



ELIMINACIÓN DEL VANADIO

DE LAS AGUAS ARSENICALES DE LA REGIÓN DE BELL VILLE

(PROVINCIA DE CÓRDOBA)

POR FEDERICO REICHERT Y RAÚL WERNICKE

I

Repitiendo nuestros ensayos sobre la eliminación del arsénico de las aguas arsenicales de la región de Bell Ville por medio del $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1), hemos podido comprobar que conjuntamente con el arsénico desaparece el vanadio disuelto, por un doble efecto de precipitación química y arrastre, producido este último por el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que se forma.

En efecto, los vanadatos de hierro (VO_3Fe y $(\text{VO}_3)_3\text{Fe}$) son muy insolubles en el agua (2), pero cuando se forman en pequeñas cantidades, o no precipitan o forman una solución coloidal que pasa turbia a través del papel de filtro. En presencia de suficiente cantidad de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitado, el vanadio desaparece de sus soluciones diluidas.

Deducimos estas afirmaciones de los siguientes experimentos.

A. En un litro de solución alcalina de VO_3Na que contenía disueltos 0^{gr}020 de esta sal y 0^{gr}50 de CO_3Na_2 fué adicionada de una solución de 0^{gr}464 de Cl_3Fe . Agitamos durante una hora el líquido con su precipitado y filtramos luego. El filtrado fué llevado a sequedad y su residuo disuelto en 20 centímetros cúbicos de SO_4H_2 diluido. Esta solución no da la reacción de Werther del vanadio con el H_2O_2 . La

(1) Ver *Anales de la Sociedad química argentina*, tomo VI, páginas 451 y siguientes.

(2) SMELIN KRAUT, tomo III, 2, páginas 88-89.

solución tipo al 1 por mil de VO_3Na da, en las mismas condiciones, una intensa coloración pardo rojiza. Por lo tanto, *no quedan cantidades apreciables de vanadio en solución.*

B. En un litro de agua arsenical-vanádica alcalina que contenía :

As.....	0 ^{gr} 001
VO_3Na	0 020
CO_3Na_2	0 800

agregamos 10 centímetros cúbicos de una solución al 5 por ciento de $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Agua y precipitado se abandonaron en una cápsula durante 12 horas sin agitar. Filtrada el agua, su análisis reveló que contenía :

As.....	vestigios
VO_3Na	0 ^{gr} 003

Fueron eliminados 0^{gr}017 de VO_3Na , o sea el 85 por ciento de la sal disuelta.

C. Ensayo efectuado sobre 50 centímetros cúbicos de aguas que contenían cantidades diferentes de vanadio en solución, pero de una misma alcalinidad y a las que se les agregó cantidades iguales de Cl_3Fe .

Nº	VO_3Na en 50 cent. cúb.	CO_3Na_2 s/50 cent. cúb.	Cl_3Fe	Resultados
1	0 ^{gr} 005	0 ^{gr} 40	0 ^{gr} 23	No quedan vestigios
2	0 010	—	—	—
3	0 015	—	—	—
4	0 020	—	—	?
5	0 025	—	—	Quedan vestigios
6	0 030	—	—	Quedan menos de 0 ^{gr} 001 VO_3Na

En estos ensayos, por causas fortuitas, las aguas estuvieron durante cuatro días en contacto con el precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, el que permaneció en el fondo de los recipientes, pues no fueron agitados.

D. Varias muestras de aguas que contenían la misma cantidad de vanadio en solución y de la misma alcalinidad, fueron adicionadas de distintas cantidades de Cl_3Fe .

En 27 centímetros cúbicos de agua, había disuelto :

Nº	VO ₃ Na	CO ₃ Na ₂	Cl ₃ Fe	Resultados
1	0 ^{gr} 010	0 ^{gr} 33	0 ^{gr} 184	No quedan vestigios en solución
2	—	—	0 092	Quedan 0 ^{gr} 0005 VO ₃ Na en solución
3	—	—	0 046	— 0 0023 —
4	—	—	0 023	— 0 0005 —
5	—	—	0 009	— 0 0008 —

Hacemos notar que 0^{gr}010 de VO₃Na requieren 0^{gr}0044 de Cl₃Fe para transformarse en (VO₃)₃Fe, de modo que siempre había suficiente sal férrica en solución como para precipitar el vanadio, pero esta precipitación sólo ha sido total en el caso que se formó una cantidad suficiente de Fe(OH)₃ para producir el arrastre del vanadato férrico.

Esta interpretación parece ser corroborada por el siguiente experimento.

E. Sobre cuatro soluciones diferentes de VO₃Na agregamos iguales de Cl₃Fe y luego alcalinizamos igualmente las cuatro muestras.

En los cuatro casos se produjo el precipitado de vanadato férrico, pero éste sólo se depositó en un caso, en el que hubo mayor formación de Fe(OH)₃, es decir, cuando se formó menor cantidad de vanadato férrico.

En 25 centímetros cúbicos de agua :

Nº	VO ₃ Na	Cl ₃ Fe	CO ₃ Na ₂	Resultados
1	0 ^{gr} 005	0 ^{gr} 046	0 ^{gr} 11	Se deposita, precipitado líquido transp.
2	0 010	—	—	No deposita, precipitado líquido transp.
3	0 020	—	—	—
4	0 040	—	—	—

En los cuatro tubos se forma precipitado y sólo en el número 1 se deposita, quedando el agua transparente. En los tubos números 2, 3 y 4 se deposita poco precipitado y quedan los líquidos muy turbios; filtrados a través de papel no se clarifican y abandonados a sí mismos durante muchos días no desaparece la suspensión, si bien disminuye.

Conclusiones

1^a Las sales férricas y el sulfato ferroso comercial, agregados en cantidad suficiente a las soluciones convenientemente alcalinas de vanadato de sodio, precipitan totalmente el vanadio;

2^a Esta precipitación en las soluciones diluídas de VO_3Na debe ser considerada como el efecto de un doble fenómeno, de precipitación química (formación de vanadato férrico, insoluble) y de acción de arrastre ejercida por el precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que se forma;

3^a La presencia simultánea de arsénico y vanadio en solución, en las condiciones que hemos experimentado, no modifica el comportamiento del precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, como adsorbente y precipitante, tal como lo manifiesta con las soluciones separadas de estos elementos;

4^a El método preconizado por nosotros para eliminar el arsénico disuelto en las aguas de la región de Bell Ville, sirve al mismo tiempo para precipitar el vanadio combinado que contienen.

II

En la primera parte de nuestro trabajo (1) hemos demostrado que la eliminación del arsénico contenido en las aguas de las regiones de Bell Ville por medio de hidrato férrico, obtenido por precipitación y oxidación de una solución de FeSO_4 , que en cierta cantidad se agrega a estas aguas, no solamente es factible desde el punto de vista científico, sino también del práctico y económico. Tomando en consideración principalmente esta faz económica de la operación, nos parece oportuno llamar la atención sobre otra substancia más, que eventualmente puede substituir ventajosamente el FeSO_4 puro y cuyo precio debe ser inferior, es decir, sobre el sulfato aluminico-férrico, preparado en escala mayor en las usinas de las Obras de salubridad por extracción de la tierra pampeana con ácido sulfúrico diluído y empleado para la precipitación de la arcilla coloidal de las aguas del río de la Plata. Esta indicación práctica puede ser de interés, tanto más cuando las Obras de salubridad de la Nación, por decreto

(1) *Revista de la Facultad de agronomía y veterinaria*, tomo II, página 37.

recientemente aparecido, se hacen cargo de la administración y dirección técnica de la usina de Bell Ville (1).

Ahora bien: en esta segunda publicación nos proponemos hacer resaltar la relación que hemos notado entre la alcalinidad, el contenido de arsénico y de vanadio de estas aguas, y comunicar también los resultados obtenidos referentes a la eliminación cuantitativa y simultánea del vanadio, cuerpo que frecuentemente y con cierta regularidad acompaña el arsénico y que, sea por sí solo o en combinación con el último, puede influir sobre el efecto tóxico de estas aguas.

En totalidad, hemos analizado 16 muestras de aguas diferentes, procedentes de los siguientes lugares:

1. Ballesteros, estancia doctor Daneo, pozo A;
2. Ballesteros, estancia doctor Daneo, pozo B;
3. Ballesteros, estancia doctor Daneo, pozo C;
4. Ballesteros, estancia doctor Daneo, pozo D;
5. Ballesteros, estancia doctor Daneo, pozo E;
6. Bell Ville;
7. Bell Ville;
8. Ballesteros, estancia doctor Daneo, pozo F;
9. Olmos, más o menos 80 kilómetros al sur de Bell Ville;
10. Ordóñez, estancia « La Constancia », pozo A;
11. Ordóñez, estancia « La Constancia », pozo B;
12. Bell Ville, aguas corrientes;
13. Alrededores de San Francisco;
14. Alrededores de San Francisco;
15. Etruria;
16. Sanabria (F. C. P.), estancia Schiel;

Estas aguas presentan las siguientes relaciones entre la alcalinidad y los contenidos de arsénico y vanadio:

(1) Es de prever, sin embargo, que la acción precipitante del sulfato Al férrico no será tan eficaz como la del So_4Fe , pues, el poder absorbente de $\text{Al}(\text{OH})_3$, con respecto al $\text{A3}_2\text{O}_3$, es inferior al del $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Nº	Alcalinidad (en cm ³ de HCl/10 por 100 cm ³ de agua)	Arsénico en miligramos por litro	Vanadio en miligramos por litro
1	6,3	0,5	1,1
2	12,5	0,09	0,5
3	6,3	0,11	0,9
4	4,6	0,09	0,3
5	11,0	0,01	0,5
6	15,5	1,1	4,0
7	21,5	1,4	3,8
8	7,0	0,11	0,3
9	6,0	0,10	0,2
10	5,0	0,18	no hay
11	5,5	0,18	no hay
12	12,0	0,70	0,8
13	7,0	0,18	0,04
14	22,0	0,50	0,04
15	10,0	0,20	0,5
16	6,5	0,10	?

De estas cifras y de la representación gráfica se desprende :

a) Que en todos estos casos el grado de alcalinidad es suficientemente elevado para garantizar la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en cantidad necesaria para la eliminación práctica del arsénico sin tener necesidad de alcalinizar artificialmente estas aguas :

b) Las aguas más ricas en arsénico y vanadio corresponden, al mismo tiempo, a las aguas fuertemente alcalinas (véase 6, 8 y 7);

c) En la mayor parte de los casos se observa que el arsénico está acompañado por vanadio, y que la cantidad de vanadio generalmente supera mucho la del arsénico;

d) Una excepción notable forman los casos 10 y 11, tratándose de la ausencia completa de vanadio y de la sola presencia de arsénico, mientras en los casos 13 y 14 la cantidad de arsénico supera la del vanadio.

Es la cuestión, pues, saber si el vanadio, cuyo efecto fisiológico hasta ahora no es muy bien conocido, contribuye o no a aumentar la acción tóxica de estas aguas. Llamamos la atención de que, en los casos donde la enfermedad es comprobada, las aguas contienen arsénico y vanadio juntos, mientras en el caso de las aguas de Ordóñez, provenien-

tes de la estancia de Devrient, que sólo contienen pequeñas cantidades de arsénico, no se han observado los síntomas de la enfermedad.

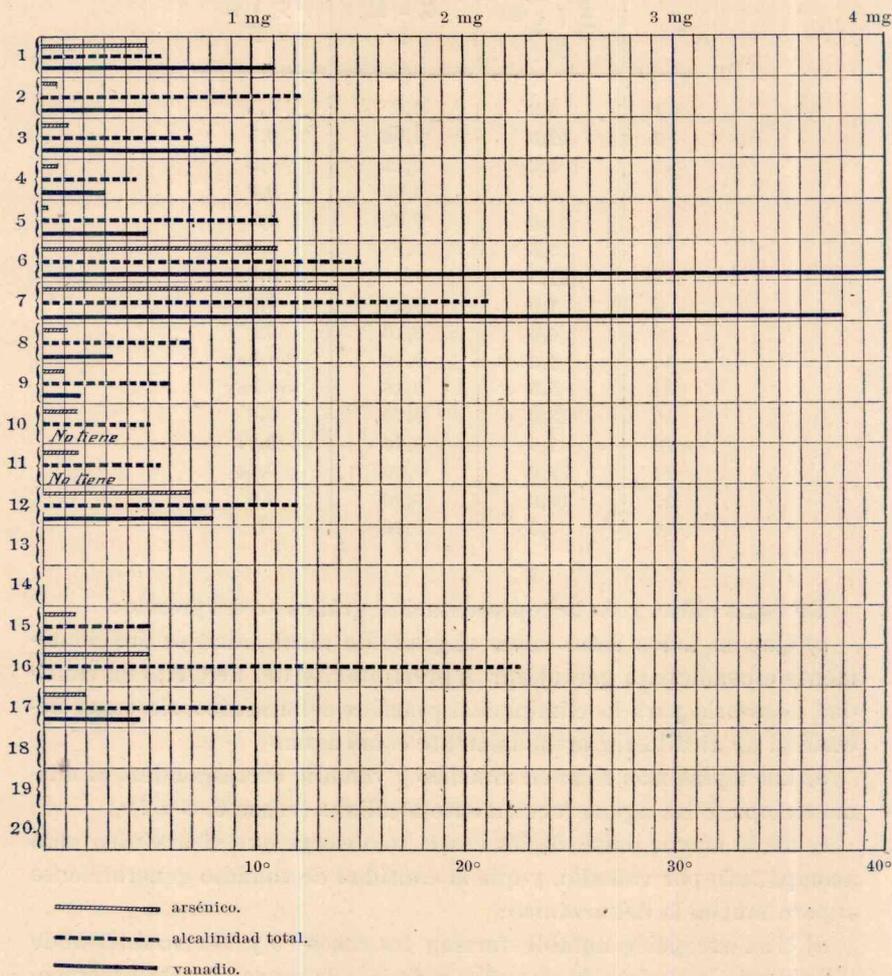


Fig. 1. — Esquema gráfico

Mientras uno de nosotros (1) está ocupado en estudiar los efectos fisiológicos de compuestos vanádicos sobre el organismo, para conseguir un resultado positivo o negativo, *manifestamos como dato impor-*

(1) El doctor Raúl Wernicke.

tante que hemos podido comprobar que el vanadio presente precipita simultáneamente con el arsénico bajo la acción del $\text{Fe}(\text{OH})_3$, de modo que, las aguas arsénico-canadatas en cuestión, después de su tratamiento con suficiente cantidad de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, son libres de arsénico y vanadio.

Si estos cuerpos extraños, aisladamente o por acción aditiva, provocan los efectos fisiológicos observados en estas aguas, después de su purificación con $\text{Fe}(\text{OH})_3$ habrán perdido esta propiedad y serán aptas para el consumo (1).

Encaremos bajo su faz práctica el asunto y ocupémonos con el proyecto de la purificación práctica y económica de estas aguas.

III

Nuestro proyecto está basado en nuestros resultados positivos de laboratorio, demostrando que, por medio del sulfato ferroso cristalizado común de comercio, se puede eliminar el arsénico y vanadio cuantitativamente. Por este hecho creemos estar en condiciones de proponer a los interesados un plan de purificación, el cual, como se desprenderá de esta exposición, es sumamente fácil, barato y sencillo de realizar.

La presentación de un tal proyecto hizo necesario la visita de las diferentes localidades afectadas para conocer las instalaciones hechas y para adaptar el procedimiento al caso local en cuestión. Mientras, efectivamente, el procedimiento de purificación, en principio, es igual en todos los casos, la manera de operar depende siempre de los dos factores dominantes, es decir, del contenido de arsénico y del grado de alcalinidad del agua, factores que permiten calcular la cantidad mínima de FeSO_4 que debe agregarse a las aguas para eliminar el arsénico disuelto, y el límite superior que no debe pasarse para dejar hierro disuelto en las aguas.

Demostraremos con ejemplos la manera de operar, empezando por describir la presentación de las aguas arsenicales en los campos de Ballesteros, de la propiedad del doctor Daneo, y Bell Ville, para considerar luego el caso especial de la purificación de las aguas corrientes de la ciudad de Bell Ville.

(1) Véase parte especial sobre la eliminación del vanadio.

La purificación de las aguas de Ballesteros y alrededores de Bell Ville

En todos estos casos se trata de pozos semisurgentes, cuyas aguas se bombean, por medio de motores a viento, a tanques australianos (véase fotografía), que sirven como depósitos de agua para el ganado o consumo casero. Estos tanques, en combinación con el bebedero correspondiente, son los recipientes que, sin mayor modificación, se prestan para practicar inmediatamente el ensayo de purificación. Demostraremos la manera de operar con el siguiente ejemplo, que fué indicado al mayordomo de la estancia Daneo, para iniciar ahora mismo los ensayos.

PROCEDIMIENTO DE PURIFICACIÓN EN EL CAMPO

Ejemplo. El agua, depositada en el tanque X de la estancia N, contiene $0^{mg}5$ de arsénico por litro y tiene 6 grados equivalentes de alcalinidad (un grado de alcalinidad = $1\text{ cm}^3\text{ HCl}/10\ 100\text{ cm}^3$ del agua para indicador metilorange). Esto quiere decir que la alcalinidad de esta agua es suficiente para transformar todo el sulfato ferroso en hidrato ferroso respectivamente férrico, evitando así automáticamente un exceso de esta sal. Ahora bien; según nuestras investigaciones en el laboratorio sabemos que, para la eliminación del arsénico de un agua con un contenido de 1 miligramo de arsénico por litro, se precisa, para cada metro cúbico, 500 gramos de sulfato ferroso cristalizado. En nuestro presente caso, el agua en el tanque X contiene sólo $0^{mg}5$ de arsénico, por eso tenemos que agregar al metro cúbico 250 gramos o, para mayor seguridad, 300 gramos de esta sal.

Ejecución práctica : Del tanque T se llena la pileta P, o la pileta de reserva P', con el agua arsenical a purificar.

La capacidad de P y P' sea 2 metros cúbicos, y se supone que el consumo diario de agua, para cierta cantidad de animales, importa 1,5 metros cúbicos. La pileta de reserva P' se ha propuesto únicamente para dirigir el proceso de purificación continuamente sin interrupción, es decir, mientras P sirve para purificar nueva cantidad de agua, P' contiene ya el agua purificada e inversamente. Ahora bien : siendo el contenido de P = 1500 litros y sea la concentración del

agua = 0^{mg}5 de arsénico por litro, así resulta que se precisa 450 gramos de sulfato de hierro cristalizado, que hay que agregar a la pileta P, para obtener un agua libre de arsénico. En vez de agregar la sal sólida, es preferible disolverla antes en agua y agregar en estado disuelto. Hecho esto, se revuelve algunos minutos, dejando después todo en reposo para que el hidrato férrico, que contiene todo el vanadio, se deposite, lo que se produce en algunas horas. Las piletas P y P' tienen, en el fondo, un desagüe que permite evacuar el fango ferruginoso. El agua así tratada está lista para el consumo. Como se ve, la operación es sencillísima y ejecutable por cualquier persona de mediana instrucción. Lo único que hay que saber en cada caso especial, es la concentración del arsénico y el grado de alcalinidad, datos que expedirá este laboratorio a base del análisis de cada agua en cuestión.

Teniendo presente que para 1 miligramo de arsénico por litro se precisan 500 gramos de sulfato ferroso (1) para cada metro cúbico, así la cantidad para cada caso es determinada. Tal era la forma como hemos propuesto al doctor Daneo iniciar los ensayos en su campo, después de haber instruido prácti-

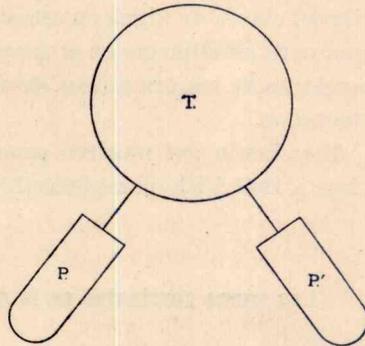


Fig. 2

camente a su mayordomo en la ejecución de la operación, pero causas fortuitas impidieron llevar a la práctica, este verano, los ensayos proyectados. Dada la buena voluntad que siempre ha demostrado el doctor Daneo por estas investigaciones y el interés que, como estanciero y médico, tiene en resolver este problema, esperamos que en la primera oportunidad se iniciarán los ensayos.

En la purificación de aguas para consumo doméstico, la purificación se simplifica. El principio naturalmente es el mismo, solamente que se substituye las piletas por dos damajuanas, por ejemplo, D y D', provistas las dos de sifones. Se agrega al agua en D o D' la cantidad calculada de FeSO₄, se agita un rato y se deja depositar. Se hace pasar después el agua por medio del sifón a través de cualquier filtro

(1) Esta relación entre cantidad de sulfato ferroso a agregar y arsénico a eliminar, no la hemos determinado aún rigurosamente, y será motivo de un próximo trabajo.

para retener el fango ferruginoso, y el agua filtrada está lista para el consumo, no conteniendo más arsénico ni vanadio, ni otras sustancias perjudiciales.

Ahora bien, ¿cuáles son los gastos de la purificación? Los gastos son originados en este caso únicamente por el consumo de sulfato ferroso. El precio de esta sal, en tiempos normales, era 15 pesos moneda nacional los 100 kilogramos, correspondiente a 15 centavos el kilo, o los 300 gramos necesarios para purificar un metro cúbico del agua de Ballesteros costaría 4,5 a 5 centavos. Tal es la faz económica del procedimiento. Aprovechábamos nuestra permanencia en la estancia del doctor Daneo para informarnos sobre otros detalles que, eventualmente, pueden influir sobre la intoxicación, como la presencia de ciertas clases de algas en estas piletas. Hemos coleccionado las muestras para estudiarlas en el laboratorio, al mismo tiempo hemos pedido muestras de las gramíneas de alfalfa (1), crecidas sobre estos terrenos afectados.

Terminado así nuestro programa en Ballesteros, hemos seguido viaje a Bell Ville para describir

Las aguas corrientes en la ciudad de Bell Ville y su purificación

En Bell Ville tenemos que distinguir los dos casos siguientes. Una vez se trata de pozos semisurgentes con sus tanques análogos como en Ballesteros, y en este caso no hay nada que agregar. En el segundo, que nos ocupa ahora, se trata de la purificación de las aguas corrientes de la ciudad.

Por intermedio del señor doctor Gil Pueyrredón, quien, avisado con anticipación, amablemente se puso a nuestra disposición, fuimos presentados al señor Eduardo Saló, encargado del funcionamiento de la usina de agua de la ciudad. Gracias a la intervención de este señor, hemos conseguido los datos que a continuación relatamos.

Como todas las aguas de la región, también las aguas corrientes de Bell Ville provienen de pozos semisurgentes, de los cuales, por medio de la estación de bombas, pasan al gran tanque de agua (utilizado antes en Flores, véase fotografía) con capacidad de 1000 metros cúbicos.

(1) La ceniza de una muestra de alfalfa remitida por el doctor Daneo, no contenía arsénico.

cos. De este tanque deriva la tubería que se extiende sobre un radio de 15 kilómetros. Las obras, actualmente, quedan administradas por la municipalidad de Bell Ville, pero se está en tramitaciones con las Obras de salubridad de la Nación, sin que hasta ahora se hubiese producido un arreglo en forma definitiva. Según los informes del señor Saló, el consumo de agua en Bell Ville llega al máximo de 500 metros cúbicos por día.

Ahora bien: entre las aguas analizadas por nosotros, la de la cañe-

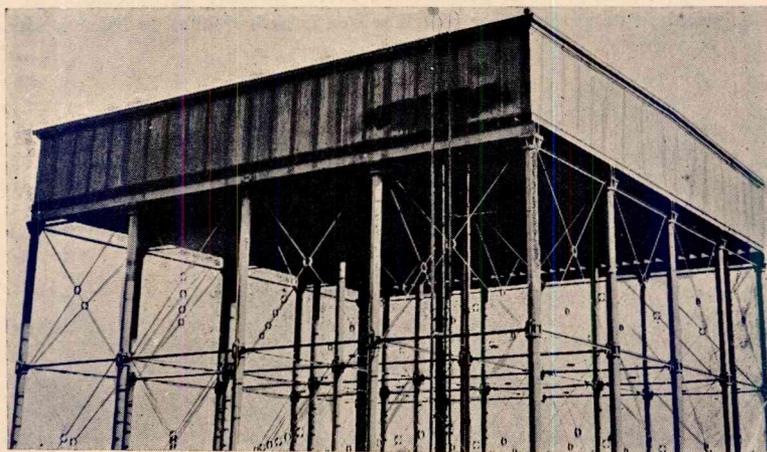


Fig. 3. — Tanque de agua de Bell Ville

ría de Bell Ville, con un contenido de $0^{mg}7$ de arsénico por litro, tiene mayor cantidad de este elemento que las de Ballesteros, y consultados varios habitantes de la ciudad, las quejas sobre la calamidad de estas aguas son generales. Una purificación de estas aguas es tanto más deseable cuanto que no existen dificultades de carácter técnico, y con pequeñas instalaciones (véase fot.) se podría introducir un servicio continuo de purificación, aplicando, por ejemplo, el sistema de decantación y filtración, previa adición del precipitante en forma análoga como se practica en las Obras sanitarias de esta Capital, admitiendo la instalación técnica muchas posibilidades en su ejecución.

(1) Según decreto de fecha ... el ministerio de Obras públicas de la Nación ha encargado a la dirección de las Obras de salubridad, de la administración de la usina de Bell Ville.

Tratándose efectivamente en Bell Ville de la zona más afectada, nos hemos procurado varias nuevas muestras de aguas de diversas fuentes, para confeccionar después una especie de mapa hidrológico que demuestre la relación de estas aguas entre sí.

Villa Ortúzar, febrero de 1919.

Trabajo realizado en el Instituto de investigaciones agropecuarias de la Facultad de agronomía y veterinaria de la Universidad de Buenos Aires.