



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PAMPA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**

Departamento de Química

•

**“DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE  
FLÚOR EN AGUA DE CONSUMO HUMANO DE  
LA CIUDAD DE SANTA ROSA,  
PROVINCIA DE LA PAMPA”**

•

**TRABAJO DE TESIS DE GRADO  
LICENCIATURA EN QUÍMICA**

Presentado por

**CRISTINA NOEMÍ GUIBALDO**

Director

**MSc. ALFREDO HIGINIO GONZALEZ**

Co - directora

**MSc. MARÍA SUSANA BOERIS**

SANTA ROSA - LA PAMPA

2.011

## PREFACIO

Esta tesina es presentada como parte de los requisitos para optar al grado académico de Licenciada en Química de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de La Pampa y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad ni en otra Institución Académica. Se llevó a cabo en el Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, durante el período comprendido entre el 18 de septiembre de 2009 y el 02 de agosto de 2011, bajo la dirección del MSc. ALFREDO HIGINIO GONZALEZ y bajo la co-dirección de la MSc. MARÍA SUSANA BOERIS.

09 / 09 / 2011

.....  
Cristina Noemí GUIBALDO

Departamento de Química.  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.  
Universidad Nacional de La Pampa.

## **AGRADECIMIENTOS**

A quienes dirigieron y orientaron este trabajo de tesis, MSc. Alfredo Higinio Gonzalez, Director, y MSc. María Susana Boeris, Co-directora, por su paciencia, disponibilidad y confianza, muchas gracias.

A los profesores de la carrera de Licenciatura en Química, gracias por transmitirme sus conocimientos, corregir mis errores y celebrar mis triunfos. Admiro mucho vuestra tarea constante y, muchas veces, anónima.

Mi familia, finalmente lo logramos. Gracias mamá por tu constancia y perseverancia, por creer siempre en este proyecto. Gracias hermanos por su ayuda incondicional. Mauri, gracias por ser mi apoyo, mi compañía, mi estímulo. ¡Los amo!

Amigos, gracias por estar siempre que los necesité y por ser parte de tan buenos momentos: Vani, Pame, Leo, Caro, Pao, Seba, Dani, Mario. ¡Los quiero!

Al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UNLPam, que me ha dado la posibilidad de completar mis estudios e iniciarme en la investigación. A quienes dirigieron el Departamento de Química en el transcurso de mis estudios, María Susana Boeris y Gladis Scoles, gracias por su entera disposición y todo el afecto brindado.

A la Lic. Laura Wisner, que me ha facilitado bibliografía y datos locales; muchas gracias por su desinteresada colaboración.

Finalmente, estoy muy agradecida a todos aquellos que de alguna manera han participado en mi formación y en el presente trabajo.

## RESUMEN

El flúor es esencial para la vida, ya que ayuda a la mineralización de huesos y la formación del esmalte dental. Sin embargo, el consumo de cantidades inadecuadas de flúor, tanto por exceso como por defecto, causa alteraciones en la salud.

En el presente trabajo se estudió el contenido de flúor del agua consumida por los habitantes de la ciudad de Santa Rosa, La Pampa, suministrada por el servicio público local, como así también de aguas envasadas comerciales. Además, se determinó pH, conductividad, contenido de calcio y de magnesio.

El estudio realizado confirmó que el contenido de flúor en el agua de red en el norte de la ciudad, presenta concentraciones próximas o excedentes al máximo establecido por la ley provincial, mientras que en la zona sur, la concentración de flúor es menor al mínimo recomendado por dicha ley.

Con respecto a aguas envasadas, de las cuatro marcas de agua analizadas, solo una propició un aporte óptimo de flúor, mientras que el resto presentó un contenido muy inferior a los mínimos recomendados por las legislaciones provincial, nacional e internacional.

Del presente trabajo se concluye que la calidad del agua es variable, ya que depende de la zona si proviene de red pública, o de la marca comercial si corresponde a agua envasada. Sin embargo, para realizar un análisis global, es conveniente reevaluar con nuevas investigaciones, las verdaderas necesidades de flúor en la población, considerando diferentes factores: población sensible, contenido de flúor en agua de bebida, aporte de la dieta y pastas dentales.

## ABSTRACT

Fluoride is essential for life, because helps the mineralization of bone and dental enamel formation. However, consumption of inadequate amounts of fluoride, both by excess or defect, cause alterations in health.

In this work, we studied the fluoride content of water consumed by the inhabitants of Santa Rosa city, La Pampa, provided by the local public service, as well as commercial bottled water. Also, we determined pH, conductivity, calcium and magnesium.

The study confirmed that the fluorine content in the public service water from the north of the city, presented concentrations near or over to the maximum permissible by

provincial law, while those from the south the fluoride concentration was below to the recommended minimum by that law.

Regarding the bottled water, the four samples of analyzed water, only one gave an optimal fluoride value, while the rest presented a lower content than the minimum recommended by provincial laws, national and international regulations.

This paper concludes that water quality is variable. In the case of public service, depends on the area; for bottled water, depends of the commercial name. However, for a global analysis, it should assess with new research the real needs of fluoride in the population, considering several factors: population sensitive, fluoride content in drinking water, dietary intake and toothpastes.

# ÍNDICE

<b>1. OBJETIVOS</b>	<b>1</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN</b>	<b>2</b>
<b>2.1 Generalidades sobre el Flúor</b>	<b>2</b>
2.1.1 Origen del flúor en el agua	2
2.1.2 Exposición al flúor	4
2.1.3 Metabolismo del flúor	7
2.1.4 Efectos sobre la salud y toxicidad	8
2.1.5 Alternativas para corregir el exceso y el defecto de fluoruros en agua	11
<b>2.2 Suministro de agua potable en la ciudad de Santa Rosa</b>	<b>12</b>
<b>2.3 Métodos de análisis para la cuantificación de fluoruros</b>	<b>18</b>
2.3.1 Método de SFANDS	18
2.3.2 Método de electrodo selectivo de iones	19
2.3.3 Método de la Complexona	19
2.2.4 Método de la Alizarina (método de SFANDS modificado)	20
2.2.4 Otros métodos	21
<b>2.4 Tratamiento estadístico de los datos analíticos</b>	<b>21</b>
2.4.1 Criterios de calidad de un método analítico	22
2.4.2 Conceptos estadísticos: media, desviación estándar y varianza	22
2.4.3 Intervalo de confianza	24
2.4.4 Métodos de regresión y correlación en análisis instrumental	24
2.4.6 Correlación	24
2.4.6 Regresión lineal	27
2.4.7 Errores en la pendiente y la ordenada al origen de la recta de regresión	28
2.4.8 Análisis gráfico de los residuos	29
2.4.9 Prueba de homocedasticidad	30
2.4.10 Error asociado al cálculo de una concentración	31
2.4.11 Cifras de mérito del método	32
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>35</b>
<b>3.1 Instrumental</b>	<b>35</b>
<b>3.2 Material de laboratorio</b>	<b>35</b>
<b>3.3 Método de análisis para la determinación de fluoruro</b>	<b>35</b>
<b>3.4 Preparación de patrones, reactivos y muestras para la determinación de fluoruros</b>	<b>35</b>
3.4.1 Reactivo ácido	35

3.4.2 Mezcla ácida de Scott.....	35
3.4.3 Solución de alizarin sulfonato de sodio.....	36
3.4.4 Solución madre de fluoruros.....	36
3.4.5 Solución patrón de fluoruros.....	36
3.4.6 Patrones de calibración.....	36
3.4.7 Muestras de agua.....	37
<b>3.5 Método de análisis para la determinación de calcio y de magnesio</b> _____	<b>37</b>
<b>3.6 Preparación de reactivos y muestras para la determinación de calcio y magnesio</b> ____	<b>37</b>
3.6.1 Solución reguladora de pH.....	37
3.6.2 Hidróxido de sodio.....	37
3.6.3 Titulante EDTA, 0,01N.....	37
3.6.4 Solución de calcio estándar.....	37
3.6.5 Indicadores del punto final.....	38
3.6.6 Muestras de agua.....	38
<b><i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i></b> _____	<b>39</b>
<b>4.1 Toma de muestras</b> _____	<b>39</b>
4.1.1 Muestreo de agua potable.....	39
4.1.2 Muestreo de agua envasada.....	41
<b>4.2 Determinación de la máxima longitud de onda de absorción del complejo zirconio alizarina</b> _____	<b>42</b>
<b>4.3 Calibración univariada</b> _____	<b>43</b>
4.3.1 Recta de calibración.....	43
4.3.2 Recta de regresión lineal ajustada.....	45
4.3.3 Prueba de homocedasticidad.....	46
4.3.4 Cifras de mérito del método.....	48
<b>4.4 Determinación del pH y la conductividad en agua de red</b> _____	<b>49</b>
<b>4.5 Determinación de fluoruros en agua de red</b> _____	<b>50</b>
<b>4.6 Determinación de calcio y de magnesio</b> _____	<b>54</b>
<b>4.7 Determinación de la concentración de fluoruros y otros parámetros en muestras de agua envasada</b> _____	<b>56</b>
<b>5. CONCLUSIONES</b> _____	<b>59</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b> _____	<b>61</b>

# 1. OBJETIVOS

El flúor es un elemento esencial para nuestro cuerpo, por lo que es necesario incorporarlo en la dieta; la principal fuente de flúor es el agua de bebida. Sin embargo, existen ciertas problemáticas relacionadas tanto con el exceso como con el déficit de consumo de flúor en la nutrición humana, por lo que es de suma importancia que el suministro de agua, tanto público como privado, garantice los parámetros de exigencia de flúor.

En este trabajo se ha realizado la determinación del contenido de flúor en agua potable de red y en agua envasada. Así mismo se analizó la concentración de flúor en los términos regulatorios vigentes (legislación provincial, nacional e internacional) y su comparación con investigaciones científicas existentes.

En el presente trabajo se plantearon los siguientes objetivos:

- Determinación experimental del contenido de flúor de diversas muestras de agua de consumo humano.
- Realización de un análisis comparativo del contenido de flúor que poseen las diferentes aguas muestreadas (incluyendo el agua de red domiciliaria y muestras comerciales asequibles en el mercado) a fin de hallar una estimación de las cantidades medias de flúor que consumen los habitantes de la ciudad de Santa Rosa, La Pampa.

La hipótesis del presente trabajo se basa en que los niveles de flúor provenientes de aguas consumidas por los habitantes de la ciudad de Santa Rosa, La Pampa, pueden contener niveles inadecuados de flúor (por exceso o por defecto), lo que podría producir trastornos en la salud humana.

## 2. INTRODUCCIÓN

### *2.1 Generalidades sobre el Flúor*

El flúor diatómico ( $F_2$ ) es un gas de color amarillo claro a temperatura ambiente, de olor característico y muy agresivo. Pertenece al grupo de los halógenos: grupo 17 (VII A) de la tabla periódica. Es el elemento más electronegativo y es muy reactivo, por lo que se distribuye ampliamente en la naturaleza en distintas combinaciones. Se conoce un isótopo estable, el  $F^{19}$ , y los isótopos radiactivos  $F^{17}$ ,  $F^{18}$  y  $F^{20}$ . Su anión haluro, el fluoruro ( $F^-$ ), se forma por captación de un electrón, y tiende a formar sales con los cationes circundantes, principalmente sodio ( $Na^+$ ). Así, el flúor está naturalmente presente en aguas subterráneas y superficiales sólo como ión fluoruro, principalmente en forma de fluoruro sódico ( $NaF$ ). [1, 2, 3, 4, 5]

Los fluoruros son definidos como compuestos binarios o sales de flúor y otro elemento. Algunos ejemplos son el fluoruro de sodio, muy soluble en agua, y el fluoruro de calcio, insoluble en agua. [6]

El flúor es esencial para la vida, ya que ayuda en la mineralización de huesos y la formación del esmalte dental. El consumo de cantidades inadecuadas de flúor, tanto por exceso como por déficit, causa alteraciones en la salud: incidencia de caries dental, fluorosis dental, fluorosis esquelética y fracturas de cadera entre las patologías más frecuentes. [7, 8]

En la tabla 1 se describen algunas propiedades físicas del flúor. [9]

#### **2.1.1 Origen del flúor en el agua**

En la naturaleza, el flúor es casi tan abundante como el carbono o el nitrógeno en la superficie de la tierra, y como el cloro en la litósfera. [5]

La incidencia de fluoruros en agua subterránea es un fenómeno natural que depende básicamente de las condiciones geológicas e hidrogeológicas locales y regionales. [8]

**Tabla 1: Propiedades físicas del flúor.**

<b>Color</b>	Gas	amarillento muy pálido
	Líquido	amarillo canario
	Sólido	amarillo claro (se vuelve incoloro a temperatura inferior a -252 °C)
<b>Punto de fusión</b>	-217 °C	
<b>Punto de ebullición</b>	-188 °C	
<b>Densidad</b>	Sólido (-223°C)	1,3 g ml <sup>-1</sup> aproximadamente
	Líquido (-188°C)	1,108 g ml <sup>-1</sup>
	Gas (CNPT)	1,695 kg m <sup>-3</sup>
<b>Capacidad calorífica</b>	6,80 cal (°C mol) <sup>-1</sup>	
<b>Calor de fusión</b>	390 cal mol <sup>-1</sup> aproximadamente	
<b>Calor de vaporización</b>	1540 a 1580 cal mol <sup>-1</sup>	
<b>Condiciones críticas</b>	Temperatura: -129 °C Presión: 55 atm	
<b>Constante dieléctrica</b>	1556 a -183,6 °C 1487 a -185,5 °C	

Las aguas con elevada concentración de fluoruros son aguas subterráneas que provienen generalmente de pozos profundos, de cenizas volcánicas en el subsuelo, o de napas que se originan en formaciones rocosas ricas en dicho elemento. No siempre existe relación entre el contenido de fluoruros en agua y la naturaleza de los terrenos circundantes, lo cual se debe a que las napas se originan en zonas muy distantes a la perforación. Los principales factores que relacionan al flúor con el agua son: la composición química del agua, la presencia y accesibilidad del flúor en los minerales y el contacto entre la fuente mineral y el agua. [1, 2, 8]

Un estudio hidrogeológico realizado al sur de la provincia de Córdoba, donde las aguas subterráneas de diferentes acuíferos en la zona son ricas en fluoruros, revela que la fuente principal del elemento, así como del arsénico, son los componentes de los sedimentos muy finos que están en contacto con el recurso, tales como minerales y fragmentos líticos volcánicos; y su presencia en el agua se debe a procesos de disolución e intercambio de iones, favorecidos por la no circulación del agua, pH alto y ambientes oxidantes. [10]

Aunque no en concentraciones elevadas, se lo puede encontrar también en aguas superficiales. Así, por ejemplo, el Río Blanco (provincia de Mendoza) y el Río Los Sauces (provincia de La Rioja) están entre los más ricos en fluoruros, que llegan a contener en algunas épocas del año, 1,2 y 1,4 mg L<sup>-1</sup> respectivamente. [11]

Entre los minerales fluorados se encuentran la criolita [Al<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>.6NaF]; la fluorita o espato flúor [CaF<sub>2</sub>]; la apatita [CaF<sub>2</sub>.3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (figura 1); y otros de menor importancia. [8]



**Figura 1:** De derecha a izquierda, minerales criolita, fluorita y apatita.

Es frecuente que en un mismo lugar las aguas de napas menos profundas contengan significativamente menor cantidad de flúor que las napas más profundas. Se observa que el contenido de fluoruro natural en suelos aumenta con la profundidad y que sólo del 5% al 10% es soluble en agua. También se ha observado que muestras tomadas de diferentes sectores de un mismo acuífero pueden ofrecer aguas con diferentes contenidos de fluoruros, tal como se demostró en la cuenca del arroyo Chaján, provincia de Córdoba, donde se determinaron concentraciones desde 1,75 hasta 18 mg L<sup>-1</sup> de fluoruros. [3, 4, 8, 11]

### **2.1.2 Exposición al flúor**

Las condiciones climáticas de la región influyen en el nivel óptimo de flúor en agua potable, debido a que la cantidad de agua ingerida por las personas se relaciona con la temperatura del aire. Tal es así, que el Código Alimentario Argentino establece las cantidades máxima y mínima de fluoruros en agua en función de la temperatura promedio de la zona, como se muestra en la tabla 2. [12, 13]

**Tabla 2: Contenidos máximo y mínimo de fluoruros en agua establecidos por el Código Alimentario Argentino.**

<b>Temperatura media anual de la zona</b>	<b>Límite inferior de fluoruro (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Límite superior de fluoruro (mg L<sup>-1</sup>)</b>
<b>10,0 a 12,0 °C</b>	0,9	1,7
<b>12,1 a 14,6 °C</b>	0,8	1,5
<b>14,7 a 17,6 °C</b>	0,8	1,3
<b>17,7 a 21,4 °C</b>	0,7	1,2
<b>21,5 a 26,2 °C</b>	0,7	1,0
<b>26,3 a 32,6 °C</b>	0,6	0,8

El agua es la principal fuente de exposición a fluoruros. <sup>[2]</sup>

En la zona sur de la provincia de Córdoba, la temperatura media anual es de 16 °C; el ente regulador, Dirección Provincial de Aguas del Sur (Di.P.A.S.), asume el límite de 1,3 mg L<sup>-1</sup> de fluoruros como máximo contenido en agua potable. Una investigación realizada en esa zona advierte sobre el exceso de fluoruros en aguas subterráneas que se emplean para consumo humano, animal y otros usos domésticos y agrícolas. Vinculado a ello, se observa que niños de la zona presentan fluorosis dental de diferente severidad. <sup>[11]</sup>

Un estudio realizado en México, estableció que el agua de bebida aporta el 63% de la ingestión total de fluoruros. <sup>[7]</sup>

Los alimentos y las bebidas en general, también contienen flúor, aunque en cantidades trazas. El pescado, el té y algunas verduras pueden contener niveles altos, pero los demás productos alimenticios difícilmente sobrepasen los 10 mg de flúor por kg de alimento. El té es una de las bebidas más enriquecidas en fluoruros, también la espinaca y la batata usualmente absorben una alta proporción del flúor contenido en el agua del suelo. <sup>[8, 14]</sup>

El tenor de flúor en el suelo o en el agua de riego y de bebida animal, por lo general, no influye sobre el contenido del elemento en el vegetal, en la carne o en la leche animal. El flúor no es un elemento esencial para los vegetales pero sí para los animales; sin embargo, en los animales, el riñón excreta el elemento casi totalmente, lo que retiene el cuerpo se

deposita en el sistema óseo, por lo que el flúor asimilado no es ingerido por el ser humano. [2, 8]

Se ha observado que los alimentos que involucran mayor consumo de fluoruros han sido los preparados y cocidos con agua con mayor contenido de flúor, lo cual se explica por la concentración del fluoruro al evaporarse el agua. Dicha investigación se realizó en la ciudad de Hermosillo, Sonora, México y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3. [7]

**Tabla 3: Ingestión promedio de fluoruros en niños de 8 y 9 años de edad, de la ciudad de Hermosillo, Sonora, México.**

<b>Barrio</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>Concentración de F<sup>-</sup> en agua de consumo (mg L<sup>-1</sup>)</b>	2,77	0,78	<b>0,54</b>
<b>Ingestión de agua (L día<sup>-1</sup>)</b>	1,87	2,06	<b>1,57</b>
<b>Ingestión de F<sup>-</sup> por agua (mg día<sup>-1</sup>)</b>	3,69	1,61	<b>0,77</b>
<b>Ingestión de F<sup>-</sup> por alimentos (mg día<sup>-1</sup>)</b>	1,72	0,71	<b>0,73</b>
<b>Ingestión total de F<sup>-</sup> (mg día<sup>-1</sup>)</b>	<b>5,41</b>	<b>2,32</b>	<b>1,51</b>

En la actualidad se debe considerar el aporte por parte de los dentífricos, los enjuagues bucales y los medicamentos, todos ellos contribuyen con la ingesta de flúor en cantidades muy variables. Sin embargo, el flúor contenido en el agua se absorbe prácticamente todo, mientras que el ingerido con el resto de los alimentos se asimila en un nivel elevado pero en proporción significativamente menor. [14, 15]

Como regla general, se sabe que las aguas con alto contenido en flúor son aguas duras, con concentraciones notables de calcio, magnesio y/o aluminio. Estos iones influyen negativamente en la absorción del flúor, disminuyendo sus efectos fisiológicos. [1, 3]

Se ha demostrado que exposiciones crónicas a concentraciones elevadas de fluoruros junto con una deficiente ingesta de calcio constituyen un factor causal de osteopatías en niños. Una investigación llevada a cabo en Tanzania, África, reveló que el 52% de 298 niños diagnosticados, sufría algún tipo de deformación ósea por fluorosis esquelética. [16]

El aporte en flúor de los alimentos se estima de 0,25 a 0,30 mg L<sup>-1</sup> diario, con un máximo de 0,50 mg L<sup>-1</sup>. Las personas que consumen agua con 1 mg L<sup>-1</sup>, se estima que ingieren de 1 a 1,5 mg L<sup>-1</sup> a diario. Estos valores son convenientes para una correcta formación ósea y dentaria, y aportan una mayor resistencia a la acción de la caries. [2, 4]

También se pueden detectar fluoruros en la atmósfera, en valores de 0,05 a 1,90 mg m<sup>-3</sup>, más elevados en lugares con actividad volcánica manifiesta o industrias emisoras de estos gases. Entre los contaminantes industriales de fluoruros, se enumeran los provenientes de la manufactura de aluminio, plomo, níquel y cobre, industrias de acero, opacificaciones de cristal y esmalte, producción de ácido fluorhídrico, catalizadores de reacciones orgánicas. También se lo puede encontrar en algunos plaguicidas y en la fabricación de abono. [6, 17]

### 2.1.3 Metabolismo del flúor

El flúor ingerido es rápidamente absorbido por la mucosa gástrica. Una vez en el estómago reacciona con el ácido clorhídrico y forma ácido fluorhídrico, el cual tiene efecto corrosivo sobre la mucosa gástrica. El flúor se absorbe, pasa al torrente sanguíneo y sigue el metabolismo del fósforo aunque no proporcionalmente. Luego se dirige a los diferentes tejidos por mecanismos de transporte pasivo. Se distribuye principalmente en el esqueleto y una pequeña cantidad en el esmalte dental, también forma parte de uñas, cabellos y epidermis. Su fijación en los huesos progresa hasta los 55 años de edad aproximadamente. En algunos tejidos integra la materia orgánica nitrogenada, y en otros se encuentra como parte de las sales inorgánicas, carente de enlace orgánico. También se deposita en tiroides, aorta y riñones. [2, 4, 6]

Se ha estimado que en zonas donde la concentración de fluoruros en agua de bebida es apropiada, su fijación en el esmalte dental aumenta progresivamente desde 50 mg kg<sup>-1</sup> a los 10 años de edad, hasta 100 mg kg<sup>-1</sup> a los 30 años de edad; mientras en zonas de mayor abundancia (1,5 a 2 mg L<sup>-1</sup>) sobrepasa 170 mg kg<sup>-1</sup> a los 10 años y se estabiliza en 370 mg kg<sup>-1</sup> a los 30 años. Lo mismo ocurre en el hueso, encontrándose hasta 4 mg kg<sup>-1</sup> de hueso en personas expuestas a concentraciones de 1 mg L<sup>-1</sup> durante 20 años, en quienes son evidentes los cambios óseos. [16]

La vía de excreción más importante es la orina: el cuerpo regula la acumulación de concentraciones tóxicas de fluoruro mediante la fijación en los huesos y la excreción renal. La cantidad eliminada depende del estado general de salud del individuo y de su exposición histórica al flúor. [2]

Una investigación realizada en México, demostró que en niños que han estado expuestos por períodos prolongados al consumo de fluoruro, y que han dejado de ingerir cantidades elevadas, su remoción a través de orina se ve aumentada. Estos casos se encontraron en niños que reemplazaron su agua de bebida por aguas purificadas con concentraciones en el rango de 0,05 a 0,50 mg L<sup>-1</sup>. Tal situación fue explicada por Largent, quien demostró la movilización de los fluoruros debida a un balance negativo. [7]

#### **2.1.4 Efectos sobre la salud y toxicidad**

El fluoruro es considerado metabólicamente como un elemento vestigio potencialmente tóxico con algunas funciones bioquímicas indispensables. [7]

La bibliografía más antigua, indica que no existe evidencia de que el uso tópico de flúor sea efectivo en cuanto a prevención de caries dental, lo cual puede deberse a que la acción del flúor es permanente y progresiva. Sin embargo, publicaciones más actuales, en el marco de la odontología, aseguran que el uso tópico de agentes fluorantes, favorece la resistencia al ataque ácido de las piezas dentales como consecuencia del depósito de fluorapatita en el esmalte dental y, por lo tanto, la disminución de la solubilidad del mismo. Hay investigaciones que indican la menor frecuencia de caries dental en niños y adultos de poblaciones que consumen agua con mayor tenor de flúor. [2, 10, 18]

En los últimos años, en países desarrollados, ha tomado suma importancia la fluoración del agua como método natural de prevención de caries dental. La concentración óptima de flúor recomendada para tal objetivo varía en alrededor de 1 mg L<sup>-1</sup>. Este elemento, en cantidades adecuadas, es necesario para mantener la dureza de los dientes y disminuir la solubilidad del esmalte dental, en consecuencia logra minimizar la incidencia de caries dental. [2, 3]

Un informe publicado por la OMS estima que cinco mil millones de personas en el mundo han sufrido caries dental y que, con el cambio en los hábitos alimenticios, es probable que dicha patología aumente en muchos países en desarrollo debido principalmente al creciente consumo de azúcares y a una exposición deficiente al flúor. [19]

La población más sensible al déficit de flúor corresponde a niños y a embarazadas. La mujer durante el embarazo aumenta su acidez bucal, por lo que necesita una mayor protección contra la caries y la desmineralización. Además la madre debe aportarle el mineral a su feto para prevenir dientes mal calcificados y alteraciones en el esmalte dental del niño, por lo que se debe tener en cuenta que el desarrollo dental comienza en el primer

mes de gestación. En los niños, que están en edad de crecimiento, el déficit en cualquier nutriente implica riesgos para su salud. [16, 20]

Dosis excesivas de flúor son perjudiciales. Concentraciones mayores a  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  en agua ocasionan fluorosis dental: esmalte dental moteado. Los niños pequeños son más sensibles a esta lesión, aunque no se manifieste hasta los 10 años aproximadamente, entonces el daño ya es irreversible. Por ejemplo, en España, desde el año 2004, las aguas envasadas cuya concentración de flúor supera  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  deben indicarlo en el envase y mostrar la leyenda “no es adecuada para el consumo regular de los lactantes y niños menores de siete años”. [2, 3, 4, 21]

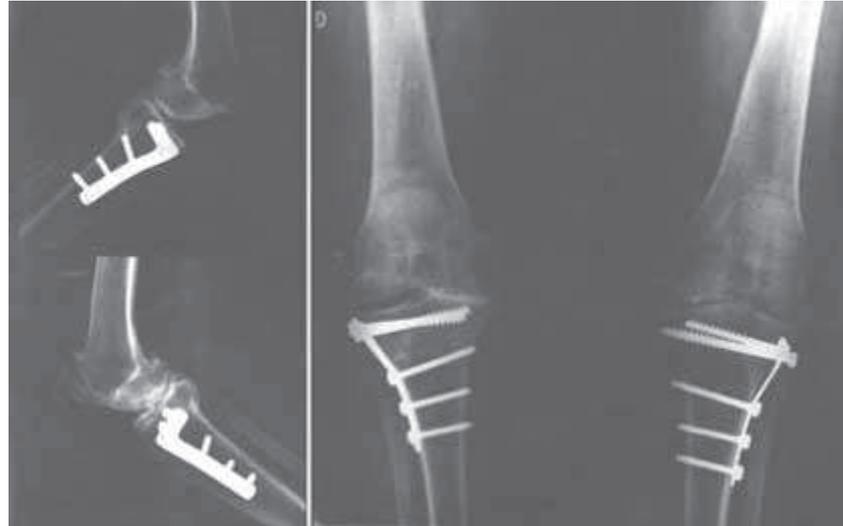
La figura 2 muestra los efectos del exceso de consumo de fluoruro en los dientes.



**Figura 2: Casos de fluorosis dental leve (arriba) y fluorosis dental severa (abajo) en niños.**

En cuanto al empleo tópico de productos fluorados, hay referencias que indican una disminución del 20 al 35% de incidencias de nuevas caries dentales. No obstante, el 15% de los niños que consumen bajos contenidos de fluoruros en agua, pero que emplean pastas dentales con  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  del mineral, presentan signos de fluorosis dental después de un año de seguimiento. [16]

En el esqueleto también es un nutriente esencial, aporta a la dureza de los huesos. No obstante, la fluorosis esquelética puede conducir al depósito de fluoruro cálcico en la trama ósea, aumentando el volumen y peso del hueso (figura 3), que se deforma y torna frágil; conduciendo a la osteoporosis, con casos extremos de invalidez o mutilación. [3, 15]



**Figura 3: Casos de osteoporosis por fluorosis esquelética.**

Los niños tienen más riesgo de fluorosis esquelética porque están en crecimiento, son lábiles desde el punto de vista nutricional, tienen fácil acceso a sustancias tóxicas fluoradas y, en muchas ocasiones, no se hacen diferencias en el contenido de flúor entre productos destinados a niños y a adultos, como pastas dentales. [16]

En una entrevista realizada al titular de la Confederación de Odontólogos de la República Argentina (CORA), el señor Guillermo Vera, sostiene que en las provincias donde el agua no tiene flúor la población es más vulnerable y tiene más caries que en otras zonas donde está presente el mineral, y sostuvo que de cada 10 personas, 9 tiene caries dental. Por otra parte, el titular de la CORA también declaró que en La Pampa y zonas de Buenos Aires hay exceso flúor, causa de daños en los dientes y graves problemas esqueléticos. [22]

Se ha relacionado al cáncer con altos niveles de flúor en agua de bebida. La Asociación Internacional de Investigación en Cáncer, IARC, en 1982 y 1987, evaluó numerosos estudios epidemiológicos respecto a esta asociación, y consideró que tales investigaciones no ofrecen evidencia suficiente de carcinogenicidad en humanos. La IARC incluye al flúor en el grupo 3: no clasificado. [14, 19]

En 2002, el Programa Internacional sobre Seguridad Química, IPCS, consideró todos los nuevos datos al respecto y concluyó que existe evidencia de carcinogenicidad en animales de experimentación, pero que esa evidencia no alcanza para afirmar que el fluoruro causa cáncer en humanos; sin embargo, la información sobre cáncer en huesos es relativamente limitada. La IPCS también informó que no existe relación aparente de los casos de síndrome de Down o malformaciones congénitas con el consumo de fluoruros en agua de bebida. <sup>[19]</sup>

Existen datos que asocian ciertas formas de insuficiencia renal con los efectos del fluoruro ingerido, sin embargo, las referencias son limitadas. <sup>[19]</sup>

En cuanto a la intoxicación aguda, cabe mencionar que el flúor y sus sales son altamente tóxicos, puede conducir a gastroenteritis hemorrágica, nefritis aguda tóxica, lesión al hígado y al músculo cardíaco en distintos grados y finalmente muerte. La dosis que provoca síntomas clínicos de intoxicación se ha calculado con una variación de 7 a 140 mg de fluoruro sódico; mientras que la dosis letal de dicha sal se estima entre 32 y 62 mg por Kg de peso corporal, o sea, de 2 a 5 g para un hombre adulto y de 500 mg para un niño. <sup>[2, 6]</sup>

### **2.1.5 Alternativas para corregir el exceso y el defecto de fluoruros en agua**

En países donde se controla el tenor de flúor en agua y se analizan sus beneficios, se recomienda que el agua que contiene más de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  sea sometida a un tratamiento desfluorante; por el contrario, si el agua aporta poco o nada de flúor, se aconseja que se practique la fluoración. <sup>[4]</sup>

En varias localidades de la provincia se aplican tratamientos para disminuir el contenido de fluoruros y otros elementos perjudiciales para la salud, tales como el arsénico. <sup>[22]</sup>

En la defluoración del agua no se pretende extraer todo el elemento, sino sólo una parte, de modo que se alcance el nivel adecuado. Se puede determinar la técnica más apropiada teniendo en cuenta la cantidad de flúor que sería necesario remover. <sup>[14]</sup>

El tratamiento con hueso molido ha sido usado en varias localidades en La Pampa, su rendimiento es alto y su costo es bajo. La técnica que emplea alúmina activada brinda mayor extracción y es más costosa, pero también es útil para la extracción de arsénico, el cual es frecuente en aguas que contienen alto nivel de flúor. Un tratamiento de remoción media es el ablandamiento con cal, pero el inconveniente radica en que el agua debe

contener magnesio o se le debe agregar; además existe una deposición de residuos ya que el flúor se extrae como precipitado y no es adsorbido como en los casos anteriores. [2, 14, 23]

El uso de resinas de intercambio iónico permite regular fácilmente la remoción de flúor (y también arsénico) según sea necesario, pero para una planta de tratamiento se requieren grandes volúmenes de resina, lo cual encarecería demasiado el tratamiento. Se debe tener en cuenta que la ciudad de Santa Rosa registra consumos máximos de hasta 46.000 m<sup>3</sup> de agua potable por día. Se emplean equipos de intercambio iónico en Limay Mahuida, desde 2005; colonia Emilio Mitre y Árbol Solo, desde 2007, entre otros menos recientes. [14, 24, 25]

Corregir el déficit de flúor en agua de bebida se puede pensar como una medida más fácil que solucionar su exceso. Sin embargo, adicionar una sal de fluoruro al agua implica aportar una sustancia medicamentosa al consumidor, y ello no es una práctica habitual. Además, la población y los profesionales de la salud pueden estar en desacuerdo con la medicación en masa. En la provincia contamos con un caso similar: la iodación de la sal de mesa como medida de prevención de bocio. Del mismo modo se puede pensar la fluoración del agua, así como la fluoración de la sal de mesa o la harina de trigo, por ejemplo. [14, 17]

En la bibliografía consultada se encuentran autores que defienden la fluoración fehacientemente y quienes niegan todo beneficio derivado de la misma. Un boletín de la Organización Panamericana de la Salud, OPS, menciona los beneficios de la fluoración en la sal de mesa, rescatando el ahorro económico al disminuir la necesidad de tratamientos dentales y la importancia en que toda la población tiene acceso al alimento, sin distinción de sector socio-económico, edad o distribución geográfica. [26]

Los compuestos usados para adicionar flúor al agua son fluoruro sódico, sílico fluoruro sódico y ácido hexafluorsilícico. Este último se emplea con mayor frecuencia y, por lo general, se obtiene de la industria de los fertilizantes fosfatados, motivo por el cual podría estar contaminado con metales pesados, arsénico y trazas de isótopos radiactivos. [18]

## ***2.2 Suministro de agua potable en la ciudad de Santa Rosa***

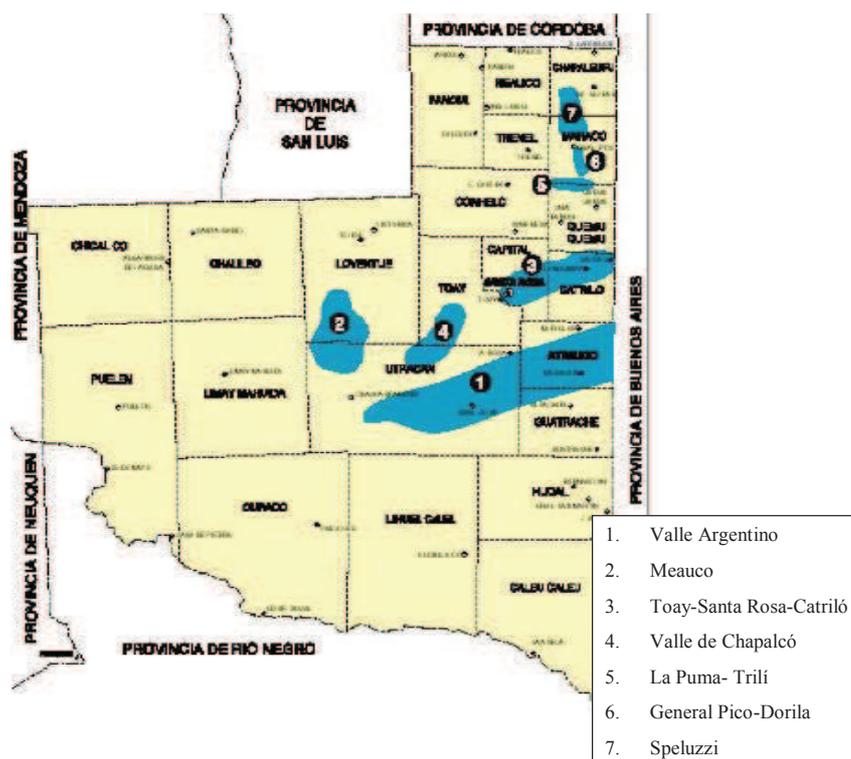
El Código Alimentario Argentino establece:

*"Con las denominaciones de agua potable de suministro público y agua potable de uso domiciliario, se entiende la que es apta para la alimentación y uso doméstico: no deberá contener sustancias o cuerpos extraños de origen biológico,*

*orgánico, inorgánico o radiactivo en tenores tales que la hagan peligrosa para la salud. Deberá presentar sabor agradable y ser prácticamente incolora, inodora, límpida y transparente. El agua potable de uso domiciliario es el agua proveniente de un suministro público, de un pozo o de otra fuente, ubicada en los reservorios o depósitos domiciliarios. Ambas deberán cumplir con las características físicas, químicas y microbiológicas que el presente código establece."*<sup>[12]</sup>

La Municipalidad de Santa Rosa, a través de la Dirección de Hidráulica, provee el servicio de agua potable a la ciudad, siendo además la encargada de recoger los líquidos residuales para su posterior tratamiento y deposición final.

Desde el año 1925, fecha en la que se realizó la primera perforación en lentes del acuífero denominado Toay-Santa Rosa-Catriló, por parte de Obras Sanitarias de la Nación, se ha extraído agua subterránea para proveer a la ciudad. La figura 4 muestra las fuentes subterráneas de agua en La Pampa.



**Figura 4: Principales acuíferos en la provincia de La Pampa.**

Con la sanción de la ley N°1027 en 1980 y su decreto reglamentario N°193 sobre el “régimen y conservación del agua potable”, la Municipalidad de Santa Rosa toma el control de la explotación del acuífero, siendo la Administración Provincial del Agua el ente contralor en la provincia de La Pampa.

Desde el año 2005, llega a la ciudad agua del Acueducto Río Colorado, actuando éste como principal sistema (sistema base) de provisión, y se completa la demanda de la ciudad con el encendido y apagado de las bombas de las perforaciones del acuífero Santa Rosa-Anguila-Uriburu. Es decir, que la ciudad recibe un abastecimiento mixto de agua subterránea y superficial.

La mezcla de agua que proviene de las perforaciones del acuífero local, no necesita tratamiento de potabilización, y simplemente es adicionada con cloro gaseoso para preservar su calidad microbiológica. En cambio el agua de río, requiere de un proceso de potabilización, que se efectúa en la planta potabilizadora en la localidad de Pichi Mahuida, y luego llega a través del Acueducto Río Colorado a la ciudad. Así el agua de distinto origen, se mezcla en las cisternas y luego es elevada a los tanques de distribución. La figura 5 muestra dos fotografías de la planta potabilizadora de Pichi Mahuida.



**Figura 5: Planta potabilizadora de agua en Pichi Mahuida.**

Para un apropiado suministro del servicio, la ciudad cuenta con cuatro centros de abastecimiento de agua (figura 6):

- CAS (centro de abastecimiento sur) en intersección de calles Palacios y Circunvalación Santiago Marzo. Con una reserva máxima de 12.000 m<sup>3</sup> (figura 6).
- CAN (centro de abastecimiento norte) en calle R. B. Díaz. Con una reserva máxima de 3.600 m<sup>3</sup> (figura 6).
- CAE (centro de abastecimiento este) cito en el barrio Santa María de La Pampa. Con una máxima reserva de 1.300 m<sup>3</sup> (figura 6).
- CAO (centro de abastecimiento oeste) en calle Monteiro Acuña, barrio Los Hornos. También con una reserva máxima de 1.300 m<sup>3</sup> (figura 6).

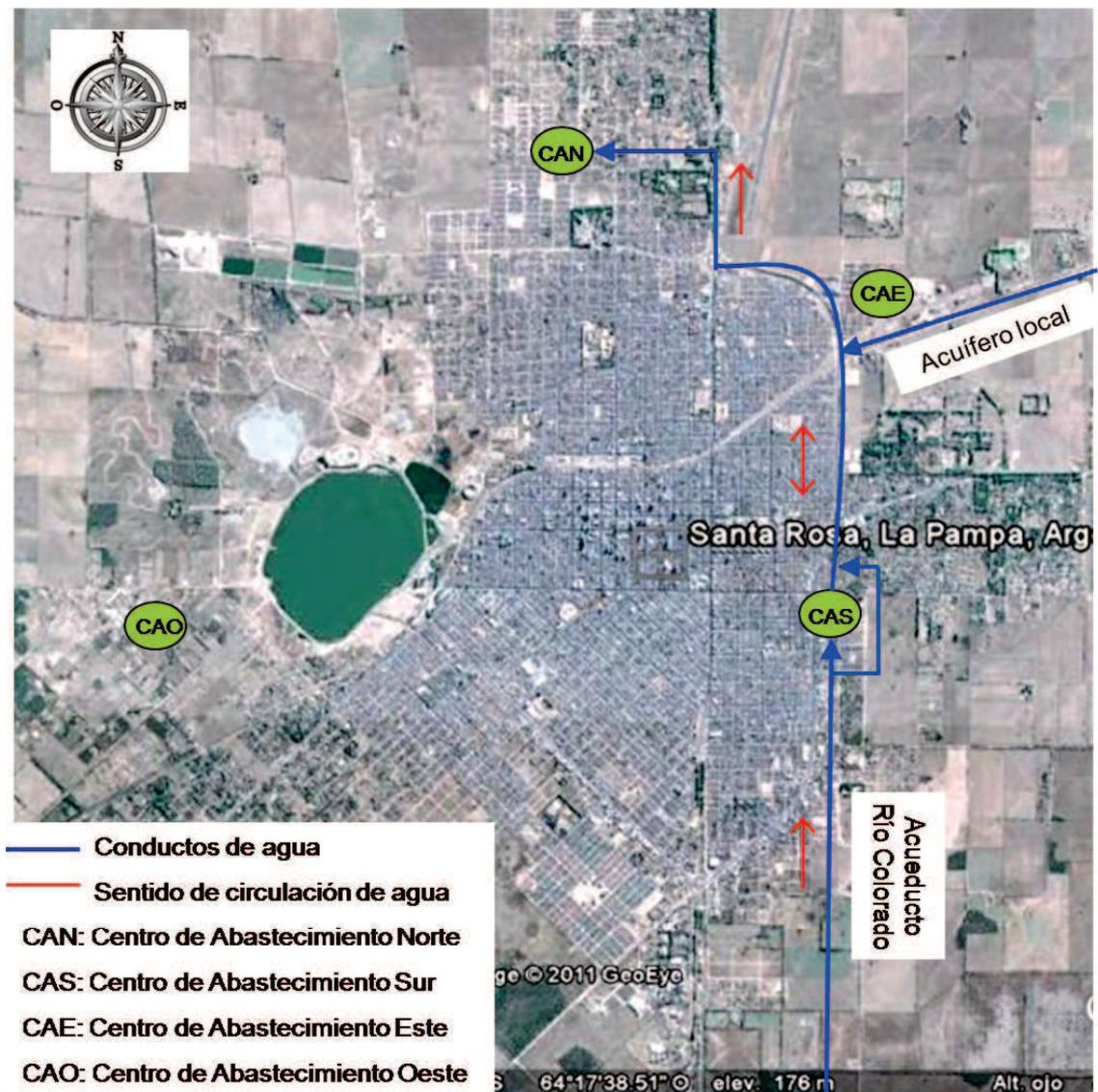


Figura 6: Abastecimiento de agua a la ciudad de Santa Rosa.

El acueducto del Río Colorado proporciona flujo constante de agua (sistema base), el cual es recibido en el CAS. Las fluctuaciones en la demanda se controlan con el suministro del acuífero local cuyo principal receptor es el CAN. Ambos centros de abastecimiento están interconectados de modo de permitir la distribución apropiada del agua proveniente tanto del acuífero como del acueducto, conforme la demanda aumente o disminuya.

El CAE es abastecido por el CAN, mientras que el CAO recibe agua del CAS. Las figuras 7 y 8 muestran fotografías de los tanques elevados de los cuatro centros de abastecimiento.

Las cañerías maestras y de impulsión tienen una longitud de 125 km, siendo el diámetro de diferente magnitud según el trayecto.

A través de una red de cañerías de aproximadamente 370 km, denominada red de agua potable, el servicio llega a cada domicilio. Hay alrededor de 37.000 conexiones de agua potable en la ciudad.



Figura 7: Centro de abastecimiento sur (CAS) a la izquierda y centro de abastecimiento norte (CAN) a la derecha.



Figura 8: Centro de abastecimiento este (CAE) a la izquierda y centro de abastecimiento oeste (CAO) a la derecha.

El suministro de agua potable en la ciudad es responsabilidad de la *Municipalidad de Santa Rosa*, quien cuenta con la *Secretaría de Obras y Servicios Públicos y Planeamiento Urbano*, que controla y administra el servicio mediante la *Dirección de Hidráulica*. Esta última, tiene dos dependencias: *Subdirección de Redes*, encargada de la red de cañerías que suministra el servicio a cada domicilio, y la *Subdirección de Hidráulica*, ocupada en suministrar agua de calidad potable a la red.

El municipio local cuenta con estaciones de bombeo en diferentes barrios para otorgarle presión al suministro en dicha zona. La tabla 4 enumera las estaciones de bombeo, su ubicación en la ciudad y el centro que las abastece.

**Tabla 4: Estaciones de bombeo en la ciudad de Santa Rosa, La Pampa.**

<b>Estación de bombeo</b>	<b>Ubicación</b>	<b>Centro abastecedor</b>
<b>EB 1</b>	Stieben y Mendoza	<b>CAN</b>
<b>EB 2</b>	Laguna Don Tomás	<b>CAS</b>
<b>EB 3</b>	Barrio 5000	<b>CAS</b>
<b>EB 4</b>	Barrio 3000	<b>CAN</b>
<b>EB 5</b>	Barrio Escondido	<b>CAS</b>
<b>EB6</b>	Ruta 5	<b>CAS</b>
<b>EB 7</b>	Barrio Santa María de La Pampa	<b>CAN</b>
<b>CAS</b>	Av. Palacios esq. Av. Circ. Santiago Marzo	<b>CAS</b>
<b>CAO</b>	Barrio Los Hornos	<b>CAS</b>

La figura 9 muestra el plano indicando el área que abastece cada estación de bombeo.

Desde el laboratorio que posee la Municipalidad de Santa Rosa, se realizan controles de calidad. Diariamente, se analiza el agua que ingresa proveniente del Acueducto Río Colorado, y el agua que egresa de los cuatro centros de distribución.

Los análisis son de carácter microbiológico y físico-químicos; el primero de ellos, investiga la presencia de microorganismos patógenos que no deben estar presentes, y otros que pueden estarlo en un número permitido según el Código Alimentario Argentino (CAA) en un agua potable; el análisis físico-químico incluye determinaciones de pH, conductividad eléctrica, cloruros, sulfatos, fluoruros, cloro libre residual, cloro total, etc.

Con periodicidad semanal, se toman muestras de treinta grifos domiciliarios, para ser analizados posteriormente, denominándose “circuito de agua potable”. Con este procedimiento se intenta conocer si el agua que egresa de los centros de distribución de la ciudad, llega a los domicilios en condiciones sanitarias apropiadas. <sup>[24, 27]</sup>

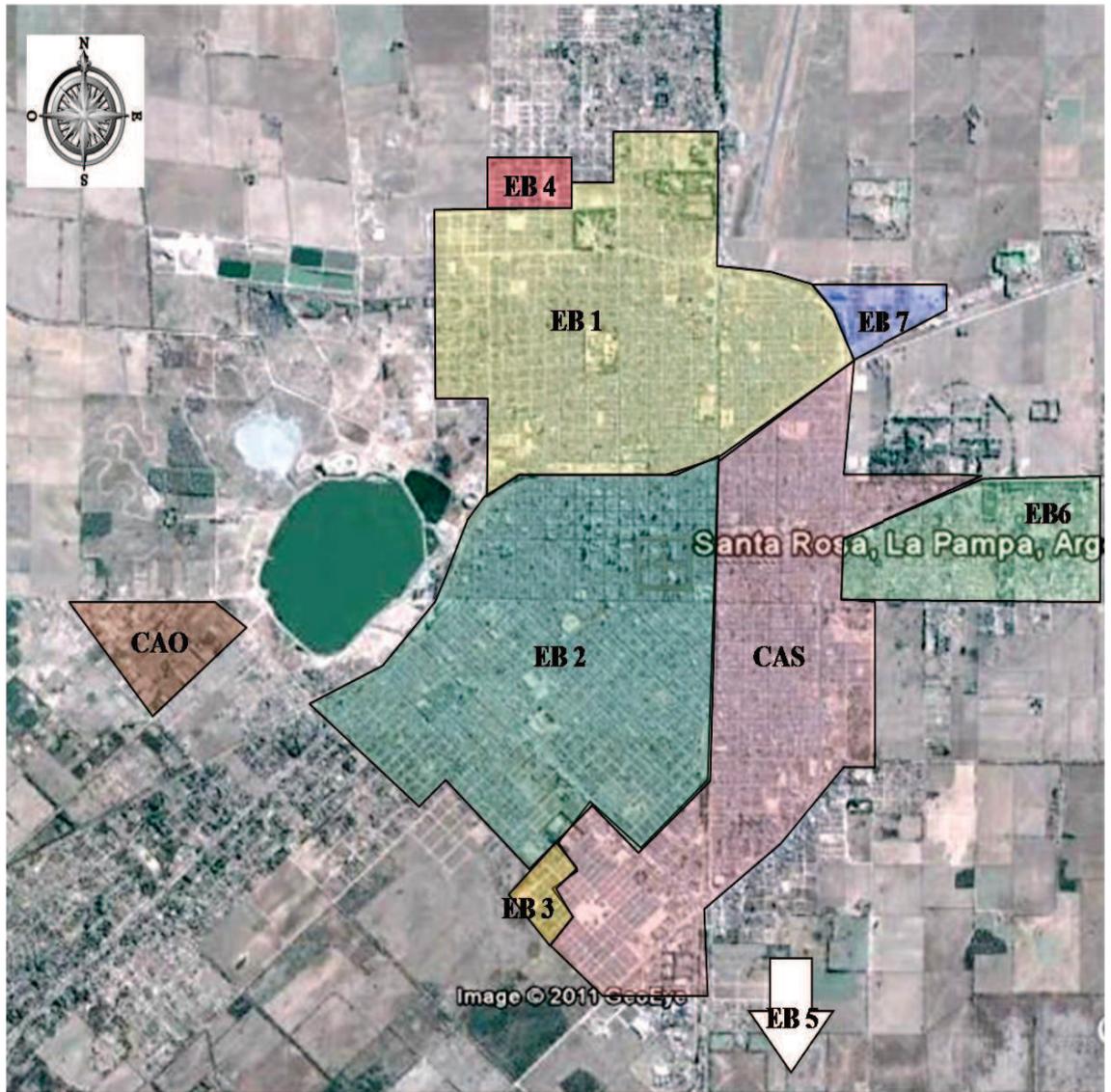


Figura 9: Estaciones de bombeo en la ciudad de Santa Rosa, La Pampa.

### ***2.3 Métodos de análisis para la cuantificación de fluoruros***

Existen varios métodos para la determinación de fluoruros en agua. Los métodos más satisfactorios son los absorciométricos en el rango visible. Sin embargo, es posible practicar la determinación directamente en el agua, aunque muchos elementos pueden originar interferencias. Para evitar contaminaciones debidas a productos fluorados, se recomienda utilizar envases de polietileno sin uso para la toma de muestras. <sup>[28]</sup>

#### **2.3.1 Método de SFANDS**

Entre los métodos normalizados para el análisis de aguas potables se indica el método del SFADNS (o SPADNS, de sus siglas en inglés). El SFANDS, sodio-2-(parasulfo-

fenilazo)-1,8-dihidroxi-3,6-naftalen disulfonato, denominado también sal disódica del ácido 4,5-dihidroxi-3-(parasulfofenilazo)-2,7-naftalendisulfónico tiene una masa molar de 570,41 g.mol<sup>-1</sup> y su fórmula molecular es C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>11</sub>S<sub>3</sub>. Su estructura molecular se muestra en la figura 10. [29]

Ésta es una técnica espectrofotométrica que se basa en la reacción entre fluoruros y una laca coloreada de zirconio, la cual es disociada para dar el complejo aniónico hexafluoruro de zirconio (ZrF<sub>6</sub><sup>-2</sup>). Por lo tanto, la presencia de fluoruros en la muestra provoca la decoloración de la laca por desplazamiento del Zirconio. [29,30]

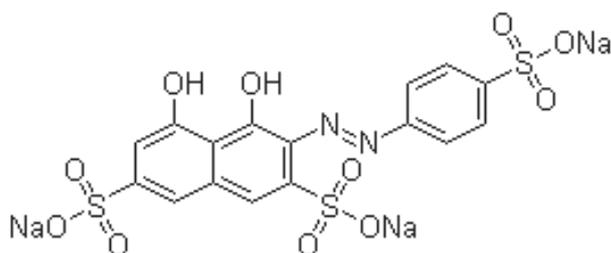


Figura 10: Estructura molecular de SFADNS.

### 2.3.2 Método de electrodo selectivo de iones

El método del electrodo selectivo de iones, incluido en la norma, se basa en la medición de la actividad del ión fluoruro en solución. El electrodo de fluoruro tiene un cristal de fluoruro de lantano, a través del cual se establece un potencial debido a las diferentes concentraciones del ión en la solución interna de referencia y en la solución externa de muestra. El fluoruro forma complejos con varios cationes polivalentes, especialmente aluminio y hierro. Estas interferencias, y otras, se resuelven por la adición de un tampón adecuado que proporciona una fuerza iónica casi uniforme, ajusta el pH y destruye los complejos de forma que el electrodo mide realmente la concentración de fluoruro libre. [29]

### 2.3.3 Método de la Complexona

El método de la complexona, también denominado alizarin-complexona, consiste en destilar la muestra y hacer reaccionar el destilado con un reactivo para formar un complejo azul que se mide espectrofotométricamente. El reactivo empleado, un quelato rojo de masa molar de 385,32 g mol<sup>-1</sup> y fórmula molecular C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>8</sub>, se obtiene por la reacción de alizarin complexona con iones cerio o lantano. La figura 11 muestra la estructura molecular de alizarin complexona. En este método es esencial que el pH de la muestra y de la solución estándar sean idénticos, además varios iones metálicos interfieren en esta

determinación, tales como Al, Fe (III), Sn, Ca y Mg. El rango del método es de 0,1 a 2,0 mg L<sup>-1</sup>. [29, 31]

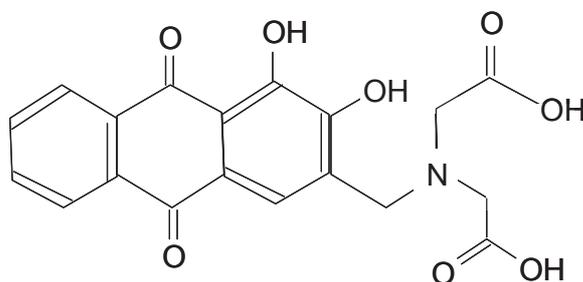


Figura 11: Estructura molecular de alizarin complexona.

### 2.3.4 Método de la Alizarina (método de SFANDS modificado)

Numerosos métodos espectrofotométricos son empleados para la determinación de fluoruros en agua. Uno de ellos es la técnica que emplea Alizarina o Alizarina roja S (3,4-dihidroxi-9,10-dioxo-2-antracensulfonato de sodio), de masa molar de 342,26 g.mol<sup>-1</sup> y fórmula molecular C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>NaO<sub>7</sub>S, es un reactivo orgánico que desarrolla un complejo coloreado de zirconio. La estructura molecular de la alizarina roja S se muestra en la figura 12. [31]

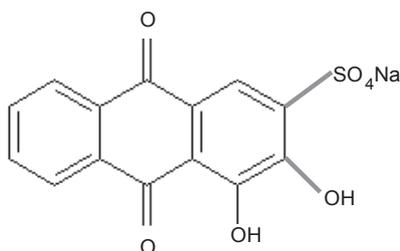


Figura 12: Estructura molecular de alizarina roja S.

El método de la alizarina puede ser aplicado directamente a la mayoría de las muestras de agua sin destilación previa u otro pretratamiento; sin embargo, presenta la desventaja de que el desarrollo del color es progresivo y requiere de un cronometraje exacto para lograr resultados consistentes. Por esta razón, usualmente suele reemplazarse por el método de SFADNS, el cual reduce el tiempo de análisis e incrementa la precisión. Es importante controlar el medio ácido de reacción, ya que favorece la formación del complejo ZrF<sub>6</sub><sup>-2</sup>. Ello se logra empleando ácido sulfúrico y ácido clorhídrico en la mezcla ácida de Scott. [30]

### 2.3.5 Otros métodos

Otros reactivos orgánicos pueden emplearse para la determinación colorimétrica de fluoruro. Anaranjado de xilenol, azul de metiltimol, cromo azurol S, arsenazo I, amaranto, fenilfluorona, ácido 2-(1,8-dihidroxi-3,6-disulfo-2-naftilazo)-fenoxiacético y ácido cloranílico han sido usados en la cuantificación de fluoruro en muestras de agua, rocas, fertilizantes y compuestos orgánicos. [31]

Una de las técnicas más sensibles es la que emplea eriocromo cianina R, cuya masa molar es  $536,39 \text{ g mol}^{-1}$  y su fórmula molecular  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}$ . La figura 13 muestra la estructura molecular del eriocromo cianina R. Este reactivo forma un complejo color rojo con zirconio en medio ácido, el cual se descompone en presencia de fluoruro por formación del complejo  $\text{ZrF}_6^{-2}$ , más estable e incoloro. [31]

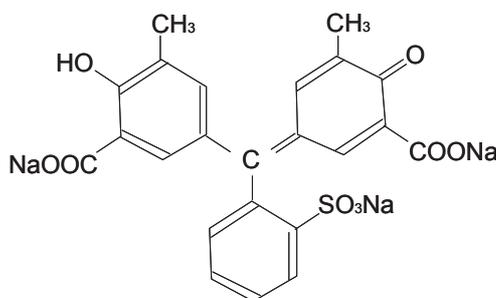


Figura 13: Estructura molecular de eriocromo cianina R.

## 2.4 Tratamiento estadístico de los datos analíticos

La química analítica moderna es una ciencia cuantitativa, y no existen resultados cuantitativos de interés si no van acompañados de alguna estimación de los errores inherentes a los mismos. [32]

La quimiometría es la disciplina química que utiliza métodos matemáticos y estadísticos para diseñar o seleccionar procedimientos de medida y experimentos óptimos, y para proporcionar la máxima información química mediante el análisis de datos químicos. La quimiometría puede considerarse como una rama aplicada de la química analítica y de la estadística aplicada. Hoy en día, la quimiometría agrupa herramientas de procedimiento de datos tan simples como la regresión lineal univariada y tan complejas como el análisis sensorial o las redes neuronales artificiales. [33, 34]

### 2.4.1 Criterios de calidad de un método analítico

Los criterios de calidad de un método analítico son de tres tipos: estadísticos, operativos y económicos. <sup>[34]</sup>

Los criterios estadísticos son <sup>[34]</sup>:

- Precisión o incertidumbre, que describe la magnitud de los errores aleatorios.
- Exactitud o sesgo, que establece la magnitud de los errores sistemáticos. Si éstos no existen, el método tiene trazabilidad.
- El límite de detección, que indica la menor cantidad de analito que puede distinguirse de la media de las medidas del blanco.
- El límite de cuantificación, que indica la cantidad de analito que puede cuantificarse de manera confiable.
- El intervalo dinámico lineal que es donde la relación señal-concentración es lineal.
- La selectividad, que indica hasta qué punto es posible aislar la señal correspondiente al analito de las señales debidas a otros componentes de la muestra.
- La sensibilidad de la señal frente a pequeñas modificaciones de las condiciones experimentales.

Los criterios operativos de la calidad de un método analítico incluyen rapidez, aparatos e instrumentos requeridos, necesidades energéticas y de espacio, grado de automatización, higiene y seguridad, etc. Finalmente, los criterios económicos engloban todos los costos implicados en el análisis. <sup>[34]</sup>

### 2.4.2 Conceptos estadísticos: media, desviación estándar y varianza

Las magnitudes que caracterizan la precisión de un conjunto de resultados se apoyan en los parámetros estadísticos basados en las distribuciones normales o gaussianas, la media y el desvío estándar. El valor promedio es la suma de todas las medidas repetidas dividida por el número de medidas, ecuación 1. <sup>[32, 33]</sup>

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (1)$$

En la ecuación 1,  $\bar{x}$  es la media de las medidas,  $x_i$  es cada medida y  $n$  es el número de medidas.

La desviación estándar,  $s$ , expresa en qué medida se agrupan los datos alrededor de la media. Sus unidades son las mismas que acompañan a la media. <sup>[36]</sup>

La desviación estándar de  $n$  medidas se define según la ecuación 2<sup>[32]</sup>:

$$s = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)} \quad (2)$$

Siendo  $(n - 1)$ , el número de grados de libertad. Este término se refiere al número de desviaciones independientes que se utilizan al calcular  $s$ .<sup>[32]</sup>

Con frecuencia la desviación estándar se expresa en términos relativos y se denomina "desviación estándar relativa" (DER) o su porcentaje "coeficiente de variación" (CV), mostrados en la ecuación 3.<sup>[34]</sup>

$$DER = \frac{s}{x} \quad CV = \frac{s}{x} 100\% \quad (3)$$

En comparación con  $s$ , el uso de la DER o del CV da una idea más directa e intuitiva de la magnitud de la dispersión.<sup>[34]</sup>

La varianza se define como el cuadrado de la desviación estándar,  $s^2$ , y es de gran interés práctico ya que facilita el cálculo de la propagación de errores.<sup>[33]</sup>

Cuando se obtiene un resultado como consecuencia de una operación matemática,  $y=f(a,b,...)$ , la varianza del resultado,  $s^2$ , es función de las varianzas de las variables que intervienen en la operación. Tiene la propiedad de que la varianza de una suma o diferencia de cantidades independientes es igual a la suma de sus varianzas. Esto es importante en el sentido de que la desviación estándar de un resultado final es mayor que la desviación estándar de los resultados individuales.<sup>[32, 34]</sup>

Mientras más diferentes sean las condiciones experimentales, mayor será la variabilidad, también mayor será la dispersión del conjunto de resultados y, por lo tanto, menor la precisión. Por lo que deben tenerse en cuenta los conceptos de repetitividad y reproducibilidad.<sup>[35]</sup>

ISO (de sus siglas en inglés *Internacional Organization for Standardization*) define la repetitividad como la dispersión de resultados de ensayos mutuamente independientes, utilizando el mismo método aplicado a alícuotas de la misma muestra, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipamiento en un intervalo corto de tiempo. Es una medida de la variabilidad (varianza) interna y un reflejo de la máxima precisión que el método pueda alcanzar.<sup>[25]</sup>

En cambio, la reproducibilidad, según ISO, es la dispersión de resultados de ensayos mutuamente independientes utilizando el mismo método aplicado a alícuotas de la misma

muestra en diferentes condiciones: distintos operadores, diferente equipamiento o diferentes laboratorios.<sup>[25]</sup>

### 2.4.3 Intervalo de confianza

A partir de un número limitado de mediciones es imposible encontrar la media real de la población,  $\mu$ , o la desviación estándar real,  $\sigma$ . Lo que se puede determinar son  $\bar{x}$  y  $s$ , la media y la desviación estándar de la muestra, respectivamente. El intervalo de confianza expresa que la media real,  $\mu$ , probablemente puede situarse a cierta distancia de la media medida,  $\bar{x}$ . Es el rango de resultados en torno al valor medio que podría explicarse por un error aleatorio. El intervalo de confianza de  $\mu$  se calcula por la ecuación 4.<sup>[36]</sup>

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

Donde  $s$  es la desviación estándar medida,  $n$  es la cantidad de observaciones y  $t$  es un valor tabulado, denominado *t de Student*.<sup>[36]</sup>

### 2.4.4 Métodos de regresión y correlación en análisis instrumental

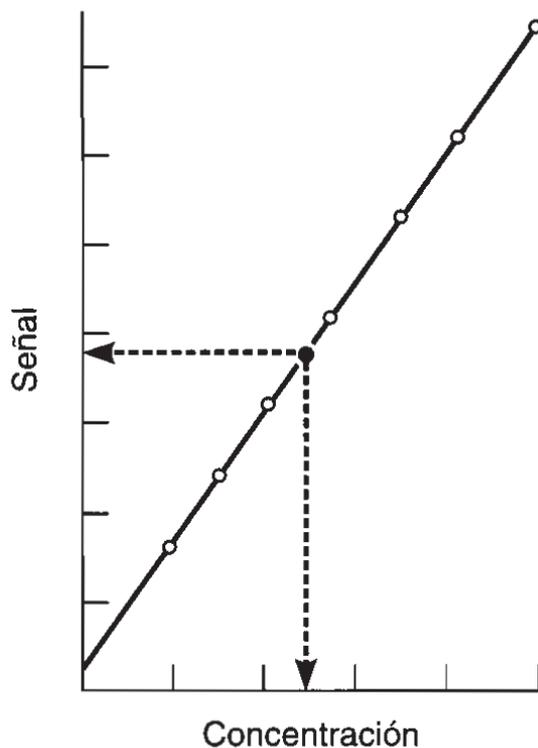
Los procedimientos estadísticos utilizados en análisis instrumental deben proporcionar siempre información de la precisión y exactitud de las medidas. Deben reflejar además las ventajas técnicas de dichos métodos, especialmente la posibilidad de cubrir un gran intervalo de concentraciones y manejar con rapidez muchas muestras.<sup>[32]</sup>

El análisis de regresión es utilizado para estudiar la relación entre dos o más variables. Esta relación se expresa como una función matemática, para estudiar la dependencia entre una variable no controlada y otra que sí lo está durante el experimento.<sup>[33]</sup>

### 2.4.5 Correlación

La correlación es una medida de la asociación entre dos variables. Cuando existe correlación, los valores a lo largo de las dos variables están ligados entre sí de algún modo, de forma que una variable proporciona información sobre la otra.<sup>[34]</sup>

El procedimiento habitual consiste en que el analista toma una serie de materiales de los que se conoce la concentración de analito. Estos patrones de calibración se miden en el instrumento analítico bajo las mismas condiciones que las utilizadas posteriormente para las muestras. Una vez obtenida la gráfica de calibración (figura 14), puede obtenerse la concentración de analito por interpolación en cualquier muestra problema.<sup>[32]</sup>



**Figura 14: Procedimientos de calibración en análisis instrumental: ° puntos de calibración; • muestra de analito.**

La recta de calibración de la figura 14, se confecciona siempre con la respuesta del instrumento en el eje vertical ( $y$ ) y la concentración del patrón en el eje horizontal ( $x$ ). Esto se debe a que muchos de los procedimientos estadísticos suponen que todos los errores residen en los valores de  $y$ , y que las concentraciones de los patrones (valores de  $x$ ) se encuentran libres de error. Lo cierto es, en la práctica, que el error en el eje  $x$  es despreciable comparado con el del eje  $y$ .<sup>[32]</sup>

Entre las cuestiones estadísticas más importantes de este procedimiento general se plantean<sup>[32]</sup>:

- La linealidad de la línea de calibración. Si es una curva, su forma.
- La mejor recta (o curva) que se ajusta a los resultados, teniendo en cuenta que cada punto de la línea de calibrado está sujeto a errores.
- La concentración de la muestra debe determinarse por interpolación, y no por extrapolación.
- Los errores y límites de confianza de la pendiente y ordenada al origen de la recta, si la calibración es realmente lineal.
- Los errores y límites de confianza de la concentración del analito cuando el gráfico de calibración se emplea para obtenerla.

- El límite de detección del método, esto es, la menor concentración de analito que puede detectarse con un predeterminado nivel de confianza.

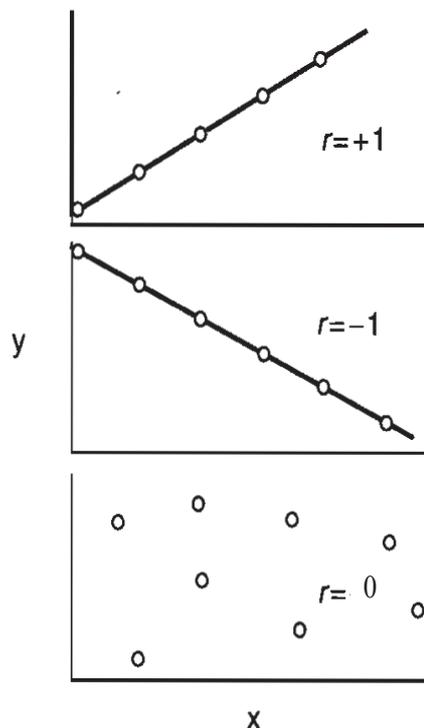
La asociación entre variables se estima mediante el *coeficiente de correlación*,  $r$ . En su cálculo, sólo interesa el grado de asociación entre las dos variables, siendo indiferente cuál de las dos es la dependiente y cuál la independiente. Se calcula mediante la siguiente expresión (ecuación 5).<sup>[34]</sup>

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})\}}{\left\{ \left[ \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[ \sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{1/2}} \quad (5)$$

Donde  $y_i$  es la señal obtenida de cada medida, e  $\bar{y}$  es el valor medio de las señales.

Este coeficiente es adimensional y, por lo tanto, independiente de la escala de las variables.<sup>[34]</sup>

Puede demostrarse que  $r$  puede tomar valores entre -1 y +1, de modo que su interpretación es sencilla (figura 15).<sup>[32]</sup>



**Figura 15: Valores que puede tomar el coeficiente de correlación,  $r$ .**

Un valor de  $r = -1$ , describe una correlación negativa perfecta, es decir, todos los puntos experimentales están sobre una recta de pendiente negativa. De manera similar, cuando  $r =$

+1 se tiene una correlación positiva perfecta donde todos los puntos están exactamente sobre una línea de pendiente positiva. Cuando no existe correlación lineal entre  $x$  e  $y$ , el valor de  $r$  es cero. [32]

En la práctica analítica, las gráficas de calibración proporcionan valores numéricos de  $r$  cercanos a  $\pm 1$ . [34]

#### 2.4.6 Regresión lineal

El análisis de regresión lineal supone que existe una relación lineal entre la señal analítica y la concentración, y consiste en calcular la mejor línea recta a través de los puntos de la gráfica de calibración, cada uno de los cuales está sujeto a un error experimental. [32]

El análisis de regresión lineal utiliza dos suposiciones básicas [33]:

- Que los errores aleatorios en la calibración sólo suceden en los valores de  $y$ , lo cual no es completamente válido, ya que también existen errores aleatorios en el eje  $x$ , puesto que los patrones utilizados (comerciales o no) poseen una determinada dispersión. Generalmente los errores asociados a las concentraciones de los patrones implican un error del 0,1% o menor, mientras que las medidas instrumentales pueden tener un coeficiente de variación del 2 al 3% o mayor. Por ello, tal como se menciona en 2.4.5, los errores en el eje  $x$  suelen ser despreciables.
- La magnitud de los errores aleatorios en ordenadas es independiente de la concentración de analito. Esta afirmación no siempre es cierta, ya que en la práctica suelen encontrarse algunas relaciones funcionales.

La variable controlada por el analista se constituye como la variable independiente,  $x$ , y la otra como dependiente,  $y$ . En el proceso de calibración, se prepara un conjunto de  $n$  estándares con valores conocidos,  $(x_i, y_i)$ , y se utilizan los pares de valores para construir un modelo capaz de predecir valores de  $x$  a partir de valores de  $y$ , o viceversa. [34]

Ya que se ha supuesto que todos los errores se encuentran en  $y$ , ahora se trata de buscar la recta que minimice las desviaciones en la dirección  $y$ , entre los puntos experimentales y los calculados por la línea. Como algunas de estas desviaciones serán negativas y otras positivas, es razonable utilizar el método de los mínimos cuadrados para este procedimiento. [32]

La ecuación de la recta que mejor se ajusta a los puntos experimentales tendrá la siguiente expresión (ecuación 6) [33]:

$$y = bx + a \quad (6)$$

En la ecuación 6,  $b$  es la pendiente de la recta y  $a$  es la ordenada al origen.

Se puede demostrar que la ecuación de la recta de mínimos cuadrados viene dada por las ecuaciones 7 y 8. [32]

$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (7)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (8)$$

La línea determinada por estas ecuaciones se conoce como **recta de regresión de y sobre x**, es decir, la recta que indica cómo varía  $y$  cuando  $x$  se ajusta a los valores elegidos. [32]

#### 2.4.7 Errores en la pendiente y la ordenada al origen de la recta de regresión

Los errores aleatorios en la pendiente y la ordenada al origen de la recta de regresión son importantes. En primer lugar se debe calcular el desvío estándar de los residuos de  $y$ ,  $s_{y/x}$ , que estima los errores aleatorios en la dirección de  $y$ . La ecuación 9 se emplea para estimarlo. [32]

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (9)$$

En la ecuación 9,  $\hat{y}_i$  es la media de las señales de cada punto de la recta.

En un cálculo de regresión lineal, el número de grados de libertad es  $(n - 2)$ . Esto refleja el hecho obvio que de dos puntos puede obtenerse una línea recta. [32]

Es deseable que  $s_{y/x}$  sea lo más pequeña posible, no obstante, su valor está limitado por el ruido instrumental. [33]

A partir de este estadístico, se pueden obtener  $s_b$  (ecuación 10) y  $s_a$  (ecuación 11), que corresponden a las desviaciones estándar de la pendiente ( $b$ ) y la ordenada al origen ( $a$ ). [35]

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (10)$$

$$s_a = s_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \cdot \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (11)$$

Los valores de  $s_b$  y  $s_a$  pueden utilizarse para estimar los límites de confianza de la pendiente y de la ordenada al origen respectivamente, según se muestra en las ecuaciones 12 y 13. [32]

$$LC_b = b \pm t_{(n-2)}s_b \quad (12)$$

$$LC_a = a \pm t_{(n-2)}s_a \quad (13)$$

Donde el valor  $t$  se obtiene de tabulaciones para un nivel de confianza deseado y  $(n - 2)$  grados de libertad.

#### 2.4.8 Análisis gráfico de los residuos

Una forma simple y efectiva de verificar la linealidad de la recta de calibración es el análisis de residuos. Los residuos se representan frente a  $x$ . Cuando se dispone de bastantes puntos, los gráficos de residuos tienen la ventaja de que permiten estimar a la vez la presencia de puntos anómalos, la linealidad de la relación  $\hat{y} = f(x)$ , y la homocedasticidad de los residuos. [34]

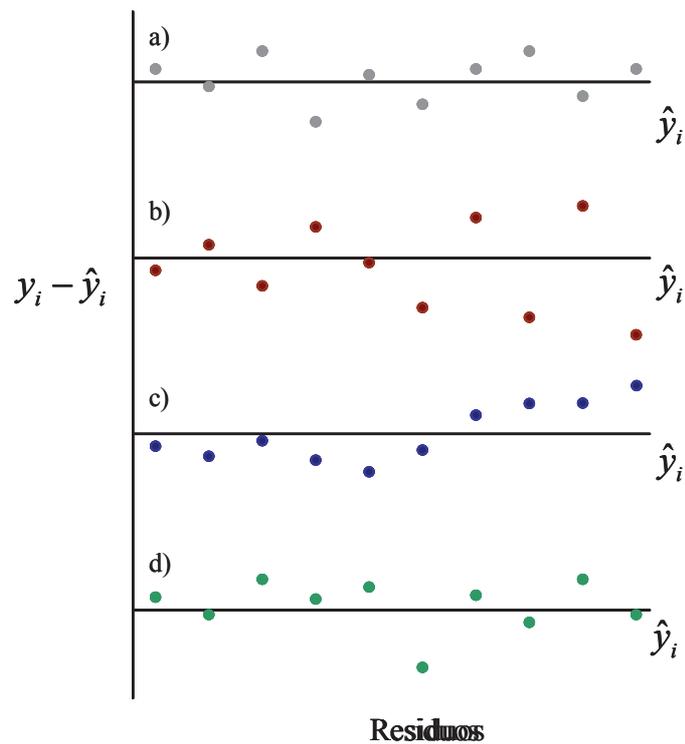


Figura 16: Gráfico de residuos.

En la figura 16 se observan cuatro casos diferentes de distribución de residuos: (a) una distribución satisfactoria de los residuos; (b) los residuos tienden a aumentar a medida que crece  $\hat{y}_i$ , sugiriendo que sería necesario un gráfico de regresión ponderada; (c) los residuos

muestran una tendencia, primero resultan ser negativos, luego pasan a través de cero y, por último, se hacen cada vez más positivos a medida que crece  $\hat{y}_i$ , sugiriendo que se debería representar una curva (diferente); y (d) un gráfico satisfactorio, excepto que podría haber un dato anómalo. [32]

Los puntos anómalos son los que no siguen la tendencia de los demás puntos y se distinguen por tener residuos demasiado grandes en relación al resto de los puntos. Por ello, el modelo definitivo de la ecuación de la recta de calibrado debe construirse luego de la eliminación de dichos puntos. [34]

Estos gráficos revelan de manera muy clara valores sospechosos, pero no proporcionan criterios que se puedan utilizar inmediatamente para rechazarlos o aceptarlos. Además, resultan de un valor limitado en muchos experimentos de química analítica, donde el número de puntos de calibrado es a menudo pequeño. [32]

#### 2.4.9 Prueba de homocedasticidad

Una de las premisas para realizar un análisis de regresión lineal es que la varianza de la variable  $y$  sea aproximadamente constante, u *homocedástica*. La homocedasticidad de los residuos puede ensayarse comparando las varianzas de  $y$  a dos valores extremos de  $x$ , uno bajo y otro alto, mediante un ensayo  $F$ . Si las varianzas de  $y$  en dos valores distantes de la recta son iguales, los residuos son homocedásticos. [34, 37]

En la figura 17 se evidencia la diferencia entre datos homocedásticos y heterocedásticos [33]:

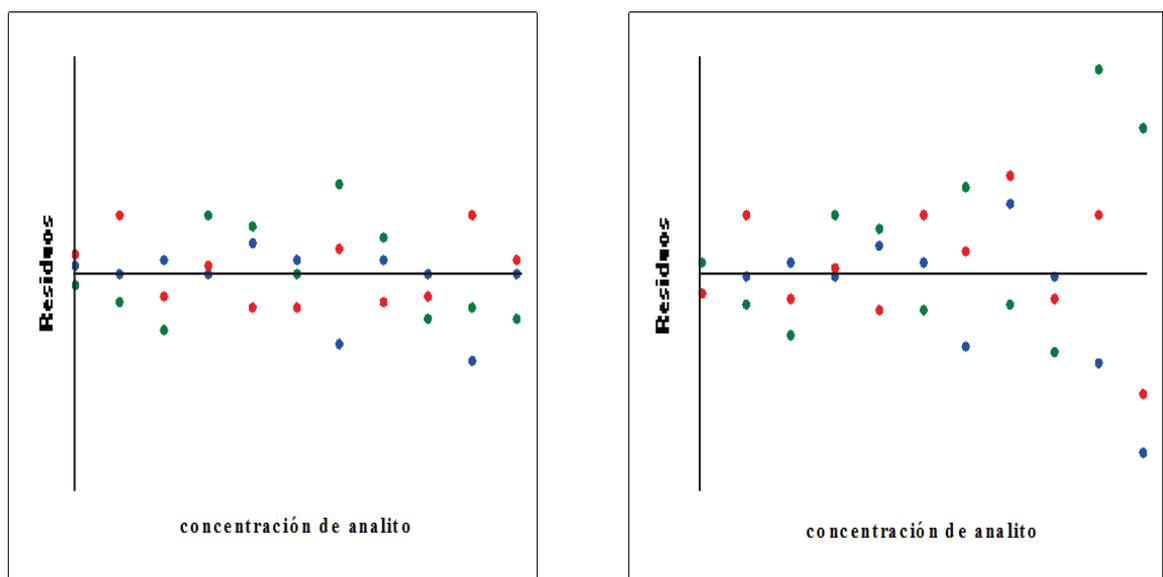


Figura 17: Casos de datos homocedásticos (izquierda) y heterocedásticos (derecha).

En muchos análisis, los datos son heterocedásticos, es decir, la desviación estándar de los valores de  $y$  aumenta con la concentración del analito, en lugar de tener el mismo valor para todas las concentraciones. En estos casos, debe aplicarse un análisis de regresión ponderada en lugar de un análisis de regresión ordinario. [32, 33]

Existen otras pruebas que permiten confirmar o rechazar la homogeneidad de los datos, como los ensayos de Bartlett y de Levene. [34]

Este ensayo supone que la hipótesis nula es cierta, esto es, supone que los datos son homocedásticos. La hipótesis nula se acepta si el estadístico calculado es menor al crítico que se toma para  $(h - 1)$  grados de libertad y el nivel de significación deseado. [34]

El ensayo de Bartlett es muy sensible a la falta de normalidad de los datos, esto es, tiende a rechazar la hipótesis nula si alguno de los datos se aleja de la normalidad. En tal caso se recomienda usar el ensayo de homogeneidad de Levene, el cual no detecta incorrectamente datos heterogéneos, o sea, confirma o rechaza que los datos homogéneos son realmente homogéneos. La hipótesis nula se rechaza si  $W$  es mayor al estadístico  $F$ , el cual se toma para  $(h - 1)$  y  $(N - h)$  grados de libertad y el nivel de significación deseado. [34]

#### 2.4.10 Error asociado al cálculo de una concentración

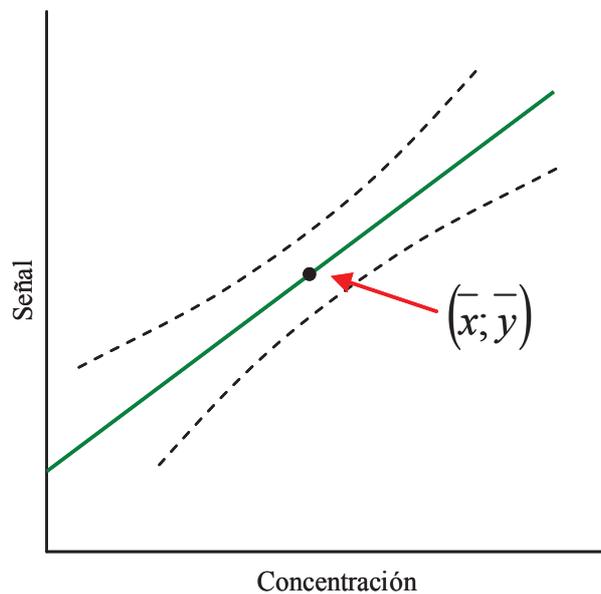
El cálculo de un valor de  $x$  a partir de un valor dado de  $y$ , mediante la ecuación de la recta de calibrado, conlleva el uso de la pendiente y de la ordenada al origen, ambos sujetos a error. Además, la señal del instrumento derivada del analito también está sujeta a errores aleatorios. Como resultado, la determinación del error en el cálculo de una concentración es extremadamente compleja, la ecuación 14 permite aproximarla. [32]

$$s_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (14)$$

Donde la concentración del analito es  $x_0$ , y  $s_{x_0}$  es su desviación estándar. En algunos casos el analista puede realizar varias lecturas para obtener  $y_0$ , en ese caso  $m$  es el número de lecturas, de lo contrario  $m$  es 1. [32]

Los límites de confianza se calculan como  $x_0 \pm t_{(n-2)} s_{x_0} / n^{1/2}$  con  $(n - 2)$  grados de libertad. Si se desea mejorar los límites de confianza, se puede aumentar  $n$ , el número de puntos de la recta de calibrado; y/o se puede hacer más de una lectura de  $y_0$ , usando el valor  $m$  de dichas lecturas en el cálculo de  $s_{x_0}$ . [32]

La forma general de los límites de confianza para una concentración determinada utilizando una recta de regresión lineal se muestran en la figura 18. [33]



**Figura 18: Forma general de los límites de confianza para una concentración determinada.**

De este gráfico se deduce que, en la práctica, un experimento de calibración de este tipo proporcionará los resultados más precisos cuando la señal medida en el instrumento corresponda a un punto próximo al centro de gravedad de la recta de calibración, y que no deben realizarse lecturas en los extremos del intervalo abarcado por los datos del calibrado, y menos aún fuera de dicho intervalo. [32, 34]

## **2.4.11 Cifras de mérito del método**

### **2.4.11.1 Sensibilidad de calibración**

La sensibilidad de una técnica se define como la pendiente de la recta de calibrado,  $b$ ; y, siempre que la representación sea lineal, puede ser medida en cualquier punto de ella. Sus unidades son señal x concentración<sup>-1</sup>. [34]

Indica la variación de respuesta producida por una unidad de variación de concentración del analito, y sus unidades son. [33]

### **2.4.11.2 Sensibilidad analítica**

La sensibilidad de calibración por sí sola no indica nada sobre la calidad del método, ya que la capacidad para distinguir pequeñas diferencias de concentración de analito depende tanto de la sensibilidad como del ruido o desviación estándar de la señal. Para comparar

dos métodos analíticos es preferible utilizar la sensibilidad analítica  $\gamma$ , definida por la relación entre la sensibilidad de calibración y el ruido instrumental, ecuación 15. [33, 34]

$$\gamma = \frac{b}{s_y} \quad (15)$$

En la ecuación 15,  $s_y$  es el ruido, es decir, la desviación estándar de la señal.

Si los datos estudiados cumplen la relación lineal entre señal y concentración,  $s_y$  se lo puede estimar como el desvío estándar de los residuos de la regresión lineal,  $s_{y/x}$ . [33]

Otro procedimiento para estimar el ruido instrumental ( $s_y$ ) consiste en emplear los desvíos de las mediciones de las réplicas de calibrado respecto de sus promedios, ecuación 16. [33]

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^r (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{m - p}} \quad (16)$$

En la ecuación 16,  $p$  es el número de niveles de concentración estudiados en la recta,  $m$  es el total de mediciones,  $r$  es el número de réplicas de cada punto,  $y_{ij}$  es el valor de la respuesta correspondiente a cada nivel y réplica, e  $\bar{y}_i$  es el promedio de las respuestas de las réplicas para cada nivel de concentración. [33]

#### **2.4.11.3 Límite de detección**

El límite de detección (LOD) de un analito se puede describir como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento ( $y$ ) significativamente diferente de la señal del blanco (o ruido de fondo). Aún no se establece un acuerdo sobre este punto, pero existe una tendencia a definir este límite como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco,  $y_b$ , más 3,29 veces la desviación estándar del blanco,  $s_b$ . Esta ecuación se define para una sola medida de la señal del analito y para un número elevado de medidas del blanco. [32]

#### **2.4.11.4 Límite de cuantificación**

Se define el límite de cuantificación, LOQ, o límite de determinación, como el límite inferior para medidas cuantitativas precisas, como opuesto a la determinación cualitativa. Se sugiere un valor de  $y_b + 10 s_b$  para este límite. [32]

#### 2.4.11.5 Rango dinámico

El rango dinámico de un método es el intervalo útil de concentración de analito, esto es, el intervalo en el que es posible calibrar la relación señal-concentración. [34]

Se considera que va desde la menor concentración detectable, el LOD, hasta la pérdida de relación señal-concentración. [33]

Muchos métodos analíticos producen gráficas de calibrado que son claramente curvas. Es habitual la situación en que la gráfica de calibrado es lineal (o aproximadamente lineal) a bajas concentraciones de analito, curvándose a niveles de analito mayores. La zona que pierde linealidad puede analizarse por un método de regresión no lineal, de modo que es posible emplear dicha zona con propósitos predictivos. En la figura 19 se representan los rangos dinámico y lineal. [32, 33]

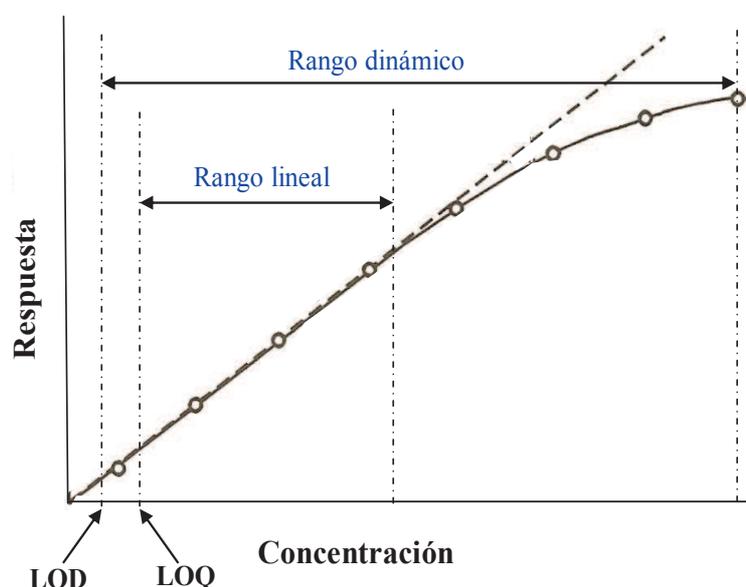


Figura 19: Rangos lineal y dinámico en una recta de calibrado.

#### 2.4.11.6 Rango lineal

El rango lineal es el intervalo de concentraciones en el que la sensibilidad, siendo distinta de cero y de infinito, se mantiene aproximadamente constante. El intervalo lineal se describe mediante sus límites inferior, el LOD (para análisis cualitativos) o el LOQ (para análisis cuantitativos), y superior correspondiente a la pérdida de linealidad, como se aprecia en la figura 19. [34]

La prueba de homocedasticidad y el análisis gráfico de los residuos son métodos útiles para medir el cumplimiento de la linealidad. [33]

## **3. MATERIALES Y MÉTODOS**

### ***3.1 Instrumental***

- Balanza Analítica Mettler, modelo H20.
- Purificador de agua EASYpure II UV/UF, modelo D8611.
- Espectrofotómetro Ocean Optics modelo USB4000-ISS-UV/VIS
- pHmetro METHROM modelo E516 Titriskop
- Conductímetro Luftman modelo Hidrosalt 12

### ***3.2 Material de laboratorio***

- Tubos de ensayo tipo Nessler
- Buretas de 25 mL y de 50 mL
- Pipetas aforadas de 1 mL, 5 mL y 10 mL
- Vidrios de reloj
- Erlenmeyers de 250 mL y 500 mL
- Gradillas
- Embudo

### ***3.3 Método de análisis para la determinación de fluoruro***

En la presente tesina, se eligió el método modificado de SFADNS, empleando Alizarina roja S en lugar de dicho reactivo. La sensibilidad y el rango de concentraciones que permite la técnica son apropiados para los valores estimados en las muestras.

### ***3.4 Preparación de patrones, reactivos y muestras para la determinación de fluoruros***

#### **3.4.1 Reactivo ácido**

Se pesó exactamente 0,353 g de oxiclورو de zirconio octahidratado, se disolvió en 100 mL de agua ultrapura y se llevó a 1000 mL con mezcla ácida de Scott.

#### **3.4.2 Mezcla ácida de Scott**

- a) 37 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se llevó a volumen de 500 mL con agua ultrapura.
- b) 112 mL de HCl se llevó a volumen de 500 mL con agua ultrapura.

Luego se mezclaron ambas soluciones.

### 3.4.3 Solución de alizarín sulfonato de sodio

Se disolvió 0,75 g de alizarina roja “S” en agua ultrapura y se llevó a 1000 mL.

### 3.4.4 Solución madre de fluoruros

Se disolvió 0,221 g de fluoruro de sodio anhidro (NaF) en agua ultrapura y se diluyó a 1000 mL; equivalente: 1 mL = 100  $\mu\text{g F}^-$

### 3.4.5 Solución patrón de fluoruros

Se preparó diluyendo 100 mL de solución madre de  $\text{F}^-$  a 1000 mL con agua ultrapura; equivalente: 1 mL = 10  $\mu\text{g F}^-$  = 0,01 mg  $\text{F}^-$  (10 mg  $\text{L}^{-1}$ )

### 3.4.6 Patrones de calibración

Se tomaron alícuotas de la solución patrón de modo que se cubrió el rango de concentraciones de  $\text{F}^-$  deseado. Los patrones se prepararon en tubos Nessler como indica la tabla 5.

Tabla 5: Esquema para la preparación de los patrones de calibración.

Solución patrón de $\text{F}^-$ (mL) 1 mL = 0.01 mg $\text{F}^-$	Agua Destilada (mL)	Alizarin Sulfato de Sodio (mL)	Reactivo Ácido (mL)	Contenido en fluoruros (mg $\text{L}^{-1}$ )
0	Hasta 50	2,5	2,5	0,0
1	Hasta 50	2,5	2,5	0,2
2	Hasta 50	2,5	2,5	0,4
3	Hasta 50	2,5	2,5	0,6
4	Hasta 50	2,5	2,5	0,8
5	Hasta 50	2,5	2,5	1,0
6	Hasta 50	2,5	2,5	1,2
7	Hasta 50	2,5	2,5	1,4
8	Hasta 50	2,5	2,5	1,6
9	Hasta 50	2,5	2,5	1,8
10	Hasta 50	2,5	2,5	2,0
11	Hasta 50	2,5	2,5	2,2
12	Hasta 50	2,5	2,5	2,4

Se homogenizó el contenido de cada tubo y se dejó reaccionar 1 hora, luego se leyó la absorbancia en el espectrofotómetro a la máxima longitud de onda determinada ( $\lambda = 520$  nm).

### **3.4.7 Muestras de agua**

A 50 mL de la muestra se le agregó, perfectamente medidos, 2,5 mL de la solución alizarin sulfonato de sodio y 2,5 mL de la solución ácida, se homogenizó y se dejó reaccionar 1 hora, luego se leyó la absorbancia en el espectrofotómetro a la 520 nm.

Es importante que se respete el tiempo de lectura. No se debe efectuar la lectura pasados los 80 minutos de iniciada la reacción.

### ***3.5 Método de análisis para la determinación de calcio y de magnesio***

Se utilizó el método titulométrico de EDTA que establece el APHA, AWWA, WPCF para el análisis de aguas potables y residuales.

### ***3.6 Preparación de reactivos y muestras para la determinación de calcio y magnesio***

#### **3.6.1 Solución reguladora de pH**

Se disolvió 16,9 g de cloruro de amonio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , en 143 mL de hidróxido de amonio,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , concentrado. Se diluyó a 250 mL con agua ultrapura. Se ajustó pH a  $10 \pm 0,1$ .

#### **3.6.2 Hidróxido de sodio**

Se disolvió en agua ultrapura 160g de hidróxido de sodio,  $\text{NaOH}$ , y se llevó a volumen de 1000 mL con agua ultrapura.

#### **3.6.3 Titulante EDTA, 0,01N**

Se pesó 3,723 g de etilendiaminetetracetato sódico trihidratado, p.a., se diluyó a 1000 mL con agua ultrapura. Se estandarizó frente a solución de calcio estándar.

#### **3.6.4 Solución de calcio estándar**

Se pesó 1,00 g de carbonato de calcio anhidro,  $\text{CaCO}_3$ , en un erlenmeyer de 500 mL. Se colocó un embudo y se añadió, poco a poco, 1 + 1 de HCl hasta la disolución total del  $\text{CaCO}_3$ . Se añadió 200 mL de agua ultrapura y se llevó a ebullición durante unos minutos para eliminar el  $\text{CO}_2$ . Se transvasó cuantitativamente y se diluyó a 1000 mL con agua ultrapura. Equivalente: 1 mL = 1,0 mg de  $\text{CaCO}_3$ .

### **3.6.5 Indicadores del punto final**

Se utilizó negro de eriocromo T y murexida.

### **3.6.6 Muestras de agua**

A una alícuota de 10 mL de muestra se añadió 4 mL de solución reguladora e indicador negro de eriocromo T. Se calentó a 60°C y se tituló inmediatamente frente a EDTA 0,01N, el punto final se evidenció por el cambio de color de rosa a celeste cielo. El gasto de titulante se empleó para el cálculo de equivalentes totales.

A otra alícuota de muestra de igual volumen se añadió 2 mL de NaOH 4N e indicador murexida. Se tituló frente a EDTA 0,01N. El gasto de titulante se empleó para el cálculo de equivalentes de calcio.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Toma de muestras

#### 4.1.1 Muestreo de agua potable

En el muestreo por conglomerados, la población se divide en grupos (llamados conglomerados) que deben ser lo más representativos posible de la población. <sup>[38]</sup>

Considerando que el contenido de fluoruros en agua depende del origen hidrogeológico de la misma <sup>[11]</sup>, Santa Rosa puede dividirse en dos conglomerados atendiendo a la distribución de cada centro de abastecimiento, lo cual se representa en la figura 20.

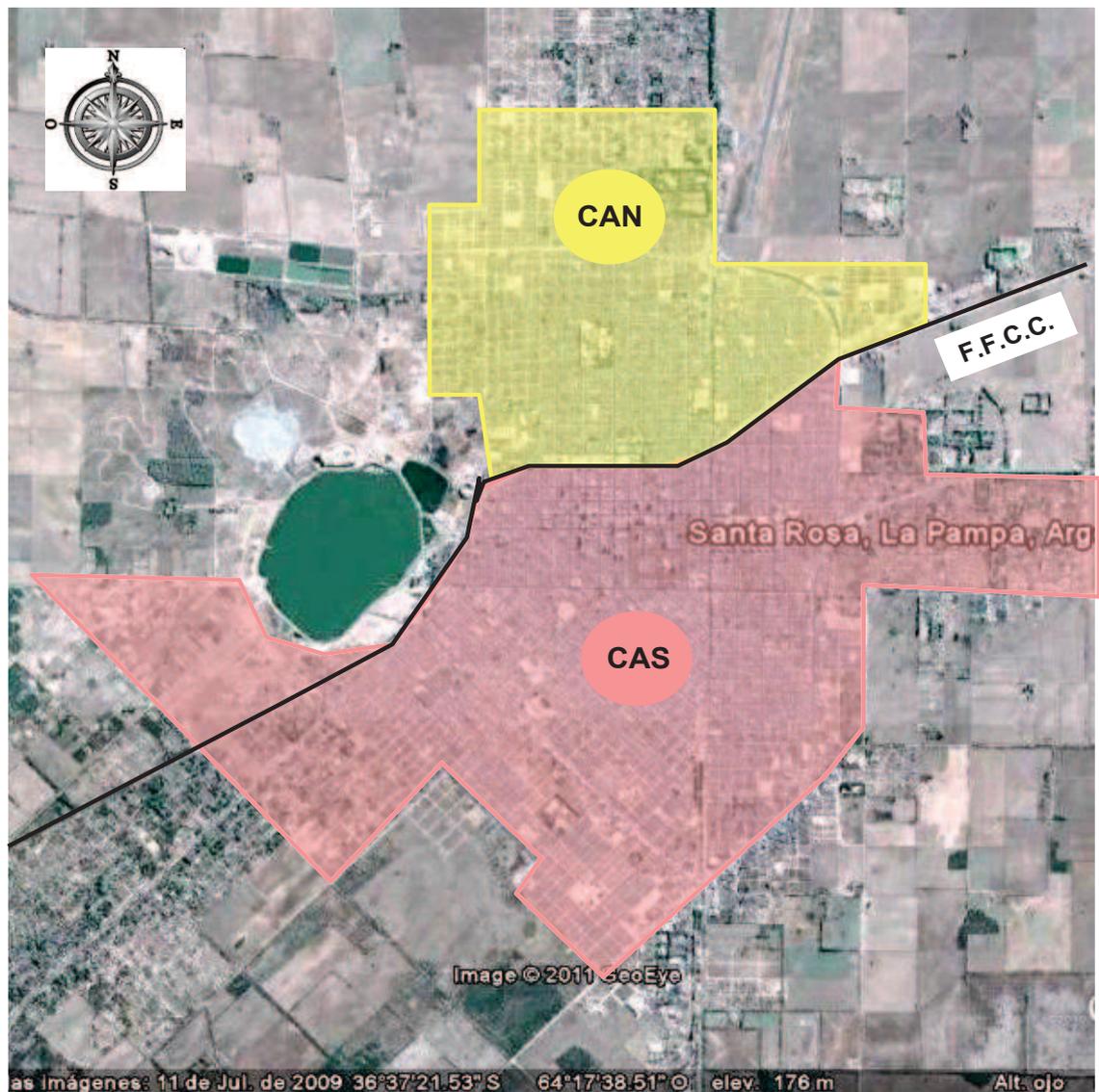


Figura 20: División de la ciudad de Santa Rosa, La Pampa, para realizar el muestreo por conglomerados.

El muestreo por conglomerados tiene la ventaja de simplificar la recolección de las informaciones muestrales. Cuando los conglomerados son zonas geográficas suelen denominarse "muestreo por áreas". [38]

El número de muestras tomadas de cada conglomerado puede ser o no proporcional al tamaño de la población (área geográfica). [38]

En el presente trabajo, se realizó un muestreo por conglomerados (área CAS y área CAN), tomando 10 puntos estratégicos de la ciudad: cuatro pertenecientes al área CAN y seis al área CAS, los cuales se muestran en la tabla 6.

**Tabla 6: Puntos de muestreo de agua potable en la ciudad de Santa Rosa, La Pampa.**

<b>Rótulo</b>	<b>Barrio</b>	<b>Dirección aproximada</b>	<b>Centro abastecedor</b>
<b>A</b>	Zona Norte	Río Bermejo y Jujuy	<b>CAN</b>
<b>B</b>	Sta. Ma. de las Pampas	C. Gardel y C. Carman (N)	<b>CAN</b>
<b>C</b>	Tres mil	Aconcagua y Maipú	<b>CAN</b>
<b>D</b>	Aeropuerto	Av. Spinetto y Ortiz	<b>CAN</b>
<b>E</b>	Villa Alonso	Tucumán y Victoria	<b>CAS</b>
<b>F</b>	Congreso	Ávila y Maldonado	<b>CAS</b>
<b>G</b>	Centro	Garibaldi y Av. España	<b>CAS</b>
<b>H</b>	Villa Santillán	Pío XII y Wilde	<b>CAS</b>
<b>I</b>	Villa Parque	General Acha y Macachín	<b>CAS</b>
<b>J</b>	Los Hornos	M. Acuña y R. D`Atri	<b>CAS</b>

Se tomaron muestras de 500 mL de agua en recipientes de polietileno, adecuadamente limpios, del primer grifo de la red domiciliaria de los diferentes domicilios de la ciudad. Entiéndase por primer grifo, aquel que se encuentra en la cañería que conecta la red con el tanque de almacenamiento domiciliario, de esta manera se evita tomar muestra de agua que pueda estar contaminada o almacenada por cierto tiempo en el domicilio. Previo a la toma de muestra, se dejó correr el agua potable durante 10 minutos para evitar la contaminación debida a la suciedad del grifo.

El muestreo se realizó cada lunes, por la mañana, desde el 17 de mayo al 22 de junio de 2.010.

La figura 21 muestra la distribución de los puntos de muestreo pertenecientes a cada área.

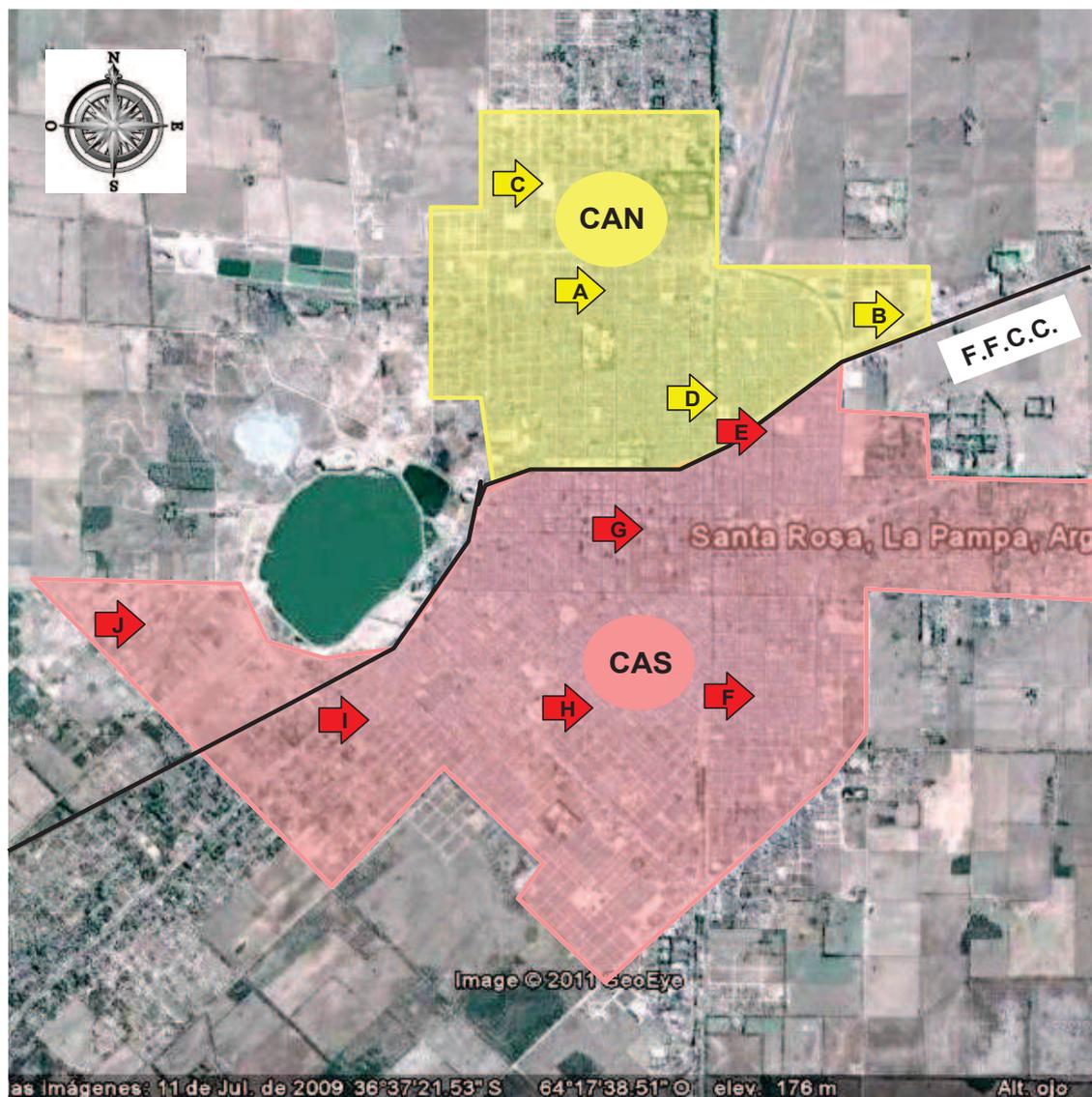


Figura 21: Ubicación de las tomas de muestra.

#### 4.1.2 Muestreo de agua envasada

Se adquirió agua envasada de cinco marcas diferentes comercializadas en la ciudad de Santa Rosa. Se tomaron muestras de 500 mL en envases de polietileno, directamente del envase original. Los datos de estas muestras se señalan en la tabla 7.

**Tabla 7: Muestreo de aguas envasadas comercializadas en Santa Rosa, La Pampa.**

<b>Marca</b>	<b>Cont. Neto</b>	<b>Fecha env.*</b>	<b>Fecha venc.**</b>	<b>Tratamiento*</b>
<b>Santa Rosa</b>	12 L	12/07/10	20 días	<b>Ósmosis inversa y ozonización</b>
<b>Santa Rosa</b>	12 L	20/07/10	20 días	<b>Ósmosis inversa y ozonización</b>
<b>Chiolita</b>	20 L	07/06/10	60 días	N/I
<b>Chiolita</b>	20 L	20/07/10	60 días	N/I
<b>Carlitos</b>	10 L	14/07/10	15 días	<b>Ósmosis inversa, cristalización, ionización y ozonización</b>
<b>Carlitos</b>	10 L	23/07/10	15 días	<b>Ósmosis inversa, cristalización, ionización y ozonización</b>
<b>Perla del desierto</b>	10 L	N/I	N/I	N/I
<b>Médano azul</b>	<b>12 L</b>	<b>20/07/10</b>	<b>20 días</b>	<b>Ozonización y radiación UV</b>

\* Informados en la etiqueta del envase, \*\* A partir de la apertura del envase, N/I: no informado

#### ***4.2 Determinación de la máxima longitud de onda de absorción del complejo zirconio alizarina***

Se realizó un barrido espectral, en el intervalo de 400 a 700 nm.

El procedimiento se repitió para cada solución patrón de fluoruros, obteniendo los resultados que se muestran en la figura 22.

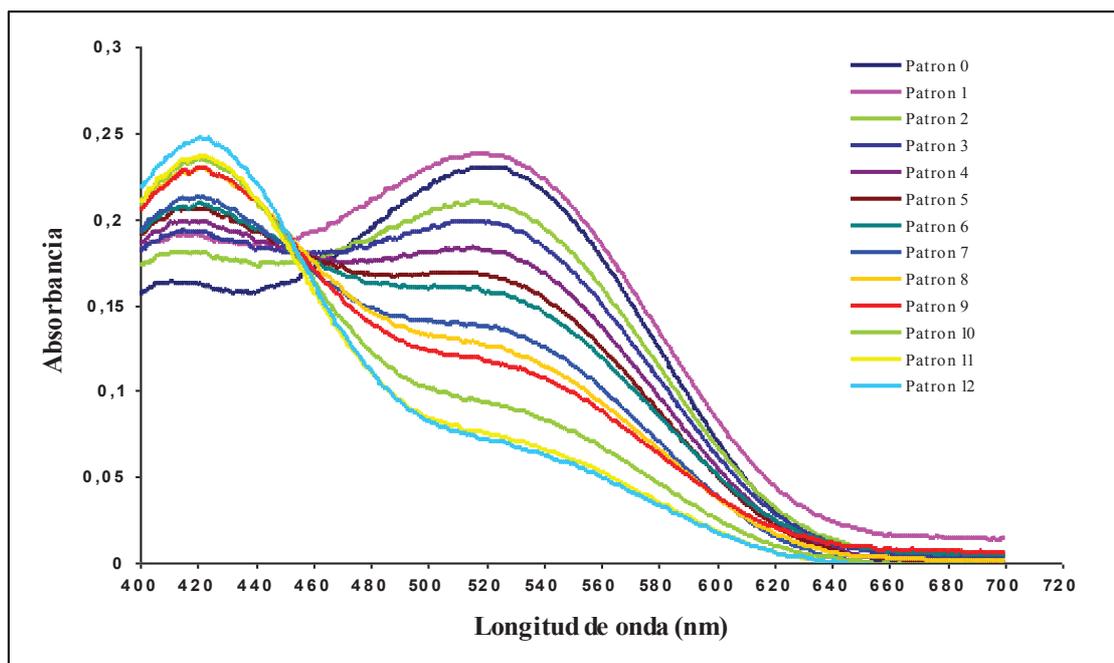
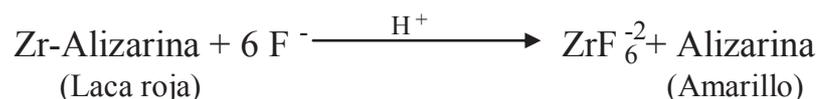


Figura 22: Barrido espectral de patrones de fluoruros en el intervalo de 400 a 700 nm.

El color rojo violáceo (máxima absorción observada a 520 nm) se debe a la formación de una laca de circonio alizarina. La presencia de fluoruros motiva su decoloración por formación del complejo aniónico estable hexafluoruro de circonio, incoloro. La solución cambia a amarillo pálido (máxima absorción observada a 420 nm aproximadamente) conforme aumenta la disociación de la laca, este color se debe a la alizarina <sup>[39]</sup>. La siguiente reacción esquematiza la disociación de la laca coloreada.



A partir del análisis espectral, se decidió tomar como máxima longitud de onda 520 nm.

### 4.3 Calibración univariada

#### 4.3.1 Recta de calibración

Se estudió el intervalo de concentraciones de 0 a 3,6 mg L<sup>-1</sup>. Se procedió tomando la absorbancia de los patrones a la  $\lambda$  máxima seleccionada (520 nm). La lectura se realizó por triplicado. Los resultados obtenidos se expresan en la tabla 8.

**Tabla 8: Absorbancias medidas en los patrones de fluoruros por triplicado.**

<b>Patrón</b>	<b>Contenido en fluoruros (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Señal 1</b>	<b>Señal 2</b>	<b>Señal 3</b>
<b>0</b>	0,0	0,249	0,248	<b>0,247</b>
<b>1</b>	0,2	0,238	0,232	<b>0,223</b>
<b>2</b>	0,4	0,221	0,226	<b>0,220</b>
<b>3</b>	0,6	0,207	0,208	<b>0,205</b>
<b>4</b>	0,8	0,192	0,191	<b>0,186</b>
<b>5</b>	1,0	0,174	0,177	<b>0,182</b>
<b>6</b>	1,2	0,161	0,164	<b>0,168</b>
<b>7</b>	1,4	0,147	0,148	<b>0,152</b>
<b>8</b>	1,6	0,142	0,127	<b>0,135</b>
<b>9</b>	1,8	0,130	0,135	<b>0,119</b>
<b>10</b>	2,0	0,117	0,108	<b>0,105</b>
<b>11</b>	2,2	0,109	0,117	<b>0,094</b>
<b>12</b>	2,4	0,095	0,105	<b>0,087</b>
<b>13</b>	2,6	0,073	0,080	<b>0,090</b>
<b>14</b>	2,8	0,061	0,067	<b>0,079</b>
<b>15</b>	3,0	0,051	0,055	<b>0,064</b>
<b>16</b>	3,2	0,045	0,051	<b>0,058</b>
<b>17</b>	3,4	0,039	0,043	<b>0,049</b>
<b>18</b>	<b>3,6</b>	<b>0,031</b>	<b>0,038</b>	<b>0,045</b>

Todo el intervalo estudiado arrojó una marcada relación señal-concentración, sin embargo, a las concentraciones más altas se evidencia la pérdida de linealidad que puede observarse en la figura 23.

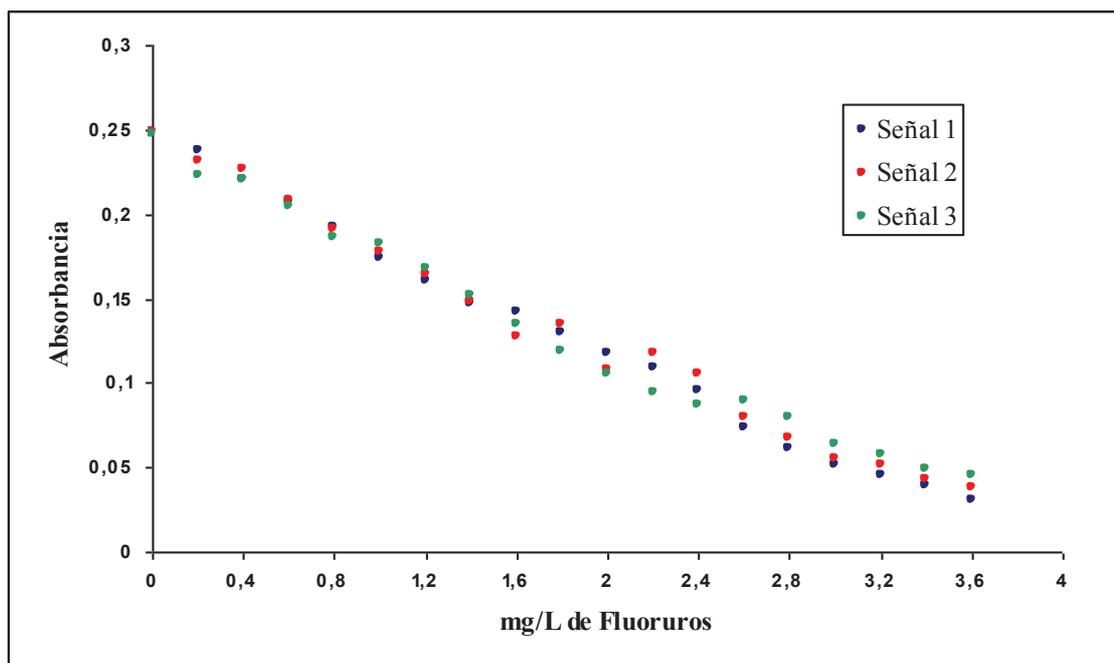


Figura 23: Calibración de patrones de fluoruros, relación señal-concentración.

Se eliminaron algunos puntos de esta calibración para obtener una recta estadísticamente ajustada. Para ello se consideraron los siguientes criterios:

- La legislación más permisiva es la ley provincial 1027/80 que exige un máximo contenido de  $1,8 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoruros, lo cual supone esperar que el agua de bebida no supere esta concentración, o lo haga en una pequeña cantidad.
- La linealidad, observando el gráfico, se mantiene hasta concentraciones de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , o incluso  $2,4 \text{ mg L}^{-1}$ , lo cual debe corroborarse mediante pruebas estadísticas de significación.

Se decidió tomar la calibración desde 0 hasta la concentración de  $2,2 \text{ mg L}^{-1}$ , ya que ofrece un margen del 22 % sobre la concentración máxima permitida por la ley provincial y la recta que mejor se ajusta satisface la ley de Beer, cuya linealidad se comprueba en las siguientes secciones.

### 4.3.2 Recta de regresión lineal ajustada

Se obtuvo la siguiente recta de regresión lineal, mostrada en la figura 24.

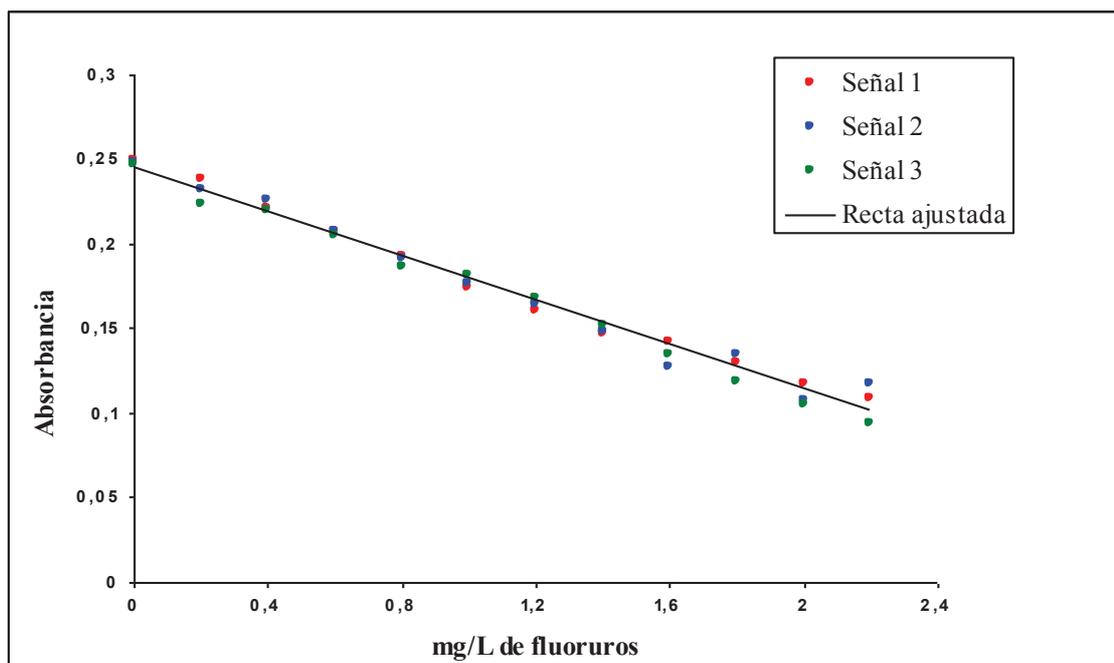


Figura 24: Recta de regresión lineal para la calibración de patrones de fluoruros.

El test de linealidad de bondad de ajuste es significativo con un nivel de confianza del 95%:  $F_0 = 1,12$  ( $p = 0,39$ ). Hay evidencia estadística de que el ajuste es bueno.

En la tabla 9 se resumen los parámetros de la regresión lineal.

Tabla 9: parámetros de la regresión lineal.

<b>Pendiente (<math>b \pm s_b</math>)</b>	<b>- 0,0664 <math>\pm</math> 0,0217</b>
<b>Ordenada al origen (<math>a \pm s_a</math>)</b>	<b>0,245 <math>\pm</math> 0,049</b>
<b>N° de valores en <math>x</math></b>	<b>12</b>
<b>N° totales de datos (<math>n</math>)</b>	<b>36</b>
<b>Media de <math>x</math></b>	<b>1,1</b>
<b>Media de <math>y</math></b>	<b>0,172</b>
<b>Desvío estándar de los residuos (<math>s_{y/x}</math>)</b>	<b>0,0894</b>
<b>Estimación del ruido instrumental (<math>s_y</math>)</b>	<b>0,0059</b>
<b>Coefficiente de regresión (<math>r</math>)</b>	<b>0,9921</b>

El bajo valor de  $s_{y/x}$  es una medida de la precisión del método analítico propuesto.

También se observa un bajo valor de  $s_y$ , lo que permitió obtener una sensibilidad analítica significativa.

### 4.3.3 Prueba de homocedasticidad

En la tabla 10 se observan los valores de las medias y las varianzas de la variable dependiente (absorbancia) correspondientes a cada patrón de fluoruros.

**Tabla 10: Medias y varianzas de la variable dependiente de la recta de calibración.**

<b>Patrón</b>	<b>Contenido en fluoruros (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>n</b>	<b>Media (y)</b>	<b>Varianza (y)</b>	<b>Y predicho</b>
<b>0</b>	0,0	3	0,248	1.10 <sup>-6</sup>	<b>0,245</b>
<b>1</b>	0,2	3	0,231	5,7.10 <sup>-5</sup>	<b>0,232</b>
<b>2</b>	0,4	3	0,222	1,0.10 <sup>-5</sup>	<b>0,219</b>
<b>3</b>	0,6	3	0,207	2x10 <sup>-6</sup>	<b>0,206</b>
<b>4</b>	0,8	3	0,190	1,0.10 <sup>-5</sup>	<b>0,192</b>
<b>5</b>	1,0	3	0,178	1,6.10 <sup>-5</sup>	<b>0,179</b>
<b>6</b>	1,2	3	0,164	1,2.10 <sup>-5</sup>	<b>0,166</b>
<b>7</b>	1,4	3	0,149	7.10 <sup>-6</sup>	<b>0,152</b>
<b>8</b>	1,6	3	0,135	5,6.10 <sup>-5</sup>	<b>0,139</b>
<b>9</b>	1,8	3	0,128	6,7.10 <sup>-5</sup>	<b>0,126</b>
<b>10</b>	2,0	3	0,110	3,9.10 <sup>-5</sup>	<b>0,113</b>
<b>11</b>	2,2	3	0,107	13,6.10 <sup>-5</sup>	<b>0,099</b>

Las pruebas estadísticas de Bartlett y de Levene sobre los residuos de  $y$  demuestran la homocedasticidad de los mismos.

El estadístico de Bartlett,  $\chi^2 = 0,18$ , es menor que el valor crítico de  $\chi_c^2 = 4,57$ , con un nivel de confianza del 95%. Tal resultado permite aceptar la hipótesis nula, o sea, se acepta la homogeneidad de los datos <sup>[34]</sup>.

Por otro lado, el estadístico de Levene,  $W = 0,069$ , es menor que el valor crítico de  $F_c = 2,216$ , con un nivel de confianza del 95%. Aceptar la hipótesis nula en esta prueba confirma que los datos realmente no son heterogéneos <sup>[34]</sup>.

El gráfico de distribución de residuos también demostró la homocedasticidad de los mismos, donde los residuos se distribuyen aleatoriamente (Figura 25).

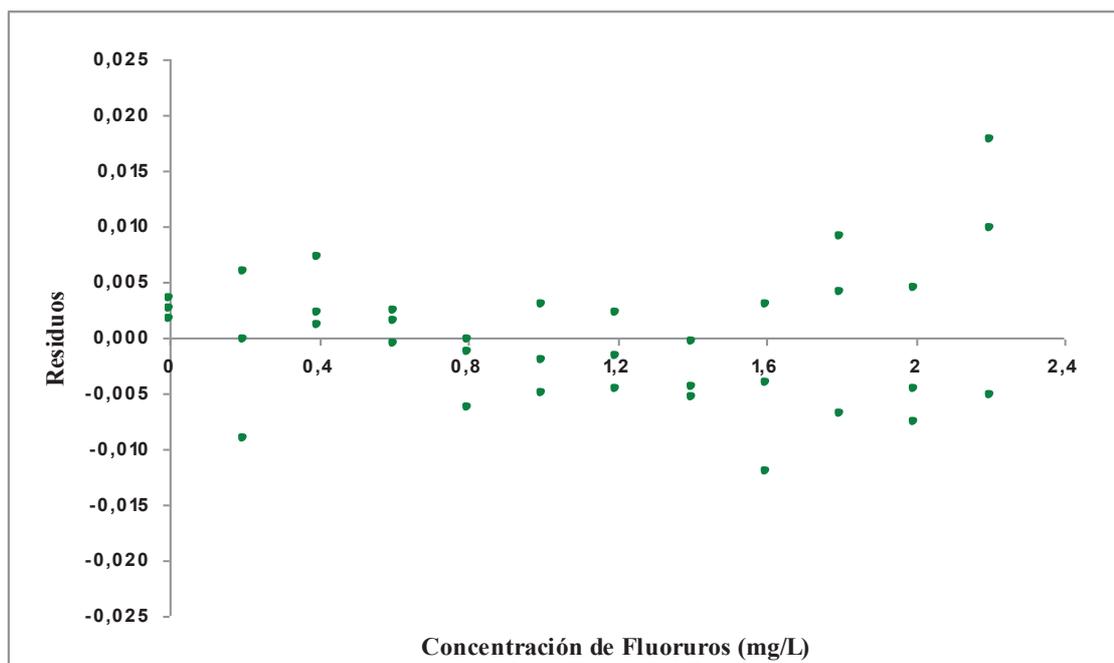


Figura 25: Residuos de y respecto de la concentración de los patrones. Prueba de homocedasticidad.

#### 4.3.4 Cifras de mérito del método

La tabla 11 resume las cifras de mérito del método.

Tabla 11: Datos para la estimación de los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ).

<b>Señal media del blanco (<math>\hat{y}_b</math>)</b>	<b>0,233</b>
<b>Número de blancos (<math>n</math>)</b>	<b>16</b>
<b>Desviación estándar del blanco (<math>s_b</math>)</b>	<b>0,003</b>
<b>Señal calculada para el LOD</b>	<b>0,224</b>
<b>LOD (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	<b>0,31</b>
<b>Señal calculada para el LOQ</b>	<b>0,206</b>
<b>LOQ (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	<b>0,58</b>
<b>Sensibilidad (absorbancia <math>\text{L mg}^{-1}</math>)</b>	<b>0,0664</b>
<b>Sensibilidad analítica (<math>\text{L mg}^{-1}</math>)</b>	<b>0,0888</b>
<b>Rango lineal (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	<b>0,58 - 2,2</b>
<b>Rango dinámico (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	<b>0,31 - 3,6</b>

La sensibilidad de calibración del método es de 0,0664 (absorbancia  $\text{L mg}^{-1}$ ) y la sensibilidad analítica es 0,0888 ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

Para la determinación de los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ), se realizó la lectura de 16 blancos, obteniendo una señal promedio de 0,233 y una desviación estándar del blanco,  $s_b$ , de 0,003. Se calculó un LOD de 0,31  $\text{mg L}^{-1}$  (señal estimada: 0,224) y un LOQ de 0,58  $\text{mg L}^{-1}$  (señal estimada: 0,206).

El rango lineal se estableció entre 0,58 mg L<sup>-1</sup> (límite de cuantificación) y 2,2 mg L<sup>-1</sup>.

El rango dinámico se estableció entre 0,31 mg L<sup>-1</sup> (límite de detección) y 3,6 mg L<sup>-1</sup>, máximo nivel de concentración en que se aplicó el método.

#### **4.4 Determinación del pH y la conductividad en agua de red**

Se determinó pH y conductividad,  $\mu\text{mhos cm}^{-1}$ , inmediatamente de recolectadas las muestras de agua.

Los valores de pH resultaron dentro del rango establecido por el Código Alimentario Argentino que fija límites entre 6,5 y 8,5. Los resultados se muestran en la tabla 12.

Sin considerar el muestreo del barrio Aeropuerto, los demás barrios dependientes del CAN presentaron valores de pH entre 7,05 y 8,00, el 67% de los mismos supera el valor de 7,70. Ello seguramente se debe al origen principalmente subterráneo del agua, lo cual puede explicar en parte el contenido elevado de fluoruros en estas muestras; ya que la disolución del mineral en el agua (geodisponibilidad) se ve favorecida por las bajas velocidades de circulación del agua y pH altos (7,70 - 8,50) entre otros factores <sup>[11]</sup>.

**Tabla 12: Valores de pH en las muestras de agua de red.**

<b>Muestreo</b>	<b>17/5</b>	<b>24/5</b>	<b>31/5</b>	<b>7/6</b>	<b>14/6</b>	<b>21/6</b>
<b>Zona Norte (CAN)</b>	7,70	7,70	7,20	7,40	7,90	7,45
<b>Sta. M. de La Pampa (CAN)</b>	7,85	7,80	7,50	7,80	7,88	7,65
<b>Tres mil (CAN)</b>	7,75	7,80	7,05	8,00	7,80	7,70
<b>Aeropuerto (CAN)</b>	7,25	7,00	7,15	7,30	7,62	7,35
<b>Villa Alonso (CAS)</b>	7,65	7,70	7,45	7,50	7,57	7,40
<b>Congreso (CAS)</b>	7,45	7,80	7,30	7,15	7,60	7,60
<b>Centro (CAS)</b>	7,30	6,90	7,20	7,20	7,64	7,40
<b>Villa Santillán (CAS)</b>	7,25	7,85	7,05	7,25	7,60	7,60
<b>Villa Parque (CAS)</b>	7,80	7,65	7,25	7,20	7,65	7,40
<b>Los Hornos (CAS)</b>	7,50	7,75	7,40	7,45	7,74	7,35

Los muestreos dentro del área abastecida por el CAS tienden a presentar valores menores de pH. Se midieron pH entre 6,90 y 7,85, y sólo el 17% de las muestras superan un pH 7,70, tal como se observa en la tabla 12.

La conductividad permite conocer el grado de salinidad del agua, y, a través de determinados cálculos, determinar los sólidos totales disueltos.

El CAA y la ley provincial 1027/80 no establecen valores de referencias para conductividad. Según la bibliografía, en Estados Unidos, la conductividad de las aguas potables oscila generalmente entre 50 y 1500  $\mu\text{mhos cm}^{-1}$  [29]. Tomando esta referencia, todos los valores obtenidos demuestran que los niveles de salinidad del agua potable en la ciudad de Santa Rosa son aceptables.

La conductividad de las muestras de agua se observan en la tabla 13.

**Tabla 13: Valores de conductividad,  $\mu\text{mhos cm}^{-1}$ , en las muestras de agua de red.**

<b>Muestreo</b>	<b>17/5</b>	<b>24/5</b>	<b>31/5</b>	<b>7/6</b>	<b>14/6</b>	<b>21/6</b>
<b>Zona Norte (CAN)</b>	1190	1120	1140	1100	960	1030
<b>Sta. M. de La Pampa (CAN)</b>	1200	1140	1030	1060	1020	990
<b>Tres mil (CAN)</b>	1110	1000	1000	1210	990	1000
<b>Aeropuerto (CAN)</b>	980	1050	910	1000	990	1050
<b>Villa Alonso (CAS)</b>	1040	1010	960	990	1000	1000
<b>Congreso (CAS)</b>	990	1040	950	930	1000	1030
<b>Centro (CAS)</b>	820	990	930	950	990	1040
<b>Villa Santillán (CAS)</b>	960	1020	910	930	1000	1020
<b>Villa Parque (CAS)</b>	1000	1050	1030	970	1010	1010
<b>Los Hornos (CAS)</b>	920	980	970	990	1010	1000

#### ***4.5 Determinación de fluoruros en agua de red***

En la tabla 14 se muestran los resultados obtenidos en la determinación de fluoruros en agua de red de la ciudad de Santa Rosa, según la fecha de extracción. Se puede observar una clara diferencia en el contenido del analito entre las muestras del área que abastece el CAN y las del área suministrada por el CAS. Ello se debe al origen hidrogeológico del agua, el CAN recibe principalmente el suministro del acuífero local, agua subterránea, rica en fluoruros; mientras que el CAS es abastecido principalmente por el acueducto del Río Colorado principalmente, agua superficial, deficiente en fluoruros [24].

Los resultados obtenidos en el barrio Aeropuerto no son los esperados teniendo en cuenta su centro abastecedor. Los datos de las fechas 7 y 21 de junio son consistentes con el origen supuesto, pero los demás presentaron concentraciones comparables con las encontradas en muestras del área CAS. Por lo tanto, es posible que en diferentes circunstancias, este punto del muestreo sea abastecido por el CAS.

**Tabla 14: Contenido de fluoruros, en mg L<sup>-1</sup>, en muestras de agua de red.**

<b>Muestreo</b>	<b>17/5</b>	<b>24/5</b>	<b>31/5</b>	<b>7/6</b>	<b>14/6</b>	<b>21/6</b>	<b>Media</b>
<b>Zona Norte (CAN)</b>	1,82	1,76	1,93	1,78	1,44	1,64	1,73
<b>Sta. M. de La Pampa (CAN)</b>	1,85	1,80	1,84	1,91	1,76	1,70	1,81
<b>Tres mil (CAN)</b>	1,64	1,71	1,81	1,79	1,74	1,59	1,71
<b>Aeropuerto (CAN)</b>	0,57	0,58	0,61	1,90	0,50	1,20	0,89
<b>Villa Alonso (CAS)</b>	0,65	0,55	0,61	0,62	0,35	0,35	0,52
<b>Congreso (CAS)</b>	0,71	0,53	0,49	0,58	0,45	0,56	0,55
<b>Centro (CAS)</b>	1,40	0,57	0,55	0,54	0,44	0,46	0,66
<b>Villa Santillán (CAS)</b>	0,62	0,54	0,57	0,61	0,51	0,44	0,55
<b>Villa Parque (CAS)</b>	0,50	0,52	0,50	0,61	0,54	0,46	0,52
<b>Los Hornos (CAS)</b>	0,54	0,51	0,53	0,34	0,53	0,41	0,48

En la muestra de la zona Centro del día 17 de mayo se estimó una concentración de 1,40 mg L<sup>-1</sup> de fluoruros, dato no consistente con las demás muestras del CAS. No obstante, fue la muestra que presentó menor conductividad respecto al total de datos. Por lo tanto, no se descarta que en este caso, el dato esté sujeto a error operativo o a contaminación de la muestra.

La diferencia debida al origen del agua, puede evidenciarse mejor en el gráfico de control de los resultados obtenidos, que se muestra en la figura 26. El mismo también indica los límites establecidos por la legislación local (Ley 1027/80), el Código Alimentario Argentino (CAA) y la recomendación de la Organización Mundial de la Salud (OMS).

Las fluctuaciones en el contenido de fluoruros en el agua pueden deberse a varias razones. En primer lugar, como ya se discutió, la calidad es muy diferente entre el agua subterránea y el agua superficial, la mezcla de ambas resulta en una solución cuyas características dependen de la proporción presente de cada fuente. Por otro lado, las bombas de las perforaciones del acuífero local se encienden alternadamente y de manera irregular de acuerdo a la demanda de agua; muestras de agua obtenidas de diferentes sectores del mismo acuífero pueden contener concentraciones diferentes de fluoruros.

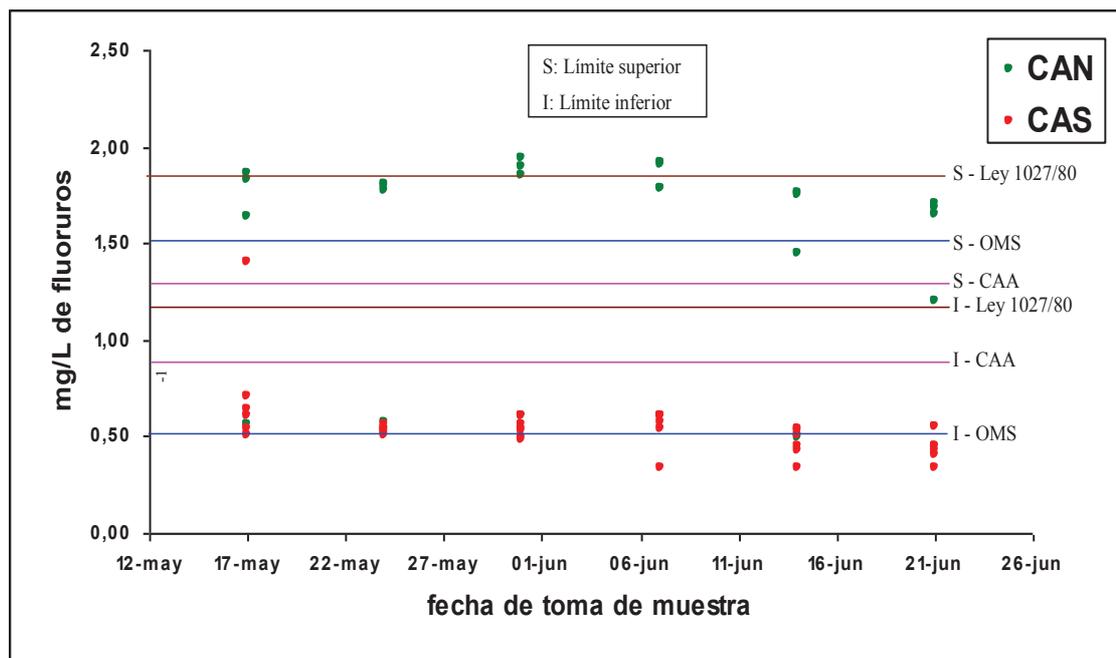


Figura 26: Concentración de fluoruros en muestras de agua de red.

Los límites regulados por la ley provincial 1027/80, que establece un mínimo de  $1,2 \text{ mg L}^{-1}$  y un máximo de  $1,8 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoruros, se fijaron atendiendo a la calidad del agua que en aquel momento (año 1.980) estaba disponible en la ciudad. <sup>[9]</sup>

Como se observa en los resultados, muchas determinaciones correspondientes al suministro del CAN (el 33,3 % del total del grupo) están por encima del máximo establecido por dicha ley; mientras que, excepto tres muestras, todas las correspondientes al abastecimiento del CAS (el 92,8 % del total del grupo), acusan una concentración de fluoruros menor al mínimo recomendado por la misma legislación.

La concentración óptima de fluoruros en agua para consumo humano depende de la época del año y la temperatura ambiente asociada a la misma. Según información suministrada por el Instituto de Clima y Agua, CRN-CNIA-INTA, delegación Castelar, la temperatura media anual de la ciudad de Santa Rosa del año 2.010 fue de  $16,3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para esta temperatura, el CAA recomienda un contenido de fluoruros en agua de bebida entre  $0,8$  y  $1,3 \text{ mg L}^{-1}$  (ver tabla 2). Sólo una de las muestras aquí analizadas satisface esta recomendación. El agua suministrada por el CAN supera dicho límite máximo, y el servicio abastecido por el CAS no cubre la recomendación mínima del CAA. <sup>[12]</sup>

Atendiendo a lo establecido por la OMS, el 70% de las muestras del suministro del CAS satisface el mínimo de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoruros; mientras que casi el total de las muestras del área abastecida por el CAN superan el máximo de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  recomendado para agua que contiene naturalmente fluoruros. <sup>[40]</sup>

Para aplicar el análisis estadístico, las muestras del barrio Aeropuerto no se incluyeron por presentar una amplia variabilidad en los resultados, como se menciona en párrafos anteriores.

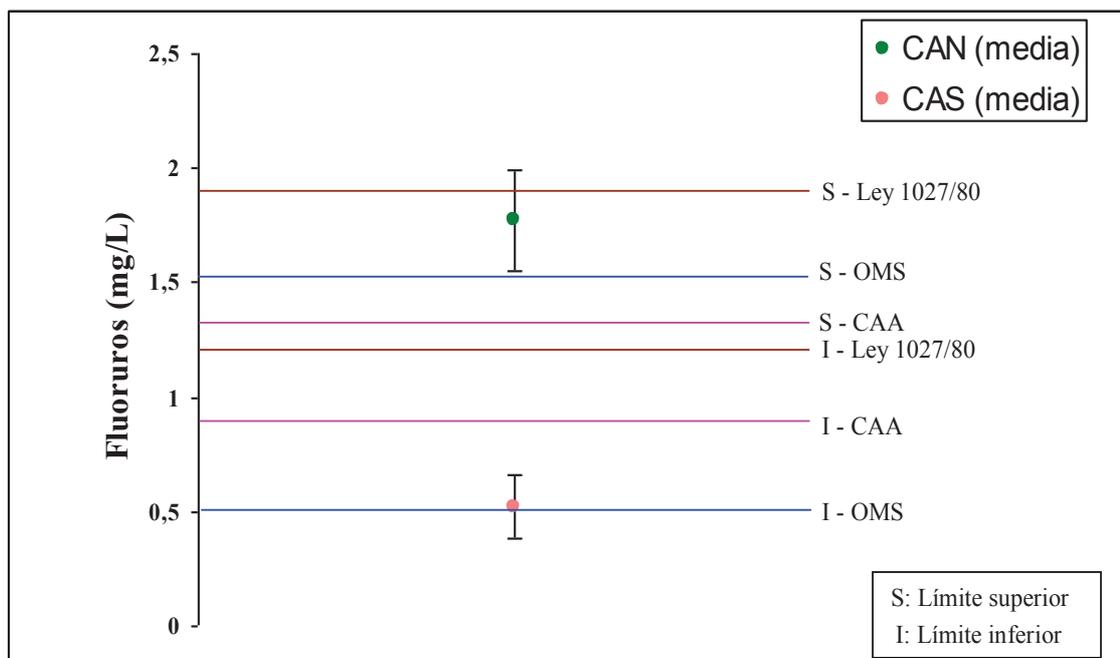
Los datos de las muestras del CAN presentan una concentración media de fluoruros de  $1,77 \pm 0,22 \text{ mg L}^{-1}$ , con un nivel de confianza del 95%. El intervalo de confianza incluye el máximo nivel de fluoruros fijado por la ley provincial, pero supera las recomendaciones nacional e internacional.

Los resultados obtenidos para la muestra del CAS tienen una concentración de fluoruros media de  $0,52 \pm 0,14 \text{ mg L}^{-1}$ , con un nivel de confianza del 95%. El intervalo de confianza contiene el mínimo fijado por la OMS, pero no las recomendaciones de la Ley 1027/80 y del CAA.

La media y sus límites de confianza (L. C.) se muestran en la tabla 15 y se representan, junto con los límites establecidos por las diferentes legislaturas, en la figura 27.

**Tabla 15: Límites de confianza para la concentración media de fluoruros.**

	Fluoruros ( $\text{mg L}^{-1}$ ) media	L. C. inferior	L. C. superior
<b>CAN</b>	1,77	1,55	<b>1,99</b>
<b>CAS</b>	<b>0,52</b>	<b>0,38</b>	<b>0,66</b>



**Figura 27: Concentración media de fluoruros en muestras de agua de red.**

Los límites de confianza resultaron amplios debido a que la desviación estándar de la media de los resultados se calcula como función inversa a la pendiente de la recta de calibración, la cual es muy pequeña y disminuye la sensibilidad de calibración.

#### 4.6 Determinación de calcio y de magnesio

La presencia de ciertos cationes en el agua, como calcio y magnesio, disminuyen la asimilación de fluoruros en el tracto gastrointestinal <sup>[1]</sup>. Por tal razón, también se determinó la presencia de tales iones en las muestras de agua.

El CAA y la Ley provincial 1027/80 establecen límites para el contenido de dureza, expresada como carbonato de calcio, en un nivel de 400 mg L<sup>-1</sup> como máximo <sup>[9, 12]</sup>. El cálculo de la dureza obtenido en el análisis de las muestras, arroja valores que se ajustan a la legislación, obteniendo el dato más elevado para una muestra del barrio Los Hornos, el día 24 de mayo, de 205,14 mg L<sup>-1</sup> de carbonato de calcio. En la tabla 16 se muestran los datos de dureza para las muestras de agua de red de diferentes días de muestreo.

**Tabla 16: Dureza, en mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>, en agua de red.**

<b>Muestreo</b>	<b>17/5</b>	<b>24/5</b>	<b>31/5</b>	<b>07/6</b>	<b>14/6</b>	<b>21/6</b>
<b>Zona Norte (CAN)</b>	166,07	161,18	170,95	170,95	146,53	146,53
<b>Sta. M. de La Pampa (CAN)</b>	170,95	166,07	156,30	151,41	170,97	131,88
<b>Tres mil (CAN)</b>	161,18	163,21	165,70	162,31	156,30	129,89
<b>Aeropuerto (CAN)</b>	190,49	185,61	180,72	151,41	185,61	146,53
<b>Villa Alonso (CAS)</b>	190,41	190,41	190,41	195,37	195,37	190,49
<b>Congreso (CAS)</b>	170,95	195,37	190,49	185,61	195,37	195,37
<b>Centro (CAS)</b>	199,07	200,26	190,49	185,61	190,49	195,37
<b>Villa Santillán (CAS)</b>	185,61	190,49	185,61	180,72	185,61	180,72
<b>Villa Parque (CAS)</b>	188,73	185,61	180,72	190,49	185,61	185,61
<b>Los Hornos (CAS)</b>	190,49	205,14	195,37	200,26	190,49	190,49

Los contenidos individuales de calcio y de magnesio en las muestras de agua de red con diferentes días de muestreo, se presentan en la tabla 17.

Como se observa en la tabla 17, el agua distribuida por el CAS tiene mayor contenido de calcio en una proporción media del 86% respecto del contenido en agua abastecida por el CAN, mientras que el contenido de magnesio es menor en el 21% promedio.

En total, el agua proveniente del CAS contiene un promedio del 75% más de cationes calcio y magnesio que el agua originaria del CAN, inversamente al contenido en fluoruros. Esta diferencia se debe al origen superficial del recurso en el primer caso y a su origen subterráneo en el segundo.

**Tabla 17: Contenido en mg L<sup>-1</sup> de calcio y magnesio en agua de red.**

	17/5		24/5		31/5	
<b>Muestreo</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>
<b>Zona Norte (CAN)</b>	33,29	20,19	29,36	21,37	25,45	26,12
<b>Sta. M. de La Pampa (CAN)</b>	29,36	23,75	27,41	23,75	25,45	22,56
<b>Tres mil (CAN)</b>	29,36	31,37	28,02	29,50	26,08	21,74
<b>Aeropuerto (CAN)</b>	64,60	7,12	62,64	7,12	60,69	7,12
<b>Villa Alonso (CAS)</b>	54,81	13,06	66,56	5,94	54,81	13,06
<b>Congreso (CAS)</b>	45,03	14,25	64,60	8,31	56,77	11,87
<b>Centro (CAS)</b>	60,66	5,89	62,64	10,69	52,86	14,25
<b>Villa Santillán (CAS)</b>	58,73	9,50	58,73	10,69	60,69	8,31
<b>Villa Parque (CAS)</b>	50,37	13,00	64,60	5,94	62,64	5,94
<b>Los Hornos (CAS)</b>	56,77	11,87	60,69	13,06	66,56	7,12
	7/6		14/6		21/6	
<b>Muestreo</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>
<b>Zona Norte (CAN)</b>	27,41	24,94	25,45	20,19	27,41	19,00
<b>Sta. M. de La Pampa (CAN)</b>	29,36	19,00	29,36	23,75	15,66	22,56
<b>Tres mil (CAN)</b>	27,39	20,58	27,41	21,37	19,64	21,00
<b>Aeropuerto (CAN)</b>	19,58	24,94	54,81	11,87	29,36	17,81
<b>Villa Alonso (CAS)</b>	56,77	13,06	66,56	7,12	66,56	5,94
<b>Congreso (CAS)</b>	60,69	8,31	54,81	14,25	68,52	5,94
<b>Centro (CAS)</b>	60,69	8,31	66,56	5,94	66,56	7,12
<b>Villa Santillán (CAS)</b>	46,98	15,44	66,56	4,75	64,60	4,75
<b>Villa Parque (CAS)</b>	52,86	14,25	62,64	7,12	43,07	19,00
<b>Los Hornos (CAS)</b>	74,39	3,56	68,52	4,75	66,56	5,94

En la figura 28 se muestra el contenido de calcio y de magnesio entre las muestras del área abastecida por el CAN y la del abastecida por el CAS.

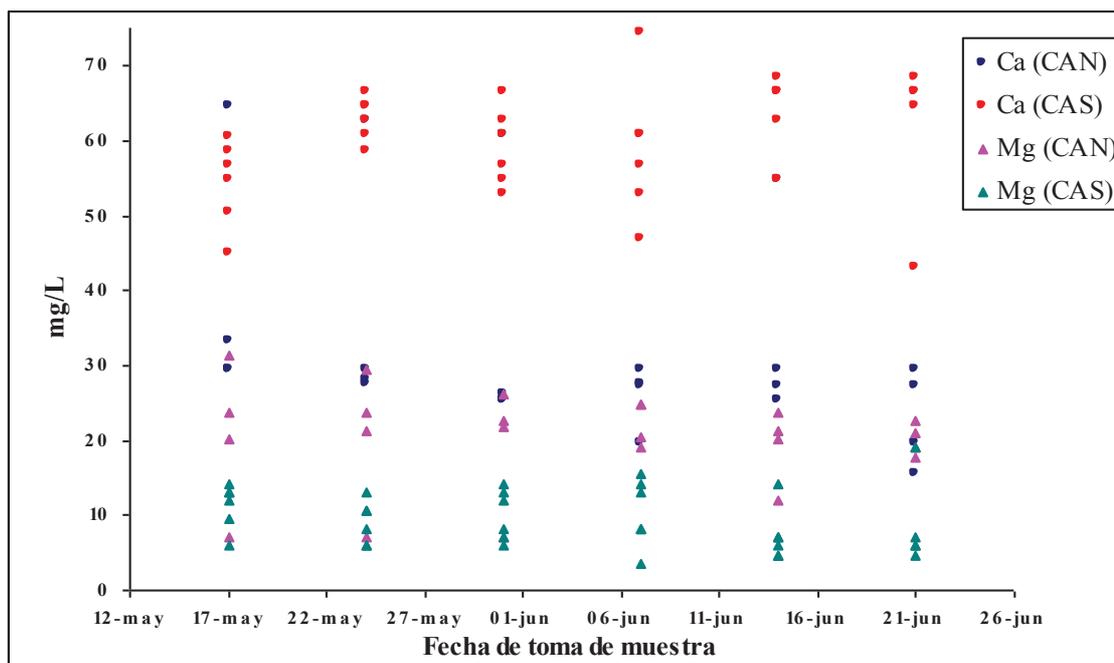


Figura 28: Contenido de calcio y magnesio en muestras de agua de red.

Si las condiciones son favorables, el 90% de flúor ingerido se absorbe en el estómago, pero calcio y magnesio retardan su absorción [16]. En Santa Rosa, el agua con déficit de fluoruros, además contiene mayor concentración de cationes que disminuyen su asimilación. Por el contrario, el servicio con concentraciones próximas al límite y en exceso de fluoruros, ofrece menor cantidad de dichos cationes, permitiendo una mayor asimilación del mineral.

#### ***4.7 Determinación de la concentración de fluoruros y otros parámetros en muestras de agua envasada***

Gran parte de la población consume agua envasada, pero siguen empleando el agua de red para cocinar y procesar los alimentos. Por un lado, la población en general adquiere un servicio creyendo que el sólo hecho de pagar por él lo hace de "mejor calidad", pero sin embargo, no siempre es así. Los organismos de control deberían exigir un análisis físico-químico periódico y actual del agua envasa que se comercializa, y compararlo con los valores recomendados por el CAA para asegurarse que el servicio es realmente de buena calidad.

Por otro lado, si se emplea igualmente el agua de red para la preparación de los alimentos, la cocción y procesamiento con agua abundante en fluoruros aumenta la

ingestión de los mismos, debido al simple hecho de que hervir el agua aumenta la concentración de sus solutos por efecto de la evaporación. <sup>[18]</sup>

En la tabla 18 se detallan los resultados obtenidos en las muestras de agua envasada.

Los valores de pH son normales y similares a los encontrados en agua potable de red; sin embargo, la conductividad es mucho menor en estas muestras. Excepto las muestras de agua marca Chirolita, las demás acusan conductividades bajas con respecto a las medidas en agua de red, consecuencia de la baja concentración de sales disueltas.

**Tabla 18: Determinaciones en muestras de agua envasada.**

Marca	Fecha env.	pH	Conduc-tividad ( $\mu\text{mhos cm}^{-1}$ )	Fluoruros ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Calcio ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Magnesio ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Santa Rosa	12/07/2010	7,40	40	< LOD*	0	0
Santa Rosa	20/07/2010	7,25	31	< LOD*	0	0
Chirolita	07/06/2010	7,45	1060	0,52	21,53	28,5
Chirolita	20/07/2010	7,40	710	0,35	15,66	16,15
Carlitos	14/07/2010	7,20	340	< LOD*	9,79	5,94
Carlitos	23/07/2010	7,10	340	0,45	7,05	4,75
Perla del desierto	No informado	7,45	280	0,65	21,53	9,5
Médano azul	20/07/2010	7,70	610	1,1	13,7	10,69

(\* LOD = 0,31  $\text{mg L}^{-1}$ )

El agua Santa Rosa contiene una cantidad despreciable de fluoruros respecto a los valores mínimos recomendados por la ley provincial (1,2  $\text{mg L}^{-1}$ ), el CAA (0,8  $\text{mg L}^{-1}$ ) y la OMS (0,5  $\text{mg L}^{-1}$ ) que es la menos exigente. A la vez, no se detectó presencia de calcio o de magnesio, y la conductividad de las muestras se puede comparar con la que se espera encontrar en aguas destiladas. Por lo tanto, este servicio no es recomendable para su consumo por defecto.

Las muestras de agua Chirolita, Carlitos y Perla del Desierto tienen concentraciones de fluoruros mayores, pero también por debajo de los límites mencionados, excepto dos de ellas, Chirolita del 07 de junio y Perla de Desierto, que cumplen sólo con el mínimo recomendados por la OMS. Los contenidos en calcio y magnesio también son bajos y, por lo tanto, su efecto sobre la absorción de flúor en el organismo es reducido.

La marca Médano Azul, proporciona un aporte de fluoruros dentro de los parámetros recomendados como óptimos por las legislaciones, mientras la concentración de iones calcio y magnesio es reducida.

Debido a la gran variabilidad en los resultados, no fue posible estimar el valor medio y sus límites de confianza.

La presencia de fluoruros en agua envasada puede variar con el tiempo en función al tratamiento que se le da al agua para su comercialización. Los métodos de ablandamiento que se emplean (de intercambio iónico o de ósmosis inversa), con el uso, disminuyen su rendimiento, deben ser regeneradas o reemplazadas, y ello varía la calidad del agua tratada. El proceso de ozonización cumple funciones microbiológicas, sin modificar la composición físico-química del agua.

Otro factor de variación es el origen del agua, sólo las marcas Perla del Desierto y Médano Azul declaran el envasado en origen del recurso en sus etiquetas, siendo de General Acha y de Santa Rosa, La Pampa, respectivamente, lo cual supone que son aguas de origen subterráneo.

En las muestras analizadas en el presente trabajo, la marca Médano Azul ofrece el contenido en fluoruros más apropiado para consumo en la ciudad de Santa Rosa; no obstante, tal apreciación debe avalarse con seguimiento periódico del servicio.

## 5. CONCLUSIONES

El estudio realizado en aguas de consumo en Santa Rosa, La Pampa, confirmó que el aporte de fluoruros por medio del servicio público no es óptimo; presentando contenidos próximos o excedentes al máximo establecido por la ley provincial en el norte de la ciudad, y concentraciones menores al mínimo recomendado por la misma legislatura en la zona sur. Asimismo, de las cuatro marcas de agua envasada citadas, sólo una propició un aporte óptimo de fluoruros, y el resto manifestó un contenido muy inferior a los mínimos recomendados por las legislaciones provincial, nacional e internacional.

Se recomienda a los organismos reguladores y abastecedores de agua, buscar fuentes alternativas o mezclas adecuadas para disminuir el contenido de fluoruros en el agua potable suministrada al sector norte de la ciudad y aumentar su contenido en el servicio que abastece el área sur.

Una alternativa apropiada para mejorar la calidad del agua en cuanto al contenido de fluoruros y otras sustancias puede consistir en realizar interconexiones en las redes de los suministros de agua con el objetivo de disminuir la concentración de fluoruros en el área abastecida por el CAN y aumentar su contenido en la zona suministrada por el CAS. De esta manera se reducirían los riesgos y se aumentarían los beneficios por la ingesta de fluoruros.

Por ser esencial para la vida, los habitantes de la región deben tener acceso a información respecto a la calidad de agua que consumen y a los trastornos que genera el consumo de aquella no apta. Muchas veces la información llega a la gente muy distorsionada y agravada; así, los pobladores suelen mencionar al agua como causa de muchas enfermedades, lo que se aleja ostensiblemente de la verdad. Por lo tanto, se recomienda informar a la población acerca de la calidad del agua potable que recibe y realizar campañas de educación en cuanto a riesgos y beneficios del flúor; para que, de esta manera, cada familia pueda fundamentar su decisión, por ejemplo, de adquirir o no aguas envasadas y de elegir una pasta dental apropiada de acuerdo al contenido en fluoruros del agua que emplea para cepillar sus dientes.

Por otro lado, es importante recolectar datos y realizar estudios sobre la prevalencia de caries dental, fluorosis dental y otros posibles desórdenes o enfermedades relacionadas con los niveles de fluoruros en agua que ingiere la población de Santa Rosa.

En cuanto a aguas envasadas, en este trabajo se demuestra la necesidad de controlar, desde el ente regulador competente, la calidad del producto; además, obligar a declarar el

contenido de fluoruros y otras sustancias de interés nutricional y toxicológico en el envase, a fin de evitar trastornos en la salud humana, así como obligar a las empresas involucradas a adecuar la calidad de sus aguas dentro de las normas legales vigentes.

Para juzgar la calidad del agua de bebida, es conveniente reevaluar, con investigaciones apropiadas, las verdaderas necesidades de flúor en la población de la ciudad de Santa Rosa, con debida consideración a todos los factores involucrados: contenido de fluoruros en agua de bebida, aporte de la dieta, medicamentos sistémicos y pastas dentales, y población sensible.

Los organismos nacionales e internacionales deberían establecer valores límites de aptitud en agua de bebida asumiendo riesgos aceptables basándose en estudios poblacionales y atendiendo a las realidades hidrogeológicas y socioeconómicas de la región. Además los límites adoptados, deberían incorporarse acompañados de políticas que hagan posible su cumplimiento.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. **Bavera, G. A.; Rodríguez, E. E.; Béguet, H. A.; Bocco, O. A.; Sánchez, J. C. (2001).** Manual de aguas y aguadas para el ganado. Ed. Hemisferio Sur. Segunda edición. pp 75-78
2. **Callegaro, R. S.; de Albarado E. S.; Ricaldoni J. N. (1957):** *El flúor y los abastos de agua. Su exceso y posibilidad de eliminación.* Dirección de Obras Sanitarias. División laboratorio químico y bacteriológico.
3. **Catalán Lafuente, J. G. (1981).** Química del agua. Ed Bellisco. Segunda edición, Capítulo 13.
4. **Gómez Santos, G.; Gómez Santos, D.; Martín Delgado, M. (2002):** *Flúor y fluorosis dental. Pautas para el consumo de dentífricos y aguas de bebida en Canarias.* Dirección General de Salud Pública. Canarias. Servicio Canario de Salud.  
[http://www.gobiernodecanarias.org/sanidad/scs/3/3\\_5/3\\_5\\_1/pdf/Fluor%20y%20fluorosis%20web.pdf](http://www.gobiernodecanarias.org/sanidad/scs/3/3_5/3_5_1/pdf/Fluor%20y%20fluorosis%20web.pdf)
5. **Kirk-Othmer (1962).** Enciclopedia de tecnología química. Editorial UTEHA. Volumen 8, pp 301-311.
6. **Ryczel, M. E. (2006):** *Flúor y agua de consumo. Su relación con la salud. Controversias sobre la necesidad de fluorar el agua de consumo.* Boletín de la ATA. Año 20, numero 72, pp 21-26.
7. **Grijalva-Haro, M. I.; Barba-Leyva, M. E.; Laborín-Alvarez, A. (2001).** *Ingestión y excreción de fluoruros en niños de Hermosillo, Sonora, México.* Salud Pública Mexicana. Volumen 43, pp 127-134.
8. **Madhavan, N.; Subramanian, V. (2007).** Groundwater. Resource evaluation, augmentation, contamination, restoration, modeling and management. Ed. Springer. Capítulo 6, pp 128-155.
9. **Ley 1027/80** de la provincia de La Pampa.
10. **Borensóstegui, A. (2006).** "Importancia del flúor en la odontología". Odontólogo moderno. Universidad del País Vasco, Bilbao, España.
11. **Cabrera, A.; Blarasin, M.; Matteoda, E.; Villalba, G.; Gómez, M. L. (2005):** *Composición química del agua subterránea en el sur de Córdoba: línea de base*

*hidroquímica o fondo natural en referencia a arsénico y flúor*. Departamento de geología. Fac. de Cs. Ex., Fco.-Qcas. y Nat. UNRC, Río Cuarto, Córdoba, Argentina. Inédito

12. **Código Alimentario Argentino**. Capítulo XII. Ley 18.284. Decreto Reglamentario 2.126/76.
13. **Gálagan, D. J.; Vermillion J. R. (1943)**: *Climate and controlled fluoridation*. JADA, número 47, pp 149-170.
14. **Micheli S. A. (1991)**. Informe técnico. Departamento de Química. Facultad de Cs. Exactas y Naturales, UNLPam. Inédito
15. **Pérez Patiño, T. J.; Hernández Gutiérrez, R. J.; Rizo Curriel, G.; Scherman Leño, R. L. (2007)**: *Fluorosis dental en niños y flúor en el agua de consumo humano*. Investigación en salud. Volumen IX, número 3, pp 214-219.
16. **Rivera, S. V.; Godorecci, S. B.; Bórgel, L. A; Díaz, E. O.; Fuchs, T. W.; Martín, I. P. (1993)**: *Flúor: potenciales efectos adversos*. Revista chilena de pediatría. Volumen 64, número 4, pp 278-283.
17. **Sosa Rosales, M. C. (2003)**: *Evaluación de la fluoración como medida para prevenir la caries dental*. Revisión. Revista Cubana de Salud Pública. Volumen 29, pp 268-274.
18. **Gálagan, D. J.; Vermillion J. R. (1957)**: *Determining optimum fluoride concentration*. Public Health Reports. Volumen 72, número 6, pp 491-493.
19. **Organización Mundial de la Salud (2004)**: *fluoride in drinking-water*. Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*. <http://www.who.int/es>
20. **Consumer Eroski (2009)**. “Magnesio y flúor durante el embarazo”. Consumer Eroski, el diario del consumidor. Fundación EROSKI. <http://www.consumer.es/>
21. **Consumer Eroski (2010)**. “Menos fluoruros en aguas”. Consumer Eroski, el diario del consumidor. Fundación EROSKI. <http://www.consumer.es/>
22. **Vera, G. (2007)**. Entrevista: En La Pampa "hay exceso de flúor: hiperfluorosis". El Diario de La Pampa. 29 de julio de 2007.
23. **ENOHSa (2007)** (Ente Nacional de Obras Públicas de Saneamiento). Fundamentación. Capítulo VIII-5 Remoción de flúor.

[http://www.frbb.utn.edu.ar/frbb/images/stories/frbb/materias/ingenieria\\_sanitaria/E\\_NOHSA\\_Remocion\\_Fluor.pdf](http://www.frbb.utn.edu.ar/frbb/images/stories/frbb/materias/ingenieria_sanitaria/E_NOHSA_Remocion_Fluor.pdf)

24. **Dirección de Hidráulica**. Secretaría de Recursos Hídricos, Gobierno de La Pampa. Inédito. Santa Rosa, La Pampa. <http://www.lapampa.gov.ar/rechidricos.html>. Fecha de consulta: 11/2010 y 04-05-06/2011
25. **Wilrich, P. (1977)**: ISO/DIS 11843-1, 2 (1995), Capability of detection, ISO/TC69/SC6, ISO Standard, 11843-1.
26. **Página Oficial de la Organización Panamericana de la Salud (OPS)**. <http://new.paho.org/hq>. Fecha de consulta: 11/2010.
27. **Wisner, L. (2009)**. Exposición "*Calidad de agua en Santa Rosa*" en el marco del Foro "*Santa Rosa. Ciudad con conciencia ambiental*", Dirección Municipal de Educación, Municipalidad de Santa Rosa. Con aval de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UNLPam (resolución N° 340/09). 29 de octubre de 2.009.
28. **Rodier, J. (1981)**. Análisis de las aguas. pp 281-289. Editorial Omega.
29. **APHA, AWWA, WPCF (1992)**. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ed. Díaz de Santos.
30. **Bellack, E.; Schouboe, P. J. (1958)**: *Rapid photometric determination of fluorine in water*. Analytical chemistry. Volumen 30, Número 12, pp 2032-2034.
31. **Morezanko, Z. (1976)**. Spectrophotometric determination of elements. Halsted Press, of John Wiley and Sons Inc. pp 154-163.
32. **Miller, J. N.; Miller, J. C. (2002)**. Estadística y quimiometría para química analítica. Cuarta edición. Ed. Prentice Hall.
33. **Olivieri, A. (2005)**. Curso de quimiometría. Inédito.
34. **Ramis Ramos, G.; García Alvarez-Coque, M. C. (2001)**: *Quimiometría*. Ed. Síntesis.
35. **Cela, R. (1999)**. Avances en quimiometría práctica. Publicaciones Universidad Santiago de Compostela, servicios de publicaciones e intercambio científico.
36. **Harris, D. C. (2001)**. Análisis químico cuantitativo. Segunda edición en castellano. Editorial Reverté S.A.
37. **Otto, M. (1999)**. Chemometrics. Wiley-VCH.

38. **Lagares Barreiro, P.; Puerto Albandoz, J. (2001).** Población y muestras. Técnicas de muestreo. MaMaEuSch. <http://www.mathematik.unikl.de/~mamaeusch>
39. **Vogel, A. I. (1969).** Química analítica. Quinta edición. Ed. Kapelusz. Capítulos IV y VII.
40. **Página oficial de la Organización Mundial de la Salud (WHO).** <http://www.who.int/es>. Fecha de consulta: 11/2010 y 04-05-06/2011