

# **TESIS DOCTORAL**

**2020**



## **FLOURURO EN AGUAS DE CONSUMO EN ZONAS RURALES DE SANTIAGO DEL ESTERO, ARGENTINA**

**KARINA DEL VALLE RONDANO GÓMEZ**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS**

**Directoras**

**DRA. ROSA MARÍA GARCINUÑO MARTÍNEZ**

**DRA. CLARA ELENA LÓPEZ PASQUALI**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS ANALÍTICAS**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**

**FLOURURO EN AGUAS DE CONSUMO EN  
ZONAS RURALES DE SANTIAGO DEL  
ESTERO, ARGENTINA**

**KARINA DEL VALLE RONDANO GÓMEZ**

**Directoras**

**DRA. ROSA MARÍA GARCINUÑO MARTÍNEZ**  
**DRA. CLARA ELENA LÓPEZ PASQUALI**

*Al tesoro más grande que me regaló Dios:  
Mi familia*

*Nada dura para siempre, ni el dolor, ni la alegría. Todo en la vida es aprendizaje, todo en la vida está en seguir adelante...*

**Antoine de Saint-Exupéry  
"El Principito"**

Muchas son las personas que a lo largo de este camino me apoyaron no solo brindándome conocimientos, sino también compañía y palabras de aliento. Por ello, quiero agradecer:

A la Dra. Rosa María Garcinuño Martínez, por aceptar dirigirme. Encontré en ella una muy buena profesional y una excelente persona. Gracias por el tiempo de trabajo, el apoyo y los conocimientos transmitidos para lograr esta tesis doctoral.

A la Dra. Clara Elena López Pasquali que con su infinito amor y acompañamiento desde los primeros momentos de mi vida profesional, supo encaminarme y alentarme a todo lo que me propuse. Ideas locas pero lindas, que entre otras, me llevaron a formar la maravillosa familia que hoy tengo. Mi eterno agradecimiento a ella por estar en mis momentos más alegres pero sobre todo, en los más duros.

Al Dr. Senén Durán Alegría, mi ex director. Gracias por el camino recorrido, brindándome el vasto conocimiento de las ciencias. Gracias por los momentos compartidos en la UNED, por el aliento a seguir a pesar de todo y por la infinita generosidad brindada.

A mi hijo Francesco, mi guerrero, mi vida, mi maestro, que con solo 4 años me enseña día a día, que todos los proyectos hechos con amor siempre valen la pena, aunque demoren más de lo pensado. Desde aquel abrazo de oso que me dio con solo 48 horas de vida, en el momento más doloroso, timonea cada instante transcurrido, como el gran capitán del amor que es.

A mi hija Isabella, mi ángel, que desde una estrella brillante y a la diestra de Dios, ilumina a su familia y nos brinda protección y paz.

A mi amado esposo Daniel, mi pilar, que con paciencia, tesón y amor incondicional, hace que todo emprendimiento sea más fácil de realizar.

A mis padres Lorenza y Miguel, por la humildad y dulzura de ella y el empuje y optimismo de él, que complementados, me enseñaron que todo se puede lograr, siempre que se haga con respeto y confianza en uno mismo.

A mi querido hermano Sergio y a mi adorada sobrina Fátima, por estar siempre, apoyándome incondicionalmente.

A mis amigos y compañeros de trabajo Héctor Tevez, Andrea Acosta, José Galiano, Daniela Basualdo, Paola Bustamante, por estar en los momentos de alegría y brindar un abrazo en los momentos difíciles. Por dar una mano en cada proyecto emprendido y tener la palabra justa al dar un consejo. Por compartir simplemente, la vida.

A los profesores de la UNED, especialmente a la Dra. Pilar Fernández Hernando y a la Dra. Gema Paniagua González por el aliento, colaboración y apoyo.

Al Coordinador del Programa de Doctorado de la UNED, Dr. José Luis Martínez Guitarte, por la ayuda en cada consulta realizada y hacer que las dudas surgidas se disipen rápidamente.

A la prestigiosa Universidad Nacional de Educación a Distancia por aceptarme como alumna del doctorado.

A la Universidad Nacional de Santiago del Estero, en especial a la Facultad de Agronomía y Agroindustria por brindarme la formación profesional y a la Facultad de Ciencias Forestales por permitirme transmitir los conocimientos adquiridos.

A todos los amigos, compañeros y demás personas, que con su ayuda, me permitieron alcanzar este logro.

Finalmente....

***A Dios, porque su fuerza me motiva, su mano me sustenta, su amor me alienta y su gracia me protege.***

**Gracias**

**ÍNDICE GENERAL**

	<b>Página</b>
<b>ÍNDICE</b>	I
<b>SÍMBOLOS, ABREVIATURAS Y SIGLAS</b>	V
<b>LISTA DE TABLAS</b>	VII
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	XI
<b>CAPÍTULO I. OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO</b>	1
<b>CAPÍTULO II. INTRODUCCIÓN</b>	
1. ASPECTOS GENERALES DEL AGUA DE CONSUMO	6
2. CALIDAD DEL AGUA DE CONSUMO. DESCRIPCIÓN DE PARÁMETROS DE CALIDAD	8
2.1. PARÁMETROS FÍSICOS	10
2.2. PARÁMETROS QUÍMICOS	11
2.3. PARÁMETROS RADIOLÓGICOS	15
2.4. PARÁMETROS MICROBIOLÓGICOS Y BIOLÓGICOS	16
3. CONTAMINANTES NATURALES EN EL AGUA DE CONSUMO	18
4. AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRRÁNEAS EN ARGENTINA	19
5. CONTAMINANTES NATURALES PRESENTES EN EL AGUA DE CONSUMO EN AMÉRICA LATINA	22
6. FLUORURO	30
6.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES	30
6.2. EFECTOS DEL FLUORURO EN LA SALUD	32
6.3. PRESENCIA DE FLUORURO EN AGUAS DE CONSUMO	37
7. PROBLEMÁTICA DEL AGUA EN LA PROVINCIA DE SANTIAGO DEL ESTERO	39
8. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE FLUORURO EN AGUAS DE CONSUMO	42

**CAPÍTULO III. PARTE EXPERIMENTAL**

1. ÁREA DE ESTUDIO	46
1.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA PROVINCIA DE SANTIAGO DEL ESTERO	46
1.2. CARACTERÍSTICAS PARTICULARES DEL ÁREA DE ESTUDIO	50
1.2.1. DEPARTAMENTO ROBLES	50
1.2.2. DEPARTAMENTO BANDA	51
2. REACTIVOS	52
3. MATERIALES E INSTRUMENTACIÓN	53
4. MUESTRAS	54
5. PROCEDIMIENTOS	54
5.1. TRABAJO DE CAMPO	54
5.1.1. LOCALIZACIÓN DE LOS PUNTOS DE TOMA DE MUESTRA Y VISITA A LOS HABITANTES	54
5.1.2. TOMA DE MUESTRA	56
5.1.3. MEDICIONES <i>IN SITU</i>	57
5.1.4. TRANSPORTE Y CONSERVACIÓN DE MUESTRAS	59
5.2. DETERMINACIONES ANALÍTICAS	59
5.2.1. DETERMINACIÓN DE ALCALINIDAD	59
5.2.2. DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS DISUELTOS TOTALES (STD)	61
5.2.3. DETERMINACIÓN DE CLORUROS	62
5.2.4. DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL	63
5.2.5. DETERMINACIÓN DE FLUORUROS	64
5.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	67

**CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

1. DEFINICIÓN DE LAS ZONAS DE ESTUDIO	68
2. TOMA DE MUESTRAS Y ANÁLISIS	77
2.1. TOMA DE MUESTRA	77
2.2. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS	78

3. DEPARTAMENTO ROBLES	79
3.1. ANÁLISIS DE LA ZONA R1	79
3.1.1. MEDICIONES <i>IN SITU</i>	81
3.1.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO	83
ANÁLISIS DE FLUORURO	88
3.1.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO	93
ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES	93
ANÁLISIS DE CONGLOMERADOS JERÁRQUICOS	99
3.1.4. CONCLUSIONES	102
3.2. ANÁLISIS DE LA ZONA R2	105
3.2.1. MEDICIONES <i>IN SITU</i>	106
3.2.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO	108
ANÁLISIS DE FLUORURO	110
3.2.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO	113
ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES	113
ANÁLISIS DE CONGLOMERADOS JERÁRQUICOS	116
3.2.4. CONCLUSIONES	118
3.3. ANÁLISIS DE LA ZONA R3	121
3.3.1. MEDICIONES <i>IN SITU</i>	122
3.3.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO	124
ANÁLISIS DE FLUORURO	126
3.3.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO	129
ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES	129
ANÁLISIS DE CONGLOMERADOS JERÁRQUICOS	132
3.3.4. CONCLUSIONES	134
4. DEPARTAMENTO BANDA	136
4.1. ANÁLISIS DE LA ZONA B1	136
4.1.1. MEDICIONES <i>IN SITU</i>	138
4.1.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO	139
ANÁLISIS DE FLUORURO	141
4.1.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO	144
ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES	144

---

ANÁLISIS DE CONGLOMERADOS JERÁRQUICOS	147
4.1.4. CONCLUSIONES	149
4.2. ANÁLISIS DE LA ZONA B2	151
4.2.1. MEDICIONES <i>IN SITU</i>	152
4.2.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO	153
ANÁLISIS DE FLUORURO	155
4.2.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO	158
ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES	158
ANÁLISIS DE CONGLOMERADOS JERÁRQUICOS	161
4.2.4. CONCLUSIONES	163
4.3. ANÁLISIS DE LA ZONA B3	166
4.3.1. MEDICIONES <i>IN SITU</i>	167
4.3.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO	169
ANÁLISIS DE FLUORURO	171
4.3.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO	174
ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES	174
ANÁLISIS DE CONGLOMERADOS JERÁRQUICOS	177
4.3.4. CONCLUSIONES	180
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>183</b>
<b>CAPÍTULO VI. INVESTIGACIONES FUTURAS</b>	<b>191</b>
<b>CAPÍTULO VII. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>193</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>213</b>
<b>ARTÍCULO CIENTÍFICO PUBLICADO</b>	<b>218</b>

## SÍMBOLOS, ABREVIATURAS Y SIGLAS

ANMAT: Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología de Argentina

B1: Zona 1 del departamento Banda

B2: Zona 2 del departamento Banda

B3: Zona 3 del departamento Banda

°C: grados centígrados

CAA: Código Alimentario Argentino

CONAGUA: Comisión Nacional del Agua

CP1: Componente principal 1

CP2: Componente principal 2

CP3: Componente principal 3

EDTA-Na<sub>2</sub>: Etilendiaminotetraacetato de sodio

EPA: Environmental Protection Agency

FAO: Organización de Alimentos y Agricultura de Estados Unidos

HACRE: Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico

INDEC: Instituto Nacional de Estadísticas y Censos de la República Argentina

INTA: Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria de Argentina

IRAM: Instituto Argentino de Normalización y Certificación

NET: Negro de eriocromo T

OMS: Organización Mundial de la Salud

R1: Zona 1 del departamento Robles

R<sup>2</sup>: Coeficiente de determinación

R2: Zona 2 del departamento Robles

R3: Zona 3 del departamento Robles

S-alizarina: Alizarina-sulfonato de sodio

SIGA: Sistema de Información y Gestión Agrometeorológico

SPAR: Servicio Provincial de Agua Potable y Saneamiento Rural

STD: Sólidos totales disueltos

UE: Unión Europea

UNEP: United Nations Environment Programme

Vis- NIR: Visible - infrarrojo cercano

## LISTA DE TABLAS

### Capítulo IV: Resultados y Discusión

Tabla		Página
Tabla 1	Zonas y subzonas seleccionadas en cada uno de los Departamentos objeto de estudio, incluyendo el número de muestras tomadas en cada localidad o subzona	75
Tabla 2	Zona R1: N° de muestras recolectadas por subzona, profundidad de pozo, y mediciones <i>in situ</i> en las épocas de sequía y de lluvia	81
Tabla 3	Zona R1: Valores de STD, alcalinidad, cloruros y dureza en ambas épocas	84
Tabla 4	Concentraciones mínimas y máximas de fluoruro en agua de consumo establecidas por OMS y CAA	88
Tabla 5	Zona R1: Datos estadísticos obtenidos de las curvas de calibrado para la determinación de fluoruro en las épocas de sequía y de lluvia	89
Tabla 6	Zona R1: Concentración de fluoruro en las muestras de agua (en mg.L <sup>-1</sup> ) en las épocas de sequía y de lluvia	90
Tabla 7	Zona R1: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1, CP2 y CP3 en la época de sequía	95
Tabla 8	Zona R1: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1, CP2 y CP3 en la época de lluvia	97
Tabla 9	Zona R2: N° de muestras recolectadas en cada subzona, profundidad del pozo y mediciones <i>in situ</i> realizadas en las épocas de sequía y de lluvia	106
Tabla 10	Zona R2: Valores de STD, alcalinidad, cloruros y dureza en ambas épocas	108
Tabla 11	Zona R2: Datos estadísticos obtenidos de la curva de calibrado para la determinación de fluoruro	110
Tabla 12	Zona R2: Concentración de fluoruro en las muestras de agua (en mg.L <sup>-1</sup> ) en las épocas de sequía y de lluvia	111

Tabla 13	Zona R2: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1y CP2 en la época de sequía	113
Tabla 14	Zona R2: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1y CP2 en la época de lluvia	115
Tabla 15	Zona R3: N° de muestras recolectadas en cada subzona, profundidad de pozo y mediciones <i>in situ</i> realizadas en las épocas de sequía y de lluvia	122
Tabla 16	Zona R3: Valores de STD, alcalinidad, cloruro y dureza en ambas épocas	124
Tabla 17	Zona R3: Datos estadísticos obtenidos de las curvas de calibrado para la determinación de fluoruro	126
Tabla 18	Zona R3: Concentración de fluoruro en las muestras de agua (en mg.L <sup>-1</sup> ) en las épocas de sequía y de lluvia	127
Tabla 19	Zona R3: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1y CP2 en la época de sequía	129
Tabla 20	Zona R3: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1y CP2 en la época de lluvia	131
Tabla 21	Zona B1: N° de muestras recolectadas en cada subzona, profundidad de pozo y mediciones <i>in situ</i> realizadas en las épocas de sequía y de lluvia	138
Tabla 22	Zona B1: Valores de STD, alcalinidad, cloruros y dureza en ambas épocas	140
Tabla 23	Zona B1: Datos estadísticos obtenidos de las curvas de calibrado para la determinación de fluoruro	141
Tabla 24	Zona B1: Concentración de fluoruro en las muestras de agua (en mg.L <sup>-1</sup> ) en las épocas de sequía y de lluvia	142
Tabla 25	Zona B1: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1y CP2 en la época de sequía	145

Tabla 26	Zona B1: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1y CP2 en la época de lluvia	146
Tabla 27	Zona B2: N° de muestras recolectadas en cada subzona, profundidad de pozo y mediciones <i>in situ</i> realizadas en las épocas de sequía y de lluvia	152
Tabla 28	Zona B2: Valores de STD, alcalinidad, cloruros y dureza en ambas épocas	153
Tabla 29	Zona B2: Datos estadísticos obtenidos de las curvas de calibrado para la determinación de fluoruro	155
Tabla 30	Zona R2: Concentración de fluoruro en las muestras de agua (en mg.L <sup>-1</sup> ) en las épocas de sequía y de lluvia	156
Tabla 31	Zona B2: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1y CP2 en la época de sequía	159
Tabla 32	Zona B2: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1y CP2 en la época de lluvia	160
Tabla 33	Zona B3: N° de muestras recolectadas en cada subzona, profundidad de pozo y mediciones <i>in situ</i> realizadas en las épocas de sequía y de lluvia	168
Tabla 34	Zona B3: Valores de STD, alcalinidad, cloruros y dureza en ambas épocas	169
Tabla 35	Zona B3: Datos estadísticos obtenidos de las curvas de calibrado para la determinación de fluoruro	171
Tabla 36	Zona B3: Concentración de fluoruro en las muestras de agua (en mg.L <sup>-1</sup> ) en las épocas de sequía y de lluvia	172
Tabla 37	Zona B3: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1y CP2 en la época de sequía	174
Tabla 38	Zona B3: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1y CP2 en la época de lluvia	176
<b>Anexo</b>		
Tabla R1-S	Datos para el dendrograma de la zona R1 en época de sequía	213

---

Tabla R1-L	Datos para el dendrograma de la zona R1 en época de lluvia	213
Tabla R2-S	Datos para el dendrograma de la zona R2 en época de sequía	214
Tabla R2-L	Datos para el dendrograma de la zona R2 en época de lluvia	214
Tabla R3-S	Datos para el dendrograma de la zona R3 en época de sequía	214
Tabla R3-L	Datos para el dendrograma de la zona R3 en época de lluvia	215
Tabla B1-S	Datos para el dendrograma de la zona B1 en época de sequía	215
Tabla B1-L	Datos para el dendrograma de la zona B1 en época de lluvia	215
Tabla B2-S	Datos para el dendrograma de la zona B2 en época de sequía	216
Tabla B2-L	Datos para el dendrograma de la zona B2 en época de lluvia	216
Tabla B3-S	Datos para el dendrograma de la zona B3 en época de sequía	216
Tabla B3-L	Datos para el dendrograma de la zona B3 en época de lluvia	217

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figuras</b>	<b>Página</b>
<b>Capítulo II: Introducción</b>	
Figura 1	Cuenca endorreica del río Dulce de la República Argentina 20
Figura 2	Regiones argentinas que presentan aguas subterráneas con contaminación natural 23
Figura 3	Distribución de los niveles aproximados de arsénico en Argentina 25
Figura 4	Fotografía que muestra fluorosis dental en un niño 34
Figura 5	Fotografía que muestra fluorosis ósea en una pierna de una persona 35
Figura 6	Fotografía en la que se muestra un pozo abierto en una zona rural 41
Figura 7	Fotografía donde se muestran pozos cerrados conectados a bombas 41
<b>Capítulo III: Parte Experimental</b>	
Figura 8	Ubicación geográfica de la Provincia de Santiago del Estero (Argentina) 47
Figura 9	Recorrido de los ríos que atraviesan la provincia de Santiago del Estero 49
Figura 10	Ubicación geográfica de los Departamentos Robles y Banda, provincia de Santiago del Estero 51
Figura 11	Esquema en el que se indica el número de zonas, subzonas y muestras recolectadas en los Departamentos Robles y Banda de la provincia de Santiago del Estero 56
<b>Capítulo IV: Resultados y Discusión</b>	
Figura 12	Ubicación geográfica de las rutas recorridas para la realización de la toma de muestra en los Departamentos Robles y Banda de la provincia de Santiago del Estero 71
Figura 13	Disposición geográfica y localización de todas las zonas (R y B) y subzonas en sus correspondientes Departamentos. 76

Figura 14	Zona R1 del Departamento Robles. Ubicación de las 9 subzonas	80
Figura 15	Zona R1: Concentraciones de fluoruro ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) obtenidas en ambas épocas, indicando la concentración mínima y máxima permitida por la legislación	91
Figura 16	Zona R1: Proyección de las variables en: a. plano definido por CP1-CP2; b. plano definido por CP1-CP3, en la época de sequía	96
Figura 17	Zona R1: Proyección de las variables en: a. plano definido por CP1-CP2; b. plano definido por CP1-CP3, en la época de lluvia	98
Figura 18	Zona R1: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras de agua tomadas en la época de sequía	100
Figura 19	Zona R1: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras de agua tomadas en la época de lluvia	101
Figura 20	Zona R2 del Departamento Robles. Ubicación de las 3 subzonas	105
Figura 21	Zona R2: Concentraciones de fluoruro ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) obtenidas en ambas épocas, indicando la concentración mínima y máxima permitida por la legislación	112
Figura 22	Zona R2: Proyección de las variables en el plano definido por CP1-CP2 en la época de sequía	114
Figura 23	Zona R2: Proyección de las variables en el plano definido por CP1-CP2 en la época de lluvia	116
Figura 24	Zona R2: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras de agua tomadas en la época de sequía	117
Figura 25	Zona R2: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras de agua tomadas en la época de lluvia	118
Figura 26	Zona R3 del Departamento Robles. Ubicación de las 3 subzonas	121
Figura 27	Zona R3: Concentraciones de fluoruro ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) obtenidas en ambas épocas, indicando la concentración mínima y máxima permitida por la legislación.	128
Figura 28	Zona R3: Proyección de las variables en el plano definido por CP1-CP2 en la época de sequía	130

Figura 29	Zona R3: Proyección de las variables en el plano definido por CP1-CP2 en la época de lluvia	131
Figura 30	Zona R3: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras de agua tomadas en la época de sequía	132
Figura 31	Zona R3: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras de agua tomadas en la época de lluvia	133
Figura 32	Zona B1 del Departamento Banda. Ubicación de las 2 subzonas	137
Figura 33	Zona B1: Concentraciones de fluoruro ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) obtenidas en ambas épocas, indicando la concentración mínima y máxima permitida por la legislación	143
Figura 34	Zona B1: Proyección de las variables en el plano definido por CP1-CP2 en la época de sequía	145
Figura 35	Zona B1: Proyección de las variables en el plano definido por CP1-CP2 en la época de lluvia	146
Figura 36	Zona B1: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presente en las muestras de agua tomadas en la época de sequía	147
Figura 37	Zona B1: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presente en las muestras de agua tomadas en la época de lluvia	148
Figura 38	Zona B2 del Departamento Banda. Ubicación de las 3 subzonas	151
Figura 39	Zona B2: Concentraciones de fluoruro ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) obtenidas en ambas épocas, indicando la concentración mínima y máxima permitida por la legislación.	157
Figura 40	Zona B2: Proyección de las variables en el plano definido por CP1-CP2 en la época de sequía	159
Figura 41	Zona B2: Proyección de las variables en el plano definido por CP1-CP2 en la época de lluvia	161
Figura 42	Zona B2: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras de agua tomadas en la época de sequía	162
Figura 43	Zona B2: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras de agua tomadas en la época de lluvia	163

Figura 44	Zona B3 del Departamento Banda. Ubicación de las 3 subzonas	166
Figura 45	Zona B3: Concentraciones de fluoruro ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) obtenidas en ambas épocas, indicando la concentración mínima y máxima permitida por la legislación	173
Figura 46	Zona B3: Proyección de las variables en el Plano CP1-CP2 en la época de sequía	175
Figura 47	Zona B3: Proyección de las variables en el Plano CP1-CP2 en la época de lluvia	177
Figura 48	Zona B3: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras agua tomadas en la época de sequía	178
Figura 49	Zona B3: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras de agua tomadas en la época de lluvia	179

## **CAPÍTULO I**

---

# **OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO**

---

## **OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO**

Santiago del Estero es una provincia mediterránea del centro - norte de la República Argentina, con una superficie de 150.536 Km<sup>2</sup>. Posee un relieve predominantemente llano y algunas zonas serranas suaves. Forma parte de la llanura chaqueña con un clima árido a semiárido, donde el agua como recurso natural constituye una fuente de abastecimiento muy cambiante, según la época del año y las distintas regiones de la provincia. La atraviesan de noroeste a sureste dos ríos caudalosos, denominados Dulce y Salado, cuyas aguas son utilizadas para las distintas actividades industriales y agrícolas, llevadas a cabo en las zonas cercanas.

Santiago del Estero presenta dos temporadas climáticas muy marcadas: una de lluvias y otra de sequía. En ciertos períodos de esta última, la escasez de agua constituye una problemática importante en zonas rurales dispersas y es, en esos momentos, donde los habitantes se ven obligados a recurrir al agua de acequias, canales o a la que se recoge en aljibes en las épocas de lluvias, con el fin de atenuar o superar los rigores que deben padecer, debido al déficit hídrico en la temporada de sequía.

La principal fuente de abastecimiento de agua dulce para consumo humano de esta zona es la proveniente de acuíferos subterráneos. Geológicamente, una gran parte del territorio santiagueño está asentado sobre rocas, sedimentos y cenizas de origen volcánico con alto contenido de sustancias químicas, donde predominan el arsénico, flúor, boro y vanadio, entre otros. Estas formaciones geológicas se encuentran en contacto

permanente con las aguas subterráneas, por lo que las sustancias antes mencionadas se consideran contaminantes naturales de las mismas.

Existen numerosos estudios médicos y trabajos científicos sobre el problema del arsénico en las aguas de la provincia de Santiago del Estero y los severos efectos en la salud que este provoca. Su enfermedad, el hidroarsenicismo, es muy difundido constantemente, con el fin de reducir los inconvenientes generados por este flagelo, ya que se hicieron público, distintos casos de muerte de niños y enfermos graves en estos últimos años. Sin embargo, no sucede lo mismo con la problemática del flúor en las aguas de consumo humano, existe un menor número de trabajos científicos al respecto, y su difusión es mucho menor.

La escasa bibliografía existente muestra que, en general, cuando las aguas están contaminadas con arsénico, también lo están con flúor. Esta sustancia se presenta preferentemente bajo su forma iónica (fluoruro). Las concentraciones encontradas de este ion en las aguas subterráneas de la región son variables y dependen de factores tales como la composición química de las aguas, el tiempo de contacto con los compuestos de fluoruro, la profundidad del pozo o napa de donde se extrae el agua, los procesos que se pueden producir como un intercambio iónico entre las sustancias presentes en el acuífero, entre otros.

Si bien el fluoruro es esencial para evitar la formación de caries y ayudar al fortalecimiento del resto de los huesos en cantidades establecidas, la ingesta continua de fluoruro, ya sea en concentraciones bajas o elevadas, puede conducir a una intoxicación aguda y/o crónica que afecta a dientes, esqueleto y

distintos órganos y estructuras complementarias de la piel. La intoxicación crónica puede provocar la enfermedad conocida como fluorosis. La más leve, denominada fluorosis dental forma manchas en los dientes y decaimiento de encías. La más severa es la fluorosis ósea o esquelética, que produce malformaciones de los huesos y problemas serios en distintos órganos humanos.

Las ciudades santiagueñas más importantes y ciertas poblaciones rurales cuentan con agua potable, como así también las zonas suburbanas cercanas a las mismas. Sin embargo, existe una vasta región rural con población dispersa, más lejana, donde la única fuente de abastecimiento de agua para consumo es la proveniente de acuíferos subterráneos, extraída por los propios habitantes a través de perforaciones o pozos rudimentarios que ellos mismos excavan, y que generalmente son de pocos metros de profundidad.

El consumo de agua subterránea, de calidad incierta en las zonas rurales de Santiago del Estero, provoca constantemente problemas de salud a la población, debido a la contaminación que suelen presentar estas aguas, sobre todo en épocas de sequía, donde la concentración de las sustancias contaminantes presentes suele aumentar.

La contaminación de estas aguas con fluoruro, en muchas zonas rurales de la provincia de Santiago del Estero, sobre todo en aquellas con población dispersa, constituye una problemática ambiental importante que, en la actualidad, no se tiene muy en cuenta, ya que, por ahora, la preocupación, tanto a nivel científico como gubernamental, es la presencia de arsénico.

Por todo lo expuesto, y teniendo en cuenta la escasez de información fehaciente, la calidad incierta del agua subterránea utilizada para consumo por habitantes de muchas poblaciones dispersas y vulnerables, donde los riesgos ambientales y sanitarios podrían ser muy elevados, en esta Tesis Doctoral se pretende, como objetivo principal, realizar el estudio de la contaminación por fluoruro en aguas de consumo humano en zonas rurales de la provincia de Santiago del Estero, Argentina.

Este estudio se abordará desde el punto de vista de la investigación observacional y descriptiva, con la definición de áreas geográficas de interés, y desde el punto de vista de la investigación aplicada, mediante el análisis de la contaminación de las aguas subterráneas de dichas zonas.

Para el desarrollo del objetivo principal, se establecen los siguientes objetivos específicos:

- ❖ Realizar un exhaustivo estudio bibliográfico y cartográfico de los Departamentos Banda y Robles de Santiago del Estero, teniendo en cuenta las zonas vulnerables, respecto del abastecimiento de agua para consumo, que permitan definir las áreas de estudio, delimitar las zonas según el uso de aguas de calidad incierta y establecer la ubicación de los puntos de muestreo: pozos subterráneos situados en viviendas y escuelas rurales.
  
- ❖ Caracterizar las aguas de consumo procedentes de pozos subterráneos, ubicados en las áreas de estudio previamente definidas, mediante el análisis del contenido de fluoruro y otros parámetros

físico-químicos que influyen en su calidad, tales como temperatura, pH, conductividad eléctrica, alcalinidad, sólidos disueltos totales, cloruros y dureza total.

- ❖ Estudiar la variación estacional de la contaminación por fluoruro, así como la variación estacional del resto de parámetros físico-químicos mencionados en las zonas seleccionadas, mediante la realización de dos campañas de muestreo, en épocas de lluvia y de sequía.
- ❖ Evaluar el grado de contaminación por fluoruro en las aguas subterráneas que abastecen a las viviendas y escuelas, e identificar las zonas de mayor contaminación.
- ❖ Aplicar métodos estadísticos para el análisis de los resultados, que permitan delimitar las áreas estudiadas según el grado de contaminación determinado, así como su relación con el resto de parámetros físico químicos analizados.
- ❖ Contribuir a definir las áreas de mayor riesgo ambiental y sanitario de Santiago del Estero y poner los resultados obtenidos a disposición de los habitantes y de las autoridades correspondientes.

**CAPÍTULO II**

---

**INTRODUCCIÓN**

---

## 1. ASPECTOS GENERALES DEL AGUA DE CONSUMO

El acceso al agua potable es uno de los derechos básicos que cada persona del planeta tiene, ya que ningún ser humano podría sobrevivir sin agua. Sin embargo, casi 900 millones de personas en el mundo no disponen de este recurso, y 5.000 niños aproximadamente mueren todos los días de enfermedades prevenibles por no tener acceso a un agua mínimamente potable (*Organización Mundial de la Salud - OMS, 2006*).

El planeta Tierra dispone de un 97% de agua salada proveniente de océanos y mares y de solo un 3% de agua dulce. Del total del agua dulce, la que procede de casquetes de hielo y glaciares situados en zonas polares, es inaccesible. Solo la que deriva de lagos y ríos (agua superficial) y de acuíferos subterráneos (cuya renovación es a través de la infiltración del agua de lluvia o nevadas), está disponible para consumo humano (*Durand J.S. y cols., 2005; Comisión Nacional del Agua - CONAGUA, 2011*).

Según datos del año 2007 de la Organización de Alimentos y Agricultura de Estados Unidos (FAO), Sudamérica ocupa el segundo lugar en el ranking de disponibilidad de agua dulce, con 70.000 m<sup>3</sup> por persona y año, valores que superan a los de Europa, América Central y gran parte de Asia y África (*United Nations Environment Programme – UNEP, 2008*).

Las aguas superficiales y subterráneas están interrelacionadas y cada una tiene sus ventajas y sus inconvenientes como fuente de agua potable.

Las aguas superficiales son aquellas que proceden de ríos, manantiales, riachuelos, arroyos (aguas lóxicas o corrientes: masas de agua que se mueven siempre en una misma dirección), lagos, lagunas, charcas, humedales y

pantanos (aguas lénticas: masas de agua estancadas) y aquellas que se encuentran sobre la superficie del suelo, producidas por la esorrentía generada a partir de las precipitaciones o por el afloramiento de aguas subterráneas (*Pezo Gonzáles, 2018; ArcGIS-Sistema de Información Geografica, 2016; Alcocer, 2007*).

La calidad de las aguas superficiales depende tanto de la geología de la cuenca de captación como del clima. Necesitan un tratamiento complejo y caro antes de ser consumidas, ya que la contaminación de estos recursos hídricos es un problema cada vez más grave, debido a que suelen ser destino final de residuos domésticos e industriales, sobre todo en las áreas urbanas. Estas descargas son la principal fuente de la alteración de la calidad de las aguas naturales, que en algunos casos llegan a estar tan contaminadas, que su potabilización resulta muy difícil.

Las aguas subterráneas (procedentes de acuíferos subterráneos) son generalmente mucho más limpias que las aguas superficiales y no requieren un extensivo tratamiento antes de su uso. Aproximadamente, la mitad de la población mundial utiliza agua subterránea como suministro de agua para consumo humano y para riego (*Siebert y cols., 2010; UNESCO – World Water Assessment Programme (WWAP), 2009*).

El uso del agua subterránea como recurso para diferentes propósitos depende fundamentalmente de su cantidad y de su calidad. Si bien se han desarrollado proyecciones cuantitativas de la disponibilidad futura de agua subterránea (*Rodell y cols., 2018; Famiglietti, 2014*), las proyecciones sobre su calidad están lejos de realizarse.

Muchos factores afectan la calidad del agua subterránea, como son el uso y el tipo de suelo a través del cual se produce la infiltración, además de la naturaleza de la roca que forma el acuífero (*Appelo y Postma, 2005*). De estos factores también va a depender la composición química del agua subterránea, aunque hay que tener en cuenta que esta composición también va a venir determinada por las posibles interacciones que se produzcan entre el agua y el entorno en el que se encuentra, y que estos procesos son generalmente dinámicos, tanto en espacio como en tiempo. Por ello, el efecto del cambio permanente de la composición química del agua subterránea sigue siendo un tema de interés para el estudio.

Debido a la amplia gama de contaminantes y los diferentes niveles de contaminación a los que estos se pueden encontrar, así como a la cinética química de las sustancias, elementos, materia orgánica y microorganismos que se pueden incorporar en el cuerpo del agua, es indispensable conocer las características físicas, químicas y biológicas de una agua antes de seleccionarla como fuente de agua para consumo humano.

## **2. CALIDAD DEL AGUA DE CONSUMO. DESCRIPCIÓN DE PARÁMETROS DE CALIDAD**

La calidad del agua para consumo humano es un tema que preocupa a muchos países del mundo (desarrollados y en vía de desarrollo), ya que una mala calidad del agua de consumo genera efectos nocivos en la salud de la población. Las características físicas de las aguas (sobre todo aquellas que no son potables y son utilizadas para consumo), las elevadas concentraciones de

sustancias químicas y la presencia de agentes microbiológicos, constituyen factores de riesgo importantes que contribuyen a la contaminación del agua, y por tanto, a la calidad de la misma.

Las aguas superficiales y subterráneas suelen contener diversas sustancias químicas y microbiológicas disueltas o suspendidas en ella. En el caso de las aguas subterráneas, que no están expuestas directamente a la actividad humana, el agua de lluvia disuelve los componentes químicos de sus alrededores, corre sobre la superficie del suelo y se filtra a través del mismo, hasta alcanzar los acuíferos. Además, el agua contiene microorganismos que reaccionan con sus elementos físicos y químicos. Por ello, es necesario realizar al agua un tratamiento adecuado previo, para que pueda ser utilizada como fuente de abastecimiento de la población.

El agua que contiene determinadas sustancias químicas puede ser perjudicial para ciertos procesos industriales, y al mismo tiempo, perfectamente idónea para otros. Las aguas subterráneas de áreas con piedra caliza pueden tener un alto contenido de bicarbonatos de calcio (alta dureza) y requieren procesos de ablandamiento previo a su uso. Las aguas de regiones con suelo salino, pueden presentar elevadas concentraciones de cloruro, lo que haría que al consumirlas sean desagradables al gusto.

Por lo general, la calidad del agua se valora mediante el análisis de un conjunto de variables físicas, químicas y biológicas. De acuerdo al uso que se le dé al agua, ésta debe cumplir una serie de requisitos. No será lo mismo un agua destinada a consumo humano que un agua de uso recreativo, agrícola o industrial.

Los estándares o valores límites que debe cumplir el agua para ser apta para consumo humano están fijados por entes nacionales e internacionales, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia de Protección Ambiental (EPA) y la Directiva de Agua Potable de la Comunidad Europea. En Argentina, el ente regulador del agua es la ANMAT (Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología médica) que lo realiza a través del Código Alimentario Argentino (CAA).

Los parámetros que se suelen analizar para establecer la calidad de las aguas se clasifican en:

- Parámetros físicos
- Parámetros químicos: inorgánicos y orgánicos
- Parámetros radiológicos
- Parámetros microbiológicos y biológicos.

Todos estos parámetros determinan la calidad de un agua, que incide directamente en la sanidad de los ecosistemas y en la salud humana. De ella depende la biodiversidad, la calidad de los alimentos y las actividades económicas, entre otros; como así también constituye un factor influyente en la determinación de la pobreza o riqueza de un país.

## **2.1. PARÁMETROS FÍSICOS**

Los parámetros físicos suministran información clara sobre algunas características del agua, siendo los más relevantes: color, olor, sabor, turbidez, conductividad, sólidos en suspensión y temperatura (contaminación térmica), entre otros.

El **color**, **olor** y **sabor** del agua son parámetros que inciden directamente sobre las condiciones de aceptabilidad de la misma, ya que son percibidos por los sentidos.

Los sabores y olores del agua se pueden deber a la presencia de sustancias químicas volátiles y/o a materia orgánica en descomposición. El color del agua se debe a la presencia de minerales como hierro y manganeso, materia orgánica y/o residuos coloridos. El color en el agua doméstica puede manchar los utensilios de cocina y opacar la ropa.

La **turbidez** que puede presentar un agua es desagradable desde el punto de vista estético, y generalmente es causada por la existencia de sólidos disueltos o agentes patógenos adheridos a partículas en suspensión.

La influencia de la **temperatura** en la calidad del agua es debido a la relación que se establece entre esta y la solubilidad de sales y gases, ya que a mayor temperatura, mayor solubilidad de iones, y menor solubilidad de gases, lo que disminuye la capacidad de disolución del oxígeno.

La **conductividad eléctrica** indica la capacidad que tiene una sustancia como es el agua, de conducir la corriente eléctrica debido a los electrolitos que presenta, lo que influye directamente en la disolución de partículas sólidas en suspensión.

## 2.2. PARÁMETROS QUÍMICOS

Los parámetros químicos son muy importantes a la hora de definir la calidad del agua, puesto que nos permiten identificar y cuantificar los agentes

causantes de la contaminación. Estos parámetros químicos pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos.

Los **parámetros químicos inorgánicos** incluyen todos los gases en disolución, aniones, cationes y metales que tienen una significación sanitaria y/o ambiental, o que comunican al agua algunas de las características clasificadas como indeseables para su uso. Los parámetros inorgánicos que se suelen medir con mayor asiduidad en las aguas son los siguientes: pH, gases disueltos (oxígeno, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno), sólidos totales disueltos, aniones (carbonatos-bicarbonatos, como indicadores de la alcalinidad), cloruros, fluoruros, arseniatos ( $\text{AsO}_4^{3-}$ -As), arsenitos ( $\text{AsO}_3^{3-}$ -As), nitratos, nitritos, fosfatos, cationes (calcio, magnesio, como indicadores de la dureza total), amonio, metales pesados (mercurio, cadmio, cobre, zinc, plata, cromo, plomo) entre otros.

Los **parámetros químicos orgánicos** abarcan indicadores tales como la cantidad de oxígeno disuelto (OD), la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y el contenido de carbono orgánico disuelto (COD) o total (COT). La DQO es la cantidad de oxígeno necesaria para la oxidación de la materia orgánica y oxidable, biodegradable o no, presente en las agua, mientras que la DBO representa la cantidad de oxígeno requerida por los microorganismos para degradar la materia orgánica biodegradable contenida en el agua. Este parámetro ofrece, en definitiva, una medida del componente orgánico que puede ser degradado por procesos biológicos.

Además, entre los parámetros químicos orgánicos indicadores de la calidad del agua, se incluyen compuestos contaminantes que llegan a las aguas procedentes de vertidos de diferente naturaleza, tales como detergentes, aceites y grasas, fenoles y pesticidas organoclorados o hidrocarburos policíclicos aromáticos, entre otros.

A continuación, se detallan las características más relevantes de los parámetros químicos determinados en esta Tesis Doctoral.

El **pH** es un importante parámetro químico para determinar la calidad del agua, pues establece el grado de acidez o basicidad de la misma. Las aguas muy ácidas disuelven los metales empleados en la fabricación de las cañerías tales como plomo, cobre y zinc, que al ser ingeridos afectan negativamente a la salud. El rango de pH aceptable para el agua de consumo humano oscila entre 6,5-8,5.

Los **sólidos totales disueltos (STD)** indican la medida de todas las sustancias inorgánicas y orgánicas contenidas en un líquido en forma molecular o ionizada, en forma de suspensión. Los STD se expresan en  $\text{mg.L}^{-1}$   $\text{CaCO}_3$  y su valor varía según el tipo de sales presentes, el tiempo de disolución, la temperatura, los gases disueltos, el pH y los factores que afectan a la solubilidad. El CAA establece un límite de  $1.500 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$  para las aguas de consumo humano.

La **alcalinidad** representa el principal sistema amortiguador del agua dulce y desempeña un importante rol en la formación de cuerpos de agua naturales, sirviendo como una fuente de reserva para la fotosíntesis. Se expresa en  $\text{mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$  y su límite de concentración permitido por el CAA es

de  $800 \text{ mg.L}^{-1}$ , para aguas de consumo humano. La alcalinidad está determinada generalmente por el contenido de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos y se considera un indicador de dichas especies iónicas. Además, otras sales de ácidos débiles, como boratos, silicatos, nitratos y fosfatos pueden contribuir a la alcalinidad, si están presentes en el agua. Estos aniones en solución están comúnmente asociados o apareados con cationes tales como el calcio, magnesio, potasio y sodio, entre otros. El bicarbonato constituye la forma química de mayor contribución a la alcalinidad. Su valor no es constante, sino que puede cambiar estacionalmente o a lo largo del tiempo.

Los iones cloruro se pueden encontrar en el agua como sales de sodio, potasio, calcio o magnesio, y la concentración depende de su origen. La presencia de cloruros en aguas de consumo no es un inconveniente para la salud, pero puede modificar el gusto del agua, proporcionándole un sabor salado y desagradable, sobre todo cuando está presente  $\text{NaCl}$  a concentraciones superiores a  $250 \text{ mg.L}^{-1}$ . Si se trata de sales como  $\text{CaCl}_2$  o  $\text{MgCl}_2$ , su presencia puede ser inadvertida, aún a concentraciones muy elevadas, ya que reducen el sabor salado. El CAA establece como límite máximo, el valor de  $350 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ , para aguas destinadas a consumo humano.

La **dureza** del agua se refiere a la concentración total de todos los cationes presentes en ella, principalmente calcio y magnesio. Estos se encuentran bajo la forma de sales, tales como carbonatos y bicarbonatos (dureza temporal), aunque también pueden presentarse como sulfatos, cloruros

y nitratos (dureza permanente). El límite de concentración establecido por el CAA es de  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ , en aguas destinadas a consumo humano.

El **fluoruro** es un analito químico importante para el organismo, ya que fortalece los huesos del esqueleto y mantiene el buen estado de los dientes. Sin embargo, un exceso del mismo puede generar problemas de salud. La forma más frecuente de consumirlo es por medio del agua de bebida. Las aguas, en general, sobre todo las aguas subterráneas que no fueron potabilizadas, suelen contener altas concentraciones de fluoruro. La OMS y los distintos organismos reguladores del agua de consumo humano establecen como límite máximo, el valor de  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$  de fluoruro.

### 2.3. PARÁMETROS RADIOLÓGICOS

El agua de consumo humano puede contener sustancias radiológicas, llamadas "radionúclidos" que podrían presentar un riesgo para la salud humana. Estos riesgos son normalmente pequeños en comparación con los provocados por microorganismos y sustancias químicas que pueden estar presentes en el agua de consumo humano.

Los radionúclidos se refieren a la presencia de radiación alfa, beta, o gamma en el agua y se deben a sustancias como el potasio-40, y los de la serie de desintegración del torio y uranio, en particular, el radio-226, radio-228, uranio-234, uranio-238 y plomo-210. La contaminación del agua con estas sustancias radiológicas puede ser natural (por ejemplo: la absorción del suelo) o debida a procesos tecnológicos generados por el hombre (por ejemplo: la

minería y el procesamiento de arenas minerales o la producción de fertilizantes fosfatados) (OMS, 2018).

La protección contra las radiaciones se basa en la suposición de que cualquier exposición a la radiación implica cierto nivel de riesgo. Para el caso de la ingestión de agua de consumo humano que contenga radionúclidos durante periodos prolongados de tiempo, se dispone de evidencia de un mayor riesgo de cáncer en los seres humanos cuando la dosis es superior a 0,1 mSv por año (Brenner, 2003). El milisievert (mSv) es la unidad de medida que generalmente se utiliza para cuantificar la radiación (Menéndez Muñoz y cols., 2009). Por debajo de esta dosis, no ha sido identificado a través de estudios epidemiológicos el aumento del riesgo. Se supone que existe una relación lineal entre la exposición y el riesgo, sin valor umbral por debajo del cual no hay riesgo.

El criterio de dosis individual (CDI) de 0,1 mSv por año representa un nivel de riesgo muy bajo y no se espera que dé lugar a ningún efecto adverso detectable para la salud (OMS, 2018).

#### **2.4. PARÁMETROS MICROBIOLÓGICOS Y BIOLÓGICOS**

Las enfermedades infecciosas causadas por bacterias, virus y parásitos patógenos (p. ej., protozoos y helmintos) son el riesgo para la salud más común y extendido asociado al agua de consumo humano. La carga para la salud pública se determina por la gravedad y la incidencia de las enfermedades asociadas con agentes patógenos, su infectividad y la población expuesta. En poblaciones vulnerables, como suelen ser las regiones rurales que,

generalmente no cuentan con agua potable para consumo humano, las consecuencias de las enfermedades pueden ser más graves.

Los organismos patógenos a menudo se agregan o se adhieren a los sólidos suspendidos en el agua y sus concentraciones varían con el tiempo, de modo que la probabilidad de ingerir una dosis infecciosa no se puede predecir a partir de su concentración media en el agua. La exposición a un agente patógeno que ocasiona una enfermedad depende de la dosis, de la invasión y la virulencia del organismo patógeno, así como del estado inmunológico de la persona.

Los agentes patógenos que se pueden transmitir a través del agua de consumo humano contaminada varían según sus características, comportamiento y resistencia. A continuación se indican los más recurrentes en el agua de consumo humano:

**Bacterias:** *Burkholderia* (*B. pseudomallei*), *Campylobacter* (*C. coli*, *C. jejuni*), *Escherichia coli* - diarrogénica, *E. coli* - enterohemorrágica (*E. coli* O157), *Francisella* (*F. tularensis*), *Legionella* (*L. pneumophila*), *Micobacteria* no tuberculosa (*Mycobacterium avium complex*), *Salmonella typhi* y otras *Salmonellas* (*S. entérica*, *S. bongori*), *Shigella* (*Sh. dysenteriae*), *Vibrio* (*V. cholerae* O1 y O139).

**Virus:** *Adenoviridae* (*Adenovirus*), *Astroviridae* (*Astrovirus*), *Caliciviridae* (*Norovirus*, *Sapovirus*), *Hepeviridae* (*Virus de la hepatitis E*), *Picornaviridae* (*Enterovirus*, *Parechovirus*, *Virus de la hepatitis A*), *Reoviridae* (*Rotavirus*).

**Protozoos:** *Acanthamoeba*, *Cryptosporidium*, *Cyclospora*, *Entamoeba*, *Giardia*, *Naegleria*.

**Helmintos: *Dracunculus (D. medinensis)***

El Código Alimentario Argentino establece el análisis de los índices de contaminación fecal a través de: Bacterias Coliformes, Bacteria *E.coli* y Bacterias Aerógenas, para determinar la calidad del agua de consumo humano desde el punto de vista microbiológico (CAA, 20012; Garrido Pérez, 2002).

El agua de consumo humano es solo uno de los medios por los que los agentes patógenos se transmiten a través de la vía fecal-oral. Los alimentos contaminados, las manos, los utensilios y la ropa, sobre todo cuando el saneamiento e higiene en el nivel domiciliario son deficientes, también se pueden convertir en vehículos de transmisión. Para reducir la transmisión de enfermedades por la vía fecal-oral es importante mejorar la calidad del agua y su disponibilidad, así como los sistemas de eliminación de heces y la higiene general (OMS, 2018).

**3. CONTAMINANTES NATURALES EN LAS AGUAS DE CONSUMO**

La contaminación de origen natural de las aguas de consumo se debe fundamentalmente a la presencia de sustancias químicas, tanto orgánicas como inorgánicas, que se encuentran de forma natural en los acuíferos, aguas subterráneas, aguas de manantiales, ríos y lagos.

La presencia de sustancias orgánicas se debe a la descomposición de los seres vivos presentes en el agua y en los sedimentos, tales como algas, plantas y microorganismos, proceso que libera, a su vez, fosfatos y nitratos.

Las sustancias inorgánicas naturales proceden generalmente del material geológico que está en contacto con el agua subterránea. La presencia de unas

sustancias u otras y su concentración van a depender de la composición de ese material geológico, así como de los procesos de erosión que se puedan producir. Así, es posible encontrar acuíferos con grandes cantidades de magnesio, calcio, boro, selenio, cloruros, nitratos, arsénico y flúor, entre otros.

La contaminación natural de las aguas por la presencia de arsénico y flúor, en forma de sales de fluoruro, afecta, según la OMS, a más de 140 millones de personas en el mundo, y adquiere una especial relevancia, dada la peligrosidad de estos compuestos para la salud humana.

En la actualidad, la sobreexplotación a la que se ven sometidos los recursos hídricos, aumentando la profundidad de perforación de los mismos, está incrementando los niveles de flúor y arsénico en los acuíferos, dado que las zonas freáticas más profundas presentan concentraciones más elevadas de estas sustancias.

En esta Tesis Doctoral se va a estudiar la problemática de la presencia de los fluoruros, o sales de flúor en las aguas de Santiago del Estero, con lo que en los apartados siguientes se va a profundizar en este contaminante.

#### **4. AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRÁNEAS EN ARGENTINA**

En la República Argentina, los recursos hídricos generan un caudal medio anual de  $26.000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  aproximadamente y aunque esta cifra es cuantitativamente elevada, es necesario destacar que su distribución espacial es muy heterogénea.

El 85% del agua superficial de Argentina corresponde a las regiones de la cuenca del río de la Plata, con sus ríos Paraguay, Uruguay, Paraná y Salado,

los que a su vez presentan la mayor concentración poblacional y actividad productiva. En el otro extremo se sitúan las provincias áridas y semiáridas, con cuencas de escasa pluviosidad y menos del 1% del total del agua superficial (Pochat, 2005; Pochat, 2012). Una de ellas, es la cuenca endorreica del río Dulce, que se extiende sobre el territorio de cinco provincias del norte argentino: Salta, Tucumán, Catamarca, Santiago del Estero y Córdoba, con desembocadura en la laguna Mar Chiquita en la provincia de Córdoba (Figura 1). Los ríos de esta cuenca presentan sus mayores caudales en verano, ya que se abastecen del agua de la lluvia y del deshielo provenientes de la Puna (Historias y Biografías, 2014; Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación Argentina, 2012).

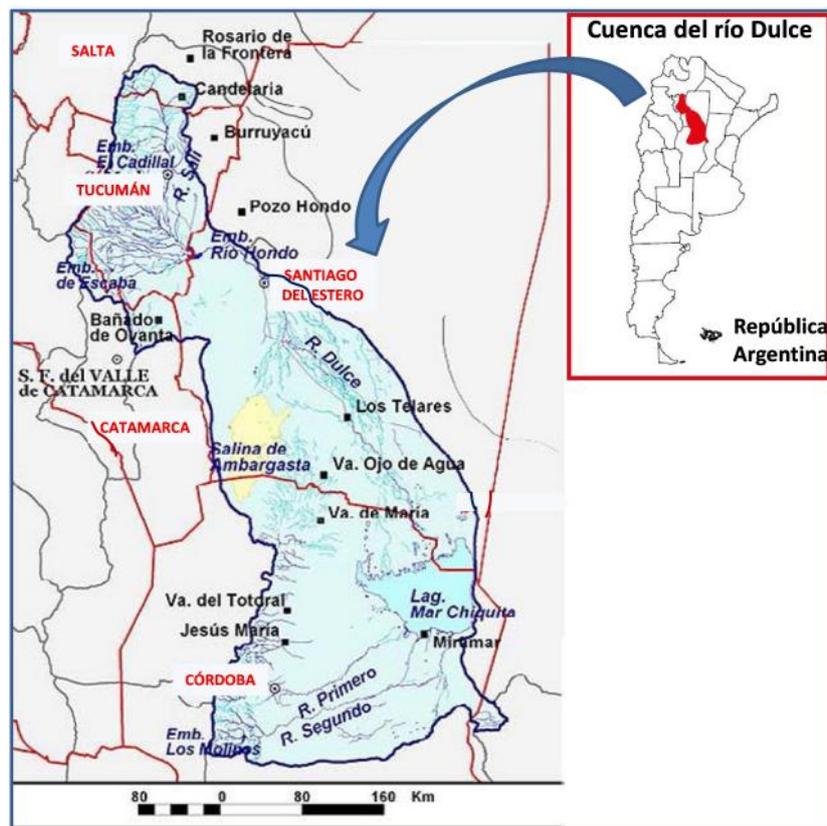


Figura 1. Cuenca endorreica del río Dulce de la República Argentina (Fuente: Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Argentina)

El Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas realizado en el año 2010 registra un total de 40.117.096 habitantes en la República Argentina (Instituto Nacional de Estadísticas y Censos - INDEC, 2010). También indica que la oferta media anual de agua superficial por habitante y año produce un caudal aproximado de 20.400 m<sup>3</sup>, el cual es muy superior al umbral de estrés hídrico de 1.000 m<sup>3</sup> por habitante y año. Sin embargo, su distribución es muy desigual, pues el 90% de la población habita en centros urbanos de más de 10.000 habitantes.

Argentina cuenta con importantes sistemas de aguas subterráneas. Uno de ellos es el acuífero Guaraní, un reservorio transfronterizo, compartido con Brasil, Paraguay y Uruguay, situado sobre formaciones geológicas que se encuentran a distintas profundidades en una importante extensión de la Cuenca del Plata, considerado como una de las más importantes reservas de agua dulce del mundo (*Cassia 2013; Pochat, 2005*).

Del total del agua que se utiliza para consumo en Argentina, el 50% aproximadamente corresponde a fuentes subterráneas, mientras que el resto lo aportan fundamentalmente las aguas superficiales.

En las grandes ciudades y centros urbanos, las aguas para consumo son potabilizadas mediante procesos que incluyen principalmente procesos de cloración y alcalinización, entre otros. En algunas provincias argentinas como Santa Fe y Buenos Aires se realiza, además, la fluoración de estas aguas (*Ley Nacional N°21.172/75 - Ministerio de Salud – anexo 6a, 2008*).

Si bien los habitantes de zonas urbanas y suburbanas de Argentina son los principales beneficiados del agua potabilizada, son los que habitan en las

áreas rurales más alejadas o recónditas los que, en su gran mayoría, consumen aguas subterráneas y/o superficiales sin tratamiento, las que, en muchos casos, presentan una contaminación natural.

El Código Alimentario Argentino (CAA, 2007), puesto en vigencia según la Ley N° 18.284 (Decreto N° 2.126/71), en su capítulo XII (actualizado en octubre de 2012), fija los índices de referencia para aguas potables. Dicho código establece los límites y rangos de tolerancia permitidos para los distintos parámetros físicos, químicos, microbiológicos y radioactivos. Esta reglamentación, actualizada frecuentemente, está regulada en Argentina por la Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología (ANMAT) y se basa en la legislación establecida por la OMS, la Unión Europea (UE) y la *Environmental Protection Agency (EPA)* para aguas de consumo.

## **5. CONTAMINANTES NATURALES PRESENTES EN EL AGUA DE CONSUMO EN AMERICA LÁTINA**

En América Latina, fundamentalmente en Perú, Chile, Bolivia y Argentina, hay un problema serio de contaminación natural de las aguas subterráneas, asociado al volcanismo terciario y cuaternario desarrollado en la Cordillera de Los Andes, proceso que aún continúa y que se muestra en flujos de lava, géiseres, fumarolas y aguas termales (*Castro de Esparza, 2004*).

En Argentina hay una amplia región afectada, que se extiende desde el norte al centro - este del país (Figura 2). La misma incluye el noroeste de la Cordillera de Los Andes (el Altiplano y la Puna), la región centro – norte (región Chaqueña) y la zona central (llanura Pampeana).

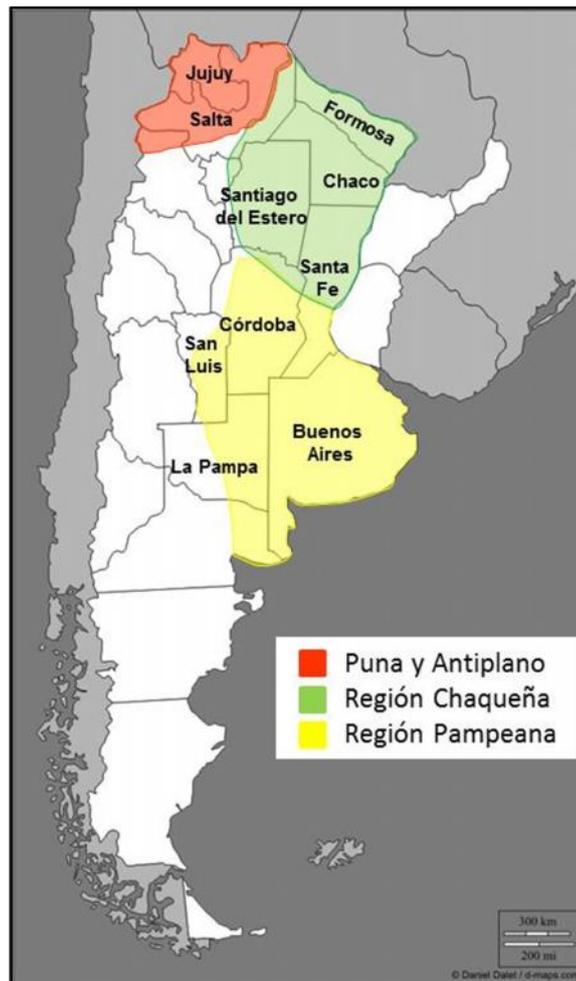


Figura 2. Regiones argentinas que presentan aguas subterráneas con contaminación natural

La presencia de este basamento cristalino con sedimentos de textura fina (*loess*) tales como cenizas volcánicas, arenas, limos y arcillas, se formaron durante la era geológica del Pleistoceno de la Era Cuaternaria (*Mon y col., 2007*). Estos sedimentos, ricos en sustancias contaminantes tales como arsénico, flúor, boro, sílice y vanadio (*Nicolli y cols., 2005; Blanco y cols., 2005*), al solubilizarse y migrar a las aguas subterráneas, no solo las contaminan, sino que también ejercen gran influencia en los valores de otros parámetros tales como pH, alcalinidad, dureza, o salinidad, entre otros.

De las sustancias encontradas en las aguas subterráneas, el arsénico es el que produce un mayor impacto ambiental. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (*IARC*), organismo dependiente de la OMS, y la Comunidad Económica Europea (*CEE*), establecieron una clasificación para todas las sustancias que pueden producir cáncer. Estos organismos ubican al arsénico y a todos sus compuestos inorgánicos dentro del grupo 2A, el cual reúne a las sustancias que son “probables cancerígenos para el ser humano” (*IARC, 2018*).

El arsénico presente en las aguas superficiales y subterráneas proviene de la disolución de minerales, de la erosión y desintegración de rocas y de la deposición atmosférica. Según las condiciones del medio, en el agua superficial predominan las formas oxidadas (arseniatos), mientras que en el agua subterránea, sobre todo en la más profunda, prevalecen las formas reducidas (arsenitos) (*Carranza Estrada, 2015*).

En la figura 3 se muestra la distribución aproximada de los niveles de arsénico encontrados en aguas subterráneas de Argentina, aportada por el Servicio Provincial de Agua Potable y Saneamiento Rural (*SPAR*). Los valores tolerables (resaltados en color verde) se refieren a aquellos permitidos en aguas de consumo según el CAA (concentraciones menores a  $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ ), mientras que los remarcados en amarillo (elevado) y rojo (muy elevado) son los que superan ampliamente este límite. Como se observa en la figura 5, la provincia de Santiago del Estero también se encuentra afectada por la presencia de arsénico en sus aguas subterráneas, ya que forma parte de la

región Chaqueña, al igual que Chaco, Formosa, este de Salta, Catamarca, Tucumán y norte de Córdoba.

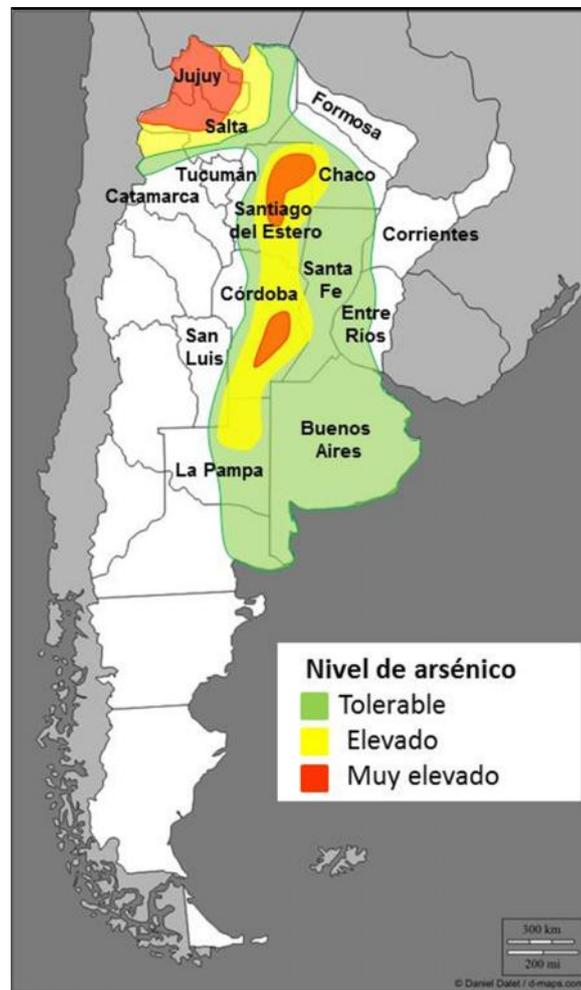


Figura 3. Distribución de los niveles aproximados de arsénico en Argentina. (Fuente: SPAR)

El consumo continuo de aguas con concentraciones bajas de arsénico produce la enfermedad denominada Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE), que afecta a órganos, piel y faneras, como uñas y pelos.

Los síntomas tempranos de esta enfermedad son hiperpigmentación u oscurecimiento de áreas de la piel y queratosis o engrosamiento de la piel, que se suelen manifestar especialmente en las palmas de las manos y en las

plantas de los pies. Otros signos pueden ser edema subcutáneo en cara, párpados y tobillos, así como estomatitis o estrías blancas a lo largo de las uñas (conocidas como líneas de *Mess - Aldrich*). Además, puede producir la caída de cabellos y uñas (*Palacios y cols., 2012; Mercado y col., 2006; Padial, 2005*).

Las personas con una intoxicación de arsénico crónica avanzada, pueden desarrollar cáncer de estómago e hígado, entre otros, llegando a producir, en situaciones críticas, la muerte. Los indicadores de la presencia de arsénico en el ser humano son orina, sangre (índices de una intoxicación reciente), y cabellos y uñas (intoxicación prolongada) (*Suárez Solá y cols., 2004*).

El hidroarsenicismo fue descrito por primera vez en Argentina en 1917, por el Dr. Goyenechea, de la provincia de Córdoba, quien la denominó “enfermedad de Bell Ville”, por la procedencia de los pacientes de esta localidad cordobesa. El Dr. Ayerza, en el mismo año, describió las manifestaciones cutáneas características, por lo que estas recibieron el nombre de “enfermedad de Ayerza”, a raíz de registrar 1.300 enfermos, los cuales representaban el 15% de la población de la ciudad de Bell Ville. En el año 1951, el Dr. Tello le dio la denominación actual de HACRE (*Hopenhayn Rich, 1996; Tello, 1986; Ayerza, 1917*).

La bibliografía referida a la problemática del arsénico en aguas de la región de América Latina es bastante amplia. Entre los artículos publicados se puede citar el trabajo de Castro de Esparza (2004), que presenta un estudio sobre el arsénico en el agua de bebida de muchos países de América Latina y su efecto en la salud pública, encontrando un elevado número de personas

afectadas por HACRE. Por otra parte, Fernández Turiel y cols. (2005), publicaron un artículo sobre aguas contaminadas con arsénico en diferentes zonas de Chile y Argentina, donde se describe el origen, movilidad y tratamiento de esta sustancia. Bundschuh y cols. (2008) informaron sobre la distribución de arsénico en aguas superficiales y subterráneas de las regiones Ibérica e Iberoamericanas, como así también sobre su movilidad y procesos de transporte a través de estas aguas. Núñez López y cols. (2009), realizaron un estudio sobre la distribución espacial y temporal del arsénico en aguas subterráneas, sedimentos y suelos de una localidad de México, mientras que Bundschuh y cols. (2012), publicaron una reseña/comunicación sobre la presencia, efectos en la salud y mitigación del arsénico en las aguas subterráneas y sedimentos de México, Chile, Bolivia, Perú y Argentina.

Entre la bibliografía existente sobre la presencia de arsénico en las aguas de Argentina, se pueden citar trabajos como el de Galindo y cols. (2005), quienes determinan la concentración de arsénico en las aguas superficiales y subterráneas (atermales y termales) de la cuenca del río Salí-Dulce en la provincia de Tucumán, alcanzando  $0,12 \text{ mg.L}^{-1}$ ; mientras que Pérez Carrera y col. (2007) estudian la presencia de arsénico en aguas de la llanura sudeste de la provincia de Córdoba y su biotransferencia a la leche bovina. Otros trabajos, como el de Navoni y cols. (2012) estudiaron el riesgo sanitario de la población vulnerable expuesta al arsénico en la provincia de Buenos Aires. En esta investigación se analizan los valores de arsénico en muestras de agua de bebida y su relación epidemiológica con factores de susceptibilidad y patologías asociadas.

Sobre los trabajos realizados en Santiago del Estero, se puede citar el de Bhattacharya y cols. (2006), que estudia la distribución y movilidad del arsénico en las aguas del río Dulce a su paso por Santiago del Estero, mientras que Mellano y col. (2004) determinaron el contenido de arsénico según los aspectos hidrogeoquímicos, movilidad, y los estudios experimentales de métodos de eliminación con arcillas. Rondano y cols. (2011) realizaron un estudio preliminar sobre el contenido de arsénico en una localidad de esta provincia, mientras que Pereyra y cols. (2014) presentaron un trabajo basado en el uso y calidad del agua con arsénico en los alrededores de la localidad santiagueña de Clodomira. Finalmente, Navoni y cols. (2014) evaluaron los riesgos para la salud de 650 habitantes de regiones de las provincias de Chaco y Santiago del Estero, donde determinaron arsénico en agua de consumo desde valores no detectables hasta  $2.000 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Litter y cols. (2015) llevaron a cabo un estudio sobre las aguas subterráneas con arsénico en Santiago del Estero y la evaluación de posibles técnicas para la remediación de estas aguas en zonas en las que se detectaron casos de HACRE en la población.

En la bibliografía más reciente de Latinoamérica, que será descrita posteriormente, se hallan trabajos sobre la presencia de arsénico en aguas de consumo junto con otros elementos, como flúor. Esta sustancia, que también proviene de las cenizas volcánicas, se solubiliza y pasa a formar parte de las aguas subterráneas generando otra contaminación natural, que puede provocar efectos nocivos en la salud.

Entre los trabajos consultados se encuentran el de Osicka y cols. (2002), en el que se trata la coexistencia de estos analitos en acuíferos del centro y

norte argentino, en especial en Chaco, (provincia que linda con Santiago del Estero), donde se registraron concentraciones de fluoruro de hasta  $4,2 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cabrera y cols. (2005), al analizar el agua de un acuífero freático del sur de la provincia de Córdoba, detectaron que la misma estaba contaminada con fluoruro y arsénico de forma natural. En un trabajo preliminar, Rondano y cols. (2008) publicaron un artículo sobre el análisis de aguas de bebidas con arsénico y fluoruro en una zona rural santiagueña, perteneciente al departamento Robles, donde las concentraciones de fluoruro encontradas alcanzaron los  $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ . Ortega-Guerrero (2009) estudió la distribución y origen del arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea de una localidad de México, mientras que un artículo referido a arsénico y flúor como los dos grandes contaminantes del agua subterránea y los efectos nocivos que producen en la salud lo publicaron Chouhan y col. (2010). Espósito y cols. (2011) presentaron un trabajo sobre los niveles de contaminación generados por arsénico, fluoruro, boro y vanadio en aguas de bebidas en el sur de la región pampeana de Argentina, mientras que Alarcón Herrera y cols. (2013) informan sobre la coexistencia de arsénico y fluoruro en aguas subterráneas de zonas semiáridas de Latinoamérica, su génesis, movilidad y remediación.

Puntoriero y cols. (2014) realizaron un estudio en aguas superficiales y subterráneas de una región de la Llanura Chaco-Pampeana (Argentina). En dichas aguas analizaron arsénico, fluoruro y vanadio, encontrando niveles muy elevados de dichos analitos en las aguas superficiales, como así también una alta correlación entre arsénico y fluoruro, mientras que Borzi y cols. (2015)

evaluaron los procesos geoquímicos que regulan los contenidos de fluoruro, arsénico y nitratos del agua de un acuífero freático de un sector de la Región Pampeana en Argentina. Los resultados muestran que el fluoruro se deriva de la disolución del vidrio volcánico, a un pH ligeramente alcalino, y del intercambio de aniones, mientras que el arsénico se libera por desorción, siendo la fuente principal los fragmentos de vidrio y líticos del loess. Los nitratos se originan a partir de la descomposición de la materia orgánica.

Zabala y cols. (2016) evaluaron los procesos primarios para controlar la distribución regional de fluoruro y arsénico en la parte más explotada del acuífero pampeano de la cuenca Del Azul ubicado en la provincia de Buenos Aires (importante fuente de agua de diversos usos), ya que se determinaron concentraciones de estos analitos por encima de los valores límites establecidos por la OMS. Más recientemente, Navarro y cols. (2017) presentaron un estudio donde analizan la correlación de arsénico y fluoruro en los puntos de extracción utilizados para el consumo humano, debido a la interacción agua-roca en una región semiárida de México.

## **6. FLUORURO**

### **6.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES**

El flúor es un gas muy tóxico y reactivo. Es el elemento halógeno más abundante en la corteza terrestre con un porcentaje aproximado de 0,070%. Debido a su gran electronegatividad y reactividad, en la naturaleza no se encuentra en estado libre, sino bajo su forma iónica más común, como es el

fluoruro ( $F^-$ ). Se encuentra en la naturaleza en forma sales de flúor, formando fluoruros inorgánicos y orgánicos, siendo los primeros los más abundantes. Suele estar presente en rocas ígneas y sedimentarias, cenizas volcánicas, carbón y arcillas, como fluorita o fluoruro de calcio ( $CaF_2$ ), fluorapatita [ $Ca_5(PO_4)_3F$ ] y criolita ( $Na_3AlF_6$ ), villiaumita ( $NaF$ ), topacio ( $Al_2(SiO_4)F_2$ ), bastasina [(Ce, La)( $CO_3$ )F] y sellaite ( $MgF_2$ ) (Jagtap y cols., 2012, Rondano y col., 2010, Ozsvath, 2009, Nagendra 2003).

La fluorita ( $CaF_2$ ) es el principal portador de minerales fluorados y se encuentra en rocas como granito, gneises de granito y pegmatita (Narsimha y col. 2017). Las rocas que contienen minerales ricos en fluoruro se consideran la reserva más grande de este analito (Vithanage y cols., 2015a), y es probable que la concentración de fluoruro en el agua subterránea en contacto con estas rocas, sea elevada.

Cuando estas rocas y cenizas están en contacto con el agua subterránea, estos compuestos se pueden solubilizar e incorporar a ella y su concentración va a depender de su solubilidad, la composición química del agua (pH, alcalinidad, salinidad, reacciones redox, niveles de cloruros, dureza total, presencia de sólidos totales disueltos, la porosidad y la acidez del suelo o la temperatura, entre otros), la capacidad de generar un intercambio iónico con otras sustancias presentes y el tiempo de contacto del agua con los minerales del acuífero (Banerjee, 2015; Sracek y cols., 2015; Viswanathan y cols., 2009; Msonda y cols., 2007; Harrison, 2005).

Así es como se pueden acumular altas concentraciones de fluoruro en las aguas subterráneas, que tienen largos tiempos de residencia en los acuíferos

anfitriones. Por otro lado, las aguas superficiales generalmente presentan bajas concentraciones de fluoruro, como también lo hacen las aguas subterráneas poco profundas de los pozos excavados a mano (2 ó 3 metros), ya que representan aguas pluviales jóvenes recientemente infiltradas (*Jagtap y cols., 2012*).

## 6.2. EFECTOS DEL FLUORURO EN LA SALUD

A nivel sanitario, el fluoruro es un micronutriente esencial para mantener la solidez de los huesos y evitar el decaimiento dental. En los huesos, el fluoruro tiende a estimular la formación y desarrollo de los mismos, siempre que haya una concentración adecuada de calcio, fosfato y vitamina D.

La adición de fluoruro a las pastas dentales y líquidos de enjuague bucal para preservar los dientes y evitar caries es muy difundida, siendo el fluoruro de sodio y el de estaño los más utilizados. También, en muchos lugares del mundo, durante la potabilización de las aguas, se agregan sales de fluoruro hasta alcanzar niveles de  $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ , valor tomado generalmente como límite mínimo para prevenir las caries. Este proceso se denomina fluoración. La primera vez que se realizó fue alrededor de 1940 en los Estados Unidos (*Water Fluoridation Statistics, 2008*).

La acción del fluoruro sódico sobre el cuidado de los dientes consiste en que dicha sal se deposita principalmente en el esmalte dental, endureciendo sus capas externas y evitando su desmineralización.

A pesar de los beneficios que tiene el fluoruro para la salud, descritos anteriormente, en la actualidad, la adición de este analito en pastas y líquidos

dentales y en los procesos de potabilización del agua para consumo está seriamente cuestionado (Mendoza, 2007). Esto se debe a que, si el fluoruro se absorbe con demasiada frecuencia, tanto en pequeñas como grandes dosis, puede provocar efectos adversos para la salud, como caries, osteoporosis, daños a los riñones, huesos, nervios y músculos, entre otros. Por esta razón, en muchos países se está dejando de realizar el proceso de fluoración del agua y de utilizar productos bucales con fluoruro.

Los valores de fluoruro a partir de los cuales existen efectos negativos para la salud están muy próximos a los necesarios para obtener efectos positivos. El nivel recomendado de fluoruro en el agua potable, asociado con el nivel máximo de protección de caries dental y el nivel mínimo de fluorosis dental, suele ser de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ , aproximadamente, aunque siempre se considera un rango de concentración óptima de fluoruro (Mandinic y cols., 2009, Tamer y cols., 2007; Zemek y cols., 2006; OMS, 2006; OMS, 2002).

La exposición al fluoruro que está por encima de los niveles óptimos durante la formación del esmalte puede inducir la aparición de fluorosis dental (Whelton y cols., 2004).

Las concentraciones bajas de fluoruro protegen, sobre todo a los niños, de las caries dentales. Los efectos protectores aumentan al incrementar la concentración de fluoruro en el agua de consumo hasta aproximadamente  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ , siendo la concentración mínima necesaria para producir el efecto protector de  $0,6 \text{ mg.L}^{-1}$  (CAA, OMS).

Mediante estudios epidemiológicos, se pudo determinar que existe un claro riesgo adicional de efectos adversos en huesos si la ingesta total es de 14

mg/día e indicios que sugieren un incremento del riesgo de efectos en el esqueleto cuando la ingesta total de fluoruro supera los 6 mg/día, aproximadamente (OMS, 2006; Harrison, 2005).

Según lo expresado anteriormente, el fluoruro puede producir dos tipos de toxicidad en el organismo: una toxicidad aguda, cuando se incorpora de una sola vez y en dosis elevadas y, una toxicidad crónica, cuando se ingiere de forma continua, en pequeñas cantidades durante períodos prolongados. La intoxicación crónica puede producir la enfermedad denominada **fluorosis**, dental o esquelética, y su aparición depende de varios factores, como son la concentración del flúor, la época del año, la temperatura ambiental, la edad de la persona, la vía de ingesta y el proceso de absorción.

La fluorosis dental se produce cuando el fluoruro ataca a los dientes (Figura 4), produciendo la pérdida de calcio de la matriz del diente y generando una amelogénesis o formación imperfecta del esmalte dental.



Figura 4. Fotografía que muestra fluorosis dental en un niño

Comienza con la manifestación de parches blancos color tiza, pero pronto se visualizan motas o manchas oscuras con áreas decoloradas y decaimiento dental, llegando a la pérdida total del esmalte de la superficie, en algunos casos (Guissouma y col., 2017, Ferreira y cols., 2010, Montero y cols., 2007).

La fluorosis dental es un índice claro de la sobreexposición del fluoruro durante la niñez cuando los dientes se están desarrollando. Los efectos no se presentan si los dientes se formaron antes de que ocurriera la exposición al fluoruro. Sin embargo, el hecho de que un adulto no muestre estos signos no significa necesariamente que el nivel de fluoruro ingerido sea el óptimo (Boj y cols., 2004).

Cuando la sobreexposición de fluoruro es severa, crónica y acumulativa, puede causar la fluorosis esquelética (Figura 5).



Figura 5. Fotografía que muestra fluorosis ósea en una pierna de una persona

Esta enfermedad afecta a los huesos y produce consecuencias más serias que la fluorosis dental. Se puede manifestar tras un prolongado consumo de agua con altos niveles de flúor, entre 4 y 15 mg.L<sup>-1</sup>.

Los síntomas tempranos incluyen el dolor esporádico y pérdida de la movilidad de las articulaciones, dolor de cabeza, dolor de estómago y debilidad muscular. La próxima fase es la osteoesclerosis, dañando la espina dorsal, las grandes articulaciones, músculos y sistema nervioso y detenimiento del crecimiento (*Guissouma y cols., 2017, Battaleb-Looie y cols., 2013*).

Además, se pueden producir afecciones por exceso de calcificación en la región del sacro y la porción superior del fémur, lo que, asociado con problemas de osteoporosis, predisponen al paciente a sufrir fracturas. El fluoruro también puede afectar a otros órganos, como riñones y estómago, generando toxicidad renal e irritación estomacal hasta llegar a originar gastritis (*Puche y col., 2007*).

La fluorosis es endémica en, por lo menos, 25 países del mundo, sobre todo en India, China y Tanzania. El número total de personas afectadas no se conoce certeramente, pero se estima que es de varias decenas de millones.

Generalmente, la fluorosis se manifiesta principalmente por el consumo de agua con fluoruro, es decir, es la vía más común de adquirir esta dolencia.

Los valores mínimos y máximos de fluoruro en agua de consumo dependen de las temperaturas ambientales de las regiones afectadas, por lo tanto, existen varios rangos a considerar. La OMS en su guía para la calidad del agua potable, establece un valor de referencia o valor límite tolerable de 1,5 mg.L<sup>-1</sup>. A pesar de que se sostenía que muy ocasionalmente se habían

manifestado casos de personas con manchas en los dientes cuando las concentraciones de fluoruro eran más altas, señala que siempre se debe tener en cuenta las condiciones climáticas y casos específicos de salud a la hora de establecer un límite máximo de fluoruro en agua (OMS, 2006).

Para la población en general, la ingesta de fluoruro se deriva principalmente del agua potable y, en menor medida, de los alimentos. La exposición de otras fuentes puede provenir de la producción industrial de fertilizantes fosfáticos y actividades volcánicas que pueden resultar en una amplia distribución de fluoruro en la atmósfera (Mandinic y cols., 2010; Bellomo y cols., 2007; Kaseva, 2006; Stewart y cols., 2006; Yoshimura y cols., 2006).

### **6.3. PRESENCIA DE FLUORUROS EN AGUAS DE CONSUMO**

La bibliografía existente sobre la problemática de fluoruro en el agua de consumo es muchísimo menor que la encontrada para arsénico. Se hallan diversos trabajos, particularmente de regiones de Asia y África (Emenike y cols., 2018; He y cols., 2013; Sujana y col., 2011), referidos a aguas de consumo con fluoruro y otros a aguas contaminadas con arsénico y fluoruro (Alarcón Herrera y cols., 2013; Chouhan y col., 2010; Cabrera y cols., 2005), donde los problemas de salud resultaron gravísimos, debido a la manifestación de la fluorosis en la población.

Entre los estudios encontrados de países latinoamericanos, se pueden citar el de Montero y cols. (2007), donde estudiaron la fluorosis dental en escolares venezolanos, que consumían agua conteniendo diferentes concentraciones de fluoruro. Los resultados revelaron la presencia de una

fluorosis dental leve y se determinaron concentraciones de fluoruro en el agua de consumo por encima de  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Ferreira y cols. (2010) realizaron un estudio en zonas rurales de Brasil, en el que se indica la existencia de ciertas características hidroquímicas asociadas a la fluorosis dental. Galicia Chacón y cols. (2011) informan sobre el análisis de fluoruro en agua potable de una población de la ciudad de México, donde se detectaron concentraciones superiores a los niveles establecidos por la normatividad mexicana, con relación al consumo de sal fluorada.

Argentina es uno de los países más afectados de América Latina por contener aguas con una alta concentración de fluoruro. Aproximadamente 1,2 millones de habitantes de este país beben agua subterránea con contenidos de fluoruro que no solo superan los valores de referencia argentinos, sino también los internacionales como los establecidos por la OMS (Kimambo y cols., 2019; Borgnino y cols., 2013).

En Argentina, Ávila Carreras y cols. (2008) presentan un estudio sobre el problema del fluoruro en aguas de vertientes y pozos, en la provincia de Jujuy, donde se evidencia una marcada fluorosis dental entre sus habitantes. Gallará y cols. (2011) informan en su trabajo sobre la existencia de una fluorosis endémica en zonas rurales del norte y noreste de la provincia de Córdoba. Nicolli y cols. (2012) detectan la presencia de este contaminante en concentraciones máximas de fluoruro de  $7,1 \text{ mg.L}^{-1}$  en distintas zonas de la región Chaco-Pampeana, mientras que Borgnino y cols. (2013) presentan un trabajo sobre distintos mecanismos de liberación de flúor en sedimentos acuosos de la región central de Argentina. Othax y cols. (2014) estudian los

riesgos en la salud producidos por fluoruros, nitratos y arsénico presentes en el agua subterránea de una localidad de la provincia de Buenos Aires, mientras que Rocha y cols. (2017) evaluaron los efectos de la exposición al flúor presente en agua potable y alimentos en la salud de un grupo de niños de una región de la provincia de Chaco. Los resultados de este estudio determinaron una concentración máxima de  $4,6 \text{ mg.L}^{-1}$  de fluoruro, donde el 80% de las muestras superaron el valor de referencia para agua potable establecido por la OMS ( $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

Las investigaciones relacionadas con la determinación de fluoruro en agua y fluorosis en la provincia de Santiago del Estero son escasas. Se pueden citar entre las más antiguas, la investigación de Martin y cols. (1997), en cuyo trabajo realiza un estudio sobre aguas subterráneas con elevado contenido de fluoruro en la ciudad santiagueña de Termas de Rio Hondo y sus alrededores. Entre los trabajos más recientes, se encuentran los realizados por Rondano y col. (2008) sobre el análisis de aguas superficiales y subterráneas con fluoruro en localidades rurales santiagueñas y los efectos producidos en la salud. En 2012, Nicolli y cols. determinan que las altas concentraciones de fluoruro encontradas en las zonas estudiadas de la región Chaco-Pampeana limitan el uso del agua para consumo como así también informan sobre las consecuencias en la salud producidas por la fluorosis detectada.

## **7. PROBLEMÁTICA DEL AGUA EN LA PROVINCIA DE SANTIAGO DEL ESTERO**

Las aguas subterráneas de Santiago del Estero, tal y como se explicó en el apartado 3 (Contaminantes naturales presentes en el agua de consumo), se

encuentran afectadas por diferentes contaminantes naturales. Solo en las ciudades y zonas urbanas y sub-urbanas, los habitantes disponen de agua potable.

Los organismos nacionales y provinciales, teniendo en cuenta siempre los elevados niveles de arsénico encontrados en las aguas, han efectuado diferentes acciones para mejorar esta situación, como por ejemplo, perforaciones de profundidades superiores a los 100 metros en las escuelas rurales, y, a partir de ellas, generar pequeñas redes de distribución de agua. Sin embargo, los habitantes de las zonas rurales dispersas, cuyas viviendas se encuentran alejadas de los centros urbanos y de las escuelas, siguen consumiendo agua sin ningún tipo de control.

La principal fuente de abastecimiento de agua de los habitantes de las zonas rurales dispersas es la proveniente de acuíferos subterráneos, que presentan una notable contaminación natural. Es probable que los habitantes de estas zonas se encuentren en grave riesgo de tener afecciones que atenten contra su salud.

Normalmente, en los alrededores de sus viviendas, los habitantes realizan perforaciones de pocos metros de profundidad a fin de abastecerse de agua. Suelen ser realizadas por ellos mismos de forma artesanal y rudimentaria. Existen perforaciones abiertas o cerradas. En las primeras, el nivel de contaminación por agentes antropogénicos es mayor, y extraen el agua con la ayuda de baldes y cuerdas (Figura 6).



Figura 6. Fotografía en la que se muestra un pozo abierto en una zona rural

Cuando la perforación es cerrada, generalmente el agua se extrae con bombas manuales o eléctricas, según la circunstancia (Figura 7). El agua así obtenida es de calidad incierta.

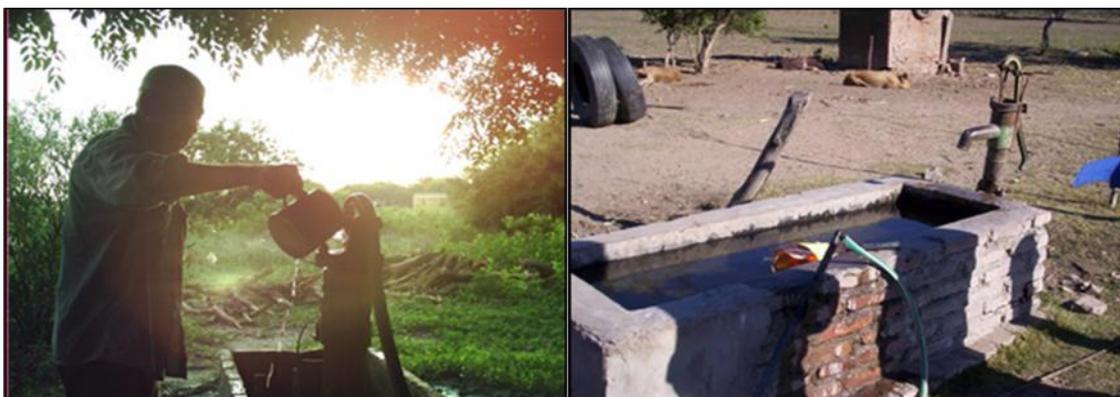


Figura 7. Fotografías donde se muestran pozos cerrados conectados a bombas

En base a lo expuesto anteriormente, se puede inferir que la ingesta excesiva de fluoruro y la fluorosis constituyen un problema serio para la salud de la población de varias regiones del país y del mundo, afectando

principalmente a la población infantil y adolescente. Las características más relevantes de estos grupos poblacionales afectados son el desconocimiento de la calidad del agua que consumen, el escaso poder adquisitivo, el limitado acceso a la información y la deficiente cobertura de salud con que suelen contar, asociados a los hábitos alimentarios, el clima de la región y la condición social de sus habitantes. Por lo tanto, esta problemática no afecta solo a unas cuantas comunidades aisladas, sino que realmente constituye un hecho de gran importancia que aqueja a muchas regiones del mundo generando un problema medioambiental.

## **8. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE FLUORURO EN AGUAS DE CONSUMO**

Existen diferentes técnicas analíticas para cuantificar la presencia de fluoruros en agua. El método más aplicado es el potenciométrico, que utiliza un electrodo sensible al fluoruro. Mide el potencial eléctrico que se desarrolla entre la disolución que contiene el analito y un estándar interno de fluoruro. Para ello, se usa un potenciómetro para amplificar el potencial y un electrodo de referencia (Walia y cols., 2017; Shen y cols., 2016; Borgnino y cols., 2013; Galicia Chacón y cols., 2011). Sobre esta técnica, distintos investigadores realizaron modificaciones que permitan determinaciones de varios parámetros a la vez. Entre ellas, se puede citar la técnica desarrollada por Chango y cols. (2018), que consiste en un sistema potenciométrico simple al cual se acopló un flujo de multibombas basado en chip (MPFS) para la determinación simultánea de fluoruro, cloruro, pH y potencial redox en muestras de agua.

Otro método muy utilizado para la determinación de fluoruros en agua es la espectrofotometría molecular (método colorimétrico) (*Brahman y cols., 2013; Li y cols., 2012; Ávila Carreras y cols., 2008*). Dicha técnica es ampliamente utilizada debido a su simplicidad, bajo costo y confiabilidad.

El método colorimétrico consiste en la formación de un complejo coloreado, en medio ácido, entre un reactivo color y el fluoruro. Como reactivo color se suele utilizar la sal trisódica del ácido 1,8-dihidroxi-2-(4-sulfofenilazo) naftalen-3,6-disulfónico (SPANDS) y zirconio (*Mohammadi y cols., 2017; Duran y cols., 2017; Battaleb-Looie y cols., 2013*), una solución de zirconio-alizarina en ácido sulfúrico o una solución de nitrato de torio-alizarina (*Navarro y cols., 2017; Kundu y cols., 2009; Rondano y cols., 2008; Osicka y cols., 2002*).

La cromatografía iónica también se ha aplicado en la determinación de fluoruro en muestras de agua (*Pirela y cols., 2017; Maraver y cols., 2015; Miyake y cols., 2007; Kanipus y cols., 2004*). Rivera Pacas y cols., (2007) utilizaron una variante de la cromatografía iónica para la determinación simultánea de fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato, sulfato y bromatos. La validación de dicha metodología demostró que cumple con los niveles de rendimiento establecidos para los parámetros estudiados, tales como el límite de detección, límite de cuantificación, exactitud, precisión, repetibilidad y reproducibilidad. Si bien la cromatografía iónica es muy efectiva, tiene la desventaja de ser una metodología costosa a la hora de ejecutarla.

Otros trabajos existentes, como el realizado por Miyake y cols. (2007), midieron concentraciones de compuestos perfluorados como el perfluorooctanosulfonato (PFOS) y el perfluorooctanoato (PFOA) presentes en

agua de mar. Estos compuestos fluorados han recibido atención mundial debido a su persistencia ambiental y su amplia distribución.

Otros métodos aplicados para la determinación de fluoruro en muestras de agua son: la fluorimetría (*Fu y cols., 2015*), la electroforesis capilar (*Guimaraes y cols., 2009*), la polarografía (*Aoudj y cols., 2015*) y los métodos basados en el análisis de inyección de flujo, utilizando diferentes técnicas de detección (*Marques y col., 2013; Shimada y cols. 2005, Arancibia y cols. 2004*).

Los materiales a nanoescala se han utilizado recientemente en el desarrollo y validación de métodos de determinación de iones. Las propiedades únicas de estos materiales a nanoescala ofrecen excelentes perspectivas para diseñar nuevos métodos e instrumentación para el análisis químico. Su pequeño tamaño de partícula aumenta la relación entre área de superficie y volumen, generando así nuevas propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas, entre otras. Además, estas nanopartículas son conocidas por ser capaces de adsorber algunos ligandos, colorantes, iones metálicos, aniones y cationes, y su uso es, por lo tanto, muy atractivo en una nueva área de adsorción, recuperación o eliminación de algunos iones (*Hristovski y cols., 2008, Blaney y cols., 2007, Mayo y cols., 2007*). El trabajo de Parham y Rahbar (2009) presenta un método sensible, rápido y simple que utiliza nanopartículas magnéticas de óxido de hierro como adsorbente para la extracción, la concentración previa y la determinación de trazas de iones fluoruro. El método de determinación se basa en la decoloración del complejo Fe (III)-SCN con iones fluoruros extraídos, que se monitoreó por espectrofotometría. Por otro lado, López Paraguay (2013) estudia la viabilidad del uso de nanopartículas de

óxidos de hierro, titanio y magnesio en la determinación y eliminación de arsenito y fluoruros del agua, y propone un método alternativo de separación de dichas nanopartículas del medio acuoso.

**CAPÍTULO III**

---

**PARTE EXPERIMENTAL**

---

## 1. ÁREA DE ESTUDIO

En este apartado se describen la ubicación geográfica, la superficie, el clima y la hidrología de la provincia de Santiago del Estero (Argentina), en general, y las características ambientales de los Departamentos Robles y Banda en particular, ya que distintas zonas rurales de ambos distritos constituyen el área de estudio de este trabajo.

### 1.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA PROVINCIA DE SANTIAGO DEL ESTERO

La provincia de Santiago del Estero está ubicada en el centro-norte de Argentina, entre los meridianos: 61° y 64° y los paralelos: 30° y 26°. Conforman una inmensa llanura, que desciende desde los 300 m sobre el nivel del mar, en el extremo noroeste y hasta los 180 m en el extremo sureste, con una superficie de 136.351 Km<sup>2</sup>. Se divide en 27 Departamentos, de los cuales Capital, Banda y Termas de Río Hondo son los más importantes, desde los puntos de vista económico y urbano (Figura 8).

Según el último Censo Nacional del 2010, Santiago del Estero posee una población de 896.461 habitantes, con una densidad demográfica de 6,4 hab.Km<sup>-2</sup>. De la totalidad de la población, aproximadamente el 35% habita en zonas rurales.

Presenta una importante variación del clima, que cambia desde árido y semiárido hasta el subhúmedo continental-cálido, correspondiente a regiones subtropicales, ya que está situada entre las isothermas de 20°C y 22°C. La

temperatura media anual oscila alrededor de 21,5°C, con una máxima absoluta en verano de hasta 50°C y una mínima absoluta en invierno de hasta -5°C. En el verano, la media ronda los 30°C. En invierno, la media se sitúa en los 12°C con una marcada amplitud térmica durante el día.



Figura 8. Ubicación geográfica de la Provincia de Santiago del Estero (Argentina)  
(Fuente: Santiago Diversidad)

Presenta una estación seca muy particular, que se extiende desde mediados de otoño, e incluye todo el invierno y parte de la primavera (abril-octubre). Este comportamiento se acrecienta de este a oeste. El período de lluvias se extiende de octubre a marzo, con un promedio mensual en verano de 13 mm.m<sup>-2</sup>. Las precipitaciones anuales oscilan entre los 500 y 950 mm.m<sup>-2</sup> en gran parte del territorio, produciéndose una disminución en sentido este-oeste.

Por la provincia pasan 5 ríos, de los cuales, los más importantes por su caudal y desarrollo económico, son los ríos Dulce y Salado. Ambos atraviesan Santiago del Estero de noroeste a sudeste. Dentro de los sistemas fluviales de ambos ríos existe una gama de suelos que va desde suelos minerales, con incipientes desarrollos, hasta suelos hidromórficos, lixiviados, con potentes horizontes aluviales y elevados tenores de sales y álcalis. En los Departamentos Banda, Capital, Río Hondo, Robles y Jiménez se presentan acumulaciones de arena, arcilla, cantos y cenizas volcánicas (*madrefertil.com*, 2002).

El río Dulce nace en el norte del país, en el límite entre las provincias de Salta y Tucumán. Entra al territorio santiagueño por el departamento Río Hondo, inundando el dique frontal de Río Hondo (Figura 9). En su recorrido, entrega sus aguas al dique derivador Los Quiroga, base del sistema de riego del área del río Dulce, que anega 110.000 hectáreas de los Departamentos Capital, Banda y Robles. Este río provee de una abundante cantidad de agua superficial y subterránea a la población de la zona, lo que permite disminuir los rigores del déficit hídrico en su recorrido en época de sequía.

El caudal del río Dulce depende de las lluvias estacionales y de su utilización en la producción de energía eléctrica. En verano, éste se incrementa, llegando a ser de  $900 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Tras atravesar toda la provincia de Santiago del Estero, desemboca en las lagunas de Las Tortugas y Mar Chiquita, pertenecientes a la provincia de Córdoba.

El río Salado nace en la provincia de Salta (norte de Argentina), en las altas sierras occidentales del borde de la Puna y pertenece al complejo hídrico

de la Cuenca del Plata. Recorre las provincias de Salta, Catamarca, Tucumán, Santiago del Estero y Santa Fe a lo largo de 1.500 Km. Su cauce presenta crecidas estivales provocadas por las lluvias en su alta cuenca. Sin embargo, en casi todos los inviernos, el río Salado se seca. En su historia geológica, ha cambiado varias veces de curso, buscando mayor pendiente, por lo que ha dejado paleocauces en todo su recorrido (Monografías.com, 2002).

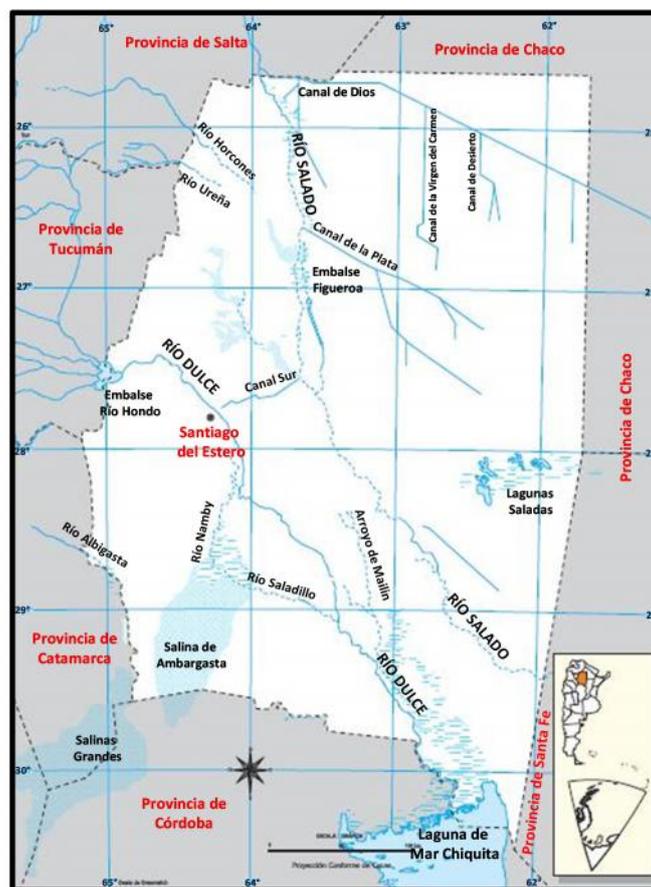


Figura 9. Recorrido de los ríos que atraviesan la provincia de Santiago del Estero

El río Salado ingresa en la provincia de Santiago del Estero por los Departamentos Copo y Pellegrini con una dirección noroeste-sudeste. Recorre aproximadamente unos 600 Km a lo largo del territorio santiagueño,

atravesando ocho departamentos (Figura 9). En todo su recorrido, el río Salado presenta formaciones de bañados, lagunas y humedades o esteros, debido a su lecho poco profundo y un cauce muy exployado. Al pasar a la provincia de Santa Fe, el río Salado desemboca en la orilla derecha del río Paraná (*santiagoeducativo.com, 2016; Pérez-Carrera y cols., 2008*).

## **1.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS DEPARTAMENTOS ROBLES Y BANDA**

Dada la gran superficie de la Provincia de Santiago del Estero, para llevar a cabo el desarrollo de esta Tesis Doctoral, se seleccionaron únicamente dos Departamentos, Robles y Banda, cuyas características geográficas y climáticas se detallan a continuación.

### **1.2.1. DEPARTAMENTO ROBLES**

El Departamento Robles está ubicado en el centro de la provincia. Limita con los Departamentos Capital, Banda, Figueroa, Sarmiento y San Martín. Presenta un área de 1.424 Km<sup>2</sup>, que corresponde a un 1,0 % de la superficie total de Santiago del Estero. Según los datos del último censo del 2010, posee 44.415 habitantes, lo que representa el 5% de la población santiagueña. Presenta una densidad poblacional de 31,2 hab.Km<sup>-2</sup>, la cual tuvo un incremento del 1,16 % por año, desde 2001 hasta la actualidad. Del total de habitantes, el 60% aproximadamente vive en zonas rurales (*Tagiotti, 2010; Citypopulation.de, 2010*). La cabecera del Departamento es la ciudad de

Fernández, siendo otras localidades importantes: Forres, Beltrán, Vilmer y Colonia El Simbolar. En el mapa de la Figura 10 se representa la posición geográfica del Departamento Robles.



Figura 10. Ubicación geográfica de los Departamentos Robles y Banda, provincia de Santiago del Estero

### 1.2.2. DEPARTAMENTO BANDA

El Departamento Banda está ubicado en el centro oeste de la provincia de Santiago del Estero. Limita con los Departamentos Capital, Río Hondo, Robles, Jiménez y Figueroa. En la Figura 10 también se representa su ubicación geográfica.

La ciudad más importante es La Banda, separada de la Capital provincial por el río Dulce. Posee una superficie de 3.597 Km<sup>2</sup>, que representa un 2,6 % del área total provincial. Según el censo del 2010, habitan en este departamento 144.136 personas (16% del total). Presenta una densidad poblacional del 39,6 hab.Km<sup>-2</sup>, con un incremento de 1,16% por año, desde 2001 hasta la actualidad. Aproximadamente, el 15% de los habitantes viven en zonas rurales.

## 2. REACTIVOS

En el desarrollo de esta Tesis Doctoral se han empleado reactivos de las marcas Merk y Cicarelli, de alta calidad y pureza, son reactivos pro-análisis y ACS (productos que cumplen con las normas de la *American Chemical Society*). En la siguiente lista se nombran los reactivos utilizados para todas las determinaciones analíticas:

- Ácido clorhídrico
- Ácido sulfúrico
- Agua tridestilada
- Alizarina-sulfonato de sodio
- Anaranjado de metilo
- Carbonato de sodio
- Cloruro de calcio
- Cloruro de sodio
- Cromato de potasio
- Disolución tampón de pH = 10 (disolución de NH<sub>4</sub>Cl – NH<sub>3</sub>).

- Disolución tampón de pH 4,7 y 10
- Etilendiaminotetraacetato de sodio (EDTA-Na<sub>2</sub>)
- Fenolftaleína
- Fluoruro de sodio
- Negro Eriocromo T (solución de NET y clorhidrato de hidroxilamina)
- Nitrato de plata
- Oxiclорuro de zirconio

### **3. MATERIALES E INSTRUMENTACIÓN**

Los materiales e instrumentos utilizados para llevar a cabo los objetivos de este trabajo de investigación son los siguientes:

- Material de vidrio calibrado
- Material de plástico calibrado
- Papel de filtro
- Termómetros de escala -10° a 200°C, marca Franklin RA
- Equipo multiparamétrico portátil, marca Sper Scientific LTD
- Electrodo de vidrio
- Celda-sensor de conductividad eléctrica-salinidad.
- Espectrofotómetro Vis-NIR, modelo USB 4000, marca Ocean Optics, acoplado a un ordenador
- Cubetas de 1 cm de paso óptico, marca Ocean Optics

#### **4. MUESTRAS**

Las muestras analizadas en este trabajo corresponden a aguas subterráneas recolectadas en las zonas de estudio de los Departamentos Robles y Banda de la provincia de Santiago del Estero (Argentina).

#### **5. PROCEDIMIENTOS**

Para el desarrollo de los objetivos planteados en esta Tesis Doctoral se han llevado a cabo trabajos de campo y trabajos propios de laboratorio, los cuales se describen a continuación.

##### **5.1. TRABAJO DE CAMPO**

Entre los trabajos de campo, se han incluido: la localización de los puntos de muestra y la visita a habitantes de las zonas objeto de estudio, la toma o recolección de las muestras, el análisis *in situ* de algunos parámetros analíticos de interés, y la conservación y transporte de las muestras hasta el laboratorio para su posterior análisis.

##### **5.1.1. LOCALIZACIÓN DE LOS PUNTOS DE TOMA DE MUESTRA Y VISITA A LOS HABITANTES**

Para la localización de los puntos de toma de muestra se realizó previamente un exhaustivo análisis bibliográfico y cartográfico de los

Departamentos de interés, Robles y Banda, a fin de obtener información sobre rutas nacionales, provinciales y caminos pavimentados o de ripio.

Este estudio permitió la ubicación de escuelas y viviendas rurales. Se efectuaron visitas a estos lugares, y mediante la comunicación con los docentes y habitantes de dichas zonas, se identificaron las escuelas y viviendas cuya única fuente de abastecimiento es el agua procedente de pozos subterráneos, ya sea de excavaciones realizadas por organismos provinciales, o de pozos domésticos de diferente profundidad.

Teniendo en cuenta la información recogida en estos estudios, se delimitaron diferentes zonas y subzonas en cada uno de los Departamentos, de las que se tomaron las muestras a analizar. Así, se establecieron 3 grandes zonas en cada Departamento (B1, B2 y B3 en Banda; R1, R2 y R3 en Robles). Cada zona se dividió en subzonas: 8 en el Departamento Banda y 15 en el Departamento Robles. Cada subzona corresponde al paraje o localidad donde se realizaron las tomas de muestras, realizándose en cada una de ellas un número determinado de muestras.

En la Figura 11 se presenta la situación geográfica de las diferentes zonas y subzonas seleccionadas en los Departamentos Robles y Banda, así como el número de muestras recogidas en cada subzona.

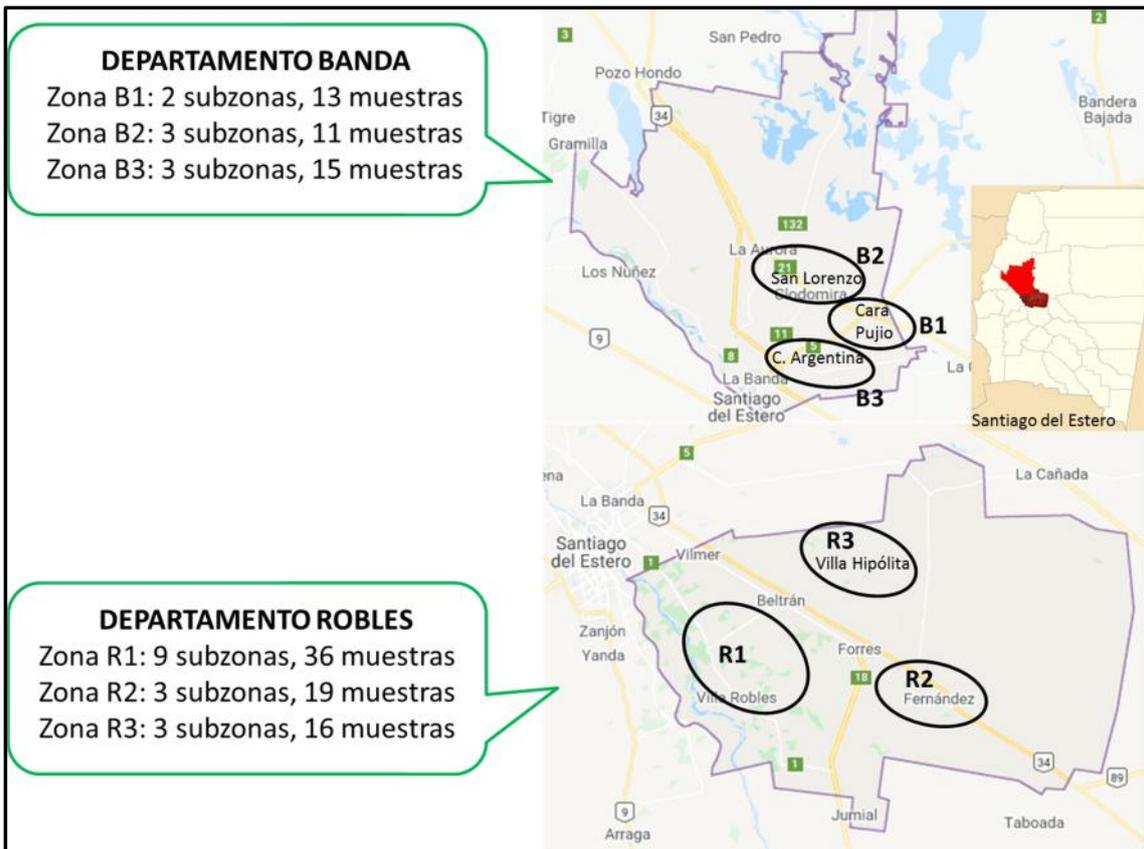


Figura 11. Esquema en el que se indica el número de zonas, subzonas y muestras recolectadas en los Departamentos Robles y Banda de la provincia de Santiago del Estero

El límite de cada zona se establecía cuando no se encontraban parajes con casas dispersas al cabo de unos 5 a 10 Km.

El número de muestras recolectas en cada subzona es variable, siendo función de la cantidad de viviendas y escuelas visitadas, a su vez, limitada por la posibilidad real de acceso a las mismas.

### 5.1.2. TOMA DE MUESTRA

Las viviendas y escuelas seleccionadas poseían bombas mecánicas rudimentarias conectadas al pozo de agua subterránea (pozos cerrados) o se

valían de baldes y cuerdas para la extracción del agua (pozos abiertos). La toma de muestra se realizó siguiendo la normativa vigente sobre el muestreo de tipos específicos de agua, establecida por el Instituto Argentino de Racionalización de Materiales a través de las normas IRAM 29012-2, y para ello, se utilizaron recipientes de plástico de 2,0 L de capacidad. Antes de recoger la muestra, se accionó manualmente la palanca de la bomba para dejar correr el agua durante 1 minuto y se enjuagó el recipiente contenedor con la misma, dos o tres veces.

Los recipientes conteniendo las muestras se rotularon y codificaron con los siguientes datos: número de muestra, fecha, ubicación de la muestra, apellido de la familia o nombre de la escuela. Los directores o maestros rurales y los habitantes de las viviendas aportaron la información respecto a la profundidad de los pozos.

Las actividades en el Departamento Robles se realizaron entre los años 2008 y 2010, mientras que en el Departamento Banda se trabajó entre el 2011 y 2013. Se efectuaron dos muestreos por año; uno en el período de sequía y otro en el de lluvia, en fechas variables dependiendo de las posibilidades reales de acceso a las escuelas y viviendas rurales dispersas.

### **5.1.3. MEDICIONES *IN SITU***

En el mismo momento de la toma de muestra, se observaron y anotaron las características organolépticas de las muestras recogidas y se midieron los siguientes parámetros físico-químicos en todas y cada una de las muestras:

temperatura, pH y conductividad eléctrica del agua. También se anotó la temperatura ambiente del punto de muestreo. Todas las mediciones se realizaron por triplicado.

### ***Temperatura, pH y conductividad eléctrica del agua***

Para la medición de estos parámetros se tomó una alícuota de la muestra (20 mL) y se dispuso en un vaso de precipitados.

El proceso de medida de la **temperatura** se llevó a cabo empleando un termómetro digital. Los valores se midieron en grados centígrados, °C.

Para las mediciones de **pH** se utilizó un electrodo de vidrio de un equipo multiparamétrico portátil, previamente calibrado con soluciones tampón de pH 4,7 y 10.

La determinación de la **conductividad eléctrica** se realizó con el mismo equipo multiparamétrico empleado para la medición de la temperatura del agua. Los valores de conductividad se expresaron en  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

### ***Temperatura de la zona de muestreo***

La medición de la temperatura ambiente en cada uno de los puntos de muestreo se realizó contra el aire con un termómetro digital. Los valores se tomaron en grados centígrados (°C).

#### **5.1.4. TRANSPORTE Y CONSERVACIÓN DE MUESTRAS**

El transporte de las muestras se realizó en contenedores refrigerados, manteniendo la temperatura a 4°C, desde el momento de la recogida hasta la llegada al laboratorio, dónde se mantuvieron en el refrigerador hasta su análisis.

#### **5.2. DETERMINACIONES ANALÍTICAS**

En el laboratorio se ha llevado a cabo el análisis de alcalinidad, sólidos totales disueltos, dureza total y contenido de cloruros y fluoruro. Todas las medidas realizadas en este trabajo se llevaron a cabo por triplicado, determinando los diferentes parámetros estadísticos a partir de los resultados obtenidos.

El trabajo de laboratorio se ha llevado a cabo siguiendo siempre las normas de calidad de los laboratorios de análisis químico del Instituto Argentino de Racionalización de Materiales (*normas IRAM 301/2005*), y de la Unión Europea, UNE-EN ISO/IEC 17025 (*normas IRAM, 2005; normas UNE, 2005*).

El procedimiento llevado a cabo para la consecución de estas determinaciones se detalla a continuación.

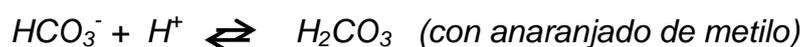
##### **5.2.1. DETERMINACIÓN DE ALCALINIDAD**

La alcalinidad es la capacidad del agua para neutralizar ácidos y representa la suma de las bases que pueden ser valoradas. La alcalinidad del

agua está determinada generalmente por el contenido de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, pero también por fosfatos, silicatos u otros ácidos de carácter débil. Por este motivo se toma a la alcalinidad como un indicador de dichas especies iónicas. Representa el principal sistema amortiguador o *buffer* del agua dulce.

La alcalinidad total del agua se debe principalmente a la suma de las tres clases de alcalinidad; alcalinidad del carbonato, del bicarbonato y del hidróxido.

La alcalinidad se analizó mediante la aplicación del método volumétrico estándar recogido en “Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales” (APHA-AWWA-WPCF, 1992). *Dicha técnica se basa en la valoración de la muestra de agua con una solución estándar de un ácido mineral fuerte a los puntos sucesivos de equivalencia del bicarbonato y carbonatos (pH 4,5 y 8,3), utilizando los indicadores anaranjado de metilo y fenolftaleína. Los equilibrios químicos que se presentan son:*



Para la valoración, se colocó en un erlenmeyer, una alícuota de 5 mL de muestra de agua, se agregaron 3 gotas del indicador fenolftaleína y se realizó la valoración ácido-base con una disolución de ácido clorhídrico 0,10 M (titulante), hasta alcanzar el primer punto final. Para la visualización del segundo punto final, se agregaron 3 gotas del indicador anaranjado de metilo y se tituló nuevamente con la solución de HCl. La disolución del titulante se

estandarizó previamente con una disolución de carbonato de sodio 0,10 M. Los valores de alcalinidad se expresaron en  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ .

### 5.2.2. DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS TOTALES DISUELTOS (STD)

La estimación del valor de los sólidos totales disueltos (STD) en una muestra de agua se puede determinar de una forma sencilla, mediante la medida de conductividad del agua. Se ha encontrado que existe una correlación directa entre conductividad y concentración de STD para cuerpos de agua dulce y salobre (*Fuentes y col. 2002; hannainst.es, 2018*). Para estos ambientes, se puede utilizar la siguiente expresión:

$$CE \times a = STD$$

donde, **CE** es la conductividad eléctrica expresada en  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ , **a** es el coeficiente de correlación (establecido a una temperatura estándar), y **STD** es la concentración de sólidos totales disueltos, expresada en  $\text{mg.L}^{-1}$   $\text{CaCO}_3$ .

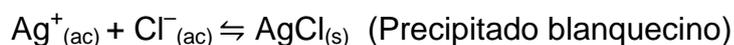
Algunos equipos de conductividad ofrecen la posibilidad de medir STD, como es el caso del equipo utilizado en este trabajo. En dichos instrumentos se utiliza un valor **a** (generalmente igual a 0,5) calculado por el fabricante.

Así, los valores de STD se calcularon a partir de los datos de CE y se expresaron en  $\text{mg.L}^{-1}$   $\text{CaCO}_3$ , teniendo en cuenta la siguiente relación:

$$CE (\mu\text{S.cm}^{-1}) \times 0,5 = STD (\text{mg.L}^{-1} \text{ de } \text{CaCO}_3)$$

### 5.2.3. DETERMINACIÓN DE CLORUROS

La determinación de cloruros se llevó a cabo utilizando el método volumétrico estándar de precipitación de Mohr (*Gallego Picó y cols., 2003*). Este método es utilizado en valoraciones químicas de cloruros y otros halogenuros, con nitrato de plata, utilizando como indicador el cromato potásico. La formación de cromato de plata (de color rojo), nos indicará el punto final de la valoración. Durante la determinación, las condiciones deben ser tales que permitan que el cloruro precipite de manera cuantitativa como cloruro de plata (precipitado blanquecino) antes de que se consiga formar el precipitado de cromato de plata (precipitado rojo). Además, el indicador debe ser lo bastante sensible como para poder dar un cambio de color apreciablemente nítido, con una pequeña porción de plata en exceso. Las reacciones que se manifiestan son:



Por otro lado, el pH de la muestra de agua debe tener un valor entre 7 y 10. Si el pH es mayor que 10, precipitará la plata como hidróxido de plata; mientras que si es menor que 7, el cromato de plata se hará más soluble, siendo necesario agregar un exceso de nitrato de plata para obtener el precipitado, lo que alterará el resultado.

Para la determinación de los cloruros en las muestras de agua objeto de interés, se colocaron alícuotas de 10 mL de cada una de las muestras en un erlenmeyer, se agregaron 3 gotas de una disolución de cromato de potasio (5 % p/v), usada como indicador, y se realizó la titulación agregando gota a gota

una disolución de nitrato de plata 0,10 M, hasta alcanzar el punto final. En dicho punto, el indicador viró de color amarillo a rojo formando el precipitado de cromato de plata.

La disolución de nitrato de plata se valoró previamente con una disolución de cloruro de sodio 0,10 M.

Los valores de cloruro se expresaron en  $\text{mg.L}^{-1} \text{Cl}^-$ . Para ello, se tuvo en cuenta la concentración (expresada en  $\text{mg.L}^{-1}$ ), el volumen de nitrato de plata gastado y el volumen de la muestra utilizada.

#### 5.2.4. DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL

La dureza total mide el contenido de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  presentes en el agua.

La determinación de la dureza total se realizó mediante el método estándar de volumetría complexométrica, recogido en “Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales” (Gallego Picó y cols., 2003; APHA, AWWA, WPCF, 1992), cuyo fundamento se basa en la valoración de la muestra de agua con una disolución sódica de ácido etilendiaminotetraacético ( $\text{EDTA-Na}_2$ ) 0,010 M como titulante. Para ello, se utiliza como indicador una disolución de Negro de Eriocromo T (NET) y una disolución tampón de pH10 (disolución de cloruro de amonio/amoniaco) que asegura que todos los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  formarán complejos con el EDTA, a este pH. Los equilibrios que se presentan son:



Donde  $HY^{3-}$  representa la forma abreviada que el EDTA usa para formar el complejo con los iones, y  $CaY^{2-}$  y  $MgY^{2-}$ , los complejos correspondientes.

La estandarización del EDTA- $Na_2$  se realizó mediante una titulación con una disolución de cloruro de calcio 0,010 M y se utilizó NET como indicador.

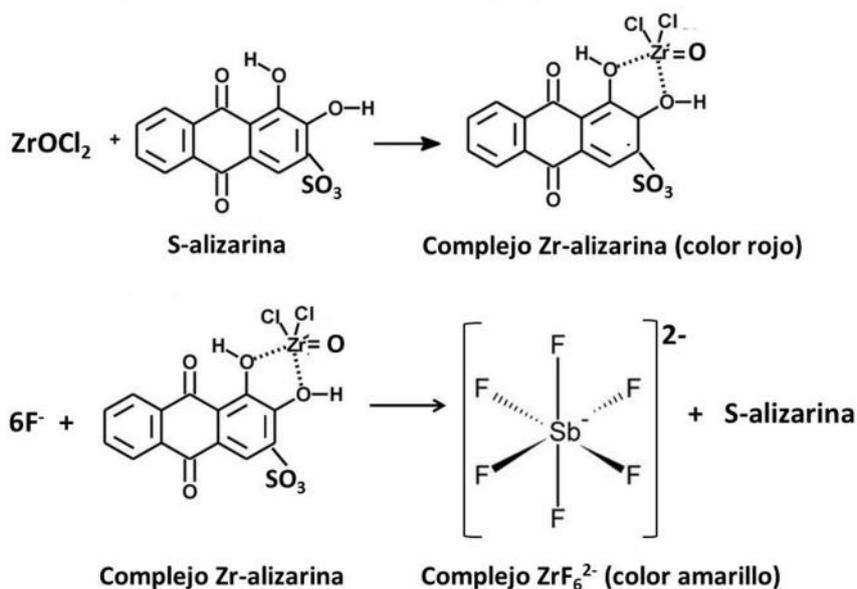
Para la determinación de la dureza total en las muestras de agua, se tomó una alícuota de 5 mL, se agregaron unas gotas de disolución tampón de pH 10 y del indicador NET y se tituló con la disolución de EDTA- $Na_2$  hasta el punto final. Los valores de dureza total del agua de las muestras se expresaron en  $mg.L^{-1}$  de  $CaCO_3$ .

#### 5.2.5. DETERMINACIÓN DE FLUORUROS

La cantidad de fluoruro presente en las muestras de agua se determinó mediante espectrofotometría molecular, usando como reactivo color una disolución de oxiclورو de zirconio y alizarina-sulfonato de sodio (S-alizarina), en medio ácido (Crosby y cols., 1968; Kundu y cols., 2009). El oxiclورو de zirconio con S-alizarina forma un complejo rojizo, pero cuando el fluoruro está presente, el zirconio es liberado y forma con éste un complejo incoloro o ligeramente amarillo (complejo  $ZrF_6^{2-}$ ), que es detectable a una longitud de onda ( ) de 530 nm.

La intensidad del color es inversamente proporcional a la concentración de fluoruro presente en el medio, es decir, cuanto mayor sea el contenido de fluoruro en la muestra, más incolora o menos amarilla se tornará ésta.

Las reacciones químicas que se producen son las siguientes:



Para la determinación de la cantidad de fluoruro presente en las muestras, se colocaron en matraces de plástico de 25 mL, alícuotas de 10,0 mL de cada una de las muestras de agua, se agregaron a cada una de ellas 2,5 mL de reactivo color y se completó el volumen del matraz, con la misma muestra.

Para la preparación de 250,0 mL de disolución del reactivo color se utilizaron 25,0 mL de una disolución de oxiclورو de zirconio al 0,12 % p/v, 100,0 mL de disolución de S-alizarina al 0,068 % p/v y 37,5 mL de disolución de ácido sulfúrico 9 N. Se completó el volumen hasta enrasar la disolución con agua tridestilada. El reactivo se almacenó en un recipiente al resguardo de la luz y se refrigeró hasta el momento de usarlo. Las concentraciones de fluoruro se expresaron en  $mg.L^{-1}$  de  $F^-$ .

Todos los recipientes con las disoluciones se protegieron de la luz hasta el momento de realizar las mediciones, proceso que comenzó inmediatamente después de culminar con la preparación de dichas mezclas. Para medir las absorbancias de cada una de las disoluciones preparadas en el

espectrofotómetro a una longitud de onda ( ) de 530 nm, se empleó una celda de 1 cm de paso óptico. Las disoluciones presentaron colores entre rojizo y amarillo, según la concentración de fluoruro presente en ellas. Cuanto mayor era el contenido de este analito, más amarillo era el color de las mismas.

Antes de realizar las mediciones de fluoruro de las muestras, se efectuó una curva de calibrado. Para la misma se preparó una disolución madre de fluoruro de sodio de concentración  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , de la cual se utilizó una alícuota de 4,0 mL para preparar 100,0 mL de una disolución de concentración intermedia de  $4 \text{ mg.L}^{-1} \text{ F}^-$ . De esta última, se realizaron diluciones patrón de concentraciones conocidas y sucesivas comprendidas entre 0,0 y  $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{F}^-$ . Se midió la absorbancia de las diluciones del calibrado a una longitud de onda de 530 nm.

Los valores de absorbancia de las disoluciones patrón utilizadas para la curva de calibrado se determinaron como la media aritmética de tres mediciones: al inicio, durante y al final de las determinaciones de fluoruro contenido en las muestras de agua. Se aplicó el método univariado de regresión lineal para determinar el rango o intervalo de linealidad del método.

En todo el proceso de determinación de fluoruro se trabajó con material volumétrico de plástico, puesto que este analito puede atacar al vidrio y producir errores en las mediciones.

### 5.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El tratamiento y análisis de los datos experimentales obtenidos se llevó a cabo mediante la aplicación de métodos estadísticos univariados y multivariados de componentes principales y clúster. Para ello, se utilizaron los programas informáticos Excel e Infostat, respectivamente (*Balzarini y cols., 2008*).

## **CAPÍTULO IV**

---

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los diferentes trabajos desarrollados en la investigación de esta Tesis Doctoral, así como la discusión de los mismos. En un primer apartado, se tratan los resultados de las tareas realizadas para definir las zonas de estudio, las subzonas que las componen y el número de muestras que se recolectaron en cada una de ellas, que constituyen gran parte de las tareas de campo desarrolladas. En segundo lugar, se muestran y discuten los resultados analíticos obtenidos como resultado de las mediciones de los parámetros que definen la calidad del agua de las zonas objeto de estudio, tanto de las mediciones realizadas *in situ* como las realizadas en el laboratorio. Finalmente, se ponen de manifiesto los resultados obtenidos de los análisis univariado y multivariado aplicados a los datos recopilados.

## **1. DEFINICIÓN DE LAS ZONAS DE ESTUDIO**

Para llevar a cabo la investigación de esta Tesis Doctoral, en una fase inicial previa, se realizó un estudio exhaustivo de la literatura publicada en referencia a la contaminación natural de las aguas subterráneas, debida a la presencia de cenizas volcánicas, cuyo origen se remonta al periodo cuaternario. La solubilidad de estas cenizas aporta al agua un alto contenido de contaminantes, entre los cuales se encuentra el arsénico. Es así como existe una amplia bibliografía referida a este elemento. Sin embargo, no solo el arsénico está presente en las cenizas volcánicas, sino también otras sustancias contaminantes como el flúor, muy poco explorada en la literatura analizada. La

revisión bibliográfica se ha centrado en América Latina, profundizando en la zona de Santiago del Estero (Argentina), lugar objeto de nuestro estudio.

La mayor fuente de abastecimiento de agua para consumo en la provincia de Santiago del Estero es la proveniente de acuíferos subterráneos, y esta agua es susceptible de presentar elevados niveles de contaminación producida por arsénico y fluoruro, entre otros compuestos nocivos para la salud.

Dada la escasa bibliografía que hay publicada, relacionada con la existencia de fluoruro en las aguas de consumo, principalmente en las zonas rurales, procedentes de las aguas subterráneas en la provincia de Santiago del Estero, se planteó la investigación desarrollada en esta Tesis Doctoral. Debido a su gran extensión (136.351 Km<sup>2</sup>), para esta Tesis se restringió el estudio a áreas rurales cercanas a la ciudad Capital, en concreto, los Departamentos Robles y Banda (superficie total de 5.021 km<sup>2</sup>).

A pesar de la gran superficie que abarcan estos Departamentos, no todos los habitantes disponen de agua potable, de modo que una gran parte de la población de las zonas rurales dispersas solo se abastece de aguas subterráneas de calidad incierta, con presencia de contaminantes que afectan a la salud, generando áreas de gran riesgo ambiental.

La selección de las zonas de estudio y la definición de cada subzona se realizó tras un estudio exhaustivo de bibliografía relacionada con la Provincia de Santiago del Estero, que incluye los datos y registros del último censo nacional efectuado en el año 2010. Además se consultaron los archivos y datos del Ente Regulador de los Servicios de Agua y Cloacas (*ERSAC*) y de la Secretaría del Agua de la provincia de Santiago del Estero, del Instituto

Nacional de Tecnología Agropecuaria (*INTA*), de la Secretaría técnica de Saneamiento Ambiental dependiente del Ministerio de Salud de la provincia de Santiago del Estero. La información recopilada se resume en los siguientes puntos:

- **Análisis bibliográfico y cartográfico** referido a rutas nacionales, provinciales y caminos pavimentados o de ripio existentes: Se consultaron los mapas geográficos territoriales existentes y la información sobre las regiones rurales, donde el abastecimiento de agua segura para consumo humano es precario. De este análisis, se determinó que para realizar las salidas a campo en el Departamento Robles se debía transitar por la ruta nacional RN 34, las rutas provinciales RP1, RP18 y RP 89 y caminos de ripio, mientras que en el Departamento Banda se debía recorrer un tramo de la ruta RN34, las rutas provinciales RP 5, RP 11, RP 21 y RP132 y otros caminos de tierra.

En la Figura 12 se muestra la ubicación geográfica de las rutas y caminos antes mencionados.

- **Hidrología:** De los ríos que recorren toda la provincia de Santiago del Estero y que fueron mencionados y algunos descritos en el Capítulo 2, es el río Dulce el que se pasa cerca de las zonas de estudio de ambos departamentos (Figura 12). El río Dulce es el que entrega sus aguas superficiales al Dique Los Quiroga y éste las distribuye a los distintos canales de riego y acequias del área de estudio de esta Tesis.



Figura 12. Ubicación geográfica de las rutas recorridas para la realización de la toma de muestra en los Departamentos Robles y Banda de la provincia de Santiago del Estero

- **Clima y suelo:** Al igual que el resto de la provincia, los Departamentos Robles y Banda presentan un clima con una variación desde el árido y semiárido hasta el subhúmedo continental, con una marcada estación seca, entre abril y septiembre, que se acrecienta de este a oeste. Los

veranos son calurosos y largos; los inviernos, suaves y cortos con heladas poco frecuentes.

El suelo del Departamento Robles es llano (sin ondulaciones), con tierras aptas para todo cultivo. La localidad de Fernández es el centro de la agricultura y ganadería de este Departamento. El suelo del Departamento Banda es completamente llano, presentando pequeñas elevaciones solo en la zona noroeste, en la porción cercana al Dique regulador Los Quiroga. Constituye una vasta llanura utilizada para la explotación de la agricultura y ganadería.

- De los **pozos de viviendas rurales y escuelas** visitados en los Departamentos Robles y Banda, aproximadamente un 25% de ellos fueron descartados por estar en desuso, por utilizarlos solo para riego en época de sequía o por estar secos.
  
- **Pozos comunitarios de agua:** Al momento de iniciar este estudio, se encontró la existencia de pozos o grifos de agua comunitarios instalados en los siguientes parajes o localidades: Los Pereyra, Higuera Chacra, Taco Pujio, Villa Hipólita, San Juan, Colonia Jaime, Mili, Santa Elena y Vilmer. Además, se vio que localidades como Fernández, Beltrán y Forres, Clodomira y los alrededores periurbanos de la ciudad La Banda cuentan con agua de red que abastecen, en muchas épocas del año, a varias familias de los parajes estudiados en esta Tesis. El agua de red es transportada en camiones hasta estos

parajes, donde suele ser almacenada en cisternas o bidones para su consumo.

- **Regiones rurales con población dispersa:** Estas regiones fueron seleccionadas después de transitar por estos lugares y considerar la información recibida de las instituciones antes mencionadas. Para la elección se tomó en cuenta las posibilidades de acceso al agua segura de los habitantes, las condiciones de precariedad en que vivían, el número de miembros de la familia (niños y adultos) y si el agua de pozo que utilizaban era para consumo humano, animal y de riego.
- **Cercanía entre los parajes con viviendas bajo las condiciones anteriormente descritas.** Cada paraje seleccionado se decidió que sería una subzona, y para la delimitación de una zona se consideraron las características similares, la cercanía entre parajes y la facilidad de acceso a los mismos.

Todo el análisis de esta información permitió la ubicación de viviendas y escuelas rurales abastecidas con aguas subterráneas.

Una vez conseguida esta información, el siguiente paso en la investigación, fue la visita a los docentes y habitantes de los establecimientos educativos y viviendas rurales. De la información aportada por ellos, se pudo identificar qué escuelas y viviendas se abastecen solo con agua subterránea, extraída ya sea de excavaciones realizadas por organismos provinciales, o de pozos domésticos de diferente profundidad.

Si bien se disponía de información cartográfica sobre la ubicación de las escuelas y viviendas rurales, en muchas oportunidades, para acceder a las mismas, se realizaron extensos recorridos por caminos de tierra. Esta situación hizo aún más difícil la localización de las viviendas y la visita a los habitantes rurales dispersos, ya que en la mayoría de los casos se requería circular por caminos de tierra, rastros y/o huellas, con limitaciones importantes en el acceso los días de lluvia e incluso los posteriores, llegando a alargarse hasta semanas, la posibilidad de acceso a determinados lugares.

Una vez que se pudo llegar a las escuelas, se realizaron pequeñas reuniones con los docentes para interiorizarlos sobre el trabajo que se deseaba realizar. Dichos maestros permitieron la comunicación con los vecinos para poder acceder a las viviendas y recolectar las muestras de agua. Mediante charlas informales, con el objeto de no incomodar y molestar a los habitantes, se obtuvo información sobre el acceso al agua que tenían, las condiciones en las que ellos vivían, y las posibles dolencias que presentaban debido al consumo del agua que disponían.

Tras el análisis de toda la información recopilada, tanto del estudio bibliográfico, como de las entrevistas con docentes y habitantes, se definieron las distintas zonas y subzonas en las que se realizarían las labores de toma de muestra para llevar a cabo la determinación de la calidad del agua con la que se abastecen las poblaciones que habitan en ellas.

En el Departamento Robles se delimitan 3 zonas (R1, R2, R3), al igual que en el Departamento Banda (B1, B2, B3), y en cada una de ellas se define un número concreto de subzonas o localidades, en las que se van a tomar un

número determinado de muestras. Las muestras de agua son tomadas de pozos instalados en viviendas rurales y escuelas.

En la Tabla 1 se muestran las subzonas seleccionadas para cada zona en ambos Departamentos, así como el número de muestras recogidas en cada subzona.

Tabla 1. Zonas y subzonas seleccionadas en cada uno de los Departamentos objeto de estudio, incluyendo el número de muestras tomadas en cada localidad o subzona

Departamento	Zona	Subzona	Nº de muestras
Robles	R1	Los Romanos	2
		Los Arias	9
		Los Pereyra	6
		Taco Pujio	2
		Tala Pozo	3
		San Marcos	1
		Higuera Chacra	1
		La Florida	8
		La Rivera	4
		<b>Total: 9 subzonas</b>	
	R2	Fernández	4
		Pozo Suni	10
		El Mistol	5
		<b>Total: 3 subzonas</b>	
	R3	Colonia Jaime	9
Villa Hipólita		4	
Tramo 20		3	
<b>Total: 3 subzonas</b>		<b>Total: 16 muestras</b>	
Banda	B1	El Puestito	4
		Cara Pujio	9
		<b>Total: 2 subzonas</b>	
	B2	San Juan	7
		San Lorenzo	3
		Victoria	1
		<b>Total: 3 subzonas</b>	
	B3	4 Horcones	2
		Los Álamos	6
		Colonia Argentina	7
		<b>Total: 3 subzonas</b>	

La cantidad de viviendas y escuelas visitadas dependió, por todo lo explicado anteriormente, de la posibilidad real de acceso a las mismas. Por este motivo, el número de muestras recolectas en cada subzona es variable, tal y como puede observarse en la Tabla 1.

En la Figura 13 se muestra la disposición geográfica y la localización de todas las zonas y subzonas en sus correspondientes Departamentos.

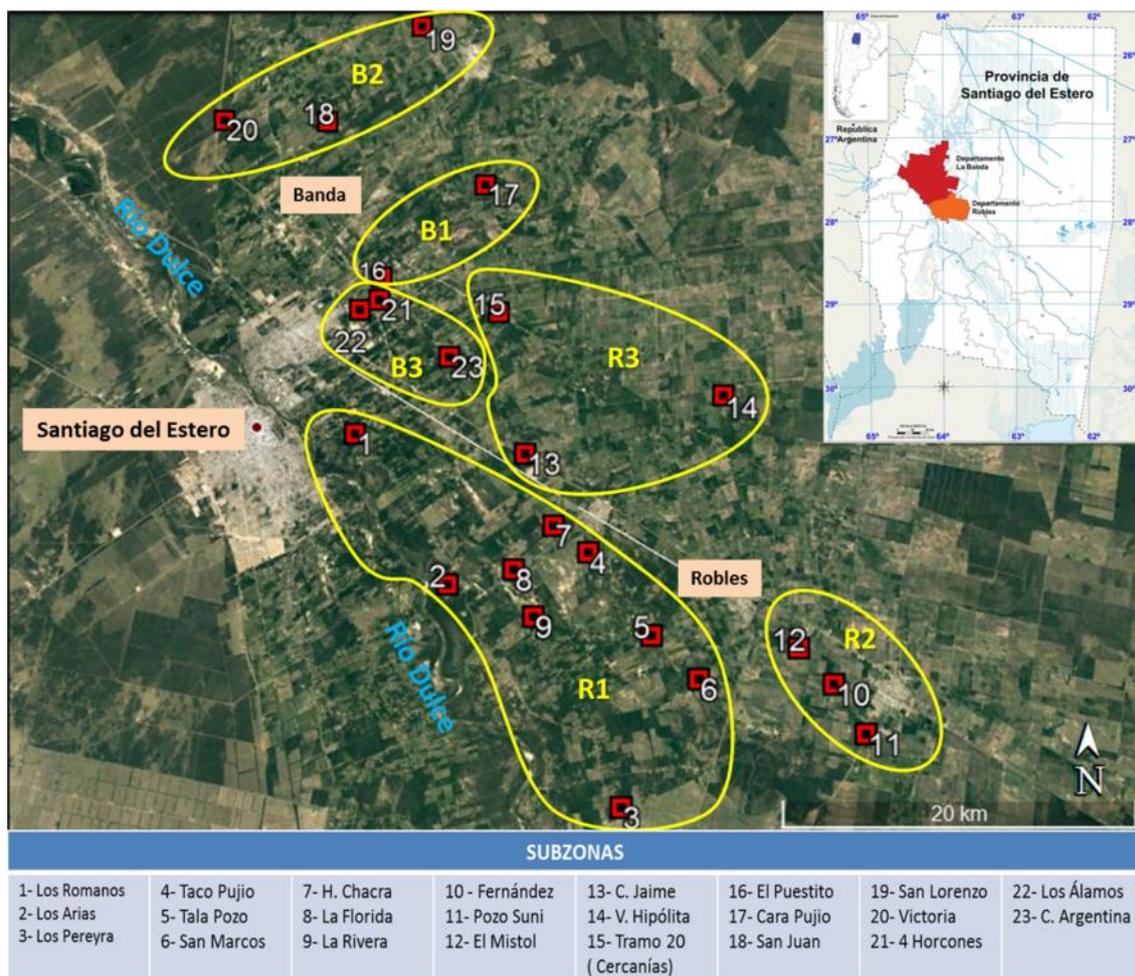


Figura 13. Disposición geográfica y localización de todas las zonas (R y B) y subzonas en sus correspondientes Departamentos

## **2. TOMA DE MUESTRAS Y ANÁLISIS**

Una vez delimitadas las subzonas de estudio, es decir, los puntos de muestreo, así como el número de muestras a tomar en cada uno de ellos, se llevó a cabo la toma de muestra y los análisis de las mismas.

### **2.1. TOMA DE MUESTRA**

La toma de muestra se llevó a cabo tal y como se indica en el capítulo 3, y se realizó en dos períodos del año: uno en la época de sequía, que corresponde a la temporada invernal (entre los meses de abril y septiembre), y otro en la época de lluvias, que generalmente se presenta en el periodo estival (entre los meses de octubre y marzo). Esta disposición tiene como objetivo determinar una posible variación de las concentraciones de todos los parámetros medidos en ambos periodos, ya que en épocas de lluvia podría ocurrir una mayor dilución de los analitos presentes en las aguas.

Para organizar el desarrollo de este trabajo, se iniciaron las actividades en el Departamento Robles (R1, R2 y R3) y una vez culminadas las tareas en estas zonas, se continuó en el Departamento Banda (B1, B2 y B3). Se efectuaron dos tomas de muestra en cada zona; una en el período de sequía y otra en el de lluvia, recogiendo el mismo número de muestras en cada subzona en ambos periodos. La fecha de toma de muestra fue variable, dependiendo de las posibilidades reales de acceso a las escuelas y viviendas rurales dispersas.

## 2.2. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

Las muestras se sometieron a dos tipos de análisis: análisis *in situ* y análisis de laboratorio

**Las mediciones *in situ*** se realizaron inmediatamente después de la toma de muestra y en el punto de muestreo. Estas incluyen la determinación de ciertos parámetros, que, por sus características o inestabilidad, se deben medir inmediatamente después de la toma de muestra, tales como: temperatura, pH y conductividad eléctrica del agua, así como la temperatura ambiente del lugar de la toma de muestra. La medición de todos estos parámetros se realizó por triplicado, tal y como se indica en el capítulo 3. Además, mediante la información ofrecida por los habitantes de cada vivienda, se pudo contar con el dato de profundidad de los pozos, de donde se extrajeron las muestras.

Tras las mediciones *in situ*, todas las muestras fueron transportadas en contenedores refrigerados, hasta su llegada a los laboratorios de la Universidad, dónde estuvieron almacenadas y conservadas convenientemente, a una temperatura de aproximadamente 4°C, hasta su análisis, tal y como se indicó en el capítulo anterior.

**Los análisis de laboratorio** incluyen las siguientes determinaciones: fluoruros, alcalinidad total, cloruros y dureza total. La concentración de sólidos totales disueltos (STD) se determinó a partir de las mediciones de conductividad eléctrica, como se describió en el capítulo 3. El análisis de cada parámetro se realizó por triplicado.

El conjunto de resultados de las determinaciones analíticas, tanto de las medidas realizadas *in situ*, como de las realizadas en el laboratorio, se

presenta a continuación, diferenciando ambas regiones (Departamento Robles y Departamento Banda), y haciendo una distinción entre los períodos de sequía y lluvia.

### **3. DEPARTAMENTO ROBLES**

En el Departamento Robles, tal y como se ha detallado en la Tabla 1 y Figura 13, se delimitaron 3 zonas (R1, R2, R3) con un total de 15 subzonas, en las que se recogieron un total de 71 muestras, teniendo en cuenta los criterios de selección descritos en el capítulo 3, así como los resultados de la investigación bibliográfica realizada, descrita anteriormente.

En este apartado se detallan la localización y características de cada zona y subzonas definidas en el Departamento Robles, y se presentan los resultados obtenidos, así como la discusión de los mismos, diferenciando entre cada una de las zonas.

#### **3.1. ANÁLISIS DE LA ZONA R1**

La zona R1 se encuentra delimitada por el río Dulce y la ruta nacional vieja N° 34. Su área aproximada es de 400 Km<sup>2</sup>, y en ella se han seleccionado los 9 parajes o subzonas siguientes: Los Romanos, Los Arias, Los Pereyra, Taco Pujio, Tala Pozo, San Marcos, Higuera Chacra, La Florida y La Rivera. La ubicación geográfica de cada subzona se muestra en la Figura 14.

La primera salida a campo y toma de muestra en la zona R1 se realizó en el mes de junio (época de sequía) y la segunda, en diciembre (época de lluvia), siempre en las horas de la mañana (de 8 a 14 h).

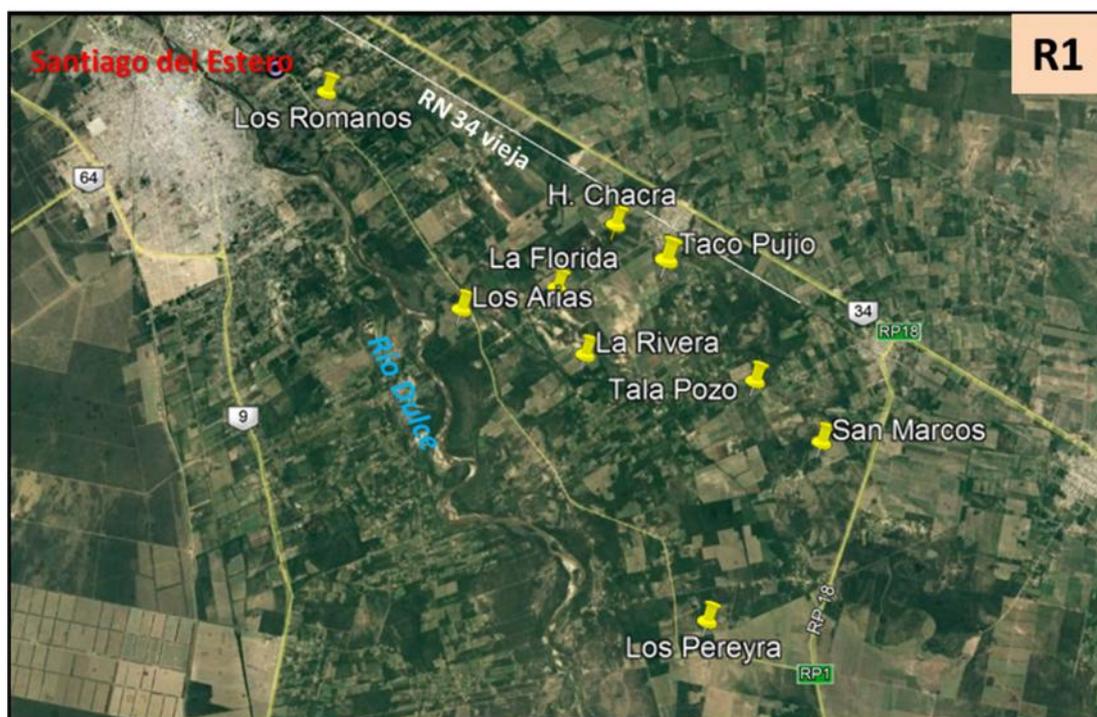


Figura 14. Zona R1 del Departamento Robles. Ubicación de las 9 subzonas (📌)

En esta zona se recolectaron un total de 36 muestras de agua subterránea, de las cuales 30 corresponden a viviendas rurales y 6 a escuelas. La distribución de muestras por subzona es la siguiente: Los Romanos (2 muestras), Los Arias (9 muestras), Los Pereyra (6 muestras), Taco Pujio (2 muestras), Tala Pozo (3 muestras), San Marcos (1 muestra), Higuera Chacra (1 muestra), La Florida (8 muestras) y La Rivera (4 muestras).

### 3.1.1. MEDICIONES *IN SITU*

Una vez recolectadas las muestras, se observaron y anotaron sus características organolépticas y se realizaron las mediciones *in situ* descritas anteriormente. Los resultados obtenidos para cada una de las muestras, tanto en la época de lluvia como de sequía, se presentan en la Tabla 2, junto con la distribución de las muestras por subzonas y la profundidad de los pozos de agua de las que fueron tomadas.

Tabla 2. Zona R1: N° de muestras recolectadas por subzona, profundidad de pozo, y mediciones *in situ* en las épocas de sequía y de lluvia

Subzonas	Muestras	Prof. (m)	Época de sequía				Época de lluvia			
			T amb. (°C)	T agua (°C)	pH	Cond. (μS.cm <sup>-1</sup> )	T amb. (°C)	T agua (°C)	pH	Cond. (μS.cm <sup>-1</sup> )
Los Romanos	R1-1	45	10	17	7,42	930	25	22	7,72	866
	R1-2	6	10	22	7,25	1141	25	22	7,55	1217
Los Arias	R1-3	12	21	21	8,76	2070	35	26	8,86	1940
	R1-4	6	10	22	7,50	822	35	26	8,86	1618
	R1-5	9	12	20	7,06	910	27	22	7,95	2520
	R1-6	6	13	20	6,79	1136	27	23	7,59	1440
	R1-7	5	12	22	7,47	1380	28	23	7,99	1370
	R1-8	8	12	22	7,51	874	29	25	7,74	1126
	R1-9	5	12	22	7,19	1511	29	25	7,42	2010
	R1-10	7	14	22	7,20	1337	29	24	7,31	680
	R1-11	7	22	22	8,31	1280	36	28	8,31	1300
Los Pereyra	R1-12*	100	19	22	7,63	2130	31	24	7,72	739
	R1-13	6	19	23	7,78	1860	31	27	7,66	810
	R1-14	12	19	22	6,98	1930	31	26	7,24	740
	R1-15*	8	19	22	7,90	2130	31	25	8,04	724
	R1-16	4	24	21	7,31	1440	34	26	7,38	2240
Taco Pujio	R1-17	6	23	21	7,91	1370	34	28	8,02	1330
	R1-18*	120	19	22	8,07	1146	33	25	8,16	1220
Tala Pozo	R1-19	16	19	22	7,51	866	33	29	7,74	1010
	R1-20	13	19	21	7,47	1217	33	29	7,86	2800
	R1-21	6	20	21	8,18	1918	33	28	7,88	1160
San Marcos	R1-22	8	21	21	8,94	1618	33	28	9,07	1460
	R1-23	13	24	21	8,35	2520	33	28	8,34	2580
H. Chacra	R1-24*	100	19	22	7,36	1510	32	26	7,51	1580
	R1-25	3	10	20	7,44	1054	25	21	7,62	1918
La Florida	R1-26*	18	23	21	7,80	1126	34	26	7,98	1090
	R1-27	6	20	22	7,51	2010	34	29	7,90	2420
	R1-28	11	20	21	7,78	680	34	26	7,81	720
	R1-29	12	20	20	7,64	724	34	26	7,93	850
	R1-30	11	20	20	7,79	739	35	26	7,94	790
	R1-31	7	20	20	8,02	810	35	27	7,92	650
La Rivera	R1-32	11	20	21	7,64	740	35	27	7,84	780
	R1-33*	30	19	23	7,91	1050	31	27	7,26	2070
	R1-34	10	19	22	7,96	750	32	28	7,72	1280
	R1-35	11	20	19	7,79	1580	36	26	7,79	1570
	R1-36	11	21	19	7,49	1220	36	26	7,41	1170

(\*) Muestras extraídas de los pozos de las escuelas

Se entiende por profundidad a la distancia comprendida entre el nivel del suelo y la superficie del agua subterránea. En la tabla también se diferencian las muestras de agua tomadas de los pozos de las escuelas, marcadas con un asterisco.

El rango de profundidad de los pozos resultó muy amplio, varió de 3 a 120 m. Los pozos más profundos, perforados por organismos gubernamentales, corresponden a las escuelas de Los Pereyra, Taco Pujio e Higuera Chacra, mientras que los menos profundos corresponden a zonas de la Florida o Los Pereira, con una profundidad de 3 y 4 metros, respectivamente.

Todas las muestras resultaron inodoras e incoloras y algunas presentaron partículas sólidas en suspensión, por lo que fue necesaria su filtración antes de ser sometidas a análisis.

La **temperatura ambiente** en la época de sequía, periodo comprendido entre los meses de mayo y octubre, durante la jornada de trabajo, osciló entre 10°C y 24°C, registrándose una media de 18°C. En ese periodo no se produjeron precipitaciones (SIGA – INTA, 2008). En la época de lluvias, periodo comprendido entre los meses de noviembre y abril, la temperatura ambiente mínima de la jornada fue de 25°C y la máxima de 36°C, con una media de 32°C. En esa época, las precipitaciones comenzaron en el mes de noviembre y continuaron hasta los últimos días de marzo. La media de lluvia fue de 500 mm.m<sup>-2</sup>.

El rango de la **temperatura del agua** en la época de sequía varió entre 17°C y 23°C, mientras que en la temporada seca osciló entre 21°C y 29°C.

Las muestras presentaron **valores de pH** comprendidos entre 6,79 y 8,94 en el período de sequía, mientras que durante la época de lluvia, el pH varió entre 7,24 y 9,07. Las normas de la EPA y el CAA establecen como rango de pH para aguas de consumo humano los valores comprendidos entre 6,50 y 8,50, ya que consideran que consumir agua excesivamente ácida o alcalina puede ser perjudicial para la salud. Esto se debe a que aguas con pH muy alcalinos resultan resbaladizas al tacto, presentan un sabor salado y pueden dejar depósitos en la red de distribución y en los accesorios del hogar, mientras que el agua muy ácida, puede tener un sabor amargo o metálico, y puede contribuir a la corrosión de utensilios de cocina.

Los valores de pH en ambos períodos, como se observa en la Tabla 1, están dentro del rango establecido por la EPA y el CAA para aguas de consumo humano, excepto en el caso de las muestras R1-3 (Los Arias) y R1-22 (Tala Pozo) que presentaron un pH ligeramente por encima del intervalo recomendado.

Los valores de **conductividad** en esta zona varían entre 680 y 2520  $\mu\text{Scm}^{-1}$  en la época de sequía y entre 650 y 2800  $\mu\text{Scm}^{-1}$  en la época de lluvia. Aproximadamente, el 50 % de las muestras presentan una disminución de la conductividad en la época de lluvia.

### 3.1.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos del análisis de STD, alcalinidad y dureza total (expresados en  $\text{mg.L}^{-1} \text{CaCO}_3$ ) así como los de cloruros (expresados en  $\text{mg.L}^{-1} \text{Cl}$ ), para las épocas de sequía y de lluvia.

Estos valores se presentan juntos, con el objeto de observar una posible variabilidad estacional de los mismos, dada la importancia que tienen en el agua de consumo humano.

Tabla 3. Zona R1: Valores de STD, alcalinidad, cloruros y dureza en ambas épocas

Subzonas	Muestras	Época de sequía				Época de lluvia			
		STD (mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	Alcalinidad (mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	Cloruro (mg.L <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup> )	Dureza (mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	STD (mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	Alcalinidad (mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	Cloruro (mg.L <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup> )	Dureza (mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )
Los Romanos	R1-1	465 ±2	500 ±4	85 ±3	334 ±5	433 ±4	300 ±6	92 ±3	254 ±5
	R1-2	571 ±1	400 ±2	87 ±3	311 ±5	609 ±2	385 ±1	92 ±3	245 ±5
Los Arias	R1-3	1035 ±3	1325 ±5	179 ±6	67 ±1	970 ±4	485 ±5	185 ±4	26 ±1
	R1-4	411 ±4	325 ±2	58 ±3	178 ±3	809 ±5	255 ±2	71 ±2	143 ±5
	R1-5	455 ±2	375 ±4	62 ±1	211 ±4	1260 ±3	300 ±4	71 ±3	159 ±4
	R1-6	568 ±2	375 ±3	106 ±6	284 ±4	720 ±3	350 ±4	114 ±5	188 ±5
	R1-7	690 ±3	525 ±4	127 ±5	45 ±1	685 ±4	360 ±3	142 ±4	87 ±3
	R1-8	437 ±5	475 ±4	60 ±3	150 ±4	563 ±4	285 ±3	71 ±3	133 ±2
	R1-9	756 ±2	625 ±3	131 ±4	434 ±7	1005 ±5	490 ±4	149 ±5	299 ±7
	R1-10	669 ±5	550 ±4	112 ±6	189 ±4	340 ±3	455 ±5	121 ±4	155 ±5
	R1-11	640 ±4	733 ±4	101 ±5	56 ±2	650 ±4	450 ±4	128 ±3	22 ±1
Los Pereyra	R1-12*	1065 ±5	350 ±1	218 ±7	314 ±5	370 ±2	285 ±3	234 ±4	253 ±5
	R1-13	930 ±2	775 ±5	100 ±5	106 ±1	405 ±3	685 ±7	121 ±3	108 ±4
	R1-14	965 ±5	625 ±5	180 ±7	556 ±5	370 ±1	525 ±4	107 ±3	273 ±6
	R1-15*	1065 ±3	350 ±3	224 ±5	431 ±3	362 ±2	295 ±3	234 ±5	235 ±5
	R1-16	720 ±3	475 ±2	192 ±5	280 ±2	1120 ±4	430 ±5	114 ±4	118 ±4
	R1-17	685 ±4	700 ±5	103 ±1	89 ±1	665 ±4	180 ±1	114 ±3	108 ±3
Taco Pujio	R1-18*	573 ±2	425 ±3	224 ±6	133 ±3	610 ±5	270 ±4	114 ±4	131 ±5
	R1-19	433 ±4	375 ±2	218 ±7	133 ±4	505 ±4	320 ±4	92 ±3	137 ±4
Tala Pozo	R1-20	609 ±4	475 ±3	100 ±4	211 ±4	1400 ±5	420 ±6	312 ±5	146 ±4
	R1-21	959 ±3	700 ±5	180 ±4	123 ±5	580 ±1	285 ±3	114 ±3	131 ±2
	R1-22	809 ±3	800 ±6	70 ±2	45 ±1	730 ±4	525 ±5	85 ±1	59 ±1
San Marcos	R1-23	1260 ±4	1000 ±6	52 ±2	56 ±3	1290 ±5	490 ±4	178 ±4	58 ±2
H. Chacra	R1-24*	755 ±2	300 ±2	192 ±4	235 ±5	790 ±3	305 ±4	334 ±6	187 ±5
La Florida	R1-25	527 ±2	375 ±2	87 ±1	200 ±5	959 ±4	290 ±3	92 ±3	151 ±4
	R1-26*	563 ±3	400 ±3	144 ±5	167 ±4	545 ±4	215 ±1	142 ±4	147 ±3
	R1-27	1005 ±4	625 ±4	231 ±7	145 ±5	1210 ±5	585 ±6	284 ±4	118 ±5
	R1-28	340 ±3	325 ±1	52 ±1	122 ±1	360 ±4	235 ±4	71 ±4	125 ±4
	R1-29	362 ±3	275 ±2	55 ±2	200 ±5	425 ±3	280 ±3	75 ±2	155 ±6
	R1-30	370 ±4	575 ±4	57 ±4	167 ±4	395 ±3	270 ±2	82 ±3	147 ±5
	R1-31	405 ±2	633 ±4	55 ±1	133 ±4	325 ±2	230 ±4	57 ±1	87 ±3
	R1-32	370 ±2	300 ±2	51 ±3	134 ±5	390 ±4	255 ±4	64 ±2	108 ±4
	R1-33*	525 ±4	400 ±2	70 ±4	89 ±4	1035 ±3	340 ±3	85 ±3	116 ±4
La Rivera	R1-34	375 ±4	325 ±1	52 ±3	161 ±3	640 ±3	240 ±3	71 ±1	118 ±3
	R1-35	790 ±2	625 ±5	107 ±4	145 ±5	785 ±5	510 ±7	121 ±5	108 ±3
	R1-36	610 ±3	475 ±3	89 ±1	261 ±7	585 ±4	400 ±5	36 ±1	118 ±4

(\*) Muestras extraídas de los pozos de las escuelas

Para analizar los resultados obtenidos, se tuvieron en cuenta los valores máximos permitidos de dichos parámetros en aguas de consumo humano, según lo establecido por el CAA en su capítulo XII (*Código Alimentario Argentino, 2012*). Estos son los siguientes:

- STD: 1500 mg.L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>
- Alcalinidad: 800 mg.L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>
- Cloruros: 350 mg.L<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup>
- Dureza total: 400 mg.L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>

**El valor de STD** hace alusión a la cantidad de todos los minerales, metales y sales disueltos en el agua y es un buen indicador de la calidad de la misma. Un alto contenido de STD en aguas para el consumo humano, por lo general, proporciona aguas de sabor desagradable al paladar y puede inducir una reacción fisiológica adversa en el consumidor.

Según los valores obtenidos de STD en la zona R1, se observa que ninguna de las muestras supera el límite establecido (1500 mg.L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>) y sólo algunas presentan concentraciones por encima de los 1000 mg.L<sup>-1</sup>, lo que indicaría una importante cantidad de iones disueltos en el agua. Los valores oscilan entre 340-1260 mg.L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub> en la época de sequía y entre 360-1400 mg.L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub> en la época de lluvia. Los valores más elevados de STD (por encima de 1000 mg.L<sup>-1</sup>) en la época de sequía se detectaron en las muestras R1-3 (Los Romanos), R1-12 y R1-15 (Los Pereira), R1-23 (San Marcos) y R1-27 (La Florida). Las muestras R1-15, R1-23 y R1-27 mantienen concentraciones elevadas de STD en la época de lluvia. Sin embargo, otras muestras, en las que se detectaron bajos valores de STD en la época de sequía, presentan niveles superiores a 1000 mg.L<sup>-1</sup> en la época de lluvia. Estas muestras son R1-5 y R1-9, pertenecientes a Los Arias, R1-16, de la subzona de Los Pereira, R1-20, de Tala Pozo y R1-33, de la subzona de la Rivera. Se observa que el 50 % de las muestras presenta una concentración de STD muy

similar tanto en la época de sequía como la de lluvia, y sólo un 42 % de las muestras ha visto disminuido su contenido en STD por la acción de las lluvias. En general, esto podría deberse a que el agua de lluvia que se infiltra se transporta hasta el acuífero subterráneo, la cual lava las capas y rocas por donde fluye, llevando consigo iones y otros elementos y alterando las concentraciones de los mismos.

**La alcalinidad** es la capacidad del agua para neutralizar ácidos y viene determinada generalmente por el contenido de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos. Sin embargo, algunas sales de ácidos débiles como boratos, silicatos, nitratos y fosfatos pueden también contribuir a la alcalinidad.

Si bien los iones  $\text{HCO}_3^-$  (bicarbonato) y  $\text{CO}_3^{2-}$  (carbonato) constituyen la forma química de mayor aporte a la alcalinidad, estos no suelen ser perjudiciales para la salud, pero, a partir de los  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ , el agua puede adquirir un sabor desagradable.

Los resultados obtenidos muestran valores de alcalinidad comprendidos entre  $325\text{-}1325 \text{ mg.L}^{-1}$  en la época de sequía, y valores entre  $180\text{-}685 \text{ mg.L}^{-1}$  en la época de lluvia. En esta zona, solo dos muestras (R1-3 y R1-23, pertenecientes a Los Arias y a San Marcos, respectivamente) en la época de sequía, presentan valores que superan el límite establecido ( $800 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ ), y el 42% de las muestras exceden los  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ . Algunos habitantes de las zonas cuyas aguas que presentaron contenidos más elevados de carbonato comentaron que al beber el agua de sus pozos, en ciertas ocasiones, les dejaba un sabor amargo en la boca.

De forma general, se observa que en la temporada de lluvia, los valores de alcalinidad disminuyeron considerablemente respecto a la época de sequía, para todos los casos.

**El ion cloruro** está presente casi siempre en aguas subterráneas. Cuando se encuentra como cloruro de sodio y su concentración excede los 250 mg.L<sup>-1</sup>, el agua de bebida suele adquirir un sabor salado. En la zona R1, la concentración de cloruro varía entre 51-231 mg.L<sup>-1</sup> en la época de sequía, y entre 36-334 mg.L<sup>-1</sup> en la época de lluvia. Se puede observar en la tabla de datos que en ambas épocas estudiadas, ninguna muestra supera el límite permitido para cloruro (350 mg.L<sup>-1</sup>), manifestándose en la temporada de lluvia, concentraciones más altas, en general.

**La dureza** del agua hace referencia al contenido total de metales, principalmente los de calcio y magnesio, presentes en la misma, bajo la forma de sales tales como carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, cloruros y ocasionalmente nitratos. La dureza del agua le confiere a ésta un sabor indeseable, además de formar incrustaciones en tuberías y utensilios de cocina.

En la época de sequía, la dureza de las muestras osciló entre 45 y 556 mg.L<sup>-1</sup>, mientras que en la de lluvia varió entre 22 y 299 mg.L<sup>-1</sup>. Solo las muestras R1-9 (Los Arias), R1-14 y R1-15 (Los Pereyra), presentan valores de dureza por encima del máximo establecido (400 mg.L<sup>-1</sup>), en la época de sequía. Durante la época de lluvia, las concentraciones disminuyeron considerablemente en prácticamente todas las muestras. Este comportamiento

puede deberse a una mayor disolución de las sales en las aguas subterráneas, por infiltración del agua de lluvia.

## ANÁLISIS DE FLUORURO

La OMS y el CAA establecen que las concentraciones mínimas y máximas de fluoruro en agua para consumo humano varían según las temperaturas ambiental media y máxima anuales. Los rangos establecidos por la citada legislación se indican en la Tabla 4.

Tabla 4. Concentraciones mínimas y máximas de fluoruro en agua de consumo establecidas por la OMS y la CAA

Temperatura ambiental media y máxima anual (°C)	Fluoruro (mg.L <sup>-1</sup> )	
	Límite inferior	Límite superior
10,0 - 12,0	0,9	1,7
12,1 - 14,6	0,8	1,5
14,7 - 17,6	0,8	1,3
17,7 - 21,4	0,7	1,2
21,5 - 26,2	0,7	1,0
26,3 - 32,6	0,6	0,8

El límite superior indica el valor por encima del cual se considera que el agua está contaminada con fluoruro, y podría tener efectos acumulativos en distintos tejidos del ser humano, provocando una intoxicación crónica conocida como fluorosis. Valores menores al límite inferior indicarían deficiencia de fluoruro en el agua, lo que podría producir otras afecciones, tales como las caries dentales (*Durán y cols., 2013*).

Teniendo en cuenta la temperatura media anual de la provincia de Santiago del Estero, para este trabajo se consideraron como referencia los límites inferior y superior de fluoruro que se encuentran remarcadas en color verde en la Tabla 4 (0,7 – 1,0 mg.L<sup>-1</sup>).

La determinación de fluoruro en las muestras de agua se llevó a cabo mediante la aplicación del método espectrofotométrico descrito en el capítulo anterior. La concentración de fluoruro presente en las muestras se calculó previa calibración del método, descrito en el capítulo 3. Para ello, se utilizaron diluciones preparadas a partir de una disolución patrón de fluoruro de sodio. La recta de calibrado se determinó a partir de un ajuste por mínimos cuadrados de la relación entre la absorbancia medida (a una longitud de onda,  $\lambda$ , de 530 nm) y la concentración de las diferentes disoluciones de concentración conocida.

De la aplicación de la línea de regresión se obtuvieron los siguientes datos estadísticos para las épocas de sequía y lluvia (Tabla 5).

Tabla 5. Zona R1: Datos estadísticos obtenidos de las curvas de calibrado para la determinación de fluoruro en las épocas de sequía y de lluvia

Datos estadísticos	Época de sequía	Época de lluvia
Ordenada al origen	0,1108	0,1025
Pendiente	-0,0268	-0,0287
Coef. de determinación (R <sup>2</sup> )	0,9940	0,9907
Rango de linealidad	0,0 – 2,0 mg.L <sup>-1</sup> F <sup>-</sup>	0,0 – 2,0 mg.L <sup>-1</sup> F <sup>-</sup>
Ecuación de regresión	y = 0,1108 – 0,0268 x	y = 0,1025 – 0,0287 x

Las concentraciones de fluoruro obtenidas, expresadas en  $\text{mg.L}^{-1} \text{F}^{-}$ , y sus desviaciones estándares determinadas a partir de tres mediciones, se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Zona R1: Concentración de fluoruro en las muestras de agua (en  $\text{mg.L}^{-1}$ ) en épocas de sequía y de lluvia

Subzonas	Muestras	Prof. (m)	Sequía	Lluvia	
			Fluoruro ( $\text{mg.L}^{-1}$ )		
Los Romanos	R1-1	45	$0,39 \pm 0,07$	$0,32 \pm 0,05$	
	R1-2	6	$0,69 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,03$	
Los Arias	R1-3	12	$1,80 \pm 0,07$	$1,70 \pm 0,06$	
	R1-4	6	$0,57 \pm 0,04$	$0,31 \pm 0,03$	
	R1-5	9	$1,20 \pm 0,10$	$1,07 \pm 0,08$	
	R1-6	6	$1,56 \pm 0,05$	$1,26 \pm 0,06$	
	R1-7	5	$2,04 \pm 0,04$	$1,39 \pm 0,05$	
	R1-8	8	$1,38 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,04$	
	R1-9	5	$1,30 \pm 0,06$	$0,91 \pm 0,05$	
	R1-10	7	$1,17 \pm 0,03$	$0,76 \pm 0,05$	
	R1-11	7	$1,65 \pm 0,08$	$1,35 \pm 0,05$	
Los Pereyra	R1-12*	100	$0,27 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,03$	
	R1-13	6	$2,31 \pm 0,11$	$1,92 \pm 0,06$	
	R1-14	12	$0,21 \pm 0,04$	$0,32 \pm 0,01$	
	R1-15*	8	$0,12 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,03$	
	R1-16	4	$0,07 \pm 0,03$	$0,07 \pm 0,05$	
	R1-17	6	$1,06 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,14$	
Taco Pujio	R1-18*	120	$0,27 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,01$	
	R1-19	16	$0,44 \pm 0,03$	$0,40 \pm 0,02$	
Tala Pozo	R1-20	13	$0,46 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,04$	
	R1-21	6	$1,60 \pm 0,08$	$1,45 \pm 0,04$	
	R1-22	8	$1,70 \pm 0,03$	$1,30 \pm 0,06$	
San Marcos	R1-23	13	$1,70 \pm 0,04$	$1,05 \pm 0,08$	
H. Chacra	R1-24*	100	$0,43 \pm 0,04$	$0,46 \pm 0,05$	
	R1-25	3	$0,76 \pm 0,05$	$0,51 \pm 0,04$	
	R1-26*	18	$0,40 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,04$	
	R1-27	6	$0,14 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,06$	
	R1-28	11	$0,43 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,04$	
	R1-29	12	$0,18 \pm 0,04$	$0,14 \pm 0,04$	
	R1-30	11	$0,22 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,04$	
	R1-31	7	$0,54 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,05$	
La Florida	R1-32	11	$0,27 \pm 0,06$	$0,20 \pm 0,03$	
	R1-33*	30	$0,56 \pm 0,09$	$0,60 \pm 0,04$	
	La Rivera	R1-34	10	$0,11 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,05$
		R1-35	11	$1,16 \pm 0,06$	$1,04 \pm 0,05$
		R1-36	11	$0,75 \pm 0,04$	$0,60 \pm 0,03$

(\*) Muestras extraídas de los pozos de las escuelas

Además, en la tabla de datos se ha incluido la profundidad del pozo del que se ha tomado cada una de las muestras.

Se puede observar que el rango de concentración de fluoruro encontrado en las muestras es muy amplio, pues oscila entre 0,07 y 2,31 mg.L<sup>-1</sup>, en época de sequía y entre 0,07 y 1,92 mg.L<sup>-1</sup>, en época de lluvia.

Con el fin de comparar, de una forma rápida, estos resultados con los límites preestablecidos por la legislación, en la Figura 15 se representan las concentraciones de fluoruro de todas las muestras analizadas en ambas épocas. Se marca en la gráfica de color verde la franja conteniendo el intervalo de concentración de F<sup>-</sup> permitido (0,7-1,0 mg.L<sup>-1</sup>).

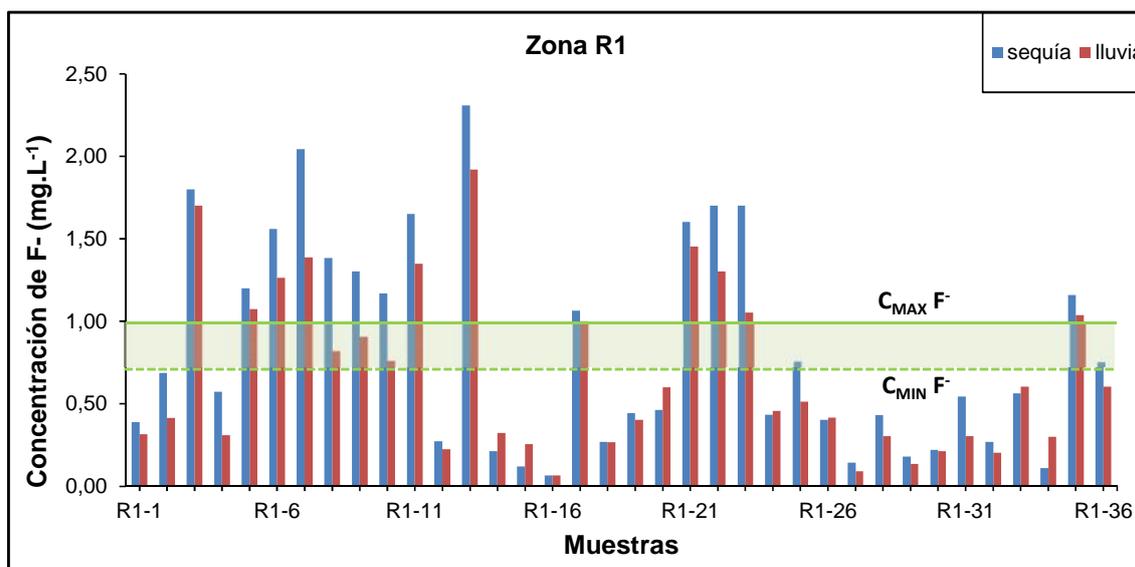


Figura 15. Zona R1: Concentraciones de fluoruro (mg.L<sup>-1</sup>) obtenidas en ambas épocas, indicando la concentración mínima y máxima permitida por la legislación

En la temporada de sequía se observa que veinte muestras se encuentran por debajo del límite inferior, mientras que catorce superan el límite máximo, lo que representa el 39% de las muestras, ubicadas en Los Arias, Los

Pereyra, Tala Pozo, San Marcos y La Rivera. Además, algunas muestras contienen concentraciones de fluoruro que superan los  $1,50 \text{ mg.L}^{-1}$ , lo que indica un tenor importante de contaminación de las aguas. Las muestras afectadas son: R1-3, R1-6, R1-7 y R-11 (Los Arias); R1-13 (Los Pereyra); R1-21 y R1-22 (Tala Pozo); R1-23 (San Marcos). Los habitantes de Tala Pozo informaron que algunos miembros de sus familias presentaban infecciones urinarias.

En la época de lluvia, veintidós muestras presentan concentraciones por debajo del límite inferior, mientras que diez de ellas exceden el límite de  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , lo que representa el 28% de las muestras analizadas. Estas muestras también superan el límite máximo en la época seca. De entre estas muestras, solo dos, R1-3, ubicada en Los Arias, y R1-13, perteneciente a Los Pereyra, superan los  $1,50 \text{ mg.L}^{-1}$ , llegando a alcanzar valores de  $1,70$  y  $1,92 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente.

En general, se aprecia una disminución de las concentraciones de fluoruro en la época de lluvia respecto al período de sequía, a excepción de algunas muestras, como la R1-14, R1-15 (Los Pereyra), R1-20 (Tala Pozo), R1-33 y R1-34 (La Rivera), que presentan concentraciones bajas de fluoruro, todas inferiores a  $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ , límite mínimo establecido. Este comportamiento puede deberse a la mayor dilución de iones fluoruro en las aguas durante la temporada estival.

### 3.1.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO

El tratamiento estadístico de los datos se llevó a cabo mediante un estudio estadístico multivariado, aplicando un análisis de componentes principales (ACP) y un análisis de conglomerados jerárquicos o clúster. En ambos casos se utilizó el programa estadístico argentino *Infostat*.

#### ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

El análisis de componentes principales (ACP) es una técnica estadística que se utiliza con el objeto de reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos, determinar las causas de la variabilidad que se presenta y ordenar los datos, según su importancia (*Sánchez Sellero, 2008; González Martín y cols., 1994*).

En el ACP, un número de variables más o menos correlacionadas se transforman en otro número menor de variables no correlacionadas, denominadas variables latentes o componentes principales. Las mismas resultan de combinaciones lineales de las variables originales. Esta técnica se basa en la descomposición de una matriz de las variables en tres matrices: A, B y C. La matriz A contiene las coordenadas de las muestras en todas las componentes principales establecidas, la matriz B o de autovalores contiene las varianzas explicadas por las componentes principales (CP) y la matriz C o de cargas (autovectores) contiene los coeficientes de contribución de las variables originales en las componentes principales (*Sánchez Rivera, 2011; Fuente Fernández, 2011; Herrera Murillo y cols., 2009*).

Teniendo en cuenta lo presentado anteriormente, en este trabajo se aplicó el análisis de componentes principales a los datos obtenidos en cada una de las épocas de muestreo, con el objeto de establecer la variación de los parámetros analíticos medidos según la ubicación de las muestras por subzona y su posible relación con las concentraciones de fluoruro obtenidas en cada una de las dos épocas del año, es decir, en la época de sequía y en la época de lluvia. Para ello, se utilizaron los valores de las seis variables estudiadas (alcalinidad, STD, pH, cloruros, dureza y fluoruro) en las 36 muestras, que se normalizaron previamente, según el criterio de clasificación: subzona, de forma que se definieron 9 grupos.

Del análisis realizado se determinó que el comportamiento de las variables según las subzonas se explica estadísticamente con 3 componentes principales: CP1, CP2, CP3. Las cargas que indican la contribución de las variables por cada componente principal (en negro las mayores a 0,40 y en azul las menores a 0,40) y las varianzas parcial y acumulada, para la época de sequía, se presentan en la Tabla 7.

Los resultados arrojaron una varianza acumulada total del 93,6%. Teniendo en cuenta solo los valores absolutos mayores a 0,40 de las cargas de las variables, se deduce que las variables con mayor correlación con CP1 son alcalinidad, fluoruro y pH. En el caso de CP2, cloruro y dureza presentan correlaciones fuertes, mientras que STD, cloruro y dureza, se correlacionan más con CP3 (marcadas en azul en la Tabla 7).

Tabla 7. Zona R1: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1, CP2 y CP3 en época de sequía

<b>Variables</b>	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>	<b>CP3</b>
Alcalinidad	0,48	-0,15	0,14
Fluoruro	0,45	-0,22	0,12
pH	0,44	0,39	-0,15
STD	0,39	-0,05	0,67
Cloruros	-0,29	0,66	0,57
Dureza	-0,37	-0,58	0,41
<b>Varianza parcial (%)</b>	<b>66,1</b>	<b>15,0</b>	<b>12,5</b>
<b>Varianza acumulada (%)</b>	<b>66,1</b>	<b>81,1</b>	<b>93,6</b>

Para completar el análisis, se proyectaron las 9 subzonas en ejes factoriales que representan la variación porcentual de cada componente principal (Figura 16). En la gráfica de la Figura 16a, se puede observar que las componentes principales CP1 y CP2 explican el 81,1% de la varianza acumulada. Del análisis de estos resultados se deduce que: la subzona Los Romanos se caracteriza por tener aguas duras; Taco Pujio contiene alto contenido de cloruro; Tala Pozo presenta elevado pH; San Marcos se caracteriza por tener aguas alcalinas y ricas en STD y junto con Los Arias, por contener aguas con alto contenido de fluoruro.

El resto de las subzonas (Higuera Chacra, La Florida, La Rivera y Los Pereyra) conforman un grupo de zonas donde no predomina ninguna de las variables estudiadas.

En la Figura 16b, donde se proyectan CP1-CP3 (con un 78,6% de la varianza acumulada) se observa que las subzonas San Marcos, Tala Pozo y Los Arias son las que presentan elevadas concentraciones de fluoruro asociado a altos valores de pH y elevada alcalinidad. Este comportamiento es similar al observado en la primera proyección.

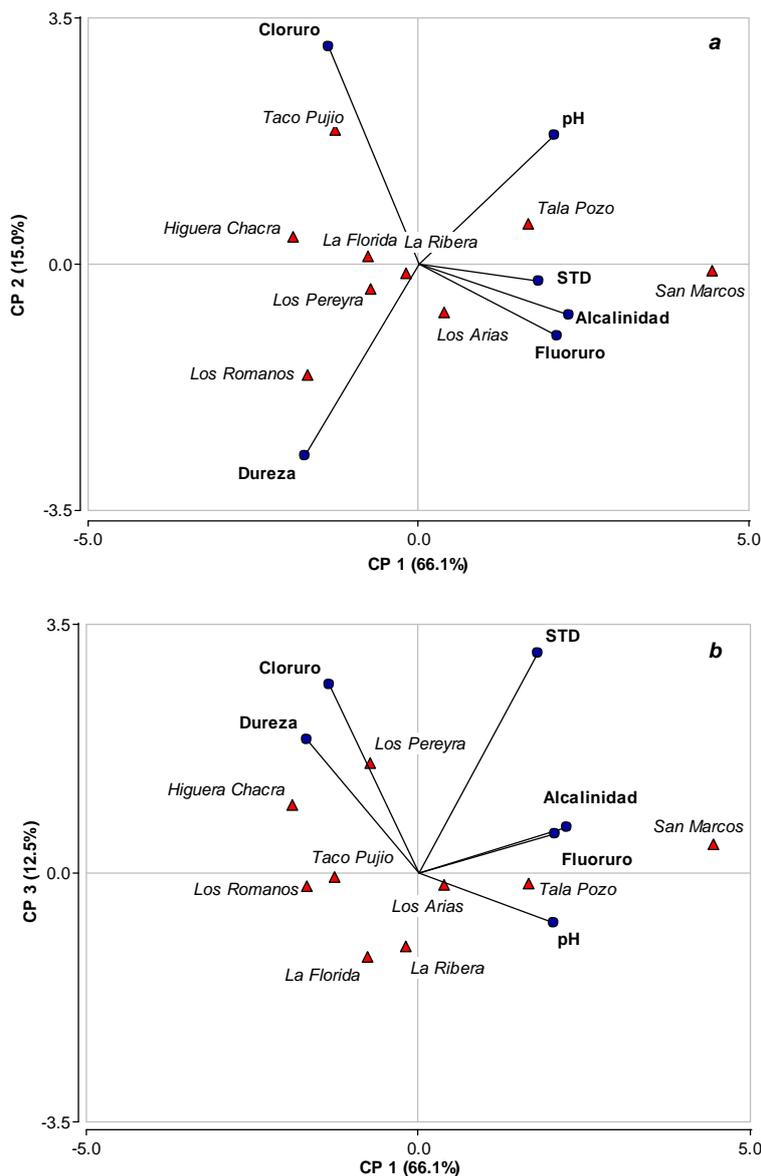


Figura 16. Zona R1: Proyección de las variables en: a. plano definido por CP1-CP2; b. plano definido por CP1-CP3, en la época de sequía

En la Tabla 8 se presenta el análisis de componentes principales realizado con los datos analizados en la época de lluvia. Nuevamente se determinaron las cargas de cada variable, indicadas en negro, aquellas con valor absoluto mayor a 0,40, y en azul las menores a este valor. Todas quedaron agrupadas en tres componentes principales, las cuales explican el 91,3% de la varianza acumulada.

Tabla 8. Zona R1: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1, CP2 y CP3 en época de lluvia

<b>Variables</b>	<b>PC1</b>	<b>PC2</b>	<b>PC3</b>
Alcalinidad	0,48	-0,07	0,54
Fluoruro	0,48	-0,08	0,37
pH	0,44	-0,27	-0,39
STD	0,40	0,52	4,1E-3
Cloruro	0,12	0,75	-0,27
Dureza	-0,41	0,28	0,59
<b>Varianza parcial (%)</b>	<b>55,1</b>	<b>26,2</b>	<b>10,0</b>
<b>Varianza acumulada (%)</b>	<b>55,1</b>	<b>81,3</b>	<b>91,3</b>

En la Figura 17 (a y b) se muestran las proyecciones de las 9 subzonas en ejes factoriales que representan la variación porcentual de cada componente principal en la época de lluvia.

De la proyección del plano formado por CP1 y CP2 (Figura 17.a) se observa que Tala Pozo, Los Arias y San Marcos se caracterizan por presentar altos valores de fluoruro, alcalinidad y pH, además este último también contiene elevado STD; en Higuera Chacra es muy marcada la presencia de cloruro y STD, mientras que La Rivera, Los Romanos, La Florida y Taco Pujio forman un grupo donde no predomina ninguna variable.

En la figura 17.b se observa que nuevamente las subzonas de Tala Pozo, Los Arias y San Marcos presentan elevados valores de alcalinidad, STD, pH y fluoruro y asocia Los Romanos a alto contenido de dureza.

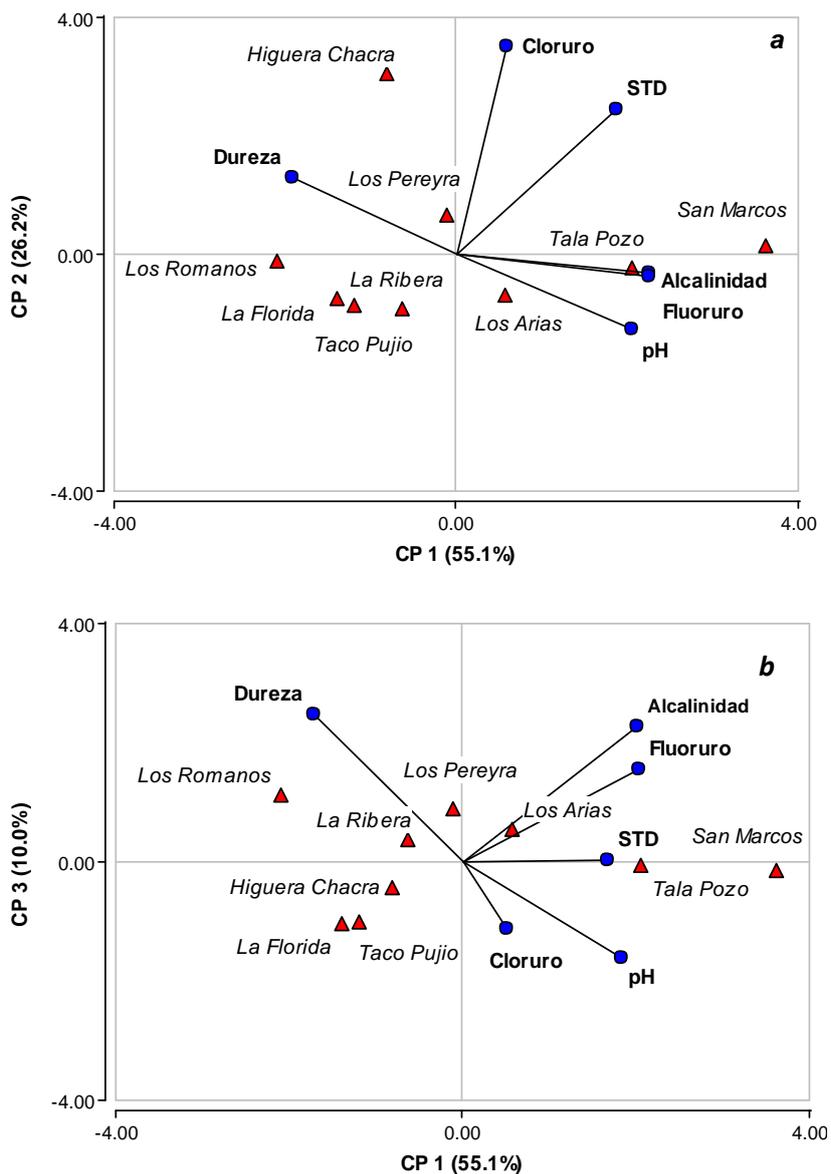


Figura 17. Zona R1: Proyección de las variables en: a. plano definido por CP1-CP2; b. plano definido por CP1-CP3, en la época de lluvia

Mediante el análisis de componentes principales aplicado, se pudo demostrar que, en general, los valores de los parámetros alcalinidad, STD y pH están asociados a las concentraciones de fluoruro determinadas. Este comportamiento se presenta en mayor medida en las subzonas Tala Pozo, Los Arias y San Marcos.

## ANÁLISIS DE CONGLOMERADOS JERÁRQUICOS

El análisis de conglomerados jerárquicos o clúster permite implementar distintos procesos para agrupar objetos descritos por un conjunto de datos de muchas variables. La aplicación de la técnica se inicia con la formación de una matriz de distancias que contiene las inter-distancias entre todos los pares de muestras (*Li y cols., 2012*). Sobre esa matriz se aplica un procedimiento de conglomeración jerárquica, el que comienza uniendo las observaciones más parecidas (menor distancia) y prosigue uniendo otras observaciones entre sí, o al clúster formado según el cálculo de distancia (entre observaciones individuales o entre conglomerados). Una característica de los métodos jerárquicos es que una vez que un objeto es colocado en un conglomerado, su ubicación no cambia, es decir, en el próximo agrupamiento no se le vuelve a asignar a ningún grupo (*Villardón, 2009, Terrádez Gurrea, 2011*).

Existen diferentes métodos de conglomerados jerárquicos. En este trabajo se aplicó el método de encadenamiento simple o “*simple linkage*” (*Justel, 2010*) para determinar el comportamiento de la concentración de fluoruro en las muestras de agua según la profundidad de los pozos de donde se extrajo cada muestra. Se utilizaron distancias euclídeas (distancias ordinarias medidas entre dos puntos) para representar los datos en dendrogramas o diagramas en forma de árbol, que organiza los datos en subcategorías, simbolizando las ramas de un árbol que se van dividiendo sucesivamente. De cada dendrograma obtenido se presentan también los coeficientes de correlación cofenética que mide la correlación entre las interdistancias en el dendrograma (distancias ultramétricas) y las interdistancias en el espacio multidimensional reflejadas en

la matriz de distancia sobre la que se aplicó el procedimiento. Un mayor coeficiente de correlación cofenética indica que las distancias en el dendrograma reflejan mejor las distancias verdaderas entre los objetos que se clasifican (Balzarini y cols., 2014).

La Figura 18 muestra el dendrograma correspondiente al análisis de conglomerados resultante del estudio de los datos obtenidos en la época de sequía. El eje horizontal indica la variable de escala sobre la que se representan las distancias o las correlaciones entre las profundidades de los pozos, y en el eje vertical se coloca la variable nominal, en este caso, los valores de profundidad. La correlación cofenética es de 0,812.

Si se considera una distancia euclídea de 1,30, se observan 2 grandes conglomerados (A y B). En el primero están agrupados los pozos de agua con mayor concentración de fluoruro, mientras que en el conglomerado B, los que contienen concentraciones más pequeñas (Anexo, Tabla R1-S).

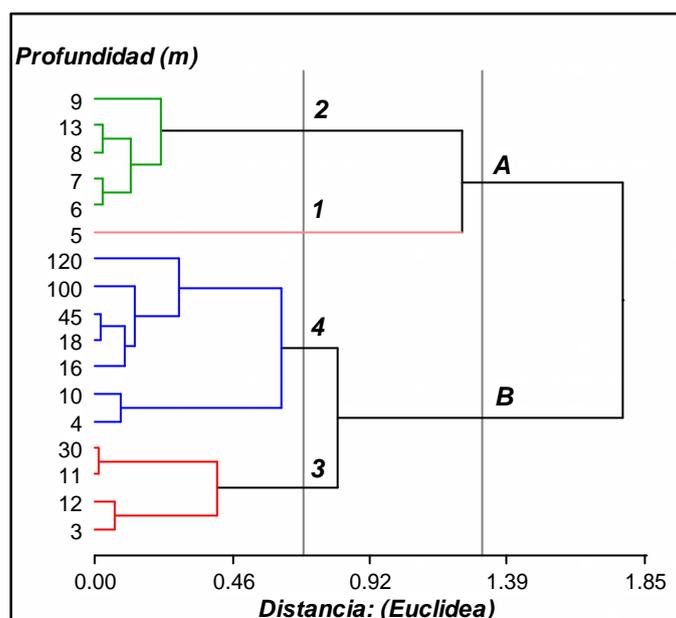


Figura 18. Zona R1: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras de agua tomadas en la época de sequía

Al aplicar una distancia euclídea de 0,70, se forman 4 conglomerados (1 y 2 con elevados valores de fluoruro; 3 y 4 con concentraciones pequeñas). De los dos primeros, el conglomerado 1 es el que presenta mayores concentraciones de fluoruro, mientras que de los últimos, el conglomerado 4 es el que está conformado por los pozos con menores cantidades de fluoruro (Anexo, Tabla R1-S).

En la Figura 19 se representa el dendrograma que resulta tras el tratamiento de los datos obtenidos en la época de lluvia, donde la correlación cofenética es de 0,805.

A una distancia de 1,10 se observan dos grandes conglomerados (A y B). Ambos están conformados por las mismas profundidades de pozos que en la época de sequía, solo la profundidad de 12 m pasa del conglomerado B al A, en esta figura.

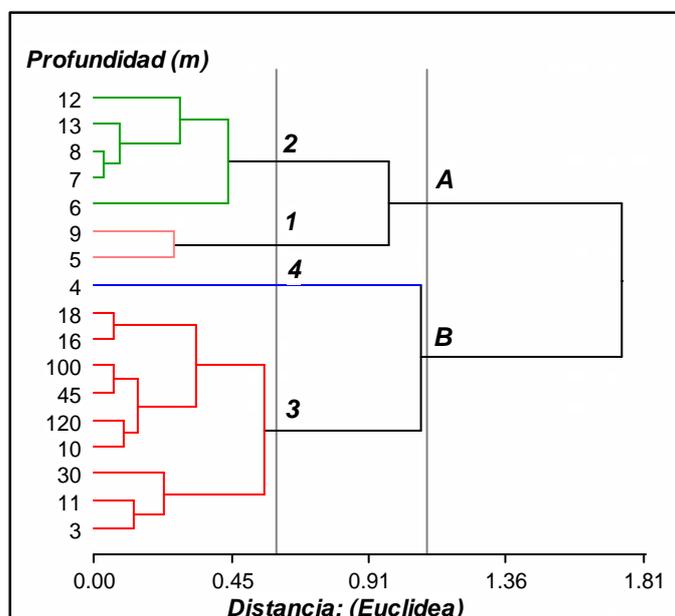


Figura 19. Zona R1: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro de las muestras de agua tomadas en la época de lluvia

Cuando se considera una distancia menor de 0,60, nuevamente se presentan 4 grupos (1, 2, 3 y 4), de los cuales 1 y 2 son los que contienen mayor concentración de fluoruro (Anexo, Tabla R1-L), siendo los pozos más contaminados los que conforman el conglomerado 1.

#### **3.1.4. CONCLUSIONES**

De los resultados obtenidos del análisis de los parámetros analizados en las muestras tomadas en la zona R1 se pueden inferir las siguientes conclusiones:

- ❖ Los rangos de temperatura de las diferentes subzonas fueron muy marcados y característicos para cada época del año.
- ❖ El rango de temperatura de las muestras de agua son un reflejo de cada temporada, con un valor promedio de 21°C en época de sequía; y de 26°C en época lluviosa.
- ❖ Todas las muestras de agua recolectadas presentaron valores de pH dentro del rango establecido por la OMS y CAA para aguas de consumo humano (6,50 – 8,50), tanto en la época de sequía como de lluvia. Solo dos muestras, en ambas épocas, superaron la barrera de pH de 8,50: R1-3 y R1-22, de las subzonas Los Arias y Tala Pozo, respectivamente.

- ❖ Sólo un 42 % de las muestras ha visto disminuido su contenido en STD por la acción de las lluvias.
- ❖ De forma general, se observa que en la temporada de lluvia, los valores de alcalinidad disminuyeron considerablemente respecto a la época de sequía, para todos los casos. Solo las muestras R1-3 (Los Arias) y R1-23 (San Marcos), superaron el límite de  $800 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ , en la época de sequía.
- ❖ Se puede observar que en ambas épocas estudiadas, ninguna muestra supera el límite permitido para cloruro ( $350 \text{ mg.L}^{-1}$ ), manifestándose en la temporada de lluvia, las concentraciones más altas, en general.
- ❖ Durante la época de lluvia, los valores de dureza total disminuyeron considerablemente en prácticamente todas las muestras. El comportamiento observado puede deberse a una mayor disolución de las sales en las aguas subterráneas, por infiltración del agua de lluvia.
- ❖ Se aprecia una disminución de las concentraciones de fluoruro en la época de lluvia respecto al período de sequía. La mayoría de las muestras recolectadas en las subzonas San Marcos, Los Arias y Tala Pozo son las que presentan las concentraciones más elevadas de fluoruro.

- ❖ El estudio estadístico del análisis de componentes principales pone de manifiesto que las 3 componentes analizadas explican un 93% (valor promedio) de la varianza acumulada. En general, este análisis demuestra que las subzonas San Marcos, Tala Pozo y Los Arias son las que presentan elevadas concentraciones de fluoruro asociado a altos valores de pH, alcalinidad y STD, en ambas épocas.
  
- ❖ Los resultados obtenidos del análisis de conglomerados jerárquicos muestran como la variación de concentración de fluoruro está afectada por la profundidad de los pozos de agua. De acuerdo a esto, se observa que, en general, a profundidades menores de 12-13 m, el contenido de fluoruro aumenta notablemente, manifestándose una contaminación considerable de las aguas de consumo con este analito. Por ello, puede decirse que la concentración de fluoruro disminuye en los pozos de mayor profundidad.

### 3.2. ANÁLISIS DE LA ZONA R2

La zona R2 del Departamento Robles corresponde a los alrededores de la ciudad de Fernández (área rural). Posee una superficie aproximada de 100 Km<sup>2</sup> y está conformada por las 3 subzonas denominadas: Fernández, Pozo Suni y El Mistol. La ubicación geográfica se presenta en la Figura 20.

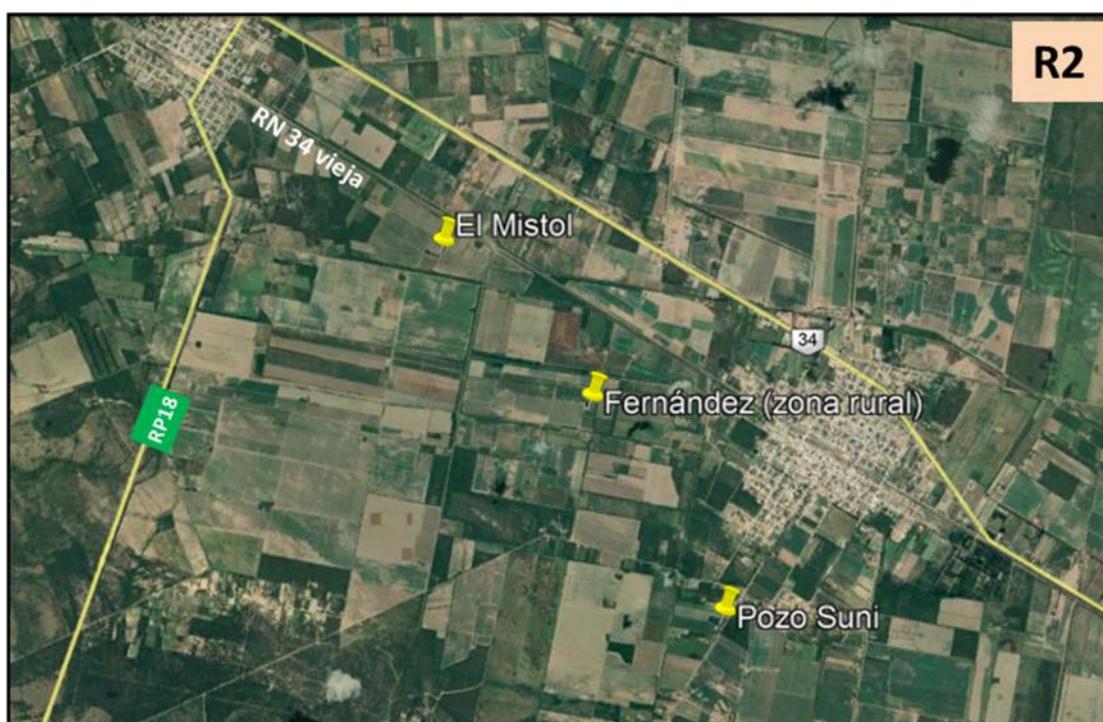


Figura 20. Zona R2 del Departamento Robles. Ubicación de las 3 subzonas (📌)

Las toma de muestras en la zona R2 se realizó en los meses de junio (época de sequía) y diciembre (época de lluvia).

Si bien en la época de sequía se recolectaron 30 muestras, en la época de lluvia, muchos de los pozos de agua identificados en las zonas de estudio estaban cerrados o sin uso, debido a que el consumo de esas aguas había originado problemas de salud en la población de la zona. Por ello, en la zona

R2 solo se presentan los resultados de 19 muestras de agua subterránea, de las cuales 17 pertenecen a pozos de viviendas rurales y el resto a las escuelas de la zona. La cantidad de muestras por subzonas son las que se indican a continuación: Fernández (4 muestras), Pozo Suni (10 muestras) y El Mistol (5 muestras). La mayoría de las viviendas visitadas están habitadas por familias numerosas (característica general de toda la población rural de las distintas zonas estudiadas). En esta región en particular, se pudo observar que los niños más pequeños tenían manchas en los dientes y muchas caries.

### 3.2.1. MEDICIONES *IN SITU*

En la Tabla 9 se presenta el número de muestras tomadas en cada subzona, la profundidad de los pozos de agua y los resultados de los parámetros analizados en el mismo momento de la recogida de la muestra.

Tabla 9. Zona R2: N° de muestras recolectadas en cada subzona, profundidad del pozo y mediciones *in situ* realizadas en las épocas de sequía y de lluvia

Subzonas	Muestras	Prof. (m)	Época de sequía				Época de lluvia			
			T amb. (°C)	Tagua (°C)	pH	Cond. ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	T amb. (°C)	Tagua (°C)	pH	Cond. ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )
Fernández	R2-1	8	7	12	8,20	2760	25	25	8,12	2730
	R2-2*	90	7	12	7,95	2530	27	25	7,65	2490
	R2-3	8	10	19	9,23	1400	30	21	8,86	1350
	R2-4	7	10	19	8,85	1616	30	21	8,42	1560
Pozo Suni	R2-5	12	12	20	7,90	2020	31	23	7,44	2030
	R2-6	7	13	15	7,96	1940	32	28	7,45	1970
	R2-7	10	13	18	7,98	1104	31	22	7,52	1480
	R2-8	6	14	18	8,06	1584	32	21	7,66	1900
	R2-9	8	14	14	7,60	1040	32	22	7,28	1420
	R2-10	8	14	13	8,20	850	33	22	8,14	870
	R2-11	9	14	14	7,65	1368	32	22	8,53	1400
	R2-12	8	16	15	8,18	1498	28	22	7,56	1620
	R2-13	8	16	15	8,21	1990	28	22	8,05	2490
	R2-14	8	18	15	7,85	2502	28	22	7,77	2550
El Mistol	R2-15	4	20	21	7,68	1162	30	26	7,17	1390
	R2-16*	8	20	10	7,89	850	30	25	7,70	690
	R2-17	8	20	21	7,71	690	30	22	7,43	840
	R2-18	11	21	17	7,82	1498	30	25	7,53	1640
	R2-19	7	22	20	7,54	790	30	25	7,46	1020

(\*) Muestras extraídas de los pozos de las escuelas

El rango de profundidad de los pozos osciló entre 4 y 90 m, donde el más profundo (R2-2) corresponde a la escuela rural de la subzona Fernández, y el más superficial, de 4 m, se encuentra El Mistol. De esta fuente de agua se abastecen muchas familias que habitan en las cercanías del establecimiento educativo.

Según el análisis de las características organolépticas, todas las muestras resultaron inodoras e incoloras. En la época de sequía, la **temperatura ambiente** en la jornada de trabajo varió entre 7°C y 22°C, registrándose una media de 15°C, mientras que en la época de lluvias osciló entre 25°C y 33°C, con una media de 30°C.

El rango de **temperatura del agua** varió entre 10°C y 21°C en la temporada de sequía, siendo mucho mayor durante la época lluviosa (de 21°C a 28°C). Al comparar los valores medidos de la temperatura ambiente y la del agua, se aprecia que estos son, en general, más elevados en la temporada de lluvia que en la de sequía, lo que coincide con la estación estival (diciembre).

Los rangos de **pH** oscilaron entre 7,54 y 9,23 en la temporada seca, y 7,17 y 8,86 en la época lluviosa. Según estos valores, el pH de la mayoría de las muestras analizadas se encuentra dentro del rango establecido por la OMS y el CAA para aguas de consumo humano (6,50 – 8,50). Únicamente la muestra R2-3, perteneciente a la subzona Fernández, presentó un valor de pH por encima del intervalo recomendado, en ambas épocas: 9.23 y 8.86, en la época de sequía y de lluvia, respectivamente. Igualmente, la muestra R2-4 de la misma subzona presenta valores muy próximos al límite superior en la época de lluvia (8,42), superando dicho límite en la época de sequía (8,85). Un valor

ligeramente superior al límite lo presenta la muestra R2-11, de la subzona Pozo Suni, en la época de lluvia (8,53).

En cuanto a la **conductividad**, los valores medidos resultaron, en general, similares en ambas épocas, en prácticamente todas las subzonas, oscilando entre 690-2760  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  en la época de sequía, y 690-2730  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  en la época de lluvia.

### 3.2.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO

En la tabla 10 se muestran los resultados obtenidos de STD, alcalinidad, y dureza total (expresados en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CaCO}_3$ ), y los resultados referidos a la determinación de cloruros (expresados en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Cl}^-$ ), en las épocas de sequía y de lluvias.

Tabla 10. Zona R2: Valores de STD, alcalinidad, cloruros y dureza en ambas épocas

Subzonas	Muestras	Época de sequía				Época de lluvia			
		STD ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )	Alcalinidad ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )	Cloruro ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cl}^-$ )	Dureza ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )	STD ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )	Alcalinidad ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )	Cloruro ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cl}^-$ )	Dureza ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )
Fernández	R2-1	1380 $\pm$ 3	800 $\pm$ 5	200 $\pm$ 4	140 $\pm$ 4	1365 $\pm$ 4	750 $\pm$ 6	224 $\pm$ 3	129 $\pm$ 3
	R2-2*	1265 $\pm$ 3	250 $\pm$ 3	372 $\pm$ 4	353 $\pm$ 6	1245 $\pm$ 4	185 $\pm$ 3	391 $\pm$ 4	255 $\pm$ 4
	R2-3	700 $\pm$ 2	500 $\pm$ 4	79 $\pm$ 2	55 $\pm$ 4	675 $\pm$ 5	523 $\pm$ 4	85 $\pm$ 2	33 $\pm$ 3
	R2-4	808 $\pm$ 3	600 $\pm$ 5	103 $\pm$ 2	55 $\pm$ 3	780 $\pm$ 4	563 $\pm$ 5	110 $\pm$ 3	49 $\pm$ 2
Pozo Suni	R2-5	1010 $\pm$ 4	800 $\pm$ 6	166 $\pm$ 3	356 $\pm$ 5	1015 $\pm$ 3	603 $\pm$ 6	178 $\pm$ 3	239 $\pm$ 4
	R2-6	970 $\pm$ 5	500 $\pm$ 6	207 $\pm$ 3	233 $\pm$ 3	985 $\pm$ 5	420 $\pm$ 4	209 $\pm$ 5	158 $\pm$ 4
	R2-7	552 $\pm$ 5	500 $\pm$ 5	114 $\pm$ 4	143 $\pm$ 4	740 $\pm$ 3	473 $\pm$ 4	110 $\pm$ 3	149 $\pm$ 3
	R2-8	792 $\pm$ 3	500 $\pm$ 4	161 $\pm$ 5	207 $\pm$ 5	950 $\pm$ 4	485 $\pm$ 5	178 $\pm$ 3	125 $\pm$ 4
	R2-9	520 $\pm$ 4	300 $\pm$ 4	125 $\pm$ 4	80 $\pm$ 3	710 $\pm$ 4	378 $\pm$ 4	121 $\pm$ 4	297 $\pm$ 6
	R2-10	425 $\pm$ 4	283 $\pm$ 3	66 $\pm$ 2	144 $\pm$ 4	435 $\pm$ 4	278 $\pm$ 3	71 $\pm$ 3	125 $\pm$ 4
	R2-11	684 $\pm$ 4	399 $\pm$ 5	107 $\pm$ 4	59 $\pm$ 3	700 $\pm$ 5	390 $\pm$ 4	103 $\pm$ 3	33 $\pm$ 4
	R2-12	749 $\pm$ 5	400 $\pm$ 5	164 $\pm$ 6	495 $\pm$ 5	810 $\pm$ 3	450 $\pm$ 5	185 $\pm$ 4	422 $\pm$ 7
	R2-13	995 $\pm$ 5	500 $\pm$ 6	241 $\pm$ 5	188 $\pm$ 3	1245 $\pm$ 4	618 $\pm$ 5	256 $\pm$ 4	74 $\pm$ 3
	R2-14	1251 $\pm$ 4	590 $\pm$ 5	230 $\pm$ 4	159 $\pm$ 4	1275 $\pm$ 5	525 $\pm$ 4	245 $\pm$ 5	206 $\pm$ 4
El Mistol	R2-15	581 $\pm$ 4	467 $\pm$ 4	129 $\pm$ 4	313 $\pm$ 6	695 $\pm$ 4	418 $\pm$ 4	128 $\pm$ 3	263 $\pm$ 5
	R2-16*	425 $\pm$ 4	500 $\pm$ 5	45 $\pm$ 3	278 $\pm$ 5	345 $\pm$ 4	210 $\pm$ 3	57 $\pm$ 2	132 $\pm$ 4
	R2-17	345 $\pm$ 4	300 $\pm$ 4	63 $\pm$ 2	218 $\pm$ 4	420 $\pm$ 5	283 $\pm$ 4	71 $\pm$ 3	273 $\pm$ 5
	R2-18	749 $\pm$ 5	500 $\pm$ 4	125 $\pm$ 4	131 $\pm$ 3	820 $\pm$ 3	495 $\pm$ 5	131 $\pm$ 3	122 $\pm$ 4
	R2-19	395 $\pm$ 3	308 $\pm$ 3	264 $\pm$ 5	230 $\pm$ 4	510 $\pm$ 5	280 $\pm$ 4	85 $\pm$ 2	273 $\pm$ 5

(\*) Muestras extraídas de los pozos de las escuelas

Para el análisis de los datos de STD, alcalinidad, cloruro y dureza total se tuvieron en cuenta los límites máximos presentados anteriormente, establecidos por la legislación vigente.

Si bien ninguna de las muestras superó el límite establecido para **STD** ( $1.500 \text{ mg.L}^{-1}$ ), 5 de ellas presentaron valores por encima de los  $1.000 \text{ mg.L}^{-1}$ : R2-1 y R2-2, pertenecientes a la subzona Fernández; R2-5 y R2-14, pertenecientes a Pozo Suni, tanto en la época de sequía como en la de lluvia; R2-13, de Pozo Suni, únicamente superó este valor en la época de lluvia.

En cuanto a la **alcalinidad**, aproximadamente el 50% de las muestras registraron valores superiores a los  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  (umbral por encima del cual el agua suele tener un sabor desagradable). Sin embargo, solo la familia que consume las aguas de donde se extrajo la muestra R2-13 comunicó que al beberla, percibían un sabor amargo en la misma. Únicamente dos muestras (R2-1 y R2-5) presentaron valores de alcalinidad iguales al límite establecido ( $800 \text{ mg.L}^{-1}$ ), ambas recolectadas durante la época de sequía. Las muestras se localizan en Fernández y Pozo Suni, respectivamente. En general, se observa que los valores de alcalinidad disminuyeron en la época de lluvia, siendo esta disminución de hasta el 50% en el caso de la muestra R2-16 de El Mistol.

Los análisis del contenido de **cloruro** ponen de manifiesto que, aproximadamente, el 74% de las muestras en la época de lluvia presentan valores superiores a los obtenidos en la época de sequía, y únicamente la muestra R2-2, situada en Fernández, superó el límite permitido ( $350 \text{ mg.L}^{-1}$ ) en ambas épocas.

Por el contrario, el 74% de las muestras en la época de lluvia presentan valores de **dureza** inferiores a los obtenidos en la época de sequía. Únicamente la muestra R2-12 (Pozo Suni) excedió el valor máximo de dureza total ( $400 \text{ mg.L}^{-1}$ ), en ambas épocas.

## ANÁLISIS DE FLUORURO

La determinación de la concentración de fluoruro en las muestras de agua recogidas en los dos periodos estudiados se llevó a cabo mediante el empleo de la recta de calibrado, cuyos datos estadísticos se resumen en la Tabla 11.

Tabla 11. Zona R2: Datos estadísticos obtenidos de la curva de calibrado para la determinación de fluoruro

Datos estadísticos	Época de sequía	Época de lluvia
Ordenada al origen	0,1029	0,1642
Pendiente	-0,0283	-0,0806
Coef. de determinación ( $R^2$ )	0,9909	0,9920
Rango de linealidad	0,0 – 2,0 $\text{mg.L}^{-1} \text{ F}^-$	0,0 – 2,0 $\text{mg.L}^{-1} \text{ F}^-$
Ecuación de regresión	$y = 0,1029 - 0,0283 x$	$y = 0,1642 - 0,0806 x$

Los resultados obtenidos de los análisis de las muestras se presentan en la Tabla 12.

El rango de concentración de fluoruro osciló entre 0,00 y 2,80  $\text{mg.L}^{-1}$  en época de sequía y entre 0,01 y 1,40  $\text{mg.L}^{-1}$  durante la temporada de lluvia.

Tabla 12. Zona R2: Concentración de fluoruro en las muestras de agua (en mg.L<sup>-1</sup>) en las épocas de sequía y de lluvia

Subzonas	Muestras	Prof. (m)	Sequía	Lluvia
			Fluoruro (mg.L <sup>-1</sup> )	
Fernández	R2-1	8	2,80 ± 0,06	1,40 ± 0,11
	R2-2*	90	0,56 ± 0,05	0,33 ± 0,08
	R2-3	8	1,04 ± 0,05	1,40 ± 0,04
	R2-4	7	2,56 ± 0,06	1,67 ± 0,06
Pozo Suni	R2-5	12	0,83 ± 0,05	0,35 ± 0,03
	R2-6	7	0,56 ± 0,08	0,98 ± 0,10
	R2-7	10	1,39 ± 0,08	1,36 ± 0,06
	R2-8	6	1,26 ± 0,06	0,86 ± 0,05
	R2-9	8	0,57 ± 0,05	0,01 ± 0,01
	R2-10	8	1,23 ± 0,06	0,78 ± 0,05
	R2-11	9	1,35 ± 0,07	0,56 ± 0,04
	R2-12	8	0,00 ± 0,00	0,08 ± 0,05
	R2-13	8	2,20 ± 0,06	1,49 ± 0,04
	R2-14	8	2,60 ± 0,08	1,74 ± 0,08
El Mistol	R2-15	4	0,51 ± 0,05	0,22 ± 0,05
	R2-16*	8	0,34 ± 0,04	0,22 ± 0,05
	R2-17	8	0,36 ± 0,04	0,12 ± 0,04
	R2-18	11	1,08 ± 0,08	0,70 ± 0,04
	R2-19	7	0,54 ± 0,04	0,33 ± 0,08

En la Figura 21 se representa la concentración de fluoruro obtenida en ambas épocas, señalando el rango de valores permitido por la legislación vigente.

Durante la temporada de sequía, se observa que ocho muestras presentan concentraciones menores al límite inferior, mientras que diez superan el límite máximo, pudiéndose considerar, por tanto, que son muestras contaminadas con fluoruro y representan el 53% del total. Además, 4 de estas muestras (R2-1 y R2-4 en Fernández; R2-13 y R2-14 en Pozo Suni) presentan valores por encima de los 2,00 mg.L<sup>-1</sup>, por lo que superan en más de dos veces el valor límite.

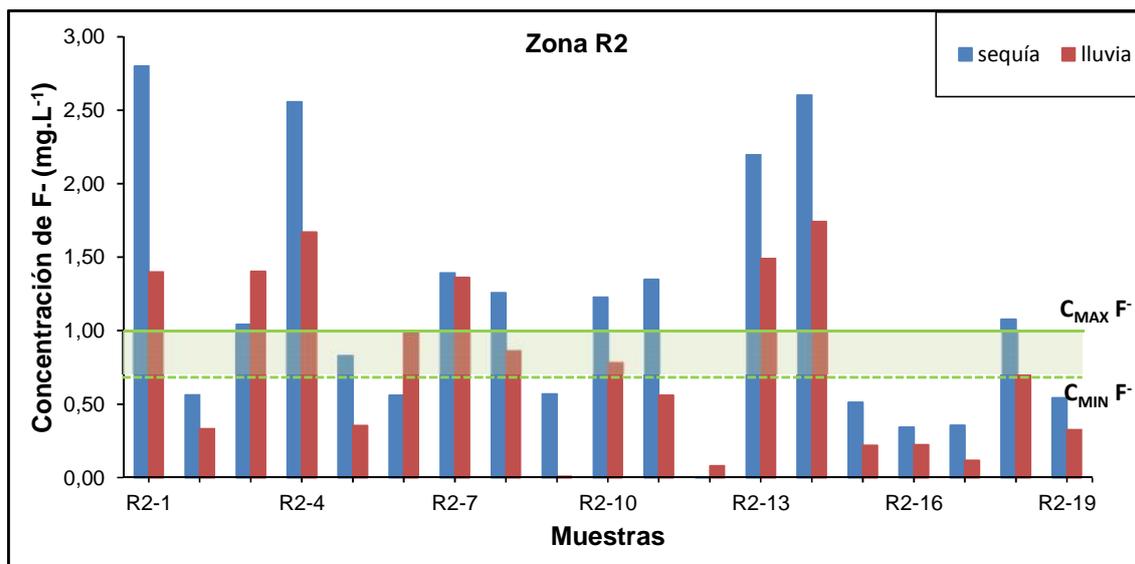


Figura 21. Zona R2: Concentraciones de fluoruro ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) obtenidas en ambas épocas, indicando la concentración mínima y máxima permitida por la legislación

En época de lluvias, se aprecia que nueve muestras presentan concentraciones por debajo del límite inferior, mientras que seis exceden el límite de  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , lo que representa el 32% de las muestras analizadas.

En general, se observa una disminución de las concentraciones de fluoruro en la época de lluvia respecto al período de sequía, a excepción de las muestras R2-3 (Fernández), R2-6 y R2-12 (Pozo Suni), donde este comportamiento no se cumple.

De las diez muestras que exceden el límite superior de  $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$  en la época de sequía, solo seis lo hacen en el período de lluvia. Esto puede deberse a una mayor dilución del contenido de fluoruro en las aguas durante esta temporada.

### 3.2.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO

Nuevamente se realizó un análisis de componentes principales y de conglomerados jerárquicos para observar la variabilidad de los distintos parámetros medidos en las muestras de agua tomadas en la zona R2, haciendo un análisis para cada periodo de muestreo.

#### ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

Las 19 muestras de la zona R2 se congregaron en tres grupos que se corresponden con cada una de las subzonas (Fernández, Pozo Suni y El Mistol).

El comportamiento de las seis variables estudiadas según las subzonas se explica estadísticamente con dos componentes principales: CP1 y CP2.

En la Tabla 13 se indican los autovectores o cargas de las variables por cada componente principal y las varianzas parcial y acumulada, durante la época de sequía.

Tabla 13. Zona R2: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1 y CP2 en la época de sequía

<b>Variables</b>	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>
Fluoruro	0,41	-0,30
Alcalinidad	0,41	-0,19
pH	0,40	0,68
STD	0,41	-0,36
Cloruro	0,41	-0,27
Dureza	-0,41	-0,46
<b>Varianza parcial (%)</b>	<b>98,6</b>	<b>1,4</b>
<b>Varianza acumulada (%)</b>	<b>98,6</b>	<b>100,0</b>

Las cargas mayores a 0,40 (en valor absoluto) se indican en negro y las menores, en azul. El análisis produjo varianzas parciales de 98,6% para CP1 y de 1,4% para CP2. Como se observa, la mayor contribución a la varianza la generó CP1 con una varianza acumulada total del 100,0%. Según las cargas de las variables mayores a 0,40, se observa que las variables con mayor correlación con CP1 son: fluoruro, alcalinidad, STD y cloruro. Las variables con mayor correlación con CP2 son pH y dureza.

Para completar el análisis, se proyectaron las 3 subzonas en ejes factoriales, que representan la variación porcentual de cada componente principal (Figura 22).

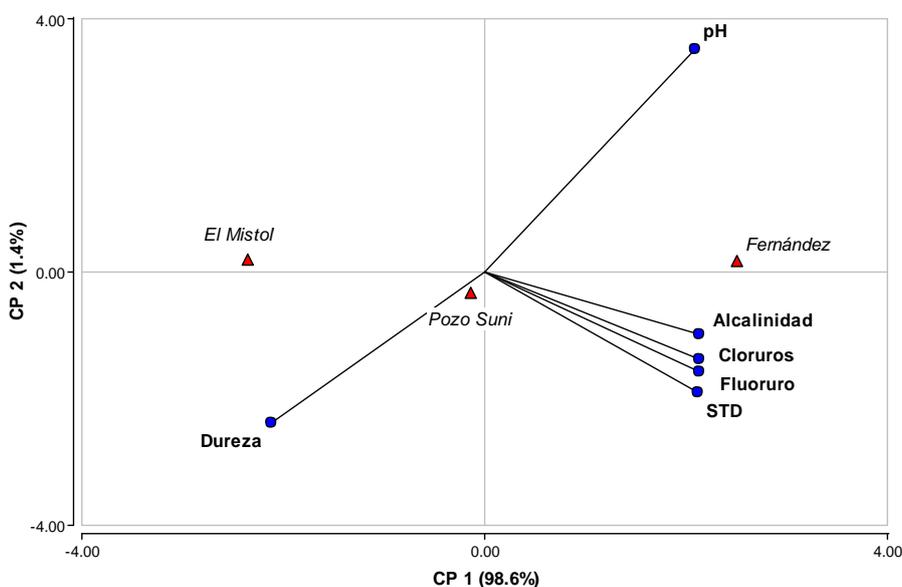


Figura 22. Zona R2: Proyección de las variables en el plano definido por CP1-CP2 en la época de sequía

Se observa que CP1 separa las variables alcalinidad, cloruro, fluoruro y STD de dureza y pH, dándoles una carga positiva similar a las cuatro, mientras que CP2 explica mejor el comportamiento de dureza y pH. Según esta

representación gráfica, la subzona Fernández está asociada a los mayores valores de alcalinidad, cloruro, fluoruro y STD, mientras que la subzona El Mistol presenta valores de dureza ligeramente superiores. Pozo Suni no está asociado a ninguna variable.

En la Tabla 14 se presenta el análisis de componentes principales con los datos analizados en la época de lluvia.

Tabla 14. Zona R2: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1y CP2 en la época de lluvia

<b>Variables</b>	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>
Fluoruro	0,42	0,03
Alcalinidad	0,41	0,44
pH	0,40	-0,50
STD	0,41	0,38
Cloruro	0,41	0,24
Dureza	-0,40	0,60
<b>Varianza parcial (%)</b>	<b>96,2</b>	<b>3,8</b>
<b>Varianza acumulada (%)</b>	<b>96,2</b>	<b>100,0</b>

Nuevamente se considera la contribución de cada variable con cargas mayores a 0,40 (en color negro). Se observa que la varianza parcial de CP1 explica el 96,2% de la variabilidad, donde la mayor contribución de cargas con CP1 la tienen fluoruro, alcalinidad, STD y cloruro, mientras que a CP2 están asociadas pH y dureza.

En la Figura 23 se muestra la proyección en los ejes factoriales. Se observa que la subzona Fernández está asociada a las variables alcalinidad, STD, cloruro y fluoruro; la subzona El Mistol está ligada a dureza y Pozo Suni no está asociado a ninguna de ellas.

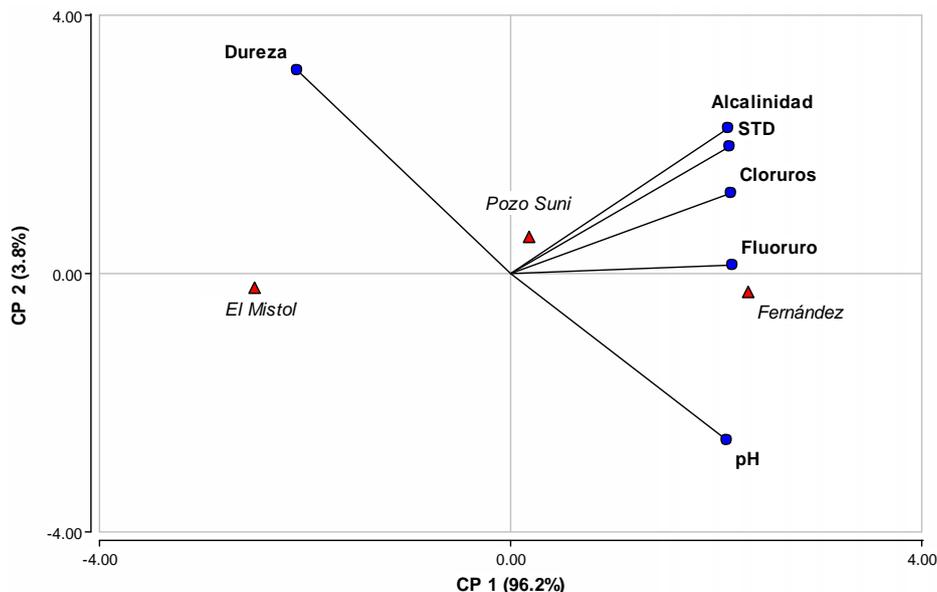


Figura 23. Zona R2: Proyección de las variables en el plano definido por CP1-CP2 en la época de lluvia

Al analizar las proyecciones de ambas épocas, se observa que la subzona Fernández está fuertemente relacionada con la variable fluoruro.

### ANÁLISIS DE CONGLOMERADOS JERÁRQUICOS

Se aplicó el análisis de conglomerados a los resultados de los análisis del contenido de fluoruro en las muestras de la zona R2, con el objeto de establecer la variación de la concentración de fluoruro respecto a la profundidad de los pozos de agua de donde se extrajeron las muestras.

La Figura 24 muestra el dendrograma correspondiente a la época de sequía, con una correlación cofenética de 0,891.

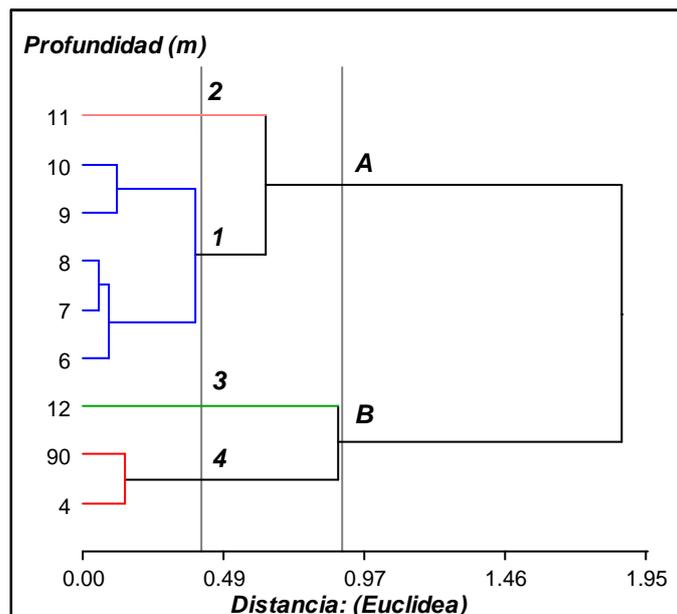


Figura 24. Zona R2: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras de agua tomadas en la época de sequía

A una distancia euclídea de 0,90 se observan dos conglomerados (A y B), donde A agrupa los pozos que presentan las mayores concentraciones de fluoruro y B los de menor valor. Si se considera una distancia de 0,40 se divisan cuatro conglomerados (1, 2, 3 y 4), donde 1 tiene los mayores valores de fluoruro, mientras que el conglomerado 4 agrupa los pozos de menor contenido de este analito (Anexo, Tabla R2-S).

La Figura 25 presenta el dendrograma correspondiente al análisis de conglomerados en la época de lluvia, cuya correlación cofenética obtenida es de 0,822.

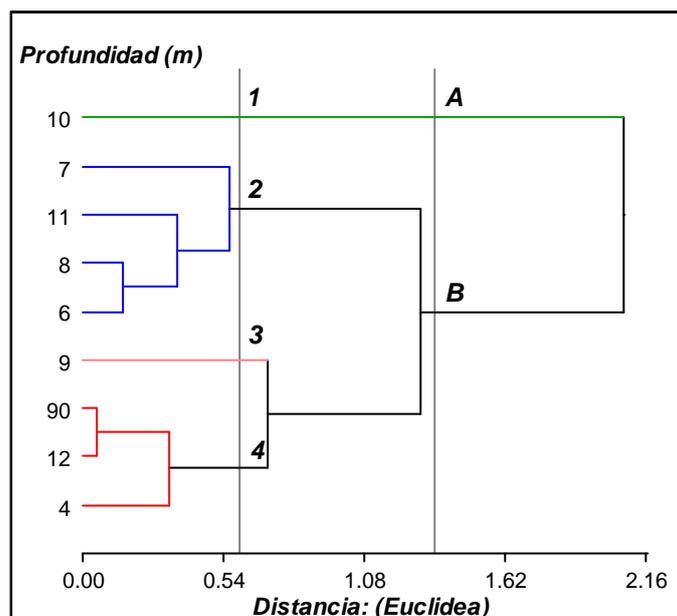


Figura 25. Zona R2: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras de agua tomadas en la época de lluvia

Considerando una distancia euclídea de 1,35 se forman dos conglomerados (A y B) que no entregan demasiada información, pues solo separa los pozos de 10 m del resto, pero si se reduce la distancia a 0,60 se distinguen cuatro conglomerados (1, 2, 3 y 4). Las concentraciones de fluoruro determinadas se ordenan de mayor a menor según los conglomerados 1, 2, 3 y 4 (Anexo, Tabla R2-L).

Del análisis de los resultados obtenidos en ambas épocas, se observa que los mayores valores de fluoruro se concentran en los pozos menos profundos, exceptuando el de 4 m.

### 3.2.4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de la medición de variables de la zona R2, permiten sacar las siguientes conclusiones:

- ❖ Las temperaturas de cada jornada de trabajo estuvieron dentro de los valores promedios para cada época.
- ❖ Las temperaturas promedios en las épocas de sequía y lluvia fueron de 16°C y 23°C, respectivamente, valores característicos de cada temporada.
- ❖ El rango de pH en las muestras recolectadas resultó bastante alcalino, superando, en algunos casos, valores de 9,00.
- ❖ Los valores de STD no superaron el límite de 1.500 mg.L<sup>-1</sup>, sin embargo 5 de ellas presentaron valores por encima de los 1.000 mg.L<sup>-1</sup>: R2-1 y R2-2, pertenecientes a la subzona Fernández; R2-5 y R2-14, pertenecientes a Pozo Suni, tanto en la época de sequía como en la de lluvia; R2-13, de Pozo Suni, únicamente superó este valor en la época de lluvia.
- ❖ Aproximadamente el 50% de las muestras registraron valores de alcalinidad superiores a los 500 mg.L<sup>-1</sup> (concentración a partir de la cual el agua muestra un sabor desagradable). Sin embargo, solo la familia que consume las aguas de donde se extrajo la muestra R2-13 comunicó que al beberla, percibían un sabor amargo en la misma.

- ❖ El 74% de las muestras en la época de lluvia presentan valores de cloruro superiores a los obtenidos en la época de sequía, y únicamente la muestra R2-2, situada en Fernández, superó el límite permitido ( $350 \text{ mg.L}^{-1}$ ) en ambas temporadas.
- ❖ En general, los valores de dureza resultaron inferiores en la época de lluvia y únicamente la muestra R2-12 (Pozo Suni) excedió el valor máximo de dureza total ( $400 \text{ mg.L}^{-1}$ ), en ambas épocas.
- ❖ Las concentraciones de fluoruro de varias muestras resultaron altísimas (R2-1 y R2-4 en Fernández; R2-13 y R2-14 en Pozo Suni) sobre todo en la época de sequía, donde el 53% de ellas se encontraban contaminadas con este analito.
- ❖ El estudio estadístico de las componentes principales analizadas, CP1 y CP2, explica el 100% de la varianza acumulada. En general, este análisis demuestra que la subzona Fernández está asociada a los mayores valores de fluoruro, alcalinidad, cloruro y STD, en ambas épocas.
- ❖ Del análisis de conglomerados jerárquicos se observa que, en general, los pozos más contaminados con fluoruro fueron los que presentaban una profundidad comprendida entre 6 y 11 m.

### 3.3. ANÁLISIS DE LA ZONA R3

La zona R3 del Departamento Robles se sitúa del lado opuesto a las zonas R1 y R2, separada de ambas por la Ruta Nacional N° 34. Posee una superficie aproximada de 150 Km<sup>2</sup>. En ella se definieron solo 3 subzonas: Colonia Jaime, Villa Hipólita y Tramo 20 (cercanías a Tramo 20), debido a que, por encuestas previas realizadas a los habitantes de la región, se pudo determinar que es en estos parajes en donde la población consume agua de calidad incierta. La ubicación geográfica de estas subzonas se presenta en la Figura 26.

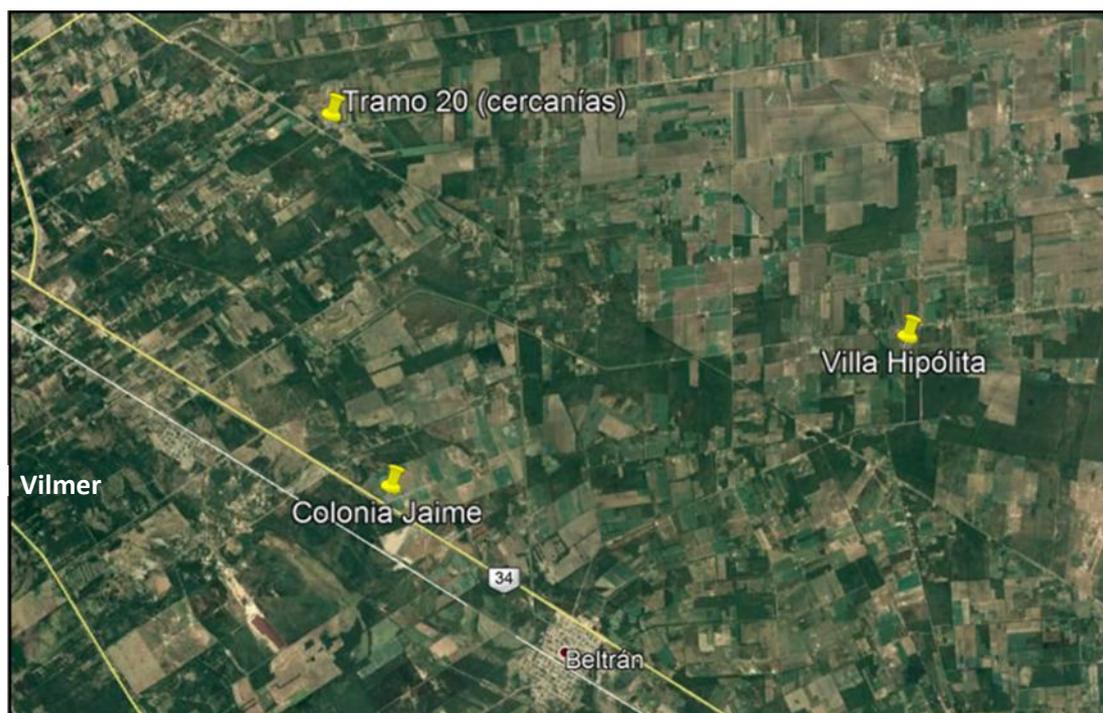


Figura 26. Zona R3 del Departamento Robles. Ubicación de las 3 subzonas (📌)

El trabajo de campo en la zona R3 se realizó en mayo (época de sequía) y en diciembre (época de lluvia), en horas de la mañana.

Se recolectaron 16 muestras de agua subterránea procedentes de pozos localizados en viviendas rurales. En las escuelas de esta zona, los alumnos y maestros consumen agua potable que llega a los establecimientos educativos, en camiones provistos con tanques de agua, enviados por las autoridades gubernamentales desde Vilmer, y que cuenta con agua de red potabilizada. Por ello, todas las muestras de esta zona pertenecen a viviendas y ninguna de ellas a centros educativos. Al igual que en las zonas anteriores, el número de muestras recogidas en cada subzona es variable. La cantidad de muestras recolectadas por subzonas es la siguiente: Colonia Jaime (9 muestras); Villa Hipólita (4 muestras); Tramo 20 (3 muestras).

### 3.3.1. MEDICIONES *IN SITU*

El número de muestras recolectadas en cada subzona, la profundidad de los pozos de los que proceden dichas muestras y los datos obtenidos de las mediciones *in situ*, en época de sequía y de lluvia se presentan en la Tabla 15.

Tabla 15. Zona R3: N° de muestras recolectadas en cada subzona, profundidad de los pozos y mediciones *in situ* realizadas en las épocas de sequía y de lluvia

Subzonas	Muestras	Prof. (m)	Época de sequía				Época de lluvia			
			T amb. (°C)	Tagua (°C)	pH	Cond. (µS.cm <sup>-1</sup> )	T amb. (°C)	Tagua (°C)	pH	Cond. (µS.cm <sup>-1</sup> )
Colonia Jaime	R3-1	12	12	20	7,29	1690	35	29	7,40	1402
	R3-2	12	12	22	7,27	1360	35	33	7,47	1306
	R3-3	7	12	19	8,00	2280	35	32	8,17	2432
	R3-4	100	12	24	7,48	1000	33	23	7,78	1100
	R3-5	8	14	21	7,10	1150	33	26	7,19	1216
	R3-6	8	15	22	7,02	3370	33	23	7,15	2380
	R3-7	30	14	22	8,07	3710	33	28	7,87	2018
	R3-8	4	14	21	7,87	880	33	26	8,11	680
	R3-9	7	14	22	7,26	770	33	26	7,45	776
Villa Hipólita	R3-10	7	19	22	6,92	1020	31	22	7,13	1086
	R3-11	4	19	22	7,10	830	30	25	7,19	780
	R3-12	12	16	23	8,25	1970	30	24	7,92	1884
	R3-13	6	15	22	7,89	860	30	23	8,20	780
Tramo 20	R3-14	7	15	23	8,50	1880	30	25	8,50	1744
	R3-15	11	15	22	8,76	1710	28	24	8,85	1650
	R3-16	9	15	22	9,11	1280	28	25	9,18	1182

Todas las muestras resultaron inodoras e incoloras en el momento de la toma de muestra, pero la familia que consume el agua del pozo correspondiente a la muestra R3-12, en Villa Hipólita, comentó que en ciertas ocasiones, el agua obtenida del pozo solía ser turbia.

La **profundidad de los pozos** de esta zona osciló entre 4 y 100 m. El más profundo (R3-4) corresponde a un pozo comunitario, situado en Colonia Jaime, excavado por un organismo gubernamental, del cual se abastecen de agua aproximadamente unas veinte familias. El pozo más superficial, de 4 m, está ubicado en Villa Hipólita.

La **temperatura ambiente** en la jornada de trabajo, durante la época de sequía, varió entre 12°C y 19°C, adquiriendo un valor medio de 14,5°C; mientras que en la temporada estival (época de lluvia), la temperatura media de la jornada fue de 32°C, con una mínima de 28°C y una máxima de 35°C.

En mayo, la **temperatura del agua** osciló entre 19°C y 24°C, mientras que en diciembre fluctuó entre 22°C y 33°C.

Los valores de **pH** de las muestras tomadas en mayo variaron entre 6,92 y 9,11, mientras que en las muestras tomadas en diciembre, el intervalo de pH presentado estuvo comprendido entre 7,13 y 9,18, ligeramente superior. De entre todas las muestras analizadas, sólo las muestras R3-15 y R3-16, pertenecientes a Tramo 20, superaron el límite máximo permitido de 8,50, tanto en la época de sequía como en la de lluvia.

Los valores de **conductividad** en la época de sequía están comprendidos en el intervalo de 770-3370  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , mientras que en la época de lluvia, los

valores son ligeramente inferiores, comprendidos entre 680-2432  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , si bien la mayoría de los resultados estuvieron por encima de los 1.000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO

Los valores de STD, alcalinidad, cloruro y dureza obtenidos en ambas épocas se presentan en la Tabla 16.

Los datos de **STD** registrados ponen de manifiesto valores comprendidos entre 385-1885  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CaCO}_3$  en la época de sequía y valores comprendidos entre 340-1190  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CaCO}_3$  en la época de lluvia. Únicamente en la época de sequía se registraron dos muestras con valores de STD por encima del valor límite permitido por la legislación (1.500  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CaCO}_3$ ): R3-6 y R3-7, ubicadas en Colonia Jaime. Estas muestras, en la época de lluvia, presentaron una disminución considerable del contenido de STD.

Tabla 16. Zona R3: Valores de STD, alcalinidad, cloruro y dureza en ambas épocas

Subzonas	Muestras	Época de sequía				Época de lluvia			
		STD ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )	Alcalinidad ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )	Cloruro ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cl)	Dureza ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )	STD ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )	Alcalinidad ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )	Cloruro ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cl)	Dureza ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )
Colonia Jaime	R3-1	845 $\pm$ 3	441 $\pm$ 3	213 $\pm$ 2	218 $\pm$ 3	701 $\pm$ 4	333 $\pm$ 4	252 $\pm$ 4	198 $\pm$ 6
	R3-2	680 $\pm$ 5	402 $\pm$ 4	170 $\pm$ 3	157 $\pm$ 4	653 $\pm$ 4	392 $\pm$ 4	174 $\pm$ 3	198 $\pm$ 5
	R3-3	1140 $\pm$ 3	706 $\pm$ 5	256 $\pm$ 5	50 $\pm$ 3	1216 $\pm$ 5	608 $\pm$ 7	217 $\pm$ 4	49 $\pm$ 3
	R3-4	500 $\pm$ 4	266 $\pm$ 4	206 $\pm$ 3	139 $\pm$ 4	550 $\pm$ 4	254 $\pm$ 3	230 $\pm$ 5	119 $\pm$ 3
	R3-5	575 $\pm$ 3	264 $\pm$ 4	185 $\pm$ 3	248 $\pm$ 5	608 $\pm$ 4	216 $\pm$ 4	124 $\pm$ 2	168 $\pm$ 4
	R3-6	1885 $\pm$ 4	372 $\pm$ 4	792 $\pm$ 5	644 $\pm$ 5	1190 $\pm$ 3	314 $\pm$ 4	241 $\pm$ 3	307 $\pm$ 4
	R3-7	1655 $\pm$ 4	804 $\pm$ 6	415 $\pm$ 4	69 $\pm$ 3	1009 $\pm$ 4	372 $\pm$ 3	99 $\pm$ 2	108 $\pm$ 5
	R3-8	440 $\pm$ 3	343 $\pm$ 4	99 $\pm$ 2	128 $\pm$ 3	340 $\pm$ 4	686 $\pm$ 5	90 $\pm$ 3	89 $\pm$ 3
	R3-9	385 $\pm$ 4	264 $\pm$ 3	71 $\pm$ 3	198 $\pm$ 4	388 $\pm$ 3	255 $\pm$ 5	82 $\pm$ 3	178 $\pm$ 4
Villa Hipólita	R3-10	510 $\pm$ 5	333 $\pm$ 5	107 $\pm$ 4	337 $\pm$ 6	543 $\pm$ 5	274 $\pm$ 3	160 $\pm$ 4	109 $\pm$ 4
	R3-11	415 $\pm$ 4	284 $\pm$ 4	92 $\pm$ 2	208 $\pm$ 4	390 $\pm$ 4	235 $\pm$ 3	99 $\pm$ 4	198 $\pm$ 5
	R3-12	985 $\pm$ 3	637 $\pm$ 5	163 $\pm$ 3	69 $\pm$ 3	942 $\pm$ 4	529 $\pm$ 5	153 $\pm$ 4	69 $\pm$ 2
	R3-13	430 $\pm$ 2	333 $\pm$ 4	71 $\pm$ 4	79 $\pm$ 4	390 $\pm$ 3	392 $\pm$ 4	75 $\pm$ 3	49 $\pm$ 2
Tramo 20	R3-14	940 $\pm$ 2	558 $\pm$ 5	107 $\pm$ 4	69 $\pm$ 5	872 $\pm$ 3	412 $\pm$ 4	107 $\pm$ 3	49 $\pm$ 3
	R3-15	855 $\pm$ 5	764 $\pm$ 6	92 $\pm$ 3	30 $\pm$ 3	825 $\pm$ 4	665 $\pm$ 7	128 $\pm$ 5	30 $\pm$ 2
	R3-16	640 $\pm$ 4	568 $\pm$ 7	78 $\pm$ 3	30 $\pm$ 2	591 $\pm$ 4	588 $\pm$ 6	82 $\pm$ 3	29 $\pm$ 3

La **alcalinidad** presenta, en general, valores ligeramente inferiores en la época de lluvia con respecto a la época de sequía, a excepción de 3 muestras, siendo especialmente destacable la muestra R3-8, cuyo valor se duplica en la época de lluvia. Sin embargo, sólo la muestra R3-7 presentó una concentración de alcalinidad superior al límite de  $800 \text{ mg.L}^{-1}$  en la época seca.

Los resultados obtenidos del análisis de **cloruro** muestran valores similares en ambas épocas, comprendidos entre  $71\text{-}256 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Cl}^{-}$  en la época de sequía y valores comprendidos entre  $75\text{-}252 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Cl}^{-}$  en la época de lluvia, a excepción de las muestras R3-6 y R3-7, ubicadas en Colonia Jaime, logrando alcanzar valores de  $\text{Cl}^{-}$  de  $792$  y  $495 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente, en la época de sequía.

Los datos relacionados con la **dureza** muestran, en general, valores inferiores en la época de lluvia que en la de sequía. Todos los análisis ofrecen resultados por debajo del valor límite permitido ( $400 \text{ mg.L}^{-1}$ ), a excepción de la muestra R3-6, que presenta un valor de  $644 \text{ mg.L}^{-1}$  en la época de sequía. Este valor se ve reducido a más de la mitad en la época de lluvia. Es de destacar que los miembros de la familia que se abastece del agua tomada del pozo correspondiente a la muestra R3-6, resaltaron el sabor salado de esta agua.

En general, según se observa en los resultados obtenidos, los valores de todos los parámetros disminuyeron en la época de lluvia con respecto a la época de sequía, no superando ninguna muestra de la época lluviosa los límites establecidos. Esta disminución de los valores puede deberse a una mayor dilución de las aguas, durante la época de lluvias.

## ANÁLISIS DE FLUORURO

Las curvas de calibrado, empleadas para llevar a cabo la cuantificación de la cantidad de fluoruro en las muestras, en las temporadas de sequía y lluvia, presentan los datos estadísticos que se recogen en la Tabla 17.

Tabla 17. Zona R3: Datos estadísticos obtenidos de las curvas de calibrado para la determinación de fluoruro

Datos estadísticos	Época de sequía	Época de lluvia
Ordenada al origen	0,1393	0,2036
Pendiente	-0,0625	-0,0899
Coef. de determinación ( $R^2$ )	0,9820	0,9834
Rango de linealidad	0,0 – 2,0 mg.L <sup>-1</sup> F <sup>-</sup>	0,0 – 2,0 mg.L <sup>-1</sup> F <sup>-</sup>
Ecuación de regresión	$y = 0,1393 - 0,0625 x$	$y = 0,2036 - 0,0899 x$

Las concentraciones de fluoruro, expresadas en mg.L<sup>-1</sup>F<sup>-</sup>, y sus correspondientes desviaciones estándares calculadas a partir de las mediciones de absorbancia efectuadas para cada muestra y de los datos estadísticos, se muestran en la Tabla 18.

La concentración de fluoruro presente en las muestras de agua recogidas en la época de sequía varía entre 0,18 y 2,05 mg.L<sup>-1</sup>, mientras que en las muestras de la temporada de lluvias osciló entre 0,01 y 1,43 mg.L<sup>-1</sup>.

Tabla 18. Zona R3: Concentración de fluoruro en las muestras de agua (en mg.L<sup>-1</sup>) en las épocas de sequía y de lluvia.

Subzonas	Muestras	Prof. (m)	Sequía	Lluvia
			Fluoruro (mg.L <sup>-1</sup> )	
Colonia Jaime	R3-1	12	1,27 ± 0,02	1,23 ± 0,04
	R3-2	12	0,66 ± 0,05	0,88 ± 0,05
	R3-3	7	1,96 ± 0,06	1,43 ± 0,04
	R3-4	100	0,44 ± 0,04	0,14 ± 0,04
	R3-5	8	0,31 ± 0,05	0,01 ± 0,01
	R3-6	8	0,18 ± 0,06	0,01 ± 0,01
	R3-7	30	0,66 ± 0,04	0,01 ± 0,01
	R3-8	4	0,36 ± 0,03	0,52 ± 0,05
	R3-9	7	1,12 ± 0,03	0,59 ± 0,03
Villa Hipólita	R3-10	7	0,29 ± 0,05	0,01 ± 0,01
	R3-11	4	0,23 ± 0,05	0,01 ± 0,01
	R3-12	12	2,05 ± 0,06	1,37 ± 0,04
	R3-13	6	1,45 ± 0,04	1,09 ± 0,04
Tramo 20	R3-14	7	1,96 ± 0,06	1,26 ± 0,02
	R3-15	11	2,04 ± 0,03	1,43 ± 0,02
	R3-16	9	1,94 ± 0,04	1,41 ± 0,03

Para observar mejor estos resultados y compararlos con los límites establecidos, en la Figura 27 se representa la concentración de fluoruro obtenida como resultado de los análisis de las muestras de agua de interés, indicando con una franja verde las concentraciones límite establecidas por la legislación vigente.

En época de sequía, ocho muestras presentan concentraciones menores al límite inferior y la misma cantidad de muestras superan el valor límite máximo, lo que indica que el 50% de las muestras están contaminadas con fluoruro. Además, algunas de estas muestras presentan concentraciones altísimas de fluoruro que casi duplican el límite de 1,00 mg.L<sup>-1</sup>: R3-3 ubicada en Colonia Jaime; R3-12, en Villa Hipólita; R3-14, R3-15 y R3-16 en Tramo 20.

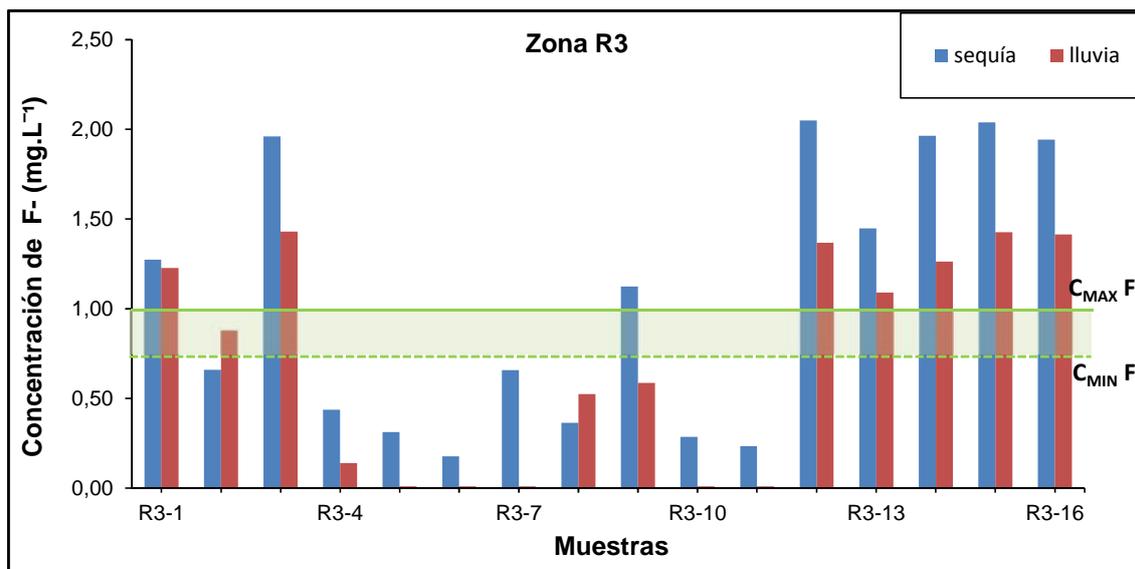


Figura 27. Zona R3: Concentraciones de fluoruro (mg.L<sup>-1</sup>) obtenidas en ambas épocas, indicando la concentración mínima y máxima permitida por la legislación

En la época de lluvia, ocho muestras presentan concentraciones por debajo del límite inferior, siete lo superan y únicamente una muestra presenta un valor comprendido en el intervalo permitido por la legislación. De acuerdo con estos datos, el 44% de las muestras analizadas están contaminadas con fluoruro. Como es lógico, estas muestras son las mismas que las que presentan elevados niveles de fluoruro en la época de sequía, a excepción de la muestra R3-9 (Colonia Jaime).

Comparando los resultados de ambos períodos, se observa una disminución muy evidente de la concentración de fluoruro en la época de lluvia con respecto a la de sequía, observándose incluso valores prácticamente nulos en algunas muestras (R3-5, R3-6, R3-7, R3-10, R3-11). Esto se puede deber a una dilución de las aguas provocada por las abundantes lluvias propias de la época.

### 3.3.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO

A continuación se presentan los resultados obtenidos de los análisis de componentes principales y conglomerados jerárquicos realizados empleando los datos procedentes de los análisis de las muestras de agua de la zona R3, tanto en la época de sequía como en la de lluvia.

#### ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

Para analizar el comportamiento de las seis variables en la zona R3 se consideraron las subzonas Colonia Jaime, Villa Hipólita y Tramo 20 como criterio de clasificación, las que agruparon a las 16 muestras de esta zona.

El comportamiento de las variables se explica estadísticamente con dos componentes principales: CP1 y CP2.

Las cargas o autovectores de cada variable y las varianzas parcial y acumulada en la época de sequía, se presentan en la Tabla 19.

Tabla 19. Zona R3: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1 y CP2 en la época de sequía

<b>Variables</b>	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>
Fluoruro	-0,48	3,6E-03
Alcalinidad	-0,45	0,24
pH	-0,47	0,11
STD	-0,03	0,79
Cloruro	0,34	0,56
Dureza	0,48	2,4E-03
<b>Varianza parcial (%)</b>	<b>73,3</b>	<b>26,7</b>
<b>Varianza acumulada (%)</b>	<b>73,3</b>	<b>100,0</b>

La varianza parcial de la componente CP1 presenta un valor del 73,3% y la de CP2, del 26,7%, generando una varianza acumulada del 100%.

Según las cargas de las variables mayores a 0,40 indicadas en la tabla en color negro, se observa que las variables fluoruro, alcalinidad, pH y dureza presentan mayor correlación con CP1, mientras que las variables STD y cloruro, lo tienen con CP2.

Para completar el análisis, en la Figura 28 se proyectan las 3 subzonas en ejes factoriales, que representan la variación porcentual de cada componente principal. Se observa que la subzona Tramo 20 está asociada a los mayores valores de fluoruro, pH y alcalinidad, mientras que Colonia Jaime se asocia a cloruro y dureza. En Villa Hipólita no predomina ninguna variable.

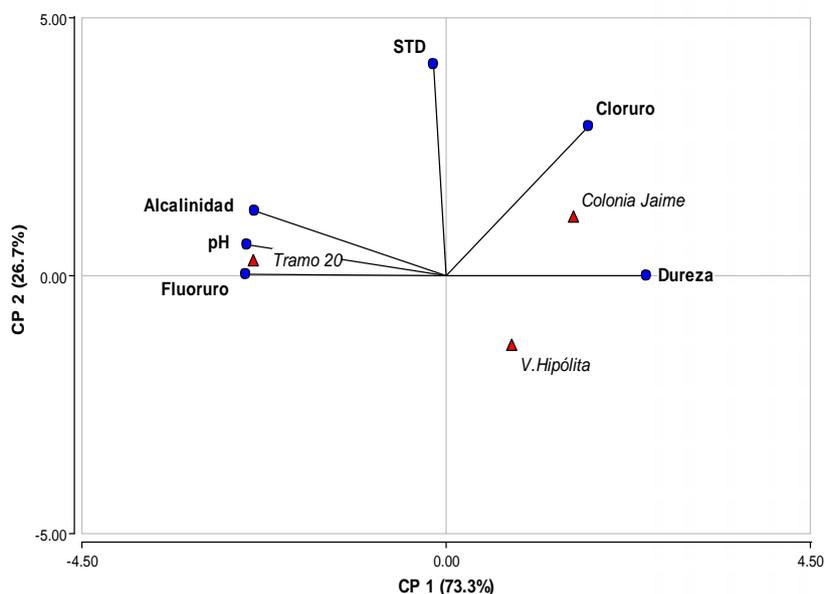


Figura 28. Zona R3: Proyección de las variables en el plano definido por CP1-CP2 en la época de sequía

En la Tabla 20 se presentan los resultados obtenidos del análisis de componentes principales en la época de lluvia. Se observa que las cargas

mayores a 0,40, en valor absoluto (indicadas en negro) asociadas a CP1 (varianza parcial del 78,4%) la brindan las variables fluoruro, alcalinidad, pH y dureza, mientras que con CP2 se asocian las variables cloruro y STD.

Tabla 20. Zona R3: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1 y CP2 en la época de lluvia

Variables	CP1	CP2
Fluoruro	0,46	0,01
Alcalinidad	0,45	0,19
pH	0,46	0,11
STD	0,23	0,76
Cloruro	-0,36	0,54
Dureza	-0,44	0,27
<b>Varianza parcial (%)</b>	<b>78,4</b>	<b>21,6</b>
<b>Varianza acumulada (%)</b>	<b>78,4</b>	<b>100,0</b>

En la figura 29 se muestra la proyección de las componentes CP1 y CP2 en los ejes factoriales.

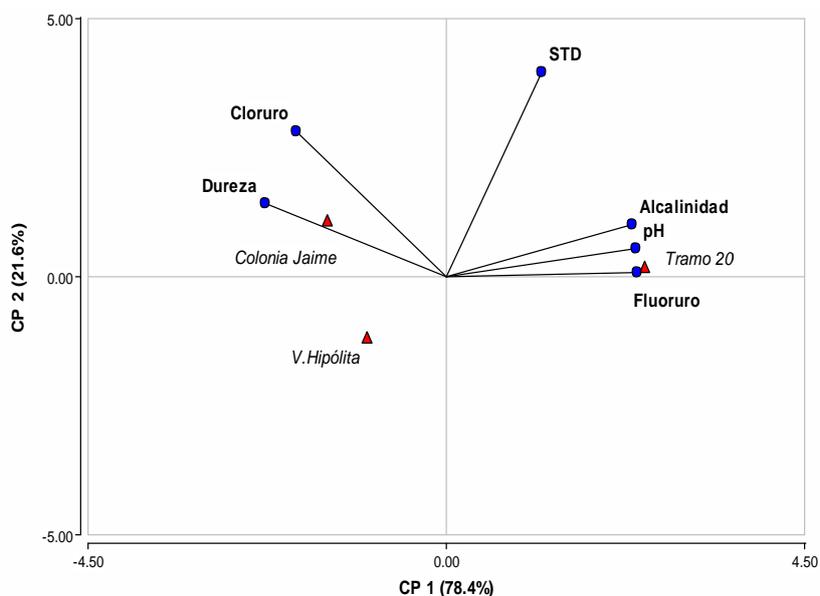


Figura 29. Zona R3: Proyección de las variables en el plano definido por CP1-CP2 en la época de lluvia

La subzona Tramo 20 está asociada a los mayores valores de fluoruro, alcalinidad, pH y STD, donde las tres primeras variables presentan un comportamiento similar al de la época de sequía. Colonia Jaime se asocia a los parámetros cloruro y dureza, y nuevamente en Villa Hipólita no predomina ninguna variable.

### ANÁLISIS DE CONGLOMERADOS JERÁRQUICOS

El dendrograma correspondiente al análisis de conglomerados en la época de sequía en la zona R3 se muestra en la Figura 30. El valor del coeficiente de correlación cofenética fue de 0,862. A una distancia euclídea de 0,91 se observan los conglomerados A y B, donde el primero agrupa los pozos con las mayores concentraciones de fluoruro (Anexo, Tabla R3-S).

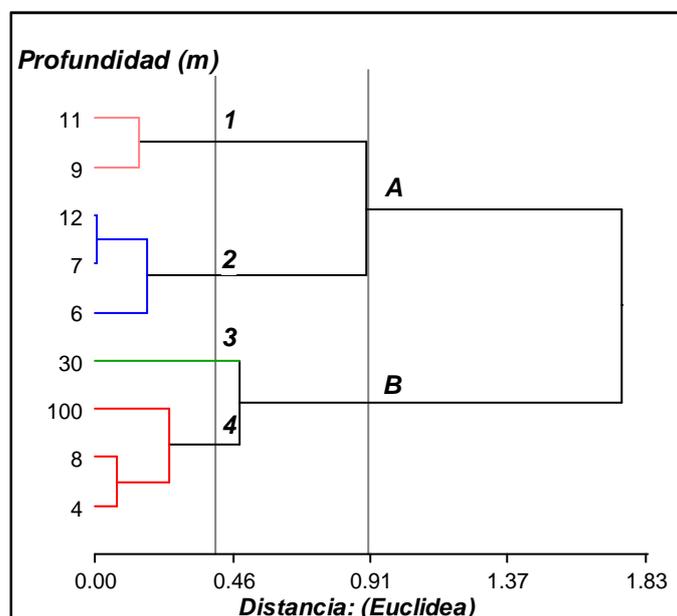


Figura 30. Zona R3: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras de agua tomadas en la época de sequía

Al disminuir la distancia a 0,40 se divisan 4 conglomerados (1, 2, 3 y 4).

Se observa que la concentración de fluoruro disminuye consecutivamente desde el conglomerado 1 al 4. Según los datos de la Tabla R3-S (Anexo), el contenido de este analito presente es mucho mayor en los dos primeros conglomerados.

La Figura 31 presenta el dendrograma correspondiente al análisis de conglomerados en la época de lluvia, cuyo coeficiente de correlación cofenética es de 0,927. A una distancia euclídea de 0,91 nuevamente se forman dos conglomerados (A y B), donde el primero representa a los pozos con mayor contenido de fluoruro. Al realizar una discriminación más grande con una distancia de 0.40, se forman cuatro conglomerados (1, 2, 3 y 4), donde la concentración disminuye desde el 1 al 4 (Anexo, Tabla R3-L).

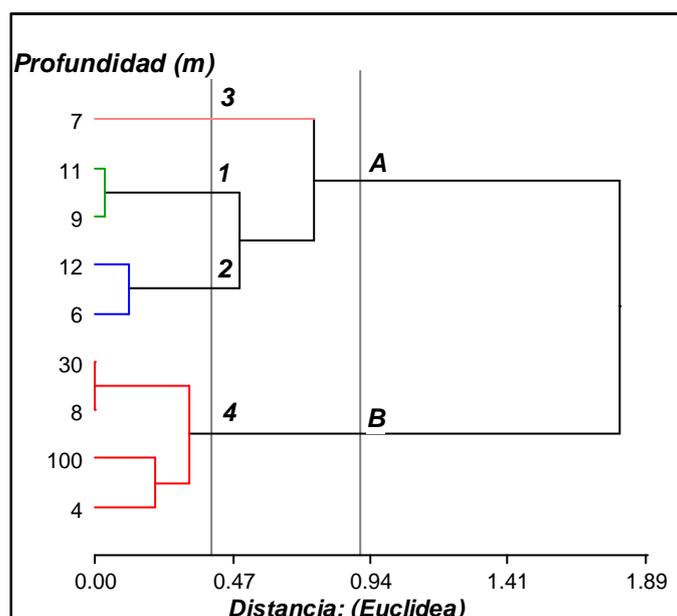


Figura 31. Zona R3: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestra de agua tomadas en la época de lluvia

Los comportamientos resultaron bastante similares en ambas épocas, por lo que se concluye que los pozos de 11 y 9 m, son los que presentan mayores

valores de contaminación por fluoruro. Estos pozos corresponden a las muestras R3-15 y R3-16, ubicadas en la subzona Tramo 20.

### 3.3.4. CONCLUSIONES

Los resultados de los análisis correspondientes a la zona R3 permiten concluir lo siguiente:

- ❖ Las temperaturas de cada jornada de trabajo estuvieron dentro de los valores promedio para cada época.
- ❖ La temperatura promedio de las muestras de agua fue de 22°C en la época seca y de 26°C en la época lluviosa, que condice con las temperaturas ambientales de cada temporada.
- ❖ Los valores de pH de las muestras resultaron similares en las dos temporadas y estuvieron dentro del rango permitido (6,50-8,50).
- ❖ En la época de sequía, solo dos muestras registraron valores de STD por encima del valor límite permitido por la legislación (1.500 mg.L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>): R3-6 y R3-7, ubicadas en Colonia Jaime. Estas muestras, en la época de lluvia, presentaron una disminución considerable.
- ❖ Los valores de alcalinidad resultaron ligeramente inferiores en la época de lluvia con respecto a la época de sequía, y sólo la muestra R3-7

(Colonia Jaime) presentó una concentración de alcalinidad superior al límite de  $800 \text{ mg.L}^{-1}$  en la época seca.

- ❖ Los resultados obtenidos de cloruro muestran valores similares en ambas épocas, y por debajo del límite permitido ( $350 \text{ mg.L}^{-1}$ ), a excepción de las muestras R3-6 y R3-7, ubicadas en Colonia Jaime, con valores de  $792$  y  $495 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente, en la época de sequía.
- ❖ Los datos de la dureza muestran, valores inferiores en la época de lluvia que en sequía. Todos estuvieron por debajo del valor límite ( $400 \text{ mg.L}^{-1}$ ), a excepción de la muestra R3-6 que presenta un valor de  $644 \text{ mg.L}^{-1}$  en la época de sequía y disminuye notablemente en época lluviosa.
- ❖ Casi el 50% de las muestras, en ambas épocas, excedieron el límite máximo de  $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$  para fluoruro.
- ❖ Del análisis de componentes principales, se manifiesta que la subzona Tramo 20 está asociada a los mayores valores de fluoruro, alcalinidad, y pH, mientras que Colonia Jaime se asocia a cloruro y dureza.
- ❖ El análisis de conglomerados jerárquicos muestra que las mayores concentraciones de fluoruro se presentan en los pozos de agua de 11 y 9 m, correspondientes a las muestras R3-15 y R3-16 ubicadas en la subzona Tramo 20.

## **4. DEPARTAMENTO BANDA**

En el Departamento Banda se han seleccionado 3 zonas (B1, B2 y B3) y un total de 8 subzonas, de las que se han tomado 39 muestras, tal y como se ha detallado en la Tabla 1 y Figura 13 (Sección 1). El criterio de selección de las diferentes zonas de este Departamento se basa en la cercanía entre los parajes estudiados cuyos habitantes consumen agua no tratada bajo normas de potabilización. Hay que indicar que el número de poblaciones rurales dispersas que no cuentan con agua potable en este Departamento es menor que en el Departamento Robles, de ahí que el número de subzonas y muestras considerado, sea también menor.

A continuación, en los siguientes apartados se detallan la localización y características de las zonas y subzonas definidas en el Departamento Banda, de acuerdo a los criterios de selección descritos anteriormente. Además, se presentan los resultados obtenidos y la discusión de los mismos, haciendo una exposición para cada una de las zonas, diferenciando las distintas épocas del año estudiadas.

### **4.1. ANÁLISIS DE LA ZONA B1**

La zona B1 se encuentra en las cercanías de la ruta provincial N° 5, con una superficie aproximada de 100 Km<sup>2</sup>. Esta zona incluye dos subzonas: El Puestito y Cara Pujio. La ubicación geográfica de cada subzona se puede apreciar en la Figura 32.



Figura 32. Zona B1 del Departamento Banda. Ubicación de las 2 subzonas (📌)

La toma de muestra en la zona B1 del Departamento Banda se realizó en marzo (época de lluvia) y en septiembre (época de sequía), en horario de mañana, entre las 8:00 y las 14:00 h.

Se recolectaron 13 muestras de agua subterránea procedentes de pozos situados en viviendas rurales, puesto que en las escuelas se consume agua potable provista por los organismos gubernamentales. El número de muestras por subzona es el siguiente: El puestito (4 muestras) y Cara Pujio (9 muestras).

En la subzona Cara Pujio existen varios hogares que cuentan con agua potable. Sin embargo, sus habitantes comentaron que continúan utilizando el agua de los pozos tanto para consumo humano como para los animales, pues en muchas ocasiones se suelen quedar sin agua de red, debido fundamentalmente a problemas eléctricos o de bajo caudal.

#### 4.1.1. MEDICIONES *IN SITU*

En la Tabla 21 se presenta el número de muestras tomadas en cada subzona, la profundidad de los pozos de agua y los resultados obtenidos de las mediciones *in situ* realizadas durante las épocas de sequía y lluvia.

Tabla 21. Zona B1: N° de muestras recolectadas por subzona, profundidad de los pozos y mediciones *in situ* realizadas en las épocas de sequía y de lluvia

Subzonas	Muestras	Prof. (m)	Época de sequía				Época de lluvia			
			T amb. (°C)	Tagua (°C)	pH	Cond. ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	T amb. (°C)	Tagua (°C)	pH	Cond. ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )
El Puestito	B1-1	8	18	21	7,56	1726	21	22	7,59	1710
	B1-2	12	18	21	7,78	1524	21	23	8,55	1478
	B1-3	7	18	21	7,73	1720	22	22	7,85	1602
	B1-4	7	19	21	7,77	1820	22	23	7,85	1918
Cara Pujio	B1-5	8	17	20	7,47	730	21	22	7,35	608
	B1-6	6	17	21	7,22	1222	21	22	7,2	1192
	B1-7	6	18	20	7,28	1324	21	22	7,09	1336
	B1-8	5	16	18	7,01	624	21	22	6,86	598
	B1-9	6	18	20	7,14	726	21	22	7,62	802
	B1-10	6	18	20	7,45	2422	21	22	7,87	2502
	B1-11	6	17	20	7,06	724	21	22	7,08	850
	B1-12	7	18	20	7,24	1720	21	22	7,22	1902
	B1-13	7	19	20	7,12	926	21	22	6,89	928

Tal y como se observa en los datos de la tabla, todos los pozos de agua de la zona B1 son de poca profundidad, oscilando entre los 5 y 12 m, estando localizado en Cara Pujio el más superficial, y en El Puestito, el más profundo.

Todas las muestras de agua presentaron características organolépticas dentro de los parámetros normales.

En la época de sequía, la **temperatura media** de la jornada fue de 18°C, con una mínima de 16°C y una máxima de 19°C, mientras que en la temporada lluviosa la temperatura se mantuvo casi en el mismo valor (21°C) durante toda la jornada de trabajo.

El valor de la **temperatura de las muestras** de agua en la temporada de sequía osciló entre 18°C y 21°C, mientras que en la época estival prácticamente se mantuvo en 22°C.

En la época de sequía, los valores de **pH** no variaron demasiado, situándose en un estrecho intervalo comprendido entre 7,01 y 7,78, mientras que durante la época de lluvia los valores oscilaron entre 6,86 y 8,55; solo la muestra B1-2 (Cara Pujio) superó levemente el límite máximo.

En cuanto a la **conductividad eléctrica**, los datos obtenidos fueron muy similares para cada muestra en ambas épocas. Los valores oscilan entre 624-2422  $\mu\text{Scm}^{-1}$  en la época de sequía, y entre 598-2502  $\mu\text{Scm}^{-1}$  en la de lluvia. Sólo la muestra B1-10 (Cara Pujio) presentó un valor muy elevado en ambas épocas (alrededor de 2500  $\mu\text{Scm}^{-1}$ ). En general, se observa que en la temporada de sequía los valores de conductividad del 50 % de las muestras resultaron levemente mayores que los obtenidos en la época de lluvia.

#### 4.1.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO

En la tabla 22 se muestran los resultados obtenidos de STD, alcalinidad, dureza total (expresados en  $\text{mg.L}^{-1}$   $\text{CaCO}_3$ ) y cloruros (expresados en  $\text{mg.L}^{-1}$   $\text{Cl}^-$ ), en las épocas de sequía y de lluvia.

Los datos obtenidos de los análisis de **STD** muestran valores comprendidos entre 312-1211  $\text{mg.L}^{-1}$  en la época de sequía, y valores entre 304-1251  $\text{mg.L}^{-1}$ , en la época de lluvia. Los valores son similares en las dos épocas para cada muestra, siendo ligeramente inferiores en la época de lluvia para el 50 % de las muestras. Todas las muestras presentan valores por debajo del límite establecido en ambas épocas (1500  $\text{mg.L}^{-1}$ ). La muestra B1-10, tomada de Cara Pujio es la que muestra un valor más elevado de STD, por encima de 1000  $\text{mg.L}^{-1}$ , tanto en la época de sequía como en la de lluvia.

La **alcalinidad** de las muestras varía entre 333-862 mg.L<sup>-1</sup> en la época de sequía y entre 274-725 mg.L<sup>-1</sup> en la época de lluvia. Todos ellos, a excepción de la muestra B1-3 (El Puestito) en la época de sequía, son valores que se sitúan por debajo del límite máximo establecido (800 mg.L<sup>-1</sup>).

Tabla 22. Zona B1: Valores de STD, alcalinidad, cloruros y dureza en ambas épocas

Subzonas	Muestras	Época de sequía				Época de lluvia			
		STD (mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	Alcalinidad (mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	Cloruro (mg.L <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup> )	Dureza (mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	STD (mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	Alcalinidad (mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	Cloruro (mg.L <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup> )	Dureza (mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )
El Puestito	B1-1	863 ±4	333 ±3	348 ±2	265 ±4	855 ±3	529 ±4	366 ±3	175 ±3
	B1-2	762 ±3	451 ±4	355 ±3	100 ±3	739 ±3	627 ±5	284 ±3	20 ±2
	B1-3	860 ±5	862 ±4	476 ±4	240 ±4	801 ±4	725 ±4	416 ±4	195 ±3
	B1-4	910 ±4	549 ±5	405 ±3	30 ±2	959 ±5	666 ±4	455 ±4	235 ±4
Cara Pujio	B1-5	365 ±3	255 ±2	92 ±1	330 ±3	304 ±2	255 ±2	93 ±2	210 ±2
	B1-6	611 ±3	353 ±2	284 ±2	540 ±5	596 ±3	294 ±3	199 ±2	390 ±4
	B1-7	662 ±4	608 ±5	266 ±3	460 ±4	668 ±4	451 ±3	256 ±4	450 ±5
	B1-8	312 ±2	412 ±5	124 ±3	380 ±5	299 ±1	274 ±3	114 ±3	225 ±3
	B1-9	363 ±2	333 ±3	142 ±2	580 ±4	401 ±2	392 ±2	274 ±4	345 ±4
	B1-10	1211 ±4	627 ±5	490 ±3	700 ±4	1251 ±4	627 ±4	639 ±4	570 ±4
	B1-11	362 ±1	451 ±3	135 ±3	510 ±3	425 ±3	510 ±4	135 ±2	355 ±5
	B1-12	860 ±4	568 ±4	458 ±4	710 ±4	951 ±3	274 ±1	497 ±5	545 ±5
	B1-13	463 ±3	431 ±2	89 ±2	650 ±5	464 ±4	568 ±3	149 ±3	425 ±3

En cuanto a la presencia de **cloruro**, los resultados muestran valores comprendidos entre 89-490 mg.L<sup>-1</sup> en la época de sequía y valores entre 93-639 mg.L<sup>-1</sup> en la época de lluvia. De todas las muestras analizadas, cinco de ellas excedieron el límite máximo (350 mg.L<sup>-1</sup>) tanto en la época de sequía (B1-2, B1-3 y B1-4 en El Puestito; B1-10 y B1-12 en Cara Pujio) como en la época de lluvia (B1-1, B1-3 y B1-4 en El Puestito; B1-10 y B1-12, en Cara Pujio).

Los análisis de **dureza** varían entre 30-710 mg.L<sup>-1</sup> en la época de sequía y entre 20-570 mg.L<sup>-1</sup> en la época de lluvia. Siete de las muestras analizadas superaron el límite de dureza en la época de sequía (B1-6, B1-7, B1-9, B1-10, B1-11, B1-12 y B1-13, ubicadas en Cara Pujio), mientras que solo cuatro de

ellas (B1-7, B1-10, B1-12 y B1-13, también localizadas en Cara Pujio), lo exceden en la temporada lluviosa.

La familia que consume el agua del pozo de donde se extrajo la muestra B1-3 comentó, que en ciertas ocasiones, este agua suele tener un sabor “raro”. Como se puede observar en la Tabla 22, esta muestra presenta valores elevados de alcalinidad, por lo que el sabor extraño del agua podría deberse a este parámetro, pues se sabe que una alcalinidad por encima de los 400 mg.L<sup>-1</sup> suele generar en el agua un sabor desagradable o amargo.

## ANÁLISIS DE FLUORURO

La determinación de fluoruro en las muestras se llevó a cabo mediante dos rectas de calibrado, una para cada estación. Los datos estadísticos asociados a estas curvas de calibrado se presentan en la Tabla 23.

Tabla 23. Zona B1: Datos estadísticos obtenidos de las curvas de calibrado para la determinación de fluoruro

Datos estadísticos	Época de sequía	Época de lluvia
Ordenada al origen	0,1277	0,1065
Pendiente	-0,0617	-0,0472
Coef. de determinación (R <sup>2</sup> )	0,9663	0,9674
Rango de linealidad	0,0 – 2,0 mg.L <sup>-1</sup> F <sup>-</sup>	0,0 – 2,0 mg.L <sup>-1</sup> F <sup>-</sup>
Ecuación de regresión	$y = 0,1277 - 0,0617 x$	$y = 0,1065 - 0,0472 x$

Las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras analizadas en ambas épocas se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24. Zona B1: Concentración de fluoruro en las muestras de agua (en mg.L<sup>-1</sup>) en las épocas de sequía y de lluvia

Subzonas	Muestras	Prof. (m)	Sequía	Lluvia
			Fluoruro (mg.L <sup>-1</sup> )	
El Puestito	B1-1	8	1,29 ± 0,04	1,60 ± 0,05
	B1-2	12	1,90 ± 0,04	1,79 ± 0,04
	B1-3	7	2,00 ± 0,04	1,71 ± 0,04
	B1-4	7	1,81 ± 0,03	1,66 ± 0,06
Cara Pujio	B1-5	8	0,95 ± 0,07	0,35 ± 0,04
	B1-6	6	0,62 ± 0,04	0,41 ± 0,04
	B1-7	6	0,62 ± 0,06	0,01 ± 0,01
	B1-8	5	0,42 ± 0,04	0,03 ± 0,02
	B1-9	6	0,57 ± 0,03	0,01 ± 0,01
	B1-10	6	1,00 ± 0,06	0,60 ± 0,03
	B1-11	6	0,52 ± 0,04	0,02 ± 0,01
	B1-12	7	0,55 ± 0,04	0,01 ± 0,01
	B1-13	7	0,39 ± 0,04	0,01 ± 0,01

La concentración de fluoruro durante las épocas de sequía y lluvia osciló entre 0,39 y 2,00 mg.L<sup>-1</sup>, y 0,01 y 1,79 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para observar mejor estos resultados respecto a los límites establecidos, en la Figura 33 se representa la concentración de fluoruro frente a las muestras analizadas en ambas épocas, indicando en una franja sombreada de color verde, los límites inferior y superior establecidos por la legislación vigente, considerados como los valores entre los que debe oscilar una concentración adecuada de fluoruro en las aguas de consumo humano.

Como se puede observar, en la temporada de sequía, siete muestras presentan concentraciones por debajo del límite inferior (muestras B1-6, B1-7, B1-8, B1-9, B1-11, B1-12 y B1-13, localizadas en Cara Pujio), mientras que cuatro muestras (B1-1, B1-2, B1-3 y B1-4 de El Puestito) exceden el valor de 1,0 mg.L<sup>-1</sup> (máximo establecido). De acuerdo a estos resultados, el 31 % de las

muestras están contaminadas con fluoruro. Algunas de estas muestras presentan valores tan elevados, que prácticamente duplican el límite superior.

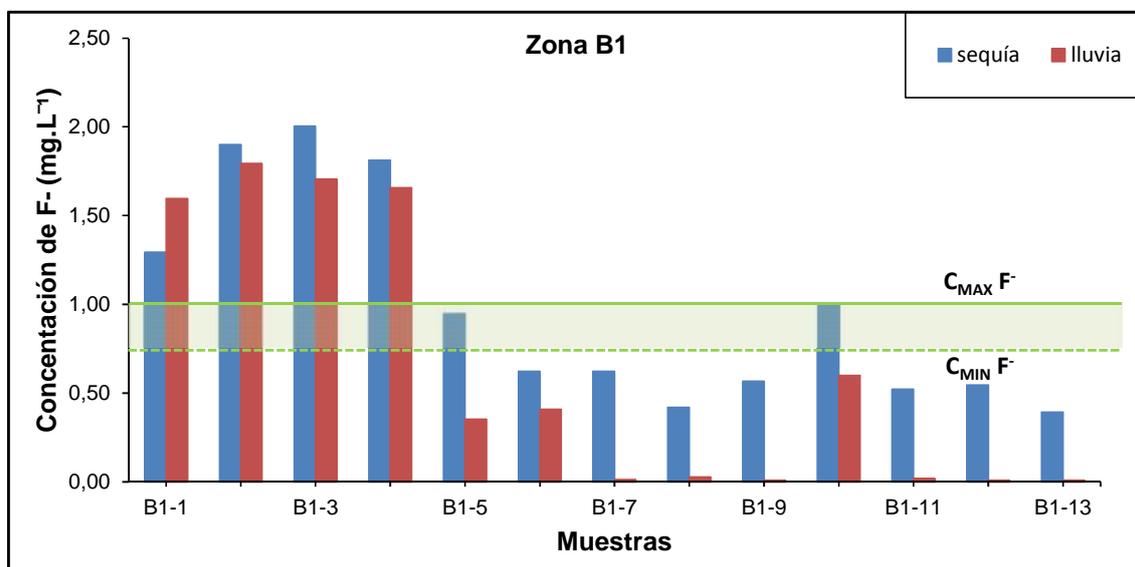


Figura 33. Zona B1: Concentraciones de fluoruro ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) obtenidas en ambas épocas, indicando la concentración mínima y máxima permitida por la legislación

En la época de lluvia, las 4 muestras de El Puestito (B1-1, B1-2, B1-3 y B1-4) nuevamente superaron el límite de  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ . Además, se observa que ninguna de las muestras analizadas contiene las cantidades de fluoruro recomendadas para una buena salud bucal, es decir, comprendida entre los límites inferior y superior.

Al comparar los resultados entre ambas épocas, se observa una disminución muy marcada de las concentraciones de fluoruro en la época de lluvia con respecto a la de sequía, sobre todo en 6 de las muestras analizadas, en las que la concentración llega a ser prácticamente inexistente (muestras B1-7, B1-8, B1-9, B1-11, B1-12 y B1-13, localizadas en Cara Pujio). A pesar de haber recolectado las muestras en meses diferentes a los que se tomaron las

muestras del Departamento Robles, se observa cómo se mantiene la tendencia de disminución del contenido de fluoruro en la época de lluvia.

#### **4.1.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO**

La variabilidad de los parámetros cuantificados en las muestras de agua analizadas en esta zona de Banda, B1, se ha estudiado mediante el análisis de componentes principales y de conglomerados jerárquicos o clúster.

#### **ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES**

En la zona B1 se utilizaron como criterio de clasificación las subzonas El puestito (conformada por 4 muestras) y Cara Pujio (9 muestras).

El comportamiento de las seis variables se explica estadísticamente con dos componentes principales: CP1 y CP2.

Las cargas de cada variable por componente principal (las mayores a 0,40; en color negro y las menores en color azul) y las varianzas parcial y acumulada, durante la época de sequía, se presentan en la Tabla 25.

La totalidad de la varianza acumulada la establece la componente principal CP1. En la tabla se observa que todas las variables presentan cargas mayores a 0,40 con CP1.

Tabla 25. Zona B1: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1y CP2 en la época de sequía

Variables	CP1	CP2
Fluoruro	0,41	0,00
Alcalinidad	0,41	-0,42
pH	-0,47	0,11
STD	0,41	0,00
Cloruro	0,41	-0,28
Dureza	-0,41	0,15
<b>Varianza parcial (%)</b>	<b>100,0</b>	<b>0,0</b>
<b>Varianza acumulada (%)</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

La distribución de las variables en ejes factoriales muestra de forma gráfica el comportamiento de las mismas (Figura 34).

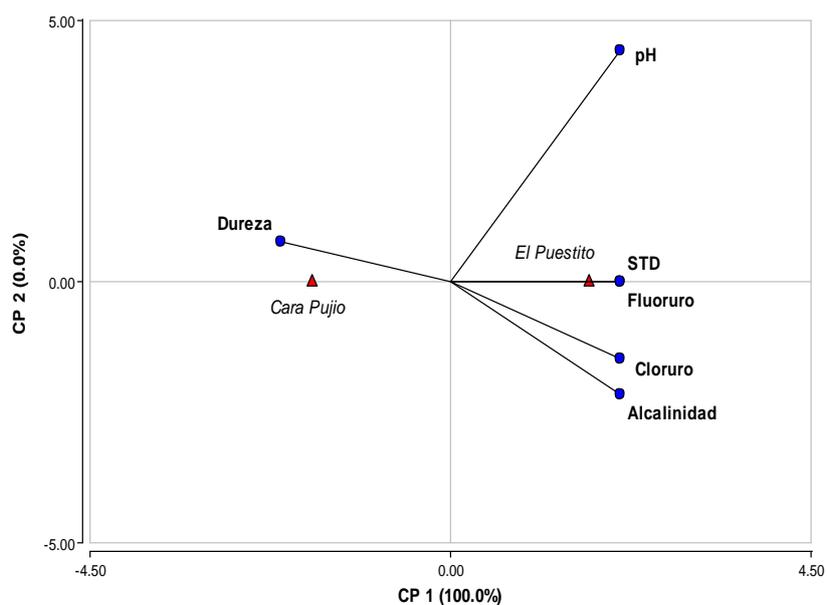


Figura 34. Zona B1: Proyección de las variables en el plano definido por CP1-CP2 en la época de sequía

Se observa que la subzona El Puestito está asociada a los mayores porcentajes de fluoruro y STD, mientras que la subzona Cara Pujio se caracteriza por contener alto contenido de dureza. No se presenta una relación notoria de pH, alcalinidad y cloruro con ninguna de las dos subzonas definidas.

En la Tabla 26 se presenta el análisis de componentes principales con los datos recogidos en la época de lluvia.

Tabla 26. Zona B1: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1 y CP2 en la época de lluvia

Variables	CP1	CP2
Fluoruro	0,41	-0,02
Alcalinidad	0,41	-0,65
pH	0,41	-1,4E-03
STD	0,41	0,00
Cloruro	0,41	0,76
Dureza	-0,41	0,08
<b>Varianza parcial (%)</b>	<b>100,0</b>	<b>0,0</b>
<b>Varianza acumulada (%)</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

Nuevamente se obtiene una correlación total de las variables con la componente principal CP1. Esto se observa de forma gráfica en la Figura 35.

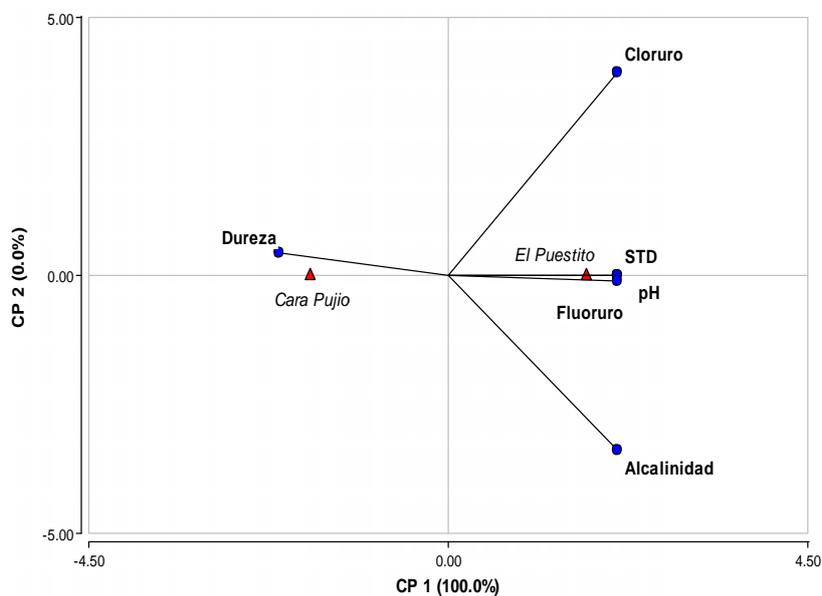


Figura 35. Zona B1: Proyección de las variables en el plano definido por CP1-CP2 en la época de lluvia

La componente CP1 separa la variable dureza del resto. En esta ocasión la subzona El Puestito está asociada a tres variables: fluoruro, STD y pH, mientras que en Cara Pujio continua predominando la dureza. Las variables cloruro y alcalinidad no se asocian a ninguna de las subzonas estudiadas. En general, este comportamiento resultó similar al observado en la época de sequía.

### ANÁLISIS DE CONGLOMERADOS JERÁRQUICOS

La variación del contenido de fluoruro según la profundidad de los pozos de agua se estudió mediante el análisis de conglomerados, en cada una de las épocas objeto de estudio.

El dendrograma correspondiente a la época de sequía en la zona B1 se muestra en la Figura 36.

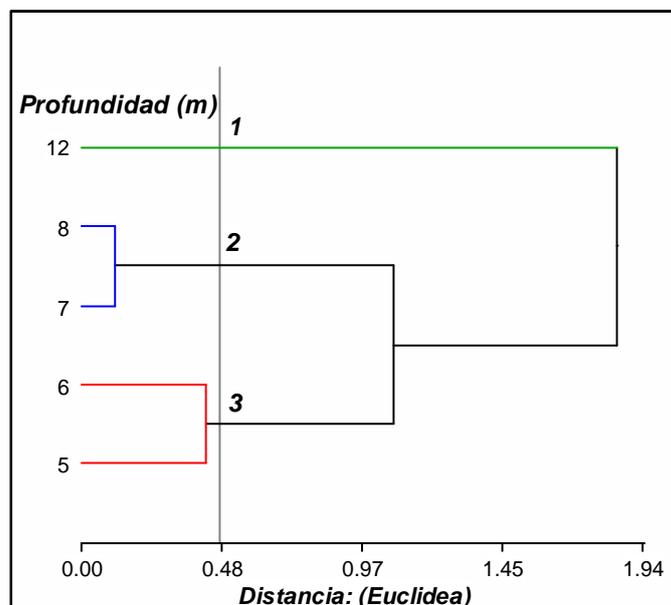


Figura 36. Zona B1: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras de agua tomadas en la época de sequía

Esta representación arrojó un coeficiente de correlación cofenética de 0,904. Si se considera una distancia euclídea de 0,48, se distinguen tres conglomerados (1, 2 y 3), donde el primero contiene al pozo con mayor concentración de fluoruro (Anexo, Tabla B1-S). La disminución del contenido de este analito ocurre progresivamente desde el conglomerado 1 al 3.

La Figura 37 presenta el dendrograma correspondiente al análisis de conglomerados en la época de lluvia. El coeficiente de correlación cofenética es de 0,863.

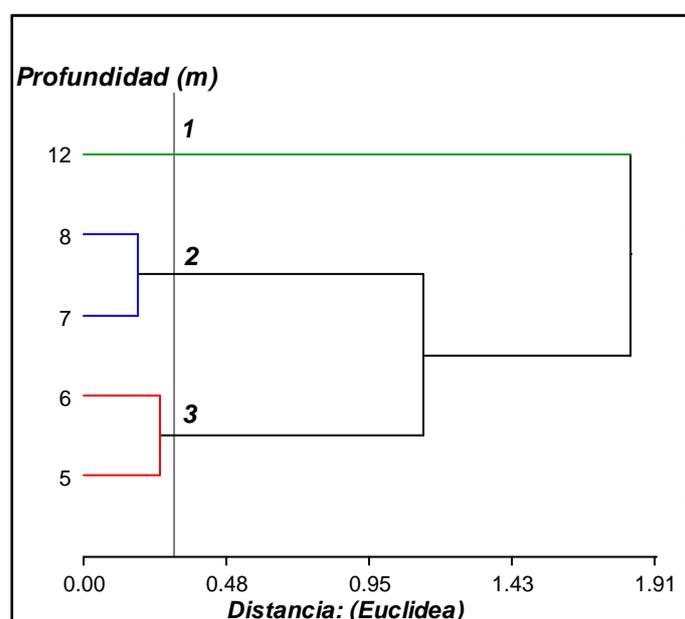


Figura 37. Zona B1: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras de agua tomadas en la época de lluvia

Nuevamente se distinguen tres conglomerados (1, 2 y 3) a una distancia euclídea de 0,30. Los pozos de 12, 8 y 7 m, que corresponden a los dos primeros conglomerados, son los que presentan las mayores concentraciones de fluoruro (Anexo, Tabla B1-L).

En ambas épocas, los comportamientos resultaron idénticos. Los pozos de agua más contaminados con fluoruro presentan profundidades de 12, 8 y 7 m, correspondientes a las muestras B1-2, B1-1, B1-3, B1-4 y B1-7, todos pertenecientes a la subzona El Puestito.

#### 4.1.4. CONCLUSIONES

Los datos relativos a esta zona B1 infieren las siguientes conclusiones:

- ❖ Las temperaturas ambientales, en ambas épocas, oscilaron entre 17 y 22 °C, mientras que la temperatura promedio de las muestras de agua fue de 21°C en ambas épocas.
- ❖ Los valores de pH de las muestras resultaron ligeramente alcalinos y todas presentaron valores dentro del rango permitido, excepto una, B1-2 (Cara Pujio) que superó levemente el límite máximo en la época lluviosa.
- ❖ Los valores de STD resultaron similares en las dos épocas para cada muestra, siendo ligeramente inferiores en la época de lluvia para el 50 % de ellas. Todas las muestras presentaron valores por debajo del límite establecido en ambas épocas (1500 mg.L<sup>-1</sup>).
- ❖ Todas las muestras registraron valores de alcalinidad por debajo del límite máximo establecido (800 mg.L<sup>-1</sup>), a excepción de la muestra B1-3 (El Puestito) en la época de sequía.

- ❖ De las muestras analizadas, cinco de ellas excedieron el límite máximo de cloruro ( $350 \text{ mg.L}^{-1}$ ) tanto en la época de sequía (B1-2, B1-3 y B1-4 en El Puestito; B1-10 y B1-12 en Cara Pujio) como en la época de lluvia (B1-1, B1-3 y B1-4 en El Puestito; B1-10 y B1-12, en Cara Pujio).
- ❖ Siete de las muestras analizadas superaron el límite de dureza en la época de sequía (B1-6, B1-7, B1-9, B1-10, B1-11, B1-12 y B1-13, mientras que solo cuatro de ellas (B1-7, B1-10, B1-12 y B1-13), lo exceden en la temporada lluviosa. Todas estas muestras corresponden a la subzona Cara Pujio.
- ❖ El 31% de las muestras registraron concentraciones de fluoruro superiores al límite máximo de  $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$ , donde algunas de ellas lo superaron ampliamente hasta alcanzar valores de  $2,00 \text{ mg.L}^{-1}$ .
- ❖ Los resultados arrojados por el análisis de componentes principales indican que la subzona El Puestito está asociada a los mayores valores de fluoruro y STD, mientras que Cara Pujio se caracteriza por contener alto contenido de dureza.
- ❖ El análisis de conglomerados jerárquicos indica que los pozos de agua de 12, 8 y 7 m de profundidad son los más contaminados con fluoruro, predominando esta condición a las muestras de la subzona El Puestito (B1-1, B1-2, B1-3 y B1-4).

## 4.2. ANÁLISIS DE LA ZONA B2

La zona B2 posee una superficie aproximada de 100 Km<sup>2</sup>. Está situada al norte de la ciudad de La Banda, a unos 30 Km de la misma. En esta zona se han definido 3 subzonas: San Juan, San Lorenzo y Victoria. La ubicación geográfica de estas subzonas se observa en la Figura 38.

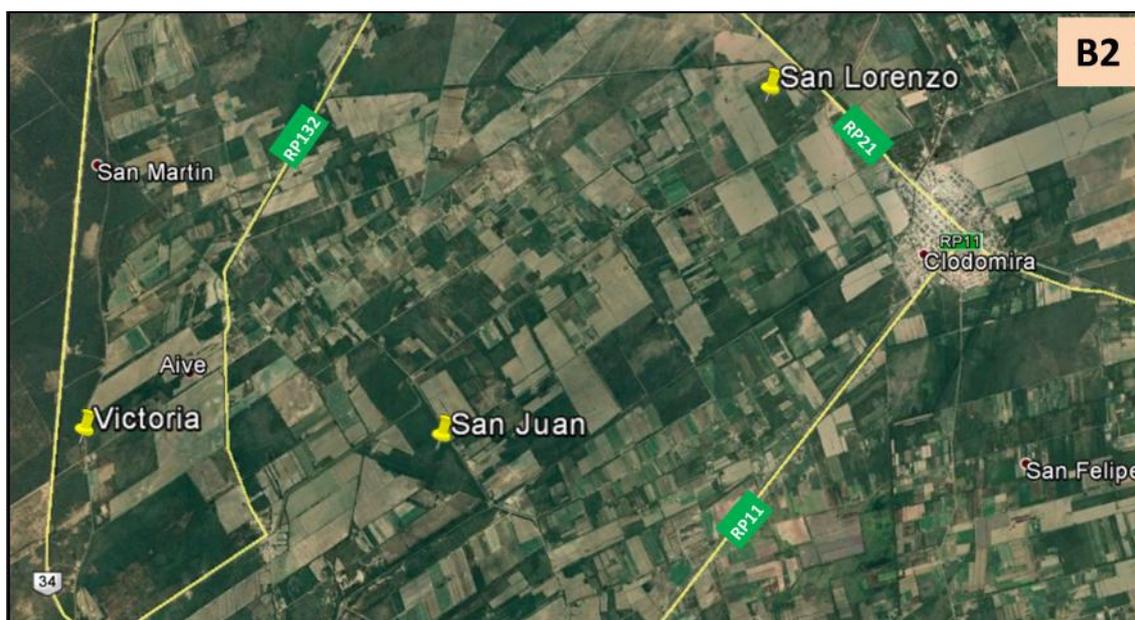


Figura 38. Zona B2 del Departamento Banda. Ubicación de las 3 subzonas (📌)

Los trabajos de campo en la zona B2 se realizaron en el mes de junio (época de sequía) y en noviembre (época de lluvia), en horas de la mañana.

Se recolectaron 11 muestras de agua subterránea en viviendas rurales únicamente, puesto que en las escuelas de la zona se consume agua potable distribuida por organismos gubernamentales. La distribución del número de muestras recogidas por subzona es la siguiente: San Juan (7 muestras), San Lorenzo (3 muestras) y Victoria (1 muestra).

#### 4.2.1. MEDICIONES *IN SITU*

En la Tabla 27 se presenta el número de las muestras tomadas en cada subzona, la profundidad de los pozos de agua y los resultados de las mediciones *in situ* realizadas en la zona B2 durante ambas épocas.

Tabla 27. Zona B2: N° de muestras recolectadas en cada subzona, profundidad del pozo y resultado de mediciones *in situ* realizadas en las épocas de sequía y de lluvia

Subzonas	Muestras	Prof. (m)	Época de sequía				Época de lluvia			
			T amb. (°C)	Tagua (°C)	pH	Cond. ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	T amb. (°C)	Tagua (°C)	pH	Cond. ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )
San Juan	B2-1	140	16	21	8,03	1112	22	24	7,75	1094
	B2-2	26	16	20	8,25	576	22	20	8,08	554
	B2-3	130	17	22	8,03	1482	22	20	7,91	1430
	B2-4	12	18	22	7,51	1236	22	21	7,18	1228
	B2-5	7	18	20	7,34	246	21	21	7,39	236
	B2-6	4	19	21	7,45	1136	21	21	7,17	1246
	B2-7	7	20	22	7,57	1748	20	21	7,11	202
San Lorenzo	B2-8	8	20	21	7,86	1748	22	21	7,52	1778
	B2-9	6	19	20	7,12	502	20	21	6,85	314
	B2-10	6	20	22	7,61	1132	20	22	7,30	1352
Victoria	B2-11	7	20	21	7,97	228	21	22	7,79	228

En la zona B2 se pudo detectar que muchas de las viviendas rurales contaban con instalaciones de agua potable y sus pozos subterráneos ya no se usaban. Por esta razón, el número de muestras tomadas en esta zona es menor que en otras zonas de estudio.

Como puede observarse en la Tabla 26, el intervalo de la profundidad de los pozos encontrados en esta zona es muy amplio y varía entre 4 y 140 m, localizándose ambos pozos en la subzona de San Juan.

La totalidad de las muestras recolectadas, tanto en la época de sequía como en de lluvia, resultaron inodoras, incoloras e insípidas.

La **temperatura ambiente** de la jornada de trabajo en junio presentó una media de 18,5°C, mientras que en noviembre la temperatura media de la jornada fue de 21°C.

La **temperatura de las muestras** de agua osciló entre 20 y 22°C en la época de sequía, mientras que en la de lluvia este intervalo varió entre 20 y 24°C.

Los valores de **pH** de las muestras resultaron dentro del intervalo permitido, con una variación de 7,12 a 8,25 en junio y de 6,85 a 8,08 en noviembre. Como se puede observar, los valores de pH resultaron menores en la época de lluvia que en la de sequía.

En cuanto a la **conductividad**, los valores medidos resultaron, en general, para cada una de las muestras, similares en ambas épocas, presentando una ligera disminución, para prácticamente todas las muestras en la época de lluvia. Los valores de conductividad oscilaron entre 228-1748  $\mu\text{Scm}^{-1}$  en la época de sequía, y entre 228-1778  $\mu\text{Scm}^{-1}$  en la de lluvia.

#### 4.2.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO

En la tabla 28 se muestran los resultados obtenidos de STD, alcalinidad, dureza (expresados en  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ ) y cloruro (expresados en  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ ), en las épocas de sequía y de lluvia.

Tabla 28. Zona B2: Valores de STD, alcalinidad, cloruros y dureza en ambas épocas

Subzonas	Muestras	Época de sequía				Época de lluvia			
		STD ( $\text{mg.L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )	Alcalinidad ( $\text{mg.L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )	Cloruro ( $\text{mg.L}^{-1}$ $\text{Cl}^-$ )	Dureza ( $\text{mg.L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )	STD ( $\text{mg.L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )	Alcalinidad ( $\text{mg.L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )	Cloruro ( $\text{mg.L}^{-1}$ $\text{Cl}^-$ )	Dureza ( $\text{mg.L}^{-1}$ $\text{CaCO}_3$ )
San Juan	B2-1	556 ±3	294 ±2	153 ±3	267 ±4	547 ±4	255 ±3	160 ±4	250 ±3
	B2-2	288 ±3	823 ±4	643 ±5	390 ±4	277 ±3	843 ±4	657 ±4	367 ±4
	B2-3	741 ±4	157 ±3	270 ±3	255 ±5	715 ±4	141 ±2	278 ±3	260 ±4
	B2-4	618 ±3	451 ±3	128 ±2	188 ±3	614 ±4	392 ±2	142 ±3	178 ±2
	B2-5	123 ±2	470 ±5	266 ±4	158 ±2	118 ±2	451 ±4	248 ±4	167 ±3
	B2-6	568 ±3	392 ±3	153 ±3	175 ±3	623 ±3	392 ±3	149 ±2	170 ±5
	B2-7	874 ±4	549 ±5	174 ±3	163 ±3	101 ±3	588 ±5	220 ±3	158 ±4
San Lorenzo	B2-8	874 ±3	412 ±4	124 ±2	190 ±5	889 ±4	510 ±5	142 ±3	182 ±2
	B2-9	251 ±2	392 ±2	153 ±4	210 ±4	157 ±1	353 ±4	114 ±2	223 ±4
	B2-10	566 ±3	392 ±3	153 ±3	195 ±3	676 ±5	392 ±3	135 ±3	205 ±3
Victoria	B2-11	114 ±1	588 ±3	206 ±4	195 ±4	114 ±2	568 ±3	220 ±2	180 ±3

El contenido de **STD** en la época de sequía varió entre 114-874 mg.L<sup>-1</sup>, mientras que en la época de lluvia se obtuvieron valores comprendidos entre 101-889 mg.L<sup>-1</sup>. Aproximadamente el 73% de las muestras presentaron un valor inferior en la época de lluvia con respecto a la de sequía, siendo especialmente acusado el caso de la muestra B2-7 (San Juan), que pasa de un contenido en STD de 874 mg.L<sup>-1</sup> en la época seca, a 101 mg.L<sup>-1</sup>, en la época lluviosa. Es de destacar que en esta zona B2, los valores de STD de todas las muestras analizadas se encuentran muy por debajo del límite establecido por la legislación vigente (1500 mg.L<sup>-1</sup>).

La **alcalinidad** de las muestras en la época de sequía osciló entre 157-823 mg.L<sup>-1</sup> en la época de sequía y entre 141-843 mg.L<sup>-1</sup> en la época de lluvia, siendo ligeramente inferiores en la época lluviosa para casi todas las muestras. Los datos obtenidos indican que la alcalinidad de las muestras se encuentra dentro de los límites establecidos (800 mg.L<sup>-1</sup>) para todos los casos, a excepción de la muestra B2-2 (San Juan), que presentó una alcalinidad por encima de los valores máximos permitidos, tanto en la época de sequía como en la de lluvia. Esto podría estar asociado al elevado contenido de iones HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> presentes, pues es la muestra en la que se ha medido un mayor valor de pH.

La concentración de **cloruro** detectada en las muestras analizadas en la época de sequía varió entre 124-645 mg.L<sup>-1</sup> en la época de sequía, y entre 114-657 mg.L<sup>-1</sup> en la de lluvia. Se detectó que el 64 % de las muestras aumentó ligeramente su contenido en cloruro durante la época de lluvia. Nuevamente es la muestra B2-2 (San Juan) la que muestra un elevado

contenido de cloruro en ambas épocas, superando el valor máximo establecido en casi el doble ( $350 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

La **dureza** de las muestras presentó valores comprendidos entre 163-390  $\text{mgL}^{-1}$  en la época de sequía y entre 167-367  $\text{mg.L}^{-1}$  en la época de lluvia. En el 64 % de las muestras se detectaron valores ligeramente más bajos durante la época de lluvia, mientras que en el 36 % restante, los valores no fueron significativamente diferentes en ambas épocas. Es de destacar que todas las muestras analizadas presentan una dureza por debajo del límite establecido ( $400 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

## ANÁLISIS DE FLUORURO

La determinación de fluoruro en las muestras de agua se realizó mediante una curva de calibrado para cada época estudiada. Los datos estadísticos obtenidos de dichas curvas se presentan en la Tabla 29.

Tabla 29. Zona B2: Datos estadísticos obtenidos de las curvas de calibrado para la determinación de fluoruro

Datos estadísticos	Época de sequía	Época de lluvia
Ordenada al origen	0,0652	0,0409
Pendiente	-0,0335	-0,0135
Coef. De determinación ( $R^2$ )	0,9854	0,9869
Rango de linealidad	0,0 – 2,0 $\text{mg.L}^{-1} \text{ F}^-$	0,0 – 2,0 $\text{mg.L}^{-1} \text{ F}^-$
Ecuación de regresión	$y = 0,0652 - 0,0335 x$	$y = 0,0409 - 0,0135 x$

La concentración de fluoruro determinada empleando las absorbancias medidas y las curvas de calibrado correspondientes, se muestran en la Tabla 30.

Tabla 30. Zona R2: Concentración de fluoruro en las muestras de agua (en  $\text{mg.L}^{-1}$ ) en las épocas de sequía y de lluvia

Subzonas	Muestras	Prof. (m)	Sequía	Lluvia
			Fluoruro ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	
San Juan	B2-1	140	$0,45 \pm 0,08$	$0,44 \pm 0,03$
	B2-2	26	$1,80 \pm 0,04$	$1,40 \pm 0,04$
	B2-3	130	$0,95 \pm 0,04$	$0,88 \pm 0,03$
	B2-4	12	$0,96 \pm 0,05$	$0,59 \pm 0,03$
	B2-5	7	$1,85 \pm 0,05$	$1,77 \pm 0,03$
	B2-6	4	$0,72 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,04$
	B2-7	7	$1,80 \pm 0,06$	$1,25 \pm 0,04$
San Lorenzo	B2-8	8	$1,47 \pm 0,03$	$1,55 \pm 0,04$
	B2-9	6	$1,59 \pm 0,03$	$1,20 \pm 0,04$
	B2-10	6	$1,17 \pm 0,05$	$1,03 \pm 0,04$
Victoria	B2-11	7	$1,53 \pm 0,05$	$1,33 \pm 0,04$

La concentración de fluoruro en la época seca varió entre 0.45 y 1,85  $\text{mg.L}^{-1}$ , mientras que en la lluviosa, varió entre 0,40 y 1,77  $\text{mg.L}^{-1}$ . La muestra B2-1 es la que presentó los valores más pequeños, y la muestra B2-5, es la que mostró los valores más elevados, tanto en la época seca como en la de lluvia.

En la Figura 39 se representan las concentraciones de fluoruro frente a las muestras de agua analizadas, mostrando en una franja sombreada en color verde los valores mínimo y máximo adecuados para la salud humana.

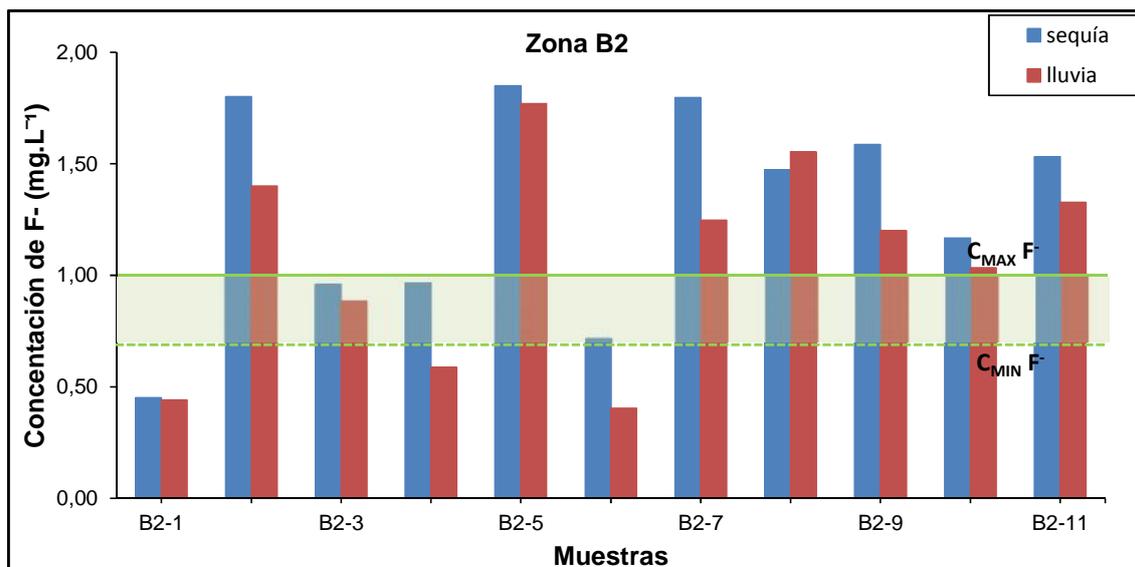


Figura 39. Zona B2: Concentraciones de fluoruro ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) obtenidas en ambas épocas, indicando la concentración mínima y máxima establecida por la legislación

Se observa que en la época de sequía, solo la muestra B2-1, localizada en San Juan, presenta un valor por debajo de  $0,70 \text{ mg.L}^{-1}$ , límite inferior establecido, mientras que siete muestras superan el límite máximo. Esto indica que el 64% del total de las muestras analizadas están contaminadas con fluoruro, y éstas son B2-2, B2-5 y B2-7, pertenecientes a San Juan, y B2-8, B2-9, B2-10, localizadas en San Lorenzo, y B2-11, ubicada en Victoria. De entre estas muestras, cuatro de ellas (B2-2, B2-5, B2-7, B2-9) superan ampliamente los  $1,50 \text{ mg.L}^{-1}$ .

En la temporada de lluvia se observa un comportamiento similar, es decir, las mismas muestras anteriores, presentan niveles por encima del límite establecido, con la diferencia de que, en esta oportunidad, tres muestras presentan concentraciones por debajo del límite inferior.

Al comparar el comportamiento ocurrido en ambas épocas, se observa una marcada disminución de la concentración de fluoruro en la época de lluvia,

excepto en la muestra B2-8, perteneciente a la subzona de San Lorenzo, cuyo contenido en fluoruro aumenta ligeramente. Se puede apreciar que en esta subzona se manifiesta una importante contaminación de los pozos de agua con fluoruro, ya que todas las muestras analizadas presentan valores elevados en ambas épocas.

#### **4.2.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO**

Los resultados de los análisis de análisis de componentes principales y conglomerados jerárquicos obtenidos de los datos procedentes de los análisis realizados en las muestras de agua de la zona B2 se presentan en los siguientes apartados.

#### **ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES**

Las once muestras de la zona B2 se agruparon en tres subzonas aplicando como criterio de clasificación: San Juan, San Lorenzo y Victoria. El comportamiento de las seis variables se explica con dos componentes principales: CP1 y CP2.

Las cargas de cada variable por componente principal y las varianzas parcial y acumulada se presentan en la Tabla 31.

Tabla 31. Zona B2: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1y CP2 en la época de sequía

Variables	CP1	CP2
Fluoruro	-0,45	-0,33
Alcalinidad	-0,49	0,23
pH	-0,43	0,37
STD	0,52	-0,11
Cloruro	0,02	0,65
Dureza	0,33	0,51
<b>Varianza parcial (%)</b>	<b>60,7</b>	<b>39,3</b>
<b>Varianza acumulada (%)</b>	<b>60,7</b>	<b>100,0</b>

Recordando que solo se consideran las cargas mayores o iguales a 0,40 (marcadas en color negro en la tabla), las variables con mayor contribución a CP1 (varianza parcial del 60,7%) son fluoruro, alcalinidad, pH y STD, mientras que con CP2, esta contribución la brindan cloruro y dureza. En la Figura 40 se muestra la proyección de las variables en los ejes factoriales.

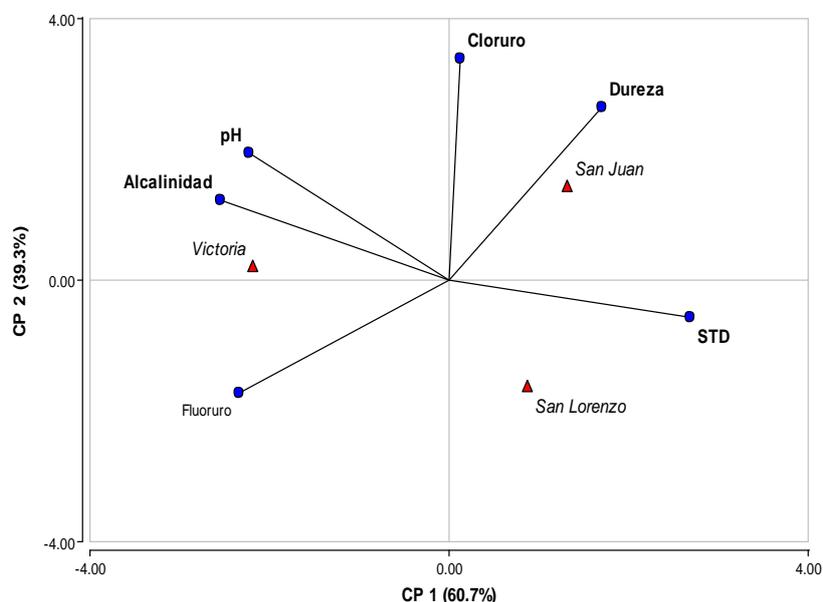


Figura 40. Zona B2: Proyección de las variables en el plano definido por CP1-CP2 en la época de sequía

La subzona Victoria está asociada a los mayores valores de alcalinidad y pH, San Juan a dureza y San Lorenzo a STD. La variable fluoruro contribuye de igual forma con las tres subzonas.

En la Tabla 32 se presenta el análisis de componentes principales con los datos analizados en la época de lluvia.

Tabla 32. Zona B2: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1 y CP2 en la época de lluvia

<b>Variables</b>	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>
Fluoruro	0,29	-0,56
Alcalinidad	0,51	0,02
pH	0,46	0,30
STD	-0,49	-0,16
Cloruro	0,14	0,66
Dureza	-0,43	0,35
<b>Varianza parcial (%)</b>	<b>60,7</b>	<b>39,3</b>
<b>Varianza acumulada (%)</b>	<b>60,7</b>	<b>100,0</b>

Las variables alcalinidad, pH, STD y dureza contribuyen más con la componente CP1, mientras que fluoruro y cloruro lo hacen con CP2. La proyección correspondiente se muestra en la figura 41.

La subzona San Juan se asocia a la variable dureza, San Lorenzo a STD y Victoria a alcalinidad. Las variables: fluoruro, pH y cloruro no tienen preferencia por ninguna subzona en particular.

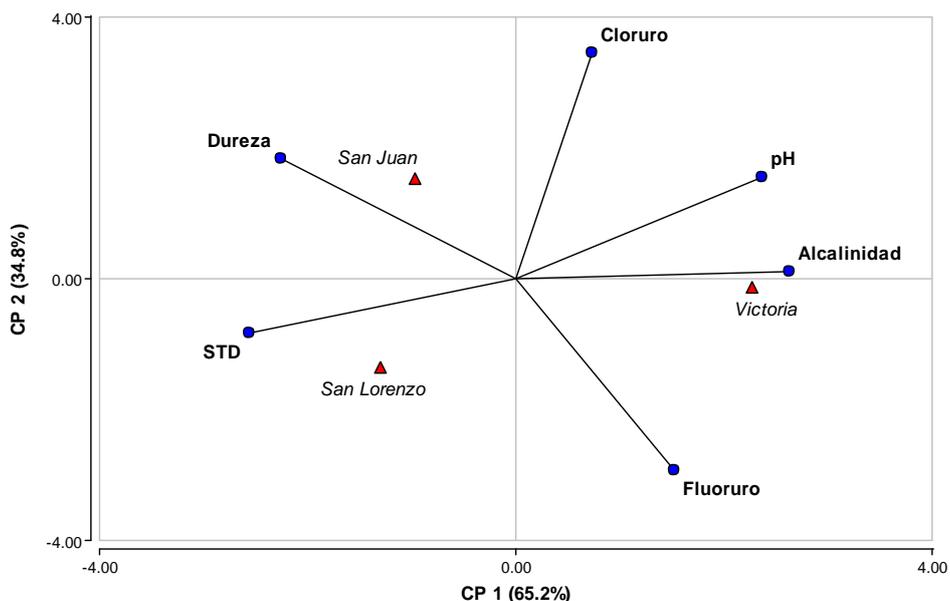


Figura 41. Zona B2: Proyección de las variables en el plano CP1-CP2 en la época de lluvia

### ANÁLISIS DE CONGLOMERADOS JERÁRQUICOS

En la Figura 42 se presenta el dendrograma correspondiente a la época de sequía de la zona B2. Dicho agrupamiento produjo un coeficiente de correlación cofenética de 0,818.

Si se considera una distancia euclídea de 0,90 se distinguen dos conglomerados (A y B), donde se observa como el primero agrupa los pozos con las mayores concentraciones de fluoruro (Anexo, Tabla B2-S). Si se reduce la distancia a 0,50, se observan cuatro conglomerados bien definidos (de concentraciones muy diferentes). En ellos, el contenido de fluoruro disminuye según el orden: 1, 2, 3 y 4.

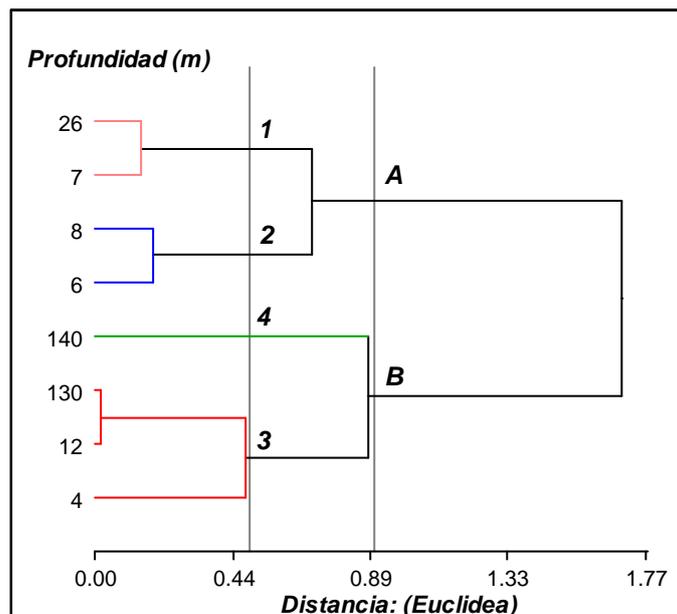


Figura 42. Zona B2: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras de agua tomadas en la época de sequía

La Figura 43 presenta el dendrograma correspondiente al análisis de conglomerados en la época de lluvia. El coeficiente de correlación cofenética es de 0,823.

Se distinguen dos conglomerados (A y B) a una distancia euclídea de 1,05. Según los datos recogidos en la Tabla B2-L (Anexo), en el primer conglomerado se agrupan los pozos con mayor concentración de fluoruro (muy diferentes al resto).

Si se considera una distancia de 0,44, se observan cuatro clústeres (1, 2, 3 y 4), donde el primero coincide con A, mientras que los tres restantes corresponden al conglomerado B, es decir, son los de menor concentración de fluoruro. La disminución del contenido de este analito decrece sucesivamente desde el conglomerado 1 al 4.

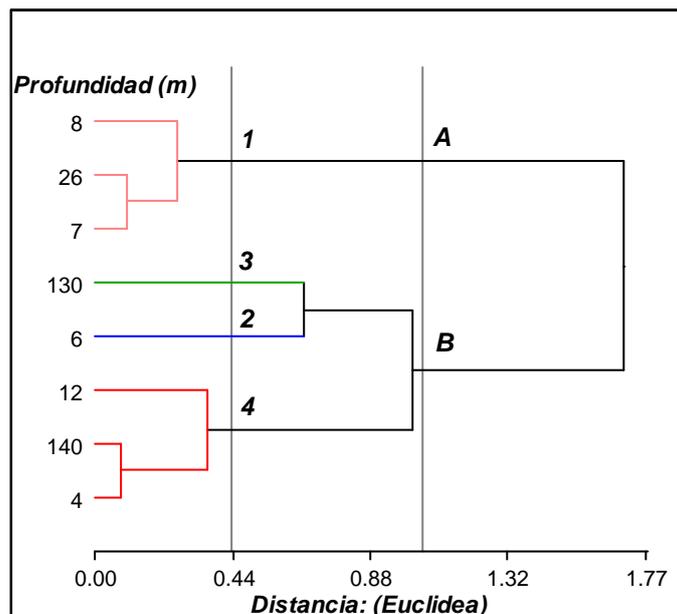


Figura 43. Zona B2: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras de agua tomadas en la época de lluvia

En ambas épocas se observa que los pozos más contaminados con fluoruro son los de 26, 8 y 7 m, pertenecientes a las muestras B2-2 (San Juan), B2-8 (San Lorenzo), B2-5 y B2-7 (San Juan) y B2-11 (Victoria).

#### 4.2.4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de los análisis de las muestras tomadas en esta zona B2 nos indican lo siguiente:

- ❖ Las temperaturas ambientales en los períodos de sequía y de lluvia fueron las esperadas para cada época, con una media de 18,5°C y 21°C, respectivamente.
- ❖ En ambas épocas, la temperatura promedio de las muestras de agua fue de 21°C.

- ❖ Los valores de pH de las muestras estuvieron dentro del rango establecido por el CAA.
- ❖ Aproximadamente el 73% de las muestras presentaron un valor inferior de STD y ninguna de ellas superaron el límite establecido por la legislación vigente ( $1500 \text{ mg.L}^{-1}$ ).
- ❖ La alcalinidad de las muestras se encuentra dentro de los límites establecidos ( $800 \text{ mg.L}^{-1}$ ) para todos los casos, excepto la muestra B2-2 (San Juan), que presentó una alcalinidad por encima de los valores máximos permitidos, en ambas épocas. Esto podría estar asociado al elevado contenido de iones  $\text{HCO}_3^-$  presentes, pues es la muestra en la que se ha medido un mayor valor de pH.
- ❖ Los valores de cloruro en las muestras no superaron el valor máximo establecido ( $350 \text{ mg.L}^{-1}$ ) a excepción de la muestra B2-2 (San Juan) la que presentó un elevado contenido de cloruro en ambas épocas. Además, el 64 % de las muestras aumentó ligeramente su contenido en cloruro durante la época de lluvia.
- ❖ Todas las muestras analizadas presentan una dureza por debajo del límite establecido ( $400 \text{ mg.L}^{-1}$ ). El 64% de ellas registraron valores ligeramente más bajos durante la época de lluvia, mientras que en el 36% restante, los valores no fueron significativamente diferentes en ambas épocas.

- ❖ La zona B2 presenta una importante contaminación con fluoruro, pues el 64% de las muestras superaron el límite máximo de  $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$ . Como consecuencia de esto, todas las subzonas presentaron muestras de agua con valores elevados de fluoruro.
  
- ❖ Del análisis de componentes principales se observa que la subzona Victoria está asociada a los mayores valores de alcalinidad y pH, la subzona San Juan a dureza y la subzona San Lorenzo a STD. La variable fluoruro contribuye de igual forma con las tres subzonas.
  
- ❖ El estudio de conglomerados jerárquicos indica que los pozos de agua más contaminados con fluoruro son los de 26, 7, 8 y 6 m de profundidad correspondientes a las muestras B2-2, B2-5, B2-7 (San Juan), B2-11 (Victoria), B2-8, B2-9 y B2-10 (San Lorenzo), respectivamente.

### 4.3. ANÁLISIS DE LA ZONA B3

La zona B3 posee una superficie aproximada de 100 Km<sup>2</sup>. Se encuentra ubicada en la localidad de San José y en ella se han definido las subzonas: 4 Horcones, Los Álamos y Colonia Argentina. La ubicación geográfica de dichas subzonas se expone en la Figura 44.

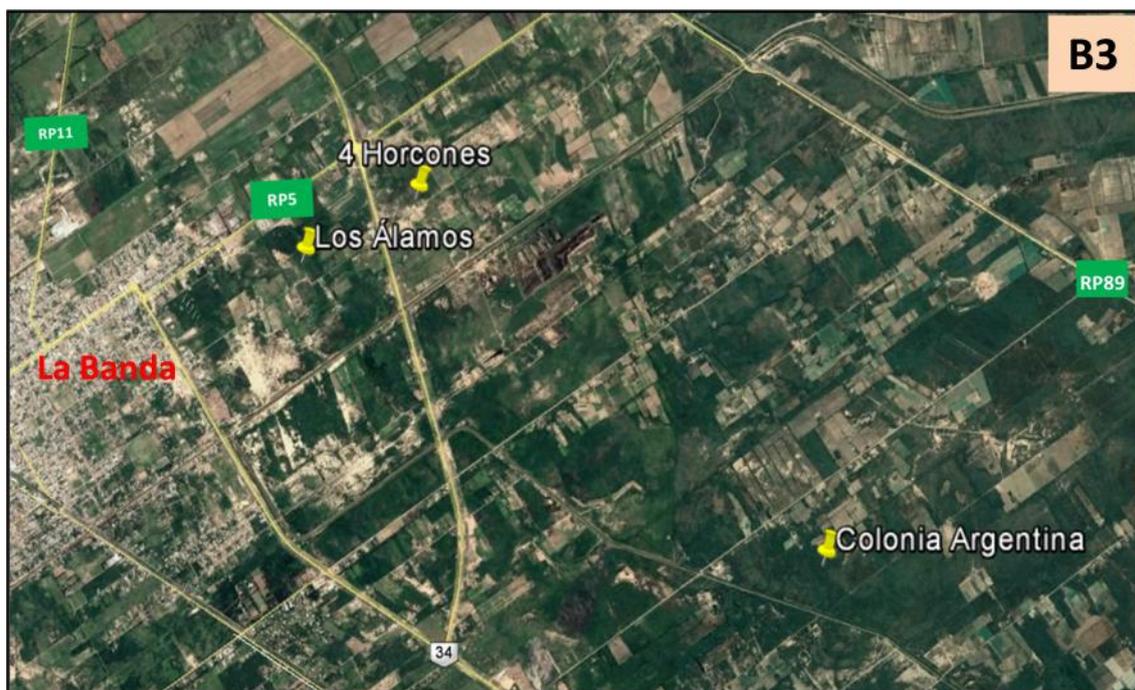


Figura 44. Zona B3 del Departamento Banda. Ubicación de las 3 subzonas (📌)

En la zona B3, los trabajos de campo se realizaron en los meses de abril (sequía) y octubre (lluvias). Se recolectaron 15 muestras de agua subterránea sólo en viviendas rurales, pues las escuelas de la región se abastecen de agua potable procedente de La Banda, principal ciudad del Departamento Banda, ubicada a 30 Km aproximadamente de la zona B3.

La cantidad de muestras tomadas en cada subzona es la siguiente: 4 Horcones (2 muestras), Los Álamos (6 muestras) y Colonia Argentina (7 muestras).

En los habitantes de la zona B3 se observó un rasgo muy marcado en la población infantil, especialmente en las subzonas de 4 Horcones y Los Álamos, donde se recogieron las primeras cuatro muestras, ya que la mayoría de los niños presentaban manchas en los dientes, característica principal de la presencia de fluorosis dental.

#### **4.3.1. MEDICIONES *IN SITU***

En la Tabla 33 se presentan el número de las muestras recogidas y analizadas en cada subzona, la profundidad de los pozos de agua y los resultados obtenidos tras el análisis de los parámetros determinados en el propio lugar de la zona de muestreo.

La profundidad de los pozos osciló entre 4 y 15 m, estando localizado el más superficial en 4 Horcones, y el más profundo en Los Álamos.

La totalidad de las muestras tomadas, tanto en la época de sequía como en la de lluvia, resultaron inodoras e incoloras.

Tabla 33. Zona B3: N° de muestras recolectadas en cada subzona, la profundidad de los pozos y las mediciones *in situ* realizadas en las épocas de sequía y de lluvia

Subzonas	Muestras	Prof. (m)	Época de sequía				Época de lluvia			
			T amb. (°C)	Tagua (°C)	pH	Cond. ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	T amb. (°C)	Tagua (°C)	pH	Cond. ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )
4 Horcones	B3-1	7	19	20	8,11	820	17	19	8,36	850
	B3-2	4	23	21	7,38	842	17	21	7,53	924
Los Álamos	B3-3	15	19	20	8,15	846	17	21	8,23	776
	B3-4	13	21	21	8,83	878	18	21	8,73	862
	B3-5	12	26	22	7,51	766	17	21	7,52	808
	B3-6	7	26	22	7,79	3120	18	20	7,73	3690
	B3-7	7	24	22	7,37	1026	18	21	7,34	812
	B3-8	6	24	22	7,31	2400	18	21	7,46	2450
C. Argentina	B3-9	5	26	22	7,67	3930	18	22	7,78	4090
	B3-10	10	25	22	6,98	6770	19	21	7,04	7320
	B3-11	12	24	22	7,48	1684	19	21	7,52	808
	B3-12	6	24	22	7,25	1894	20	20	7,50	1996
	B3-13	9	26	24	7,37	1218	19	20	7,46	1172
	B3-14	8	26	24	7,13	1592	22	20	7,34	1072
	B3-15	8	26	24	7,62	1860	22	20	7,78	1738

La **temperatura ambiente** durante la jornada de trabajo en abril varió entre 19°C y 26°C, tomando un valor medio de 24°C, mientras que en octubre, la temperatura media de la jornada fue de 19°C, con una mínima de 17°C y una máxima de 22°C. Ese año fue atípico en cuanto al clima, ya que las temperaturas elevadas se prolongaron hasta mediados de otoño (entre los meses de marzo y junio) y la época invernal se extendió hasta octubre. Este comportamiento también se visualizó en las **temperaturas de las muestras de agua**, pues en abril oscilaron entre 20°C y 24°C y en octubre, entre 19°C y 22°C.

El intervalo de los valores de **pH** de las muestras estuvo comprendido entre 6,98-8,83 en el periodo de sequía, mientras que en el periodo de lluvia, osciló entre 7,04-8,73. Se puede apreciar que todas las muestras presentan valores de pH comprendidos dentro del rango establecido por el CAA para aguas de consumo (6,50-8,50), a excepción de la muestra B3-4 (Los Álamos), que superó levemente el límite máximo de 8,50, alcanzado un valor de 8,83 en abril y 8,73 en octubre.

En la Tabla 33 se observa que, en un número elevado de muestras, se registraron altísimos valores de **conductividad**, oscilando entre 766-6770  $\mu\text{Scm}^{-1}$  en la época de sequía, y entre 812-7320  $\mu\text{Scm}^{-1}$  en la época de lluvia. Además, se observa que el 53% de las muestras presentan valores más altos de conductividad en la época de lluvia que en la de sequía.

#### 4.3.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO

Los resultados obtenidos de STD, alcalinidad, dureza total (expresados en  $\text{mg.L}^{-1} \text{CaCO}_3$ ) y cloruros (expresados en  $\text{mg.L}^{-1} \text{Cl}^-$ ), en las épocas de sequía y de lluvias, se muestran en la Tabla 34.

Tabla 34. Zona B3: Valores de STD, alcalinidad, cloruros y dureza en ambas épocas

Subzonas	Muestras	Época de sequía				Época de lluvia			
		STD ( $\text{mg.L}^{-1} \text{CaCO}_3$ )	Alcalinidad ( $\text{mg.L}^{-1} \text{CaCO}_3$ )	Cloruro ( $\text{mg.L}^{-1} \text{Cl}^-$ )	Dureza ( $\text{mg.L}^{-1} \text{CaCO}_3$ )	STD ( $\text{mg.L}^{-1} \text{CaCO}_3$ )	Alcalinidad ( $\text{mg.L}^{-1} \text{CaCO}_3$ )	Cloruro ( $\text{mg.L}^{-1} \text{Cl}^-$ )	Dureza ( $\text{mg.L}^{-1} \text{CaCO}_3$ )
4 Horcones	B3-1	410 $\pm$ 4	320 $\pm$ 3	75 $\pm$ 3	128 $\pm$ 3	425 $\pm$ 2	380 $\pm$ 3	71 $\pm$ 2	84 $\pm$ 2
	B3-2	421 $\pm$ 2	260 $\pm$ 2	101 $\pm$ 2	262 $\pm$ 3	462 $\pm$ 2	300 $\pm$ 2	110 $\pm$ 2	366 $\pm$ 4
Los Álamos	B3-3	423 $\pm$ 1	320 $\pm$ 2	99 $\pm$ 2	182 $\pm$ 2	388 $\pm$ 3	260 $\pm$ 1	85 $\pm$ 2	129 $\pm$ 2
	B3-4	439 $\pm$ 3	400 $\pm$ 4	80 $\pm$ 3	80 $\pm$ 2	431 $\pm$ 2	560 $\pm$ 4	99 $\pm$ 1	64 $\pm$ 1
	B3-5	383 $\pm$ 2	240 $\pm$ 1	89 $\pm$ 2	302 $\pm$ 3	404 $\pm$ 3	420 $\pm$ 3	149 $\pm$ 2	144 $\pm$ 2
	B3-6	1560 $\pm$ 4	600 $\pm$ 4	369 $\pm$ 3	118 $\pm$ 3	1845 $\pm$ 4	700 $\pm$ 3	447 $\pm$ 3	124 $\pm$ 2
	B3-7	513 $\pm$ 1	300 $\pm$ 2	111 $\pm$ 3	277 $\pm$ 3	406 $\pm$ 3	240 $\pm$ 1	107 $\pm$ 2	173 $\pm$ 3
	B3-8	1200 $\pm$ 3	580 $\pm$ 5	256 $\pm$ 3	217 $\pm$ 4	1225 $\pm$ 3	500 $\pm$ 4	316 $\pm$ 3	208 $\pm$ 3
C. Argentina	B3-9	1965 $\pm$ 3	660 $\pm$ 5	534 $\pm$ 4	560 $\pm$ 4	2045 $\pm$ 3	760 $\pm$ 3	462 $\pm$ 3	163 $\pm$ 2
	B3-10	3385 $\pm$ 4	800 $\pm$ 4	523 $\pm$ 4	906 $\pm$ 4	3660 $\pm$ 4	660 $\pm$ 5	450 $\pm$ 2	1039 $\pm$ 4
	B3-11	842 $\pm$ 3	480 $\pm$ 3	160 $\pm$ 3	292 $\pm$ 2	404 $\pm$ 2	460 $\pm$ 3	160 $\pm$ 2	183 $\pm$ 2
	B3-12	947 $\pm$ 2	620 $\pm$ 4	195 $\pm$ 4	278 $\pm$ 4	998 $\pm$ 2	620 $\pm$ 4	195 $\pm$ 3	99 $\pm$ 1
	B3-13	609 $\pm$ 2	380 $\pm$ 2	142 $\pm$ 2	230 $\pm$ 3	586 $\pm$ 3	360 $\pm$ 2	117 $\pm$ 1	218 $\pm$ 3
	B3-14	796 $\pm$ 3	440 $\pm$ 3	231 $\pm$ 2	435 $\pm$ 3	536 $\pm$ 1	300 $\pm$ 3	124 $\pm$ 2	213 $\pm$ 2
	B3-15	930 $\pm$ 3	420 $\pm$ 3	231 $\pm$ 3	392 $\pm$ 2	869 $\pm$ 2	460 $\pm$ 2	121 $\pm$ 2	243 $\pm$ 3

Los datos relacionados con la presencia de **STD** en las muestras analizadas ponen de manifiesto una gran variabilidad en este parámetro, oscilando en la época seca entre 410-3385  $\text{mg.L}^{-1}$ , y entre 404-3660  $\text{mg.L}^{-1}$ , en la época de lluvia. De las muestras analizadas, se observa que tres muestras

superan el límite de 1500 mg.L<sup>-1</sup> para STD en ambas épocas, (B3-6, ubicada en Los Álamos; B3-9 y B3-10, ubicadas en C. Argentina).

Los valores de **alcalinidad** están comprendidos entre 260-800 mg.L<sup>-1</sup> en la época de sequía y 240-760 mg.L<sup>-1</sup> en la época de lluvia. Un 53% de las muestras presentaron valores más bajos de alcalinidad en la época de lluvia con respecto a la de sequía. Los datos muestran resultados dentro del límite establecido (800 mg.L<sup>-1</sup>), habiendo detectado en la muestra B3-10 (C. Argentina) esa misma concentración límite en abril.

La concentración de **cloruros** en las muestras de la época seca osciló entre 75-534 mg.L<sup>-1</sup>, mientras que en la época de lluvia osciló entre 71-465 mg.L<sup>-1</sup>. Sólo un 27% de las muestras analizadas presentó valores más elevados en la época lluviosa. El resto de muestras presentaron valores iguales en ambas épocas o menores en la época de lluvia respecto a la seca. Hay que señalar que las muestras B3-6 (4 Horcones), B3-9 y B3-10 (C. Argentina) superaron el límite de cloruros en ambas épocas.

La **dureza** de las muestras adquirió valores comprendidos entre 80-906 mgL<sup>-1</sup> en la época seca, y entre 64-1039 mg.L<sup>-1</sup> en la época lluviosa. En general, casi todas las muestras han visto disminuido su nivel de dureza en la época de lluvia. Las muestras B3-9, B3-10 y B3-14 (C. Argentina), exceden el contenido de dureza establecido por la legislación (400 mgL<sup>-1</sup>) durante la época seca, en abril. La muestra B3-10 es la única muestra de estas 3 que sigue manteniendo un nivel de dureza muy superior al permitido en octubre.

Se puede observar en varias muestras, como todos los parámetros medidos presentan valores altos, lo que también está relacionado con la

elevada conductividad registrada. Estos resultados podrían deberse a la presencia de los iones carbonatos, bicarbonatos y cloruros en altas concentraciones.

## ANÁLISIS DE FLUORURO

Los datos estadísticos obtenidos de las curva de calibrado mediante las que se ha determinado las concentración de fluoruro en las muestras tomadas en las temporadas de sequía y lluvia, se presentan en la Tabla 35.

Tabla 35. Zona B3: Datos estadísticos obtenidos de las curvas de calibrado para la determinación de fluoruro

Datos estadísticos	Época de sequía	Época de lluvia
Ordenada al origen	0,1006	0,0566
Pendiente	-0,0395	-0,0266
Coef. de determinación ( $R^2$ )	0,9977	0,9860
Rango de linealidad	0,0 – 2,0 mg.L <sup>-1</sup> F <sup>-</sup>	0,0 – 2,0 mg.L <sup>-1</sup> F <sup>-</sup>
Ecuación de regresión	$y = 0,1006 - 0,0395 x$	$y = 0,0566 - 0,0266 x$

La concentración de fluoruro determinada en todas las muestras, teniendo en cuenta las rectas de calibrado anteriores, se muestran en la Tabla 36.

Como se observa en la tabla, el intervalo de concentración de fluoruro osciló entre 0,04 y 2,29 mg.L<sup>-1</sup> en las muestras tomadas en abril y entre 0,01 y 2,35 mg.L<sup>-1</sup>, en las muestras tomadas en octubre.

Tabla 36. Zona B3: Concentración de fluoruro en las muestras de agua (en mg.L<sup>-1</sup>) en las épocas de sequía y de lluvia.

Subzonas	Muestras	Prof. (m)	Sequía	Lluvia
			Fluoruro (mg.L <sup>-1</sup> )	
4 Horcones	B3-1	7	1,12 ± 0,04	1,20 ± 0,04
	B3-2	4	2,29 ± 0,03	2,35 ± 0,04
Los Álamos	B3-3	15	0,90 ± 0,04	0,90 ± 0,04
	B3-4	13	1,38 ± 0,04	1,40 ± 0,03
	B3-5	12	1,05 ± 0,04	1,15 ± 0,04
	B3-6	7	0,64 ± 0,04	0,60 ± 0,08
	B3-7	7	1,53 ± 0,05	1,50 ± 0,00
	B3-8	6	0,69 ± 0,03	0,80 ± 0,02
	B3-9	5	1,10 ± 0,05	1,60 ± 0,03
	B3-10	10	1,30 ± 0,03	1,45 ± 0,04
C. Argentina	B3-11	12	0,64 ± 0,04	0,55 ± 0,03
	B3-12	6	1,38 ± 0,03	1,20 ± 0,02
	B3-13	9	0,44 ± 0,03	0,40 ± 0,03
	B3-14	8	0,04 ± 0,03	0,01 ± 0,01
	B3-15	8	0,64 ± 0,03	0,60 ± 0,04

Para observar mejor estos resultados respecto a los límites establecidos, en la Figura 45 se representa la concentración de fluoruro frente número de muestras, incluyendo con un sombreado de color verde los límites de concentración mínimo y máximos establecidos para una óptima calidad del agua de consumo.

En abril (época seca), seis muestras presentan concentraciones menores al límite inferior (B3-6 y B3-8 de Los Álamos; B3-11, B3-13, B3-14 y B3-15, de C Argentina) y ocho superan el límite máximo (B3-1 B3-2, B3-4, B3-5 y B3-7, de Los Álamos; B3-9, B3-10, B3-12, de C Argentina). Según estos valores, el 53% de las muestras están contaminadas con fluoruro.

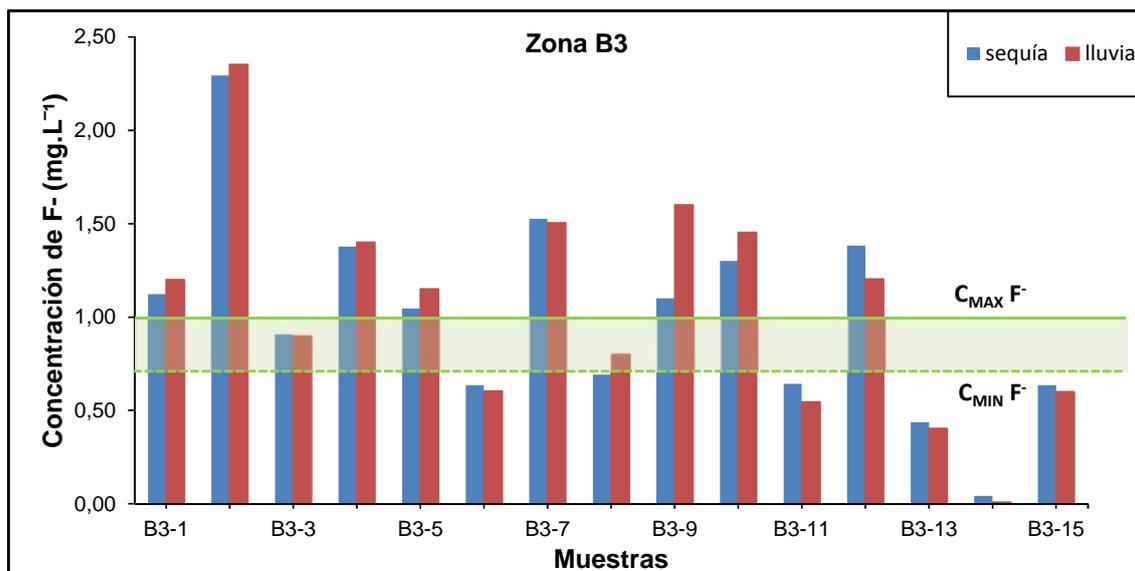


Figura 45. Zona B3: Concentraciones de fluoruro ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) obtenidas en ambas épocas, indicando la concentración mínima y máxima permitida por la legislación

En lo que respecta a los resultados en la época de lluvia, se observa que las muestras que superan el límite superior, son las mismas que lo superaban en la época seca. De forma similar, las muestras que presentaron una concentración inferior al límite en la época seca, siguen manteniéndose por debajo en la época de lluvia, a excepción de la muestra B3-6 (Los Álamos), cuya concentración se sitúa dentro de la franja establecida como óptima. En estas condiciones de bondad, únicamente se encuentra la muestra B3-3 (Los Álamos), en ambas épocas. De forma general, puede decirse que los resultados para cada muestra, son bastante similares, excepto la muestra B3-9, donde se manifiesta una diferencia marcada entre la concentración de la época de sequía respecto de la época de lluvia.

Es de destacar que la muestra B3-2, presenta una concentración altísima, mucho mayor al doble del límite superior. Un comportamiento bastante similar se observa en el análisis de esta misma muestra, en ambas épocas.

### 4.3.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO

El análisis de componentes principales y de conglomerados jerárquicos para observar la variabilidad de los distintos parámetros medidos en la muestras de la zona B3, se muestran a continuación.

#### ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

Para analizar el comportamiento de las seis variables en la zona B3 se consideraron las subzonas: 4 Horcones, Los Álamos y Colonia Argentina como criterio de clasificación, las que agruparon a las 15 muestras recolectadas en esta zona.

El comportamiento de las variables se explica estadísticamente con dos componentes principales: CP1 y CP2.

Los valores que indican la contribución de las variables por cada componente principal (cargas mayores a 0,40 en color negro y cargas menores a 0,40 en color azul) y las varianzas parcial y acumulada durante el análisis de abril (época seca), se presentan en la Tabla 37.

Tabla 37. Zona B3: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1y CP2 en la época de sequía

<b>Variables</b>	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>
Fluoruro	-0,38	0,62
Alcalinidad	0,42	-0,22
pH	-0,38	-0,62
STD	0,43	-0,06
Cloruro	0,43	-0,12
Dureza	0,41	0,42
<b>Varianza parcial (%)</b>	<b>90,9</b>	<b>9,1</b>
<b>Varianza acumulada (%)</b>	<b>90,9</b>	<b>100,0</b>

La varianza parcial de la componente CP1 es del 90,9% y la de CP2 es del 9,1%; entre ambas explican el 100% de la varianza acumulada.

Según las cargas de las variables mayores a 0,40, se observa que las variables alcalinidad, STD y cloruro presentan mayor correlación con CP1, mientras que las variables fluoruro y pH lo tienen con CP2. La variable dureza contribuye con ambas componentes de igual manera.

Para completar el análisis, se proyectaron las tres subzonas en ejes factoriales que representan la variación porcentual de cada componente principal (Figura 46).

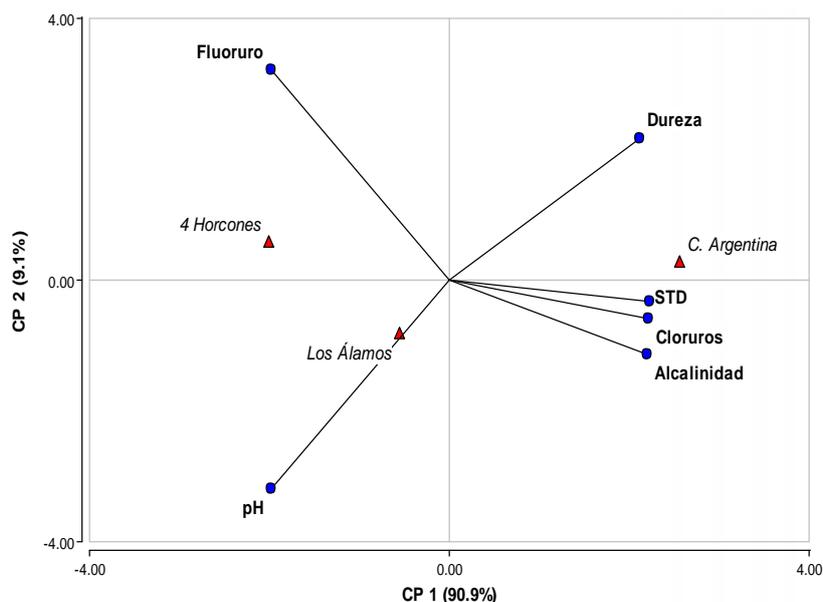


Figura 46. Zona B3: Proyección de las variables en el plano CP1-CP2 en la época de sequía

Se observa que la subzona correspondiente a 4 Horcones está asociada al mayor valor de concentración de fluoruro, Los Álamos lo está a valores mayores de pH, mientras que Colonia Argentina se asocia fuertemente a valores elevados de STD, cloruro, alcalinidad y dureza.

En el mes de octubre (época de lluvia) se realizó el mismo análisis de componentes principales. En la Tabla 38 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 38. Zona B3: Cargas de las variables y porcentajes de varianzas parcial y acumulada en CP1 y CP2 en la época de lluvia

<b>Variables</b>	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>
Fluoruro	-0,43	0,29
Alcalinidad	0,45	-0,13
pH	-0,43	-0,26
STD	0,45	0,09
Cloruro	0,41	-0,38
Dureza	0,23	0,82
<b>Varianza parcial (%)</b>	<b>81,8</b>	<b>18,2</b>
<b>Varianza acumulada (%)</b>	<b>81,8</b>	<b>100,0</b>

La varianza parcial de la componente CP1 es del 81,8% y la de CP2 es del 18,2%; entre ambas explican el 100% de la varianza acumulada.

Según las cargas de las variables mayores a 0,40 (marcadas en color negro), todas las variables se correlacionan fuertemente con CP1, excepto dureza que lo hace con CP2.

Para completar el análisis, se proyectaron las tres subzonas en ejes factoriales que representan la variación porcentual de cada componente principal (Figura 47).

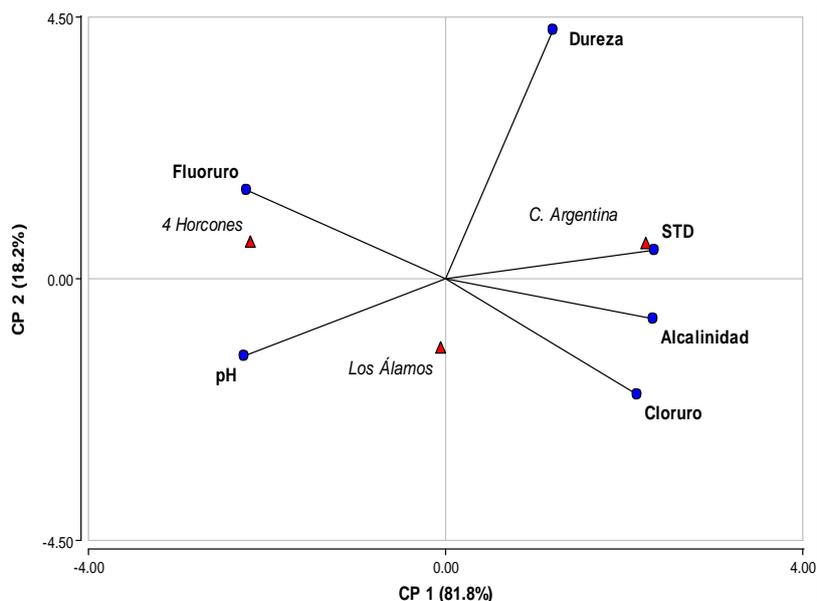


Figura 47. Zona B3: Proyección de las variables en el plano CP1-CP2 en la época de lluvia

En esta oportunidad, la subzona Colonia Argentina se asocia fuertemente a la variable STD y con menos intensidad a las variables alcalinidad y dureza. Los Álamos se asocia a la variable pH y 4 Horcones lo hace con fluoruro. El comportamiento de los parámetros medidos en ambas épocas resultó bastante similar.

### ANÁLISIS DE CONGLOMERADOS JERÁRQUICOS

Para concluir con el estudio de la zona B3, nuevamente se aplicó un análisis de clúster para observar la variabilidad de la concentración de fluoruro con la profundidad de los pozos.

El dendrograma correspondiente al análisis del mes de abril se muestra en la Figura 48, que arrojó un coeficiente de correlación cofenética de 0,921.

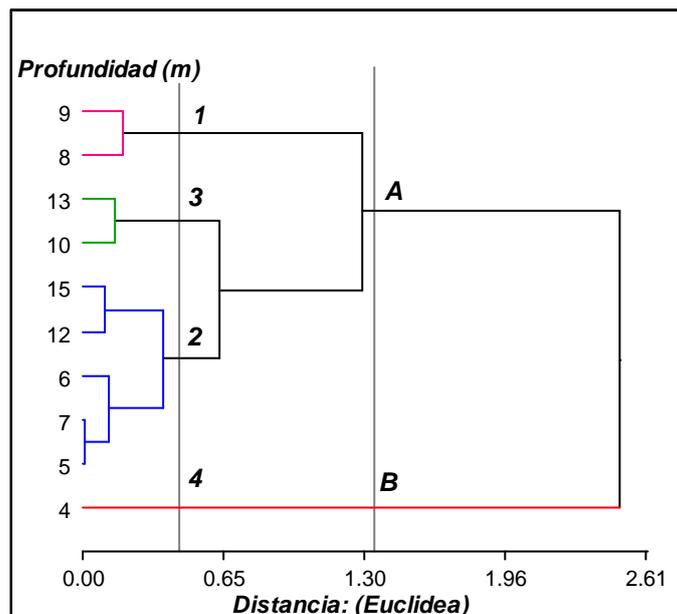


Figura 48. Zona B3: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras tomadas en la época de sequía

Teniendo en cuenta una distancia euclídea de 1,50, se observan dos grandes conglomerados (A y B), donde el segundo contiene al pozo de 4 m y se diferencia ampliamente de los demás; este es el de mayor contenido de fluoruro. A una distancia de 0,50, el conglomerado A se divide en tres más pequeños (1, 2 y 3), donde la concentración de fluoruro disminuye desde el clúster 3 hasta el 1 (Anexo, Tabla B3-S).

Además, se observa que una rama del árbol o dendrograma une a los conglomerados 2 y 3, separándolos del 1; esto significa que existe una gran diferencia de concentración de fluoruro de los dos primeros con respecto al clúster 1.

El dendrograma correspondiente al análisis de conglomerados en el mes de octubre se muestra en la Figura 49. El coeficiente de correlación cofénetica es de 0,890.

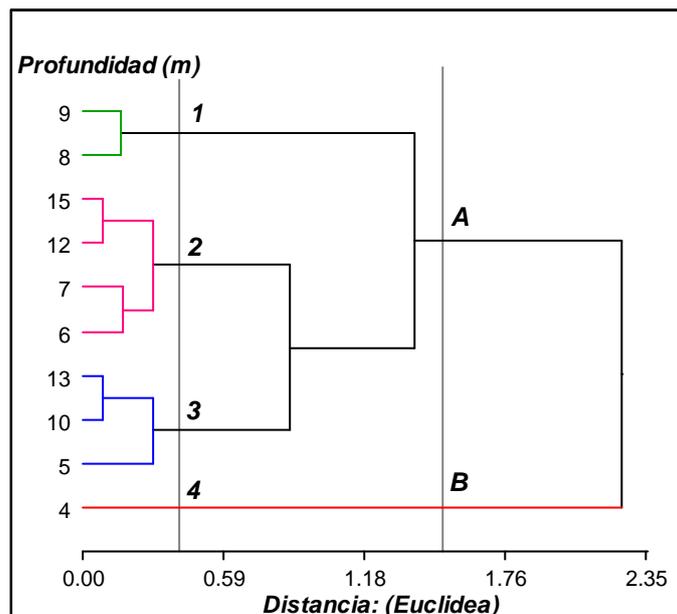


Figura 49. Zona B3: Conglomerado jerárquico para las profundidades de los pozos según las concentraciones de fluoruro presentes en las muestras tomadas en la época de lluvia

A una distancia euclídea de 1,50 nuevamente se observan dos grandes conglomerados (A y B), donde B contiene al pozo con mayor contenido de fluoruro (4 m), mientras que a una distancia de 0,50 el conglomerado A se divide en tres más pequeños (1, 2 y 3). En estos, la concentración de fluoruro disminuye desde el conglomerado 3 al 1 (Anexo, Tabla B3-L).

En general, se manifiesta un comportamiento similar en ambas épocas, siendo los pozos más contaminados con fluoruro, los que presentan profundidades de 4, 10 y 13 m, correspondientes a las muestras B3-2, localizada en 4 Horcones, B3-10, perteneciente a C Argentina y B3-4, también de 4 Horcones, respetivamente.

#### 4.3.4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de los análisis de las muestras tomadas en esta zona B3, permiten inferir lo siguiente:

- ❖ La temperatura ambiente durante la jornada de trabajo en abril registró un valor medio de 24°C, mientras que en octubre, la temperatura media de la jornada fue de 19°C. Ese año fue atípico en cuanto al clima, ya que las temperaturas elevadas se prolongaron hasta mediados de otoño (entre los meses de marzo y junio) y la época invernal se extendió hasta octubre.
- ❖ La temperatura promedio de las muestras de agua, en ambas épocas, fue de 21°C.
- ❖ Todas las muestras presentaron valores de pH comprendidos dentro del rango establecido por el CAA para aguas de consumo (6,50-8,50), a excepción de la muestra B3-4 (Los Álamos), que superó levemente el límite máximo, alcanzado un valor de 8,83 en abril y 8,73 en octubre.
- ❖ Los valores de STD estuvieron por debajo del límite de 1500 mg.L<sup>-1</sup>, a excepción de las muestras B3-6 (ubicada en Los Álamos), B3-9 y B3-10, (ubicadas en C. Argentina) que lo superaron en ambas épocas.

- ❖ Un 53% de las muestras presentaron valores más bajos de alcalinidad en la época de lluvia con respecto a la de sequía. Los datos muestran resultados dentro del límite establecido ( $800 \text{ mg.L}^{-1}$ ).
- ❖ Los valores de cloruro en las muestras estuvieron por debajo del límite máximo ( $350 \text{ mg.L}^{-1}$ ), solo B3-6 (4 Horcones), B3-9 y B3-10 (C. Argentina) lo superaron en ambas épocas. El 73% de las muestras presentaron valores iguales en ambas épocas o menores en la temporada lluviosa respecto a la seca.
- ❖ En general, casi todas las muestras disminuyeron su nivel de dureza en la época de lluvia. Las muestras B3-9, B3-10 y B3-14 (C. Argentina), superaron el valor máximo ( $400 \text{ mg.L}^{-1}$ ) durante la época seca, en abril, y solo la muestra B3-10 es la única que mantuvo un nivel de dureza muy superior al permitido en octubre.
- ❖ Las concentraciones de fluoruro medidas resultaron bastante similares en ambas épocas. El 53% de las muestras superaron el límite de  $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$ , duplicándolo ampliamente en una de ellas (B3-2). La mayor contaminación con fluoruro se presentó en la subzona 4 Horcones.
- ❖ El análisis de componentes principales indica que la subzona correspondiente a 4 Horcones está asociada a la variable fluoruro, la

subzona Los Álamos a los valores de pH, mientras que Colonia Argentina se asocia fuertemente a STD, cloruro, alcalinidad y dureza.

- ❖ Del análisis de conglomerados jerárquicos se deduce que los pozos de agua más contaminados con fluoruro fueron los de 4, 10 y 13 m de profundidad, correspondientes a las muestras B3-2 (4 Horcones), B3-10, (C Argentina) y B3-4 (4 Horcones), respetivamente.

**CAPÍTULO V:**

---

**CONCLUSIONES GENERALES**

---

Los resultados obtenidos en la investigación llevada a cabo en esta Tesis Doctoral permiten inferir las siguientes conclusiones generales:

- ❖ Se efectuó un trabajo descriptivo y de investigación aplicada relacionada con la caracterización de aguas de consumo, procedentes de pozos subterráneos de regiones rurales de los Departamentos Robles y Banda de la provincia de Santiago del Estero, Argentina, seleccionados a partir de datos demográficos y bibliografía existente, por abastecer a una importante población rural sin agua potable, lo que hace pensar que sus habitantes consumen agua de calidad incierta.
- ❖ En cada Departamento se definieron 3 zonas, en las que se delimitaron un número concreto de subzonas, en función de las localidades o parajes con viviendas rurales dispersas sin disponibilidad de agua potable, las cercanías entre los parajes y la posibilidad de acceso a ellos. En total, se fijaron 23 subzonas y 110 puntos de muestreo. En cada punto se recogieron 2 muestras (una en época seca y otra en época de lluvia) lo que constituye un total de 220 muestras analizadas.
- ❖ Todos los muestreos se realizaron durante la mañana de cada jornada de trabajo, entre las 8 y 14 h, con el objeto de que de las temperaturas ambientales y las de las muestras de agua se registren en el mismo periodo del día.

El rango de la temperatura ambiental, en la época de sequía, osciló entre 7° y 26°C, con una media de 18°C, mientras que en la época de

lluvia, se registró un rango de 19° a 36°C, con una media de 26°C. Estas temperaturas son características de cada temporada, sobre todo en las horas matutinas.

Las temperaturas de las muestras de agua estuvieron acordes a los valores ambientales, con una media de 21°C.

- ❖ La mayoría de las muestras de agua presentaron valores de pH dentro del rango establecido por el CAA (6,50-8,50) para aguas de consumo humano. Los registros de pH se midieron *in situ*. Solo 6 muestras superaron el valor máximo, en ambas épocas (dos en las zonas R1 y R3 y una en las zonas R2 y B3), pero lo excedieron ligeramente, por lo que no es una característica relevante.

- ❖ El rango de conductividad eléctrica osciló entre 202 y 7.320  $\mu\text{Scm}^{-1}$ . En la época de lluvia se notó una disminución de estos valores comparados con los observados en la época seca. De los datos de conductividad se dedujeron los valores de STD.

El rango de STD varió entre 101 y 3.660  $\text{mg.L}^{-1}$   $\text{CaCO}_3$ . La mayoría de las muestras presentaron concentraciones de STD por debajo del límite de 1.500  $\text{mg.L}^{-1}$   $\text{CaCO}_3$ , por lo que la disolución de los iones estuvo dentro de los parámetros exigidos para un agua de calidad. En la zona B3 del Departamento Banda, en las subzonas Los Álamos (B3-6) y Colonia Argentina (B3-9 y B3-10), se registraron los valores más altos de STD (por encima del límite), en ambas épocas. En general, se observó

una disminución de STD en la época de lluvia respecto de la temporada seca. Esto se podría deber a una mayor disolución de los sólidos, en el época lluviosa.

- ❖ El rango de alcalinidad resultó menor en la época de lluvia (141-843 mg.L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>) respecto de la época seca (155-1325 mg.L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>). De esta comparación se podría pensar que la concentración de las sales carbonatadas disminuyó en la época húmeda por la lluvia caída. La alcalinidad total de la mayoría de las muestras resultó menor al límite de 800 mg.L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub> en las dos épocas de muestreo, presentando valores óptimos para un agua de consumo. Solo 5 muestras (en la época seca) correspondientes a las subzonas Los Arias (R1-3), San Marcos (R1-23), Colonia Jaime (R3-7), El Puestito (B1-3), San Juan (B2-2 en ambas épocas), registraron valores por encima del límite; lo que podría deberse a la presencia de concentraciones de carbonatos y carbonatos ácidos más elevadas.
  
- ❖ El cloruro es uno de los aniones principales del agua y su concentración en el agua subterránea es variable debido principalmente a la naturaleza de los terrenos atravesados y en contacto con dicho cuerpo de agua subterránea. Se pudo distinguir en este estudio, que el rango de concentración de cloruro resultó muy amplio, ya que osciló entre 36 y 792 mg.L<sup>-1</sup>, considerando ambas épocas. A la vez, se pudo observar una leve disminución en el rango durante la época de lluvia (36 – 657

mg.L<sup>-1</sup>) respecto al de la época seca (45 – 792 mg.L<sup>-1</sup>). Al igual que otros parámetros, esta disminución se puede deber a la disolución de estos iones por la lluvia. Los valores más elevados (por encima de los 350 mg.L<sup>-1</sup>) se registraron en tres muestras del Departamento Robles y ocho del Departamento Banda. Como estas concentraciones elevadas, en general, se repitieron en ambas épocas en dichas muestras, se podría decir que se debe a la naturaleza propia del agua de estos pozos, situados en las subzonas: Fernández (R2-2), Colonia Jaime (R3-6 y R3-7), El Puestito (B1-3 y B1-4), Cara Pujio (B1-10 y B1-12). San Juan (B2-2), 4 Horcones (B3-6) y C. Argentina (B3-9 y B3-10) Los niveles de cloruro que exceden el límite máximo no afectan a la salud, pero influyen en el sabor del agua.

- ❖ Los valores de dureza total variaron de 26 a 1.039 mg.L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>, mostrando una disminución paulatina de estos registros, en la época de lluvia respecto de la época seca. Las muestras que superaron el límite de 400 mg.L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub> pertenecen, nueve al Departamento Banda (subzonas Cara Pujio y Colonia Argentina) y cuatro al Departamento Robles (subzonas Los Arias, Los Pereyra, Pozo Suni y Colonia Jaime). Los valores por encima del límite se manifestaron sobre todo en la época de sequía, disminuyendo significativamente en la época de lluvia. Este comportamiento es muy marcado, por lo que se podría decir que la lluvia caída produjo una elevada disolución de iones de calcio y magnesio.

- ❖ El rango promedio de concentración de fluoruro, durante la época de sequía, osciló entre 0,04 y 2,80 mg.L<sup>-1</sup>, mientras que en la época de lluvia varió entre 0,01 a 2,35 mg.L<sup>-1</sup>. Dicho rango resultó menor en la época lluviosa, lo que se puede deber a una mayor disolución de este analito por la lluvia caída. Las muestras pertenecientes al Departamento Banda presenta un mayor porcentaje de contaminación por fluoruro (50% en época seca, 50% en época de lluvia), que las muestras del Departamento Robles (47% en época seca, 37% en época de lluvia). Las subzonas con mayor porcentaje de muestras que superaron el límite máximo de 1,00 mg.L<sup>-1</sup> son Los Arias, Tala Pozo, San Marcos, Fernández, Pozo Suni, Tramo 20 (cercanías) y Villa Hipólita del Departamento Robles; y El Puestito, San Juan, San Lorenzo, Victoria, 4 Horcones, Los Álamos y Colonia Argentina del Departamento Banda.  
Del total de las muestras analizadas en las épocas de sequía y de lluvia, el 46% superan el límite máximo de 1,00 mg.L<sup>-1</sup>, el 44,5% de ellas presentan valores por debajo del límite mínimo de 0,70 mg.L<sup>-1</sup> y solo el 9,5% registran concentraciones dentro del rango permitido. Como información adicional surgió que hay un elevado número de muestras donde la concentración de fluoruro es menor al límite inferior establecido, lo que impacta negativamente en la población afectada, dado que se podrían producir problemas sanitarios por debilitamiento de huesos y dientes.

- ❖ Los estudios estadísticos de componentes principales y de conglomerados jerárquicos resultaron ser herramientas útiles en la definición de regiones vulnerables, pues incorporan la respuesta de la dinámica del ambiente, ya que actúan como indicadores de zonas de gran riesgo sanitario y ambiental.
  
- ❖ Del estudio de componentes principales se determina que, la variable “fluoruro” se asocia en la mayoría de los casos, fuertemente a las variables pH, alcalinidad y STD, y en menor medida a la variable dureza. Se observan los mayores porcentajes de concentración de fluoruro en las subzonas: Tala Pozo, San Marcos, Los Arias, Fernández, Tramo 20 (cercanías) (Departamento Robles) y El Puestito, Victoria, San Lorenzo, San Juan y 4 Horcones (Departamento Banda). Estos datos están en concordancia con los resultados procedentes de las determinaciones analíticas.
  
- ❖ El análisis de conglomerados jerárquicos muestra que la variación de concentración de fluoruro está afectada por la profundidad de los pozos de agua. Se observa que el contenido de fluoruro aumenta notablemente a profundidades entre 4 y 13 m, mientras que en los pozos de mayor profundidad, su concentración es menor. Excepcionalmente, en un pozo de 26 m de la zona B2 (de la localidad de San Juan) se registró un elevado contenido de este analito. La realización de este estudio proporcionó información relevante acerca de la concentración de fluoruro

en el agua subterránea de los Departamentos Robles y Banda, lo que permitió definir las subzonas más vulnerables que son: Los Arias, Tala Pozo, San Marcos, Fernández, Pozo Suni, Colonia Jaime, Villa Hipólita, Tramo 20, El Puestito, San Juan, San Lorenzo, Victoria, 4 Horcones, Los Álamos y Colonia Argentina. Además, estos resultados ponen en evidencia la elevada contaminación de las aguas provenientes de pozos de poca profundidad, con el terrible riesgo que produce en la salud de los habitantes que la consumen en forma continua.

- ❖ De los estudios desarrollados en esta Tesis se puede inferir que las distintas áreas de estudio presentan un nivel significativo de contaminación por fluoruro, lo que implicaría un riesgo sanitario muy elevado, dado que podría afectar negativamente a la salud de los habitantes rurales que no tienen acceso a otra forma de abastecimiento de agua para consumo.
  
- ❖ Tanto la contaminación de las muestras de agua con fluoruro como el déficit de concentración de dicho analito es de gran relevancia, ya que estas dos características se presentan en casi el 90% de las muestras. Estos dos factores constituyen una problemática muy importante que pueden afectar al ambiente y a la salud de los habitantes del área estudiada.

- ❖ Los resultados obtenidos en esta Tesis se pondrán a disposición de las autoridades correspondientes, de manera que puedan aportar a las distintas instituciones gubernamentales, información fehaciente de la preocupante situación de contaminación de las aguas subterráneas que afecta a la población rural dispersa que vive en los Departamentos Robles y Banda de la Provincia de Santiago del Estero. Además, se espera que, con esta información, puedan brindar soluciones efectivas al problema encontrado. Por otro lado, esta información servirá como documentación para los habitantes rurales afectados, para que, trabajando en conjunto, se pueda paliar, no solo la problemática de la contaminación del agua con fluoruro, sino también lograr que todas las personas que habitan en estas regiones puedan, de una forma definitiva, contar con agua segura y de buena calidad para el bienestar general de todos ellos y revertir esta problemática ambiental.

**CAPÍTULO VI**

---

**INVESTIGACIONES FUTURAS**

---

Todo trabajo de tesis desarrollado con entusiasmo contribuye, de la mejor manera, a despejar incógnitas y a brindar a la sociedad los conocimientos adquiridos para un mejor bienestar; más aún si los temas tratados están relacionados con el ambiente y la salud. De forma simultánea, se generan nuevas preguntas, nuevas ideas y se abren nuevas líneas de investigación.

A partir de los resultados obtenidos en el estudio realizado en esta tesis, sobre la contaminación por fluoruro en aguas de consumo humano en zonas rurales de la provincia de Santiago del Estero (Argentina), y teniendo en cuenta los problemas ambientales de la provincia, especialmente el originado por el gran déficit hídrico, que no solo afecta a los individuos que la consumen, sino también a las matrices medioambientales, en este apartado se presentan algunas líneas de trabajo que pueden ser objetos de interés y de desarrollo en futuras investigaciones.

Se pretende incluir disciplinas relacionadas con la Química Analítica y Ambiental, como son las Ciencias de la Salud y Ciencias de la Educación, para lograr un estudio inter y transdisciplinario que permita atender la problemática de contaminación de aguas subterráneas desde un punto de vista ambiental, sanitario y educativo.

Se aspira ampliar el área de estudio, tratando de localizar otras zonas rurales de la provincia de Santiago del Estero, que puedan estar afectadas por la contaminación de fluoruro en sus aguas subterráneas. Se intentará realizar un estudio estadístico general sobre esta problemática a partir de los resultados obtenidos.

Se proyecta estudiar la eliminación o remoción de fluoruro en aguas subterráneas e implementar las técnicas o procesos apropiados para dicho fin.

Se pretende incluir el estudio de nuevos analitos químicos presentes en concentraciones contaminantes en las aguas subterráneas para brindar soluciones a los problemas ambientales existentes.

## **CAPÍTULO VII**

---

# **BIBLIOGRAFÍA**

---

## BIBLIOGRAFÍA

- Alarcón Herrera, M.T., Bundschuh, J., Nath, B., Nicolli, H., Gutiérrez, M., Reyes Gómez, V., Núñez, D., Martín Domínguez, I. y Sracek, O. (2013). Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 960– 969. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.08.005
- Alcocer, J. (2007). El agua epicontinental de México. *Revista Ciencia*, 58 (3), 26-35. Recuperado de [https://www.amc.edu.mx/revistaciencia/images/revista/58\\_3/PDF/05-548.pdf](https://www.amc.edu.mx/revistaciencia/images/revista/58_3/PDF/05-548.pdf)
- Aoudj, S., Khelifa, A., Drouich, N. y Hecini, M. (2015). Removal of fluoride and turbidity from semiconductor industry wastewater by combined coagulation and Electroflotation. *Desalination and Water Treatment*, 57 (39), 18398-18405. DOI:10.1080/19443994.2015.1095120
- APHA, AWWA, WPCF. (1992). Alcalinidad: método de titulación. En M.A.H. Franson (ed.), *Métodos de normalizados para el análisis de aguas potables y residuales* (pp. 2-39 – 2-43). Madrid: Ediciones Díaz de Santos S.A.
- Appelo, C.A.J. y Postma, D. (2005). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2<sup>nd</sup> Edition. Amsterdam: A.A. Balkema Publishers.
- Arancibia, J.A., Rullo, A., Olivieri, A.C., Nezio, S.D., Pistonesi, M., Lista, A. y Fernández Band, B.S. (2004). Fast spectrophotometric determination of fluoride in ground waters by flow injection using partial least-squares calibration. *Anal. Chim. Acta*, 512 (1), 157-163. DOI:10.1016/j.aca.2004.02.026
- ArcGIS, Sistema de Información Geográfica (2020, marzo 03). Aguas Superficiales. [Página Web]. Recuperado de <https://www.arcgis.com/home/item.html?id=337de1a259ad4e1abad811c0d6188c1a>

- Ávila Carreras, N.M., Farías, S.S., Bianco, G., Bovi Mitre, M.G. (2008). Determinación de fluoruro en aguas de Rinconadillas (Provincia De Jujuy). *Acta Toxicol. Argent.*, 16 (1), 14-20.
- Ayerza, A. (1917). Arsenicismo regional endémico. Keratodermia y melanodermia combinadas. *Bol. Acad. Medicina*, 2-3, 11-24.
- Balzarini, M., Bruno, C., Córdoba, M., Teich, I. (2015, marzo 15). Análisis de Conglomerado. [Página Web]. Recuperado de [http://www.fca.proed.unc.edu.ar/pluginfile.php/7962/mod\\_book/chapter/329/An%C3%A1lisis%20de%20Conglomerados.pdf](http://www.fca.proed.unc.edu.ar/pluginfile.php/7962/mod_book/chapter/329/An%C3%A1lisis%20de%20Conglomerados.pdf)
- Balzarini, M.G., González L., Tablada M., Casanoves F., Di Rienzo J.A. y Robledo C.W. (2008). *InfoStat. Manual del Usuario*. Córdoba: Editorial Brujas.
- Banerjee, A. (2015). Groundwater fluoride contamination: A reappraisal. *Geoscience Frontiers*, 6 (2), 277–284. DOI: 10.1016/j.gsf.2014.03.003
- Battaleb Looie, S.F., Moore, M., Malde, K. y Jacks, G. (2013). Fluoride in groundwater, dates and wheat: Estimated exposure dose in the population of Bushehr, Iran. *Journal of Food Composition and Analysis*, 29, 94-99. DOI: 10.1016/j.jfca.2012.08.001
- Bellomo, S., Aiuppa, A., D'Alessandro, W. y Parello, F. (2007). Environmental impact of magmatic fluorine emission in the Mt. Etna area. *J Volcanol Geoth Res*, 165, 87-101. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2007.04.013
- Bhattacharya, P., Claesson, M., Bundschuh, J., Sracek, O., Fagerberg, J., Jacks, G., Martin, R., Storniolo, A. y Thir, J.M. (2006). Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Science of The Total Environment*, 358 (1–3), 97–120. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.04.048
- Blanco, M., Paoloni, J. y Morrás, H. (2005). Caracterización geoquímica del ion arsénico en la fase sólida del suelo de la Región Pampeana Sur, Argentina. En G. Galindo, J. Fernández Turiel, M. Parada y D. Gimeno Torrente (Eds.), *Arsénico en*

- aguas: origen, movilidad y tratamiento. (pp. 33-40). Recuperado de [https://digital.csic.es/bitstream/10261/4019/1/Galindo\\_et\\_al-Arsenico-2005.pdf](https://digital.csic.es/bitstream/10261/4019/1/Galindo_et_al-Arsenico-2005.pdf)
- Blaney, L.M., Cinar, S. y Sen Gupta, A.K. (2007). Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. *Water Res.* 41, 1603-1613. DOI: 10.1016/j.watres.2007.01.008
- Brenner, D. (2003). Cancer risks attributable to low doses of ionizing radiation: assessing what we really know. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 100 (24), 13761-13766. DOI: 10.1073/pnas.2235592100
- Boj, J.R., Catalá, M., García Ballesta, C. y Mendoza, A. (2004). *Odontopediatría*. Barcelona, España: Masson.
- Borgnino, L., García, M.G., Bia, G., Stupar, Y.V., Le Coustumer, Ph. y Depetris, P.J. (2013). Mechanisms of fluoride release in sediments of Argentina's central region. *Science of the Total Environment*, 443, 245–255. DOI:10.1016/j.scitotenv.2012.10.093
- Borzi, G.E., García, L. y Carol E.S. (2015). Geochemical processes regulating F<sup>-</sup>, as and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> content in the groundwater of a sector of the Pampean Region, Argentina. *Science of the Total Environment*, 530–531, 154-162. DOI:10.1016/j.scitotenv.2015.05.072
- Brahman, K.D., Kazi, T.G., Afridi, H.I., Naseem, S., Arain, S.S. y Ullah, N. (2013). Evaluation of high levels of fluoride, arsenic species and other physicochemical parameters in underground water of two subdistricts of Tharparkar, Pakistan: A multivariate study. *Water Research*, 47, 1005-1020. DOI:10.1016/j.watres.2012.10.042
- Bundschuh, J., Litter, M. y Bhattacharya, P. (2012). Arsenic in Latin America, an unrevealed continent: Occurrence, health effects and mitigation. *Science of the Total Environment*, 429, 1-2. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.047

- Bundschuh, J., Perez Carrera, A. y Litter, M. (2008). Introducción: Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. En J. Bundschuh, A. Perez Carrera y M. Litter (Eds.), *Iberoarsen. Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana* (pp. 1-4). Buenos Aires: CYTED.
- Cabrera, A., Blasarín, M., Cabrera, S., Matteoda, E., Gómez, M.L., Villalba G. Hildmann, F. y Bettera, A. (2005). Arsénico y flúor en el acuífero freático en el sur de Córdoba: línea de base hidroquímica y problemática ambiental vinculada. En G. Galindo, J. Fernández Turiel, M. Parada y D. Gimeno Torrente (Eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. (pp. 63-72). Recuperado de [https://digital.csic.es/bitstream/10261/4019/1/Galindo\\_et\\_al-Arsenico-2005.pdf](https://digital.csic.es/bitstream/10261/4019/1/Galindo_et_al-Arsenico-2005.pdf)
- Carranza Estrada, F. (2015). Evaluación de dos tecnologías artesanales para la remoción de plomo y arsénico en agua para consumo humano (Master tesis). San Salvador: Universidad de El Salvador.
- Cassia, S. (2013, marzo 20). El Acuífero Guaraní: Apuntes para la construcción de una gobernabilidad conjunta. [Página Web]. Recuperado de [http://www.usal.edu.ar/archivos/di/trabajo\\_de\\_investigacion\\_finalsabrina\\_cassia.pdf](http://www.usal.edu.ar/archivos/di/trabajo_de_investigacion_finalsabrina_cassia.pdf)
- Castro de Esparza, M. (2004). Arsénico en el agua de bebida de América Latina y su efecto en la salud pública. *CEPIS/OPS*, 95, 1-8. Recuperado de <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsacd/cd51/arsenico-agua.pdf>
- Chango, G., Palacio, E. y Cerdà, V. (2018). Potentiometric chip-based multipumping flow system for the simultaneous determination of fluoride, chloride, pH, and redox potential in water samples. *Talanta*, 186, 554–560. DOI:10.1016/j.talanta.2018.04.087
- Chouhan, S. y Flora S.J.S. (2010). Arsenic and fluoride: Two major ground water pollutants. *Indian Journal of Experimental Biology*, 48, 666-678.
- Citypopulation. (2018, febrero 25). Departamento Robles. Santiago del Estero. [Página web]. Recuperado de [www.citypopulation.de/php/argentinasantiagodelesteros.php?adm2id=86161](http://www.citypopulation.de/php/argentinasantiagodelesteros.php?adm2id=86161)

- Código Alimentario Argentino – CAA (Actualizado en 2019). *Capítulo XII: Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificadas* Recuperado de <https://www.argentina.gob.ar/anmat/codigoalimentario>
- Comisión Nacional del Agua - CONAGUA, (2011). Agua en el mundo. En Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Ed.), *Estadísticas del agua en México* (pp. 113-126). D.F. México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Recuperado de <http://www.conagua.gob.mx>
- Crosby, N.T., Dennis, A.L. y Stevens, J.G. (1968). An evaluation of some methods for the determination of fluoride in potable waters and other aqueous solutions. *Analyst*, 93, 643–652.
- Decreto N° 2126/71 (Reglamentario de la Ley 18.284) (2018, julio 12). ANMAT [Página web]. Recuperado de [http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/DECRETO\\_2126-71.pdf](http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/DECRETO_2126-71.pdf)
- Durán, R.A., Durán, E.L., Ojeda, G. y Castellanos, W.A. (2017). Distribución geográfica de fluoruros en el agua de red de abastecimiento público en la provincia de Tucumán, Argentina. *Salud Colectiva*, 13 (1), 105-122. Doi:10.18294/sc.2017.1033
- Durán, R.A., Durán, E.L., Ojeda, G. y Castellanos, W.A. (2013). Contenido de fluoruros en agua de red de la provincia de Tucumán, un aporte para la prevención de enfermedades dentales. Parte I. XXIV Congreso Nacional del Agua – Conagua 2013. (pp. 11). San Juan, Argentina: Conagua. Recuperado de <http://200.41.224.81:8006/hidraulica/conag2013/ppt/TRABAJOS/Microsoft%20Word%20-%20107.pdf>
- Durand Alegría, J., Gallego Picó, A., García Mayor, M. y Pradana Pérez J, (2005). *Aguas potables para consumo humano. Gestión y control de la calidad*. Madrid: UNED.
- Emenike, Ch., Tenebe, I. y Jarvis, P. (2018). Fluoride contamination in groundwater sources in Southwestern Nigeria: Assessment using multivariate statistical approach

- and human health risk. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 156, 391-402. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.03.022
- Espósito, M.E., Paoloni, J.D., Sequeira, M.E., Amiotti, N.M. y Blanco, M.C. (2011). Natural Contaminants in Drinking Waters (Arsenic, Boron, Fluorine and Vanadium) in the Southern Pampean Plain, Argentina. *Journal of Environmental Protection*, 2, 97-108. DOI: 10.4236/jep.2011.21011
- Famiglietti, J.S. (2014) The Global Groundwater Crisis. Groundwater depletion the world over poses a far greater threat to global water security than is currently acknowledged. *Nature Climate Change*, 4, 945-948. DOI: 10.1038/nclimate2425
- Fernández Turiel, J., Galindo, G., Parada, M., Gimeno Torrente, D. García Vallés, M y Saavedra, J. (2005). Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento. En G. Galindo, J. Fernández Turiel, M. Parada y D. Gimeno Torrente (Eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento* (pp. 1-22). Recuperado de [https://digital.csic.es/bitstream/10261/4019/1/Galindo\\_et\\_al-Arsenico-2005.pdf](https://digital.csic.es/bitstream/10261/4019/1/Galindo_et_al-Arsenico-2005.pdf)
- Ferreira, E.F., Vargas, A.M.D., Castilho, L.S., Velásquez, L.N.M., Fantinel, L.M. y Abreu M.H. (2010). Factors Associated to Endemic Dental Fluorosis in Brazilian Rural Communities. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 7, 3115-3128. DOI: 10.3390/ijerph7083115
- Fu, L., Wang, F.F., Gao, T., Huang, R., He H., Jiang, F.L. y Liu, L. (2015). Highly efficient fluorescent BODIPY dyes for reaction-based sensing of fluoride ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 216, 558-562. DOI:10.1016/j.snb.2015.04.088
- Fuente Fernández, S de la. (2015, octubre 20). Análisis de Componentes Principales. [Página web]. Recuperado de <http://www.fuenterrebollo.com/economicas/econometria/multivariante/acp/acp.pdf>
- Fuentes, F. y Massol-Deyá, A. (2002). 2º parte. Sólidos totales disueltos. En: *Manual de laboratorios: Ecología de microorganismos* (pp. 40-44). Puerto Rico: Universidad de Puerto Rico.

- Galicia Chacón, L., Molina Frechero, N., Oropeza, A., Gaona, Enrique Y Juárez López, L. (2011). Análisis de la concentración de fluoruro en agua potable de la Delegación Tláhuac, Ciudad de México. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 27(4), 283-289. Recuperado de: [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0188-49992011000400001&lng=es&tlng=es](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992011000400001&lng=es&tlng=es)
- Galindo, G., Fernández Turiel, J. y Gimeno Torrente, D. (2005). El arsénico en aguas termales del sur de la cuenca del Río Salí, Tucumán, Argentina. En G. Galindo, J. Fernández Turiel, M. Parada y D. Gimeno Torrente (Eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento* (pp. 63-72). Recuperado de [https://digital.csic.es/bitstream/10261/4019/1/Galindo\\_et\\_al-Arsenico-2005.pdf](https://digital.csic.es/bitstream/10261/4019/1/Galindo_et_al-Arsenico-2005.pdf)
- Gallarà, R.V., Piazza, L.A., Piñas, M.E., Barteik, M.E., Moncunill, I. y Ponce, R.H. (2011). Fluorosis endémica en zonas rurales del norte y noroeste de la provincia de Córdoba, Argentina. *Revista de Salud Pública*, (15)1, 40-48. DOI:10.31052/1853.1180.v15.n1.7010
- Gallego Picó, A., García Mayor M.A. y Pradana Pérez, J.A. (2003). Cloruros. En J.S. Durand Alegría (Coord.), *Análisis de aguas potables*. Madrid: UNED.
- Gallego Picó, A., García Mayor M.A. y Pradana Pérez, J.A. (2003). Dureza total. En J.S. Durand Alegría (Coord.), *Análisis de aguas potables*. Madrid: UNED.
- Garrido Pérez, M. del C. (2002). *Criterios de Calidad Ambiental. Aplicación a Aguas Limitadas del Golfo de Cádiz*. (Tesis doctoral). Universidad de Cádiz, España.
- González Martín, P., Díaz de Pascual, A., Torres Lezama, E. y Garnica Olmos, E. (1994). Una aplicación del Análisis de Componentes Principales en el área educativa. *Revista Economía*, XIX, 9, 55-72. Recuperado de <https://ideas.repec.org/a/ula/econom/v19y1994i9p55-72.html>
- Guimarães, I.C., Cardoso Rezende, C., Fracassi da Silva J.A. y Pereira de Jesús, D. (2009). Simultaneous determination of free fluoride and monofluorophosphate in toothpaste by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless

- conductivity detection. *Talanta*, 78 (4–5), 1436-1439. DOI:10.1016/j.talanta.2009.02.041.
- Guissouma, W., Hakami, O., Al-Rajab, A.J. y Tarhouni J. (2017) Risk assessment of fluoride exposure in drinking water of Tunisia. *Chemosphere*, 177, 102-108. DOI:10.1016/j.chemosphere.2017.03.011
- Hanna Instruments (2018, mayo 13). ¿Cuál es la relación existente entre la conductividad y los sólidos totales disueltos? [Mensaje en blog]. Recuperado de <http://www.hannainst.es/blog/cual-es-la-relacion-existente-entre-la-conductividad-y-los-solidos-totales-disueltos/>
- Harrison, P.T.C. (2005). Fluoride in water: A UK perspective. *J. Of Fluoride Chemistry*, 126, 1448–1456. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2005.09.009
- He, X., Teng, M., Wang, Y., Shan, H. y Deng, Y. (2013). Hydrogeochemistry of high fluoride groundwater in shallow aquifers, Hangjinhouqi, Hetao Plain. *Journal of Geochemical Exploration*, 135, 63–70. DOI: 10.1016/j.gexplo.2012.11.010
- Herrera Murillo, J., Rodríguez Román, S., Solís Torres, L.D. y Castro Delgado, F. (2009). Aplicación de técnicas quimiométricas para clasificar la calidad de agua superficial de la microcuenca del río Bermúdez en Heredia, Costa Rica. *Tecnología en Marcha*, 22 (4), 75-85. Recuperado de [https://revistas.tec.ac.cr/index.php/tec\\_marcha/article/view/127](https://revistas.tec.ac.cr/index.php/tec_marcha/article/view/127)
- Historia y biografía (2015, mayo 15). *Cuencas hidrográficas en Argentina. Los ríos de Argentina*. [Página web]. Recuperado de <http://historiaybiografias.com/rios5/>
- Hopenhayn-Rich, C., Biggs, M.L., Fuchs, A., Bergoglio, R., Tello, E.E., Nicolli, H. y Smith, A.H. (1996). Bladder cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Argentina. *Epidemiology*, 7 (2), 117-124. DOI: 10.1097/00001648-199603000-00003
- Hristovski, K., Westerhoff, P., Moller, T., Sylvester, P., Condit, W. y Mash H. (2008). Simultaneous removal of perchlorate and arsenate by ion-exchange media modified

- with nanostructured iron (hydr)oxide. *J. Hazard. Mater.* 152 (1), 397-406. DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.07.016
- IARC (2018, febrero 26). Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans. [Página web]. Recuperado de <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>
- Instituto Nacional de Estadísticas y Censos - INDEC (2016, junio 17). *Resultados definitivos del Censo 2010*. [Página web]. Recuperado de [http://www.censo2010.indec.gov.ar/resultadosdefinitivos\\_totalpais.asp](http://www.censo2010.indec.gov.ar/resultadosdefinitivos_totalpais.asp)
- Jagtap, S., Yenkie, M.K., Labhsetwar, N. y Rayalu, S. (2012). Fluoride in Drinking Water and Defluoridation of Water. *Chemical Reviews*, 112 (4), 2454-2466. DOI:10.1021/cr2002855
- Justel, A. (2015, 20 octubre). Técnicas de análisis multivariante para agrupación. Métodos clúster. Técnicas de segmentación. Clasificación no supervisada. [Página web]. Recuperado de [https://www.uam.es/personal\\_pdi/ciencias/ajustel/docencia/ad/AD10\\_11\\_Cluster.pdf](https://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/ajustel/docencia/ad/AD10_11_Cluster.pdf) y <https://docplayer.es/851151-Tecnicas-de-analisis-multivariante-para-agrupacion.html>
- Kaseva, M.E. (2006). Contribution of trona (magadi) into excessive fluorosis — A cases study in Maji ya Chai ward, northern Tanzania. *Sci Total Environ*, 366, 92-100. DOI:10.1016/j.scitotenv.2005.08.049
- Kimambo, V., Bhattacharya, P., Mtalo, F., Mtamba, J. y Ahmad, A. (2019). Review article: Fluoride occurrence in groundwater systems at global scale and status of defluoridation – State of the art. *Groundwater for Sustainable Development*, 9, 100223. DOI:10.1016/j.gsd.2019.100223.
- Kundu, M.C., Mandal, B. y Chand, G. (2009). Nitrate and fluoride contamination in groundwater of an intensively managed agro-ecosystem: A functional relationship. *Science of the Total Environment*, 407, 2771–2782. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.12.048

- Ley N° 18284 (2014, Julio 12). ANMAT [Página web]. Recuperado de 2014, de [http://www.anmat.gov.ar/webanmat/Codigoo/Ley\\_18284\\_1969.pdf](http://www.anmat.gov.ar/webanmat/Codigoo/Ley_18284_1969.pdf)
- Li, J., Wang, Y., Xie, X. y Su Ch. (2012). Hierarchical cluster analysis of arsenic and fluoride enrichments in groundwater from the Datong basin, Northern China. *Journal of Geochemical Exploration*, 118, 77–89. DOI:10.1016/j.gexplo.2012.05.002
- Litter, M., Pereyra, S., López Pasquali, C.E., Iriel, A., Senn, A., García, F., Blanco Esmoris, M., Rondano, K., Pabón, D., Dicelio, L., Lagorio M. y Noel G. (2015). Remoción de arsénico en localidades de la provincia de Santiago del Estero, Argentina. Evaluación del acceso, uso y calidad de agua en poblaciones rurales con problemas de arsénico. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 125, 13-25. Recuperado de <https://www.aidisar.org.ar/revista/>
- López Paraguay, M. Z. (2013). Adsorción de arsénico y fluoruros en nanopartículas y su posterior separación del agua tratada. (Tesis doctoral). Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. – CIMAV. México.
- Madre Fértil (2012, agosto 10). Recursos Naturales. [Página web]. Recuperado el 10 de [http://www.oni.escuelas.edu.ar/2002/santiago\\_del\\_estero/madre-fertil/recnat.htm](http://www.oni.escuelas.edu.ar/2002/santiago_del_estero/madre-fertil/recnat.htm)
- Mandinic, Z., Curcic, M., Antonijevic, B., Carevic, M., Mandic, J., Djukic-Cosic, D. y Lekic Ch.P. (2010). Fluoride in drinking water and dental fluorosis. *Science of the Total Environment*, 408 (17), 3507-3512. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.04.029
- Marques, T.L. y Coelho, N.M.M. (2013). Proposed flow system for spectrophotometric determination of fluoride in natural waters. *Talanta*, 105, 69-74. DOI:10.1016/j.talanta.2012.11.071
- Martin, A.P., Storniolo, A. y Bejarano, R.M. (1997). "Aguas subterráneas con elevados contenidos de flúor en la ciudad de Termas de Río Hondo y sus alrededores". Primer Simposio Internacional de Hidrología Aplicada, Saneamiento e Impacto Ambiental. Boletín Geo-industrial (pp. 10-16). Tucumán: U.N.S.T.A.

- Mayo, J.T., Yavuz, C., Yean, S., Cong, L., Shipley, H., Yu, W., Falkner, J., Kan, A., Tomson, M. y Colvin, V.L. (2007). The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. *Sci. Technol. Adv. Mater*, 8, 71-75. DOI:10.1016/j.stam.2006.10.005
- Mellano, M.F., Ramírez, A.E. (2004). *Groundwater arsenic in the area around Maria Elena, Santiago del Estero province, northwestern Argentina*. TRITA-LWR (Máster Tesis) LWR-EX-04-40. Estocolmo: KTH.
- Mendoza, C. (2007). El dilema ético de la fluoración del agua potable. *Rev Méd Chile*, 135, 1487-1493. DOI: 10.4067/S0034-98872007001100018
- Menéndez Muñoz, S., García Salinero, A., Vañó Carruana, E. (2009). Procedimientos de protección radiológica para la manipulación de fuentes no encapsuladas utilizadas en la instalación radiactiva central (IRC) de la Facultad de Medicina de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). Madrid. Recuperado de <https://www.ucm.es/data/cont/docs/3-2013-02-15-0-PROCEDIMIENTO%20DE%20PROTECCION%20RADIOLOGICA%20PARA%20LA%20MANIPULACION%20.....pdf>
- Mercado de Scaglione, S. y Llapur, M. (2006). Hidroarsenicismo crónico. Comentario de casos diagnosticados en el Hospital Independencia de Santiago del Estero en el período 1998-2005. *Arch. Argent. Dermatol.*, 56,177-183. Recuperado de [https://scholar.google.com/scholar\\_lookup?title=Hidroarsenicismo%20cr%C3%B3nico.%20Comentario%20de%20los%20casos%20diagnosticados%20en%20el%20Hospital%20Independencia%20de%20Santiago%20del%20Estero%20en%20el%20per%C3%ADodo%201998%E2%80%932005&author=S.%20Mercado%20de%20Scaglione&author=M.%20Llapur&journal=Arch%20Argent%20Dermatol&volume=56&pages=177-183&publication\\_year=2006](https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Hidroarsenicismo%20cr%C3%B3nico.%20Comentario%20de%20los%20casos%20diagnosticados%20en%20el%20Hospital%20Independencia%20de%20Santiago%20del%20Estero%20en%20el%20per%C3%ADodo%201998%E2%80%932005&author=S.%20Mercado%20de%20Scaglione&author=M.%20Llapur&journal=Arch%20Argent%20Dermatol&volume=56&pages=177-183&publication_year=2006)
- Ministerio de Salud (2015, junio 20). *Anexo 6a: Fluoración de las aguas. Ley Nacional N° 21.172/75. [Página web]*. Recuperado de <http://www.msal.gov.ar/images/stories/cofesa/2008/acta-05-08/anexo-6-a-informe-fluor.pdf>
- Mohammadi, A.A., Yousefi, M. y Mahvi, A.H. (2017). Fluoride concentration level in rural area in Poldasht city and daily fluoride intake based on drinking water

- consumption with temperature. *Data in Brief*, 13, 312-315. DOI:10.1016/j.dib.2017.05.045
- Mon, R. y Gutiérrez, A. (2007). Estructura del extremo sur del Sistema Subandino (provincias de Salta, Santiago del Estero y Tucumán). *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 62 (1), 62-68. Recuperado de <http://ppct.caicyt.gov.ar/index.php/raga/issue/archive>
- Monografías.com (2018, febrero 20). Hidrografía. [Página web]. Recuperado de [http://www.monografias.com/trabajos16/hidrografia-santiago-estero/hidrografia-santiago-estero.shtml#ixzz56WiWKWYf%20\(rio%20salado\)](http://www.monografias.com/trabajos16/hidrografia-santiago-estero/hidrografia-santiago-estero.shtml#ixzz56WiWKWYf%20(rio%20salado))
- Montero, M., Rojas Sánchez, F., Socorro, M., Torres, J. y Acevedo, A.M. (2007). Experiencia de caries y fluorosis dental en escolares que consumen agua con diferentes concentraciones de fluoruro en Maiquetía, Estado Vargas, Venezuela. *Invest Clin*, 48(1), 5-19. Recuperado de [http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0535-51332007000100002&lng=es&tlng=es](http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0535-51332007000100002&lng=es&tlng=es)
- Msonda, K.W.M., Masamba, W.R.L. y Fabiano, E. (2007). A study of fluoride groundwater occurrence in Nathenje, Lilongwe, Malawi. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32, (15–18), 1178-1184. DOI:10.1016/j.pce.2007.07.050
- Narsimha, A. y Sudarshan, V. (2017). Contamination of fluoride in groundwater and its effect on human health: a case study in hard rock aquifers of Siddipet, Telangana State, India. *Applied Water Science*, 7 (5), 2501–2512. DOI: 10.1007/s13201-016-0441-0
- Navarro, O., González, J., Júnez-Ferreira, H.E., Bautista, C.F. y Cardona, A. (2017). Correlation of Arsenic and Fluoride in the groundwater for human consumption in a semiarid region of Mexico. *Procedia Engineering*, 186, 333-340. DOI:10.1016/j.proeng.2017.03.259
- Navoni, J.A., De Pietri, D., Olmos, V., Gimenez, C., Bovi Mitre G., de Titto, E. y Villaamil Lepori, E.C. (2014). Human health risk assessment with spatial analysis:

- Study of a population chronically exposed to arsenic through drinking water from Argentina. *Science of The Total Environment*, 499, 166-174. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.08.058
- Navoni, J.A., De Pietri, D., García, S. y Villaamil Lepori E.C. (2012). Riesgo sanitario de la población vulnerable expuesta al arsénico en la provincia de Buenos Aires, Argentina. *Rev. Panam. Salud Publica*, 31(1), 1-8. DOI:10.1590/S1020-49892012000100001
- Nicolli, H., Bundschuh, J., Blanco, M.C. Tujchneider, O.C., Panarello, H.O., Dapeña, C. y Rusansky, J.E. (2012). Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100 years of research. *Science of the Total Environment*, 429, 36 - 56. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.048
- Nicolli, H., Tineo, A., Falcón, C. y García, J. (2005). Distribución de arsénico y otros elementos asociados en aguas subterráneas de la región de Los Pereyra, provincia de Tucumán, Argentina. En G. Galindo, J. Fernández Turiel, M. Parada y D. Gimeno Torrente (Eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento* (pp. 83-92 Recuperado de [https://digital.csic.es/bitstream/10261/4019/1/Galindo\\_et\\_al-Arsenico-2005.pdf](https://digital.csic.es/bitstream/10261/4019/1/Galindo_et_al-Arsenico-2005.pdf)
- Normas IRAM (2014, agosto 10). Norma Argentina IRAM 301/2005, ISO/IEC 17025. [Página web]. Recuperado de [http://www.chromu.com/calidad/DOCS/norma%20iso%2017025/iso\\_17025.pdf](http://www.chromu.com/calidad/DOCS/norma%20iso%2017025/iso_17025.pdf)
- Normas UNE-EN (2014, agosto 10). Norma Europea UNE-EN ISO/IEC 17025:2005. [Página web]. Recuperado de [http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0033865#.VjK\\_KLN\\_Oko](http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0033865#.VjK_KLN_Oko)
- Núñez López, D., Reyes Gómez, V. y Alarcón Herrera, T. (2009). Distribución espacial y temporal del arsénico en el Valle de Tabalaopa – Aldama - El Cuervo. En: 1er Seminario Nacional de la Red Temática del Agua. México: RETAC. Recuperado de <http://retac.cimav.edu.mx/wp-content/uploads/2011/03/Poster-Daniel-Nunez.pdf>

- Organización Mundial de la Salud. (2018). Guías para la calidad del agua de consumo humano: Aspectos radiológicos. Recuperado de: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/272403/9789243549958-spa.pdf?ua=1>
- Organización Mundial de la Salud. (2006). Fluorides in drinking-water. In: Bailey, K., Chilton, J., Dahi, E., Lennon, M., Jackson, P., Fawell, J., editors. WHO drinking-water quality series. London, UK: IWA Publishing.
- Organización Mundial de la Salud. (2002). Fluorides. Environmental Health Criteria Geneva: International Programme on Chemical Safety.
- Ortega Guerrero, M.A. (2009). Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México. *Rev. Mex. Cienc. Geol.*, 26, 143-161. Recuperado de [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1026-87742009000100012&lng=es&tlng=es](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1026-87742009000100012&lng=es&tlng=es)
- Osicka, R.M., Agulló N., Herrera Ahuad C. y Giménez, M.C. (2014, agosto 20). Evaluación de las concentraciones de fluoruro y arsénico en las aguas subterráneas del Domo Central de la provincia del Chaco. Sitio Argentino de Producción Animal [Página web]. Recuperado de [http://www.produccion-animal.com.ar/agua\\_bebida/04-fluoruro\\_arsenico\\_chaco.pdf](http://www.produccion-animal.com.ar/agua_bebida/04-fluoruro_arsenico_chaco.pdf)
- Othax, N., Peluso F. y Gonzales Castelain J. (2014). Riesgo a la salud integrado por fluoruros, nitratos y arsénico en agua subterránea: caso del partido de Tres Arroyos, Argentina *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 30 (1), 27-41. Recuperado de [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0188-49992014000100003&lng=es&tlng=es](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992014000100003&lng=es&tlng=es)
- Ozsvath, D.L. (2009). Fluoride and environmental health: a review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 8 (1), 59–79. DOI: 10.1007/s11157-008-9136-9

- Padial, C.E. (2014, julio 12). Estado actual del Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico en el departamento Banda, provincia de Santiago del Estero.[Página web]. Recuperado de <http://www.bvsde.paho.org/bvsair/e/repindex/rep185/vleh/matedu/estero.pdf>
- Palacios, S.V., Morón Guglielmino, C., Vereá, M.A. y Pecotche, D.M. (2012). HACRE. Hidroarsenicismo Crónico Regional y Endémico. Presentación de un caso clínico y breve reseña bibliográfica. *Arch. Argent. Dermatol.*, 62, 233-238. Recuperado de <https://studylib.es/doc/6779120/hacre.-hidroarsenicismo-cr%C3%B3nico-regional-y-end%C3%A9mico>
- Parham, H. y Rahbar, N. (2009). Solid phase extraction–spectrophotometric determination of fluoride in water samples using magnetic iron oxide nanoparticles. *Talanta*, 80, 664–669. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.07.045
- Pereyra, S., López Pasquali C.E. y Litter M. (2014). Access, use and quality of water: Water economy and policy in rural populations with arsenic problems in Santiago del Estero, Argentina. En M. Litter, H.B. Nicolli, J.M. Meichtry, N. Quici, J. Bundschuh, P. Bhattacharya y R. Naidu (Eds.), *One Century of the Discovery of Arsenicosis in Latin America - As 2014* (pp. 900-903). Buenos Aires: CRC A.A. Balkema Publishers, Taylor and Francis Publishers.
- Pérez Carrera, A., Moscuza, C.H. y Fernández Cirelli, A. (2008). Efectos socioeconómicos y ambientales de la expansión agropecuaria. Estudio de caso: Santiago del Estero, Argentina. *Ecosistemas*, 17 (1): 5-15. Recuperado de <https://www.redalyc.org/pdf/540/54017102.pdf>
- Pérez Carrera, A. y Fernández Cirelli, A. (2007). Problemática del arsénico en la llanura sudeste de la provincia de Córdoba. Biotransferencia a leche bovina. *In. Vet.*, 9(1), 123-135. Recuperado de <https://www.redalyc.org/pdf/1791/179114157013.pdf>
- Pezo Gonzáles, M. (2018). Macroinvertebrados acuáticos como bioindicadores de la calidad del agua para regadío del río Cumbaza. (Tesis Doctoral). Universidad Nacional de San Martín- Tarapoto, Facultad de Ciencias Agrarias, Perú.

- Recuperado de <http://repositorio.unsm.edu.pe/bitstream/handle/11458/2820/DOCT.%20GEST.%20AMB.%20-%20Mario%20Pezo%20Gonz%C3%A1les.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Pochat, V. (2005). *Entidades de gestión del agua a nivel de cuencas: experiencia de Argentina*. Santiago de Chile: Naciones Unidas. Recuperado de <https://archivo.cepal.org/pdfs/Waterguide/LCI2375S.PDF>
- Pochat, V. (2012). *Recursos hídricos. Documento de referencia. Argentina: Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva*. Recuperado de [https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/recursos\\_hidricos\\_doc.pdf](https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/recursos_hidricos_doc.pdf)
- Puche, R.C. y Rigalli, A. (2007). Fluorosis Esquelética. *Actualiz Osteol*, 3(1), 50-52. Recuperado de [http://osteologia.org.ar/files/pdf/rid13\\_13.pdf](http://osteologia.org.ar/files/pdf/rid13_13.pdf)
- Puntoriero, M.L., Volpedo, A.V. y Cirelli Fernández, A. (2014). Arsenic, fluoride, and vanadium in surface water (Chasicó lake, Argentina). *Front. Environ.Sci.* 2, 2–6. DOI:10.3389/fenvs.2014.00023
- Rao, Nagendra, C.R. (2003). Fluoride And Environment- A Review. En Martin J. Bunch, V. Madha Suresh and T. Vasantha Kumaran, (eds.), *Proceedings of the Third International Conference on Environment and Health* (pp.386 – 399). Chennai, India. Recuperado de [http://www.yorku.ca/bunchmj/ICEH/proceedings/Rao\\_N\\_ICEH\\_papers\\_386to399.pdf](http://www.yorku.ca/bunchmj/ICEH/proceedings/Rao_N_ICEH_papers_386to399.pdf)
- Rivera Pacas, M.L. (2007). Validación del método de cromatografía iónica de los aniones fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato, sulfato y bromatos en muestras de agua. (Tesis de grado). El Salvador: Universidad de El Salvador. Recuperado de <http://ri.ues.edu.sv/id/eprint/4912/>
- Rocha, R. A., Calatayud, M., Devesa, V. y Vélez D. (2017). Evaluation of exposure to fluoride in child population of North Argentina. *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (27), 22040–22047. DOI: 10.1007/s11356-017-9010-9

- Rodell, M., Famiglietti, J.S., Wiese, D.N., Reager, J.T., Beaudoin, H.K., Landerer F.W. y Lo M.H. (2018). Emerging trends in global freshwater availability. *Nature*, 557, 651–659. DOI: 10.1038/s41586-018-0123-1.
- Rondano K. y Mellano, F. (2010). Los más tóxicos. En C.E. López Pasquali, O. Montenegro, H. Tevez, K. Rondano, J. Galiano, G. Ferreira, F. Mellano y A. Acosta (Eds.), *Agua que has de beber* (pp.167-199). Santiago del Estero: Ed. Lucrecia.
- Rondano, K. y López Pasquali, C.E. (2008). Fluoruro en Agua: Análisis y Efectos. En M.A. Blesa, M. Dos Santos Afonso y R.M. Torres Sánchez (Eds.), *Las Fronteras de la Física y la Química Ambiental en Ibero América* (pp. 732 – 736). Mar del Plata: Ed. UNSAM.
- Rondano, K., García, P., Rosas, D., Tévez, H. y López Pasquali, C.E. (2011). Aguas con Arsénico. En J.F. Gallardo Lancho y J.D. Etchevers Barra (eds.), *Actas del VI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Física y Química Ambiental*. Cancún: SiFYQA.
- Rondano, K., Mellano, F., Rosas, D., Garcia, P. y López Pasquali, C.E. (2008). Arsénico y Flúor en Agua para Consumo en Robles, Santiago del Estero, Argentina. *Revista Ciencia*, 3 (3), 69-78. Recuperado de <http://www.exactas.unca.edu.ar/revista/v30/pdf/RevCiencia3-5.pdf>
- Sánchez Rivera, J.A. (2011). Análisis de Componentes Principales. Clasificación de Países según las carreras de atletismo. (Máster Tesis). Granada: Universidad de Granada. Recuperado de [https://masteres.ugr.es/moea/pages/tfm-1112/memoria\\_jose\\_antonio\\_sanchez/](https://masteres.ugr.es/moea/pages/tfm-1112/memoria_jose_antonio_sanchez/)
- Sánchez Sellero, C. (2014, octubre 20). Análisis de componentes principales. Recuperado de [http://eio.usc.es/eipc1/base/basemaster/formularios-  
php/materialesmaster/mat\\_14\\_master0809multi-tema5.pdf](http://eio.usc.es/eipc1/base/basemaster/formularios-<br/>php/materialesmaster/mat_14_master0809multi-tema5.pdf)
- Santiagoeducativo.com (2018, febrero 25). Ríos: Río Salado. [Página web]. Recuperado el 25 de febrero de 2018, de <http://santiagoeducativo.com/rios/>

- Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación (2015, marzo 10). Cuenca del Río Salí-Dulce. [Página web]. Recuperado de <https://www.argentina.gob.ar/ambiente/agua/cuencas/salidulce>
- Shen, J., Gagliardi, S., McCoustra, M. y Arrighia, V. (2016). Effect of humic substances aggregation on the determination of fluoride in water using an ion selective electrode. *Chemosphere*, 159, 66-71. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.05.069
- Siebert, S., Burke, J., Faures, J. M., Frenken, K., Hoogeveen, J., Döll, P. y Portmann, F. T. (2010). Groundwater use for irrigation – a global inventory. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 14, 1863–1880. DOI: 10.5194/hess-14-1863-2010.
- Shimada, K., Shimoda, T., Kokusen, H. y Nakano, S. (2005). Automatic microdistillation flow-injection system for the spectrophotometric determination of fluoride. *Talanta*, 66 (1), 80-85. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.09.026
- Sistema de Información y Gestión Agrometeorológico - Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (SIGA- INTA) (2017, octubre 30). Datos históricos de precipitaciones en Argentina. [Página web]. Recuperado de <http://siga2.inta.gov.ar/en/estadistica/>
- Sracek, O., Wanke, H., Ndakunda, N.N., Mihaljevi, M. y Buzek, F. (2015). Geochemistry and fluoride levels of geothermal springs in Namibia. *Journal of Geochemical Exploration*, 148, 96-104. DOI: 10.1016/j.gexplo.2014.08.012.
- Stewart, C., Johnston, D.M., Leonard, G.S., Horwell, C.J., Thordarson, T. y Cronin, S.J. (2006). Contamination of water supplies by volcanic ashfall: a literature review and simple impact modelling. *J Volcanol. Geoth. Res.*, 158,296–306. DOI:10.1016/j.jvolgeores.2006.07.002
- Suárez Solá, M.L., González-Delgado, F.J., González Weller, D., Rubio Armendáriz, C. y Hardisson de la Torre, A. (2004). Análisis, diagnóstico y tratamiento de las intoxicaciones arsenicales. *Cuadernos de Medicina Forense*, 35, 5-14. Recuperado de [http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1135-76062004000100001&lng=es&tlng=es](http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1135-76062004000100001&lng=es&tlng=es)

- Sujana, M.G. y Anand, S. (2011). Fluoride removal studies from contaminated ground water by using bauxite. *Desalination*, 267, 222–227. DOI:10.1016/j.desal.2010.09.030
- Tagliotti, M. B. (2010). El departamento Robles y su significancia en la provincia de Santiago del Estero: el caso especial de Villa Robles. *Revista digital de población, estado y sociedad*, 5 (5). Recuperado de <http://fhu.unse.edu.ar/revista5/articulo3.htm>
- Tamer, M.N., Köro lu, B.K., Arslan, Ç., Akdo an, M., Köro lu, M., Çam, H. (2007). Osteosclerosis due to endemic fluorosis. *Sci Total Environ*, 373, 43–8. DOI:10.1016/j.scitotenv.2006.10.051
- Tello, EE. (1986). Arsenicisms hídricos: qué es el hidroarsenicismo crónico regional endémico argentino (HACREA). *Ach. Argent. Dermatol.*, 36, 197-214. Recuperado de <https://pesquisa.bvsalud.org/portal/resource/pt/lil-47183>
- Terrádez Gurrea M. (2015, octubre 20). Análisis de conglomerados. UOC [Página web]. Recuperado de <http://www.uoc.edu/in3/emath/docs/Cluster.pdf>
- UNESCO - WWAP World Water Assessment Programme (2009). El agua en un mundo en cambio. Recuperado de <http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/wwdr3-2009/>
- United Nations Environment Programme – UNEP, (2008). *Vital water graphics: An overview of the state of the world's fresh and marine waters*. Recuperado de <http://www.unep.org/dewa/vitalwater/article1.html>
- Villardón, J.L.V. (2016, julio 15). [Página web]. Introducción al análisis de clúster. Recuperado de <https://scholar.google.com/citations?user=POu8QBq9NoYC&hl=es>
- Viswanathan, G., Jaswanth, A., Gopalakrishnan, S., Sivailango, S. y Aditya, G. (2009). Determining the optimal fluoride concentration in drinking water for fluoride endemic regions in South India. *Science of The Total Environment*, 407, (20), 5298-5307. DOI:10.1016/j.scitotenv.2009.06.028

- Vithanage, M. y Bhattacharya, P. (2015a). Fluoride in drinking water: health effects and remediation. In: *Environmental Chemistry for a Sustainable World*, (pp.105–51). Switzerland: Springer International Publishing DOI:10.1007/978-3-319-11906-9\_4
- Walia, T., Abu Fanas, S., Akbar, M., Eddin, J. y Adnan, M. (2017). Estimation of fluoride concentration in drinking water and common beverages in United Arab Emirates (UAE). *The Saudi Dental Journal*, 29, (3), 117-122. DOI:10.1016/j.sdentj.2017.04.002
- Water Fluoridation Statistics (2015, marzo 20). Centers for Disease Control and Prevention. [Página web]. Recuperado de <http://www.cdc.gov/fluoridation/statistics/2008stats.htm>
- Whelton, H.P., Ketley, C.E., Mc Sweeney, F. y O'Mullane, D.M. (2004). A review of fluorosis in the European Union: prevalence, risk factors and aesthetic issues. *Community Dent Oral Epidemiol*, 32, 9–18. DOI: 10.1111/j.1600-0528.2004.00134.x.
- Yoshimura, K., Nakahashi, T. y Saito, K. (2006). Why did the ancient inhabitants of Palmyra suffer fluorosis? *J Archaeol Sci*, 33,1411–8. DOI: 10.1016/j.jas.2006.01.016
- Zabala, M.E., Manzano, M. y Vives, L. (2016). Assessment of processes controlling the regional distribution of fluoride and arsenic in groundwater of the Pampeano Aquifer in the Del Azul Creek basin (Argentina). *Journal of Hydrology*, 541, (B), 1067-1087. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2016.08.023
- Zemek, F., He man, M., Kierdorf, H., Kierdorf, U. y Sedlá ek, F. (2006). Spatial distribution of dental fluorosis in roe deer (*Capreolus capreolus*) from North Bohemia (Czech Republic) and its relationships with environmental factors. *Sci Total Environ*, 370, 491–505. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.04.027

---

# **ANEXO**

---

Tabla R1-S: Datos para el dendrograma de la zona R1 en época de sequía

Profundidad de pozos (m)	Promedios de fluoruro (mg.L <sup>-1</sup> )	Conglomerados
9	1,20	2
13	1,08	2
8	1,07	2
7	1,12	2
6	1,13	2
5	1,67	1
120	0,27	4
100	0,35	4
45	0,39	4
18	0,40	4
16	0,44	4
10	0,11	4
4	0,07	4
30	0,56	3
11	0,56	3
12	0,73	3
3	0,76	3

Promedio: Average linkage - Distancia: Euclidea - Correlación cofenética: 0.812 - Casos leídos: 36

Tabla R1-L: Datos para el dendrograma de la zona R1 en época de lluvia

Profundidad de pozos (m)	Promedios de fluoruro (mg.L <sup>-1</sup> )	Conglomerados
12	0,72	2
13	8,83	2
8	0,79	2
7	0,80	2
6	0,92	2
9	1,07	1
5	1,15	1
4	0,07	4
18	0,42	3
16	0,40	3
100	0,34	3
45	0,32	3
120	0,27	3
10	0,30	3
30	0,56	3
11	0,47	3
3	0,51	3

Promedio: Average linkage - Distancia: Euclidea - Correlación cofenética: 0,805 - Casos leídos: 36

Tabla R2-S: Datos para el dendrograma de la zona R2 en época de sequía

Profundidad de pozos (m)	Promedios de fluoruro (mg.L <sup>-1</sup> )	Conglomerados
11	1,08	2
10	1,39	1
9	1,35	1
8	1,24	1
7	1,22	1
6	1,26	1
12	0,83	3
90	0,56	4
4	0,51	4

Promedio: Average linkage - Distancia: Euclídea - Correlación cofenética: 0,891 - Casos leídos: 19

Tabla R2-L: Datos para el dendrograma de la zona R2 en época de lluvia

Profundidad de pozos (m)	Promedios de fluoruro (mg.L <sup>-1</sup> )	Conglomerados
10	1,36	1
7	0,99	2
11	0,70	2
8	0,80	2
6	0,86	2
9	0,56	3
90	0,33	4
12	0,35	4
4	0,22	4

Promedio: Average linkage - Distancia: Euclídea - Correlación cofenética: 0,822 - Casos leídos: 19

Tabla R3-S: Datos para el dendrograma de la zona R3 en época de sequía

Profundidad de pozos (m)	Promedios de fluoruro (mg.L <sup>-1</sup> )	Conglomerados
11	2,04	1
9	1,94	1
12	1,33	2
7	1,33	2
6	1,45	2
30	0,66	3
100	0,44	4
8	0,25	4
4	0,30	4

Promedio: Average linkage - Distancia: Euclídea - Correlación cofenética: 0,862 - Casos leídos: 16

Tabla R3-L: Datos para el dendrograma de la zona R3 en época de lluvia

Profundidad de pozos (m)	Promedios de fluoruro (mg.L <sup>-1</sup> )	Conglomerados
7	0,82	3
11	1,43	1
9	1,41	1
12	1,16	2
6	1,09	2
30	0,01	4
8	0,01	4
100	0,14	4
4	0,27	4

Promedio: Average linkage - Distancia: Euclídea - Correlación cofenética: 0,927 - Casos leídos: 16

Tabla B1-S: Datos para el dendrograma de la zona B1 en época de sequía

Profundidad de pozos (m)	Promedios de fluoruro (mg.L <sup>-1</sup> )	Conglomerados
12	1,90	1
8	1,12	2
7	1,19	2
6	0,67	3
5	0,42	3

Promedio: Average linkage - Distancia: Euclídea - Correlación cofenética: 0,904 - Casos leídos: 13

Tabla B1-L: Datos para el dendrograma de la zona B1 en época de lluvia

Profundidad de pozos (m)	Promedios de fluoruro (mg.L <sup>-1</sup> )	Conglomerados
12	1,79	1
8	0,98	2
7	0,85	2
6	0,21	3
5	0,03	3

Promedio: Average linkage - Distancia: Euclídea - Correlación cofenética: 0,863 - Casos leídos: 13

Tabla B2-S: Datos para el dendrograma de la zona B2 en época de sequía

Profundidad de pozos (m)	Promedios de fluoruro (mg.L <sup>-1</sup> )	Conglomerados
26	1,80	1
7	1,73	1
8	1,47	2
6	1,38	2
140	0,45	4
130	0,95	3
12	0,96	3
4	0,72	3

Promedio: Average linkage - Distancia: Euclídea - Correlación cofenética: 0,818 - Casos leídos: 11

Tabla B2-L: Datos para el dendrograma de la zona B2 en época de lluvia

Profundidad de pozos (m)	Promedios de fluoruro (mg.L <sup>-1</sup> )	Conglomerados
8	1,55	1
26	1,40	1
7	1,45	1
130	0,80	3
6	1,12	2
12	0,56	4
140	0,44	4
4	0,40	4

Promedio: Average linkage - Distancia: Euclídea - Correlación cofenética: 0,823 - Casos leídos: 11

Tabla B3-S: Datos para el dendrograma de la zona R3 en época de sequía

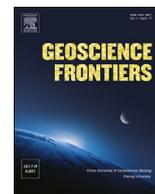
Profundidad de pozos (m)	Promedios de fluoruro (mg.L <sup>-1</sup> )	Conglomerados
9	0,44	1
8	0,34	1
13	1,38	3
10	1,30	3
15	0,90	2
12	0,85	2
6	1,04	2
7	1,09	2
5	1,10	2
4	2,29	4

Promedio: Average linkage - Distancia: Euclídea - Correlación cofenética: 0,921 - Casos leídos: 15

Tabla B3-L: Datos para el dendrograma de la zona B3 en época de lluvia

Profundidad de pozos (m)	Promedios de fluoruro (mg.L <sup>-1</sup> )	Conglomerados
9	0,40	1
8	0,31	1
15	0,90	2
12	0,85	2
7	1,10	2
6	1,00	2
13	1,40	3
10	1,45	3
5	1,60	3
4	2,35	4

Promedio: Average linkage - Distancia: Euclídea - Correlación cofenética: 0,890 - Casos leídos: 15



## Research Paper

## Statistical evaluation of fluoride contamination in groundwater resources of Santiago del Estero Province, Argentina

K. Rondano Gómez<sup>a,b</sup>, C.E. López Pasquali<sup>c</sup>, G. Paniagua González<sup>b,\*</sup>, P. Fernández Hernando<sup>b</sup>, R.M. Garcinuño Martínez<sup>b</sup><sup>a</sup> Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ciencias Forestales, Universidad Nacional de Santiago Del Estero, Argentina<sup>b</sup> Departamento de Ciencias Analíticas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Spain<sup>c</sup> Departamento de Química Analítica, Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago Del Estero, Argentina

## ARTICLE INFO

Handling Editor: E. Shaji

## Keywords:

Source water protection

Santiago del Estero

Multivariate statistical analysis

Fluoride

Spectrophotometry

## ABSTRACT

This study investigates the suitability of statistical techniques for evaluating the fluoride content and the groundwater quality from Robles Department (RD) and Banda Department (BD) in Santiago del Estero (Argentina). For the original statistical study, evaluation of nine parameters (fluoride, pH, conductivity, atmospheric and water temperature, total dissolved solids, chloride, hardness, and alkalinity) of 110 collected underground water samples from 23 dispersed rural areas was proposed. Groundwater samples were obtained by sampling taken from wells at different depths. Fluoride levels were determined by a standard colorimetric method in two seasonal periods, the dry (from April to September) and rainy (from October to March) period. The analytical results obtained for physicochemical parameters such as pH, total dissolved solids (TDS), and temperature does not reveal any notable difference between the rainy and dry seasons studied. In both seasons, the atmospheric temperature average was 22 °C. With respect to fluoride content, approximately 50% of the analysed groundwater samples exceeded the limit established by current legislation (1.0 mg/L), obtaining concentration levels in the range of 0.01–2.80 mg/L. This study demonstrates the usefulness of the univariate statistical method (quartiles calculation, interquartile range IQR), multivariate principal component analysis (PCA), and cluster analysis to establish a better understanding of the state of the contamination of the waters in the region studied.

## 1. Introduction

Groundwater is the main fresh water renewable resource for humans. Wells and shallow aquifers constitute the most accessible and exploited reservoirs for drinking purposes; however, they are also susceptible to pollution by natural sources and anthropogenic activities (WHO, 2011; Machiwal et al., 2018). Water–rock interaction, mineral dissolution, groundwater residence time, flow paths, and human exploitation are the main factors deteriorating groundwater quality (Kumar et al., 2016). Many scientific articles concerning the contaminant elements contents such as volcanic ash coming from natural processes in groundwater in Argentina and the rest of Latin America have been widely reported (Esposito et al., 2011; Kim et al., 2012; Borgnino et al., 2013; García-Sánchez et al., 2013; Bustingorri and Lavado, 2014). Different scientific studies have provided information about the main components of these sediments being responsible for the most prevalent forms of arsenic

and fluoride (Alarcón-Herrera et al., 2013; Martín et al., 2016; Zabala et al., 2016; Navarro et al., 2017).

Inorganic and organic fluorides (calcium fluoride, sodium fluoride, fluorapatite, and cryolite) present in igneous and sedimentary rocks, as well as in volcanic ashes, coal, and clays constitute the main source of fluoride in groundwater (Rao, 2003; Ozsvath, 2009; Rondano et al., 2010; Jagtap et al., 2012; Narsimha and Sudarshan, 2017). The concentration of fluoride in this type of water will depend on mineral solubility, characteristics, and chemical water composition (pH, alkalinity, salinity, redox reactions, chloride levels, total hardness, total dissolved solids, porosity, soil acidity, and temperature, among others), as well as the ability to generate an ion exchange with other substances present (Viswanathan et al., 2009; Banerjee, 2015; Sracek et al., 2015; Li et al., 2018). This phenomenon has become an environmental and health problem for water consumers. Groundwater with high fluoride concentration (>1.5 mg/L), according to World Health Organization (WHO,

\* Corresponding author. C/ Senda del Rey No. 9, 28040, Madrid, Spain.

E-mail address: [gpaniagua@ccia.uned.es](mailto:gpaniagua@ccia.uned.es) (G. Paniagua González).

Peer-review under responsibility of China University of Geosciences (Beijing).

<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.02.018>

Received 17 July 2019; Received in revised form 24 December 2019; Accepted 22 February 2020

Available online 26 March 2020

1674-9871/© 2020 China University of Geosciences (Beijing) and Peking University. Production and hosting by Elsevier B.V. This is an open access article under the

CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

2011), affects more than 260 million people worldwide (Mondal et al., 2014). Fluoride is an essential micronutrient, which plays a fundamental role in bone formation, proper conservation of dental enamel, and the prevention of teeth from caries (Pollick, 2018). However, continued consumption of water with small amounts of fluoride could cause fluorosis (Viswanathan et al., 2009) producing dental problems, stains or cavities (Guissouma et al., 2017), and bone malformations (atrophy of growth and loss of mobility) (Kravchenko et al., 2014; Gupta et al., 2017).

The province of Santiago del Estero is located between 25°33'03"S and 30°41'20"S, 61°32'24"W and 65°10'46"W. The province is located in the Chaco Pampeana Plain, and is crossed by the Dulce River. The province is a large sedimentary loess plain that is limited to the south, west, and northwest by the mountains of Sumampa–Ambargasta (maximum elevation of 600 m), Guasayán (730 m), and Cerro del Remate (650 m), respectively.

The canyons of the Dulce River include reddish brown limolitic and silt-like conglomerates. In addition, a crystalline basement and acid volcanic rocks are distinguished, which usually contain high concentrations of fluoride, arsenic, and sulphates, among other components, producing natural fluoride and arsenic contamination (Martín and Palazzo, 2009).

The channel of the Dulce River is related to large mega fractures (meridian faults), which have led to major modifications along the river course generating deep tectonics that has affected the aquifers throughout the province.

Mechanically extracted groundwater in Santiago del Estero is the main water source of human consumption for people living in rural areas that belong to this region. This water is treated according to potable standards for the water supply to the cities and urbanized areas, but not in rural areas (Peralta and López Sardi, 2012). Most of the studies reported on water quality in the region of Santiago del Estero have focused on the problem of arsenic (Herrera et al., 2000; Nicolli et al., 2012; Pereyra et al., 2014; Litter et al., 2015). Currently, there is only a preliminary study conducted by the authors that evidenced the presence of high fluoride content in the water of rural areas in Robles Department (RD) and Banda Department (BD) (Rondano et al., 2008). Taking into account the problematic situation in a wide area of RD and BD in Santiago del Estero Province, the goals of the present study were to (1) evaluate the potential pollution situation of this region; (2) investigate the temporal evolution of groundwater quality in RD and BD during the dry (from April to September) and rainy seasons (from October to March) to determine the fluoride concentration variability; and (3) demonstrate the usefulness of univariate methods such as interquartile and interquartile range (IQR) calculation, and multivariate statistical methods such as principal component (PCA) and cluster analyses to identify the factors that influence the analysed system. The obtained results could provide a valuable tool for implementation of corrective measures to possible contamination situations.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents and materials

Zirconium oxychloride, sodium alizarin sulfonate (S-alizarin), black eriochrome T (BET), sodium ethylenediaminetetraacetate (EDTA-Na<sub>2</sub>), hydroxylamine hydrochloride, and methyl orange were supplied by Merck (Germany). Sodium fluoride, sodium carbonate, potassium chromate, and calcium chloride were obtained from Biopack (Argentina). Hydrochloric acid, sulphuric acid, silver nitrate, sodium chloride, ammonium chloride, and ammonia were purchased from Cicarelli (Argentina). All reagents used were of analytical grade. Deionized water used for all aqueous solutions was obtained using a Milli-Q water system (Millipore, Germany). Calibrated plastic material was used for fluoride determination. For the rest of chemical parameter determination, calibrated glass material was utilized.

### 2.2. Study area

RD is located at the centre of Santiago del Estero Province, in north central Argentina. It is limited to the south by San Martín, to the east by Sarmiento, and to the west and north by two of the most populated and urbanized areas, Capital and Banda departments, respectively (Fig. 1). RD has an area of 1424 km<sup>2</sup> with a population of 44,415 and a population density of 30.8 people/km<sup>2</sup>; 50% of its inhabitants live in rural areas (INDEC, 2010).

BD is located at the centre-west of Santiago del Estero Province. It is limited to the Capital, Río Hondo, Robles, Jiménez, and Figueroa departments (Fig. 1). The Banda is the most important city in BD and is separated from the provincial capital by the Dulce River. BD has an area of approximately 3597 km<sup>2</sup>, which represents 2.6% of the total provincial area. According to INDEC, 144,136 people live in this department. BD has a population density of 39.6 people/km<sup>2</sup>, with an increase of 1.16% per year, from 2001 to the present. Approximately 15% of inhabitants live in rural areas.

RD and BD, as well as the rest of the province, are flat, extensive and extremely saline, founded on a crystalline base with fine-textured sediments (loess) such as volcanic ashes, sands, loams, and clays formed during the Pleistocene (Castro de Esparza, 2004; Mon and Gutiérrez, 2007; Nicolli et al., 2012).

This province belongs to the semi-arid Chaco region. Its climate varies from arid and semi-arid to continental-warm sub-humid, with average annual temperatures of 20–22 °C, and maximum temperatures of 45 °C in summer and minimums of –5 °C in winter. Two quite different seasons are found: the dry season, with average temperature of 12 °C, and the rainy season with average temperature of 30 °C and rainfall up to 900 mm (Lorenz et al., 2000; Gaillard de Benítez et al., 2014). The study area covers approximately 1000 km<sup>2</sup> and is shown in Fig. 1, and comprises 23 zones. In RD, the following zones are monitored: Los Romanos, La Florida, Los Arias, Los Pereyra, La Rivera, Higuera Chacra, Taco Pujio, Tala Pozo, San Marcos, Fernández, Pozo Suni, El Mistol, Colonia Jaime, Villa Hipólita, and Tramo 20. In BD, the following zones are monitored: El Puestito, Cara Pujio, San Juan, San Lorenzo, Victoria, 4 Horcones, Los Álamos, and Colonia Argentina.

### 2.3. Sampling techniques

A total of 110 groundwater samples were collected from different scattered rural dwellings located in RD and BD (Santiago del Estero, Argentina). The study area is shown in Fig. 1. The number of samples from each zone was as follows: Los Romanos (2), La Florida (8), Los Arias (9), Los Pereyra (6), La Rivera (4), Higuera Chacra (1), Taco Pujio (2), Tala Pozo (3), San Marcos (1), Fernández (4), Pozo Suni (10), El Mistol (5), Colonia Jaime (9), Villa Hipólita (4), Tramo 20 (3), El Puestito (4), Cara Pujio (9), San Juan (7), San Lorenzo (3), Victoria (1), 4 Horcones (2), Los Álamos (6), and Colonia Argentina (7). Most of the groundwater samples were extracted from aquifers or groundwater wells (not exceeding 30 m) by rudimentary drilling performed by rural inhabitants. These perforations consist of holes in the ground with very small diameters made by the introduction of metal tubes, which, with the help of the manual force and rudimentary tools turn in depth until reaching the underground aquifer. Once the drilling has been conducted, pumps that act as taps are placed for water extraction. The deepest perforations (up to 120 m) were performed by government entities with specialized tools. The well depth for sampling water goes from the soil to the surface of the water. Two samplings per year were taken, corresponding to the dry (April–September) and rainy season (October–March), respectively, during 2008–2013.

Sampling was performed in accordance with IRAM Norm 29012-2 (IRAM, Institute Argentine of Normalization and Certification of Materials). All samples were collected for laboratory analysis using 1 L polyethylene sterilized bottles and stored at 4 °C until analysis.

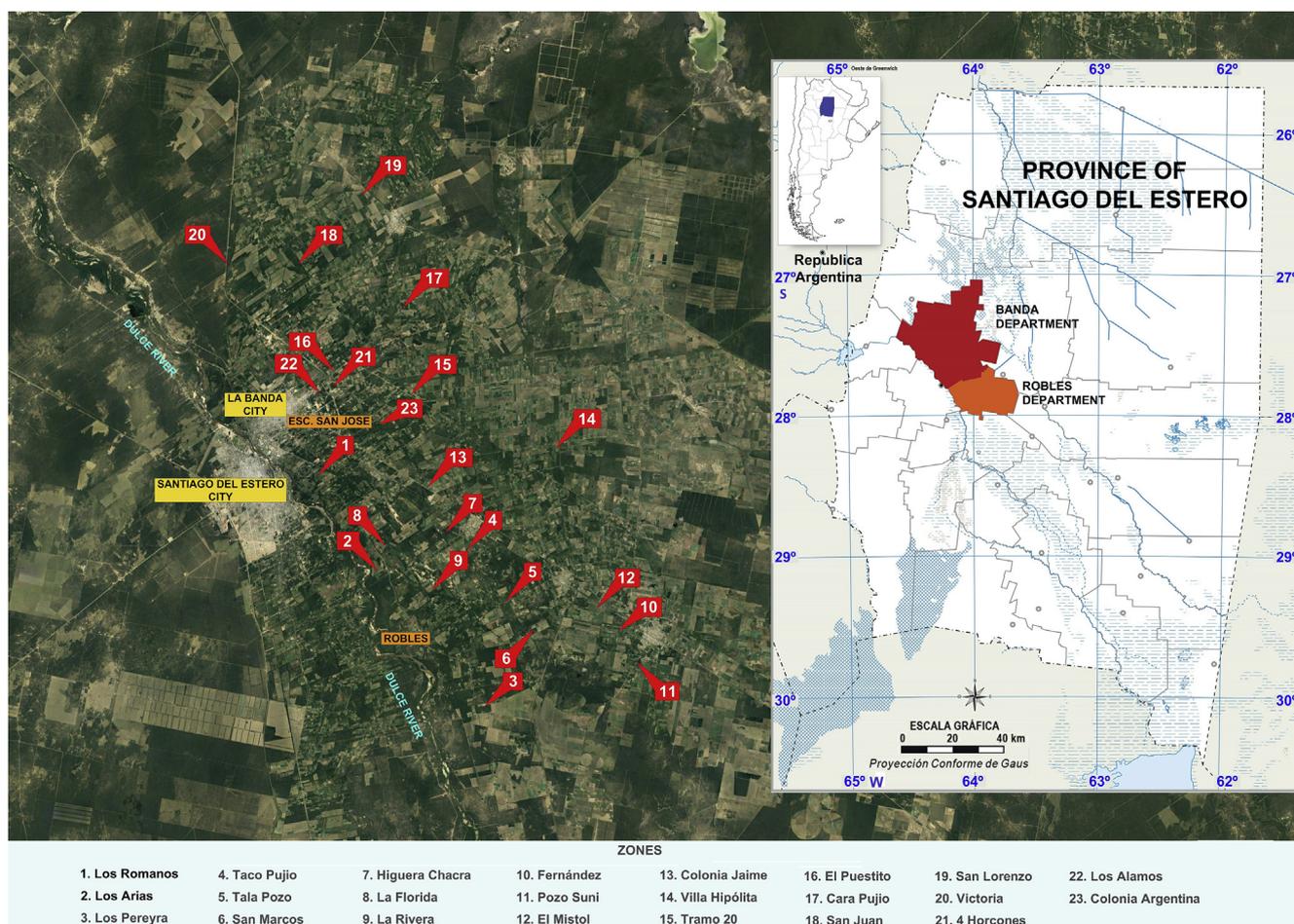


Fig. 1. Geographic location of the study area of Robles and Banda departments in Santiago del Estero Province (Argentina). Geographic distribution of sampling locations in both departments.

#### 2.4. Water parameters determination

The environmental and water sample temperatures were determined in situ using a thermometer (Franklin RA, Argentina). Electrical conductivity (EC) and pH values were measured in the analytical laboratory of the National University of Santiago del Estero by a multiparameter 850081 (Sper Scientific LTD, USA) equipped with a combined glass electrode PY41 (Alpha, USA) and a conductivity cell 850084 (Sper Scientific LTD, USA). Total dissolved solids (TDS) were determined using the values obtained from electrical conductivity, applying a mathematical equation and dividing the conductivity values by a factor of two (Fuentes et al., 2002). Chloride concentration was analysed by the precipitation method. A 10 mL aliquot of each sample was placed in a flask and 1 mL of indicator solution (potassium chromate 5% w/v) was added. The mixture was titrated with 0.1 N silver nitrate until the indicator colour turned red. Total hardness was determined by complexometric titration. A volume of 5 mL of sample was placed in a flask and 1 mL of buffer (pH 10) plus 3 drops of the BET (indicator) solution were added. The mixture was titrated with 0.01 N EDTA-Na2. Total alkalinity was determined by acid–base titration. A 10 mL aliquot of sample with methyl orange indicator was titrated with certified 0.1 N HCl.

Fluoride content was determined by the standard colorimetric method using as a colour reagent a solution of zirconium oxychloride and sodium

alizarin-sulfonate (S-alizarin) in acid medium (Bumsted and Wells, 1952; Crosby et al., 1968; Cardwell et al., 1988; Kundu et al., 2009).

#### 2.5. Statistical analysis

In the present study, univariate and multivariate statistical methods were used to simplify and organize large data sets to provide meaningful insight into groundwater contamination in the Robles and Banda departments. More specifically, the statistical techniques examined the relationships among variables determined in several samples and returned a list of significant factors that control the related variables. All data sets of the studied parameters (fluoride content, pH, conductivity, environmental and water temperatures, TDS, chloride concentration, hardness, and alkalinity) during the dry and rainy seasons, were analysed by applying the univariate statistical method, which includes the lower, median, and upper quartiles (Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, and Q<sub>3</sub>) and the inter-quartile range (IQR). In addition, for the analysis of fluoride variability in both stations, the linear regression method was applied.

Principal components analysis (PCA) was chosen as the multivariate method to determine the variation in the parameter values between zones and sampling periods. Furthermore, the variation in fluoride level in the water samples collected depending on the well depth was studied by the cluster multivariate method (Salifu et al.,

2012; Brahman et al., 2013). Microsoft Excel and Infostat softwares were used to perform univariate and multivariate statistical analysis of all data, respectively.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Seasonal variation of groundwater quality: univariate study

The hydrochemical analysis (ambient and water temperatures, pH, conductivity, alkalinity, hardness, TDS, chloride, and fluoride concentrations) data of 110 groundwater samples collected from Robles and Banda departments during both dry and rainy seasons are presented in [Supplementary Table 1](#). A univariate statistical analysis including the lower, median, and upper quartiles (Q1, Q2, and Q3) was performed, and the interquartile range (IQR) was calculated to provide meaningful insights about the deterioration in the groundwater quality ([Table 1](#)). The electrical conductivity (EC) data were in the range of 228–6770  $\mu\text{S}/\text{cm}$  and 202–7320  $\mu\text{S}/\text{cm}$  for dry and rainy seasons, respectively, which indicates the level of mineralization. In the dry season water sample temperature,  $T^a$ , was between 10 °C and 24 °C and pH was between 6.79 and 9.23. For the rainy season, water sample  $T^a$  was in the range of 19–36 °C and pH varied from 6.85 to 9.18. These results assume that 95% of the analysed samples were within the pH range (6.50–8.50) established by the World Health Organization (WHO) and the [Argentine Food Code \(2012\)](#) for human water consumption. The average environmental temperature of the workday in the dry season was 20 °C with a maximum value of 24 °C. Water and environment temperatures were higher for the rainy than the dry season. These values are logical since the rainy season coincides with summer. Alkalinity due to the presence of  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$  is not harmful to human health; however, values higher than 500 mg/L cause an unpleasant taste. According to the results obtained for the dry season 35% of the analysed samples exceeded this value, which is reflected in the third quartile Q3 (590 mg/L) and the average obtained (484 mg/L). In the rainy season, alkalinity was in the range between 141 mg/L and 843 mg/L with an average of 417 mg/L, and only 29% of the samples exceeded the permissible limit of 500 mg/L. In both seasonal periods studied 4% the groundwater samples exceeded the TDS limit (1500 mg/L  $\text{CaCO}_3$ ) established by the [Argentine Food Code \(2012\)](#). Nevertheless, 16% of samples showed a concentration above 1000 mg/L, which would be indicative of an important amount of ions in solution ([Salifu et al., 2012](#)) and could be explained by the presence of high concentrations of  $\text{HCO}_3^-$  salts. These results were according to the high alkalinity and pH of the samples tested. With respect to water total hardness, 5% and 14% of groundwater samples exceeded the limit of 400 mg/L during the rainy and dry seasons, respectively. Therefore, 10% of samples exceeded the chloride limit established by legislation (350 mg/L).

According to World Health Organization (WHO, 2008) and the [Argentine Food Code \(2012\)](#), the minimum and maximum fluoride concentration limits in water for human consumption must be established taking into account the air temperature average of the area under

study ([Sujana and Anand, 2011](#)). During both seasons, the environmental temperature average was 22 °C, and the corresponding established limits were fixed at 0.70 mg/L and 1.00 mg/L as low and high values, respectively ([Fig. 2](#)). In this study, the fluoride content for groundwater samples ranged between 0.01 mg/L and 2.80 mg/L in the dry season and 0.01–2.35 in the rainy season. These high concentrations are included in the value of the third quartile ( $Q_3$ ) of the distribution. Approximately 50% of the samples exceed the maximum limit of 1.00 mg/L  $\text{F}^-$  ([Supplementary Table 1](#)).

[Fig. 2](#) shows the fluoride concentrations, in both the dry and rainy seasons. The horizontal lines indicate the minimum and maximum limits established by legislation. During the rainy season, a decrease in the fluoride concentration in 38% of samples can be observed, representing 47% of total samples. This might be explained by the excessive dilution of the groundwater because of rainfall. In the dry season, a wide concentration range was found (0.07–2.80 mg/L). Out of the 110 samples analysed, 51 samples showed values higher than the maximum (1.0 mg/L). In the rainy season, 42 samples, which represent 38% of the total samples, exceeded this limit. It was also observed that approximately the 50% of samples showed fluoride concentrations above the maximum limit for the two seasons studied. This fact might be indicative of considerable water pollution by fluoride.

In the dry season, 43.6% of the samples had fluoride content below 0.7 mg/L, which is the minimum amount in water recommended by current legislation, and 46.4% of the samples exceeded the maximum limit allowed (1.0 mg/L). Only 10% of the samples were in the range recommended by legislation (0.7–1.0 mg/L) as appropriate for human consumption.

In the rainy season, 39.1% of the samples have fluoride content below 0.7 mg/L and 37.3% of the samples exceeded the maximum limit. Therefore, 23.6% of the samples are in the range recommended.

#### 3.2. Principal components analysis

Principal component analysis (PCA) is a multivariate statistical technique used to reduce the dimensionality of a data set ([Terrádez Gurrea, 2010a,b](#)), determine the causes of the variability that occur, and sort the data according to importance ([Ramírez et al., 2005](#); [Chávez et al., 2015](#)). This technique transforms a number of variables with a certain degree of correlation, into another smaller number of uncorrelated variables called principal components, which result from linear combinations of the original variables. This technique is based on the decomposition of the original data matrix in three matrices: A, B, and C. Matrix A contains the coordinates of the samples in all the principal components established, matrix B (eigenvalues) contains the variances explained by the principal components, and matrix C or the load matrix (eigenvectors) contains the contribution coefficients of the original variables in the principal components ([Davis, 1986](#); [Ramírez et al., 2005](#); [Chávez et al., 2015](#)). The variation in parameters studied (alkalinity, TDS, pH, chloride, hardness, and fluoride concentration) in the groundwater samples of the research area vary differently and PCA is therefore

**Table 1**

Statistical results of the parameters measured in groundwater samples during the dry and rainy seasons indicating average, standard deviation, quartiles, and the interquartile range (n = 110).

Parameters	Dry season								Rainy season							
	Min	Max	Average	S <sub>D</sub>	Q1	Q2	Q3	IQR	Min	Max	Average	S <sub>D</sub>	Q1	Q2	Q3	IQR
pH	6.79	9.23	7.70	0.49	7.36	7.64	7.97	0.60	6.85	9.18	7.73	0.48	7.41	7.71	7.95	0.54
Temperature (°C)	10	24	20	3	20	21	22	2	19	36	24	3	22	23	26	4
EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	228	6770	1459	845	875	1280	1748	873	202	7320	1455	894	850	1303	1858	1008
TDS (mg/L)	114	3385	729	423	437	640	874	437	101	3660	728	447	425	651	929	504
Alkalinity (mg/L)	157	1325	484	185	345	451	590	245	141	843	417	152	285	392	524	239
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	45	792	178	132	92	138	218	126	36	657	174	120	94	128	220	126
Hardness (mg/L)	30	906	236	167	132	197	290	158	20	1039	185	134	116	158	233	116
F <sup>-</sup> (mg/L)	0.01	2.80	1.01	0.66	0.44	0.93	1.47	1.02	0.01	2.35	0.78	0.58	0.30	0.60	1.32	1.02

TDS: Alkalinity and hardness are expressed in mg/L  $\text{CaCO}_3$ ; S<sub>D</sub>: standard deviation.

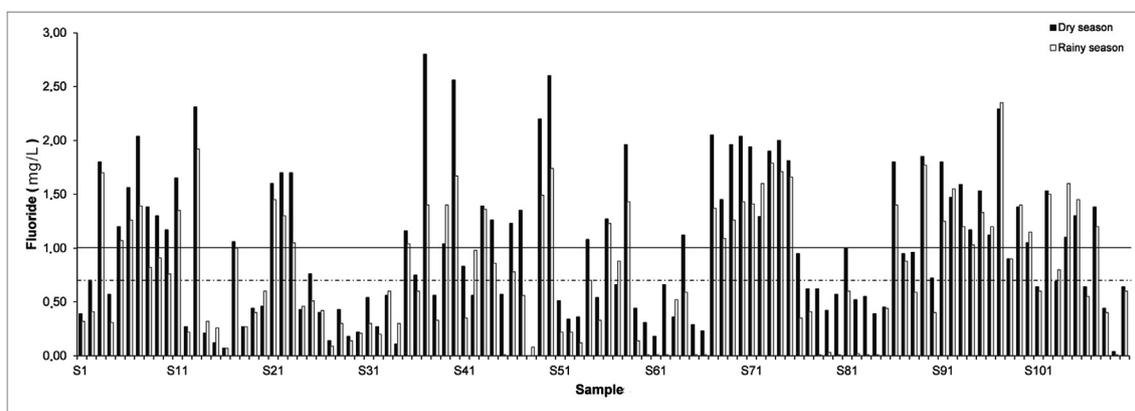


Fig. 2. Evaluation of the fluoride concentration (mg/L) in the samples collected during both dry and rainy seasons. (—) High and (---) low values established by legislation.

Table 2

Principal component loadings of variables, and percentage of partial and cumulative variances in dry and rainy seasons.

Variables	Dry season			Rainy season		
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
Alkalinity	0.45	0.32	-0.34	0.48	0.43	-0.09
Fluoride	0.46	0.08	0.50	0.53	0.15	-0.27
pH	0.54	-0.09	0.11	0.54	-0.26	0.29
TDS	0.20	0.68	-0.36	-0.04	0.27	0.90
Chloride	-0.20	0.56	0.68	0.10	0.67	-0.02
Hardness	-0.46	0.34	-0.16	-0.43	0.46	-0.16
<b>Partial Variance (%)</b>	<b>46.5</b>	<b>23.2</b>	<b>13.9</b>	<b>39.3</b>	<b>27.9</b>	<b>17.2</b>
<b>Cumulative Variance (%)</b>	<b>46.5</b>	<b>69.7</b>	<b>83.6</b>	<b>39.3</b>	<b>67.2</b>	<b>84.4</b>

applied to the correlation matrix for the present study. When the correlation matrix is used, each variable is normalized to unit variance and contributes equally. The PCA results of six parameters evaluated from 110 groundwater samples, collected from the 23 zones under study, in both seasons, are shown in Table 2. To avoid the numerical range problems of the original variables, the PCA analysis was performed by diagonalization of the correlation matrix, so all variables contributed equally since they have been scaled with respect to the variance unit. The variables were grouped into three principal components (PC1, PC2, and PC3), which explain 83.6% and 84.4% of the cumulative variances for dry and rainy seasons, respectively. PC values (load) higher than 0.40 indicate a high association between the variables considered. Table 2 summarizes the PCA results including the contribution of each variable, the loading of each principal component and the explained and cumulative variances.

For the dry season, PC1 was responsible for 46.5% of the total variance. Absolute values higher than 0.40 correspond to alkalinity, fluoride content, pH, and hardness, and were highly correlated with PC1. PC2 explained 23.2% of the total variance and was mainly contributed by the variables of TDS and chloride concentration. Additionally, 13.9% of the total variance was explained in PC3 and fluoride and chloride concentrations gave the most contribution. For the rainy season, the variables of alkalinity, fluoride level, pH, and hardness were highly correlated with PC1 (with a partial variance of 39.3%); variables such as alkalinity, chloride concentration, and hardness were highly correlated with PC2 (partial variance: 27.9%); PC3 explained the 17.2% of the total variance, and TDS provided the most contribution.

The 23 zones studied were projected onto factorial axis representing the percentage variation in each principal component. Figs. 3 and 4 show the PCA plots for the variables studied in the dry and rainy seasons, respectively.

Fig. 3a shows the score plot for the first two PCs in the dry season, explaining 69.8% of the total variance. PC1 presents high loads in the variables of pH, alkalinity, hardness, and fluoride content. The corresponding areas to Fernández, Tala Pozo, Tramo 20, Los Arias, Pozo Suni, and San Marcos are associated with the high fluoride content. In addition, in the areas of the Fernández, Tala Pozo, and Tramo 20, the highest values of pH and alkalinity were found. Hardness has a strong association with Cara Pujio. PC2 explains the TDS and chloride variables. El Puestito and Colonia Argentina present a strong association to these variables.

Fig. 3b explains the 60.4% of cumulative variance, reflected in the PC1–PC3 components. This confirms the behaviour of PC1 observed previously and shows that PC3 confirms the strong association of fluoride with the zones Fernández, El Puestito, and Victoria, and chloride with El Puestito.

Fig. 3c explains the 37.1% of the cumulative variance, reflected in the PC2–PC3 components (Table 2). The figure shows the strong association that TDS has with Colonia Argentina.

Fig. 4a explains 67.2% of total variance reflected in components PC1–PC2, while Fig. 4b explains 56.5%, expressed in components PC1–PC3 (Table 2).

From the analysis of PC1 in Fig. 4a, it can be observed that the variable pH presents a strong association with the zones of Tramo 20 and San Marcos, while in Fig. 4b, it is also associated with Fernández and Tala Pozo.

It is also observed that the variable fluoride presents high loads in PC1, which are associated with the Fernández and Victoria areas, while in Fig. 4b this association is manifested with El Puestito, Victoria, and 4 Horcones. Both PC1 and PC2 show a strong association in Cara Pujio with hardness. PC2 indicates a strong relationship between chloride and El Puestito.

Fig. 4c represents 45.1% of the cumulative variance, manifested by the PC2–PC3 components. These components present loads greater than 0.40 with the variables alkalinity, chloride, hardness, and TDS (Table 2). Fig. 4c shows a high chloride association with the zones El Puestito, hardness with Cara Pujio, and TDS with Fernández.

### 3.3. Cluster analysis

The cluster analysis implements different processes to group objects described by a set of data from several variables (Li et al., 2012). In this work, the simple linkage method (Terrádez Gurrea, 2010a,b) was applied to determine the variation in fluoride concentration in groundwater samples depending on the well depth from which samples were collected. Supplementary Table 1 summarized the groundwater samples and the well depths. The results of the hierarchical cluster analysis were given as a dendrogram (Fig. 5). As can be seen from the figure, the samples collected from the different zones in the Robles and Banda departments

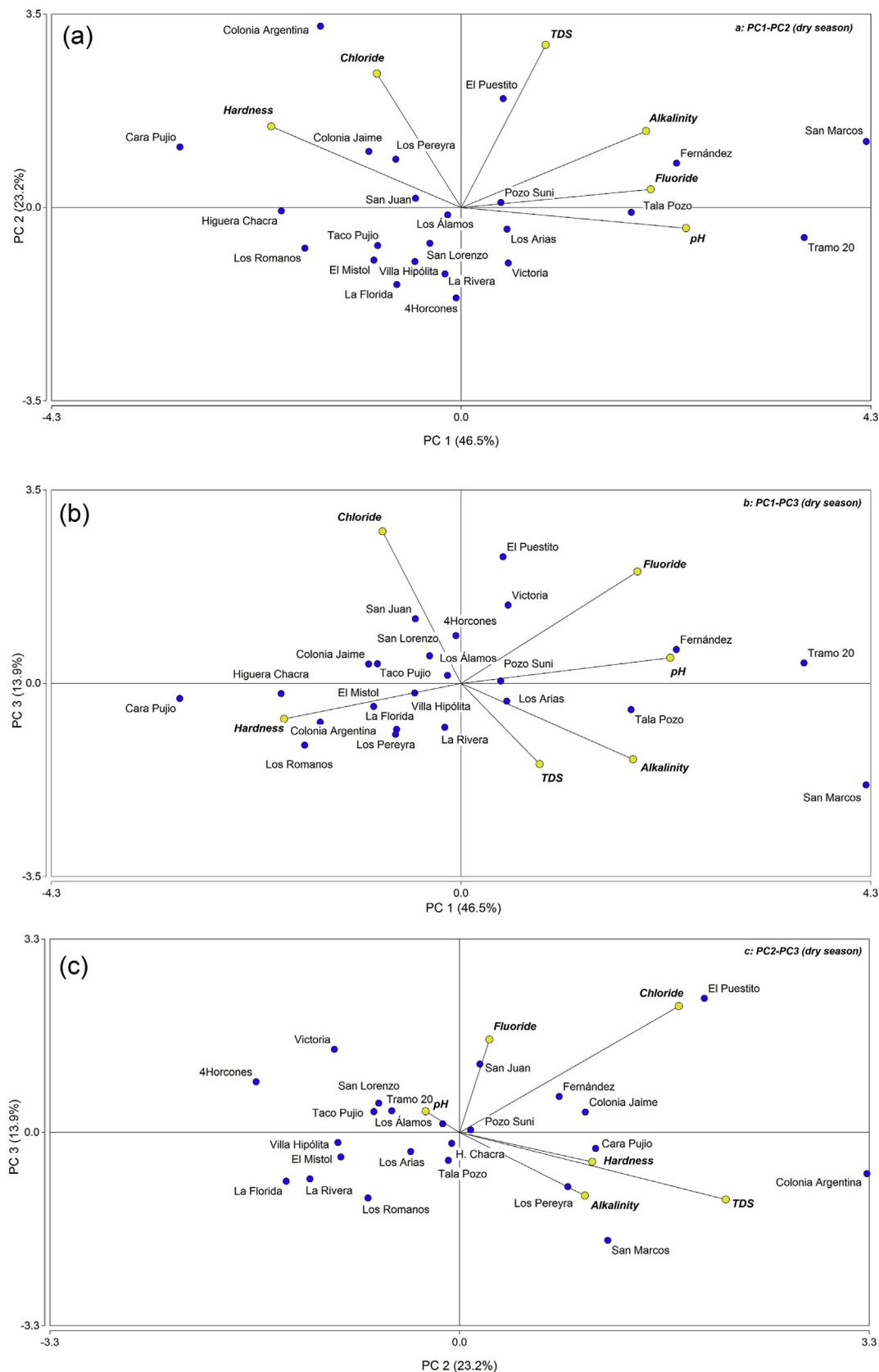


Fig. 3. Bivariate plots of the different PCs during the dry season: (a) PC1 vs. PC2, (b) PC1 vs. PC3 and (c) PC2 vs. PC3.

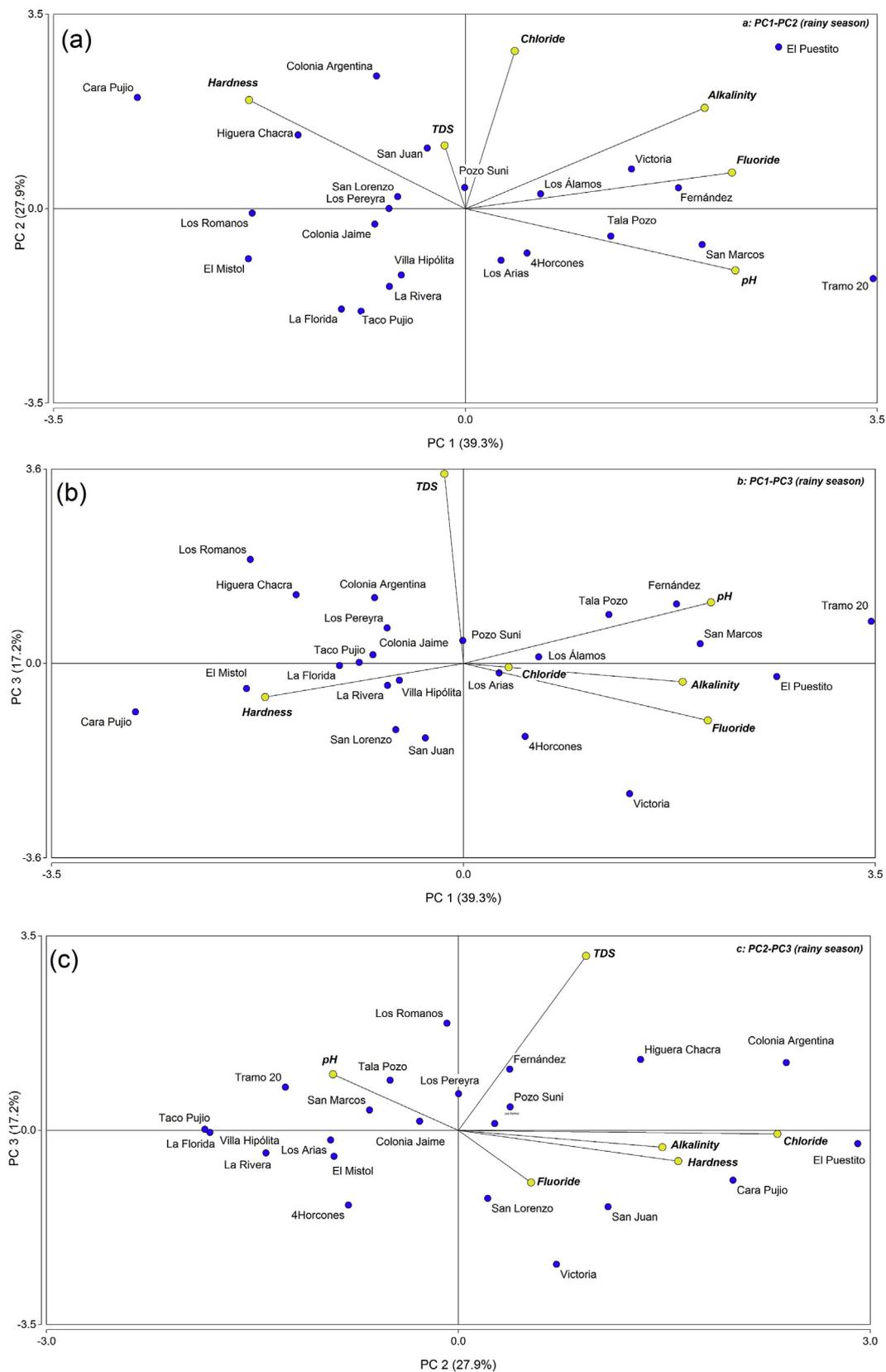


Fig. 4. Bivariate plots of the different PCs during the rainy season: (a) PC1 vs. PC2, (b) PC1 vs. PC3 and (c) PC2 vs. PC3.

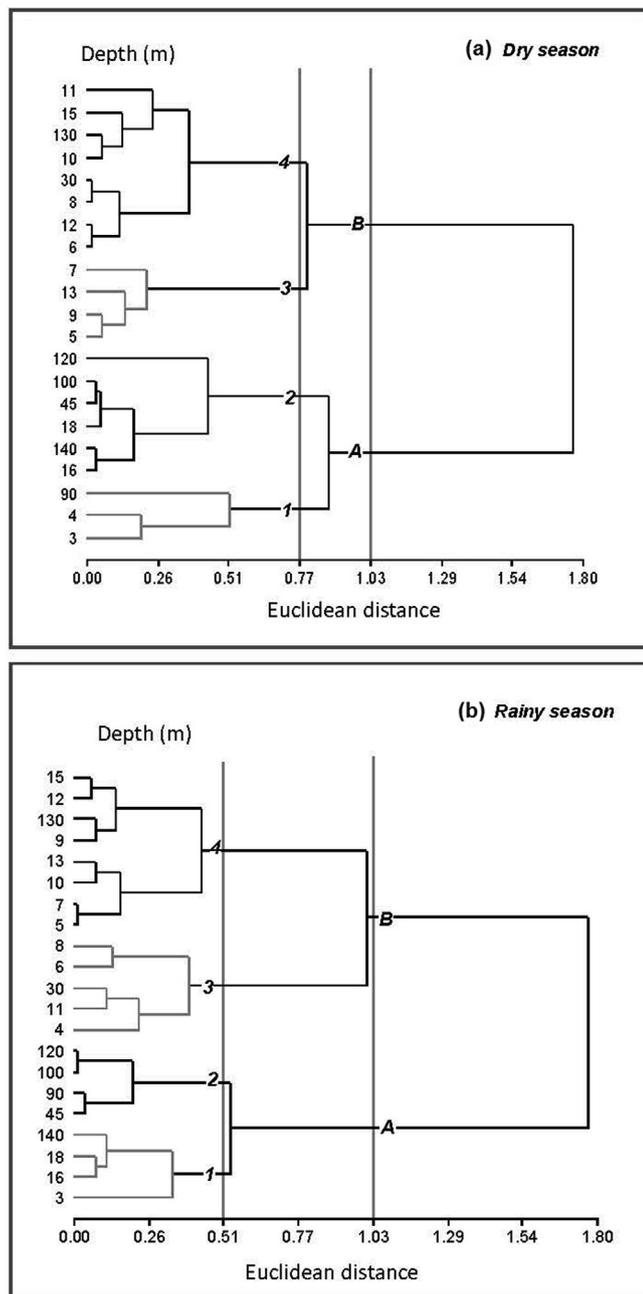


Fig. 5. Hierarchical cluster for the analysed groundwater samples depending on the wells depth in the (a) dry season and (b) rainy season.

during different seasons were clustered together. Fig. 5 shows the dry and rainy season dendrograms, respectively. The horizontal axis indicates the Euclidean distances or the correlations between the well depths and the fluoride concentrations of the samples, and the vertical axis indicates the nominal variable (depth).

Two principal clusters (A and B) are observed when a Euclidean distance of 1.03 is considered (Fig. 5a). Cluster A groups include groundwater wells with lower fluoride levels, cluster B those with higher levels. When a Euclidean distance of 0.77 is applied, four clusters were obtained (1 and 2 corresponding to low fluoride values, 3 and 4 with high ones). Cluster 1 presents the lowest fluoride concentrations while cluster 4 includes those wells with higher fluoride content. In Fig. 5b (rainy season), two clusters (A and B) were observed at a distance of 1.03. Both included the same depth wells as in the dry season with exception of the

4 m depth well, which appears in cluster A instead of cluster B. When a distance of 0.51 was considered, 4 groups were obtained (1, 2, 3, and 4); in clusters 1 and 2 the fluoride contents were lower than in clusters 3 and 4. A similar behaviour was observed in both the rainy and dry seasons. In general, from the obtained results it could be concluded that fluoride concentration in the different studied wells is related to the well depth. In general, it is observed that the concentration of fluoride decreases when the depth of the well increases.

#### 4. Conclusions

Groundwater extracted through the pumping wells is the main source of drinking water for the rural population of the region of Robles and Banda departments, located in Santiago del Estero Province, in north central Argentina. The hydrochemical analysis using univariate and multivariate statistical techniques such as quartiles and inter-quartile range calculation, linear regression method, principal components analysis, and cluster analysis have provided information about the environmental status and the groundwater quality of this region. According to results, the pH range and the TDS values were higher in the rainy season than in the dry season, while the values of alkalinity, chloride concentration, and hardness were higher in the dry season. Approximately, 50% of the total analysed samples showed high fluoride content during both dry and rainy seasons tested (up to 2.80 mg/L and 2.35 mg/L, respectively) and high chloride concentration (792 mg/L and 657 mg/L), higher than the values established by current legislation. The results of PCA allowed reduction of the original data matrix to three important PCs explaining 83.6% (dry season) and 84.4% (rainy season) of the total variance, and the PCA analysis determined that the groundwater samples from Fernández, El Puestito, 4 Horcones, and Victoria contained the highest fluoride contents in both seasons. Cluster analyses investigated the variation in fluoride level in the groundwater according to well depth. In general, it was observed that at depths under 13 m the fluoride concentrations increased considerably (1.05–2.80 mg/L) with respect to the limits allowed by legislation. These statistical studies can help to indicate the water quality of the wells.

The results obtained have shown that the groundwater in the study areas has a significant level of fluoride contamination. This fact could negatively affect the health of the rural population in these zones where they do not have access to another type of properly treated water. With the results obtained in this work, it is expected that the government becomes aware of the worrying pollution situation of the groundwater for the population living in Robles and Banda departments.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgments

This work was partially supported by the research project "Water and Environment", by the Secretary of Science and Technology of the University National of Santiago del Estero, Argentina (UNSE), National University of Distance Education (UNED) (project reference: 2017/CTINV-0024), and by the Comunidad of Madrid and European funding from FSE and FEDER programs (project S2018/BAA-4393, AVANSECAL-II-CM).

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.02.018>.

## References

- Alarcón-Herrera, M.T., Bundschuh, J., Nath, B., Nicolli, H., Gutiérrez, M., Reyes-Gómez, V., Nuñez, D., Martín Domínguez, I., Sracek, O., 2013. Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: genesis, mobility and remediation. *J. Hazard Mater.* 262 (11), 960–969.
- Argentine Food Code, 2012. Chapter XII: Water Beverages, Waters and Aerated Waters. National Administration of Medicines, Food and Medical Technology (ANMAT) (in Spanish).
- Banerjee, A., 2015. Groundwater fluoride contamination: a reappraisal. *Geosci. Front.* 6 (2), 277–284.
- Borgnino, L., García, M.G., Bia, G., Stupar, Y.V., Le Coustumer, Ph, Depetris, P.J., 2013. Mechanisms of fluoride release in sediments of Argentina's central region. *Sci. Total Environ.* 443 (1), 245–255.
- Brahman, K.D., Kazi, T.G., Afridi, H.I., Naseem, S., Arain, S.S., Ullah, N., 2013. Evaluation of high levels of fluoride, arsenic species and other physicochemical parameters in underground water of two sub-districts of Tharparkar, Pakistan: a multivariate study. *Water Res.* 47 (3), 1005–1020.
- Bumsted, H.E., Wells, J.C., 1952. Spectrophotometric method for determination of fluoride ion. *Anal. Chem.* 24 (10), 1595–1597.
- Bustingorri, C., Lavado, R.S., 2014. Soybean as affected by high concentrations of arsenic and fluoride in irrigation water in controlled conditions. *Agric. Water Manag.* 144 (10), 134–139.
- Cardwell, T.J., Cattrall, R.W., Mitri, M., Hamilton, I.C., 1988. Flow-injection spectrophotometric determination of fluoride by using the zirconium/alizarin red S complex. *Anal. Chim. Acta* 214, 433–438.
- Castro de Esparza, M., 2004. Arsénico en el agua de bebida de América Latina y su efecto en la salud pública. CEPIS/OPS 95, 1–12 (in Spanish).
- Chávez, C.O., Sánchez, J.E., DelaCerdeja, J., 2015. Analysis of principal functional components in economic time series. *GECONTEC: Int. J. Knowl.Technol.Manag* 3 (2) (in Spanish).
- Crosby, N.T., Dennis, A.L., Stevens, J.G., 1968. An evaluation of some methods for the determination of fluoride in potable waters and other aqueous solutions. *Analyst* 93 (1111), 643–652.
- Davis, J.C., 1986. *Statistics and Data Analysis in Geology*, second ed. John Wiley and Sons, New York and London, pp. 563–565.
- Esposito, M.E., Paoloni, J.D., Sequeira, M.E., Amiotti, N.M., Blanco, M.C., 2011. Natural contaminants in drinking waters (arsenic, boron, fluorine and vanadium) in the Southern Pampean Plain, Argentina. *J. Environ. Protect.* 2 (1), 97–108.
- Fuentes, F. y, Massol, A., 2002. Physico-chemical parameters: total dissolved solids. Second part. In: *Laboratory Manual. Ecology of Microorganisms*, vol. 1. Puerto Rico University, pp. 1–245 (in Spanish).
- Gaillard de Benítez, C., Pece, M., Juárez de Galíndez, M., Acosta, M., 2014. Modelaje de la biomasa aérea individual y otras relaciones dendrométricas de *Prosopis nigra* Gris en la provincia de Santiago del Estero, Argentina. *Quebracho* 22 (1–2), 17–29 (in Spanish).
- García-Sánchez, J.J., Solache-Ríos, M., Martínez-Miranda, V., Solís Morelos, C., 2013. Removal of fluoride ions from drinking water and fluoride solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 407 (10), 410–415.
- Guissouma, W., Hakami, O., Al-Rajab, A.J. y Tarhouni J., 2017. Risk assessment of fluoride exposure in drinking water of Tunisia. *Chemosphere* 177 (6), 102–108.
- Gupta, L., Zanwar, A., Agarwal, V., 2017. Skeletal fluorosis mimicking diffuse idiopathic skeletal hyperostosis. *Indian J. Med. Specialities* 8 (4), 213–214.
- Herrera, H.B., Fariás, B., Martín, R., Cortés, J., Storniolo, A., Thir, J.M., 2000. Origen y dinámica del Arsénico en el agua subterránea del Dpto. Robles-provincia de Santiago del Estero, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Cofes. s.f (in Spanish with English abstract).
- INDEC (National Institute of Statistics and Census of Argentina), 2010. Argentine National Census. Santiago del Estero (in Spanish).
- IRAM (Argentine Institute for Standardization and Certification of Materials). Rules IRAM 29012-2. Quality of the Environment Water. Sampling. General Directives (in Spanish).
- Jagtap, S., Yenkie, M.K., Labhsetwar, N., Rayalu, S., 2012. Fluoride in drinking water and defluoridation of water. *Chem. Rev.* 112 (4), 2454–2466.
- Kim, S.H., Kim, K., Ko, K.S., Kim, Y., Lee, K.S., 2012. Co-contamination of arsenic and fluoride in the groundwater of unconsolidated aquifers under reducing environments. *Chemosphere* 87 (8), 851–856.
- Kravchenko, J., Rango, T., Akushevich, I., Atlaw, B., McCormick, P.G., Merola, R.B., Paul, C., Weinthal, E., Harrison, C., Vengosh, A., Jeuland, M., 2014. The effect of non-fluoride factors on risk of dental fluorosis. *Sci. Total Environ.* 488–489 (8), 595–606.
- Kumar, M., Das, A., Das, N., Goswami, R., Singh, U.K., 2016. Co-occurrence perspective of arsenic and fluoride in the groundwater of Diphu, Assam, Northeastern India. *Chemosphere* 150 (5), 227–238.
- Kundu, M.C., Mandal, B., Chand, G., 2009. Nitrate and fluoride contamination in groundwater of an intensively managed agroecosystem: a functional relationship. *Sci. Total Environ.* 407 (8), 2771–2782.
- Li, D., Gao, X., Wang, Y., Luo, W., 2018. Diverse mechanisms drive fluoride enrichment in groundwater in two neighboring sites in northern China. *Environ. Pollut.* 237 (6), 430–441.
- Li, J., Wang, Y., Xie, X., Su, Ch, 2012. Hierarchical cluster analysis of arsenic and fluoride enrichments in groundwater from the Datong basin, Northern China. *J. Geochem. Explor.* 118 (7), 77–89.
- Litter, M., Pereyra, S., López Pasquali, C.E., Iriel, A., Senn, A., García, F., Blanco Esmoris, M., Rondano, K., Pabón, D., Dixelio, L., Lagorio, M., Noel, G., 2015. Arsenic removal in localities of the province of Santiago del Estero, Argentina. Evaluation of access, use and quality of water in rural populations with arsenic problems. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental* 125 (11), 13–25 (in Spanish with English abstract).
- Lorenz, G., Bonelli, C., Roldán, S., Araya, C., Rondano, K., 2000. Soil quality changes due to land use. In: *A Kastanozem-Phaeozem soilscape of Semiarid Chaco*. *Mitteilungen der Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft*, vol. 93, pp. 169–172.
- Machiwal, D., Jha, M.K., Singh, V.P., Mohan, Ch, 2018. Assessment and mapping of groundwater vulnerability to pollution: current status and challenges. *Earth Sci. Rev.* 185 (10), 901–927.
- Martín, A.P., Palazzo, R., 2009. Contaminación natural por sulfatos en el sistema multiacuífero de la ciudad de Santiago del Estero, Argentina. *Bol. Geol. Min.* 120 (4), 563–582 (in Spanish with English abstract).
- Martín, A., Paz, M.M., Palazzo, R., Lencina, S., 2016. Natural pollution by fluoride in the thermal complex emerging from the city of hot springs of Santiago del Estero. *Trazos Journal*. <http://revistatrazos.ucse.edu.ar/index.php/2016/07/28/contaminacion-natural-fluor-complejo-termal-surgente-la-ciudad-termas-rio-hondo-santiago-del-estero/> (access 17 July 2019) (in Spanish).
- Mon, R., Gutiérrez, A., 2007. Estructura del extremo sur del Sistema Subandino (provincias de Salta, Santiago del Estero y Tucumán). *Rev. Asoc. Geol. Argent.* 62 (1), 62–68 (in Spanish with English abstract).
- Mondal, D., Gupta, S., Reddy, D.V., Nagabhushanam, P., 2014. Geochemical controls on fluoride concentrations in groundwater from alluvial aquifers of the Birbhum district, West Bengal, India. *J. Geochem. Explor.* 145 (10), 190–206.
- Narsimha, A., Sudarshan, V., 2017. Contamination of fluoride in groundwater and its effect on human health: a case study in hard rock aquifers of Siddipet, Telangana State, India. *Applied Water Science* 7 (5), 2501–2512.
- Navarro, O., González, J., JÚnez-Ferreira, H.E., Bautista, C.F. y, Cardona, A., 2017. Correlation of arsenic and fluoride in the groundwater for human consumption in a semiarid region of Mexico. *Procedia Engineering* 186, 333–340.
- Nicolli, H., Bundschuh, J., Blanco, M.C., Tujchneider, O.C., Panarello, H.O., Dapeña, C. y, Rusansky, J.E., 2012. Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: results from 100 years of research. *Sci. Total Environ.* 429 (7), 36–56.
- Ozsvath, D.L., 2009. Fluoride and environmental health: a review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 8 (1), 59–79.
- Peralta, A., López Sardi, E.M., 2012. Los acuíferos de nuestro país: un tesoro para las generaciones venideras. *Ciencia Tecnol.* 12, 73–82 (in Spanish with English abstract).
- Pereyra, S., López Pasquali, C.E., Litter, M., 2014. Access, use and quality of water: water economy and policy in rural populations with arsenic problems in Santiago del Estero, Argentina. In: Litter, M., Nicolli, H.B., Meichtry, J.M., Quiçi, N., Bundschuh, J., Naidu, P. Bhattacharya y R. (Eds.), *One Century of the Discovery of Arsenicosis in Latin America-As*. CRC A.A. Balkema Publishers, Taylor and Francis Publishers, Buenos Aires, pp. 900–903.
- Pollick, H., 2018. The role of fluoride in the prevention of tooth decay. *Pediatr. Clin.* 65 (5), 923–940.
- Ramírez, A., Fernández, N., Solano, F., 2005. Dinámica fisicoquímica y calidad del agua en la microcuenca El Volcán, municipio de Pamplona, Colombia. *Bistua* 3 (1), 5–16 (in Spanish with English abstract).
- Rao Nagendra, C.R., 2003. Fluoride and environment- a review. In: Bunch, M.J., Madha Suresh, V., Vasantha Kumaran, T. (Eds.), *Proceedings of the Third International Conference on Environment and Health*. Department of Geography, University of Madras and Faculty of Environmental Studies, York University, Chennai, India, pp. 386–399.
- Rondano, K., Mellano, F., Rosas, D., García, P., López Pasquali, C.E., 2008. Arsénico y flúor en aguas de consumo de Robles, Santiago del Estero, Argentina. *Revista Ciencia* 3 (3), 69–78 (in Spanish with English abstract).
- Rondano, K., Mellano, F., 2010. Los más tóxicos. En: *Agua que has de Beber*. Lucrecia. Santiago del Estero, Argentina, pp. 167–199 (in Spanish).
- Salifu, A., Petrushevski, B., Ghebremichael, K., Buamah, R., Amy, G., 2012. Multivariate statistical analysis for fluoride occurrence in groundwater in the Northern region of Ghana. *J. Contam. Hydrol.* 140–141 (10), 34–44.
- Sracek, O., Wanke, H., Ndakunda, N.N., Mihaljević, M., Buzek, F., 2015. Geochemistry and fluoride levels of geothermal springs in Namibia. *J. Geochem. Explor.* 148, 96–104.
- Sujana, M.G., Anand, S., 2011. Fluoride removal studies from contaminated ground water by using bauxite. *Desalination* 267 (2–3), 222–227.
- Terrázde Gurrea, M., 2010a. Análisis de Componentes Principales, e-Math Project. Universidad Abierta de Cataluña. Funded by the Secretary of State for Education and Universities, p. 11 (in Spanish).
- Terrázde Gurrea, M., 2010b. Análisis de Conglomerados, e-Math Project. Universidad Abierta de Cataluña. Funded by the Secretary of State for Education and Universities, p. 9 (in Spanish).
- Viswanathan, G., Jaswanth, A., Gopalakrishnan, S., Sivailango, S., Aditya, G., 2009. Determining the optimal fluoride concentration in drinking water for fluoride endemic regions in South India. *Sci. Total Environ.* 407 (20), 5298–5307.
- World Health Organization (WHO), 2011. Guidelines for drinking-water quality. *World Health Organ* 1 (4), 178.
- Zabala, M.E., Manzano, M., Vives, L., 2016. Assessment of processes controlling the regional distribution of fluoride and arsenic in groundwater of the Pampeano Acuífero in the Del Azul Creek basin (Argentina). *J. Hydrol.* 541 (10), 1067–1087.