle positiva, encontrando sin embargo, reacción negativa.

Si bien es cierto que el tanino, el ácido gálico, dan tintes azules con el vanadio en extrema dilución (reacción de Martignon) no es menos cierto que vestigios de hierro son suficientes para obtener la misma coloración. No creo que fundiendo una ceniza con soda y tomando el líquido por agua en este no pase en muchos casos sal férrica (vestigios que, como digo, son suficientes para dar la reacción del tanino.)

Cómo sabía el Dr. Ramirez que estaba en ausencia de sales de hierro que no le influenciaban en la reacción del tanino para dar después como vanadio lo que en realidad era hierro? Veamos lo que dice en la pag. 91 de su trabajo: "por otra parte, las sales de hierro que podrían dar coloraciones y precipitaciones semejantes ~~al tanino~~ con el tanino, fueron, como he dicho antes, eliminadas, bajo forma de óxido en fusión con soda y separadas por filtración, sin que por esto haya dejado de verificar su ausencia en una parte alícuota de los líquidos neutralizados de todas las cenizas, antes de efectuar la reacción con el tanino, con sus reactivos sensibles: el ferrocianuro y el sulfocianuro."

Huelga aquí toda crítica al respecto, pues como reacciona la ausencia del hierro con una reacción que es menos sensible para el mismo hierro que el tanino.

Esta reacción del tanino y la misma reacción de la difenilamina propuestas por el Dr. Ramirez(14) no son nada concluyentes; reacción negativa significa que dichos elementos no están presentes, reacción positiva puede ser debida, tanto al vanadio, como al hierro, cobre, etc.

Mucho más feliz hubiera sido el Dr. Ramirez en sus investigaciones que descubriera el millonésimo de un elemento si hubiese seguido a Demarçay empleando un método espectroscópico.

Si en el análisis de las cenizas comete el Dr. Ramirez errores por exceso, en el análisis de las tierras es a la inversa. El método seguido le da resultados bajos; sigue la técnica de Hilbrand(15) que, como se sabe consiste en fundir 5 (cinco) gramos de mineral finamente pulverizado con 20 gramos de carbonato de sodio, trécula de nitrato. Se trata por agua la masa verde agregando algunas gotas de alcohol para reducir el manganato y se filtra.

La solución acuosa contiene vanadato de sodio, y a menudo también, fosfato, arseniato, urato, molibdato, aluminato y una gran cantidad de sílice. Se neutraliza casi completamente la solución alcalina con ácido nítrico, precipitando en esta forma la mayor parte de la sílice y de aluminio. Se evapora casi a seco la solución casi neutra, se toma por agua y se filtra. En la solución se precipita arsénico, vanadio, etc con nitrato mercurioso. Etc. etc.

Hé observado que aquí comete un error por cuanto al tomar por agua la masa proveniente de la fusión, el insoluble, formado como se sabe por óxido de hierro, carbonato de calcio y magnesia, retiene parte del vanadio. Así si se dan gramos de loess se le agregan 0.0001 de vanadio, se funde, etc, etc, siguiendo la técnica indicada se le ocurrió a investigar con resultado negativo el vanadio en el líquido. Además en la segunda operación, neutralización de la solución alcalina con ácido nítrico para eliminar la mayor cantidad de aluminio y de sílice; precipitando el aluminio al hidrato este arrastra consigo siempre una pequeña cantidad de vanadio, con lo cual las pérdidas aumentan. Esto no se halla de acuerdo con lo sustentado por Treadwell(16).

Observando los datos del Dr. Ramirez, llama la atención que en las arcillas no nos dé ningún dato basado en la reacción de Martignon, como acontece en las cenizas de las plantas, pues, en ambos casos se halla

en presencia de las mismas sales extrañas; no siendo por lo tanto admisible lo que dice en la página 99 de su trabajo, que en el caso de las arcillas obtiene opalescencias y precipitaciones debido a la presencia de sales extrañas y no al vanadio.

Visto pues que el método no podría apreciar cantidades pequeñísimas de vanadio, decidí modificarlo en la siguiente forma: se disgrega el mineral tal como lo indica Hillebrand, pero en vez de tomar la masa una vez fundida por agua, se insolubiliza sílice con un ácido, siendo indistinto el clorhídrico ó nítrico; se filtra y lava por agua; en el líquido filtrado se precipita hierro y aluminio con amoníaco, este precipitado de hidrato de hierro y aluminio arrastra consigo todo el vanadio, se disuelve en ácido clorhídrico neutralizándose la disolución obtenida con carbonato de sodio, por último se le agrega siguiendo la técnica de Fritchle descrita en Fresenius, para el análisis de la carnéitita, 10 cc<sup>3</sup> de carbonato de sodio al 20 % 25 cc<sup>3</sup> de hidrato de sodio al 20 % haciendo hervir por lo menos media hora. La precipitación de hidrato férrico se lleva al principio con agua acidulizada con hidrato de sodio, en el líquido pasará aluminio y vanadio. (tal como etc. tal etc. disolvérase), pero ninguno de estos elementos influye en la exacta precipitación del agua oxigenada que es la única que puede emplearse en este caso por tratarse de cantidades mínimas de vanadio.

que el método de Fritchle<sup>(16)</sup> es exacto para separar hierro de vanadilo nos lo indica, las experiencias siguientes: cantidades dadas de hierro son adicionadas de vanadio y si siguiendo la técnica indicada se encuentran siempre las cantidades de vanadio siguientes:

Cantidad de Hierro	Vanadio agregado	Encontrado
.10	.001	.001
.10	.	.001
.15	0.002	.002
0.15	.002	.002
.15	.001	.001

El hidrato de hierro y de aluminio al efectuarse la precipitación con amoníaco siempre es suficiente para adsorber el vanadio presente.

(un centigramo de hierro absorbe en caliente a 60°C. 3 miligramos de vanadio y como se sabe en las rocas, arcillas etc. la cantidad de hierro y aluminio es siempre muy elevada.

Hay muestras en las cuales es necesario investigar vanadio sobre 20 gramos para lo cual se hacen cinco disgregaciones parciales de cuatro gramos; una vez separado el hierro en la forma indicada, los líquidos se juntan, se acidifican con ácido clorhídrico y precipitando con carbonato de sodio o amoníaco el aluminio el cual arrastrará consigo todo el vanadio, este precipitado se disuelve en ácido nítrico y se compara el tinte, después de añadir agua oxigenada, con una solución tipo de tenor conocido en vanadio.

En la determinación colorimétrica del vanadio es siempre necesario separar el hierro, pues este le pide, cuando se halla en grandes cantidades como en el caso de las arcillas, revelar la presencia del vanadio.

No he practicado el método de E. Champagne que aconsejan Fresenius, Frost y otros, consistente en tratar los cloruros de hierro y vanadio por eter disolviéndose el cloruro de hierro; el motivo ha sido, el carecer de un tubo de Rothe, o de uno de Carnot.

Investigando vanadio en la forma que he indicado he caracterizado dicho elemento en la tierra negra de distintos lugares de Bell-Ville, lo mismo en el loess. El término medio de diez investigaciones es de gramos 0.0002 de vanadio por cien gramos de tierra seca; ~~en~~ en el loess hallaba dicho elemento en las partes interiores de las capas a tres metros de profundidad, pero sucedía que dicho vanadio provenía del agua que se hallaba en contacto con dicho loess. En la barranca del río, y en la arena que este arrastra, la investigación de vanadio dió resultado negativo.

Donde parecía ser más interesante la investigación de dicho elemento era en las vegetales crecidas en la región estudiada; investigándolo en las cenizas de algarrobo, árbol que forma bosques en las orillas del río 3°, no he encontrado en la proporción de gramos 0.0005 por cien gramos de ceniza (madera sin hojas). En el trigo, sobre treinta gramos de cenizas que correspondían a dos kilos de materia seca, ~~no he~~ no he ~~constatado~~ constatado la presencia de dicho elemento. En la alfalfa, operando sobre veinte y cinco gramos de cenizas, he hallado gramos 0.0002 de vanadio; porcentajes más o menos igual hallé en las pastos de la región.

El vegetal que no reveló mayor cantidad de vanadio fué el "mastrabium vulgaris", en cincuenta gramos de cenizas encontró 0.0012 de vanadio, es de hacer notar que en esta planta la proporción de hierro es también muy elevada. Las muestras de trigo, alfalfa, etc, corresponden a campos con

aguas malas.

Vanadio en las aguas.- Daré solamente los datos de interés analítico dejando para el Capítulo VII, la relación entre la composición química y la riqueza en vanadio, en las aguas.

Dado el poder adsorbente de los hidratos de hierro y aluminio que tienen aun cuando el vanadio se halle en soluciones diluísimas, traté haciendo ~~aproximativamente~~ algo semejante a lo efectuado ~~así~~ con el método de investigación del arsénico por Gautier; para evitar los trabajos de evaporación del agua, etc, de ver si formando un coágulo de hidrato de hierro (férico) o de hidrato de aluminio, si este retenía el vanadio, semejante al método de Barthe(17) propuesto en toxicología para la investigación de vanadio, solamente que, en vez de fundir el coágulo con carbonato de sodio como lo hace Barthe, lo he disuelto en ácido clorhídrico y separar el vanadio como he hecho anteriormente siguiendo la técnica de Fritchle; en el caso que se forme el coágulo con una sal de aluminio no es necesario separar el aluminio, por cuanto este no influye en la reacción con el agua oxigenada.

Es práctico, si se investiga el vanadio sobre cinco litros de agua, dividir la muestra en cinco porciones haciendo los coágulos parciales filtrando a la trompa.

La cantidad de sal de aluminio a agregar es muy pequeña, por cuanto un centígramo y medio de aluminio adsorben tres y medio miligramos de vanadio.

Si el agua es muy alcalina se favorece la formación del coágulo; disminuyendo la alcalinidad con un ácido y si es poco alcalina se tendrá cuidado de adicionarle carbonato de sodio; puede también favorecerse la formación del coágulo adicionando al agua uno o dos gramos de el cloruro de sodio por litro. Es un error calentar porque como se verá por los cuadros de adsorción, esta es mucho menor en caliente que en frío.

Puede también investigarse vanadio evaporando el agua a sequedad e insolubilizando sílice con ácido nítrico para que el líquido no sea opalescente, determinando el vanadio colorimétricamente. Como se verá, en esta forma la operación es más larga, habiendo siempre incrustación de sales, etc.

La determinación del vanadio en las aguas fué hecha comparativamente con los dos métodos. Los resultados son muy parecidos; pero en el caso de la investigación directa en el agua se obtienen coloraciones que impiden la nitidez de la reacción.

Estas coloraciones son debidas principalmente a la presencia de hierro contenido en las arenas.

En el caso de arenas que tienen mucha materia orgánica disuelta (aguas de jagüeles, etc) al provocar el coagulo de hidrato de aluminio, entre otras las materias orgánicas, siendo a veces necesario destruir las antes de proceder a la valoración del vanadio.

Es necesario siempre precautinizarse al vanadio por distintas reacciones para estar a cubierto de cualquier error motivado por similitud de reaccion. Puede consultarse el trabajo de G. Stadisch, a indicación, son muy recomendables como reacciones cualitativas, por su extrema sensibilidad, la de la

Stadisch, se encuentra en Berzelius (18) y G. K. Turner (19).

La reaccion de Marsh (20) de origen de arseniato para determinar cuantitativamente el vanadio por Millard (21) es muy recomendable, sea de hidrato nítrico, en la forma electrolitica, como se hace el Sr. Miller

La reaccion de Brassy (2) utilizando la reaccion de arseniato tratado la solución sulfúrica de vanadio con el nitrato de potasio, evaporando hasta evaporación de vanadio ácidos negro de la solución entró una solución de sulfato de vanadio. La reaccion violada para el vanadio no es aplicable.

Extensamente por ultimo sus investigaciones del vanadio a los meses de animales criados en la región. El resultado fue negativo, lo mismo en las gallinas enfermas con anemia de arseniatos, como en el Sr. Perza.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) G. Berzelius; G. Berzelius; G. Berzelius; G. Berzelius. Relación de la Acad. m. de Ciencias de Suecia, T V, pag. 44.
- (2) J. J. Berzelius. Química orgánica. Vol. 1. La reacción de la arseniato de vanadio con el nitrato de potasio. T XXI
- (3) Emilio Berzelius. Química orgánica. Vol. 1. Geología, Industrias. T. 1, No 1, pag. 171, 184
- (4) Emilio Berzelius. Química orgánica. Vol. 1. El vanadio en algunas rocas de Argentina. Boletín Científico Argentina. T XXI, pag. 85, 1911.
- (5) Emilio Berzelius. Química orgánica. El vanadio en las aguas de minerales de la Argentina. Boletín Científico Argentina. T. 1, No. 1, pag. 171, 184.
- (6) Emilio Berzelius. Química orgánica. El vanadio en las aguas subterráneas de San-Vil. An. de la Soc. Arg. T V, pag. No. 44,

- (7) Luciano E. Catalano. Reacciones de algunos metales raros. Revista del Centro Estudiantes de Ingeniería. N° 144. Año 1915.
- (8) E. Demarçay. C.R.A.S. pag 91. 1900
- (9) L. Ricciardi. Gazz. Chim. Ital. Vol XIII, pag 262, 1883
- (10) Lippman. Berichte der d. g. T XXI, pag 3492, 1888
- (11) Jorissen. Bol. de Ciencias de Academia Real de Belgica, 1905, pag 178
- (12) W. O. Robinson. The chemical composition of important American soil. Eight Congress of Applied Chemistry.
- (13) Enrique C. Ramirez. Datos para el estudio del vanadio y acción de algunos vanadatos sobre los metales. Tesis del Doctorado. Universidad Nacional de La Plata. Año 1914.
- (14) Victor L. Masario. An. de la Soc. Quim. Argent. 1917, pag 185
- (15) Treadwell. Analyse chimique quantitative, Edición 1912, Paris.
- (16) Fresenius. idem idem, pag 308, T II, Edición 1909.
- (17) Barthe. Toxicologie chimique, 1918.
- (18) V. García Rodejo. An. Soc. Española de Fis. y Quim. T XII, pag 305
- (19) W.A. Turner. Amer. Journ. of Scienc. Vol XII, April 1916
- (20) Barcewill. An. de Chim. T XX, pag 364
- (21) Baillard. Bull. III, T XXIII, pag 422
- (22) A. W. Gregory. Chem. News, T C, pag 221

CAPITULO VI

Determinacion de la zona de aguas toxicas

~

Número de la muestra	1	2	3	4	5	6
Color	Amaril.	Amaril.	Amaril.	Amaril.	Incolora	Incolora
Aspecto en frio	Turbio	turbio	límp.	límp.	límp.	límp.
Aspecto en caliente	límp.	límp.	límp.	límp.	turbio	turbio
Resíduo por reposo	abundian.	escaso	nulo	nulo	nulo	nulo
Aspecto del resíduo	arenoso	arenoso	arenoso	---	----	----
Dureza total G.F	6°5	6°	3°	3°5	21°	68°
Dureza temporaria	6°	5°5	2°5	5°	16°5	44°
Dureza permanente	0°5	0°5	0°5	0°5	4°5	24°
Resíduo a 100-105°C.	1.1740	2.2800	1.2800	1.0920	0.7368	4.2580
Resíduo a 180°C.	1.1600	2.2560	1.1940	1.0800	0.7288	4.2200
Resíduo al rojo débil	1.1340	2.2040	1.1610	1.0400	0.7140	4.1600
Alcalinidad en H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	0.8516	0.9418	0.9007	0.8085	0.3240	0.3116
Oxidabilidad en O	0.0035	0.0100	0.0060	0.0060	0.0014	0.0015
Cloro (Cl)	.0071	.2405	.0071	.0071	0.0568	0.9230
Anhidrido sulfúrico(SO <sub>3</sub> )	0.3086	0.3648	0.0205	0.0240	0.0925	1.2899
Anhidrido nítrico (N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0.0250	0.0025	.0012	0.0025	0.0150	0.0050
Anhidrido nítrico (N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.0000	0.0010	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Anhidrido silisico(SiO <sub>2</sub> )	0.0550	0.0540	0.0590	0.0580	0.0680	0.0660
Anhidrido carbonico(C O <sub>2</sub> )	0.3815	.4219	0.4035	0.3622	0.1451	0.1396
Amoníaco (N H <sub>3</sub> )	0.0000	cont.	vest.	0.0000	0.0000	0.0000
Oxido de calcio (CaO)	0.01318	0.01648	0.0082	0.0774	0.1029	0.0853
Oxido de magnesio (MgO)	0.01020	0.01620	0.0086	.0055	0.0362	0.1090
Oxidos de sodio y potasio	0.61630	1.13450	0.6492	0.5889	0.2296	1.8087
Oxido de aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.00000	0.00160	0.0016	0.0014	0.0016	0.0018
Oxido de hierro (FeO <sub>3</sub> )	0.00100	0.00080	0.0008	0.0006	0.0008	0.0006

Determinaciones especiales

Vanadio metálico(V)	0.00375	0.00475	0.0027	0.0022	0.0000	0.0000
Arsenico	0.00245	0.00285	0.0022	0.0012	vest.	0.0006



-COMBINACIONES-

Silicato de aluminio	0.00376	0.00301	0.00301	0.00260	0.00301	0.00339
Silicato de sodio	0.10824	0.10711	0.11708	0.11541	0.12074	0.13094
Cloruro de sodio	0.01170	0.40950	0.01170	0.01170	0.09361	1.52110
Cloruro de amonio	V	Cont.	V	0	0	0
Nitrato de potasio	0.00467	0.00467	0.00234	0.00467	0.02805	0.00935
Nitrito de sodio	0	0.00180	0	0	0	0
Sulfato de calcio	0.03200	0.04001	0.02001	0.01799	0.15739	0.20716
Sulfato de magnesio	0.01806	0.04860	0.01320	0.01650	<del>0.13213</del>	0.32727
Sulfato de sodio	--	0.54837	--	0.04290	--	1.68426
Bicarbonato ferroso	0.00232	0.00186	0.00186	0.00139	0.00186	0.00139
Bicarbonato de magnesio	0.01526	--	0.01566	--	0.13213	--
Bicarbonato de calcio	--	--	--	--	0.11039	--
Bicarbonato de sodio	1.43747	1.60993	1.52154	1.38230	0.28624	0.53193
Metavanadato de sodio	0.00896	0.01135	0.00647	0.00536	0	0
Arsenito di-sódico	0.05566	0.06463	0.04990	0.02835	V	0.00135

-PUNTOS DE EXTRACCION-

- (1)-Bell-Ville- Barrio Pueblo Nuevo. Pozo de 1<sup>a</sup> napa (Cementerio)
- (2)-Bell-Ville- Pozo molino-F.C.C.A
- (3)-Bell-Ville- Barrio San Vicente pozo de 1<sup>a</sup> napa.
- (4)-Bell-Ville- Barrio Los quinquinos pozo de 1<sup>a</sup> napa.
- (5)-Bell-Ville- Pozo semisurgente Filadelfia-calle Rioja y Córdoba.
- (6)-Bell-Ville- Campo La Administración-Pozo semisurgente.

Número de la muestra	7	8	9	10	11	12
Color	Amarill <sup>ta</sup>	Incolora	Amarill <sup>ta</sup>	Incolora	Incolora	Amarill <sup>ta</sup>
Aspecto en frío	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido
Aspecto en caliente	Turbio	Ligerturbio	Ligerturbio	Turbio	Turbio	Turbio
Aspecto del residuo	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo	Arenoso
Dureza total N.º	11°	5.5°	4°	3°	21°	40.5°
Dureza temporaria	10.5°	5°	3.5°	2.5°	20.5°	39°
Dureza permanente	0.5°	0.5°	0.5°	0.5°	0.5°	1.5°
Residuo a 100-105°C	3.86400	0.81900	1.03400	1.11800	2.11900	1.52300
Residuo a 180°C	3.66400	0.80800	1.02160	1.08600	2.09540	1.50500
Residuo al rojo debil	3.49500	0.78800	0.98300	1.04100	2.01000	1.44300
Alcalinidad en H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	1.67320	0.55810	0.62360	0.66841	0.59897	0.54187
Oxidabilidad en O	0.00440	0.00200	0.00150	0.00470	0.00200	0.00140
Cloro (Cl)	0.10650	0.00443	0.01775	0.02485	0.31240	0.34080
Anhidrido sulfúrico(SO <sub>2</sub> )	0.86480	0.03430	0.04145	0.04115	0.44236	0.13060
Anhidrido nítrico(N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0.01250	vest	0.07000	0.07000	0.02500	0.00125
Anhidrido nítrico(N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Anhidrido silíceo(SiO <sub>2</sub> )	0.06800	0.07000	0.05800	0.06000	0.06000	0.06800
Anhidrido carbónico(CO <sub>2</sub> )	0.74962	0.25003	0.27940	0.29945	0.26832	0.24276
Amoníaco (N H <sub>3</sub> )	0	0	vest	vest	vest	0
Oxido de calcio (CaO)	0.01894	0.01318	0.01236	0.01038	0.04530	0.09640
Oxido de magnesio (Mg O)	0.02320	0.00720	0.00430	0.00360	0.03218	0.04998
Oxido de sodio (Na <sub>2</sub> O)				0.57956	0.97719	
Oxido de potasio (K <sub>2</sub> O)	1.84220	0.42710	0.53760	<del>0.57956</del>	<del>0.97719</del>	0.64026
Oxido de aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.00140	0.00170	0.00170	0.00150	0.00100	0.00140
Oxido de hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0.00080	0.00100	0.00100	0.00100	0.00100	0.00060
- Determinaciones especiales -						
Mercurio metálico	0.00050	0.00025	vest	0.00065	0.00020	0.00015
Arsénico metalúrgico	0.00240	0.00040	0.00040	0.00100	0.00050	vestigios

-COMBINACIONES-

Silicato de aluminio	0.00263	0.00320	0.00320	0.00382	0.00288	0.00263
Silicato de sodio	0.13574	0.13926	0.11466	.11930	0.12019	0.13574
Cloruro de sodio	0.17551	0.00730	0.02925	0.04095	0.55148	0.56164
Cloruro de amonio	--	--	V	V	V	--
Nitrato de potasio	0.02338	V	0.13092	0.13092	0.04675	0.00234
Nitrito de sodio	--	--	--	--	--	--
Sulfato de calcio	0.04599	0.03200	0.03800	0.02520	0.10999	0.22151
Sulfato de magnesio	0.06960	0.02100	0.01200	0.01080	0.09654	--
Sulfato de sodio	1.42465	0.00192	0.02698	0.13395	.55612	--
Bicarbonato ferroso	.00186	0.00232	0.00232	0.00232	0.00232	.00139
Bicarbonato de magnesio	--	--	--	--	<del>0.00232</del>	0.18246
Bicarbonato de calcio	--	--	--	--	--	0.01501
Bicarbonato de sodio	2.86130	0.95286	1.06501	1.14201	1.02524	0.73858
Metavanadato de sodio	0.00119	0.00059	V	0.00150	0.00047	0.00035
Arsenito disódico.	0.00548	0.00090	.00090	0.00220	0.00110	V

-PUNTOS DE EXTRACCIÓN-

- (7)-Monte Leña - Terreno de la Estación pozo semisurgente.
- (8)-Inrville - 500 mts.al Sud de la estación.pozo de 1<sup>a</sup> napa.
- (9)-Bell-Ville - Chacra de Juan Canevari-pozo de 1<sup>a</sup> napa.
- (10)-Bell-Ville-Campo las Visencheritas.
- (11)-San Antonio - pozo de 1<sup>a</sup> napa.Sr.Mercolo.
- (12)-Las Liebres - pozo semisurgente-Sr.Guido Begala

Número de la muestra.	13	14	15	16	17	18
Color	incolora	incolora	amaril.	incolora	amaril.	incolora
Aspecto en frío	límpido	límpido	límpido	límpido	turbio	límpido
Aspecto en caliente	turbio	turbio	opalino	lig.turb.	lig.turb.	lig.turb.
Residuo por reposo	nulo	nulo	nulo	nulo	nulo	nulo
Aspecto del residuo	--	--	--	--	--	--
Dureza total F.G.	170°	130°	3°5	5°5	7°5	15°5
Dureza temporaria	40°	28°	3°	5°	7°	15°
Dureza permanente	130°	102°	0°5	0°5	0°5	0°5
Residuo a 100-105°C.	16.5800	3.8460	1.3208	2.4390	1.7860	1.8620
Residuo a 180°C.	16.1910	3.7580	1.3036	2.4120	1.7648	1.8460
Residuo al rojo débil	15.2940	3.6134	1.2700	2.3008	1.6800	1.7500
Alcalinidad en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.3066	0.1260	0.8013	0.9457	0.6543	0.1752
Oxidabilidad en O	0.0035	0.0020	0.0036	0.0026	0.0075	0.0013
Cloro (Cl)	5.1120	0.2059	0.0284	0.2165	0.1775	0.4189
Anhidrido sulfurico (SO <sub>3</sub> )	4.1496	1.8209	0.1406	0.5075	0.3705	0.4973
Anhidrido nitrico (N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0.0075	V	0.0175	0.0175	0.0250	V
Anhidrido nitroso (N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0	0	0	0	0	0
Anhidrido silicico (SiO <sub>2</sub> )	0.0660	0.0608	0.0056	0.0056	0.0056	0.0054
Anhidrido carbonico (CO <sub>2</sub> )	0.1374	0.0561	0.3589	0.4237	0.2931	0.0785
Amoníaco (NH <sub>3</sub> )	0	0	0	0	Cont.	0
Oxido de calcio (CaO)	0.1071	0.5607	0.0082	0.0164	0.0323	0.0716
Oxido de magnesio (MgO)	0.1232	0.0269	0.0051	0.0198	0.0144	0.0340
Oxidos de sodio y potasio	7.6346	1.0688	0.7229	1.1997	0.8547	0.7834
Oxido de aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.0046	0.0030	0.0020	0.0025	0.0030	0.0020
Oxido de hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.0010	0.0006	0.0008	0.0010	0.0006	0.0008
Determinaciones especiales.						
Vanadio metálico (V)	V	0.0002	0.0020	0.0018	0.0003	0
Arsénico	0.0012	0.0008	0.0006	0.0045	0.0010	0.0002

-COMBINACIONES-

Silicato de aluminio	0.00866.	0.00564.	0.00376.	0.00470.	0.00564.	0.00376.
Silicato de sodio	0.12592	0.11824	0.11027	0.10834	0.10848	0.10620
Cloruro de sodio	8.42480	0.33932	0.04680	0.35687	0.29250	0.69034
Cloruro de amonio	--	--	--	--	Cent.	--
Nitrato de potasio	0.01403	V	0.03273	0.03273	0.00467	V
Nitrito de sodio	--	--	--	--	--	--
Sulfato de calcio	0.26198	1.36138	0.02001	0.03992	0.07747	0.17350
Sulfato de magnesio	0.36960	0.08037	0.01530	0.05952	0.04344	0.10209
Sulfato de sodio	6.65469	1.71157	0.20950	0.78874	0.52609	0.58078
Bicarbonato ferroso	0.00232	0.00139	0.00186	0.00232	0.00139	0.00186
Bicarbonato de magnesio	--	--	--	--	--	--
Bicarbonato de calcio	--	--	--	--	--	--
Bicarbonato de sodio	0.52269	0.21608	1.42953	1.61611	1.11835	0.29812
Metavanadato de sodio	0	0.00060	0.00478	0.00450	0.00083	0
Arsenito di-sódico	0.00271	0.00180	0.00140	0.01020	0.00220	0.00045

-PUNTOS DE EXTRACCION-

- (13)-Ordoñes-Pozo semisurgente de la Estación
- (14)-Ordeñes-Campo General Paz-Pozo surgente 350 mts.de profundidad
- (15)-Pozo de 1<sup>a</sup> napa-Ordoñes-Campo General Paz.
- (16)-Cintra-Pozo 1<sup>a</sup> napa.
- (17)-Santa Cecilia-Pozo 1<sup>a</sup> napa.
- (18)-Santa Cecilia-Pozo semisurgente.

número de la muestra	19	20	21	22	23	24
olor	incolora	amaril.	incolora	incolora	incolora	incolora
aspecto en frío	límpido	límpido	límpido	límpido	límpido	límpido
aspecto en caliente	lig.tur.	lig.tur.	turbio	turbio	turbio	lig.tur.
residuo por reposo	nulo	nulo	nulo	nulo	nulo	nulo
aspecto del residuo	--	--	--	--	--	--
viscosidad total T.F.	5°5	6°5	6°5	17°	7°	4°
viscosidad temporaria	5°	5°5	6°	16°	6°5	3°
viscosidad permanente	0°5	1°	0°5	1°	0°5	1°
residuo a 100-105°C.	2.2508	1.3940	1.5380	0.6920	1.0380	0.5600
residuo a 180°C	2.2280	1.3564	1.5180	0.6850	1.0280	0.5540
residuo al rojo débil	2.1130	1.3070	1.5400	0.6750	0.9940	0.5460
alcalinidad en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.1600	0.7439	0.9495	0.2406	0.6428	0.22341
oxidabilidad en O	0.0025	0.0043	0.0030	0.0025	0.0020	0.0015
Cloro (Cl)	0.04615	0.0532	0.0510	0.0603	0.0284	0.0319
anhídrido sulfúrico (SO <sub>3</sub> )	0.4355	0.1097	0.2949	0.1214	0.0795	0.0650
anhídrido nítrico (N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0.0250	0.0700	0.0700	0.0125	0.0075	0.0125
anhídrido nítrico (N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0	0	0	0	0	0
anhídrido silícico (SiO <sub>2</sub> )	0.0440	0.0750	0.0540	0.0580	0.0630	0.0620
anhídrido carbónico (CO <sub>2</sub> )	0.5187	0.3332	0.4215	0.1078	0.2880	0.1000
amoníaco (NH <sub>3</sub> )	0	0	0	0	0	0
óxido de calcio (CaO)	0.0173	0.0767	0.0148	0.0263	0.0164	0.0082
óxido de magnesio (MgO)	0.0094	0.0080	0.0145	0.01580	0.0267	0.0075
óxidos de sodio y potasio	1.1390	0.6382	0.9706	0.3033	0.5016	0.2709
óxido de aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.0026	0.0030	0.0020	0.0026	0.0022	0.0026
óxido de hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.0010	0.0006	0.0006	0.0006	0.0008	0.0004
Determinaciones especiales						
vanadio metálico (V)	0.0001	0.00015	0.00025	0.0001	0.0008	0
arsénico.	0.0006	0.00040	0.00080	0.0001	0.0005	0.0004

-COMBINACIONES-

Silicato de aluminio	0.00469	0.00564	0.00376	0.00489	0.00414	0.00489
Silicato de sodio	0.08417	0.14711	0.12653	0.11326	0.12413	0.12143
Cloruro de sodio	0.00850	0.08776	0.11701	0.08946	0.04680	0.05165
Cloruro de amonio	--	V	--	--	--	--
Nitrato de potasio	0.04670	0.13092	0.13092	0.00234	0.01403	0.02338
Nitrito de sodio	--	--	--	--	--	--
Sulfato de calcio	0.04200	0.18649	0.03602	0.06137	0.05390	0.1098
Sulfato de magnesio	0.02820	--	0.04350	0.04700	0.08037	0.02253
Sulfato de sodio	0.60580	--	0.43438	0.09258	0.00426	0.05706
Bicarbonato ferroso	0.00232	0.00139	0.00139	0.00139	0.00186	0.00093
Bicarbonato de magnesio	--	0.03139	--	--	--	--
Bicarbonato de calcio	--	--	--	--	--	--
Bicarbonato de sodio	0.97900	1.23550	0.60070	0.41058	0.09840	0.38140
Metavanadato de sodio	0.00023	0.00035	0.00059	0.00013	0.00180	0
Resenito di-sódico	0.00156	0.00090	0.00180	0.00022	0.00110	0.00090

-POZOS DE EXTRACCION-

- (19)-San Marcos-Pozo de 1<sup>a</sup> del Sr. José Tuberga.
- (20)-Leones-Pozo 1<sup>a</sup> napa Panadería Italiana.
- ~~(21)-XX~~
- (22)-Bellesteros-Pozo semisurgente Sr. Seisdeños.
- (23)-Villa María-Pozo semisurgente de la Municipalidad.
- (25)-Armstrong-Pozo de 1<sup>a</sup> napa Provincia de Santa-Lé.
- (24)-Bell-Ville-Pozo semisurgente Fábrica de Hielo.

Número de la muestra.	25	26	27	28	29	30	31
Color	incolora	amaril.	incol.	amaril.	amaril.	incol.	incol.
Astecto en frío	turbio	turbio	límp.	límp.	turbio	límp.	límp.
Aspecto en caliente	límp.	lig.tur.	lig.tur.	lig.tur.	turbio	turbio	opalino
Resíduo por reposo	escaso	nulo	escaso	abundan.	escaso	nulo	nulo
Aspecto del resíduo	areno.	--	areno.	areno.	areno.	--	--
Dureza total G.F.	10°	4°5	20°	3°5	6°5	68°	14°5
Dureza temporaria	6°5	4°	19	3°	5°5	38	11°
Dureza permanente	3°5	0°5	1°	0°5	1°	30°	3°5
Resíduo a 100-105°C.	2.1400	1.2200	2.8400	0.8936	2.120	5.6080	0.3300
Resíduo a 180°C.	2.1140	1.2150	2.8040	0.8631	2.090	5.5180	0.3250
Resíduo al rojo débil	2.0460	1.1810	2.6800	0.8540	1.9844	5.2450	0.3170
Alcalinidad en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.2224	0.8973	0.5435	1.5738	0.8473	0.3022	0.1771
Oxidabilidad en O.	0.0015	0.0060	0.0017	0.0020	0.0042	0.0012	0.0012
Cloro (Cl)	0.4544	0.0035	0.0497	0.0213	0.4437	1.2957	0.0071
Anhidrido sulfúrico(SO <sub>3</sub> )	0.5692	0.0480	1.1260	0.0440	0.1748	1.6790	0.0300
Anhidrido nítrico(N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0.0075	0.0125	0.0175	0.0150	0.0100	0.0150	0.0012
Anhidrido nítrico(N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0	0	0	0	0	0	0
Anhidrido silícico(SiO <sub>2</sub> )	0.0580	0.0620	0.0672	0.0620	0.0620	0.0660	0.0400
Anhidrido carbónico(CO <sub>2</sub> )	0.0996	0.4020	0.2461	0.2571	0.3796	0.1354	0.0793
Amoníaco (NH <sub>3</sub> )	0	cont.	0	0	0	0	0
Oxido de calcio (CaO)	0.0280	0.0098	0.0820	0.0079	0.0189	0.3427	0.0757
Oxido de magnesio (MgO)	0.0298	0.0079	0.0722	0.0057	0.0173	0.1265	0.0159
Oxidos de sodio y potasio	0.9695	0.6560	1.1413	0.4707	1.0698	2.1357	0.0737
Oxido de aluminio(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.0030	0.0024	0.0028	0.0026	0.0020	0.0045	0.0020
Oxido de hierro(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.0000	0.0006	0.0008	0.0004	0.0008	0.0010	0.0006
Determinaciones especiales							
Vanadio metálico(v)	0.00005	0.0001	0	0.00005	0	0	0
Arsénico	0.00015	0.0008	0.0005	0.00100	0.00045	0.00025	0.000025



-COMBINACIONES-

Silicato de aluminio	0.0056	0.0055	0.0052	0.0067	0.0037	0.0075	0.0037
Silicato de sodio	0.1125	0.1217	0.1316	0.1195	0.1224	0.1473	0.0777
Cloruro de sodio	0.7488	0.0058	0.0819	0.0351	0.7313	2.1353	0.0117
Cloruro de amonio	0	Cont.	0	0	0	0	0
Nitrato de potasio	0.0140	0.0233	0.0327	0.0280	0.0187	0.0280	0.0023
Nitrato de sodio	0	0	0	0	0	0	0
Sulfato de calcio	0.0580	0.0237	0.2000	0.0193	0.0458	0.8320	0.0510
Sulfato de magnesio	0.0894	0.0239	0.2167	0.0173	0.0519	0.3795	-
Sulfato de sodio	0.8441	0.0320	1.5333	0.0372	0.2011	1.6625	-
Bicarbonato ferroso	0.0007	0.0013	0.0018	0.0009	0.0018	0.0013	0.0013
Bicarbonato de magnesio	-	-	-	-	-	-	0.0581
Bicarbonato de calcio	-	-	-	-	-	-	0.1581
Bicarbonato de sodio	0.3799	1.5341	0.9385	0.9811	1.4681	0.5150	0.0729
Metavanadato de sodio	0.00012	0.00024	0	0.00011	0.0000	0	0
Arsenito di-sódico	0.00034	0.00181	0.0012	0.00220	0.00102	0.00056	0.00056

-PUNTOS DE EXTRACCION-

- (25)-Bell-Ville-Campo Los Alamos-Pozo semisurgente del Sr.Dattes.
- (26)-Bell-Ville-Pozo de 1<sup>a</sup> napa de una chacra de los alrededores.
- (27)-Monte Buay-Pozo semisurgente- Estancia Dr.Paulet.
- (28)-Muestra extraída a una legua al Norte Estación-Bell-Ville.
- (29)-Monte Peña-Pozo de 1<sup>2</sup> napa del Sr.Chachavillane
- (30)-Gavilan-Pozo surgente-Campo La Rosa del Sr.F.Estevez.
- (31)-Río Cuarto-Pozo semisurgente de la Municipalidad.

## CAPITULO VII

### CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LAS AGUAS DE LA REGION DE BELL-VILLE

--

Lo primero que resalta observando los análisis de las aguas de la zona estudiada es su excesiva mineralización, que como digo en otra parte de este trabajo, vá en aumento hacia el Sud a medida que las vertientes bajan.

Considerando las aguas en sus tres orígenes: las freáticas o de primera napa, las semisurgentes y las surgentes; encuentro que poseen características propias que parecerían más o menos generales para la zona estudiada.

Las aguas de primera napa, son excesivamente bicarbonatadas sódicas. Son pobres en cloruro de sodio y en sales de calcio y magnesio. La presencia del vanadio y el arsénico es constante llegando a su máximo de riqueza en las aguas de Bell-Ville y Cintra; estas últimas son las aguas más ricas del país en arsénico, llegando algunas a contener cuatro y medio miligramos por litro.

De Isla Verde para el Sud, la proporción de arsénico y vanadio disminuye hasta anularse, como consecuencia de la presencia de mayor cantidad de sales de calcio y magnesio.

Admitiendo como probables las combinaciones calculadas en las aguas puede verse en el cuadro, la relación entre la composición química y la riqueza en arsénico y vanadio.

La presencia del arsénico y vanadio es general en las aguas de primera napa, desde Bell-Ville hasta la laguna de Mar Chiquita, en cantidades variables oscilando alrededor de un milígramo de arsénico por litro; cantidad que también se halla en muchas aguas de primera napa en la Provincia de Santa Fé.

Las aguas de pozos semisurgentes son mucho menos arsenicales y vanádicas que las de primera napa; son menos alcalinas y más ricas en sales de calcio y magnesio.

Por último, en las aguas de pozos surgentes, se nota, si bien una excesiva mineralización, una riqueza mínima en arsénico y vanadio.

La presencia de nitratos parece general para las aguas de primera napa. En el cuadro que va a continuación, doy la relación que existe

entre la composición química, las napas etc. (f significa agua de 1<sup>a</sup> napa, s.s. agua de pozo semisurgente, S. agua de pozo surgente.) (mgr.‰.)

	N°	ClNa	(CO <sub>3</sub> H)Ca	(CO <sub>3</sub> H)Mg	CO <sub>3</sub> Na	SO <sub>4</sub> Ca	SO <sub>4</sub> Mg	SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	AS	V
f.	1	11	-	15	1437	32	18	-	2.45	3.75
s.s.	2	409	-	-	1609	40	48	548	2.85	4.75
f.	3	11	-	15	1521	20	13	-	2.20	2.70
f.	4	11	-	-	1382	17	16	42	1.20	2.20
s.s.	5	93	110	132	286	157	-	-	V	0
s.s.	6	1521	-	-	531	207	327	1684	0.60	0
s.s.	7	175	-	-	2861	45	69	1404	2.40	0.50
f.	8	7	-	-	952	32	21	1	0.40	0.25
f.	9	29	-	-	1065	30	12	26	0.40	V
s.s.	10	40	-	-	1142	25	10	33	1.00	0.65
f.	11	551	-	-	1025	109	96	556	0.50	0.20
f.	12	561	15	182	738	221	-	-	V	0.15
s.s.	13	8424	-	-	522	261	369	6654	1.20	V
s.	14	339	-	-	216	1361	80	1711	0.80	0.20
f.	15	46	-	-	1429	20	15	209	0.60	0.20
f.	16	356	-	-	1616	39	59	788	4.50	1.80
f.	17	292	-	-	1118	77	43	526	1.00	0.30
s.s.	18	690	-	-	298	173	102	580	0.20	0
f.	19	77	-	-	1979	42	28	659	0.60	0.10
f.	20	87	-	31	1235	186	-	-	0.40	0.15
s.s.	21	117	-	-	1608	36	43	434	0.80	0.25
s.s.	22	99	-	-	410	64	47	92	0.10	0.10
f.	23	46	-	-	1098	39	80	4	0.50	0.80
s.s.	24	52	-	-	381	19	22	67	0.40	0
s.s.	25	748	-	-	58	89	844	379	0.15	0.05
f.	26	5	-	-	23	23	32	1534	0.80	0.10
s.s.	27	81	-	-	200	216	1533	938	0.50	0
f.	28	35	-	-	19	17	37	981	1.00	0.05
f.	29	731	-	-	45	51	201	1468	0.45	0
s.	30	2135	-	-	832	379	1662	515	0.25	0
s.s.	31	11	158	58	51	-	-	72	0.02	0

Gautier(1), afirma que las aguas de surgentes saladas, son todas más o menos arsenicales, particularmente las ferruginosas y las cloruradas sódicas. Esto lo he podido comprobar para las aguas de nuestro país, y aun para las arsenicales de la región que estudiamos, observándose que las más ricas en sulfato y cloruro de sodio son también más ricas en arsénico.

Es fácil, el observar en algunas aguas de diversas zonas del país, sobre todo en la primavera y después de haber estado en el recipiente que las contiene un tiempo aproximado de dos semanas, la presencia de algas verdes, cuya cantidad varía. Teniendo en cuenta una conclusión de Gautier (2) según la cual "el arsénico se halla en las algas de mar y en todas las algas que contengan clorófila", lógicamente, si el agua da un desarrollo de algas, el o sería sin duda debido a la presencia del arsénico.

El método de Gutzeit, que ya he descripto anteriormente, me permitió comprobar que todas las aguas que dan desarrollo de algas en los tanques recipientes, etc., todas sin excepción son aguas más o menos ricas en arsénico. Esto lo he comprobado, no solo para las aguas de Bell-Ville, que dan un desarrollo notable de algas verdes, sino también para todas las aguas de la formación pampeana.

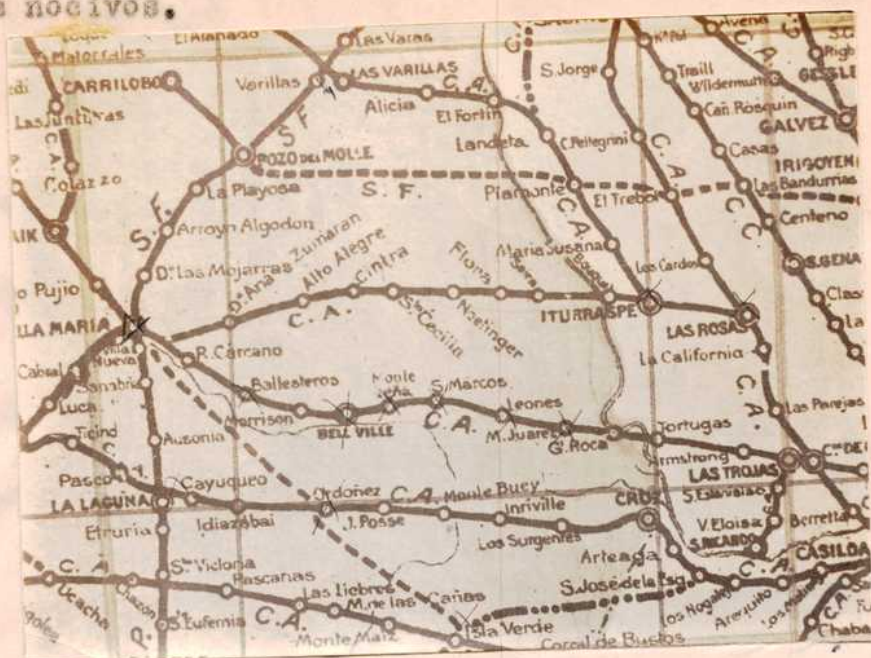
Bien dice Gautier, que el arsénico, el azoe y el fósforo ejercen un oficio universal. Además, no es extraño que las aguas de la formación pampeana contengan arsénico, pues dicho elemento es constante en proporciones variables en el loess pampeano.

En la provincia de Buenos Aires, las aguas más ricas en arsénico parecen ser las de la parte sud y oeste, conteniendo algunas un quinto de miligramo de arsénico por litro. Por último en todas las aguas de la formación pampeana es constante la presencia del iodo, elemento que se halla en mayores cantidades en la región de Bell-Ville; notándose aquí también que las aguas más cloruradas, sulfatadas sódicas son las más ricas en arsénico y iodo.

En la llanura del este de la sierra de Córdoba, la presencia del arsénico y del vanadio es general, en una concentración que no baja, para las aguas de primera napa, de un miligramo, cantidad que también se halla en muchas aguas de la provincia de Santa Fé, sobre todo en la cuenca del río Tercero.

El mejor índice que nos da la extensión de la zona con aguas tóxicas son los mismos enfermos de arsenicismo; comprendiendo esta como puede verse en el plano, la superficie limitada por los ramales ferreos de Villa María a Iturraspe, y de La Laguna a Cruz. Esta es la zona con aguas

de primera napa más tóxicas. Al norte y sud de esa misma zona las aguas son tambien fuertemente arsenicales pero no se descubren tan marcadamente los efectos nocivos.



En lo que respecta a la vegetación, parecería existir una relación entre las aguas arsenicales y las regiones boscosas; así se observa que la cuenca del Tercero está cubierta en grandes trechos de algarrobos y más aun, en el Norte, por ejemplo, en El Tío, donde las aguas de primera napa son ricas en arsénico y vanadio.

Sabemos que el arsénico desempeña, tanto en el reino vegetal como en el animal, importantes funciones en los intercambios protoplasmáticos, puede verse el trabajo de Jadin y Astruc(3) sobre la presencia del arsénico en el reino vegetal; y si bien parecería que estas aguas de primera napa no pueden emplearse para el riego de jardines, verduras, etc., su toxicidad es debida a su elevada mineralización y no a su contenido en arsénico y vanadio.

La acción del vanadio en los vegetales no está aun bien estudiada; así tenemos que Witz y Osmond(4) afirman que el vanadio, en soluciones diluidas, ejerce una acción estimulante en los cultivos vegetales. Suzuki(5) encuentra que 0.1 o/oo de sulfato de vanadilo, perjudica los cultivos vegetales, no estando de acuerdo con el trabajo anterior.

Entre nosotros, la acción del vanadio en los vegetales ha sido estudiada por el Dr. Herrero Ducloux y M. L. Cobanera(6), y cuyo trabajo no podemos tomar en cuenta, pues sustituye en el líquido nutritivo el fosfato de potasio por el vanadato de sodio; quiere decir entonces que, el requitismo observado por los autores puede ser originado tanto por la presencia del vanadio, como por la ausencia del fósforo.

Más concluyente parece el trabajo del Dr. Ramirez(7), si bien se obliga al vegetal a vivir en una solución muy rica en vanadio, que ha de ser

distinto, a que la planta sufra una especie de aclimatación y absorba poco a poco dicho elemento.

Resumiendo puede decirse que la vegetación no sufre por efecto de la vegetación en la zona estudiada, sino que por el contrario, esta es exuberante.

Costeando las líneas del F.C.C.Córdoba, desde El Tío hasta Tránsito y aun más allá, se puede ver la enorme vegetación que nos recuerda los bosques de la zona norte de la provincia de Santiago del Estero, solo que en vez de abundar los quebrachos blancos, son estos reemplazados en la región cordobesa por el algarrobo, árbol típico de la región.

Ello ha hecho progresar enormemente la región, dado que la explotación racional de bosques se lleva a cabo en forma especial, habiendo en las cercanías de las estaciones de El Tío y Tránsito, establecimientos que se dedican a la obtención de barbón vegetal y de los productos de la destilación de la madera (ácido acético, alcohol metílico, alquitranes, acetona, etc).

- BIBLIOGRAFIA -

- (1).- A. Gautier. Bull 1903 - Tomo XXIX, pag 851
- (2).- A. Gautier. C.R. T CXXV, pag 812
- (3).- Jadin y Astruc. Ph. et Ch. (7) T VI, pag 529
- (4).- Witz y Osmond. Bull. Soc. Chim. Paris 45, 1886, pag 309
- (5).- Suzuki. Centralb. 1 - 1903 T II, pag 585
- (6).- E. Herrero Ducloux y Maria Luisa Cobanera. Las sales de cobalto y vanadio en los vegetales. Rev. Museo de La Plata, T XVIII, pag 125
- (7).- E.C.Ramirez. Tesis Universidad Nacional de La Plata año 1914.

## CAPITULO VIII

### ABSORCIÓN DEL ARSÉNICO Y VANADIO POR LOS

### HIDRATOS DE HIERRO Y DE ALUMINIO

### TRABAJOS EFECTUADOS

--

Existe una serie de trabajos sobre adsorción de arsénico y vanadio por los hidratos de hierro y aluminio, <sup>que debemos tener en cuenta,</sup> pues, dan la solución del problema de la decoloración de las aguas.

Que el arsénico es adsorbido por el hidrato de hierro y de aluminio, nos lo dicen los mismos métodos de investigación en química analítica; Fresenius para investigar arsénico en un agua, agrega cloruro ferrico, ácido hipofosforoso y carbonato de calcio. El precipitado arrastra consigo todo el arsénico.

(1)  
Gautier en la descripción de su nuevo método para la investigación del arsénico en las aguas, que ya hemos visto, dice "este método se halla fundado como principio en la observación bien conocida de cuando el arsénico existe sus en cantidades ~~muy~~ débiles junto al hierro, al oxidarse y precipitarse arrastra consigo todo o en parte el arsénico."

Esta precipitación del arsénico por el hierro de las aguas era ya conocida. En las primeras investigaciones de arsénico en las aguas, se halló siempre a dicho elemento en el fango, Lonjean(2) analizando el fango de aguas que se entarbiaban al aire, encuentra en el depósito, hierro y todo el arsénico el fósforo que el agua contenía al emanar de la fuente.

Lo mismo pasa con el vanadio. Conocido es en los análisis de fundiciones, aceros, etc, que al precipitar hierro este arrastra consigo todo el vanadio, y hasta en los análisis toxicológicos(3) se aconseja la formación de un coágulo agregando sulfato ferrico y carbonato de sodio en el líquido en que se investiga vanadio.

Entre tanto ocurre con el aluminio. Blochy y Heydusohke(4) para investigar arsénico en las orinas de individuos tratados con salvarsan, hacen hervir la orina, agregando una solución de sulfato de aluminio y amoníaco provocando con ~~el~~ un coágulo de hidrato de aluminio o investigando en él el arsénico.

Lo mismo Lockerman(5) para investigar arsénico en un líquido, provoca la formación de un coágulo de hidrato de aluminio.

El mismo estudio de los antídotos del arsénico nos indica la solución del problema. Bunsen y Berhold(5) en el año 1834 recomendaron el uso del hidróxido de hierro como antídoto en los casos de envenenamiento arsenical.

El primer trabajo sobre adsorción lo encontramos en Gibourt(7), quién en 1840 determinó los límites dentro de los cuales el ácido arsenioso es absorbido cuantitativamente por el hidróxido de hierro. Usando una solución de arsenito sódico y provocando con sulfato férrico la solución de coágulo, la proporción de hidróxido de hierro al ácido arsenioso es de 2 á 3 para que la adsorción sea total. Es indispensable - dice - "que el hidróxido de hierro sea húmedo y gelatinoso"; esto como después lo demuestran Reichert y Wernicke(8), tiene aplicación en la depuración de las aguas, agregando a un agua arsenical hidrato de hierro gelatinoso y agitando el agua, el arsénico es absorbido íntegramente por el hidrato férrico. Este hidrato férrico tiene por supuesto, una cierta capacidad de adsorción, menor eso sí, que cuando se provoca en la misma agua la formación del coágulo; esta diferencia de adsorción debe explicarse admitiendo que los fenómenos estos son de naturaleza superficial; mejor dicho están en relación con la superficie del colóide adsorbente.

Tenemos después los trabajos de Biltz(9). Para Bunsen el fenómeno era una simple precipitación química, para Biltz es un fenómeno de adsorción pura y dice "es un fenómeno reversible, pues, las acciones entre un electrolito y un colóide son siempre reversibles".

Para Reyhler(10), es una precipitación química. Biltz(11) en un trabajo posterior critica á Reyhler(12) quién vuelve a su vez a sostener sus teorías.

Como trabajos más recientes tenemos los de Lockermann y Lucius(13), estos autores precipitan con amoníaco una solución que contenga una sal férrica y un arsenito. El hidrato férrico extrae el arsénico. Estudian los autores los diversos factores que influyen en dicha adsorción. Una experiencia importante y que podría ser de aplicación en las aguas es la precipitación fraccionada del arsénico. Los autores dicen: "la adsorción mayor se obtiene, precipitando primero un tercio y luego dos tercios del arsenito". Traté de aplicar esto, como veremos, a las aguas, para ver si con dos precipitaciones sucesivas se obtenía un ahorro en la sal de hierro depurante. El resultado fué negativo. Para Lockermann y Lucius, en la adsorción influye la alcalinidad; en los trabajos por mí realizados no he encontrado tal influencia, la diferencia es debida en

---



que los autores citados precipitan el hidrato férrico con amoníaco que es distinto a precipitarlo con bicarbonato de sodio como practicamente se efectúa con las aguas.

En nuestra bibliografía nacional, tenemos el trabajo del Dr. Orsini F. F. Nicola(14) sobre fenómenos de adsorción y absorción.

Dedúcese de los trabajos anteriores que la solución del problema de la depuración de las aguas arsenicales se reduce a la introducción de un coagulo de hidrato de hierro o de aluminio al estado gelatinoso.

Las experiencias efectuadas sobre purificación de aguas van en capítulos posteriores.

#### BIBLIOGRAFIA:

- (1).- A. Gautier, Bull 1903, T XXIX, pag 859-863
- (2).- Ogier y Bonjean, Le sol et l'eau, pag 204
- (3).- Barthe, Toxicologie chimique, 1918, pag 259
- (4).- Biechy y Heiduschko, Apot. Zeit. 1911, pag 146
- (5).- Lockerman, Zeit. f. angew. chem. XVIII, 1905, pag 416
- (6).- C. Gluksmann, Supl. Guareschi, 1901, pag 90
- (7).- Guibourt, Archiv der Pharm. II, XLIII, pag 69, 1840
- (8).- Reichert y Vernicker Rev. de Fac. de Agr. y Vet. T II, pag 37
- (9).- Biltz, Berichte der deutsch. Chem. Ges. 1904, pag 3138
- (10).- Reychler, Journ. de Chim-Phys. 1909, T VII, pag 362
- (11).- Biltz, Journ. de Chim-Phys. 1909, T VII, pag 570
- (12).- Reychler, Journ. de Chim-Phys. T VIII, pag 10, 1910
- (13).- Lockerman y Lucius, Zeits. Phys-Chem. T LXXXIII, pag 335, 1913
- (14).- Orsini F.F.Nicola, Tesis del doctorado sobre Fenómenos de adsorción y absorción año 1913.

## CAPITULO IX

### ADSORCIÓN DEL ARSÉNICO POR EL HIDRATO DE HIERRO

--

En el estudio que he efectuado sobre adsorción del arsénico por el hidrato de hierro, he tenido en cuenta todos los factores que, presentes en las aguas, pudiesen influir sobre dicho fenómeno, pues, como se comprenderá, se trata de aplicar este trabajo a la depuración de las aguas.

Ante todo, para evaluar el arsénico, como se trata de cantidades pequeñas, el único método que podría usar, sería el de Marsh, o el de Gutzeit; el primero tendría aplicación investigando el arsénico en los coágulos, el segundo en los líquidos depurados; como comprobara que el Gutzeit daba resultados exactísimos siguiendo la técnica indicada que ya he descrito anteriormente, me resolví por la valoración del arsénico de los líquidos, una vez separado el coágulo.

La solución del problema empleando el método de Gutzeit, consiste en operar sobre volúmenes de líquidos tales, que quede sin adsorber una cantidad de arsénico que esté comprendida dentro de las bandas tipos del aparato.

Estas experiencias han sido efectuadas sobre un litro de líquido de composición conocida (preparación sintética), o de un litro de agua, adicionando en el caso de soluciones preparadas cantidades de bicarbonato de sodio. La alcalinidad está expresada en gramos de ácido sulfúrico, por mil cc, necesarios para neutralizar dicho bicarbonato. El arsénico se da en miligramos y el sulfato férrico en miligramos de hierro agregado a los mil cc. de agua.

la Experiencias.- Cantidades variables de hierro sobre la misma cantidad de arsénico, manteniendo constante la alcalinidad.

	Arsénico	Alcalinidad	Hierro	Arsénico: adsorbido	sin adsorb
(1)	0.5	125	2.5	0.30	0.20
(2)	0.5	125	5	0.40	0.10
(3)	0.5	125	7.5	0.42	0.08
(4)	0.5	125	10.	0.42	0.08
(5)	0.5	125	12.5	0.46	0.04
(6)	0.5	125	15	0.46	0.04
(7)	0.5	125	17.5	0.47	0.03
(8)	0.5	125	20	0.47	0.03

2a Experiencia.- La capacidad de adsorción del hierro es la misma si el compuesto arsenical es un arsenito o un arseniato.

Con arsenito:

	Arsénico	Alcalinidad	Hierro	Arsénico; adsorbido	sin adsorber
(1)	0.5	125	5	0.34	0.16
(2)	0.5	125	10	0.42	0.08
(3)	0.5	125	15	0.46	0.04

Con arseniato:

	Arsénico	Alcalinidad	Hierro	Arsénico; adsorbido	sin adsorber
(1)	0.5	125	5	0.34	0.16
(2)	0.5	125	10	0.42	0.08
(3)	0.5	125	15	0.44	0.06

3a Experiencia.- Influencia de la alcalinidad.

	Arsénico	Alcalinidad	Hierro	Arsénico; adsorbido	sin adsorb.
(1)	0.5	125	5	0.36	0.14
(2)	0.5	125	10	0.44	0.06
(3)	0.5	125	12.5	0.44	0.06
(1)	0.5	250	5	0.34	0.16
(2)	0.5	250	10	0.44	0.06
(3)	0.5	250	12.5	0.42	0.08
(1)	0.5	500	5	0.36	0.14
(2)	0.5	500	10	0.46	0.04
(3)	0.5	500	12.5	0.43	0.07

De estas experiencias se deduce que: en la adsorción del arsénico por el hidrato de hierro la alcalinidad no tiene influencia alguna. Las pequeñas diferencias que se observan, deben imputarse a errores de método, debiendo despreciarse por ser del orden de los diez-miligramos.

4a Experiencia.- La capacidad de adsorción para una misma cantidad de hierro varía de acuerdo con las cantidades de arsénico presente.

	Arsénico	Alcalinidad	Hierro	Arsénico; adsorbido	sin adsorber
(1)	0.5	250	5	0.38	0.12
(2)	1.0	250	5	0.78	0.22

Como se vé, la capacidad de adsorción, es para una misma cantidad de hierro, variable según se halle con cantidades mayores o menores de arsénico. El hierro tiene una cierta capacidad de adsorción, invariable: pero siempre se establece un equilibrio entre la cantidad de arsé-

nico existente y la adsorbida, como se verá en la experiencia sexta.

5a Experiencia.- Precipitaciones sucesivas. Inspirándome en los trabajos de Lockermann y Lucius de precipitación fraccionada del arsénico, efectué las siguientes precipitaciones fraccionadas:

(1)	Arsénico	Alcalinidad	Hierro	Arsénico: adsorbido.	sin adsorb.
(1)	0.5	125	2.5	0.34	0.16
(2)	0.5	125	2.5 + 2.5	0.38	0.12
(3)	0.5	125	2.5 + 2.5	0.38	0.12
(4)	0.5	125	5.0	0.38	0.12

Observaciones: en la (1) agregado 2.5 de Fe para determinar capacidad de adsorción. En la (2) agregado 2.5 de Fe, separado el coágulo por filtración y añadido a teor al líquido de 2.5 de Fe. En la (3) agregado 2.5, dejando reposar media hora y sin filtrar, nuevo agregado de 2.5. En la (4) agregado directamente 5 de Fe.

Como se nota, cualquiera que sea la forma de precipitación empleada, lo mismo se llega a la misma cantidad de arsénico sin adsorber, lo cual parecería ir contra la lógica, pues, si 2.5 de hierro adsorben 0.34, al efectuar la segunda precipitación quedan 0.16 de arsénico sin adsorber que debieran ser arrastrados por los 2.5 de hierro, que se añaden nuevamente, cosa que no pasa estableciéndose un equilibrio como he dicho anteriormente.

Experiencia 6a.- Cantidades variables de arsénico, siendo la alcalinidad fija y variando el hierro.

	Arsénico	Alcalinidad	Hierro	Arsénico: adsorbido	sin adsorber
(1)	0.5	250	2.5	0.35	0.14
(2)	0.5	250	5.0	0.40	0.10
(3)	0.5	250	10.0	0.42	0.08
(4)	0.5	250	15.0	0.44	0.06
(5)	0.5	250	20.0	0.44	0.06
(6)	0.5	250	25.0	0.44	0.06
(1)	1.0	250	5.0	0.78	0.22
(2)	1.0	250	10.0	0.82	0.18
(3)	1.0	250	15.0	0.89	0.11
(4)	1.0	250	20.0	0.92	0.08
(5)	1.0	250	25.0	0.92	0.08
(6)	1.0	250	30.0	0.92	0.08

(1)	2.0	250	10	1.70	0.30
(2)	2.0	250	20	1.78	0.22
(3)	2.0	250	30	1.84	0.16
(4)	2.0	250	40	1.90	0.10
(5)	2.0	250	50	1.90	0.10
(6)	2.0	250	60	1.90	0.10

El resultado de las experiencias nos demuestra claramente que si un agua contiene 0.5 de arsénico por mil, una con un milígramo necesitará el doble de hierro y una con dos miligramos, cuatro veces más que la primera; así, diez miligramos <sup>casi</sup> de hierro, eliminan totalmente el arsénico de un agua que contenga 0.0005 gramos, dejando solamente sin adsorber gramos 0.00008. Para un agua que contenga un milígramo serán necesarios veinte miligramos de hierro dejando sin adsorber 0.00008. La adsorción nunca es total, pero las cantidades que quedan son mínimas.

Influencias de otras sales en disolución.- Por último comprobé que el cloruro de sodio, bicarbonato de calcio, bicarbonato de sodio, sulfato de sodio y nitrato de sodio no influyen en el fenómeno de adsorción; la capacidad de adsorción del hierro es la misma, las únicas diferencias que se notan son en la velocidad de sedimentación del coágulo.

Mis experiencias no están de acuerdo con las de los Dres Reichert y Wernicke, pues en su trabajo (pag. 8) dicen: "hemos podido observar que la alcalinidad del agua influye en el fenómeno; y parece existir una alcalinidad óptima para la adsorción, pues, con poca alcalinidad, o sea la calculada para precipitar el cloruro férrico agregado, la eliminación del arsénico es deficiente, y si en cambio, la alcalinidad del agua es excesiva se nota también que la adsorción no es tan completa".

"Vimos ya que soluciones de carbonato de sodio regeneran el hidrato férrico que por uso prolongado había perdido sus propiedades adsorbentes, es justamente porque redissuelve el arsénico adsorbido. Era de prever, por lo tanto, que en soluciones muy alcalinas el arsénico sería incompletamente adsorbido". Dan un cuadro con alcalinidades variables con aguas preparadas con bicarbonato de sodio. En esto los autores citados cometen un error, trabajan con aguas sintéticas preparadas con carbonato de sodio, en las aguas existen bicarbonatos en lugar de carbonatos, y la adsorción varía enormemente como se verá también con el vanadato, según que la adsorción se haga en presencia de carbonato o bicarbonato. Usando carbonato de sodio, la cantidad de hierro necesaria para

obtener la eliminación del arsénico es mucho mayor, de ahí que las cantidades de hierro que ellos emplean para decolorar las aguas, son mucho más altas que las necesarias, de acuerdo con los resultados de mi trabajo. Además el bicarbonato de sodio, no regenera, como lo hace el carbonato, al hidrato férrico que ha adsorbido arsénico.

Por último realicé experiencias para determinar la velocidad con que se efectúa la adsorción; esta es inmediata a la formación del coágulo.

ADSORCION DEL VANADIO POR EL HIDRATO DE HIERRO

--

Se discute si el vanadio en las aguas es un elemento tóxico o no; un argumento a favor de los que lo suponen nocivo, está constituido por los diversos estudios efectuados sobre toxicidad del vanadio (sales) aplicado por las distintas vías del organismo. Un argumento en contra de su toxicidad es el habersele encontrado en otras aguas de la República, y no señalarse casos de envenenamiento.

De los análisis que he practicado se deduce que todas las aguas vanádicas son arsenicales sin excepción, siendo generalmente más ricas en arsénico que en vanadio, salvo la región de la ciudad de Bel-ville, donde ocurre lo contrario.

La eliminación del vanadio de las aguas, no ofrece, como ha sido demostrado por Reichert y Vernicke, ninguna dificultad.

Que el vanadio es adsorbido o precipitado por los hidratos de hierro y aluminio lo hemos visto ya en los capítulos V y VIII de este trabajo; el estudio de los diversos factores que puedan influenciar sobre dicho fenómeno es de interés por su posible aplicación al caso de las aguas. Ante todo, traté de ver que sal era más conveniente, si las de aluminio o las de hierro; lo mismo que para el arsénico el poder de adsorción del hierro es mucho mayor.

Dicen los Dres Reichert y Vernicke en su trabajo que los vanadatos de hierro son muy insolubles en agua; pero si se forman en pequeñas cantidades no precipitan o forman una solución coloidal que pasa turbia a través del papel de filtro. En presencia de suficiente cantidad de hidrato férrico precipitado, el vanadio desparece de su solución diluida; notando que aunque haya suficiente cantidad de sal férrica presente para formar los vanadatos ferroso o férrico, sino hay un exceso para producir el arrastre del precipitado, el vanadio no se elimina.

He de hacer notar que agregando cloruro de sodio, tal como lo hace Biltz en su trabajo sobre adsorción del arsénico, la solución no pasa opalescente aun cuando no haya suficiente cantidad de hierro para producir el arrastre.

El único factor, presente en las aguas, que influye en la adsorción del vanadio por el hidrato férrico, es la alcalinidad, como puede verse por el cuadro que sigue a continuación:

(vanadio y hierro expresados en miligramos por mil cc) (alcalinidad en <sup>mili-</sup>gramos de ácido sulfúrico por mil, necesarios para neutralizarla) Se emplea la reacción de Baillyard y un colorímetro de Dubosq para la valoración colorimétrica.

Vanadio	Hierro	Alcalinidad	Vanadio adsorbido,	sin adsorber
5	10	50	4.425	0.575
5	15	50	4.713	0.287
5	20	50	5.000	-
5	10	100	3.850	1.150
5	15	100	4.540	0.460
5	20	100	4.720	2.760

A mayor alcalinidad corresponde una menor adsorción de vanadio. No se nota influencia del sulfato y cloruro de sodio.

Lo mismo que en el caso del arsénico, la cantidad de hierro para eliminar el vanadio es proporcional a la concentración en que se encuentre este en el agua.

Se observa, lo mismo que para el arsénico, la influencia de la temperatura. A mayor temperatura menor adsorción. Operando a 25°C.

Vanadio	Hierro	Alcalinidad	Vanadio adsorbido	sin adsorber
5	7.5	50	5.275	1.725
5	10.0	50	5.735	1.265
5	12.5	50	4.425	0.575
5	15.0	50	4.713	0.287
5	17.5	50	5.000	-
Op. a 100°C				
5	7.5	50	4.540	2.760
5	10.0	50	3.045	1.955
5	12.5	50	<del>3.745</del>	<del>1.255</del>
5	15.0	50	<del>3.745</del> 3.810	1.110
5	17.5	50	4.080	0.920

Se observa que en el caso de la operación efectuada a 25° ó a 100°C no se nota relación matemática entre la cantidad de hierro presente y la de vanadio adsorbido. Sobre la naturaleza del fenómeno, adsorción ú adsorción, publicaré próximamente un trabajo con el Dr. Bernicko.



## - CAPITULO XI -

### DEPURACION DE LAS AGUAS

El problema de la depuración de las aguas puede ser encarado en formas diversas, ya se trate de una depuración en pequeño, en establecimientos de campo, etc; ya en un pueblo o ciudad.

La depuración, cuando se trata de un servicio de agua corriente no ofrece dificultades, dado que generalmente su dirección está confiada a personas competentes. Si bien es cierto que las aguas de la región son excesivamente bicarbonatadas, la adición de sulfato ferroso o férrico, por personas expertas, puede dar lugar a posibles accidentes.

Lo primero que debe hacerse, pues, es aconsejar a las personas, la bebida de aguas provenientes de pozos artesanales, por ser raras entre ellas las que contienen arsénico y vanadio. En las afueras del pueblo es fácil observar las peregrinaciones de individuos que se costean desde largas distancias en procura de "aguas buenas", no siendo de extrañar tampoco que entre vecinos se faciliten canchales de agua.

Una práctica en dicho sentido, por parte de autoridades competentes (médicos, funcionarios municipales, nacionales, etc), sería tarea fácil; conocida es la forma fácil de convencer a la gente que habita nuestras provincias del interior.

La misma Municipalidad podría muy bien instalar en los barrios cercanos de las regiones muy habitadas, fuera del radio de las aguas corrientes, pozos artesanales destinados a proveer de agua de buena calidad. Es indispensable que dichos servicios sean gratuitos.

En Bell-Ville se aceptó el barrio llamado Pueblo Nuevo por ser sus aguas malas, yéndose sus pobladores hacia San Vicente, barrio cuyas aguas no son mejores puesto que contienen dos y medio miligramos de arsénico y otro tanto de vanadio. No es aconsejable la recolección de agua de lluvias con la poca higiene y la naturaleza de los techos de las viviendas.

El ideal sería, para la gente pobre, el encontrar un procedimiento sencillo de depuración. Traté de aplicar el poder de absorción que tiene la albúmina al coagularse; los resultados obtenidos fueron malos e inútiles a la pobreza en cloruro de sodio y a la riqueza en bicarbonatos de dichas aguas. Análogos resultados he obtenido con el agregado de cal al agua, calentando hasta ebullición.

Queda, pues, sin resolver el problema de la depuración de aguas en  
establecimientos (depuración automática).

En los establecimientos de campo, el asunto cambia de aspecto; siempre es posible encontrar personas aptas para encomendarles tal purificación.

Como solución más inmediata se puede aconsejar el empleo de aguas de pozos semisurgentes, pues, como ya se dijo, son casi siempre exentas de grandes cantidades de arsénico y vanadio. Con ello se ahorraría tiempo y dinero, por demandar la purificación con sales de hierro, un sistema de cámaras de decantación, filtración, etc., cuyo empleo requiere siempre, atenciones especiales.

El problema de la depuración de acuerdo con nuestro trabajo, reduce a agitar el agua o a producir en su seno, un coágulo de hidrato férrico o aluminico, siendo preferible el primero por ser su poder de adsorción tres veces mayor que el segundo.

Un antecedente, de orden práctico, sobre la depuración de las aguas arsenicales, que debo a la gentileza del Dr. Tomás J. Rumi, es la purificación de aguas de curtiembres, ricas en arsenitos (depilación con anhídrido arsenioso), por medio del sulfato de hierro. En otra forma no sería posible conseguir tal depuración. Se utiliza también, en algunas curtiembres de esta capital, el sulfato de aluminio.

Para el agua corriente de Bell-Ville podría aplicarse el procedimiento consistente en agitar el agua con hidrato férrico gelatinoso, hidrato obtenido por agregado de carbonato de sodio al sulfato férrico. Este hidrato de hierro puede servir durante un tiempo más o menos largo, que depende de la cantidad y calidad del agua tratada, siendo posible regenerarlo por medio de soluciones alcalinas (hidrato y carbonato de sodio). En vez de hacer la depuración añadiendo hidrato de hierro, puede hacerse agregando al agua sulfato de hierro y produciendo el coágulo directamente por la alcalinidad del agua; sin embargo, el método anterior dá mejores resultados en este caso por no introducir ningún elemento mineral.

Como se trata de aguas límpidas, libres de materias orgánicas, tanto en disolución como en suspensión, sería factible la regeneración del hidrato férrico, pues no se introducen materias extrañas. Prácticamente lo más aconsejable sería un sistema de depuración semejante al procedimiento Anderson, agitando dentro de un cilindro de hierro, el agua en presencia de hidrato férrico, filtrando con filtros rápidos.

Puede tambien depurarse provocando con sulfato férrico la precipitación del coágulo; pero tiene el inconveniente, ~~en~~ en caso de aguas muy bicarbonatadas como las que nos ocupan, queda hierro en disolución y no se produce en forma perfecta la decantación. Mejor resultado dá el uso del sulfato ferroso y una aireación enérgica, o sulfato ferroso y un oxidante, tal como el cloro y los hipocloritos.

El poder adsorbente del hidrato ferroso es nulo quiere decirse que practicamente, la cantidad de sal ferrosa que hay que agregar es mucho mayor que la teórica, pues las partes del hidrato ferroso que se decantan sin ser oxidadas no han efectuado adsorción alguna.

El sulfato ferroso debe preferirse al sulfato férrico por las condiciones económicas (precio de coste) y además por contener en igual cantidad, análoga cantidad de hierro y una cantidad de anhídrido sulfúrico que es aproximadamente la mitad de la que contiene el sulfato férrico.

El cloruro de sodio, que tambien facilita la precipitación del coágulo, es un elemento escaso en las aguas estudiadas. Mejores resultados se obtienen con sulfato ferroso o hipoclorito de calcio, añadiendo este en cantidad suficiente para oxidar el hidrato ferroso. Los resultados son enteramente satisfactorios. El hipoclorito de calcio actúa no solo como oxidante sino que tambien favorece la precipitación del coágulo debido a la cal que se introduce. El único inconveniente que tiene el sulfato ferroso es que si el agua es muy arsenical la cantidad de sulfato de sodio que se forma la dota de propiedades laxantes.

El sulfato ferroso es un producto secundario de la obtención del cobre por cementación, oxidación de las piritas, etc. La única impureza que hay que tener en cuenta es el cobre, pues el arsénico y el antimonio son eliminados por el mismo hidrato al precipitarse. En caso de contener cobre se puede purificar por agregado de hierro metálico.

En aguas no muy ricas en arsénico, puede emplearse el sulfato de aluminio, pues, la cantidad de anhídrido sulfúrico que se introduce es pequeña, de igual manera, puede utilizarse el alúmino-férrico.

Por último es aconsejable el cloruro férrico, que si bien es mas caro, tiene la ventaja de introducir cloro en el agua, elemento que no perjudica, por ser muy pobres en cloruro de sodio las aguas de dicha región.

Lo dicho para el arsénico, puede decirse para el vanadio.

Otros procedimientos ensayados.- Traté de aplicar el procedimiento electroquímico provocando por medio de una corriente eléctrica (utili-

zando un electrodo de hierro y otro de carbón), la formación de hidrato ferroso y cloro en los electrodos. El resultado no ha sido satisfactorio, pues si bien se realiza una adsorción del arsénico, queda hierro en disolución debido a que las aguas son excesivamente bicarbonatadas. Sigo actualmente el estudio de este procedimiento.

Otros métodos tales como la filtración por Polarita, Ferrazona, procedimiento Anderson, filtración por carbón animal, por celulosa, por algodón, hierro, magnético, arenas magnéticas de Necochea, tanato de hierro, ocre, liadura de hierro, limadura, etc. etc., no me han dado resultados positivos. Ello no significa que no haya algún procedimiento que pueda suplir con ventaja a los propuestos, lo que induce a la continuación del trabajo de investigación.

## CONCLUSIONES

Las aguas de la región de Bell-Ville pueden clasificarse:

- las de primera napa como bicarbonatadas-sódicas-arsenicales-vanádicas
- las de segunda napa, como sulfatadas-cálcico-magnésicas, ricas muchas de ellas en sulfato y cloruro de sodio y por lo general pobres en arsénico y vanadio.

Un higienista riguroso clasificaría de "malas" a las aguas de la zona estudiada, no solo por el contenido en arsénico y vanadio, sino también por su excesiva mineralización.

La primera conclusión que surge de la clasificación desde el punto de vista público, es que debe buscarse aguas en la segunda napa, cuando la de primera sea mala, y solo en el caso de que aquella contenga arsénico o vanadio, aconsejar su depuración, para lo cual las Obras Sanitarias de la Nación, podría conceder a precio de costo la sal depurante.

El Gobierno, sea este del orden provincial o municipal, debe prohibir el uso para la bebida de las aguas cuyo contenido en arsénico y vanadio sea elevado, aconsejando siempre el pozo o fuente inmediata donde puede proveerse de agua buena.

Se comprende entonces, la necesidad real que existe en vigilar las aguas de las afueras de la región, especialmente Bell-Ville, donde están localizados los focos principales de ataques de arsenicismo.

Las municipalidades deben construir pozos semisurgentes fuera del barrio de las aguas corrientes, para que la gente pobre que vive en los suburbios de los pueblos pueda proveerse de agua buena y "gratuita" para la bebida.

Es de urgencia depurar el agua corriente de que se surte actualmente la ciudad de Bell-Ville, pues la cantidad de arsénico vá en aumento y pudiera producirse una intoxicación más o menos general en la población.

No existe ningún antecedente que permita aconsejar la bebida de agua como la de que se surte la población de Bell-Ville, pues contiene g. 0.00075 de arsénico y g. 0.0004 de vanadio.

Para la depuración de las aguas es aconsejable el hidrato de hierro gelatinoso, regenerándolo de tiempo en tiempo con carbonato de sodio, o emplear sulfato ferroso con ~~hipoclorito~~ hipoclorito cálcico.

Este trabajo ha sido efectuado en el Laboratorio unido de las  
Obras Sanitarias de la Nación y en el Instituto de Investigaciones  
Agropecuarias de la Facultad de Agronomía y Veterinaria de Buenos  
Aires.

Buenos Aires, Noviembre de 1919.

Rogelio G. Ercole,

Noviembre 15 de 1919

Pase a la Comisión exami-  
nadora N° 22 para que se sirva estu-  
diar la presente tesis

*[Signature]*

*[Signature]*

Los abajo firmados, miembros de la  
Comisión N° 22, estiman que la pre-  
sente tesis se puede aceptar.

Buenos Aires, Diciembre 5 de 1919

*[Signature]*

*[Signature]* *[Signature]* *[Signature]*

*[Signature]*

*[Signature]*