

## Tesis de Posgrado

# Ensayos de eliminación de fluor y vanadio, en aguas de consumo, empleando bauxita activada

Bach, José María

1939

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:**

Bach, José María. (1939). Ensayos de eliminación de fluor y vanadio, en aguas de consumo, empleando bauxita activada. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0244\\_Bach.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0244_Bach.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Bach, José María. "Ensayos de eliminación de fluor y vanadio, en aguas de consumo, empleando bauxita activada". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1939. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0244\\_Bach.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0244_Bach.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

ENSAYOS DE ELIMINACION DE FLUOR Y VANADIO,  
EN AGUAS DE CONSUMO, EMPLEANDO BAUXITA AC-  
TIVADA.

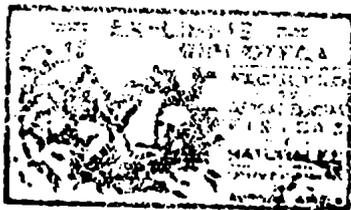
Tesis.

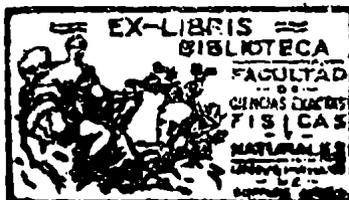
José M. Bach.

Ddo. en Química.

*Tesis: 244*

1939.





Al iniciar la redacción de este trabajo, quiero expresar mi agradecimiento al personal del Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación, que directa o indirectamente, contribuyó a facilitarme la tarea, y muy especialmente a las siguientes personas:

Dr. Atilio A. Bado, Director del Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación, quién puso a mi disposición los elementos necesarios para la realización de este trabajo.

Dr. Roberto F. Recoder, quién me hace el honor de acompañarme en este acto.

Dr. Carlos E. Gietz, por sus oportunos consejos e inteligente colaboración.

Sr. Angel F.V. Colossi, por su eficaz ayuda en la parte experimental del trabajo.

### Acción del flúor sobre el organismo.

Durante mucho tiempo, el flúor casi no fué tenido en cuenta por los biólogos en sus consideraciones fisiológicas y médicas. Se sabía que era un constituyente normal en el organismo animal y así A. Gautier y Clausmann (1) indican que los tejidos más ricos en flúor son: el esmalte de los dientes, diáfisis de los huesos, epidermis, pelo, timo, testículo, sangre y cerebro, y los tejidos pobres en este elemento son: cartílago, músculo y tendón.

Se lo consideraba como indispensable para una buena estructura de los dientes, pero hoy se sabe perfectamente que es todo lo contrario.

Trabajos experimentales han demostrado que la ingestión del flúor retarda el crecimiento y puede provocar la esterilidad. En algunos casos puede llegar a ocasionar la caquexia y la muerte prematura.

Desde hace algunos años se sabe que el flúor cuando está presente en ciertas cantidades en las aguas de consumo provoca en los consumidores de las mismas, de corta edad, el veteado de los dientes originando la enfermedad conocida por "fluorosis dental".

Las primeras noticias que se tienen sobre el veteado de los dientes datan del año 1901; éstas fueron dadas por J. H. Tager del U.S. Public Health (2), quién observó los dientes de inmigrantes procedentes de Nápoles (Italia). En ese país, Italia, F. S. Mac Kay y C. V. Black (3) hicieron las primeras observaciones que fueron publicadas en 1916. Mac Kay fué el primero que observó la relación que existía entre el veteado de los dientes y la composición de las aguas. Pero fué H. V. Churchill quién posteriormente indicó que la presencia del flúor en el agua de bebida podría ser la causa de que el esmalte dentario se volviera opaco y adquiriese manchas de color marrón o en algunos casos amarillentas.

Quando la cantidad de flúor ingerida es muy alta, los dientes pueden presentar anomalías de forma, posición y tamaño.

Esta acción del flúor <sup>se produce</sup> indistintamente en individuos que pertenecen a diferentes razas sexo y color.

Respecto a los efectos tóxicos del flúor es necesario diferenciar la intoxicación aguda producida cuando se ingieren grandes cantidades de este elemento, bajo la forma de cualquiera de sus compuestos, de la acción lenta de las pequeñas dosis tomadas diariamente. Esta última que se produce al tomar aguas que contienen flúor, constituye un problema que no ha sido todavía resuelto totalmente.

La intensidad de la acción del flúor sobre el esmalte de los dientes es proporcional a su concentración en las aguas y se manifiesta en escala ascendente, por diversos fenómenos de intensidad creciente que se detallan más adelante.

La primera acción que ejerce el flúor en pequeñas dosis se hace sentir en los dientes alterando la composición y formación del esmalte dentario, lo que da lugar a la aparición de manchas blancas, si la concentración es de más o menos 2 mg/l, y amarillentas o negras, cuando el agua contiene más 3 mg/l. de flúor. Hay que hacer notar que esta acción del flúor se hace presente tan solo durante el período de la calcificación, es decir durante los primeros ocho años de edad.

En los dientes de leche esta alteración no aparece sino cuando se ingieren dosis muy elevadas de flúor. Las yemas dentarias se desarrollan durante la lactancia y en esta época el niño consume poca agua. Además durante el período de la gestación la placenta materna actúa como filtro, fijando el flúor, pero si la madre llega a ingerir grandes cantidades de flúor como ocurre en los casos de intoxicaciones industriales o profesionales, entonces pueden aparecer también aquellas lesiones características en los dientes de leche. Desde luego este flúor pasa a la leche materna, alimento del lactante.

Todos los compuestos de flúor son más o menos tóxicos, por

ro esta toxicidad está condicionada por la solubilidad del compuesto de que se trate; así el fluoruro de calcio es mucho menos tóxico que el fluoruro de sodio, según se desprende de los trabajos efectuados por Lamb, Philipps y otros (4).

En oposición a lo que se ha dicho respecto al pasaje del flúor a través de la placenta materna, Velú H. (5) coloca al flúor desde el punto de vista toxicológico, con el arsénico, plomo, fósforo, etc., es decir entre los elementos que pueden atravesarla.

Además se han descrito numerosos casos de intoxicaciones graves en el hombre y en los animales, debidas a la llamada "fluorosis accidental" que puede revestir distintas formas; así por ejemplo se ha dado el caso de intoxicaciones agudas del ganado alimentado con forrajes cultivados en terrenos abonados con fosfatos ricos en fluoruros y también se han registrado intoxicaciones en el hombre producidas por frutas, etc. tratadas con insecticidas preparados a base de compuestos de flúor.

En algunas industrias se han señalado fluorosis graves especialmente en aquellas cuyos obreros trabajan con oriolita, ( $F_3Al$ ,  $3 FNa$ ), mineral que se utiliza en la metalurgia del aluminio. Se han observado a veces alteraciones graves de los dientes de leche de los hijos de las obreras que trabajan en esa metalurgia.

Se debe mencionar también, aunque sea brevemente la fluorosis en los animales.

Fue H. Velú, autor ya mencionado, (5), quién señaló claramente la existencia de zonas llamadas "fosfatadas" en el norte de Africa, caracterizadas por una fluorosis crónica endémica no sólo entre los hombres sino también entre algunos animales mamíferos y que en Marruecos se llama "Darmous".

Los carneros presentan alteraciones dentarias características: son de tamaño chico y tienen un andar rígido, a veces suelen presentar fracturas de los huesos, espontáneas.

R.A. Trelles (2), ha tenido oportunidad de observar también

en nuestro país esos casos. Los burros de Chusbioba tenían los dientes vetados.

En los animales en estado salvaje llega a acortarse la duración de la vida por la acción del flúor, pues es bien sabido que el buen estado de los dientes es una condición esencial para la duración de aquélla.

Para juzgar la acción del flúor de las aguas, se ha recurrido a la observación de la dentadura de los niños. Se suele examinar unos 25 niños de 9 años de edad más o menos, que hayan hecho uso continuo del agua en cuestión desde su nacimiento, tanto en la bebida como en la cocción de los alimentos. Desde luego es conveniente examinar el mayor número posible de niños. Se considera que hay un índice "negativo de vetado", cuando menos del 10% de los niños examinados presentan sólo un vetado suave.

Las lesiones de vetado se han clasificado macroscópicamente en los siguientes tipos:

Normal.  
Duroso.  
Muy Suave.  
Moderado.  
Moderadamente Severo  
Severo.

Una vez efectuada la estadística de los niños examinados, se hace un índice de la región, clasificándola así:

Negativa.  
Sospechosa.  
Débil.  
Mediana.  
Algo Acentuada.  
Acentuada.  
Muy Acentuada.

En el Boletín de Obras Sanitarias de la Nación, correspondiente al mes de enero de 1938 figuran los tipos de comparación que el Dr. José María Barros, del servicio médico de esa Institución, utiliza en la observación de los niños.

La acción del flúor además del ataque a los dientes, puede traer también otra clase de trastornos, así H. Cristiani y Gautier

(6), dicen que el flúor tiende a acumularse en el tejido óseo, produciendo un estado semejante a la osteomalacia, y experiencias hechas en diversos animales comprobaron un aumento del flúor contenido en los huesos.

Se ha podido observar también en un caso estudiado por Di Cio, Quirno y Malenohini, una calcificación deficiente de los huesos, con rigidez en la columna vertebral (7).

Otro caso sumamente interesante es el estudiado por N. Capizzano, R. Paterson Toledo, F. Magy y J. Valotta (8) en la región sur de la provincia de Córdoba, en la que tuvieron ocasión de observar casos de osteopetrosis generalizada, provocada por una intoxicación aguda debida al flúor.

### Difusión del flúor.

La fluorosis dental afecta grandes zonas de Estados Unidos de Norteamérica, Inglaterra, España, Italia, China, Japón, México, Africa del Norte y la República Argentina.

Según los trabajos de Dean y Elvove(9), uno de los más completos realizados en los Estados Unidos, país donde hasta la fecha se ha estudiado mejor este problema, hay 351 regiones conocidas como endémicas, distribuidas en 26 Estados.

En 260 de estas regiones, el carácter endémico se ha establecido con toda seguridad. En el mapa indicando por (fig.n° 1) - se puede ver la distribución del flúor en los Estados Unidos de Norteamérica, según datos de los autores citados.

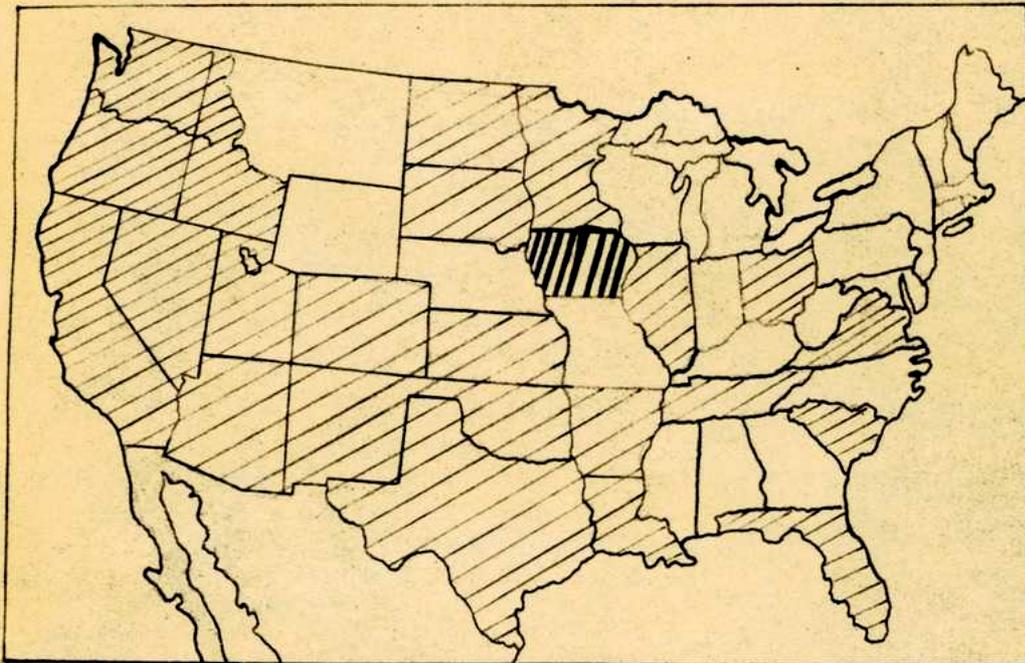
Como caso interesante se puede citar el de la zona oeste de Estados Unidos, cuyas aguas contienen hasta 16 mg/l de flúor.

Según P.Carles (11), en diversos estudios hechos en Europa, de 93 localidades que poseen aguas minerales, 88 de ellas contenían más de 1 mg/l de flúor.

No solamente las aguas terrestres contienen flúor, sino que según trabajos de Gautier y Clausmann(12), en determinaciones de flúor hechas en aguas de mar y también volcánicas, encontraron cantidades que oscilaban entre 0,15 y 6 mg/l.

En nuestro país, una buena parte de las aguas de consumo contienen flúor en cantidades variables, que para aquellas de consumo, sometidas al control directo de Obras Sanitarias de la Nación llegan, en algunos casos a contener hasta 3 mg/l. de flúor, habiéndose comprobado en distintas oportunidades, en aguas que surten a establecimientos de campo y en las de algunos pozos, un contenido de hasta 10 mg/l. de flúor.

Es probable que este contenido elevado de flúor en las aguas de bebida sea sobrepasado, en otras regiones, pero no se tienen datos al respecto debido a que Obras Sanitarias de la Nación -



EL RAYADO FINO  
SEÑALA LOS ESTADOS  
DONDE, POR LO  
MENOS EN UNA  
SECCION, SE  
OBSERVARON DIENTES  
VETERADOS;  
EL GRUESO, DONDE  
LAS AGUAS  
CONTIENEN FLUOR  
EN PROPORCIONES  
MUCHO MAYORES.

Fig. nº 1.

no tiene el control total de todas las aguas del país.

En el mapa indicado por (fig.nº2), sacado de un trabajo del Dr. Atilio A. Bado (13), pueden apreciarse cuales son las localidades fluoríferas de nuestro país, hasta ahora conocidas.

No parece existir ninguna relación entre la composición química de las aguas y su contenido en flúor; también se ha demostrado que el contenido en cloruros, por elevado que sea, no es tan poco un índice ni una presunción de que el agua sea rica en fluoruros (2).

A pesar de lo dicho anteriormente, P. Charles(11) afirma que las aguas alcalinas son las más ricas en flúor, mientras que aquellas con altos contenidos en sílice, tienen mucho menos.

M.O.P.  
OBRAS SANITARIAS DE LA NACION  
DEPARTAMENTO TECNICO CAP.FED.  
INSPECCION GENERAL DE  
LABORATORIOS



- REPUBLICA ARGENTINA -

DISTRIBUCIÓN DEL FLÚOR EN LAS AGUAS

REFERENCIAS

- + MENOS DE 1 mg/L
- ◐ DE 1 A 2 mg/L
- ◑ DE 2 A 5 mg/L
- MAS DE 5 mg/L

### Límites tolerados.

Resulta difícil establecer desde que concentración de flúor empiezan a aparecer los fenómenos de fluorosis dental. En efecto la acción del flúor no se produce siempre, para todos los individuos a partir de una concentración límite, debido a la influencia, entre otras cosas, de la susceptibilidad biológica de cada individuo.

Para fijar límites es necesario hacer observaciones sobre un número muy elevado de niños que consuman aguas con distintas concentraciones de fluor y establecer estadísticas. Los datos obtenidos permiten construir curvas de distribución, del tipo de las de Gauss y llegar a un valor límite medio, que es tanto más exacto, cuanto mayor es el número de individuos examinados. A medida que la concentración del flúor aumenta, crece la proporción de niños afectados y la intensidad del vetado.

Dean y Elvove (10), establecen como límite 1 mg/l. de flúor para que un agua pueda considerarse apta para el consumo.

Parks, Robinson y Law (14), indican también, 1 mg/l. de flúor.

Rider (15) dice, que aguas que contienen entre 0,9 y 1 mg/l. de flúor, producen ya, el vetado de los dientes, y, en el caso de niños muy sensibles, basta para producirlo, un contenido de 0,7 mg/l.

Scott, Rimberly y otros (24), indican que cuando las aguas contienen 1 mg/l. de fluor, producen el vetado de los dientes.

Smith y Foster (16), admiten que con 0,8 mg/l. de flúor ya se produce el vetado.

Dean H.E. (17) indica que cuando el agua contiene 1 mg/l. de fluor, produce un vetado muy débil en el 10% de las personas que utilizan esas aguas.

Como dato ilustrativo se da a continuación el resultado de una serie de casos estudiados por Dean y Elvove (9):

Ciudad y Estado	PUEBLO. COLORADO	JUNCTION CITY. KANS.	MULLINS S.C	EASTMOULTON. ILL.	WEBSTER CITY. IOWA	MOUNTMOUTH ILLIONS	GALESBURG ILLIONS	CLOVIS N.M.	COLORADO SPRING COL.	CLAINVIEW TEXAS	CONWAY S.C	AMARILLO TEXAS	LUBBOCK TEXAS	ANKEY IOWA
Medio del contenido en mg/l.	0,6	0,7	0,9	1,5	1,6	1,7	1,8	2,2	2,5	2,9	3,9	4,0	4,4	8,0
Número de niños examinados.	83	115	57	110	72	38	57	179	148	97	289	59	139	21
Porcentaje de afectados.	2,4	1,7	10,6	24,5	26,4	42,1	35,1	72,1	67,6	87,6	90,3	88,7	97,8	100

Se puede observar que el límite tolerable sería, según el cuadro anterior, de 0,9 mg/l., puesto que para esa cantidad de flúor contenido en el agua de consumo se tiene un 10% de personas atacadas, y según se ha visto anteriormente en ese caso se tendría justamente el límite del llamado "negativo del veteado".

En nuestro país, quien primero observó el veteado de los dientes y atribuyó a algunas aguas esa propiedad, fué el odontólogo Dr. S.W. Damon, citado por el Dr. Bado en su trabajo (13). Posteriormente R.A. Trelles, se ha dedicado al problema del flúor en las aguas, desde el punto de vista analítico y biológico. Este autor se ha ocupado de este asunto con toda detención y como resumen de su trabajo se puede decir lo siguiente:

Para nuestro país, y con aguas de mediana mineralización se <sup>ha</sup> observado lo que sigue:

- a) Con 0,6 mg/l. de flúor, no hay practicamente alteraciones del esmalte dentario.
- b) Con 1,2 mg/l. de flúor, se produce especialmente veteado blanco y menor proporción de veteado parde, pero en un grado que puede clasificarse en muchos como muy suave, suave y moderado.
- c) Con 2,4 mg/l. de fluor, se produce, en especial, también, ve

teado blanco y menor proporción de vetado pardo, pero en un grado que puede clasificarse en muchos casos como moderadamente severo y severo.

- d) En ningún caso se ha señalado para esas concentraciones de flúor, alteraciones en los dientes temporarios.

Todas estas conclusiones están de acuerdo con la práctica de Estados Unidos de Norteamérica, donde diversos autores, como ya se ha dicho, han dado cifras que se aproximan a 1 mg/l., como valor promedio, establecido por la estadística. (2) (18) (19) (20) (21) (22).

### ELIMINACION DEL FLUOR DE LAS AGUAS DE BEBIDA.

Como se acaba de ver, el flúor en las aguas destinadas a la bebida, ha creado un serio problema y la intensificación de los trabajos y ensayos tendientes a la eliminación de este elemento no civo constituye una necesidad pública.

Es indudable que el método más eficaz y radical sería el cambio de las fuentes de provisión de agua, pero en muchos casos (la mayoría), esto no es posible, sea porque en la región no se encuentran otras aguas, o bien porque el cambio de las fuentes actuales sería muy costoso.

Los métodos que se han sugerido para la corrección de las aguas fluoríferas persiguen la reducción del flúor hasta que queden en las aguas concentraciones de flúor inferiores al límite tóxico. Esa reducción se obtiene por eliminación parcial del flúor, por vía química o fisicoquímica.

Como el flúor es un elemento que forma pocas sustancias insolubles y éstas no se prestan, por su naturaleza, a las condiciones de un tratamiento de aguas, es difícil imaginar un procedimiento de corrección químico simple, tal como el del ablandamiento de las aguas duras. Por otra parte, este tipo de tratamiento, no puede ser eficaz cuando la sustancia a eliminar se encuentra en concentración tan pequeña como el flúor en las aguas, pues el producto de solubilidad de los compuestos debería ser muy <sup>pequeño</sup> grande, para que en solución tan diluída no quedara flúor.

Por este motivo es costumbre en esos casos, recurrir a métodos fisicoquímicos, tales como los de adsorción simple, o adsorción en el seno de precipitados o formación de complejos y adsorción conjunta. En muchos de los métodos propuestos resulta difícil explicar el mecanismo de la eliminación, que es la consecuencia de acciones químicas y físicas diversas, a veces poco conocidas.

### Reducción del flúor por medio del sulfato de aluminio.

Por vez primera, en 1934, O.S. Horuff (23) ensayó varios métodos para eliminar el flúor de las aguas de bebida. El uso del sulfato de aluminio en cantidad de 8 granos por galón (34 mg/l) agregado al agua eliminaba el flúor contenido en la misma, en el agua del hidróxido de aluminio formado.

Según las experiencias realizadas, con esa dosis de sulfato de aluminio, se obtenía un agua con una concentración de 1 mg/l. de flúor, si la concentración inicial era de 2 a 3 mg/l.

Scott (24), ensayó el método, pero no obtuvo los resultados indicados por Horuff.

O.A. Kempf, W.E. Calligan y Greenwood (25), han ensayado también este método y han encontrado que las aguas tratadas con sulfato de aluminio y cuyo contenido inicial de flúor era de 7 a 10 mg/l., después del tratamiento sólo tenían de 1,5 a 2 mg/l.

Posteriormente, V.P. Schvedova (31) encontró que el tratamiento de un agua por medio del sulfato de aluminio, con la consiguiente coagulación del hidróxido de aluminio, reducía el flúor presente en el agua entre un 14 y 45%.

Se puede deducir, que el uso del sulfato de aluminio no es satisfactorio para la eliminación del flúor de las aguas de consumo. Además, como por regla general, las aguas que contienen flúor, son subterráneas, vale decir, aguas prácticamente sin turbiedad, la precipitación del hidróxido de aluminio se hace con dificultad. El procedimiento no es muy económico, puesto que además del gasto del sulfato de aluminio necesario para provocar la coagulación es necesario agregar después una lechada de cal, para levantar el pH del agua tratada.

### Reducción del flúor por medio del aluminio en polvo.

S.P. Kramer(26), en 1934, hizo ensayos con un filtro de 15 cm. de capa filtrante, hecha con arena a la cual había agrega

do 2% de aluminio en polvo. Según el autor el ensayo fué bueno, pero no se tiene mayor información al respecto.

El método, como se comprende, sería sumamente caro y - por lo tanto impracticable.

#### Reducción del flúor por medio del carbón activo.

R. Mac Kee y W. Johnston (27), ensayaron diferentes clases de carbón activado para eliminar el flúor de las aguas de consumo. Con dosis de carbón de 0,08% y bajando el pH del agua a tratar a una cifra menor que 3, los autores indican que obtenían una eliminación del 99%, en aguas con un contenido inicial de flúor de 10 mg/l.

Este método tiene el grave inconveniente del pH sumamente bajo a que hay que llevar el agua a tratar.

#### Reducción del flúor por medio del hidróxido de magnesio.

Dean y Elvove (9) han estudiado el uso del óxido de magnesio. Experiencias hechas con un agua conteniendo 5 mg/l. de flúor y usando como material filtrante una capa de magnesita calcinada y finamente dividida reducía el flúor a 1 mg/l.

Indican los autores que con 1 libra (454 gr.) de material se pueden tratar 88 galones (334 l.) de agua con un contenido inicial de 5 mg/l. de flúor, reduciéndose éste a 1 mg/l., como máximo.

Scott, Rimberly y otros (24), usaron para sus ensayos de eliminación del flúor, las sales de magnesio, cuyo hidróxido precipitaban por el agregado de una lechada de cal; este hidróxido al precipitar provoca la eliminación del flúor de las aguas tratadas, probablemente por adsorción en el precipitado.

Los autores de este método, han deducido experimentalmente una ecuación para el cálculo de la cantidad de sales de magnesio que se debe agregar a un agua para tener una cantidad dada de flúor residual:

$$y = F - (0,07 F \sqrt{x}), \text{ en la que:}$$

y = Flúor residual (F)  
F = " inicial del agua a tratar (F)  
x = Magnesio separado por coagulación del hidróxido.

Este método tiene el inconveniente del agregado de las sales de magnesio, que son caras. Este método, fué ensayado para nuestras aguas, como se detallará en la parte experimental de este trabajo, encontrándose que la ecuación dada por los autores no se cumple. Por otra parte este hecho ya fué señalado por Fink y Lindsay (28).

Carleton S. Finkbeiner (30), estudió también la eliminación del flúor por medio del hidróxido de magnesio. A ese efecto un agua con un contenido inicial de 2,2 mg/l. de flúor, ésto se reducía a 1,2 mg/l., por el agregado de 13 granos (222 mg/l.) por galón de cal y 0,5 granos por galón (8,55 mg/l.) de sulfato de aluminio.

Este autor encontró que por medio de este tratamiento el magnesio primitivamente contenido en el agua era reducido al 50%.

#### Métodos varios para la reducción del flúor.

Boruff (23), ya citado anteriormente, ensayó para la eliminación del flúor, el aluminato de sodio, zeolitas, alúmina activa y bauxita natural y sales férricas. Estos ensayos, según el autor, no fueron satisfactorios.

#### Reducción del flúor por medio de fosfato de calcio.

Walter H. Mae Intire (33), tiene patentado un procedimiento, que consiste en el agregado de 30 a 40 mg/l de ácido fosfórico, por cada milígramo por litro de flúor, que contenga el agua a tratar, seguido del agregado de hidróxido de calcio, en cantidad tal, que todo el ácido fosfórico pase a fosfato tricálcico. La acción del fosfato tricálcico, que es insoluble, consiste probablemente en arrastrar el flúor, sea por adsorción o por formación de una combinación compleja, pero como el método ha sido patentado no se han podido conocer más detalles.

Howard Adler, George Klein y F.K. Lindsay (34), ensayaron

la filtración de un agua conteniendo flúor a través de una capa de fosfato tricálcico.

Los autores estudiaron los diversos detalles de la filtración como ser, tamaño del material filtrante, velocidad de filtración, etc. Indicaron además que el fosfato tricálcico agotado puede ser regenerado por un lavado con una solución de hidróxido de sodio al 1%, seguido de otro con ácido clorhídrico diluido. Indicaban también que la capacidad promedio del fosfato tricálcico, después de 10 ciclos de uso es de 1,8 g. de flúor eliminado por kilogramo de material.

Variaciones en el pH del agua a tratar, de 6,5 a 8,5, dicen no tener influencia en la eliminación del flúor.

Indican también los autores, que el mecanismo exacto de la reacción que se produce entre el fosfato tricálcico y el flúor no es conocido. Suponen que además de una adsorción se verifica la formación de un complejo (fluapatita).

Mac Intire W.H. y Hammond (35), ensayaron para la eliminación del flúor, la agitación de un agua conteniendo fosfato cálcico, en caliente y en frío, y también la filtración del agua a tratar por capas de arena y fosfato tricálcico granular. Estudiaron además la reacción del fosfato de calcio y el flúor, admitiendo los autores que la eliminación del flúor se debe a la formación de fluapatita a expensas del fluoruro de sodio, fosfato tricálcico y sulfato o carbonato de calcio que contienen las aguas:



Berhman y Gustafson H. (32), estudiaron la regeneración del fosfato tricálcico usado en la eliminación del flúor de las aguas de consumo, llegando a la conclusión de que el uso de una solución de hidróxido de sodio como regenerante, seguida de un lavado con ácido clorhídrico diluido, provocan una pérdida entre el 4 y 6% por ciclo. En lugar de usar el ácido clorhídrico, proponen el uso

del  $\text{CO}_2$ , para prolongar la duración del material filtrante.

Reducción del flúor por medio de la alúmina activada.

La alúmina activada es un óxido de aluminio, parcialmente hidratado, y que por acción de diversos agentes físicos o químicos, adquiere una reactividad tal, que lo hace sumamente apto para ser usado como material adsorbente o absorbente para diversas sustancias.

Generalmente, la activación se realiza por medio del calentamiento. Este calentamiento tiene la propiedad de modificar la estructura de la alúmina así tratada; así un calentamiento a temperaturas inferiores a  $950^\circ\text{C}$ , la transforman en la  $\gamma$  alúmina, y un calentamiento a  $1.200^\circ\text{C}$ , la transforman en la  $\alpha$  alúmina. Esta última se caracteriza por ser sumamente higroscópica, fácilmente soluble en los ácidos y por poseer un elevado grado de dispersión.

La temperatura óptima de activación para la adsorción de los vapores de diversas sustancias parece estar comprendida entre  $200^\circ$  y  $500^\circ\text{C}$ .

Sobre este asunto pueden verse los trabajos de Dover y Magden (36), Boswell M.C. y Milworth H.H. (37) y Munro y Johnson (38).

En cuanto a la dependencia que existe entre el poder de adsorción del hidróxido de aluminio y la constitución del mismo, se pueden ver los trabajos de P. Bary (39).

Conociendo las propiedades que la alúmina activada tiene como adsorbente, era lógico que se la ensayara para la eliminación del flúor de las aguas de consumo.

G.J.Fink y F.K.Lindsay (28), hicieron ensayos de eliminación del flúor de las aguas de consumo, por filtración del agua a través de una capa de alúmina activada. Los autores no dan detalles de la preparación de la alúmina activada, pues el procedimiento que usan para obtenerla está patentado.

Indican los autores que con 9,75 libras (4,42 kg.) de ma-

terial, se pueden tratar 250 galones (950 l.) de agua con un contenido inicial del flúor de 5 mg/l., conteniendo el agua después del tratamiento 1 mg/l. o menos.

La velocidad de filtración que usaban en sus experiencias era de 3 m/h. (velocidad de un filtro rápido). Como término medio indican los autores que con 1 kg. de alúmina puede eliminarse 0,80 g. de flúor.

Gladys H. Swope y Robert Hess (29), usaron en sus ensayos de eliminación de flúor, un producto denominado "Defluorite". Este producto está también patentado y es fabricado por la "Aluminum Union".

Como los anteriores, usan este material, en filtros por los que hacen pasar el agua a tratar. Con 10 libras (4,54 kg.) de este material, dicen los autores, se pueden tratar 180 galones --- (684 l.) de agua que contenga 5 mg/l. de flúor, de tal modo que el efluente contenga 1 mg/l., como máximo.

Con 1 kg. de "Defluorite", se pueden eliminar 0,70 g. de flúor.

Este método de la alúmina activada, parece ser uno de los mejores.

Todos estos trabajos, por los que se acaba de pasar revista, son extranjeros. En nuestro país, hasta la fecha, no se ha ensayado ningún método para tratar de eliminar el flúor de las aguas de consumo, a pesar de haber regiones, como ya se ha dicho, cuyas aguas contienen cantidades elevadas de ese elemento.

BAUXITA ACTIVADA - HIPOTESIS SOBRE EL MECANISMO DE LA ELIMINACION DEL FLOCH.

La bauxita es, como ya se sabe, un mineral de aluminio que suministra la casi totalidad de la materia prima para la fabricación del aluminio.

Está compuesta en su mayor parte por óxido de aluminio hidratado. Tanto la riqueza en óxido de aluminio, como la cantidad y calidad de las impurezas que acompañan a este mineral, es sumamente variable.

El uso de la bauxita activada como material adsorbente y absorbente, es conocido desde hace ya bastante tiempo y se la usa corrientemente para la refinación de petróleos y aceites minerales. La firma Burmah Oil Co., usa este material desde hace años, para la decoloración y desulfuración de sus aceites minerales.

Dunstan y otros (40), son quienes posiblemente han realizado el más cuidadoso trabajo sobre el empleo de la bauxita activada como depurador de aceites minerales.

Estos autores se fundan en algunos hechos experimentales conocidos, tales como la fijación de materias colorantes y azufre por la bauxita activada, para suponer que actúa como un adsorbente, del tipo del carbón activado.

En base a esa suposición trataron de comprobar si cumplía la ecuación de Freundlich:

$$y = kx^n$$

para lo cual realizaron experiencias con bauxita activada por el calor a temperaturas entre 400 y 600°C, agitando cantidades de aceite, con un tenor de materias colorantes y azufre conocido, con dicho material.

Si bien los resultados de esos autores, les permitieron construir isotermas de adsorción muy regulares, se ha de observar que interpretan en forma incorrecta el significado de la

concentración  $c$ , en la ecuación de Freundlich, pasa en lugar de tomar la concentración de equilibrio que es la que corresponde, toma la concentración inicial y adopta un coeficiente  $n=1$ , inexacto.

Los autores citados, han estudiado las temperaturas de activación más favorables y los diversos factores que podrían influir en la eficiencia del material.

La activación la realizaban por medio del calentamiento y medían la eficiencia de la bauxita así tratada con un aparato denominado "ergómetro", una especie de calorímetro, en el cual se determinaba el calor de adsorción que se producía al poner en contacto un aceite tipo con cierta cantidad de bauxita.

Este método de probar la eficiencia de una bauxita activada, fué además comparado con los resultados obtenidos prácticamente por filtración, encontrándose que entre los dos resultados había correspondencia.

Las temperaturas óptimas de activación de la bauxita para ser usada en la refinación de aceites resultaron comprendidas entre 400 y 500°C.

Se comprende que el método de medir la eficiencia de una bauxita activada, por medio del "ergómetro", no puede ser aplicado en el caso presente, pues el calor de hidratación de la bauxita activada impediría hacer toda medida de calor de adsorción.

Por otra parte, el calor de adsorción depende de muchos factores, difíciles de controlar; por ese motivo se abandona actualmente esa medición para fines prácticos.

Además del calor, se han empleado otros métodos de activación de la bauxita, pero estos métodos, en su mayor parte, están protegidos por patentes de invención.

Así Raymond C. Bunnar (41), de la General Chemical Co., activa la bauxita impregnándola con nitrato férrico y sometién-

dola después a un calentamiento.

La idea del uso de la bauxita activada por calentamiento, para ser usada como material filtrante para la eliminación del flúor de las aguas destinadas a la bebida, pertenece al Dr. Carlos E. Gietz, químico del Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación, quien probablemente es el iniciador de los trabajos de eliminación del flúor de las aguas de consumo en nuestro país.

La bauxita que se ha empleado en el presente trabajo proviene de Popos de Caldas (Brasil), y es el material que usa Obras Sanitarias de la Nación para la fabricación del coagulante empleado en la depuración del agua del Río de la Plata, para ser suministrada a la población de la Capital Federal.

La composición química de este mineral, según se desprende del trabajo de Souza Santos (42), es la siguiente:

Pérdida al rojo...%	31,40
Sílice....."	2,70
Oxido férrico....."	3,10
" titanio....."	0,92
" aluminio....."	61,80

Este autor, ha construido una curva de deshidratación de esa bauxita, que es la indicada en (fig n° 3). En el gráfico se observan también la curva de deshidratación de la bauxita proveniente de Baux, para hacer notar las diferencias entre ambas bauxitas.

Entre 220° y 250° C, la bauxita de Popos de Caldas pierde el 70% de su agua de combinación.

Como este material no difiere fundamentalmente del empleado por los autores, cuyos trabajos hemos señalado (Dustan y otros.), se trató en primer lugar de comprobar si en el caso del flúor se producía una adsorción verdadera, tal como lo admiten esos autores.

Las experiencias efectuadas, con el objeto de verificar si la bauxita cumple la ecuación de Freundlich, no permitieron deducir si se trata de un fenómeno verdadero de adsorción o de otro fenómeno más complejo.

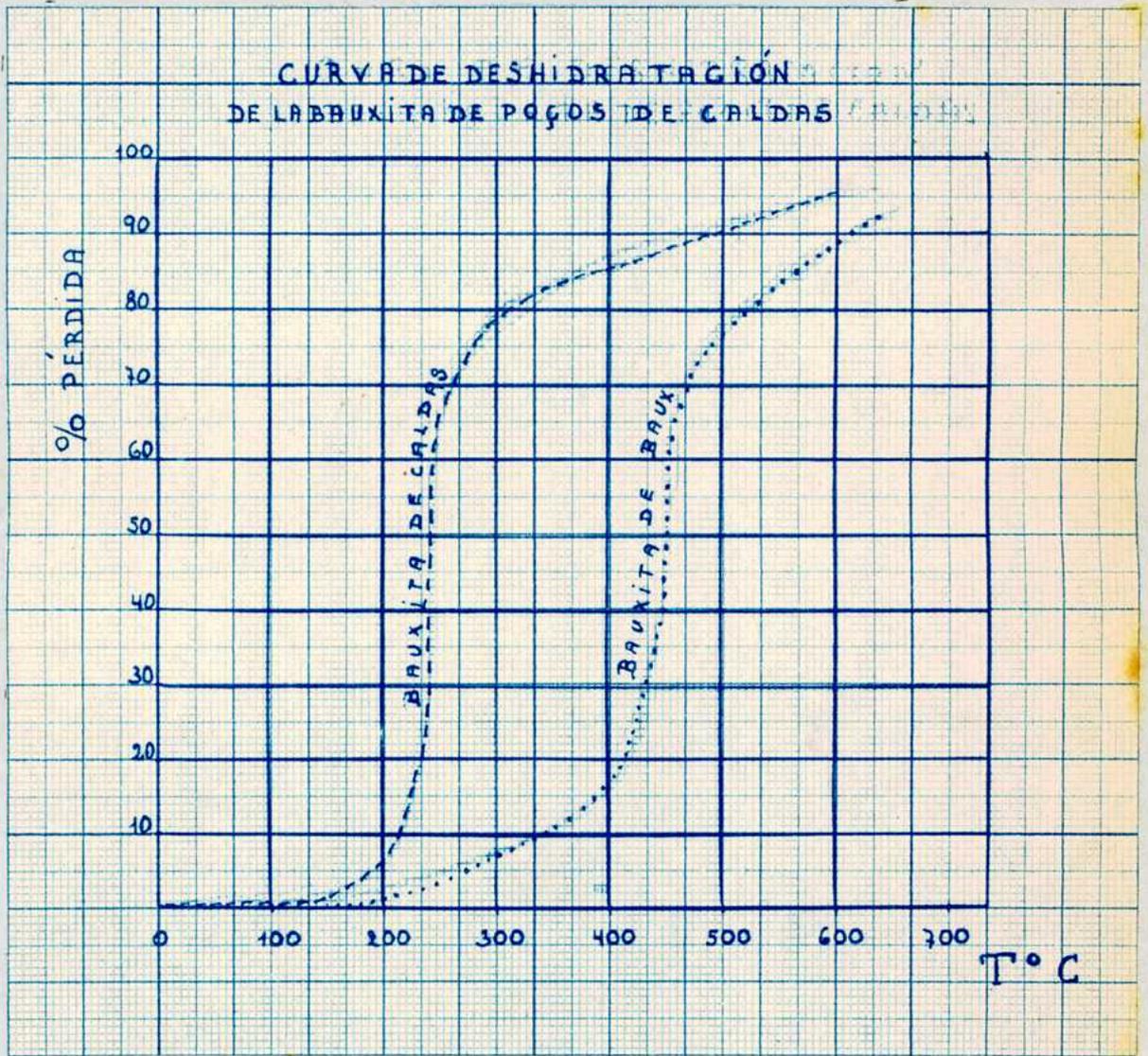


Fig. n. 3

PLAN DE LAS EXPERIENCIAS EFECTUADAS.

El plan que se ha seguido en este trabajo es el siguiente:

- a) - Preparación de bauxita activada a diferentes temperaturas.
- b) - Comparación de la eficiencia de la bauxita activada a distintas temperaturas, por medio de curvas de adsorción.

Ensayos de eliminación de flúor por filtración a través de la  
masa de bauxita.

- c) - Comparación de la eficiencia relativa de la bauxita activada a diferentes temperaturas. (Determinación de la temperatura óptima de activación).
- d) - Influencia del tamaño de los granos de la bauxita.
- e) - Influencia de la velocidad de filtración.
- f) - Influencia del pH del agua a tratar.
- g) - Conservación de la actividad de la bauxita.
- h) - Curvas de agotamiento de un filtro.
- i) - Regeneración de la bauxita usada en la eliminación del flúor.

Apéndices.

- j) - Ensayo de algunos otros métodos de eliminación del flúor.

PARTE EXPERIMENTAL.

A) - Activación de la bauxita. (Equipo Experimental.

1° - Horno de mufla.

La activación de la bauxita natural se ha hecho por medio de la deshidratación a diversas temperaturas. A ese efecto se ensayó el calentamiento en horno de mufla eléctrico y a gas, y en un horno eléctrico circular munido de resistencia de carbón.

Con estos métodos se tropesó con el inconveniente del calentamiento no uniforme que impedía la obtención de un producto homogéneo, puesto que había dificultades para una mezcla conveniente del material durante la deshidratación, hecho que según Dustan (40) influye en la eficiencia del material activado.

Hubo necesidad de idear un horno rotatorio con un dispositivo que eliminara el inconveniente antes citado.

2° - Horno rotatorio.

Después de varias tentativas y modificaciones, el tipo de horno construido es el que ilustra el esquema adjunto (fig.n°4).

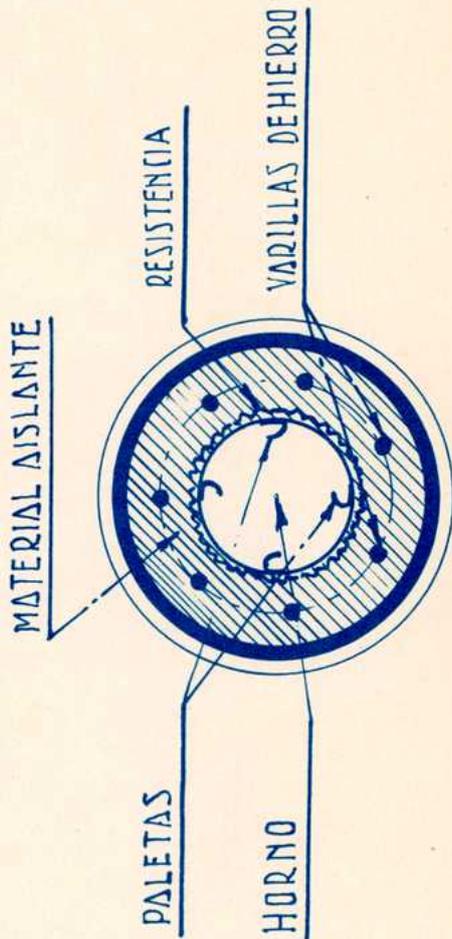
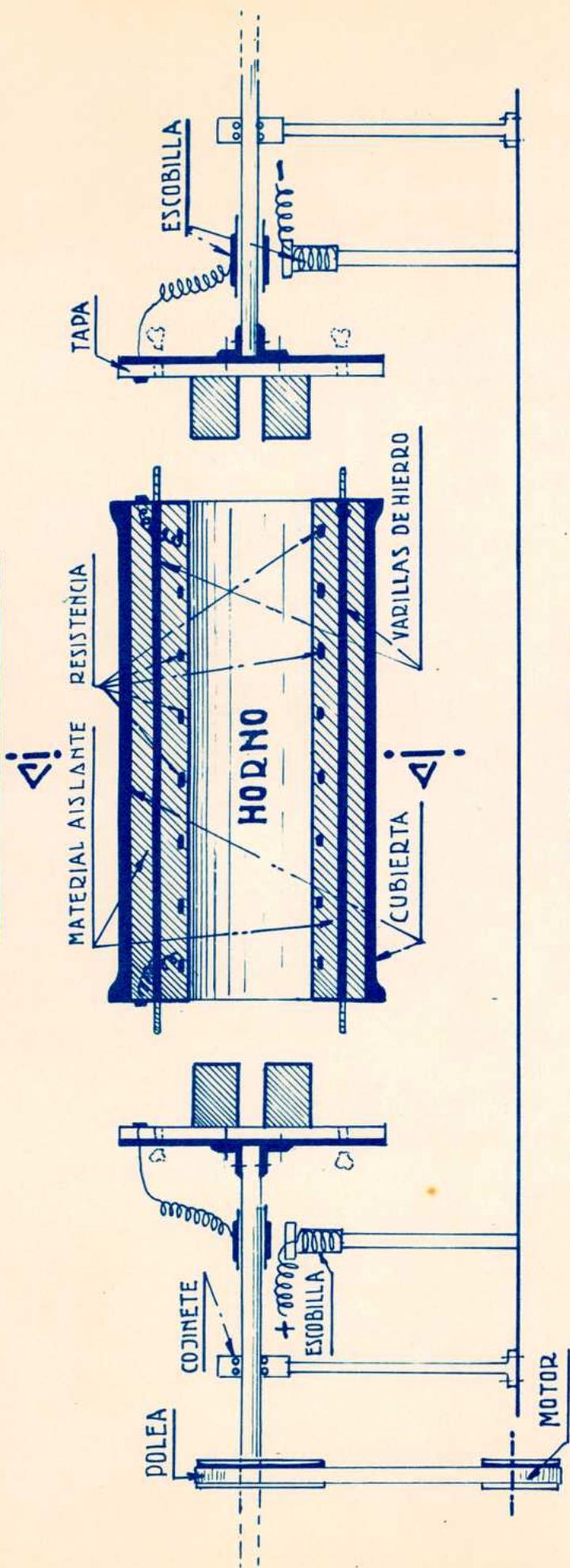
El horno propiamente dicho, es un trozo de tubo Harnemann, sin costura, de 40 cm. de largo y 13 cm. de diámetro interior; el diámetro exterior es de 14 cm. La parte útil del horno es de 27 cm. ( ver esquema).

La resistencia está constituida por una cinta nichrome de 0,20 x 1,50 mm. y de una longitud total de 7 m., arrollada uniformemente sobre la parte útil del horno. Esta cinta está aislada del tubo de acero que constituye el horno por una capa de mica de 2,5 mm. de espesor y cubierta por una lámina de amianto de 3 mm. de espesor.

La cinta nichrome tiene una resistencia de 3,33 Ohms por metro y admite una carga de 5,90 amperes a 600°C.

Alrededor de este conjunto va colocada una capa de amianto en polvo, apisonado, de 9 cm. de espesor, cubriendo 6 varillas

HORNO ROTATORIO



CORTE POR-A.A.

Fig. N° 4

de hierro de 55 cm. de largo y 5 mm. de diámetro, que sirven de esqueleto y sostén de las tapas del horno.

Todo este conjunto va colocado dentro de un cilindro - construido con una lámina de amianto de 1 cm. de espesor, previamente empapado con una solución de silicato de sodio de 20° Bé y secado hasta consistencia pétrea. El diámetro de este cilindro es de 31 cm.

Las tapas del horno están formadas por dos círculos de amianto de 1 cm. de espesor, también tratado con solución de silicato de sodio; sobre estos círculos se han construido dos tapones - de 6,5 cm. de alto y 13 cm. de diámetro con chapa de amianto y rellenos con amianto en polvo.

Sobre estas tapas van colocadas otras de acero de 3 mm. de espesor y de un diámetro de 31 cm. Estas tapas mantienen su rigidez por medio de las seis varillas de hierro de que se habló - anteriormente.

Las tapas del horno están atravesadas por dos ejes - constituidos por tubos Mannesmann, sin costura, de un diámetro exterior de 2,5 cm.

Estos ejes van roscados sobre bridas remachadas a las tapas del horno.

Para remover el material dentro del horno, éste lleva en su interior cuatro aletas formadas por 4 hierros ángulo de 27 - cm. de longitud y remachados al tubo que constituye el horno.

Todo este conjunto está colocado sobre una base metálica y para facilitar el giro, los ejes están provistos de cojinetes a maniciones.

El movimiento rotatorio es originado por un motor de 1/4 HP, provisto de sus correspondientes reducciones, de modo de obtener 6 vueltas por minuto.

Los contactos se hacen por medio de dos abrazaderas - de cobre arrolladas sobre los ejes de rotación del horno y aisladas

dos de ellos por una capa de mica.

Estas abrazaderas establecen el contacto por medio de dos semiaros fijos al soporte metálico del horno, pero provistos de dos resortes para mantener un contacto continuo durante el giro.

En el circuito de calentamiento se ha intercalado un amperímetro y un fusible para control del funcionamiento del horno.

Además se ha colocado una resistencia eléctrica móvil de 6 amperes y 50 Ohms con el objeto de regular y mantener las temperaturas durante el tiempo que se requiera.

Las temperaturas hasta 500°C se miden con un termómetro de mercurio y las superiores a 500°C se miden por medio de una termocupla de Pt/PtRh, calibrada con una termocupla patrón de los FF. CC. del Estado.

Ambos instrumentos de medición se introducen por uno de los ejes y están protegidos por una camisa de acero con el objeto de evitar su deterioro al ser removido el material durante la agitación mecánica.

La carga y descarga del horno se efectúa por una de las tapas, que va provista al efecto de seis llaves mariposa.

La proyección del horno fue hecha con la ayuda de los Drs. Recoder y Glets y la construcción del mismo se llevó a cabo en el taller mecánico y eléctrico del Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación a cuyo personal me es grato expresar aquí mi agradecimiento.

#### B) - Método de eliminación del flúor. Equipo Experimental.

##### 1° - Ensayos de adsorción por agitación.

Para estudiar las propiedades adsorbentes de la bauxita activada, se procedió a agitar una cantidad dada del material activo con una solución de flúor de una concentración determinada, hasta llegar al equilibrio. Esta agitación se efectuó en frascos de vidrio con tapa esmerilada, de unos 250 ml. de capacidad, que se colocaban

en un aparato de agitación automática, provisto de reloj, para que la agitación se efectuara en un tiempo previamente establecido.

Se empleó para ésto, con resultado satisfactorio, el dispositivo Ro-tap, utilizado para el tamizado standard de materiales en polvo.

La agitación se realizó a una temperatura practicamente constante, con variaciones no mayores de 1°C.

## 2° - Filtros.

Para comparar la eficiencia de la bauxita activada a distintas temperaturas, se la utilizó para preparar filtros a través de los cuales se filtró agua conteniendo flúor en concentraciones determinadas.

El tipo de filtro usado para estas experiencias, es el que ilustra el esquema que se acompaña (fig n° 5). Los filtros fueron construídos con tubos de vidrio de 1,9 cm. de diámetro y una longitud aproximada de 2 m. En la parte inferior de los filtros se colocó un tapón de corcho atravesado por un tubo de vidrio que permitía el paso del efluente. Sobre este tapón se colocó una capa de grava y arena de unos 8 cm. de longitud, sobre la que se colocó la capa de bauxita activada, cuya eficiencia se quería determinar. El filtro estaba munido de un flotador a la salida, con el objeto de tener una velocidad de filtración constante.

Al principio la regulación de la velocidad se hizo por medio de llaves, pero como se observara que la velocidad de salida del líquido filtrado fluctuaba, se suprimieron las llaves, regulándose entonces la velocidad, variando el nivel del líquido.

Se hace notar que el flotador colocado de la manera que ilustra la figura, es algo difícil para graduar, pero es necesario su empleo cuando se produzcan o puedan producirse variaciones en la resistencia (pérdida de carga) del material filtrante durante el funcionamiento del filtro.

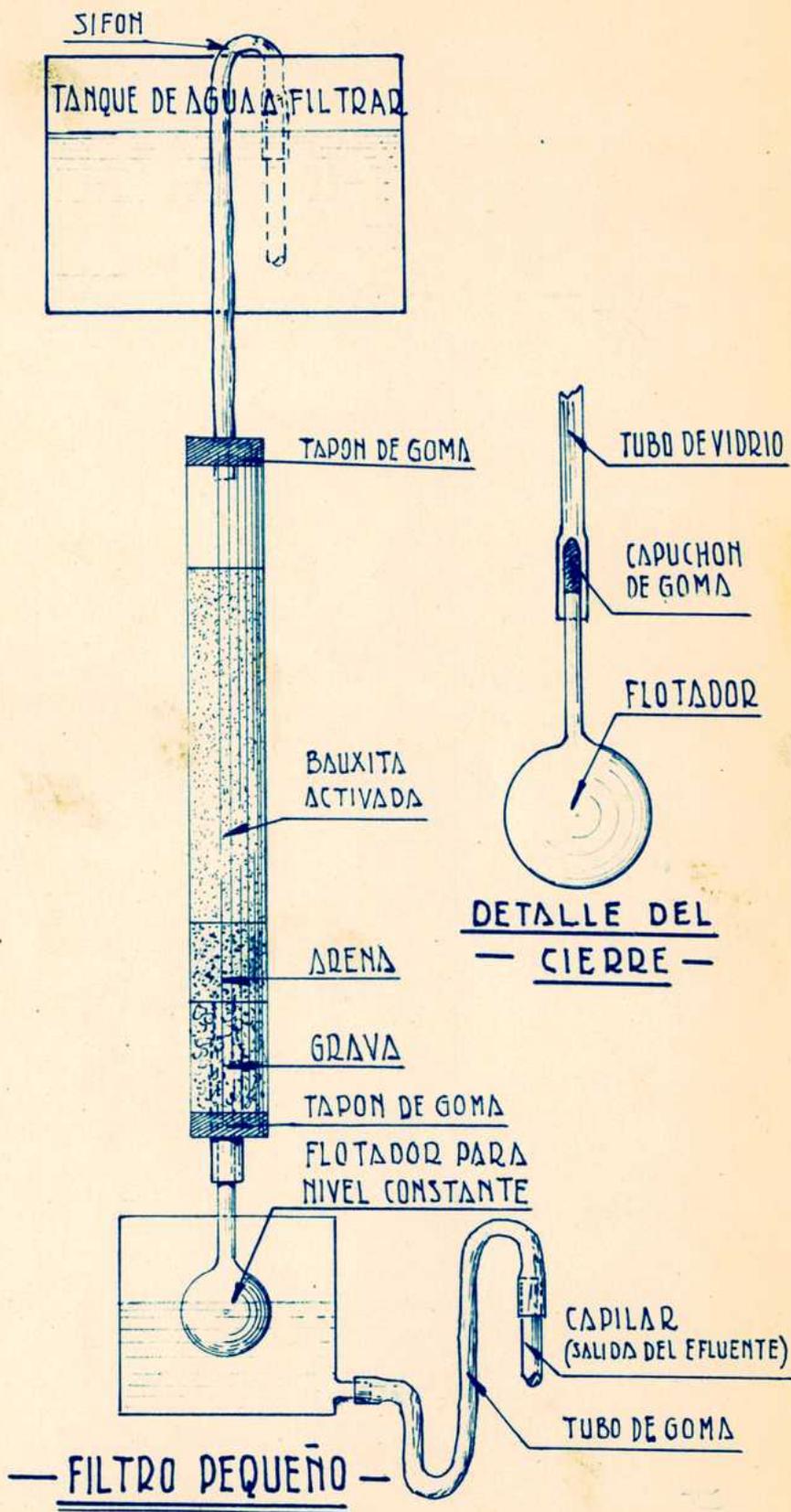


Fig. n. 5

Cuando se construyeron las curvas de agotamiento de un filtro, se usó otro tipo de filtro, por haberse comprobado que con aguas límpidas, no hay variación en la pérdida de carga. Este tipo de filtro está ilustrado por el esquema que se acompaña (fig.n° 6).

El filtro está formado por un tubo de vidrio de 3,4 cm. de diámetro y de una altura aproximada de 1,50 m. En la parte inferior del filtro va colocado un tapón perforado, por el que pasa el tubo de descarga. Dentro del filtro, se colocó una capa de grava y arena de unos 10 cm. de alto; sobre esta capa se colocó el material filtrante, es decir la bauxita activada. En la parte superior del filtro y dentro de él, se colocó un flotador con un cierre similar al del filtro anteriormente descrito (ver figura). El objeto del flotador es mantener un nivel constante que permita regular la velocidad de filtración a voluntad; esta regulación se hacía por medio de cambios de nivel del líquido.

Cabe agregar, que este tipo de filtro es muy eficaz, obteniéndose una regulación de la velocidad de salida del efluente muy buena.

### 3° - Métodos de determinación del flúor en aguas.

Para el caso del dosaje del flúor en aguas y muy especialmente en el caso presente, en que se necesitaba hacer un gran número de dosajes, y teniendo en cuenta que las cantidades de flúor a dosar, eran muy pequeñas (menores de 5 mg/l. de flúor), los métodos más indicados eran los colorimétricos.

De éstos, los más difundidos son los de Sanchis (43) y el de Willard y Winter (44).

El método de Sanchis ha sido comprobado cuidadosamente en el extranjero (Thompson (45), Elvone (46), Casares (47)) y en nuestro país (Trelles (48), Muñoz (49)), llegándose a la conclusión de que es un procedimiento bastante exacto, cuando se adoptan precauciones especiales.

En esencia, el método, que es una modificación del pro-

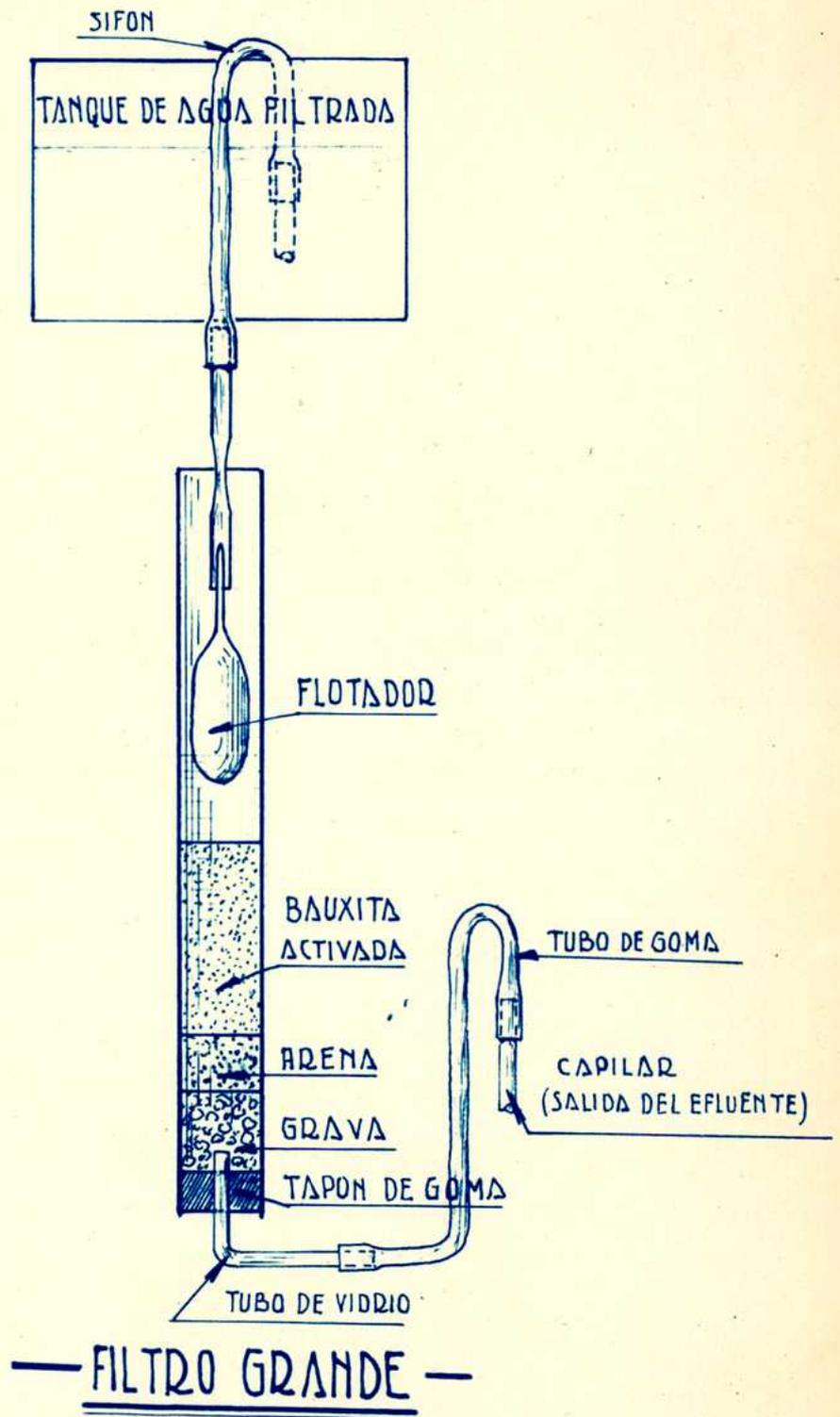


Fig. nº 6

puesto por de Boer (50), se basa en lo siguiente: en medio ácido el flúor presente en el agua decolora una solución de alizarín sulfonato sódico y nitrato de zirconio, pasando la coloración violeta inicial al amarillo. La cantidad de flúor presente, es proporcional a la decoloración producida.

Varias sustancias interfieren en la reacción en forma mas o menos pronunciada. El aluminio, hierro, sulfatos, arsenitos, fosfatos, boratos, silicatos, oxalatos, decoloran en solución alcalina la laca; en solución ácida la acción de esas sustancias disminuye notablemente, excepto la de los sulfatos, que aún en esas condiciones no pueden evitarse.

Sobre los distintos métodos de determinación colorimétrica del flúor, pueden verse las siguientes obras: Snell - Colorimetric Methods of Analysis, 1° (1936). Yoe - Photometric Chemical Analysis 1°, (1928).

A fines del año 1936, J.M. Sanchez introdujo algunas modificaciones a este procedimiento, mejorando de este modo la especificidad de la reacción. Refiriéndose al alcance del método, el autor señala que ha sido utilizado en los Laboratorios de Ingeniería Sanitaria del "Los Angeles Bureau of Water Works and Supply", desde junio de 1933 y también por otros investigadores que han encontrado que es conveniente y da resultados concordantes, siendo especialmente adaptable a las determinaciones de rutina, cuando deban analizarse un gran número de muestras a la vez (51).

Cabe hacer notar que es el método que usan Obras Sanitarias de la Nación para las determinaciones del flúor en aguas.

En resumen, la técnica usada es la siguiente:

Reactivos:

Solución tipo de fluoruro de sodio.

Se prepara una solución madre de fluoruro de sodio, pesando 2,21 g. de esa sustancia (p.A.) y diluyendo con agua destilada -

hasta 1 l. 10 ml. de esta solución se diluyen luego a 1 l. con agua destilada, obteniéndose una solución en la cual: 1 ml. corresponde a 0,01 mg/. de flúor.

Indicador. Se prepara la solución madre en la siguiente forma: a) Disolver 0,17 g. de alizarín sulfonato de sodio en 100 ml. de agua destilada. b) Disolver 0,87 g. de nitrato de zirconio en 100 ml. de agua destilada. Verter a) sobre b), agitando continuamente y dejar reposar hasta el otro día.

Diluir 20 ml. de la solución madre así preparada a 100 ml. con agua destilada. Mientras no se usen estas soluciones deben mantenerse en la oscuridad.

Acido clorhídrico 3 N.

Acido sulfúrico 3 N.

Tipos: A una serie de 16 frascos Erlenmeyer de 250 ml. de capacidad agregar 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0, etc. ml. de la solución diluída de fluoruro de sodio ( 1 ml. = 0,01 mg. de flúor) y llevar a 100 ml. con agua destilada. Proceder a continuación como si se tratase de la muestra de agua en examen.

Técnica.

100 ml. de agua ( o una porción alícuota si el contenido de flúor en el agua fuese muy elevado), se colocan en un frasco Erlenmeyer de 250 ml. de capacidad y se agregan 2 ml. de ácido clorhídrico 3N, 2 ml. de ácido sulfúrico 3 N y 2 ml. de la solución diluída del indicador. Simultáneamente se hace lo mismo con la serie de tipos antes mencionada.

Se colocan los recipientes sobre una plancha caliente y se retiran cuando el líquido comienza a entrar en ebullición.

4 horas después de enfriados o al otro día, se pasan a tubos de Nealér de 100 ml. de capacidad y se compara el color obtenido en las muestras de agua, con el de las soluciones tipos.

Como los resultados son afectados, especialmente por los -

sulfatos presentes en el agua, es conveniente conocer previamente la cantidad de sulfatos que contiene el agua a analizar y ponerse en las mismas condiciones de concentración de sulfatos con una solución de sulfato de sodio. Según Scott (24), concentraciones de hasta 250 mg/l. de anión sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) no influyen en la determinación del flúor.

9) - Experiencias sistemáticas.

a) - Preparación de la bauxita activada a diferentes temperaturas.

Experiencia n° 1.-Deshidratación de la bauxita (activación).

Antes de proceder a la activación de la bauxita se realizó su análisis químico, con el objeto de conocer su composición los datos son el término medio de varios análisis.

Humedad. . . . .	gr. %	0,66
Insoluble en $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	" "	4,10
Oxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). . . . .	" "	63,00
" ferrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). . . . .	" "	4,68
" manganeso ( $\text{MnO}$ ). . . . .	" "	0,05
" titanio ( $\text{Ti O}_2$ ). . . . .	" "	0,82
Pérdida al rojo. . . . .	" "	26,69
Arsénico (As). . . . .	" "	0,00
Densidad real. . . . .		2,3

Como la bauxita a usar en los ensayos, venía en trozos bastante grandes, se la pulverizó y tamizó con el objeto de tener varias porciones de material de un tamaño de grano perfectamente definido.

Las temperaturas de activación elegidas fueron: 300° 400°, 500° y 600° C. Se comenzó con la temperatura de 300°C, debido a que la bauxita empleada, entre 250° y 300° C, pierde casi toda su agua de hidratación (42). Estos intervalos en las temperaturas de activación podrían reducirse si los ensayos así lo indicasen.

Experiencia n° 2 - Tiempo de activación.

Con el objeto de conocer el tiempo que duraría la activación, se hizo la experiencia siguiente:

Una regular cantidad de bauxita pulverizada a un tamaño de 2500/4900 mallas por  $\text{cm}^2$ , fué sometida a la activación a 270°C, durante 1 y 2 horas, retirándose al cabo de ese tiempo muestras cuyas pérdidas al rojo fueron:

	<u>Activación 1 hora</u>	<u>Activación 2 horas</u>
Pérdida al rojo %	5,1	5,1

Esto indicaba que era suficiente una activación de 1 hora, puesto que no hubo variación entre 1 hora y 2 horas de activación.



- b) - Comparación de la eficiencia de la bauxita activada a distintas temperaturas, por medio de curvas de adsorción.

Experiencias nos. 5 al 39.

Con el objeto de verificar si la bauxita empleada, es un adsorbente que cumple la ecuación de Freundlich, se hicieron las siguientes experiencias:

Se utilizaron muestras de bauxita activada a 300°, 400°, 500° y 600° C y también bauxita natural sin activar.

Se trató de conseguir, condiciones experimentales, en lo que respecta a la concentración de flúor, aproximadamente iguales a las de las aguas naturales; por esta razón la concentración de flúor se fijó en 5 mg/l.

Se pulverizó una cantidad de bauxita y se procedió a su análisis granulométrico, utilizando en los ensayos, las fracciones comprendidas entre 2500/4900 mallas/cm<sup>2</sup>.

Como en la ecuación de Freundlich:  $x = k c_0^n$ , se puede fijar: ya sea (a) o la concentración inicial, para poder así calcular los distintos valores de las variables, se procedió a fijar la concentración inicial y variar (a)

(Nota: como es sabido en la ecuación de Freundlich:  
 $x^2$  sustancia adsorbida mg/l.  
 $m^2$  adsorbente gr/l.  
 $c^2$  sustancia no adsorbida mg/l.  
 $k$  constante  
 $n$  constante: menor que 1 y mayor que 0. )

La agitación de la bauxita con el agua conteniendo la concentración de flúor indicada, se hizo mecánicamente, como ya se indicó en el lugar correspondiente, y manteniendo la temperatura constante en más o menos 1°C.

En ensayos previos se había comprobado cual era el tiempo necesario para llegar al equilibrio.

Los resultados obtenidos siguiendo esta técnica, no permiten establecer si la bauxita cumple la isotermia de Freundlich.

Se procedió luego a la inversa, es decir, se fijó  $n$  y se varió la concentración inicial.

Los datos que se obtuvieron tampoco permiten verificar dicha ecuación.

Estos ensayos se volvieron a repetir, tratando de que el agua destilada usada en los ensayos fuera la misma, es decir que tuviera el mismo pH. Esto se hizo dado que se observó que el pH después de la agitación con bauxita, aumentaba y que este factor pudiese haber influido en la comparabilidad de los ensayos. Un poco en este caso los valores obtenidos fueron satisfactorios.

Como se habían observado variaciones en el pH del líquido, después de haberse alcanzado el equilibrio, se trató de corregir estas variaciones.

Para esto se preparó un buffer de ácido acético y acetato de sodio de pH 4,30, que se usó como líquido en los ensayos.

No hubo en este caso variaciones en el pH, pero los resultados obtenidos no pudieron ser utilizados.

Hay que hacer notar que en todas estas experiencias las determinaciones de flúor residual se hicieron en el líquido procedente de su tratamiento con la bauxita activada previas filtraciones, habiéndose comprobado con anterioridad que el material filtrante (papel, algodón y bayetas) no adsorbía flúor.

De esta serie de experiencias no puede deducirse que la bauxita empleada cumple o no la ecuación de Freundlich, pues los ensayos no se han efectuado en condiciones inobjetables. En efecto: como lo hace notar Krozil (59), es necesario que haya por lo menos variaciones de un 30 a un 60% en la materia adsorbida entre uno y otro ensayo, para que los resultados sean fidedignos. Estas condiciones no pudieron cumplirse en el caso presente, debido al estrecho campo abarcado entre las concentraciones de flúor, impuesto por razones de orden analítico, ya que el método de Sanohia

( 3 ), sólo principio de un límite extremo de concentración.

En otros ejemplos se adquirirá estas experiencias, con la condición más precisa.

Ensayos de eliminación de flúor por filtración a través de lechos de bauxita activada.

c) - Comparación de la eficiencia relativa de la bauxita activada a diferentes temperaturas. (Determinación de la temperatura óptima de activación).

Experiencia n° 40.

Para comparar la bauxita activada a distintas temperaturas en condiciones iguales, se activaron las fracciones tamizadas entre los tamices de 0,8/1,0 mm. con las cuales se cargaron diferentes filtros, cuyo esquema es el de (fig. n° 5). Se filtró un número dado de litros, recogiéndose el efluente de cada filtro en recipiente aparte, determinándose después el flúor residual de cada muestra. En estos ensayos se comparó <sup>también</sup> la bauxita natural, es decir, sin activar.

Agua utilizada: Consumo Capital Federal.

pH: 7,0

Tamaño de grano: 0,8/1,0 mm.

Concentración en flúor: 5 mg/l. (fluoruro de sodio)

Diámetro de los filtros: 1,9 cm. (interno)

Gramos bauxita por filtro: 50

Temperatura del agua: 11,5 °C.

	Bauxita Natural	300°C	400°C	500°C	600°C
Temperaturas de activac.					
Altura de la capa: cm	19,0	24,5	24,5	26,0	25,0
Gramos bauxita al rojo	36,50	47,90	48,71	49,50	46,73
Velocidad lineal m/hora	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1
Litros filtrados	21,50	21,40	21,25	21,40	21,50
Horas duración filtrac.	18h30m	18h30m	18h30m	18h30m	18h30m
Flúor residual mg/l.	4,40	3,00	2,40	3,00	2,90
Total flúor eliminado mg.	12,85	42,82	55,67	42,82	44,96
mg. flúor eliminado por gr. bauxita al rojo.	0,35	0,90	1,14	0,87	0,90
% de eficiencia.	30,7	78,9	100,0	76,3	78,9

Como puede observarse en este primer ensayo la temperatura óptima de activación es la de 400°C.

Con el objeto de verificar este ensayo se repitió parcialmente la experiencia, con bauxita activada a 400°, 500° y 600° C, utilizando la misma agua del ensayo anterior y filtros del mismo diámetro y la misma cantidad de bauxita por filtro.

Experiencia n° 41.

Agua utilizada: Consumo Capital Federal.  
 pH: 7,0  
 Tamaño del grano: 0,8/1,0 mm.  
 Concentración en flúor: 5mg/l. (fluoruro de sodio).  
 Diámetro del filtro: 1,9 cm.  
 Gramos de bauxita por filtro: 50.  
 Temperatura del agua: 11,5 °C.

Temperatura de activación.	400°0	500°0	600°0
Altura de la capa: cm	26,0	26,0	25,0
Gramos bauxita al rojo	48,71	49,50	49,73
Velocidad lineal m/hora	4,1	4,1	4,1
Litros filtrados	21,20	21,10	21,65
Horas duración filtración	18h30m	18h30m	18h30m
Flúor residual mg/l.	2,40	3,00	3,00
Total flúor eliminado mg.	55,42	42,63	42,63
mg. flúor eliminado por gramo } bauxita al rojo	1,13	0,86	0,85
% de eficiencia.	100,0	76,1	75,2

Como se observa los datos se confirman y de acuerdo a los ensayos, se toma como temperatura óptima de activación la de -- 400°0.

d) - Influencia del tamaño de los granos de la bauxita.

En este ensayo, como en los anteriores se ha trabajado con el mismo tipo de filtro (fig.n°5).

Experiencia n° 42.

Agua utilizada: Consumo Capital Federal.  
 pH: 7,5  
 Concentración en flúor: mg/l. 5. (fluoruro de sodio).  
 Diámetro de los filtros: 1,9 cm (interior)  
 Gramos de bauxita por filtro: 50.  
 Velocidad de filtración: 2 m/hora.  
 Temperatura del agua: 13,50  
 " activación de bauxita 400°0

Tamaño grano mm.	0.5/1.0	1.0/1.5	1.5/2.0	2.0/2.5	2.5/3.0
Altura capa cm.	25,0	25,5	26,0	25,0	27,0
Litros filtrados	13,30	13,40	13,60	13,50	13,10
Flúor residual mg/l	0,85	1,80	1,90	2,20	2,45
Total flúor eliminado mg.	55,5	42,8	41,4	37,4	34,1
mg. de flúor eliminado por gramo bauxit.	1,10	0,90	0,80	0,76	0,70
% eficiencia.	100,0	81,8	72,7	69,0	63,6

En este ensayo se observa que el tamaño de grano tiene una influencia bastante marcada en la eliminación del flúor, resultado lógico, puesto que al disminuir el tamaño de grano aumenta progresivamente la superficie del material filtrante.

e) - Influencia de la velocidad de filtración.

Experiencia n° 43.

Agua utilizada: Consumo Capital Federal.

pH: 7,4

Tamaño de grano 0,8/2,0 mm.

Concentración en flúor: 5 mg/l. (fluoruro sódico)

Diámetro de los filtros: 1,9 cm.

Gramos bauxita por filtro: 50

Temperatura activación bauxita: 400°C

Temperatura del agua: 12°C

	0,40	1,04	2,00	6,20
Velocidad lineal m/hora				
Litros filtrados	19,30	19,10	19,40	19,20
Horas duración filtración	16h35m	6h30m	3h20m	1h7m
Flúor residual mg/l.	1,50	2,10	2,40	2,70
Total flúor eliminado mg.	67,40	55,80	50,00	44,30
mg. flúor eliminado por } grano de bauxita	1,34	1,11	1,00	0,90
% de eficiencia	140,0	110,0	100,0	90,0

De este ensayo se deduce que la velocidad de filtración es un factor que influye en la eliminación del flúor, cuando se filtra un agua a través de la bauxita activada; esto hecho es lógico, puesto que al disminuir la velocidad de filtración, el tiempo de contacto es mayor. Este resultado está en contradicción con lo señalado por Scope y Ross ( 29) que encuentran, operando a dos velocidades de filtración distintas, que la eliminación es mayor a mayor velocidad.

Es hacer notar que, tomando como ejemplo las velocidades 1,04 y 2,0 m/hora, en que las diferencias son del orden del 100 %, difieren en la eficiencia, en lo que respecta a la eliminación del flúor en un 10% y que para variaciones en la velocidad de 0,40 a 6,20 m/hora, la eliminación del flúor baja del 140 a 90.

f) - Influencia del pH del agua a tratar.

Experiencia n° 44.

Agua utilizada: Consumo Capital Federal.  
 Tamaño de grano: 0,8/2,0 mm.  
 Concentración de flúor: 5 mg/l (fluoruro de sodio)  
 Diámetro interior de los filtros: 1,9 cm.  
 Gramos de bauxita por filtro: 50  
 Temperatura activación bauxita: 400°C  
 Velocidad lineal m/hora 3,9  
 Temperatura del agua: 14°C  
 (Las variaciones de pH se obtuvieron por el agregado de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio).

	3.9	4.6	4.9	5.5	6.0	7.0	8.9
pH inicial							
Litros filtrados	20,20	20,90	20,75	21,10	20,80	21,4	21,20
Flúor residual mg/l	0,80	0,75	0,80	1,10	1,20	2,40	2,70
Total flúor eliminado mg.	87,90	88,70	87,90	81,60	79,50	54,40	48,10
mg. flúor eliminado por) gramo bauxita	1,8	1,8	1,8	1,7	1,6	1,1	0,98
pH salida	6,7	6,9	7,0	7,0	7,2	-	7,5
% de eficiencia	164	164	164	154	145	100	89

De este ensayo se desprende la enorme importancia que tiene el pH en la eliminación del flúor; de todos los factores hasta ahora ensayados éste es el que tiene mayor influencia. Es de hacer notar el hecho de que el efluente, tiene un pH aumentado en el caso de que el agua de entrada tenga el pH menor que 7,0 y disminuído en el caso de que el agua de entrada lo tenga mayor. (Ver nota al pie de pág. 46.)

g) - Conservación de la actividad de la bauxita.

Experiencia 45.

Agua utilizada: Consumo Capital Federal.  
 Tamaño de grano 0,5/1,0 mm.  
 Concentración de flúor: 5 mg/l. (fluoruro de sodio).  
 Diámetro interior de los filtros: 1,9 cm.  
 Gramos de bauxita por filtro: 50.  
 Temperatura de activación de la bauxita: 400°C.  
 Velocidad lineal: 2 m/hora  
 pH 6,2 (agregado de ClH).

En este ensayo se comparó la actividad de dos muestras de bauxita, activada a 400°C. Una de ellas había sido activada 4 meses antes que la otra y mantenida en un recipiente cerrado de vidrio.

	<u>Bauxita con 4 meses de antigüedad de activo.</u>	<u>Bauxita recientemente activada.</u>
Litros filtrados	23,00	22,10
Flúor residual mg/l.	0,30	0,30

De este ensayo se desprende que el hecho de mantener guardada una bauxita activada 4 meses antes, no influye en la eficiencia, en lo que respecta a la eliminación del flúor. Este hecho tiene gran importancia práctica.

Nota de pág. 45.

Este comportamiento notable de la bauxita activada fué notado también para la alúmina activada, en el trabajo de Fink y Lindsay (28), quienes señalan que a pH 6,5 hay una eliminación de flúor doble que a pH 8,0. Estos autores no realizaron experiencias a pH menores, como las que se han realizado en este trabajo y en las cuales se consiguió una eliminación de flúor mayor que la señalada hasta la fecha con alúmina activada y con un pH del efluente que no baja de 6,3.

b) - Curvas de agotamiento de un filtro.

Una vez establecidos los factores que podrían influir en la eliminación del flúor por la bauxita activada, se procedió a ensayar el producto que reúne las condiciones óptimas de eficiencia con el objeto de construir curvas de agotamiento de un filtro. A ese efecto se procedió a trabajar con el tipo de filtro indicando por el esquema (fig. n° 6).

A pesar de haber encontrado por los ensayos anteriores que el tamaño de grano de la bauxita activada, más eficiente y compatible con una buena velocidad de salida, era el de 0,5/1,0 mm., se ensayó también el de 1,0/1,5 mm., conjuntamente, para tener información respecto a este tamaño de grano que permitía una velocidad de filtración mayor.

Experiencia n° 46 - Agotamiento a pH 5,5.

Agua utilizada: Consumo Capital Federal.

pH: 7,4

Alcalinidad: 58 mg/1. CO<sub>2</sub>-Ca

ClM necesario para llevar el agua a pH 5,5: 0,07 ml/1. de ácido de d. 1,19.

Concentración de flúor: 5mg/1. (fluoruro de sodio)

Diámetro interno de los filtros: 3,4 cm.

Gramos de bauxita por filtro: 250.

Temperatura del agua 14°C.

Velocidad de filtración 2 m/hora.

Tamaño de grano: 0,5/1,0 mm. - Tamaño de grano: 1,0/1,5 mm.

Altura capa bauxita: 12 cm. - Altura capa bauxita: 14 cm.

Litros filtrados	Fluor resid. mg/1.	pH efluen- te	Litros filtrados	Fluor resid. mg/1.	pH efluen- te
1,8	0,780	7,6	1,8	0,70	7,6
9,0	0,70	7,4	9,0	0,70	7,4
19,8	0,70	7,4	19,8	0,65	
30,6	0,65		32,4	0,50	
43,2	0,55	7,2	43,2	0,35	
54,0	0,30		54,0	0,30	
64,8	0,25	7,0	64,8	0,20	7,2
75,6	0,15	7,0	75,6	0,15	
117,0	0,15	6,5	95,4	0,15	6,7
127,7	0,10		106,2	0,20	
138,6	0,10		117,0	0,20	
149,4	0,15		127,8	0,30	6,6
160,2	0,20	6,5	138,0	0,40	
171,0	0,25	6,4	149,0	0,50	
181,8	0,35	6,5	160,2	0,55	
192,6	0,40		171,0	0,65	6,5
203,4	0,50		181,8	0,75	6,4
214,2	0,85		196,2	1,00	6,4
228,6	1,00				
234,2	1,00	6,5			

Horas duración experiencia: 130.

Se dió por terminada la experiencia cuando el efluente contenía 1 mg/l. de flúor (límite tolerable). La representación de esta experiencia figura en el gráfico nos. 1 y 2, curvas 1.

Con el objeto de calcular la cantidad de flúor eliminado por gramo de bauxita, utilizamos el gráfico mencionado, en el que se ha representado la cantidad de flúor eliminado por litro (y), en función del número de litros filtrados (x). Resulta evidente que:  $y = f(x)$  y que el área limitada por la curva, es equivalente a la cantidad de flúor total eliminado por toda la bauxita empleada (250 gr). Se midió esta área, recortándola sobre un papel milimetrado de espesor uniforme que se pesó, conociendo el peso de la unidad de superficie del papel, se pudo calcular la cantidad total de flúor eliminada y de ahí la cantidad eliminada por gramo de bauxita.

Aunque grosero, este método tiene suficiente precisión para el objeto de que se trata.

Tamaño de grano	0,5/1,0 mm	- flúor eliminado:	4,2 mg/gr -
"	1,0/1,5 "	- "	3,6 "

Puede observarse que las diferencias en la eficiencia debidas a la diferencia de tamaño de grano de la bauxita, son del orden del 15%. Comparando este resultado con el de la Experiencia n° 42, se observa que hay bastante concordancia.

Nótese, que el pH del agua filtrada ha experimentado un aumento, hecho ya notado en experiencias anteriores.

Con el objeto de observar las variaciones que ha experimentado el agua, en lo que respecta a su composición química, se practicaron análisis del agua, antes y después de la filtración:

Los datos obtenidos son los siguientes:

FLUOR INICIAL: 5 MG/LITRO

### GRÁFICO N° 1

TAMAÑO GRANO: 0,5/1,0 MM.

GRAMOS BAUXITA: 2,50

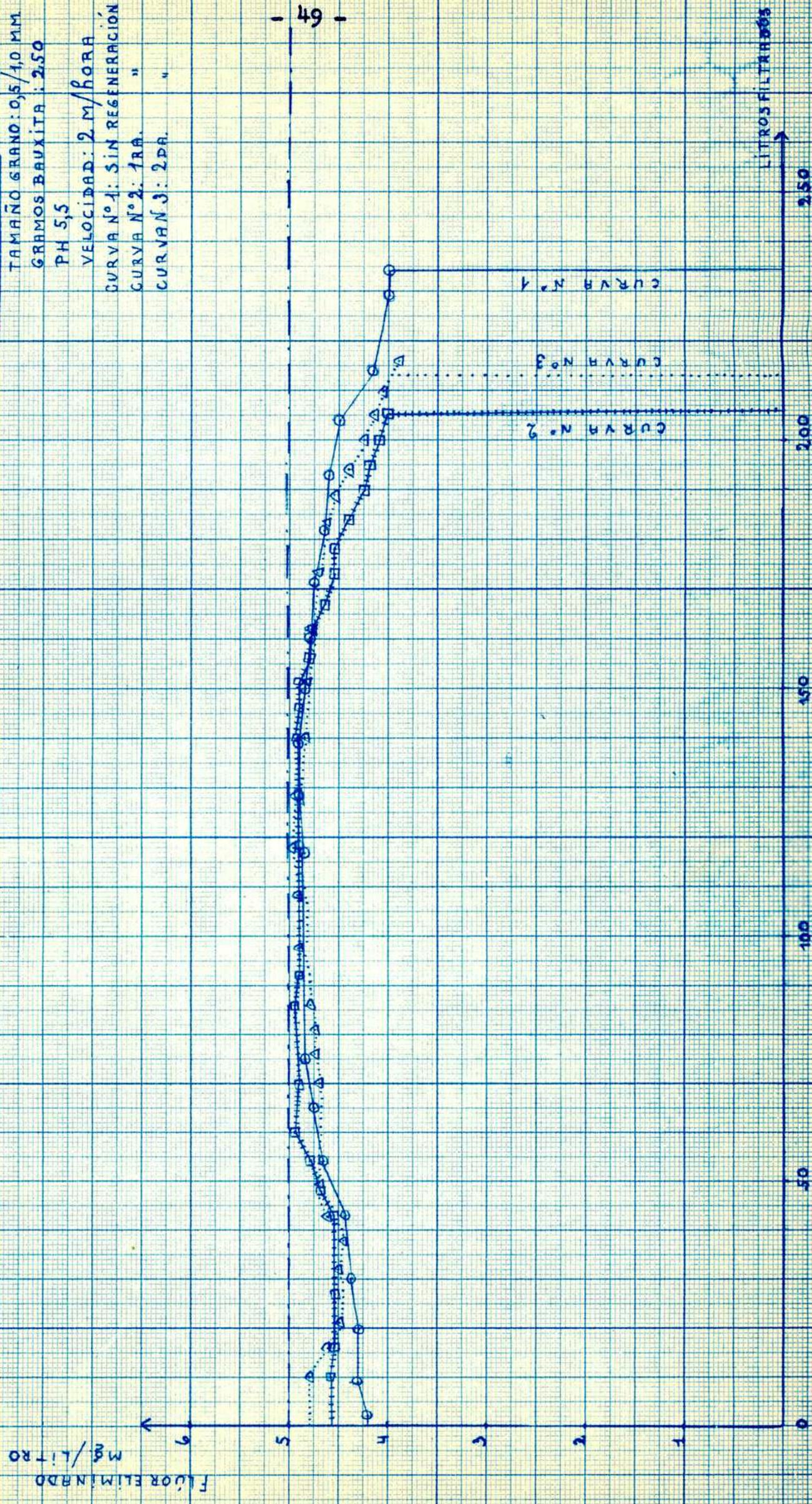
PH 5,5

VELOCIDAD: 2 M/BORRA

CURVA N° 1: SIN REGENERACIÓN

CURVA N° 2: 1RA. "

CURVA N° 3: 2DA. "



Experiencia n° 47.

	<u>Agua antes de filtrar</u>	<u>Agua después de filtrar.</u>
pH . . . . .	5,5	6,6
Residuo a 105/110°C . . . . . mg/l.	220	226
Dureza total (CO <sub>3</sub> Ca) . . . . .	93,0	91,0
Alcalinidad (CO <sub>3</sub> H) . . . . .	11,0	17,1
" (CO <sub>3</sub> ) . . . . .	0	0
Cloruros (Cl <sup>-</sup> ) . . . . .	75,0	75,0
Nitratos (NO <sub>3</sub> ) . . . . .	0	0
Nitritos (NO <sub>2</sub> ) . . . . .	0	0
Sulfatos (SO <sub>4</sub> ) . . . . .	65,8	64,0
Sílice (SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	12,0	16,0
Aluminio (Al) . . . . .	2,5	2,1
Hierro (Fe) . . . . .	0,2	0
Calcio (Ca) . . . . .	27,0	26,2
Magnesio (Mg) . . . . .	6,5	6,5

Se puede observar que la composición química es prácticamente la misma.

Experiencia n° 48 - Ajustamiento a pH 8,0.

Agua utilizada: Consumo Capital Federal  
 pH: 7,2  
 Concentración de flúor: 5 mg/l. (fluoruro de sodio)  
 Diámetro interno de los filtros: 3,4 cm.  
 Gramos de bauxita por filtro: 250  
 Temperatura del agua 14,5 °C  
 Velocidad de filtración 2 m/hora.  
 Se llevo el agua a pH 8,0, por el agregado de cal.

Tamaño de grano: 0,5/1,0 mm      Tamaño de grano: 1,0/1,5 mm.  
Altura capa bauxita 32 cm.      Altura capa bauxita 34 cm.

Litros filtrados	Flúor resid. mg/l.	pH efluente	Litros filtrados	Flúor resid. mg/l.	pH efluente
5,4	0,90	7,7	5,4	0,85	7,7
10,8	0,70	7,7	10,8	0,80	7,7
37,8	0,70	7,7	16,2	0,80	7,7
43,2	0,75	7,7	32,4	0,80	7,7
48,6	0,95	7,7	37,8	0,90	7,7
51,3	1,00	7,7	41,5	1,00	7,7

Horas duración experiencia: 28

Tamaño grano 0,5/1,0 mm. - flúor eliminado: 0,93 mg/gr.  
 " " 1,0/1,5 " - " " 0,73

Se ha representado la experiencia en las curvas 2 de los gráficos nos. 3 y 4. En el mismo gráfico se ha representado las curvas correspondientes a la misma experiencia, pero con pH de entrada del agua de 5,5, para hacer notar las diferencias.

FLÚOR INICIAL: 5 MG/LITRO

### GRÁFICO N° 2.

TAMAÑO GRANO: 10/15 M.M.

GRAMOS BAUXITA: 2,50

PH 5,5

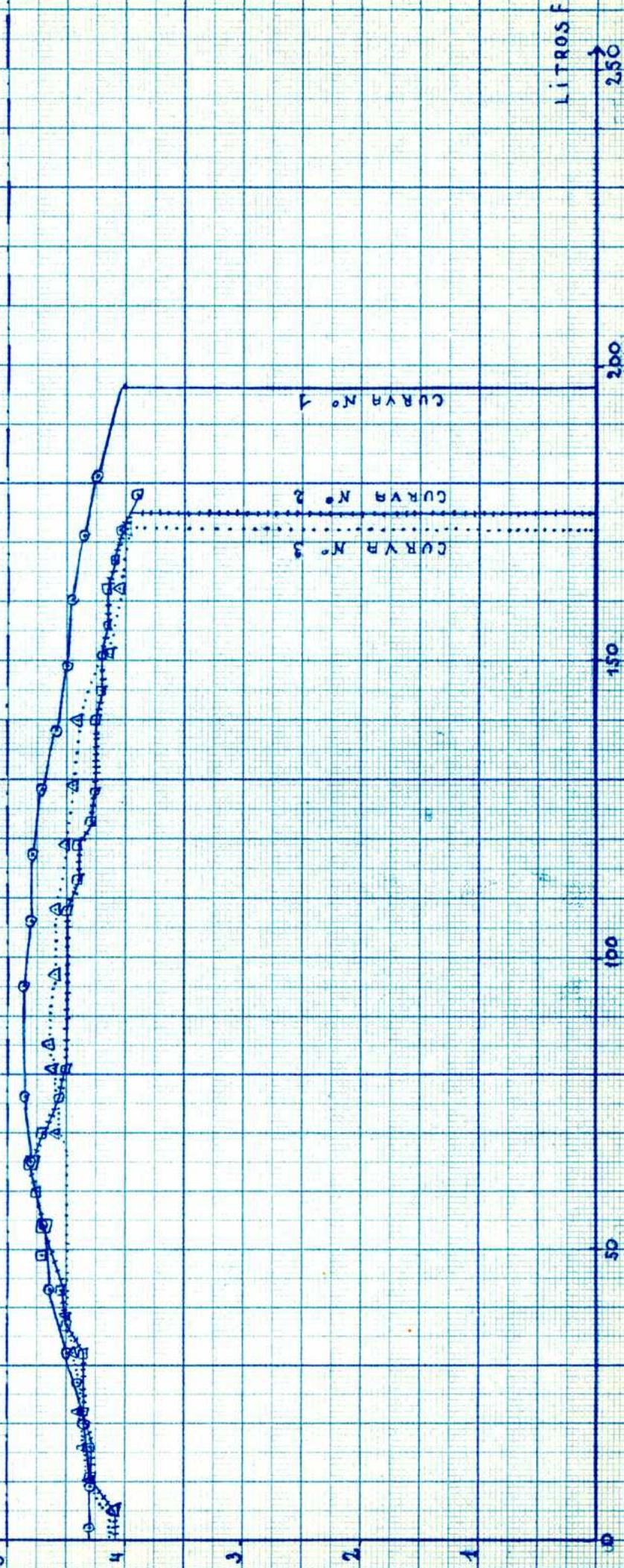
VELOCIDAD: 2 M./HORA

CURVA N° 1: SIN REGENERACION

CURVA N° 2: 1 RR.

CURVA N° 3: 2 PA.

FLUOR ELIMINADO  
MG./LITRO



LITROS FILTRADOS

250

200

150

100

50

0

CURVA N° 1

CURVA N° 2

CURVA N° 3

FLUORIMICIAL: 5 mg/LITRO

# GRÁFICO N° 3

GRAMOS BAWXITA: 2,50

VELOCIDAD: 2 M./HORA

TAMAÑO GRANO: 0,5/10 M.M

CURVA N° 1: PH 5,5

CURVA N° 2: PH 8,0

FLUOR ELIMINADO  
MG./LITRO

5

4

3

2

1

— 3 —

CURVA N° 1

CURVA N° 2

LITROS FILTRADOS

250

200

150

100

50

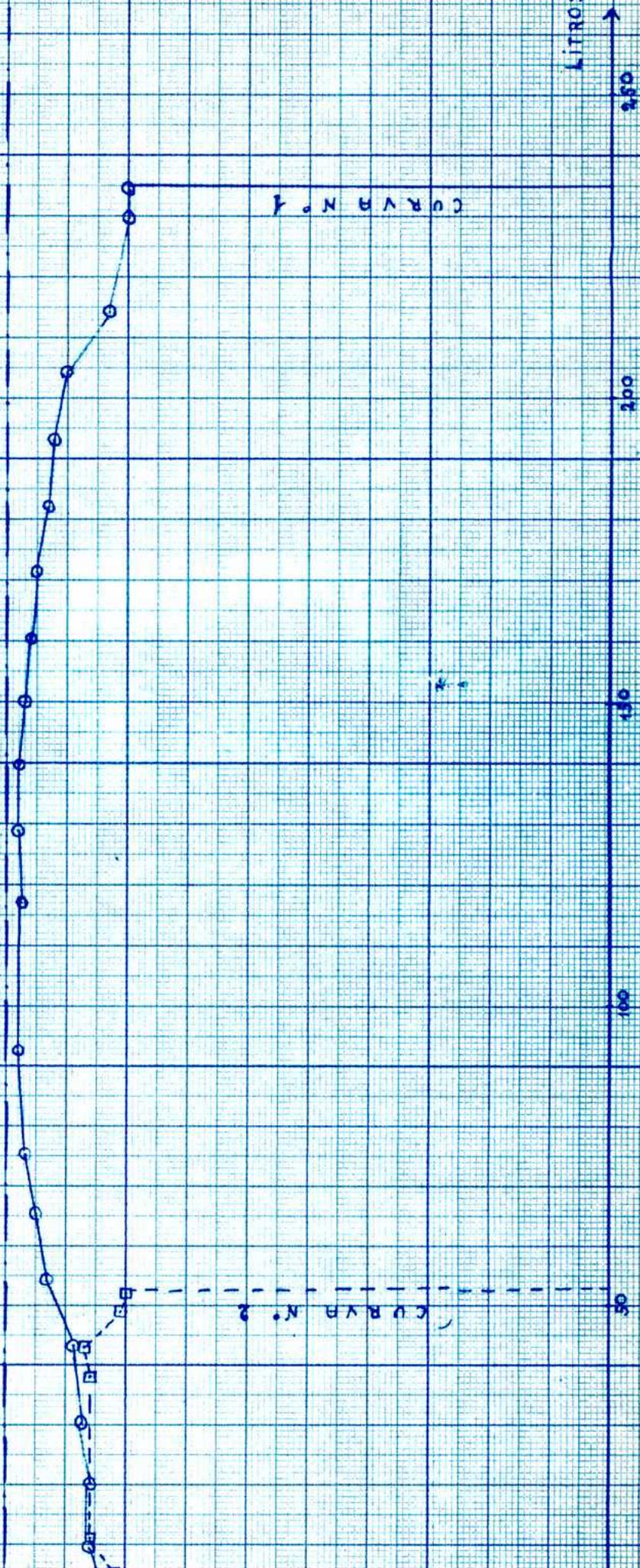
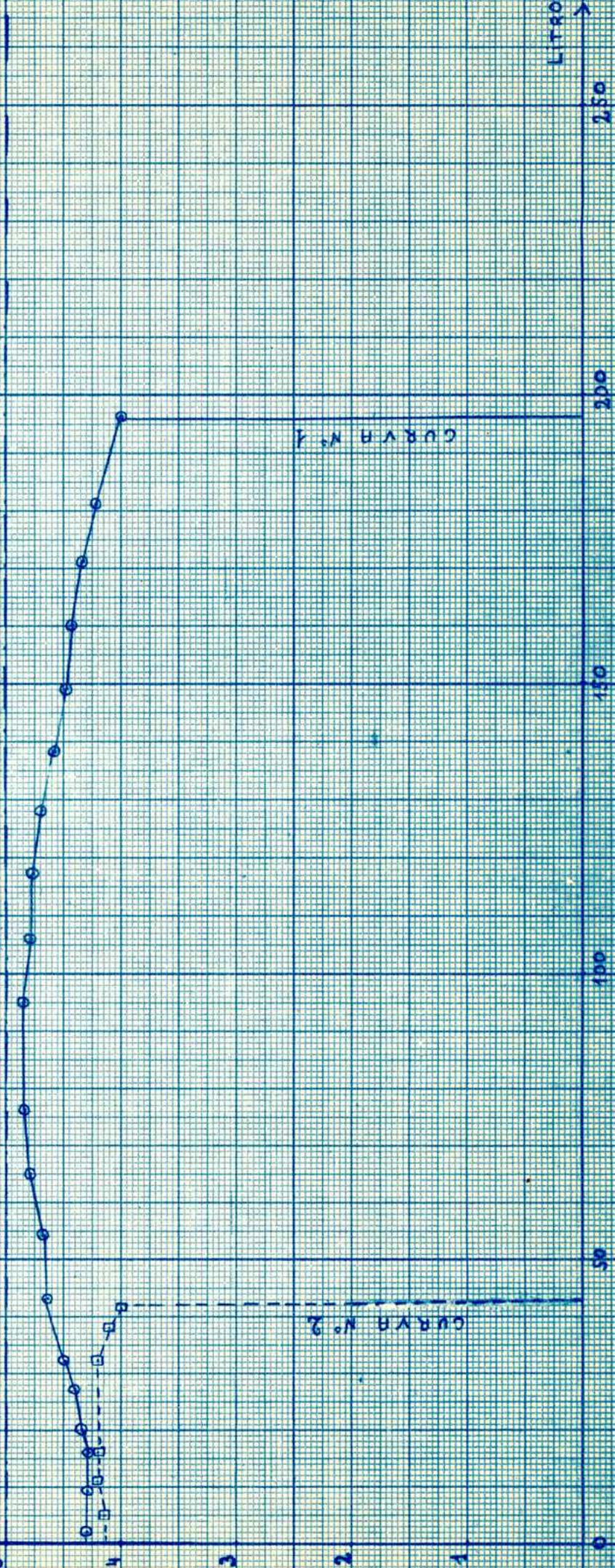


GRÁFICO N° 4 : FLUORINICAL-Smg  
 GRAMOS BRUXITA: 2,50  
 VELOCIDAD: 2 M/HORA  
 TAMAÑO GRANO: 10/15 M.M.  
 CURVA N° 1: PH 5,5  
 CURVA N° 2: PH 8,0

FLUOR ELIMINADO  
Mg/Litro



LITROS FILTRADOS

CURVA N° 1

CURVA N° 2

# GRÁFICO N° 5

TAMBOGRANO: 0,5/10 M.M.

GRAMOS BAUXITA: 30.

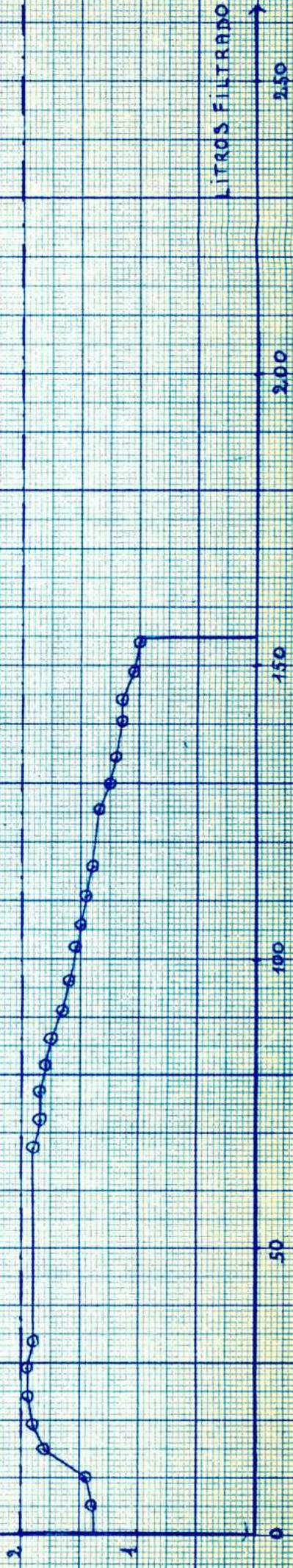
PH 5,5

VELOCIDAD: 2 M./HORA

FLÚOR INICIAL: 2 MG./LITRO

FLÚOR ELIMINADO  
MG./LITRO

LITROS FILTRADOS



Experiencia n° 49.-Influencia de variar la concentración inicial de flúor, de 5 mg/l. a 2 mg/l. sobre la capacidad de eliminación de la bauxita. (pH 5,5)

Tamaño de grano: 0,5/1,0 mm.

Agua utilizada: Consumo Capital Federal.

pH: 7,9

Concentración de flúor: 2 mg/l. (fluoruro de sodio)

Diámetro interno del filtro: 1,9 cm.

Gramos de bauxita: 70.

Temperatura activación bauxita: 400°C.

Altura de la capa filtrante: 32 cm.

Velocidad de filtración 2 m/hora.

Temperatura del agua: 14,5 °C.

Se llevó a pH 5,5 por el agregado de 0,07 ml/l. de ácido clorhídrico de d.1,19

Alcalinidad: 60 mg/l CO<sub>2</sub>Ca.

El tipo de filtro usado es el de (fig. n° 5 ).

<u>Litros filtrados</u>	<u>Flúor residual</u> <u>mg/l.</u>	<u>pH del efluente</u>
4,8	0,60	7,5
9,6	0,55	
14,4	0,20	7,3
19,2	0,10	
24,0	0,05	7,1
28,8	0,05	
33,6	0,10	6,7
67,2	0,10	
72,0	0,15	6,3
76,8	0,15	
81,6	0,20	6,3
86,4	0,25	
91,2	0,35	
96,0	0,40	6,3
100,0	0,45	
105,6	0,50	6,3
110,4	0,55	
115,2	0,60	6,3
124,8	0,65	
129,6	0,75	6,3
134,4	0,80	
139,2	0,85	6,3
144,0	0,85	
148,0	0,95	
153,60	1,00	6,3

Horas de duración de la experiencia: 256.

Flúor eliminado: 3,5 mg por gramo de bauxita.

La representación de la experiencia se ha hecho en el gráfico n° 5. Se puede observar que la concentración inicial de flúor no tiene influencia en la eliminación de este elemento por la bauxita activada.

Experiencia n° 50 - Influencia de la composición del agua en la eliminación del flúor por la bauxita y en concentraciones iniciales de flúor de 2,4 y 5,35 mg/l.

Con el objeto de observar la influencia que podría tener la composición del agua a filtrar en la eliminación del flúor por la bauxita activada y dado que las experiencias anteriores se efectuaron con un agua blanda (agua Consumo Capital Federal), se procedió a tratar un agua de pozo, cuyo análisis se acompaña, a la que previamente se le añadieron cantidades dadas de flúor:

pH: 7,9  
 Alcalinidad: 415 mg/l.  $\text{CO}_3\text{Ca}$ .  
 Velocidad de filtración: 2 m/hora.  
 Tamaño de grano: 0,5/1,0 mm.  
 Gramos de bauxita por filtro: 70.  
 Altura de la capa de bauxita: 32 cm.  
 Temperatura de activación bauxita: 400°C.  
 Temperatura del agua 16°C  
 Se llevó a pH 6,0, por el agregado de 0,55 ml/l. de ácido  $\text{ClH}$  d.1,19

El tipo de filtro empleado es el de (fig. n° 5.)

Flúor inicial 2,40 mg/l.

Flúor inicial 5,35 mg/l.

Litros filtrados	F residual mg/l.	pH efluente	Litros filtrados	F residual mg/l.	pH efluente
2,4	0,50	8,1	2,4	0,50	8,1
4,8	0,15		4,8	0,35	
7,2	0,15	8,0	7,2	0,20	7,9
9,6	0,10		9,6	0,15	
18,8	0,05	7,3	14,4	0,10	7,7
30,8	0,10	6,8	21,2	0,10	
62,0	0,15	6,7	33,4	0,20	
64,4	0,20		35,6	0,40	6,9
69,2	0,25		38,6	0,60	
74,0	0,35	6,7	40,4	0,70	6,9
78,8	0,50		42,8	0,95	
83,6	0,75		45,2	1,15	6,9
88,4	1,00	6,7			

Horas de duración de la experiencia: 137

Flúor eliminado: 2,7 mg/gramo bauxita                      3,1 mg/gramo bauxita.

Las curvas 1 y 2 del gráfico n° 6, representan esta experiencia.

La eficiencia de la bauxita, parecen en este caso ser mejor que en los casos anteriores, pero hay que tener en cuenta que el pH del agua de entrada a los filtros era de 6,0, en lugar de

### GRÁFICO N° 6

TAMANO GRANO: 0.5/1.0 MM

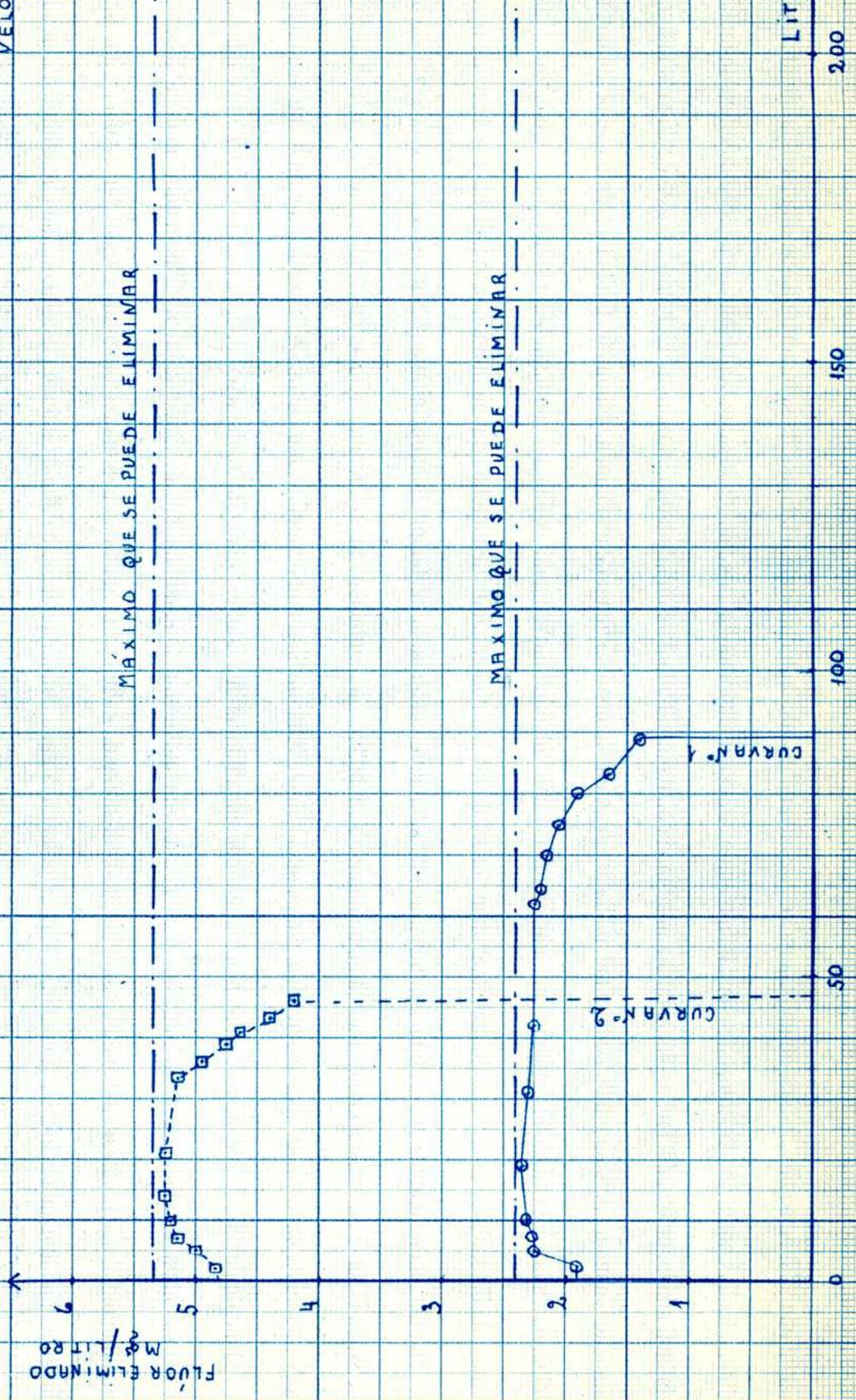
GRAMOS BARRITA: 70

PH 6.0

VELOCIDAD: 2 M/HORA

CURVA N° 1: FLUOR INICIAL: MG/LITRO 2.40

CURVA N° 2: " " 5.35



5,5 de las experiencias anteriores.

Se podría suponer de ésto, que la composición química del agua no influye sensiblemente en la eliminación del flúor.

A continuación se indica la composición química del agua tratada, antes y después de filtrada:  
Experiencia n° 51.

	<u>Agua antes de filtrar.</u>	<u>Agua después de filtrar.</u>
pH . . . . .	6,0	7,0
Residuo a 105/110°C mg/l.	1096,0	1090,0
Dureza total (CO <sub>3</sub> Ca)	239,0	234,0
Alcalinidad (CO <sub>3</sub> H) <sup>-</sup>	73,2	91,5
" (CO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	0	0
Cloruros (Cl) <sup>-</sup>	397,0	394,0
Nitratos (NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	75,0	75,0
Nitritos (NO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	0	0
Sulfatos (SO <sub>4</sub> ) <sup>-</sup>	48,1	44,0
Sílice (SiO <sub>2</sub> )	64,0	72,0
Aluminio (Al)	1,9	1,6
Hierro (Fe)	0,08	0,12
Calcio (Ca)	57,5	56,5
Magnesio (Mg)	23,0	23,5

Se puede observar que la composición química del agua no ha sufrido variaciones de importancia.

1) - Regeneración de la bauxita usada en la eliminación del flúor.

Para la regeneración de la bauxita se ha seguido el procedimiento de Grove y Hess (29), que estos autores usaron con éxito para regenerar la "defluorita", y que consiste en un tratamiento con hidróxido de sodio, seguido de una neutralización con ácido.

Se ha hecho pasar por el filtro que contenía 250 gr. de bauxita usada en la eliminación del flúor (experiencia n° 46), - 700 ml. de una solución de hidróxido de sodio al 5% (2,800 l. por kg logramo de bauxita), a la misma velocidad que la usada para la filtración, es decir: 2 m<sup>3</sup>/hora. Esta solución de hidróxido de sodio se recogió para determinar posteriormente la cantidad de aluminio que hubiera disuelto. Para la neutralización, en lugar de usar una solución de CH<sub>3</sub> diluido (N/10), que usaban los autores citados, se empleó la misma agua a filtrar ( pH 5,5) y que contenía 5 mg/l. de flúor, ya que el flúor que se pudiera eliminar en este lavado, se-

ría mínimo, pasa, según los ensayos practicados anteriormente la eliminación de flúor es muy débil, cuando el pH es alto. Se lavó hasta que el agua de salida no diara reacción a la fenolftaleína. Se necesitaron 25/30 l. de agua por filtro.

Experiencia n° 2. Primera regeneración.

Agua utilizada: Consumo Capital Federal.

pH: 7,6

Alcalinidad: 51 mg/l  $CaCO_3$ .

Velocidad de filtración: 2 m/hora.

Gramos de bauxita por filtro: 250

Concentración de flúor: 5 mg/l. (fluoruro sódico)

Diámetro interno de los filtros: 3,4 cm.

Temperatura activación bauxita 400°C.

Temperatura del agua: 14°C

ClH necesario para llevar a pH 5,5. 0,07 ml/l de ácido de d. 1,19

Altura de la capa bauxita 32 y 34 cm.

Tipo de filtro empleado (fig. n/ 6).

Tamaño de grano 0,5/1,0 mm.			Tamaño de grano 1,0/1,5 mm.		
Litros filtrados	Fluor resid. mg/l.	pH efluent	Litros filtrados	Fluor resid. mg/l.	pH efluent
10,8	0,40	8,0	5,4	0,90	8,2
16,2	0,45		10,8	0,70	
27,0	0,45	8,0	16,2	0,65	8,1
43,2	0,45	7,9	21,6	0,65	
48,6	0,30		27,0	0,60	8,1
54,0	0,20		32,4	0,60	
59,4	0,05	7,7	37,8	0,50	
64,8	0,10		43,2	0,45	8,0
86,4	0,05	7,1	48,6	0,30	
91,8	0,10	6,7	54,0	0,30	
139,4	0,10	6,4	59,4	0,25	7,9
145,8	0,15	6,3	64,8	0,20	
151,2	0,15		70,2	0,30	
156,6	0,20	6,3	75,6	0,45	7,3
162,0	0,25		81,0	0,50	
167,4	0,35	6,3	108,0	0,50	6,7
172,8	0,45		113,4	0,60	
178,2	0,45	6,3	118,8	0,60	6,6
183,6	0,60		123,2	0,70	
189,0	0,75	6,3	128,6	0,75	6,5
194,4	0,80		139,4	0,75	
199,8	0,90		145,8	0,80	6,5
205,2	1,00	6,3	151,2	0,80	
			156,6	0,85	6,5
			162,0	0,85	
			167,4	0,90	
			172,8	0,95	6,5
			178,2	1,10	6,5

Horas de duración de la experiencia: 114.

F eliminado: 3,8 mg/gramo bauxita

2,9 mg/gramo bauxita.

En las curvas 2 de los gráficos nos. 1 y 2, representase la experiencia.

Las diferencias en la eficiencia debidas al tamaño de grano, son practicamente las mismas que en el primer ciclo de uso de la bauxita.

Experiencia n° 53 - Segunda regeneración.

El procedimiento seguido ha sido el mismo que en el caso anterior, para la neutralización posterior al pasaje de la solución alcalina de hidróxido de sodio, se necesitaron también 25/30 litros de agua con pH 5,5 y por filtro.

Agua utilizada: Consumo Ospital Federal.  
pH: 7,6

Alcalinidad: 49 mg/l.  $CO_3Ca$ .

Velocidad de filtración: 2 m/hora.

Gramos bauxita por filtro: 250

Concentración de flúor: 5 mg/l.

Diámetro interno de los filtros: 3,4 cm.

Temperatura activación bauxita: 400°C

OLH necesario para llevar a pH 5,5. 0,07 ml/l. de ácido de d. 1,19.

Altura de la capa de bauxita: 32 y 34 cm.

Tipo de filtro empleado (fig. n° 6).

<u>Tamaño de grano 0,5/1,0 mm.</u>			<u>Tamaño de grano 1,0/1,5 mm.</u>		
Litros filtrados	Fluor resid. mg/l.	pH eflujo	Litros filtrados	Fluor resid. mg/l.	pH eflujo
10,8	0,20	8,0	5,4	0,90	8,0
16,2	0,40		10,8	0,70	
21,6	0,50	8,0	16,2	0,65	8,0
32,4	0,50		21,6	0,60	
37,8	0,45	7,9	27,0	0,55	
43,2	0,40		32,4	0,55	7,9
48,6	0,35	7,8	37,8	0,50	
70,2	0,30		75,6	0,40	7,8
76,5	0,25		81,0	0,40	
81,0	0,25	7,8	86,4	0,35	
86,4	0,20		97,2	0,40	7,5
97,2	0,15	7,5	108,0	0,40	7,5
108,2	0,10	7,4	118,8	0,50	7,0
118,8	0,05	7,0	128,6	0,55	
128,6	0,10	6,8	139,4	0,65	6,9
139,4	0,15		151,2	0,85	6,7
151,2	0,15	6,6	162,0	0,95	
162,0	0,20		172,8	1,00	6,5
172,8	0,25	6,5			
183,6	0,35				
189,0	0,45				
194,4	0,60	6,4			
199,8	0,75				
205,2	0,85	6,4			
210,6	0,95				
216,0	1,10	6,4			

Horas de duración de la filtración: 120.

F. eliminado 3,8 mg/gramos bauxita      2,9 mg/gramo bauxita.

Las curvas 3 de los gráficos nos. 1 y 2, representan esta experiencia.

Se observa que la segunda regeneración de la bauxita es practicamente de eficiencia igual a la primera.

Con el objeto de no prolongar las experiencias, después de la segunda regeneración de la bauxita se procedió a tratar el filtro que contenía la bauxita de tamaño de grano 0,5/1,0 mm., tres veces consecutivas con 700 ml de solución de hidróxido de sodio al 5% y un lavado posterior con agua a pH 5,5 (25/30 l. por vez), determinándose la cantidad de aluminio disuelto. Esto tenía por objeto calcular la duración de un filtro:

Experiencia N° 4.

Regeneración	Aluminio disuelto p/250 gr. bauxita	gr.
1ra.	2,61	gr.
2da.	1,74	"
3ra.	0,87	"
4a.	0,68	"
5a.	0,54	"
	<u>6,44</u>	gr.

Los datos que figuran anteriormente, corresponden a aluminio, disuelto expresado como óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ).

Por último se desecó y se llevó a 400°C durante 1 hora, la bauxita así tratada, para poder observar su pérdida de peso.

Después de 5 regeneraciones (6 ciclos de uso), los 250 gr. de bauxita que se usaron en la eliminación del flúor, quedaron reducidos a 243,9 gr. Por consiguiente la pérdida de peso para los 6 ciclos es de 6,1 gr. Luego la pérdida experimentada por el material filtrante por ciento y por ciclo es de alrededor de 0,4.

Este valor puede considerarse como límite superior, dado que al descargar el filtro y secar el material, pueden producirse pérdidas inevitables.

Por otra parte, puede observarse que la concordancia entre el aluminio disuelto, en la solución alcalina y la pérdida de peso total experimentada por el material, es casi completa.

**Apéndices.**

**j) - Ensayo de algunos otros métodos de eliminación del flúor.**

Se probó el método de Scott ( 24), ya citado anteriormente y que consiste en el agregado de sales de magnesio al agua a tratar y al posterior agregado de una lechada de cal, con el objeto de precipitar el hidróxido de magnesio.

Los autores del método dan una fórmula empírica para poder calcular la cantidad de sales de magnesio a agregar al agua, con el objeto de tener una cantidad dada de flúor residual. La fórmula es:

$$y = I - (0,07 F \sqrt{x})$$

donde con anterioridad:  $y =$  Flúor residual (F)

$I =$  " inicial (F)

$x =$  Magnesio separado (precipitado)

A continuación se indican los datos del análisis químico

de las aguas enmascaradas:

Experiencia n° 55.

Procedencia	Bragado	G.Chaves	B.Ville	La Rioja	Araucito	V. María
pH.....	8,3	8,5	8,7	8,1	8,0	8,0
Residuo a 105/110°C mg/l	607,6	588,8	525,2	442,0	1032,0	568,4
Dureza total (CO <sub>3</sub> Ca)	56,0	90,0	16,0	138,0	76,0	68,0
Cloruros (Cl)	55,0	56,0	60,0	65,0	160,0	27,0
Nitratos (NO <sub>3</sub> )	9,0	45,0	3,5	0	0	0
Nitritos (NO <sub>2</sub> )	0	0	0	0	0	0
Sulfatos (SO <sub>4</sub> )	29,52	23,04	87,4	85,9	262,3	91,7
Sílice (SiO <sub>2</sub> )	58,8	57,6	55,2	26,0	45,6	76,4
Oxido ferrico (Fe)						
" aluminio)	4,4	5,2	4,0	2,4	4,4	4,0
Flúor (F)	1,2	1,6	0,9	1,4	8,0	1,3
Calcio (Ca)	11,4	22,8	7,2	50,9	28,1	16,2
Magnesio (Mg)	10,5	9,72	3,36	10,74	3,42	10,32
Vanadio (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0,33	0	1,33	0	0	0
Arsénico (As)	0,04	0,03	0,12	0,03	0,04	0

Las cantidades de magnesio y cal agregadas de acuerdo a la ecuación dada por los autores, son las que se expresan a continuación:

Localidad	Mg contenido mg/l.	Mg agregado mg/l.	Mg Separado mg/l.	Cal agregado mg/l.
Bragado	10,5	104,5	115,0	240,0
G.Chaves	9,7	105,3	115,0	235,0
B.Ville	3,4	119,6	123,0	233,0
La Rioja	10,7	99,3	110,0	213,0
Araucito	3,4	152,6	156,0	231,0
Villa María	10,3	135,7	146,0	228,0

Una vez realizada la precipitación del hidróxido de magnesio y filtradas las aguas, se hizo el dosage del flúor residual y también del vanadio y arsénico. Los datos obtenidos son los que se expresan a continuación:

Localidad	Flúor inicial mg/l.	Flúor eliminado (calculado) mg/l	Flúor eliminado (real) mg/l.
Bragado	1,20	0,90	0,64
G. Chaves	1,60	1,20	0,70
Bell Ville	0,90	0,50	0,40
La Rioja	1,40	1,20	0,90
Araucito	8,00	7,00	1,80
Villa María	1,30	1,10	0,30

De los datos que preceden, se deduce que la ecuación que dan los autores del método no se cumple para nuestras aguas o por lo menos para aguas con una composición química similar a las ensayadas.

Por otra parte esta observación ya fué hecha por Fink y Lindsay (28), al tratar de aplicar el método; seguramente las características de esas aguas no permitían el uso del método de Scott.

Se dosó además después de la filtración, arsénico y vanadio, no encontrándose ni vestigios de esos elementos.

#### Experiencia n° 56. - Ensayo del carbón activado en la eliminación del flúor.

El tipo de carbón usado en esta experiencia fué el Hidroafín, de un tamaño de grano de 0,5/1,0 mm. Se filtró a través de una capa de carbón activado, contenido en un filtro, (fig n° 5), de diámetro interior de 1,9 cm., agua de consumo de la Capital Federal, previamente adicionada de fluoruro de sodio, de modo de tener una concentración de este elemento de 5 mg/l. El pH del agua se llevó a 6,2 por el agregado de  $\text{CaH}_2$ . La cantidad de carbón usada fué de 20 gr. La columna filtrante era de 25 cm y la velocidad de filtración fué de 2 m/hora.

Se filtró un número dado de litros, recojiéndose el efluente y dosándose el flúor residual.

Se comprobó que no hubo eliminación apreciable de flúor.

Experiencia N° 57.

Se hizo también un ensayo de eliminación de flúor por medio de cobre en polvo y óxido de titanio también en polvo.

Una determinada cantidad de esos productos (alrededor de 10 gr.) se agitaron durante 90 minutos, mecánicamente, con 200 ml de una solución de fluoruro de sodio, cuya concentración en flúor era de 5 mg/l.

La determinación del flúor en el líquido procedente de ese ensayo, comprobó que la cantidad eliminada de ese elemento era casi nula.

### VANADIO.

La primera noticia sobre la existencia de vanadio en las aguas de consumo de nuestro país, fué dada en agosto 25 de 1917, - por A.A. Bado (52), en una comunicación a la Asociación Química Argentina.

Posteriormente, en varios puntos del país se encontraron aguas de consumo, cuyo contenido en vanadio, fué puesto en evidencia. Se ha encontrado vanadio en varias aguas de Córdoba, Mendoza, Santa Fé, Gobernación de la Pampa y en muchos pozos de la Capital Federal. En la localidad de Bell Ville (Pcia. de Córdoba), es donde se ha encontrado el mayor contenido de vanadio en esas aguas. (alrededor de 3 mg/l. de vanadio).

La bibliografía extranjera sobre la presencia de vanadio en aguas de consumo, es muy escasa, en el trabajo de Bado (52), ya citado, se hace referencia de dos casos, descubiertos por A.A. Hayes y G. Witz y F. Osmond, el primero en 1874 y el segundo en 1891.

En las diversas Memorias Anuales de Obras Sanitarias de la Nación, se pueden encontrar datos sobre la existencia de vanadio en aguas de consumo de nuestro país.

Hay que hacer notar que casi siempre se ha señalado la presencia del vanadio en las aguas, conjuntamente con el arsénico, aunque este último elemento se lo encuentra en menor proporción que el primero.

Se ha observado también, que las aguas con dureza elevada, casi nunca contienen vanadio, conteniéndolo en cambio aquellas que son muy alcalinas.

### Acción tóxica del vanadio.

Experiencias hechas en el Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación por J.J. Carbonell (Ver trabajo de Bado (13)) en 1928, demostraron que:

- 1°) Es indiscutible la acción tóxica de las sales de vanadio.
- 2°) Es más tóxico el vanadio en las combinaciones en que este g

lemento funciona como anión; el metavanadato de sodio es más tóxico que el cloruro de vanadilo.

3°) El vanadio no parece acumularse en el organismo, al menos como lo hacen otros tóxicos y su eliminación es más rápida.

4°) El metavanadato de sodio por ingestión bucal, es tolerado en dosis de hasta 12 miligramos por kilogramo de animal.

5°) El vanadio al estado de anión, actúa sobre los pulmones, hígado, estómago, intestino, bazo y riñones, ingerido por vía bucal.

El mismo autor, indica que es prudente fijar como límite 0,1 mg/l. de vanadio, pero este límite deberá bajarse si el vanadio va acompañado de otro elemento tóxico (ej. arsénico).

#### Eliminación del vanadio de las aguas de consumo.

En la bibliografía extranjera no hay antecedentes sobre este asunto; toda la que existe es nacional.

Reichert y Warnicke ( 53 ), en 1921, ensayaron la eliminación de este elemento, basándose en la precipitación del hidróxido férrico.

Trelles R.A. ( 56 ), en su trabajo de tesis, da indicaciones de ensayos hechos sobre la eliminación de vanadio y arsénico de las aguas de consumo; el método es similar al anterior.

Endo y Zanetta ( 54 ), propusieron un método, basado en la utilización del aluminio férrico, usado para la depuración de las aguas de la Capital Federal.

Todos estos métodos son satisfactorios, pero se basan en la precipitación del hidróxido de aluminio o de hierro, y como el vanadio se encuentra generalmente en aguas subterráneas, que son límpidas, el agregado de sulfatos de hierro o aluminio, significa la necesidad de instalaciones de coagulación y filtración.

Mucho más simple resultaría para ese tipo de aguas el empleo directo de lechos de contacto, que eliminaran el vanadio.

Esta es el motivo por el cual se ha estudiado la eliminación de este elemento, por lechos de bauxita activada.

Determinación del vanadio en las aguas de consumo.

La técnica más usada para la determinación del vanadio en las aguas de consumo es la de U. Werkler (J. Prakt. Chem. 83, 195 (1861), que está basada en la coloración que toman las sales de vanadio al tratarlas, en medio ácido, por el peróxido de hidrógeno.

En este método, interfieren: Fe, Ti, Co,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{I}^-$  y  $\text{Br}^-$ . El Ti, se puede eliminar de la reacción con fluoruro de sodio, que introduce al Ti, bajo la forma de un complejo, que por estar muy poco disociado, no reacciona con el agua oxigenada. La interferencia que produce el Fe, se puede eliminar con ácido fosfórico.

El "límite de identificación" (Feigl-Sobre este asunto de límite de identificación y sensibilidad, puede consultarse un trabajo de Ruspini A. (5) ), es de 2,5%; concentración límite 1/20.000.

Se usa en Obras Sanitarias de la Nación para la determinación del vanadio en las aguas.

Como se observa la sensibilidad del método, es muy poca, por lo que es necesario evaporar grandes cantidades de líquido, dado que las cantidades de vanadio a dosificar comúnmente en las aguas son muy pequeñas (alrededor de 0,5 mg/l.).

Como las determinaciones que había necesidad de hacer eran numerosas, se comprende que el método de Werkler, no era el más conveniente.

Revisando las distintas técnicas y métodos propuestos, para lo cual se consultó la "Tabla de Reactivos para el análisis Mineral" de la "Union Internacional de Química" (1938), se descartaron los distintos métodos allí expuestos por su poca sensibilidad, excepto: la técnica de E. Abel (Z. Elektrochem. 19, 480 (1913), modificada por F. Feigl (Z. Angew. Chem. 44, 741 (1931), que ofrecía una gran sensibilidad concentración límite 1/4.000.000, pero que tenía el inconveniente de la interferencia de los sulfatos, además de ser una técnica bastante

tante complicada, y la técnica de Montequi y Gallego ( 57 ).

Esta última ofrecía algunas ventajas, que tal vez serían de valor para su aplicación al caso de aguas, puesto que los autores - proponían su método para el caso de tierras y minerales.

El "límite de identificación" es de 0,1%, concentración límite 1/500.000.

El fundamento del método es la formación de un complejo del vanadio con la 8-oxiquinoleína (oxina), en medio acético. Este complejo es extraíble por el cloroformo que se colorea de violeta, siendo la coloración aproximadamente proporcional a la cantidad de vanadio presente en la muestra.

Aunque esta reacción no es específica del vanadio, modificando las condiciones del medio, se han conseguido algunas separaciones; así, indican los autores del trabajo citado, que en soluciones tartro-alcólicas sólo precipitan los cationes: Cu, Zn, Mg, Fe, mientras que en solución acética o amoniacal precipitan además, Al, Bi, Mn, Fe, Ni, Co, entre los cationes más corrientes.

Fleck y Ward ( 58 ), han logrado nuevas separaciones, modificando el pH, en la precipitación con 8-oxiquinoleína.

Se trató de encontrar un disolvente tal, que no presentara los inconvenientes del cloroformo, es decir la no proporcionalidad entre las cantidades de vanadio presente en el agua y la coloración producida, que tuviera una coloración distinta a la violácea, difícil de comparar y que al mismo tiempo aumentase la sensibilidad de la reacción.

El estudio sistemático de la reacción de Montequi y Gallego ha permitido hallar una técnica que lleva la sensibilidad de la reacción a más de 1/4.500.000, es decir superior a las reacciones más sensibles que figuran en la obra ya citada de la "Unión Internacional de Química".

Esta técnica será motivo de una próxima publicación.

En resumen, se ha usado el método de Montequi y Gallego, modi-

ficado, para la investigación cualitativa del vanadio, cuando las aguas a tratar contenían pequeñas cantidades de Fe y semicuantitativa cuando las aguas a tratar eran lípidas y no contenían Fe, como era el caso de que se trataba, puesto que la filtración eliminaba los vestigios de Fe, que pudiera contener el agua.

Se ha usado siempre la contraprueba del agua oxigenada para mayor seguridad.

-

#### Técnica de Montecui y Gallego, modificada.

A 100 ml. de agua destilada contenida en Erlenmeyers de 250 ml. de capacidad, se añaden cantidades crecientes de una solución de metavanadato de sodio ( 1 ml. =  $\frac{1}{2}$  O<sub>5</sub> 0,01 mg); a estos tipos y a 100 ml de agua a analizar contenida también en un Erlenmeyer de 250 ml. de capacidad, se agregan, 5 gotas de una solución de 8-oxiquinoleína al 2,5% en ácido acético al 6%, y 4 gotas de ácido acético glacial; se agita durante 5 minutos.

Se añaden después, 10 ml. de alcohol amílico y se agita fuertemente durante unos 3 minutos. Después de un breve reposo, se comparan las coloraciones que presentan los anillos de alcohol amílico.

#### Técnica de Wexler (agua oxigenada).

Se concentra 1 l. de agua en la que se ha de investigar vanadio, en medio nítrico (1 ml. de ácido nítrico concentrado), hasta un volumen de 60 o 70 ml. Se filtra una vez que se ha enfriado, si es necesario y se pasa a tubos de Hessler; se completa a 100 ml. y se añaden 2 o 3 gotas de ácido nítrico concentrado y 6 gotas de perhidrol, se homogeniza y se compara la coloración roja obtenida con tipos preparados con una solución de metavanadato de sodio en la que 1 ml. = 0,56 mg de vanadio (V), a los que se ha tratado de la misma manera que al contenido de los tubos de Hessler.

-

Eliminación de vanadio de aguas de consumo con bauxita activada a 400°C.

Al hacer el estudio del método de Scott (24), pág. 62 para la eliminación del flúor, se encontró en esa oportunidad, que las aguas filtradas procedentes del tratamiento mencionado, no contenían vanadio ni arsénico, lo cual comprobaba que el hidróxido de magnesio arrastraba en su precipitación a esos elementos.

En algunos ensayos de orientación que se habían hecho empleando la bauxita activada como material filtrante, se observó que el efluente no contenía vanadio, a pesar de que a las aguas a filtrar se les había agregado 4 mg/l. de vanadio.

Al terminar las experiencias de eliminación del flúor se hicieron algunos ensayos de eliminación de vanadio de las aguas de consumo.

A ese efecto se añadió a un agua 10 mg/l. de vanadio como metavanadato de sodio, y se practicó la filtración a través de bauxita activada. El tipo de filtro usado es el indicado en la fig. n° 6.

Experiencia n° 58

Eliminación de vanadio con bauxita activada a 400°C.  
Características del agua a tratar.

Temperatura del agua 14°C.  
pH 7,4 - Alcalinidad 49 mg/l. de CO<sub>3</sub>Ca.  
Acido clorhídrico agregado para llevar el agua a pH 5,9: 0,06 ml/l. de ácido de d.l.19.  
Velocidad de filtración: 2 m/hora.  
Gramos de bauxita: 250.  
Tamaño de grano: 0,5/1,0 mm.  
Altura de la capa de bauxita: 32 cm.

Al pasar 255 litros de agua, el efluente contenía 0,11 mg/l de vanadio, habiéndose mantenido hasta ese momento sin vestigios de vanadio.

Total de vanadio eliminado: 2550 miligramos.  
mg. de vanadio eliminado por gramo de bauxita: 10,0 (hasta que aparecía vanadio en el efluente en la concentración de 0,11 mg/l.)

Como puede observarse la cantidad de vanadio eliminada es

notable si se tiene en cuenta que el efluente no acusa ni vestigios de vanadio.

Experiencia n° 59

Regeneración de la bauxita usada en la eliminación del vanadio.

Se aplicó el mismo método usado en la regeneración de la bauxita para la eliminación del flúor:

El filtro, conteniendo los 250 gramos de bauxita usada en la filtración, se trató con 700 ml de una solución al 5% de hidróxido de sodio (2,800 l. por kg. de bauxita). La velocidad de pasaje de la solución de hidróxido de sodio fué de 2 m/hora.

Se lavó después el filtro, con la misma agua que se había de usar en la filtración, es decir el agua a pH 5,9 y que contenía 10 mg/l. de vanadio.

Se necesitaron 26 l. de agua para el lavado, hasta que el efluente no diera reacción a la fenolftaleína.

En ese momento se volvió a iniciar la filtración.

Al pasar 167 l. de agua, el análisis nos daba 0,1 mg/l. de vanadio, dándose por terminada en ese momento la experiencia.

Total de vanadio eliminado en la regeneración: 1670 miligramos.  
mg/.de vanadio eliminado por gramo de bauxita: 6,6.

Como dato complementario, se dosó el vanadio contenido en la solución de hidróxido de sodio, usada para la regeneración:

<u>Vanadio eliminado del agua en la primera filtración. mg.</u>	<u>Vanadio hallado en los 700 ml. de hidróxido de sodio. usados para la regeneración. mg.</u>
---	---

2.550

2.940

Se puede observar que la concordancia es bastante buena, dado que para dosar el vanadio en la solución de hidróxido de sodio, hubo necesidad de trabajar con pequeñas cantidades de líquido, por lo cual los errores se multiplican.

CONCLUSIONES.

De las experiencias realizadas en el curso de este trabajo, pueden deducirse las siguientes conclusiones generales.

- 1°) - La bauxita activada térmicamente fija el flúor contenido en las aguas.
- 2°) - La fijación del flúor se realiza en buenas condiciones, filtrando el agua, cuyo pH ha sido llevado por debajo de 5,5, por una capa de bauxita de un grano de 0,5/1,0 mm. y un espesor filtrante de 30/35 cm. a una velocidad de 2 m/hora.
- 3°) - La temperatura óptima de activación de la bauxita empleada, es la de 400°C, observándose que la bauxita activada a 300° y 500°C, tiene una actividad 25% menor de la bauxita activada a 400°C. El tiempo de calentamiento necesario, para lograr la activación, con el método empleado en estas experiencias, oscila alrededor de 30 minutos.
- 4°) - Aunque existe una influencia de la velocidad de filtración del agua en la eficiencia de la bauxita, las variaciones de ésta, son aproximadamente del 10% para variaciones del 100% en la velocidad.
- 5°) - No se observa una influencia marcada del tamaño de grano de la bauxita en la eficiencia de la misma. A menor tamaño hay un ligero aumento de eficiencia.
- 6°) - El pH del agua es el factor que mayor influencia tiene en la actividad de la bauxita. A menor pH mayor eliminación de flúor. Se observa que entre pH 4,0 y 5,5, no hay diferencia apreciable en el grado de eliminación, siendo esta región de pH la más conveniente. Por encima de pH 6,0 la eliminación disminuye notablemente.
- 7°) - La capacidad de fijación del flúor máxima de la bauxita es aproximadamente 4 mg. de flúor por gramo de bauxita, para un agua cuyo pH se ha llevado a 5,5. Para pH igual o superior a

8,0, la cantidad de flúor fijado, oscila alrededor de 1 mg. por gramo de bauxita.

Es interesante hacer notar que con 1 m<sup>3</sup> (900 kg.), de bauxita activada a 400°C y con un grano de 1,0/1,5 mm., se pueden tratar por filtración alrededor de 1.500 m<sup>3</sup> de agua a pH 5,5 y con un contenido inicial de flúor de 3 mg/l., de tal modo que el efluente contenga como máximo 1 mg/l de este elemento (límite tolerable).

Regenerando la bauxita usada en este tratamiento, es posible volver a tratar igual volumen de agua sucesivas veces.

8°) - Variaciones apreciables en la concentración inicial del flúor en aguas, no tienen influencia notable en la fijación del flúor.

9°) - No se observa alteración de los componentes principales del agua, como consecuencia de la filtración a través de bauxita activada, ésta carece de propiedades ablandadoras.

10°) - Es posible regenerar la bauxita activada repetidas veces, tratándola con solución de hidróxido de sodio al 5% a temperatura ambiente. Se necesitan 2,8 l por kilogramo de bauxita. Para neutralizar el material después de la regeneración puede usarse agua de pH 5,5, necesitándose 100 litros de la misma por kilogramo de bauxita.

La pérdida de materia filtrante debido a la regeneración, no pasa del 0,4% en peso. El material regenerado adquiere el 100% de su actividad inicial.

11°) - La bauxita activada térmicamente a 400°C, elimina el vanadio de las aguas.

12°) - La fijación del vanadio se realiza en buenas condiciones filtrando el agua que contiene este elemento, a pH 6,0, a través de bauxita de un tamaño de grano de 0,5/1,0 mm. y un espesor filtrante de 30/35 cm., a una velocidad de 2 m/hora.

13°) - La cantidad máxima de vanadio fijada por la bauxita activada es de 10 mg por gramo de bauxita, cuando el pH del agua es 6. sin que aparezca vanadio en el efluente.

14º) - Es posible regenerar la bauxita empleada en la eliminación del aluminio, tratándola, a temperatura ambiente, con una solución de hidróxido de sodio al 5%. La cantidad de solución necesaria es de 7,8 l. por kilogramo de bauxita. El material regenerado no recupera la totalidad de su actividad primitiva.

*Y. de la B. B.*  
*18/11/909*

BIBLIOGRAFIA.

- (1) - Goutier A. y Clausmann - Comp.Rend. 157, 94 (1913).
- (2) - Trelles Rogelio A. )Boletín Obras Sanitarias Nación enero de 1938.
- (3) - Black G.V. y Mac Kay F.B. - "Dental Cosmos" Vol.58 (1936) (Ver 19).
- (4) - Lamb A.R., Philippe P.H., Hart K.B. y Hochstedt G. - Am.J. Phys. 106, 350 (1933).
- (5) - Valu M. - Ann.de 1<sup>o</sup> Inst.Pasteur d'Algiere . Vol.10,n<sup>o</sup> 1, (1932). (Ver 2).
- (6) - Cristiani H. y Goutier. Comp.Rend.Soc.Biol.92, 139 (1925).
- (7) - El Día Médico. N<sup>o</sup> 3, mayo 1934 (Ver 18, y 19)
- (8) - Capizzano M., Paterson Toledo R., Mogy F., Valotta J. - Rev. de Medio. y Ciencias Afines. Año 1<sup>o</sup>,n<sup>o</sup> 4 (1939).
- (9) - Dean H.E. y Elvove E.- Eng.News Record. abril 1938.
- (10) - Dean H.E. y Elvove E.-Public Health Report. 48, n<sup>o</sup> 25 (1935) (Ver 2).
- (11) - Charles P.-Rev. Chim.Applicata. 4, 181 (1919).
- (12) - Goutier A. y Clausmann. Comp.Rend. 158, 1631 (1914).
- (13) - Bado Atilio A. - Bolet.Obras Sanit.Nación.25, 13 (1939).
- (14) - Parks G.,Robinson M. y Law M. - Jour.Am.Water Works Assoc. 28, , 8(1936). (Ver 19).
- (15) - Rider H.J.-Jour.Am.Water Works Assoc.28,n<sup>o</sup> 11,(1935)(Ver 19)
- (16) - Smith H.V.y Smith M.O. y Foster E.O. - Tech.Bull.Ariz.Agric. Exp.Stat. N<sup>o</sup> 61 (1936) (Ver 19).
- (17) - Dean H.E.- Journ.Am.Med.Assoc. 107, (1936)
- (18) - Trelles Rogelio A. -Bolet.Obras Sanit.Nación. octubre 1938.
- (19) - Id. Id. Id. marzo 1938.
- (20) - Id. Id. Id. diciemb.1938.
- (21) - Id. Id. Id. junio 1939.
- (22) - Id. Id. Id. agosto 1939.
- (23) - Boruff C.B. - Ind.Eng.Chem. 26, 69 (1934).
- (24) - Scott R.D., Kimberly A.E., Van Horn A.L., Ey L.F.,Waring F. H. - Jour.Am.Water Works Assoc. 29, 9(1937).
- (25) - Kempf, W.E.Galligan, D.A.Greenwood y V.E.Holson - Proc.Iowa Acad.Sci.41, 191(1936).

- (26) - Kramer S.P.- Science 80, 593(1934) Ch.A.29, 1547.
- (27) - Mac Kee R. y Johnston W.-Ind.Eng.Chem. 26, 849 (1934).
- (28) - Fink O.J. y Lindsay F.K. - Ind.Eng.Chem. 28, 947(1936).
- (29) - Gripe Gladys H. y Haas Robert - Ind.Eng.Chem.29, 424(1937).
- (30) - Finkbeiner Carleton H. - Water Works Eng. 91, 990 (1938).
- (31) - Schvedova V.P.-Water Pollution Research.Vol.I, n° 10,(1937).
- (32) - Berham A.B. y Gustafson H. - Ind.Eng.Chem.30, 1011(1938)  
Ch.A.32, 2657.
- (33) - Mac Intire Walter H. - U.S. 2.126.793 Pat. Ch.A.32, 8053.
- (34) - Howard Adler, George Klein y Lindsay F.K. - Ind. Eng.Chem.  
30, 163 (1938).
- (35) - Mac Intire W.H. y Hammond J.W.-Ind.Eng.Chem. 30, 160(1938).
- (36) - Dever Mary y Marian J.W.-Journ.Am. Soc. 39, 1612 (1917).
- (37) - Boswell H.O. y Dilworth H.H. - Journ Phys.Chem.29, 1497(1925)
- (38) - Munro y Johnson - Journ.Phys.Chem. 30, 177(1926).
- (39) - Bary P. - Colloides 5, 517 (1927).
- (40) - Dunstan A., Thole F.H. y Reafry F.G.P. - Journ.Soc.Chem.  
Ind. junio 1924.
- (41) - Raymond O.Benner y A.P. Thompson - U.S.1.778.517(1930)Pat.
- (42) - Souza Santos Theodorico de - Inst.de Pesquisas Techn.de Sao  
Paulo.Boletim 17 (1937).
- (43) - Sanchez J.M. Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 6, 134 (1934).
- (44) - Willard y Winter - Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 5, 7(1933).
- (45) - Thomson y Taylor - Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.5, 87 (1933).
- (46) - Elvove - Public Health Reports 48, 40(1933).
- (47) - Casares y Casares - An.de la Real Soc.Esp.Fís.Quím. XXVII.
- (48) - Tralles Rogelio A. - La Semana Médica n° 40 (1934).
- (49) - Mufos - Rev.Soc.Arg.Miol. 10, 43 (1934).
- (50) - Boer de - Z.Anorg.Chem. 152, 213 (1926) (Ver 48).
- (51) - Journal American Water Works Assoc. 28, 1459 (1936).
- (52) - Bado Atilio A. -An.Soc.Quím.Arg. V, 336 (1917).
- (53) - Raspini Arnoldo - Química - Diciembre 1934.

- (54)-Bado Atilio A. - Zanetta Alberto A. - Anal. Soc. Cient. Argen. Tomo 97, 58, (1921).
- (55)-Reichert Federico y Wernicke R. - Rev. Fno. Agron. y Veter. B. Aires Tomo 2°. 102 (1921).
- (56)-Trelles Rogelio A. - Tesis. Fno. Cienc. Exact. Fís. y Nat. (1920).
- (57)-Montequi y Gallego - Anal. Soc. Kap. Fís. y Quím. 32, 134 (1934).
- (58)-Fleok y Ward - The Analyst. 58, 388 (1933) (Ver 57).
- (59)-Untersuchung und Bewertung von technischen Adsorptionsstoffe (1934).

I N D I C E.

<u>FLUOR.</u>		pág.
Acción del flúor sobre el organismo.....		2
Difusión del flúor.....	"	7
Límites tolerados.....	"	11
Eliminación del flúor de las aguas de bebida.....	"	14
Bauxita activada - Síntesis sobre el mecanismo de la eliminación del flúor.....	"	21
Plan de las experiencias efectuadas.....	"	25
Parte Experimental - A) Activación de la bauxita.....	"	26
Id            B) Método de eliminación del flúor..	"	29
Id            Métodos de determinación del flúor en aguas.....	"	32
Id            Preparación de bauxita activada a diferentes temperaturas.....	"	37
Id            Curvas de adsorción.....	"	39
Id            Determinación de la temperatura óptima de activación.....	"	42
Id            Influencia del tamaño de los granos de la bauxita.....	"	43
Id            Influencia de la velocidad de filtración.....	"	44
Id            Influencia del pH del agua a tratar...	"	45
Id            Curvas de agotamiento de un filtro....	"	47
Id            Regeneración de la bauxita usada en la eliminación del flúor.....	"	58
Id            Apéndice - Ensayo de algunos otros métodos de eliminación del flúor.....	"	62
<u>Vanadio.</u>		
Acción tóxica del vanadio.....	"	65
Eliminación del vanadio de las aguas de consumo.....	"	66
Determinación del vanadio en las aguas de consumo.....	"	67
Eliminación del vanadio de aguas de consumo con bauxita activada.....	"	70
Regeneración de la bauxita usada en la eliminación del vanadio.....	"	72
Conclusiones.....	"	72
Bibliografía.....	"	75