

Tesis de Posgrado

Adopción de una técnica para la determinación espectrofotométrica de manganeso en maderas : Contenido de manganeso en maderas argentinas

Latorre, Jorge Oscar

1955

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

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

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

Cita tipo APA:

Latorre, Jorge Oscar. (1955). Adopción de una técnica para la determinación espectrofotométrica de manganeso en maderas : Contenido de manganeso en maderas argentinas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0876_Latorre.pdf

Cita tipo Chicago:

Latorre, Jorge Oscar. "Adopción de una técnica para la determinación espectrofotométrica de manganeso en maderas : Contenido de manganeso en maderas argentinas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0876_Latorre.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

ADOPCION DE UNA TECNICA PARA LA DETERMINACION ESPECTROFOTO-
METRICA DE MANGANESO EN MADERAS. CONTENIDO DE MANGANESO EN
MADERAS ARGENTINAS

(Resumen del trabajo de Tesis presentado por Jorge Oscar Latorre)

Se estudia el método de Willard y Greathouse para la determinación de manganeso por colorimetría de permanganato, utilizando como oxidante periodato de potasio. Se utiliza como patrón de comparación la pesada directa de permanganato de potasio "pro analisis".

Se comprueba como era de esperar el cumplimiento de la ley de Lambert Beer y la existencia de un máximo de absorción en los 530 mu.

Comprobado que no existe diferencia en utilizar acidos nítrico o sulfúrico, se adopta para la determinación en maderas el acido nítrico en lugar del sulfúrico comunmente utilizado, evitando eliminaciones de calcio que se presentaron como interferencias en varios casos.

Los ensayos de recuperación realizados sobre diferentes maderas dieron resultados altamente satisfactorios.

Se adopta la calcinación, frente a otros métodos, para la eliminación de materia orgánica. Se utiliza para la misma, material de porcelana por demostrar los ensayos de recuperación realizados por duplicado en porcelana y

P. de Gest. 876

R. 876

níquel, que la absorción por parte de la primera resultaba despreciable para los fines del trabajo realizado. Las determinaciones efectuadas sobre 40 maderas argentinas clasificadas se realizaron por duplicado en níquel y porcelana sin observarse inconvenientes. Se aconseja el níquel como material óptimo para la determinación.

Se adopta la técnica propuesta por Enzo Ricci en su tesis "Determinación espectrofotométrica de sílice en cenizas de maderas" (Fac. de Ciencias Exactas y Naturales. Buenos Aires, 1954) para la obtención de muestras de maderas.

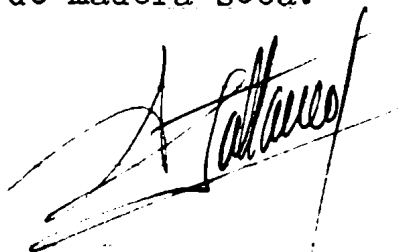
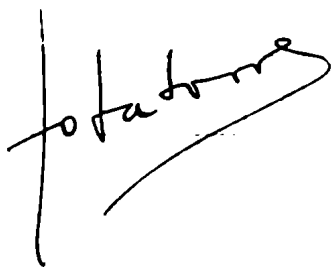
Se observó que la mayoría de las maderas argentinas presentan un contenido en manganeso cercano a los 0,5 mg por 100 gr de madera seca.

Coincidentemente con lo indicado por la bibliografía para algunas maderas australianas del género *Nothofagus*, se encontró en el guindo (*Nothofagus betuloides*) un alto contenido en manganeso. Tres muestras de diferente procedencia dieron cantidades superiores a los 5 mg/g. Las otras especies de *Nothofagus* argentinos analizadas dieron cantidades normales. Si bien el número de determinaciones no permite obtener conclusiones definitivas, se observó que esta diferencia bastante marcada, puede servir con fines de diferenciación. Al efecto se propuso una reacción cualitativizada del método para la menciona-

da diferenciación, basada en que partiendo de 5 gramos de madera, dada la sensibilidad del MnO_4^- solo serán observables como "positivas" las maderas que contengan cantidades cercanas a los 5 mg%g de manganeso. El guindo, daría reacción positiva frente a las demás especies del género.

Se encontró cantidades anormalmente grandes de manganeso en los géneros Salix, Chorisia y Araucana, superiores a los 1,5 mg%g.

La Araucaria araucana (pino Paraná) sería por lo tanto inconveniente para la utilización como "separador" en acumuladores eléctricos, ya que se indica como límite máximo del contenido en manganeso para ello, el de 1,5 mg%g de madera seca.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'A. Cattaneo', written in a cursive style.A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Tabares', written in a cursive style.

MINISTERIO DE EDUCACION
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ADOPCION DE UNA TECNICA PARA LA DETERMINACION
ESPECTROFOTOMETRICA DE MANGANESO EN MADERAS.
CONTENIDO DE MANGANESO EN MADERAS ARGENTINAS
(Tesis)

6-111 876

Trabajo de Tesis para optar
al título de Doctor en
Ciencias Químicas,
presentado por:
Jorge Oscar Latorre
año 1955

FOFBA

Deseo expresar mi agradecimiento más sincero a todos los que con su ayuda y consejos hicieron posible la realización de este trabajo.

Al Dr. Pedro Cattaneo quien afable y pacientemente me orientara, a los Dres. José Bach y Elsiades Catalano cuyos útiles consejos fueron imprescindibles para ello.

Al Ing. Italo N. Costantino y a los Dres. Luis L. Pardo y Tomás Riqué y con ellos a todo el personal de la Dirección de Investigaciones Forestales (Administración Nacional de Bosques) quienes pusieron a mi disposición el material y la ayuda imprescindibles para la consecución del presente trabajo.

J.O.L.

A mis padres

I - INTRODUCCION

El contenido de manganeso en las maderas, parece ser uno de los factores de mayor importancia a tener en cuenta, en su elección para el uso como separador de acumuladores eléctricos.

Como se sabe, los acumuladores eléctricos del tipo plomo-acido están, en principio, constituidos por dos placas de plomo sumergidas en una solución de ácido sulfúrico diluido. El pasaje de la corriente eléctrica en un sentido, provoca deposiciones químicas en las placas; reacciones químicas reversibles que al funcionar el acumulador como fuente de energía, se producen en el sentido inverso.

A fin de aumentar la capacidad de los acumuladores, los modelos comerciales amplían la superficie reactiva, mediante el uso de un número bastante elevado de placas, colocando alternadamente positivas y negativas, tratando de acercarlas con el fin de compactarlo en lo posible. Este acercamiento entre placas, por movimientos naturales de los acumuladores durante su uso, puede llegar a producir cortocircuitos, inconveniente éste, que fué salvado utilizando "separadores" colocados entre las mismas.

Estos separadores, constituidos por delgadas chapas, que deberán estar sumergidas en la solución de ácido sulfúrico, deben poseer una serie de propiedades que se deducen de inmediato. Una buena resistencia mecánica es imprescindible y especialmente, no deberán arquearse ni deformarse por acción del ácido. El poseer una elevada porosidad, de manera de permitir el intercambio iónico entre las placas sin aumentar excesivamente la resistencia del aparato, deberá ser una de las características más importantes.

Las maderas han sido, y son, extensamente utilizadas como separadores en los acumuladores del tipo plomo-acido. Un estudio bastante completo de las propiedades exigidas para ello, pueden en-

contrarse en Peakes, Lloyd y Barnes (1).

El contenido en manganeso de las maderas utilizadas, es citado en la bibliografía (2) como un muy importante factor influyente en las propiedades del separador. Cantidades excesivamente grandes del mismo, producirán reblandecimiento de los separadores y efectos nocivos (deterioros) en las placas positivas del acumulador.

La cantidad máxima de manganeso permisible para que una madera sea apta para el uso como separador de acumuladores, es de 1,5 mg. en 100 gramos de madera seca, según expresa Clarke (3), definitivamente adoptado como límite máximo permisible por las especificaciones australianas (4).

El averiguar que maderas argentinas pueden de acuerdo a su contenido en manganeso, ser utilizadas como separadores de acumuladores, fué el objeto inicial del presente trabajo, aún cuando no se oculta que pueda resultar una contribución útil al conocimiento de las maderas argentinas, y hasta pudiera extraerse alguna conclusión de importancia en la identificación de las mismas. Si bien algunos autores afirman que el contenido en manganeso, dada su variabilidad con las condiciones de crecimiento de la planta no puede servir con ese fin (5), sin embargo ellos mismos hacen notar el alto contenido en manganeso de algunas especies del género *Nothofagus*, especialmente *Nothofagus cunninghami* (Tasmanian myrtle) lo cual contradeciría lo anterior. La presencia de diferencias notables entre especies del mismo género, que pudieran por lo tanto cualitativizarse serían de gran ayuda en taxonomía, muy especialmente en el género *Nothofagus*, dado que la alta similitud microscópica de sus especies hace que sea difícil diferenciarlas.

El objeto del presente trabajo es por lo tanto doble:

- a) Elección y puesta a punto del método
- b) Determinaciones en maderas argentinas

(1)(2), etc. ver BIBLIOGRAFIA pag.

Elección del tipo de técnica

Esta elección fué condicionada a los siguientes factores:

Exactitud

Sensibilidad

Rapidez

Posibilidad de realización de determ. en serie

Eliminación de materiales costosos

Respecto de la exactitud exigida es evidente, que siendo variable el contenido de manganeso, incluso entre diferentes partes de la misma planta, no tiene sentido que la misma sea elevada.

Por el contrario nos decidimos por un método de los llamados de "valor comparativo" que son aproximaciones no muy grandes ($\pm 5\%$) cumpla con la condición de la reproducción comparativa de los valores.

Una alta sensibilidad, resultó condición imprescindible para la elección, dada la pequeñísima cantidad de manganeso con que debía operarse (menos del 0,1 mg. de manganeso presente).

Las tres últimas condiciones resultan obvias y están estrechamente emparentadas con las anteriores. La eliminación de materiales costosos permitió la realización de determinaciones en serie.

Los métodos gravimétricos fueron inmediatamente descartados por no cumplir con casi ninguna de las condiciones exigidas.

De las volumetrías aún cuando algunas son practicable, desde que la mayoría implica separaciones, fueron descartadas por no cumplir con las condiciones de rapidez.

Queda el problema circunscripto a las colorimetrías.

Metodos colorimétricos para la determinación de manganeso

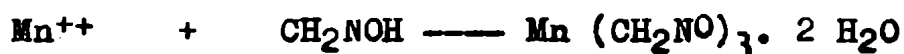
Se conocen dos tipos generales de colorimetría de manga-

neso: los que lo determinan como MnO_4^- llevándolo a ese estado mediante diversos oxidantes, y los que utilizan otros compuestos.

Son mencionados en la bibliografía métodos que utilizan el poder oxidante del manganeso, previamente llevado al estado de MnO_2 , para obtener coloraciones por oxidación de colorantes orgánicos que se agregan en forma quinónica. Son ejemplos la o-toluidina (6) el tetrametildiamindifenilmetano (7) y la benedina(8), entre otros.

En estos métodos el inconveniente principal es la necesidad de la eliminación de los oxidantes, pues interfieren. Estas colorimetrías fueron descartadas.

Se mencionan también colorimetrías de otros compuestos de manganeso, como por ejemplo el complejo naranja con formaldoxina (9) y (10):



método del que se indica una alta sensibilidad, mayor que la del MnO_4^- , pero que descartamos por la necesidad de la eliminación de interferencias de Fe, Ni y Co.

Los métodos de colorimetría de MnO_4^- variables en cuanto al oxidante utilizado, cuentan en general con una alta sensibilidad y con la existencia de pocas interferencias; por otra parte fáciles de eliminar.

Los oxidantes propuestos son variados. El PbO_2 primeramente utilizado por Crumm en 1845, presenta el inconveniente de la necesidad de eliminación por filtración, del exceso de oxidante. Ramage (11) en 1895 propone el bismutato de sodio. El persulfato de amonio en presencia de Ag^+ como catalizador (12) puede decirse que es una de los métodos mas extensamente utilizados, en aplicaciones de determinaciones de manganeso. La única interferencia es el cloruro del cual es imprescindible una buena eliminación, dada la posibilidad de precipitación del $ClAg$.

El periodato de potasio, es actualmente muy utilizado.

Davison y Capen (13) hacen una interesante comparación de los métodos propuestos, para la determinación en materias vegetales. Descartan la gravimetría por los errores provenientes de la pequeña cantidad de manganeso presente. Los métodos del periodato y persulfato les dan resultados comparables. El bismutato de sodio resulta inferior. Aconsejan el uso del periodato de potasio como oxidante por no necesitar catalizador.

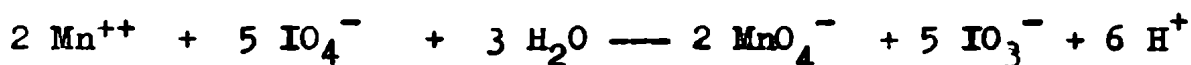
En el presente trabajo hemos adoptado el periodato de potasio como agente oxidante por considerar mas rápido el método, menos la posibilidad de interferencias (especialmente del Cl^-) y en general relativamente mas comodamente realizable.

Otros oxidante fueron propuestos.

El método de Willard y Greathouse

La determinación colorimétrica de manganeso por comparación de la intensidad del color del MnO_4^- , es un método rápido y altamente sensible conocido desde hace bastante tiempo. Willard y Greathouse (15) en 1917 proponen como oxidante el periodato de potasio y desarrollan un interesante y completo trabajo demostrando su gran conveniencia.

El fundamento de la reacción base del método puede representarse:



La reacción se produce rapidamente en presencia de ligero exceso de periodato y fundamentalmente en medio acido.

Las condiciones para la buena realización de la reacción, recomendadas en la bibliografía (16) y (18) se resumen a continuación.

Resulta imprescindible la presencia de una elevada acidez, lo cual no solo posibilita y facilita la reacción sino que previene la precipitación de periodato y óxidos de manganeso insolubles. La acidez recomendada es de 2 a 3,5 normal en ácido sulfúrico. Puede ser utilizado en ácido nítrico.

La acidez debe ser incrementada para pequeñas cantidades de manganeso. Sin embargo una acidez excesiva se considera inconveniente (19) pudiendo ser causa de errores (16), especialmente en el uso del ácido nítrico.

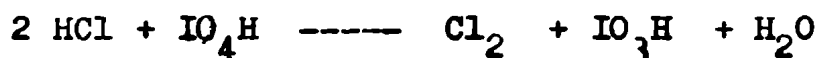
Un ligero exceso de reactivo acelera y hace cuantitativa la reacción. Exceso crecientes del mismo no llevan aumento de coloración, por lo que se consideran innecesarios.(15).

La reacción se produce sin necesidad de presencia de catalizadores. La elevada acidez y un buen período de calentamiento, aseguran la realización de la misma en tiempo prudencialmente corto.

Se recomienda el agregado de ácido fosfórico por su doble acción de complejar el Fe eliminando posibles interferencias de coloración y al mismo tiempo evitando la precipitación de iodatos y periodatos férricos, como también de manganeso.

Las sustancias reductoras de periodato o de manganeso deben ser eliminadas. Se recomiendan tratamientos nítricos o nítrico-sulfúricos.

El ácido clorhídrico, o cloruros, en pequeñas cantidades no interfieren, pero en cantidades apreciables sí, puesto que:



siendo la coloración del cloro causa de interferencias. Se recomienda eliminación por evaporación sulfúrica o sulfurico nítrica.

No se observan interferencias de arseniatos, boratos y percloratos.

Solamente los cationes coloreados pueden ser causa de interferencia. En caso de presencia se recomienda el agregado de cantidades aproximadamente iguales, en las soluciones estandarizadas de referencia.

La interferencia del cromo, algo oxidado por el periodato, se elimina incrementando la acidez.

El efecto de aniones y cationes es extensamente estudiado por Mehling (16). Las posibles variaciones de color por acción de cianuros, tiocianatos, ioduros, bromuros, oxalatos, tartratos, citratos sulfitos y nitritos son eliminados por el tratamiento nítrico. Estudia el efecto de 56 iones comunes y la única interferencia sería resulta el hierro, fácilmente eliminable con fosfórico. Indica también que la elevada acidez no solo evita las precipitaciones de periodatos y óxidos de manganeso, sino que también la de periodatos de ciertos metales (Ag, Pb, Bi y Hg) insolubles en ácidos diluidos. Estudia igualmente el efecto de un exceso grande de ácido, especialmente de ácido nítrico, que aumenta el error del método desde un 2% hasta un 4 o 5%.

En definitiva, la técnica propuesta por Sandell (op. cit.) para cantidades entre 0,1 y 1 mg. de manganeso presentes, que constituye la base de la definitivamente adoptada por nosotros es: " si la muestra contiene cloruros agregar ácido sulfúrico y evaporar hasta humos blancos. Si contiene ferroso u otros agentes reductores, previa a la evaporación sulfúrica se hará un agregado de nítrico. La solución final lista deberá contener en 100 ml 10 de ácido sulfúrico o bien 15 a 20 de ácido nítrico. Se agregará 0,3 a 0,4 gr. de periodato de potasio o su equivalente en otros periodatos alcalinos. Se llevará a ebullición y se mantendrá la misma

durante 10 a 15 minutos. Enfriar y llevar a volúmen, comparando con soluciones estandarizadas, preparadas en la misma forma."

Elección de la droga patrón de comparación

En la bibliografía consultada es bastante variable la droga utilizada para la obtención de las soluciones estandarizadas de referencia. Es causa de ello el no existir una droga de manganeso de composición exactamente definida.

El método mas exacto es el que parte de manganeso metálico electrolítico, disolviéndolo en ácido nítrico (18)(20).

Algunos autores recomiendan el uso de sulfato de manganeso.

Sandell (18), Cohen (5) Menling (16), Coleman y Gilbert (22), A. O. A. C. (21) usan solución de permanganato estandarizada por titulación volumétrica con oxalato o sulfato ferroso.

Richards (19), American Health Public Assoc. (23) utilizan la pesada directa de permanganato de potasio purísimo para análisis, como patrón inicial.

R. W. Coltman (24) hace un estudio de los diferentes patrones propuestos. Considera que el permanganato de potasio puede ser bien purificada, pero es susceptible de reducirse y mantener pequeñas cantidades de agua. Las titulaciones de permanganato por medio de oxalatos, que solo valoran el manganeso heptavalente, las considera inaceptables. La obtención de un sulfato de manganeso de composición definida exige una rigurosísima preparación.

En definitiva Coltman propone el uso de oxalato de manganeso ($C_2O_2Mn \cdot 2 H_2O$) cuya constancia de composición y características estudia.

En el presente trabajo se ha utilizado la pesada de permanganato de potasio para análisis, como patrón inicial, por considerarlo susceptible de menores errores. Si bien puede cometerse el

error de pesar MnO_2 por MnO_4K , este es menor y mas controlable que la titulaci3n, en que grandes cantidades de Mn^{++} pueden existir sin ser tituladas.

El uso de manganeso met3lico se considera mas exacto pero innecesario para los fines del presente trabajo.

Reseña bibliogr3fica de aplicaciones del m3todo del periodato

El m3todo de Willard y Greathouse, es aplicado primeramente en aceros y cementos. Desde el punto de vista del presente trabajo nos referiremos preferentemente a las determinaciones en materiales biol3gicos.

Desde que Davison y Capen (13) en 1929 proponen el m3todo para la determinaci3n en vegetales, este ha sido extensamente utilizado. Los mismos autores, en 1931 (14) hacen un estudio detallado y comparativo de los m3todos de oxidaci3n conocidos, decidi3ndose por el del periodato.

Richards (11) en 1930 hace probablemente la primera aplicaci3n en materiales biol3gicos y Skinner y Peterson (25) en el mismo a3o, hacen un estudio del m3todo en su aplicaci3n a tejidos animales.

Innumerables articulos sobre el m3todo en si pueden encontrarse en la bibliograf3a. Indicaremos los mas importantes. Rowland (26), Young y Hiskey (27) hacen interesantes estudios fisicoqu3micos sobre el m3todo, llegando a la conclusi3n de que es un m3todo de elevadas precisi3n, equivalente a una volumetr3a.

En la aplicaci3n del m3todo a maderas hemos encontrados Cohen y Jamienson (5) y Standards Association of Australia (4) de quienes, juntamente con Sandell (op. cit.) hemos tenido las bases para la obtenci3n de la t3cnica utilizada en el presente trabajo.

II - P A R T E E X P E R I M E N T A L

Consideraciones generales

La cantidad de manganeso a determinar está dentro del orden de lo que se denominan "trazas". Los datos bibliográficos (28) (29) indican en general, cantidades por debajo del milígramo para los 100 gramos de madera.

Por consiguiente, las mayores precauciones fueron adoptadas en el presente trabajo, tanto en lo referente a posibles contaminaciones, como absorciones.

Fuentes comunes de error en estos casos, suelen ser los materiales de vidrio utilizados. Los descartamos por poco probables.

Mucho mas factible resultaría una contaminación por parte de los reactivos utilizados. Se trabajó con drogas controladas y de procedencia conocida.

Respecto de las pérdidas por absorción, por parte de los materiales vítreos, resulta una fuente mas probable de error, especialmente en la calcinación. Sandell (op. cit.) menciona los siguientes datos de absorción de manganeso:

<u>Forma de calcinación</u>	<u>Pérdida de Mn%</u>
mechero Teelú	hasta 0,4
mufia	hasta 2

El citado autor, y en general toda la bibliografía recomienda el uso de crisoles de platino. En nuestro trabajo hemos hecho uso de crisoles de níquel y porcelana (ver pag. 23). Se trató en lo posible evitar el uso de material de platino, por resultar excesivamente oneroso, especialmente en nuestro caso en que se trata de realizar determinaciones en serie.

En cada serie de determinaciones, las comparaciones colorimétricas, se han hecho con respecto a un blanco de los mismos reactivos sometidos a exactamente las mismas operaciones que estos, con el fin de reducir a un mínimo los errores provenientes de coloraciones parásitas, etc.

Igualmente, paralelamente a cada serie de determinaciones, se llevó una determinación con solución estandarizada, a fin de prevenir posibles variaciones en la calibración del aparato, o posibles errores accidentales.

Respecto de la concentración de las soluciones estandarizadas a utilizar, dado que las que son necesarias para el presente trabajo, altamente diluidas, pueden variar durante su estacionamiento por acción de los recipientes que las contienen, se adoptó la práctica aconsejada por Sandell (op. cit.) de obtener una solución estandarizada "stock" de mayor concentración, la que fué diluida convenientemente en el momento de su uso. Se obtuvo una solución cercana a la normalidad.

Todo el material volumétrico fué debidamente calibrado. Se operó con una caja de pesas controlada.

Obtención de la solución estandarizada "stock"

De acuerdo con lo indicado, se ha dispuesto utilizar como patrón, la pesada directa de MnO_4K "para análisis". En el presente trabajo se utilizó MnO_4K "Merck" de procedencia alemana, analizado según el E. Merck Prüfung de Chem. Reagentzen um Reinheit. Ed. III (1922).

Conforme con lo expresado en "Precauciones generales" se obtuvo una solución "stock" de 1 miligramo Mn^{++} por mililitro de solución (1 gr./ litro). Se pesó pues 2,8768 gr. de MnO_4K . Se disolvió en 40 a 50 ml. de SO_4H_2 2 N, y se redujo a Mn^{++} por burbujeo de anhídrido sulfuroso proveniente de la descomposición de

SO_3Na_2 con SO_4H_2 , hasta total decoloración. Se llevó a ebullición, hasta eliminación del exceso de SO_2 . Se diluyó exactamente hasta 1000 mililitros.

Las soluciones posteriores fueron obtenidas de esta por dilución.

Empleo del Espectrofotómetro (30)(31)(32)(33)

El espectrofotómetro Coleman Junior Model 6A, posee una red de difracción que permite seleccionar la longitud de onda a utilizarse para la medición, en la zona del espectro visible, mediante el simple movimiento de la perilla "D" (fig. 3), a la cual están solidarias las lámparas de iluminación y el dial de calibración "V". La correspondencia, o calibración de la longitud de onda debe hacerse con un filtro especial: "6-400 Didymium Calibrating Filter",

Seleccionada la longitud de onda, un haz sensiblemente monocromático de rayos paralelos (sistema óptico especial), incide sobre la cubeta "T" con la solución a analizar, contenida en el portacubeta "A".

La porción de luz que no es absorbida por la intercepción de la cubeta, incide sobre una fotocelula donde la intensidad lumínica es transformada en intensidad de corriente proporcional, que es registrada en la escala "E" del galvanómetro conectado al circuito de la fotocelula. La escala del galvanómetro está graduada en Transmitancia % (T%) o en Densidades Ópticas (D).

Las indicaciones del galvanómetro pueden modificarse mediante las perillas "G" (macro) y "F" (micro) que corresponden a un circuito potenciométrico común.

La energía eléctrica del aparato puede ser provista en diferentes formas (33). En nuestro caso lo fué con un acumulador de 6 voltios "B" como puede observarse en la fotografía recarga-

do con la mayor frecuencia posible.

Encendido el instrumento corresponderá inicialmente hacer un ajuste a cero, para lo cual se intercepta mediante un objeto opaco el haz de luz en la cavidad "A" y se corrige mediante el control "C". Se coloca la solución testigo en el portacubetas "A" y se ajusta con el circuito potenciométrico ("G" y "F") de manera que el galvanómetro indique 100% de Transmitancia, correspondiente a Densidad Óptica 0.

Sustituido el tubo testigo por otro conteniendo la solución incógnita, se lee directamente en la escala la transmitancia o la densidad óptica de la misma, con respecto al testigo.

Refiriéndose ya al fundamento de la colorimetría se define Transmisión (T_s) como la relación entre la luz transmitida (que atraviesa la cubeta) I_x y la luz incidente I_o :

$$T_s = \frac{I_x}{I_o}$$

Surge de la definición, que la transmisión T_s es función de un grupo bastante grande de variables: el soluto, solvente, la longitud de onda, la cubeta empleada, entre otros. Podemos expresar esto:

$$T_s = f (C, \lambda, Y)$$

Y= solvente, etc.

Se trata pues de eliminar las variables que intervienen en la mencionada función, de manera de dejar solamente la variable " concentración de soluto (C)" que es lo que nos interesa medir.

La eliminación de la serie de variables que hemos involucrado en "Y" se hace definiendo la Transmitancia T , nueva función que vamos de utilizar para la medición.

La transmitancia T no es la relación de luz transmitida/ luz incidente, sino que compara la transmisión Ts de la muestra con la transmisión de un testigo conteniendo el mismo solvente, una cubeta similar, iguales colores parásitos, etc.

Es decir:

$$T = \frac{T_s \text{ incognita}}{T_s \text{ testigo}} = \frac{I_x/I_o}{I_t/I_o} = \frac{I_x}{I_t}$$

Con la nueva función definida quedan eliminadas las variables que involucramos en Y. Podemos indicar pues :

$$T = f (C, \lambda)$$

Resta adoptar una longitud de onda determinada, es decir hacer $\lambda = \text{constante}$ y queda el problema resuelto. Discutiremos cual es la longitud de onda a adoptar.

La ley de Lambert Beer dice que, en la función:

$$T = f (C)_{\lambda, k.}$$

se cumple:

$$C = k \log \frac{1}{T} \quad k = \text{constante}$$

luego si se define la densidad óptica (D) como :

$$D = \log \frac{1}{T}$$

la misma expresión de la ley, queda en la forma:

$$C = k D$$

en la cual se observa que la variación de la densidad óptica de una solución, con la concentración del soluto coloreado, es una recta, siempre que el mencionado soluto cumpla con la ley, es

decir que "K" sea realmente constante. Si esto no ocurre, no puede realizarse la colorimetría.

Observemos, que la constante k, es función de la longitud de onda:

$$k = f(\lambda) \text{ Cete.}$$

luego debemos adoptar una longitud de onda tal, que en ella se cumpla que la k tenga las menores posibilidades de variación y que posea el máximo valor posible lo que se traducirá en una mayor sensibilidad.

Las curvas $T = f(\lambda)_C$ adoptan la forma de la figura N° 1. La longitud de onda a adoptarse debe ser aquella en que la Transmitancia sea un mínimo, punto en el cual se cumplan las dos condiciones anteriores: constancia de k y máxima sensibilidad.

La concentración de soluto a utilizar deberá ser tal, que su Transmitancia este comprendida entre 5% y 90%, en que los errores del galvanómetro son aceptables.

En la figura N°1 se han representado los valores de la función $T = f(\lambda)_C$ indicados en la Tabla 1 para concentraciones de manganeso (aproximadas) de $C_1 = 0,1 \text{ mg}$, $C_2 = 0,5 \text{ mg}$ y $C_3 = 1 \text{ mg}$ de manganeso presente, midiendo las transmitancias a intervalos de 10 mu. de λ .

Acorde con lo dicho y con lo observado en el gráfico de la figura N° 1, adoptamos para nuestra determinación:

Longitud de onda: 530 mu.

Ambito de concentración: cercana a los 0,5 mg. Mn/100 ml.

Debemos aclarar que el valor de 530 mu. como mínimo de transmitancia para el MnO_4K solo tiene valor para nuestro aparato, pues no ha sido posible comprobar la calibración de la longitud de onda del mismo por carecerse de filtro necesario.

en la bibliografía se indica este mínimo en 525 mu. ver (18), o en 526 mu. ver (26).

Curva de calibración

Una vez adoptada la longitud de onda, en nuestro caso los 530 mu. se procedió a realizar la curva de calibración del aparato, cuyo doble objeto es:

- a) Comprobar en la longitud de onda adoptada y para el soluto utilizado, el cumplimiento de la ley de Lambert Beer:
 $C = k D.$
- b) Obtener el valor de la constante k , para el cálculo del Mn en las soluciones desconocidas.

La realización de la curva consiste pues, en efectuar la determinación siguiendo exactamente la misma técnica que se utilizará en las determinaciones, pero en este caso, sobre concentraciones conocidas.

En nuestro caso hemos obtenido la curva de la fig. N°2 con 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5 - 0,6 - 0,7 - 0,8 - 0,9 y 1,0 mg. de manganeso presente.

La técnica adoptada inicialmente incluía como es habitual en el método, el uso de SO_4H_2 como agente ácido; sin embargo en nuestras aplicaciones se encontraron inconvenientes por presencia de insolubles probablemente de SO_4Ca (Cebil colorado, quebracho colorado). Como se indica mas adelante (pag. 23) este inconveniente se obvió utilizando NO_3H , pero antes se comprobó si existía alguna diferencia entre los dos ácidos. Los siguientes resultados indican la invariabilidad:

<u>mg Mn presente</u>	<u>T% con SO₄H₂</u>	<u>T% con NO₃H</u>
0,4	62,6	62,6
	62,6	62,6
0,5	55,6	55,6
	55,8	55,6
0,6	51,0	51,0
	51,0	51,0

Blanco de reactivos T% = 100

Estos datos se obtuvieron con la técnica indicada para la obtención de la curva estandar (pag.31).

A.O.A.C. (21) recomienda el agregado a las soluciones estandarizadas de cantidades de Fe aproximadamente iguales a los que contiene la muestra. Con el objeto de observar la influencia del Fe, se hicieron las siguientes determinaciones siguiendo la técnica anterior, con el agregado de 10 mg. de Fe⁺⁺ :

<u>10 mg. Fe⁺⁺ + 0,5 mg. Mn⁺⁺</u>	<u>10 mg. Fe⁺⁺ + 0,6 mg. Mn⁺⁺</u>
T%	T%
55,6	51,0
55,6	51,0
55,6	51,0
55,6	

Blanco de reactivos + 10 mg. Fe⁺⁺ T = 100%

Testigo 0,5 mg. Mn T = 55,6%

Testigo 0,6 mg. Mn T = 51,0%

Definitivamente comprobada la no interferencia por parte del Fe a condición del agregado de ácido fosfórico, tal como lo indicaran Davison y Capen (13), se procedió a la realización de la curva de calibración cuyos datos de encuentran en la Tabla N° II y su representación en la fig. N° 2, Curva "A".

Los valores representados corresponden al promedio de las diferentes determinaciones realizadas en distintas fechas con el fin de comprobar la invariabilidad del aparato.

La técnica seguida es la indicada en la pag.32 , realizándose en cada caso diluciones a 100 ml.

Como posteriormente se comprobó que las maderas contenían cantidad de Mn reducidas, se diluyó a 50 ml.: La Tabla III correspondiente a la técnica "B" (pag.32) representa otra curva de calibración para esta dilución; la fig. N° 2 curva "B" su representación.

Esto permite comprobar, que la primer curva de calibración resulta válida aun en el caso de que la dilución efectuada fuera a la mitad, con la precaución de dividir la lectura por 2.

TABLA I

Curva $T = f(\lambda)_C$ Blanco de reactivos $T = 100\%$

<u>Longitud de onda</u>	<u>Transmitancias %</u>		
mu.	C_1	C_2	C_3
400	98,1	91,0	83,1
410	98,5	93,0	87,0
420	98,5	93,9	88,5
430	98,1	92,6	87,2
440	98,9	93,1	85,0
450	98,3	90,9	82,1
460	98,1	87,9	76,0
470	97,9	83,5	67,0
480	96,9	77,5	58,5
490	96,0	71,1	48,1
500	94,9	64,9	39,1
510	93,5	59,1	32,3
520	93,0	51,1	27,4
530	92,5	53,6	25,5
540	93,0	54,9	25,5
550	93,4	58,0	30,5
560	94,5	64,0	38,1
570	95,8	70,2	47,1
580	96,8	76,0	57,5
590	97,7	83,1	67,8
600	97,7	87,5	75,8
610	99,0	90,6	80,5
620	99,1	92,5	84,1
630	98,0	92,0	84,5
640	99,1	93,6	86,9
650	99,2	94,0	87,6
660	99,3	94,5	88,8
670	99,2	95,0	90,0
680	99,2	95,5	91,0
690	99,2	96,0	93,0
700	99,2	96,5	93,2

 $C_1 = 0,1$ mg. de Mn $C_2 = 0,5$ mg. de Mn $C_3 = 1,0$ mg. de Mn

TABLA II

Curva de calibración "A" fig. N° 2

<u>mg. de Mn</u>	<u>Densidad óptica</u>			<u>Promedio</u>
0,2	0,099	0,099	0,100	0,100
0,3	0,149	0,149	0,148	0,148
0,4	0,203	0,203	0,203	0,203
0,5	0,253	0,254	0,254	0,254
0,6	0,295	0,295	0,296	0,296
0,7	0,343	0,345	0,345	0,345
0,8	0,410	0,410	0,410	0,410
0,9	0,459	0,460	0,460	0,460
1,0	0,505	0,505	0,505	0,505

Blanco de reactivos D = 0,000

TABLA III

Curva de calibración "B" fig. N°2

<u>mg. de Mn</u>	<u>Densidad óptica</u>			<u>Promedio</u>
0,05	0,060	0,060		0,060
0,10	0,100	0,101		0,101
0,15	0,141	0,141		0,141
0,20	0,205	0,205		0,205
0,25	0,254	0,255		0,255
0,30	0,305	0,305		0,305

Blanco de reactivos D = 0,000

DIAGRAMA $T = f(\lambda)$

C = cre.

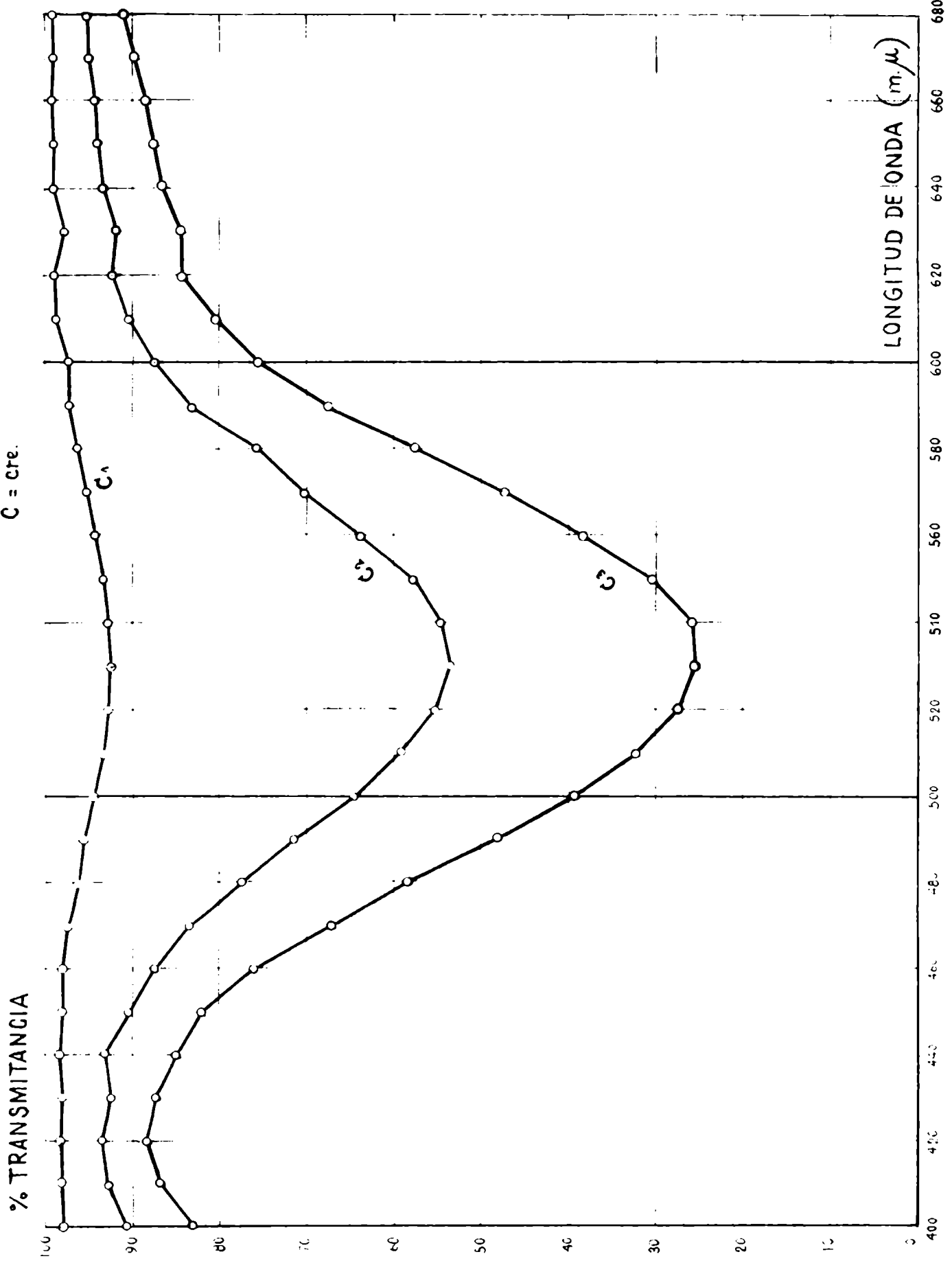


Fig. 1

DIAGRAMA $D = f(c)$ $\lambda_{cte.} = 530$

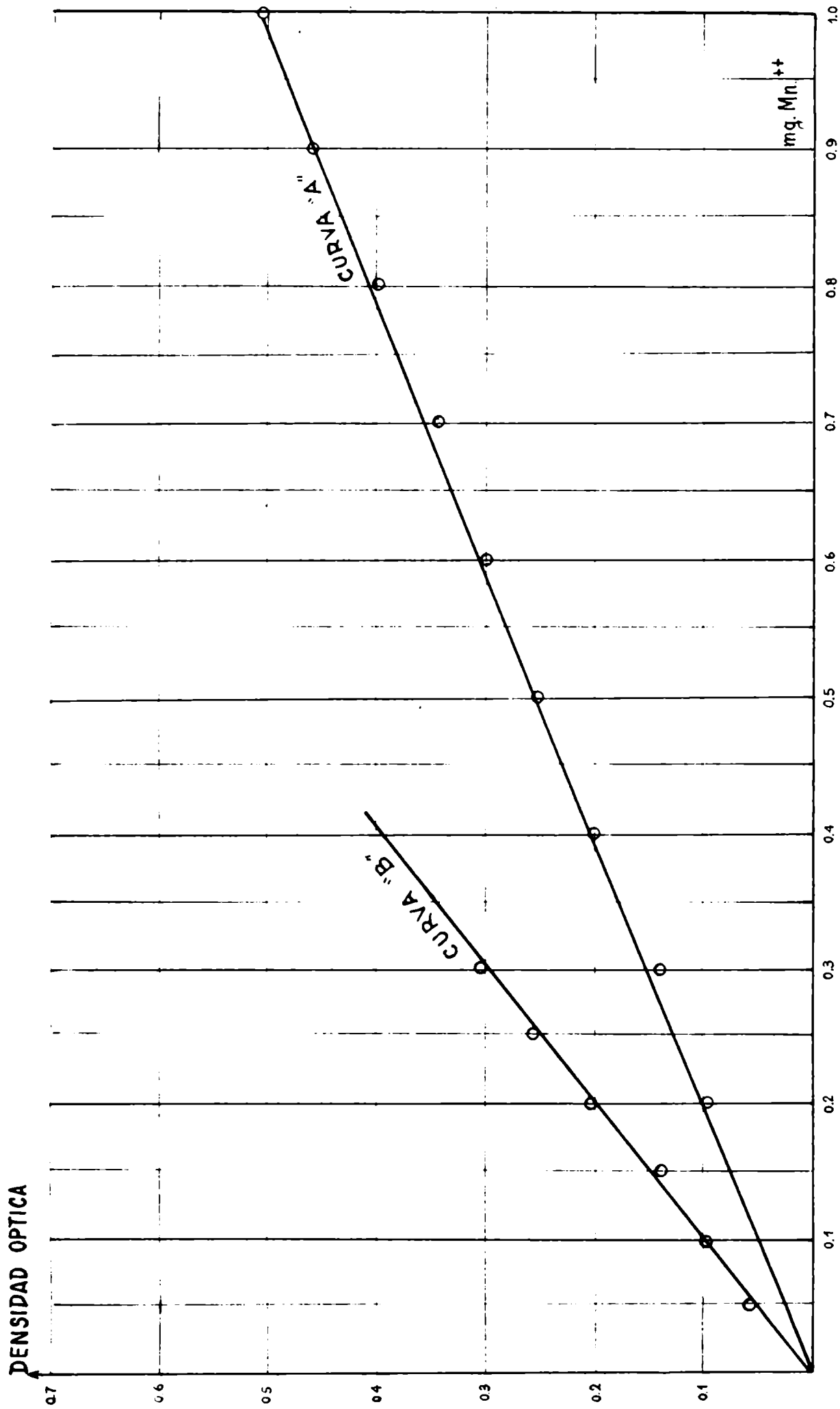
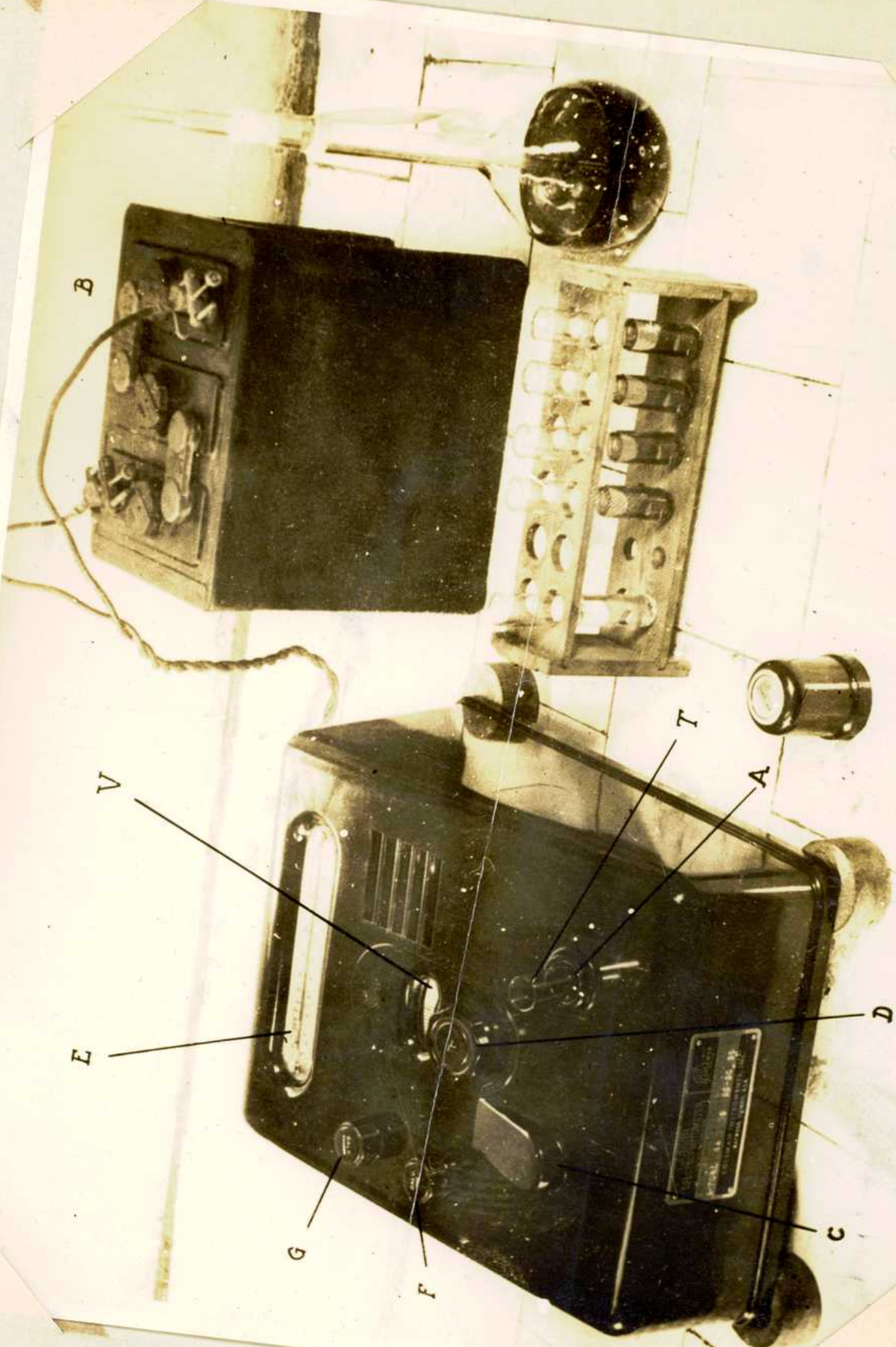


Fig. 2



B

V

E

G

F

T

A

D

C

III - APLICACION DEL METODO A MADERAS

Dos problemas deben ser considerados en la aplicación del método, a maderas:

Toma de muestra

Determinación propiamente dicha

Toma de muestra

Es evidente que el punto en cuestión constituye la parte mas importante, dado que un error en ella, por mas cuidadosa que sea luego la determinación, producirá errores sustanciales. Pero es también evidente la dificultad de obtener en nuestro caso, una muestra que sea completamente representativa. Es enorme el número de factores que intervienen en la variación del contenido de manganeso; ya sea desde el punto de vista de la planta en que se observan diferencias entre sus diferentes partes (Cohen op. cit.), como otros factores: épocas del año, suelo, clima, humedad etc.

En la bibliografía consultada no fué posible como ya lo hiciera notar Ricci (35) encontrar métodos consecuentes. En las determinaciones sobre maderas se menciona el uso de astillas o aserrin pero no se indica la parte del árbol de que proviene ni la forma que fué obtenida.

Nuestro trabajo tiene por objeto como lo hicieramos notar inicialmente, encontrar diferencias notables del contenido en manganeso, y lo que es mas importante observar que especies tienen tendencia a presentar cantidades mayores o cercanas a los 1,5 miligramos de Mn en 100 gr. de madera seca. Luego, considerando que la parte que interesa desde el punto de vista de su uso, es el contenido de manganeso de la parte del árbol que va a ser utilizada, lo que se denomina "madera", se adoptó tomándolo de Ricci (op. cit.) el siguiente criterio:

se tomará en cada caso una torta cilíndrica de 15 cm. de altura cuya base inferior corresponde a una distancia de 1,30 m. del suelo estando el árbol en pié.

Una vez descortezada la torta, con hacha se reduce a astillas de 10 a 15 cm. de largo, las que son mezcladas y sometidas a una operación de "cuarteo". Con ella se obtiene una porción representativa de astillas que son sometidas a un proceso de molienda en molino a martillos, provisto de tamiz de poro grande (3 mm. de diámetro). Este tratamiento produce un aserrín en que se mezclan astillas de 7 a 8 mm. de longitud hasta polvo fino. Puede someterse a moliendas posteriores.

Determinación propiamente dicha

En este apartado consideraremos los siguiente puntos:

Eliminación de la materia orgánica

Uso del material de porcelana

Desarrollo de la coloración

Técnica finalmente adoptada

Ensayos de recuperación

Eliminación de la materia orgánica

La bibliografía provee diferentes métodos para la eliminación de la materia orgánica. Puede trabajarse en medio húmedo mediante digestiones con oxidantes fuertes (mineralizaciones) o bien dirigirse directamente a una calcinación.

En el caso de materiales biológicos suelen citarse como conveniente digestiones ácidas de NO_3H o mezclas de nítrico y perclórico (18)(36). Coleman y Gilbert (22) utilizan una di-

gestión nítrico-sulfúrica en la determinación de manganeso en té. Los mismos autores utilizan la calcinación para la determinación en café.

La cantidad de materia orgánica a eliminar en nuestro caso es extremadamente grande, dado el pequeño contenido de manganeso. Su eliminación por digestiones ácido-oxidantes, se considera prácticamente inaplicable. Es necesario partir de 10 a 15 gr. de madera.

E.F.Read (37) utiliza para la eliminación de materia orgánica en materiales biológicos, la calcinación, igualmente que Richards (19) y que Skinner y Peterson (25).

En nuestro caso, el inconveniente de la calcinación que no puede realizarse por encima de los 550°C, es el tiempo que requiere, cercano en algunos casos a las 6 horas. Habría una probable forma de acortar este tiempo, iniciando con una calcinación en mufla o mechero y terminando con una digestión ácido-oxidante.

Hemos adoptado la sola calcinación, por considerar que una ganancia de tiempo en la digestión, si la hay, no quedaría compensada por la dificultad que esto trae en la realización de determinaciones en serie; aparte del gran aumento de trabajo y de la necesidad de mayor cantidad de material.

Adoptamos en definitiva la calcinación en mufla a 500-550°C (18) a fin de evitar la insolubilización de manganeso. Para resolver el problema tiempo se organizó una serie de determinaciones en "cadena", de manera de mantener continuamente material en estufa de secado (105°), material de calcinación y otras series ya calcinadas, para la determinación.

Utilización del material de porcelana

En los ensayos de recuperación realizados (pag. 27)

como se verá, se efectuaron por duplicado en crisoles de níquel y porcelana, y en todos los casos los resultados fueron satisfactorios a condición de no sobrepasar los 550°C.

Como consecuencia adoptamos para nuestras determinaciones el uso de material de porcelana. Sin embargo todas las determinaciones hechas en maderas argentinas, fueron efectuadas por duplicado utilizando un crisol de porcelana y otro de níquel. Los resultados indicados en la tabla IV representan el promedio de ambas determinaciones. Es necesario en general hacer notar que se observaron menores valores en las lecturas de las muestras calcinadas en porcelana, aunque desde el punto de vista práctico, generalmente despreciables. En un solo caso fué necesario invalidar la determinación, por haberse notado una gran absorción proveniente del descascaramiento del esmalte del crisol.

Se observó que la absorción era mayor en los crisoles nuevos.

Se considera recomendable para la determinación, los crisoles de níquel y no los de platino como indica generalmente la bibliografía.

Eliminación de interferencias

Las inferencias posibles dada la composición normal de las maderas (28)(29) serían: el hierro, que ya ha sido descartado (pag. 17) y el calcio que, en la bibliografía de determinaciones en maderas, no se tiene en cuenta. Cohen y Jamieson (op. cit.) utilizan para sus determinaciones como agente ácido el SO_4H_2 .

Nosotros hemos encontrado inconvenientes en el caso del cebil colorado (Piptadenia macrocarpa) y en el del quebracho colorado chaqueño (Schinopsis balansae) provenientes de la aparición de sulfato de calcio insoluble.

Para la eliminación de esta interferencia Sandell (op. cit.) aconseja filtrar, hacer un tratamiento con fluorhídrico y luego reincorporar al filtrado. Ray (op. cit.) en el caso de determinación en leche aconseja la sola filtración.

Como el problema se nos presentara otras veces, y aun en muchos casos si bien al efectuar la dilución posterior el precipitado se solubilizaba este, dificultaba la operación de digestión sulfúrica produciendo sobresaltos desagradables.

Optamos por utilizar el NO_3H como agente ácido, tal cual se hace en cementos, considerando que ya Willard y Greathouse lo consideran conveniente, y que en las determinaciones vistas (pag. 17) no se observaron diferencias.

Por el contrario el uso de NO_3H trajo la eliminación del inconveniente de los sobresaltos en el ~~último~~ calentamiento después del agregado de periodato, que fueron causa de la anulación de varias determinaciones cuando utilizábamos sulfúrico.

La eliminación de cloruros que se efectuaba sin inconvenientes con sulfúrico, aparentemente no es tan completa al usar nítrico. Una coloración verdosa del líquido suele aparecer después de una evaporación con nítrico. Este inconveniente fué obviado con una doble evaporación nítrica, haciendo la primera hasta casi sequedad.

Desarrollo de la coloración

Tal como se indica (15) la coloración después del agregado de periodato es lenta. Se notó además que resultaba bastante variable el tiempo de aparición de la misma, si en algunos casos ocurría al comienzo de la ebullición en otros tardaba hasta 2 y 3 minutos. Con el uso del NO_3H , las coloraciones aparecieron rápida y uniformemente.

Se adoptó la técnica de llevar hasta ebullición incipiente y mantenerla luego 30 minutos en baño maría para asegurar el completo desarrollo de la coloración.

Respecto de la estabilidad de la coloración del permanganato como se sabe (16)(17)(19) es bastante grande. Se comprobó la constancia de la transmitancia de un tubo conteniendo solución estandar a los 3 meses.

Técnica finalmente adoptada

Consecuentemente con la bibliografía, con los detalles surgidos de la experiencia y de acuerdo a nuestras posibilidades de realización y económicas, se ha adoptado la siguiente técnica:

Las cenizas provenientes de la calcinación se humedecen con algunas gotas de ácido clorhídrico. Se disuelve en 2 ml. de agua destilada y se transvasa cuantitativamente a un vaso de precipitación de 100 ml. Se agregan 2 ml. de NO_3H concentrado y se evapora sobre tela metálica hasta casi sequedad cuidando de evitar proyecciones. Se agregan 3 ml. de ácido nítrico. Se evapora hasta volumen final de 1ml.

Se agregan 26 ml. de agua destilada, 10 ml. de NO_3H y 3 ml. de ácido fosfórico concentrado. Se agregan 0,3 a 0,4 gr. de periodato de potasio. Se lleva a ebullición manteniendo luego en baño maría 30 minutos. Enfriando, se diluye con agua destilada a 50 o 100 ml. según la intensidad de coloración. Se leerá la densidad óptica en el espectrofotómetro contra blanco ($D = 0,000$) de reactivos a la longitud de onda de 530 mμ.

Ensayos de recuperación

Se realizaron determinaciones sobre 10 gr. de madera seca estabilizada a 105°C, a la que se agregó cantidades conocidas de solución estandarizada de manganeso, en cada caso, homogeneizando, evaporando a baño maría, calcinando y determinando acorde con la técnica general adoptada.

Las siguientes tablas resumen los valores obtenidos:

Madera: Nothofagus betuloides (guindo)

Blanco de reactivos D = 0,000

Testigo 0,5 mg. de Mn D = 0,255

<u>MUESTRA</u>	<u>CRISOL</u>	<u>PESO MAD.</u> <u>GR/</u>	<u>D</u>	<u>Mn esperado</u> <u>Mg.</u>	<u>Mn recup.</u> <u>mg.</u>	<u>RECUPERACION</u> <u>%</u>
Sin agre	niquel	10,00	0,340	-	0,67	-
gade de	niquel	10,00	0,340	-	0,67	-
mangane	niquel	10,00	0,340	-	0,67	-
so.						
	niquel	10,00	0,599	1,17	1,17	100
Con agre	niquel	10,00	0,599	1,17	1,17	100
gade de	niquel	10,00	0,598	1,17	1,17	100
0,5 mg.	porcel.	10,00	0,597	1,17	1,16	99,7
de man-	porcel.	10,00	0,597	1,17	1,16	99,7
ganeso	porcel.	10,00	0,598	1,17	1,17	100

Madera: Nothofagus antarctica (ñire)

Blanco de reactivos D = 0,000

Testigo 0,5 mg. Mn D = 0,255

<u>MUESTRA</u>	<u>CRISOL</u>	<u>PESO MAD.</u>	<u>D</u>	<u>Mn esperado</u>	<u>Mn recup.</u>	<u>RECUPERACION</u>
		gr.		mg.	mg.	%
Sin Mn.	niquel	10,00	0,040	-		
	niquel	10,00	0,041	-	0,08	-
	niquel	10,00	0,255	0,58	0,50	98,4
Con	niquel	10,00	0,255	0,58	0,50	98,4
0,5 mg.	porcel.	10,00	0,256	0,58	0,51	98,5
Mn	porcel.	10,00	0,255	0,58	0,50	98,4

Madera: Schinopsis lorentzii (quebracho colorado

Bco. de reactivos D= 0,000

santiaguense)

Testigo 0,5 mg. MnD= 0,255

<u>MUESTRA</u>	<u>CRISOL</u>	<u>PESO MAD.</u>	<u>D</u>	<u>Mn esperado</u>	<u>Mn recup.</u>	<u>RECUPARAC.</u>
		gr		mg.	mg.	%
Sin Mn	niquel	10,00	0,000			
	niquel	10,00	0,000			
con	niquel	10,00	0,256	0,5	0,5	100
0,5 mg.	niquel	10,00	0,255	0,5	0,5	100
Mn	porcel.	10,00	0,254	0,5	0,5	100
	porcel.	10,00	0,256	0,5	0,5	100

De los ensayos de recuperación efectuados, pueden extraerse algunas conclusiones:

Como es de observar las recuperaciones obtenidas sobre 3 maderas diferentes son altamente satisfactorias, dando por lo general recuperación del 100%.

Resulta también de importancia el no existir diferencias notables entre los resultados obtenidos en muestras calcinadas en crisoles de níquel y las mismas realizadas en crisoles de porcelana. Estos resultados fueron los que nos permitieron la utilización del mencionado material.

IV - DETERMINACIONES EN MADERAS

ARGENTINAS

Resumiremos aquí las técnicas utilizadas en las determinaciones:

PREPARACION DE LA MUESTRA

Volteando el árbol que se desea analizar, se corta una torta cilíndrica de 15 cm. de altura cuya base inferior debe quedar a 1,30 m. del suelo estando el árbol en pie.

La torta se descortezza y con un hacha se la reduce a astillas grandes (10 a 15 cm. de largo). Estas se mezclan y se "cuarteán" proporcionando esta operación un conjunto de astillas que se desmenuzan en molino capáz de reducir su tamaño a la vigésima parte del anterior.

Finalmente este producto se somete a la acción de un molino totalmente metálico el tiempo necesario para obtener un polvo fino.

PERDIDA DE PESO A 105° (Humedad)

10 a 15 gr. de la muestra anterior se pesan en crisol (a). Se coloca en estufa a 105°C durante 6 horas. Se deja enfriar en desecador. Se pesa. La diferencia entre las dos pesadas, expresada por 100 gr. de madera indica la pérdida de peso por % a 105° (b).

DETERMINACION DE CENIZAS

El crisol de la determinación anterior se coloca en mufla fría y se va elevando la temperatura de manera de alcanzar los 500 - 550°C en 1 o 2 horas, manteniendo la mufla abierta a fin

de facilitar la oxidación y eliminación de materiales destilados. Se continúa el calentamiento, evitando pasar los 550° hasta la obtención de cenizas blancas (e). Se deja enfriar en desecador. Se pesa. El dato obtenido se refiere a la madera seca y se expresa porcentualmente.

DOSAJE DE MANGANESO

Reactivos:

- 1) Acido clorhídrico concentrado purísimo, exento de Mn.
- 2) Acido nítrico concentrado purísimo exento de Mn.
- 3) Acido fosfórico 85% purísimo, exento de Mn.
- 4) Periodato de Potasio droga sólida purísima, exc. de Mn.

Técnica:

Al crisol que contiene las cenizas de la determinación anterior, se le agregan algunas gotas de acido clorhídrico. Se disuelve entonces en 2 ml. de agua destilada. Se transvasa cuantitativamente a un vaso de precipitación de 100 ml. Se agregan 2 ml de acido nítrico y se evapora hasta tela metálica hasta casi sequedad (e). Se agregan 3 ml. de acido nítrico y se procede a evaporar nuevamente hasta un volumen de 1 ml.

Se agregan 16 ml. de agua destilada, 10 ml. de acido nítrico y 3 mililitros de acido fosfórico.

Se agregan 0,3 a 0,4 gr. de periodato de potasio y se lleva hasta ebullición. Se mantiene en baño maría durante 30 minutos. Se enfría y diluye con agua destilada hasta 50 @ 100 ml. según la intensidad de coloración.

Se lee en espectrofotómetro a 530 mμ. contra blanco de reactivos tratados exactamente en la misma forma. Se expresa en miligramos de manganeso por cien gramos de madera seca.

PREPARACION DE LA SOLUCION ESTANDARIZADA DE MANGANESO (stock)

Pesar 2,8768 gr. de MnO_4K purísimo (1,0000 gr. Mn) (g), molido y desecado hasta pesada constante en estufa a 105° . Transvasarlos cuantitativamente a un Erlenmeyer de 500 ml. disolviendo en unos 50 o 60 ml. de ácido sulfúrico 2N. Dejar de burbujear SO_2 hasta total decoloración (h). Llevar a ebullición hasta total desprendimiento del sulfuroso remanente. Enfriar y diluir exactamente hasta mil ml. con agua bidestilada. Esta solución contiene exactamente 1 mg. de Mn^{++} por mililitro.

REALIZACION DE LAS CURVAS DE CALIBRACION $D = f (C)$

Curva "A"

- 10 ml. de la solución estandarizada "stock", medidos con pipeta calibrada, se diluyen a 100 ml. con agua destilada en matraz aforado y calibrado (1). Esta solución contiene exactamente 0,1 mg. de Mn^{++} / ml.

- En una serie de crisoles de níquel de 50 ml. se colocarán 2,0 3,0 - 4,0 - 5,0 - 6,0 - 7,0 - 8,0 - 9,0 - 10 ml. de la solución preparada que corresponderan a 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5 - 0,6 - 0,7 - 0,8 - 0,9 - y 1,0 mg. de Mn. Se evapora a sequedad en baño maría y se mantiene en mufa a 500° durante 1 hora. Se disuelve en 0,5 ml. de ácido clorhídrico, se agregan 2 ml. de agua, se transvasa cuantitativamente a un vaso de precipitación de 100ml. y se continúa con la técnica general, diluyendo finalmente a 100 ml.

Curva "B"

- 5 ml. de la solución estandarizada "stock" medidos con pipeta calibrada se diluyen en 100 ml. con agua destilada. Esta solución contiene 0,05 mg. de Mn/ ml.

- En una serie de crisoles de níquel de 50 ml. de colocarán 1,0 - 2,0 - 3,0 - 4,0 - 5,0 - 6,0 ml. de la solución "B", correspondientes a 0,05 - 0,10 - 0,15 - 0,20 - 0,25 - y 0,30 mg. de Mn^{++} . Se evapora a baño maría y continúa con la técnica anterior diluyendo finalmente hasta 50 ml.

Notas:

- (a): Se realizó por duplicado en níquel y porcelana, pesando la mayor cantidad posible dado el bajo contenido de Mn.
- (b): Se comprobó que a las 5 horas de calentamiento se obtenía pesada constante.
- (c): El tiempo necesario es bastante variable, en algunos casos fueron necesarias 6 horas.
- (d): Tratando de usar la menor cantidad posible de agua de lavado, a fin de acertar la evaporación posterior.
- (e): La doble evaporación nítrica elimina una coloración verdosa que suele aparecer en algunos casos. Se notó sin embargo que esta eliminación se hace mas eficazmente evaporando rapidamente al final, llevando a casi sequedad mediante un "flameo" directo, lo que evita proyecciones.
- (f): En casi todas las determinaciones fué necesario diluir a 50ml
- (g): En nuestro caso se utilizó MnO_4K Merck de procedencia alemana analizado según el E. Merck Prüfung der Chem. Reagentzen und Reichert. Ed. III (1922).
- (h): El SO_2 fué obtenido en un aparato común de desprendimiento por ataque de SO_3Na_2 puro con ácido sulfúrico.

(i): Esta solución se preparará cada vez que sea necesaria a partir de la solución "stock" a fin de evitar variaciones considerables de la misma, dado su bajo contenido de In.

TABLA IV

DETERMINACIONES EN

MADERAS ARGENTINAS

N O M B R E C I E N T I F I C O	N O M B R E V U L G A R	H U M E D A D %	C E N I Z A S %	M n m g %
<i>Libocedrus chilensis</i>	ciprés	8,5	0,29	0,1
<i>Salix babylonica</i>	sauce llorón	10,3	0,64	2,1
<i>Salix humboldtiana</i>	sauce criollo	10,0	0,51	1,3
<i>Salix humboldtiana</i>	sauce colorado	8,6	0,49	1,5
<i>Bulnesia sarmientoi</i>	palo santo	7,8	2,67	0,4
<i>Flotovia diacanthoides</i>	palo santo del sud	7,9	1,89	0,3
<i>Aspidosperma polyneuron</i>	palo rosa	9,0	0,57	0,4
<i>Pisonia zapallo</i>	palo bobo	10,2	1,80	1,0
<i>Populus nigra var. italica</i>	alamo criollo	9,8	0,58	2,2
<i>Melicocca lepidopetala</i>	guapo-ho	7,9	1,58	0,7
<i>Saegothaea conspicua</i>	mañiu	9,3	0,47	0,2
<i>Chlorophora tinctoria var. xanthoxyla</i>	mora	8,5	1,32	0,5
<i>Nothofagus betuloides</i>	guindo	9,1	0,25	5,2
<i>Nothofagus betuloides</i>	guindo	10,4	0,34	6,6
<i>Nothofagus betuloides</i>	guindo	10,0	0,33	9,1
<i>Nothofagus pumilio</i>	lenga	8,2	0,12	0,3
<i>Nothofagus pumilio</i>	lenga	9,7	0,10	0,2
<i>Nothofagus pumilio</i>	lenga	11,3	0,06	0,7

N O M B R E C I E N T I F I C O	N O M B R E V U L G A R	H U M E D A D %	C E N I Z A S %	M A M G %
<i>Nothofagus antarctica</i>	ñire	9,3	0,11	0,7
<i>Nothofagus antarctica</i>	ñire	9,7	0,17	0,6
<i>Nothofagus antarctica</i>	ñire	9,4	0,11	0,2
<i>Nothofagus dombeyi</i>	echino	9,3	0,24	0,6
<i>Podocarpus parlatorei</i>	pino del cerro	10,1	0,70	0,8
<i>Aspidosperma quebracho-blanco</i>	quebracho blanco	9,8	1,18	0,6
<i>Schinopsis lorentzii</i>	quebracho colorado santiagoense	9,5	0,63	N.D.
<i>Schinopsis balansae</i>	quebracho colorado chaqueño	10,8	1,45	0,1
<i>Schinopsis lorentzii</i> var. <i>margi- nata</i>	horco quebracho	11,0	0,74	0,5
<i>Balfourodendron riedelianum</i>	guatambu blanco	9,3	0,81	1,7
<i>Chorisia speciosa</i>	pale borracho	16,3	7,4	3,0
<i>Chorisia insignis</i>	pale borracho	17,5	7,8	4,9
<i>Prosopis caldenia</i>	calden	8,7	1,29	1,3
<i>Araucaria araucana</i>	petuen	10,5	0,63	1,4
<i>Prosopis kuntzei</i>	itín	9,7	2,36	0,3
<i>Cabralea oblongifolia</i>	cancharana	10,7	0,76	0,2
<i>Myroxylon peruiferum</i>	quina	9,1	1,12	0,2

N O M B R E C I E N T I F I C O	N O M B R E V U L G A R	H U M E D A D %	C E N I Z A S %	M n m g % g
<i>Myrocarpus frondosus</i>	inciense	9,5	1,32	0,4
<i>Bulnesia retama</i>	retamo	10,6	3,60	0,4
<i>Nectandra saligna</i>	laurel negro	10,0	0,97	1,0
<i>Enterolobium contortisiliquum</i>	pacara	8,8	0,68	0,3
<i>Caesalpinia paraguariensis</i>	guayacan	10,5	1,00	0,4
<i>Fitzroya cupressoides</i>	alerce	9,0	0,14	0,3
<i>Phyllostylon rhamnoides</i>	palo amarillo	9,4	1,62	N.D.
<i>Araucaria angustifolia</i>	pino Paraná	9,3	0,95	3,5
<i>Myrceugenella apiculata</i>	arrayan	10,0	1,37	0,1
<i>Astronium urundeuva</i>	urundel	10,5	1,44	<0,1

Con los datos obtenidos en las determinaciones efectuadas en maderas argentinas, pueden realizarse las siguientes observaciones.

Por lo general el contenido en manganeso en las maderas argentinas es bajo, oscilando en los 0,5 mg. por gr. de madera seca. Sin embargo algunas excepciones, pueden observarse.

El género Nothofagus es mencionado por Cohen y Jamieson (op. cit.) como conteniendo cantidades anormalmente grande, en sus determinaciones sobre maderas australianas. Nuestras determinaciones lo comprueban solamente para el Nothofagus betuloides (guindo). Las 3 muestras, de diferente procedencia, presentan valores superiores a los 5 mg. % g.

Las otras especies del género Nothofagus analizadas, presentan cantidades normales.

Si bien la poca cantidad de datos obtenidos no permite resultados concluyentes, puede adelantarse la posibilidad de diferenciar el Nothofagus Betuloides de los restantes Nothofagus por su contenido, anormalmente grande en manganeso, (unas 10 veces mayor). Esta conclusión sería de importancia dada la dificultad de diferenciar las especies de éste género por su alta similitud microscópica.

Considerando que cantidades de Mn presente, inferiores a 0,1 mg. dan coloraciones apenas perceptibles a simple vista, calcinando 5 gramos de muestra el guindo (N. betuloides) presentará cantidades superiores a los 0,2 mg. de Mn presente lo que se traducirá en una franca reacción positiva, frente a los demás Nothofagus que con cantidades aproximadas de 0,02 mg. en los 5 gramos calcinados darían coloraciones imperceptibles.

La técnica a adoptarse sería pues: calcinar 5 gr. de aserrín de madera hasta cenizas blancas. Disolver con 2 a 3

gotas de ácido clorhídrico en 5 ml. de agua destilada y transferir a un tubo de ensayo. Agregar 5 ml. de ácido nítrico, 0,5 ml. de ácido fosfórico y 0,2 gr. de periodato de potasio u otro periodato alcalino. Calentar a ebullición unos minutos. Una franca coloración violada indica reacción positiva.

Puede observarse la presencia de cantidades grandes de Mn en otras especies. En efecto, las dos especies del género *Chorisia* analizadas (*Ch. speciosa* y *Ch. insignis*) dieron cantidades cercanas a los 3 mg. de Mn por 100 gr. de madera seca.

En el género *Araucaria*, las dos especies estudiadas: *Araucaria araucana* (pehuén) y *Araucaria angustifolia* (pino Paraná) presentaron también contenido alto. Esta observación, puede resultar de importancia dado el uso que se dá al pino Paraná en separadores de batería.

El género *Salix* presenta también un contenido superior a los 1,5 mg. de manganeso por 100 gr.

Hemos encontrado por lo general que las lecturas del fotocolorímetro de las muestras calcinadas en crisoles de porcelana dan valores ligeramente inferiores a los duplicados calcinados en níquel. Sin embargo una sola muestra debió ser desechada dada la alta absorción presumiblemente por deterioros en el barniz del crisol. En los demás casos la absorción fué despreciable.

Pudo observarse por lo general que esta absorción es algo mayor en los crisoles nuevos.

Se aconseja el uso de crisoles de níquel, aunque con las debidas precauciones pueden ser utilizados los de porcelana, por lo menos para la exactitud requerida por nuestro ensayos.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

- 1° Se estudia el método de Willard y Greathouse para la determinación de manganeso por la colorimetría de permanganato utilizando como oxidante el periodato de potasio.
- 2° Se utiliza como patrón de comparación la pesada de permanganato de potasio purísimo "pro análisis".
- 3° Se comprueba, como era de esperarse, el cumplimiento de la ley de Lambert Beer y la existencia de un máximo de absorción en los 530 mμ. en el espectro de absorción del permanganato.
- 4° Se adopta para la determinación en maderas el método de Willard y Greathouse.
- 5° Se comprueba que no existe diferencia entre utilizar ácido nítrico o sulfúrico, como agente ácido en la realización del mencionado método.
- 6° Se adopta para la determinación en maderas el uso de ácido nítrico en lugar de sulfúrico, comúnmente utilizado, evitando así las interferencias de calcio observadas en algunas maderas, eliminando así posibles filtraciones. El ácido nítrico facilita la aparición de la coloración final y elimina los molestos sobresaltos tan comunes en el calentamiento, cuando se utiliza ácido sulfúrico.
- 7° Se comprueba la no interferencia del hierro a condición del agregado de ácido fosfórico.
- 8° Los ensayos de recuperación realizados sobre diferentes maderas se consideran excelentes, obteniéndose recuperaciones cercanas al 100% en casi todos los casos.
- 9° Se adopta para la calcinación a 500°C para la eliminación de la materia orgánica.

- 10° Se comprueba la posibilidad de utilizar material de porcelana para la calcinación, aún cuando se observa alguna absorción por parte del mismo, que resulta despreciable. Las recuperaciones mencionadas en 6, fueron realizadas por duplicado en crisoles de porcelana y níquel. Se recomienda el uso de crisoles de níquel y no de platino como indica la bibliografía.
- 11° Se adopta una técnica para la obtención de muestras de madera propuesta por Ricci (35).
- 12° Se realizan determinaciones sobre 40 maderas argentinas clasificadas. Al mismo tiempo se determina humedad y cenizas.
- 13° La mayoría de las maderas argentinas presentan un bajo contenido en manganeso cercano a los 0,5 mg. por 100 gramos de madera seca.
- 14° Coincidente con lo indicado en la bibliografía para algunas maderas australianas del género *Nothofagus*, se encontró en el guindo (*Nothofagus betuloides*) un alto contenido en manganeso. Tres muestras de diferente procedencia dieron cantidades superiores a los 5 mg/g de madera seca. Las otras especies de *Nothofagus* dieron bajo contenido. Si bien el número de determinaciones realizadas no permite obtener conclusiones definitivas se observa que esta diferencia bastante marcada puede servir con fines de diferenciación (Taxonomía vegetal).
- 15° Se propone una técnica cualitativa para la diferenciación del *Nothofagus betuloides* de las demás especies argentinas del género, basada en que partiendo de 5 gramos de madera, dada la sensibilidad del MnO_4^- solo serán observables como "positivas" las maderas que contengan alrededor de los 5 mg/g

de manganeso.

- 16° Se encontró cantidades grandes de manganeso en los géneros Salix, Chorisia y Araucaria superiores a los 1,5 mg % g . Araucaria angustifolia (pino Paraná) sería per lo tanto inconveniente para su utilización como separador de acumuladores.

Cantidades reducidas de manganeso presentaron las especies analizadas del género Schinopsis.

BIBLIOGRAFIA

- (1) L.V. PEAKES, R.A. LLOYD, V.S. BARNES. "Substitute Woods for Port-Orford White Cedar for Storage Battery Separators" Bulletin N°R 1476 of United States Department of Agriculture. Forest Service (abril 1945).
- (2) H.A. REHMAN, JAI KISHAN: "Indian Wood for Battery Separators". Indian Forest Bulletin N° 305.
- (3) L.W. CLARKE: "Timbers for Battery Separators" B N°271. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization. Australia, Melbourne (1953)
- (4) STANDARD ASSOCIATION OF AUSTRALIA: "Australian Standards Specifications for Wooden Separators for Lead-Acid Accumulators". Technical Standard N° 305 (1949).
- (5) W.E. COLEB, A.B. JAMIESON: J. of the Council for Scientific and Ind. Research 6, 116 (1933).
- (6) L. FORMAN: J. Am. WATER Works Assoc. 21, 1212 (1929).
- (7) R.G. LANNY: J. Soc. Chem. Ind. 50, 434 T (1931).
- (8) H.B. FICKLEND. W.A. Hough: Ind. Eng. Chem., An. Ed. 4, 2 (1932)
- (9) J. CRUELLAS, R. VALETTI: Anal. Soc. Cientif. Arg. 126, 89 (1938).
- (10) C.F. SIDERIS: Ind. Eng. Chem., An. Ed. 9, 445 (1937)
12, 307 (1940)
- (11) HAMGE: J. Chem. Soc. 67, 775 (1895).

- (12) MARSHALL: Chem. News 83, 76 (1901).
- (13) J. DAVISON, R. G. CAPEH: J. Assoc. Official Agr. Chem. 12, 310 (1929).
- (14) *ibid.* 14, 547 (1931).
- (15) L. H. WILLARD, L. H. GREATHOUSE: J. Am. Chem. Soc. 39, 2366 (1919) .
- (16) J. P. MEHLING: Ind. Eng. Chem., An. Ed. 11, 274 (1939).
- (17) *ibid.* 13, 819 (1941).
- (18) SANDELL: "Colorimetric Determination of Traces of Metals.
- (19) H. B. RICHARDS: Analyst 55, 554 (1930).
- (20) E. D. COOPER: Analytical Chem. 25, 411 (1953).
- (21) ASSOC. OF OFFICIAL AGRICULTURE CHEMISTS. "Off. Tentative Meth. of Analysis" (1945)
- (22) COLEMAN, GILBERT: Analyst 64, 726 (1939).
- (23) AMERICAN HEALTH PUBLIC ASSOCIATION: "Standard Methods of Water Examination and Savage. Sec. XVI" pag.
- (24) R. W. COLTMAN: Ind. Eng. Chem. 16, 606 (1924).
- (25) J. T. SKINNER, A. PETERSON: J. Biol. Chem. 88, 347 (1930).
- (26) GEORGE P. ROWLAND: Ind. Chem., An. Ed. 11, 442 (1939).
- (27) I. G. YOUNG, C. F. HISKEY: Analytical Chem. 23, 506 (1951).
- (28) L. E. WISE: "Wood Chemistry" Ed. Reinhold Publishing Corps New York (1951).
- (29) E. HAEGGLUND: "Chemistry of Food" Ed. Academic Press Inc. Publisher New York (1951).
- (30) RALPH H. MÜLLER: Ind. Eng. Chem., An. Ed. 11, 1 (1939).

45

(31) S. . SHLE Y: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 72 (1939).

(32) THOMAS R.P. GIRD: "Optical Methods of Chemical Analysis"
Mc.Graw Hill Book Company, Inc. (N.York and
London 1942).

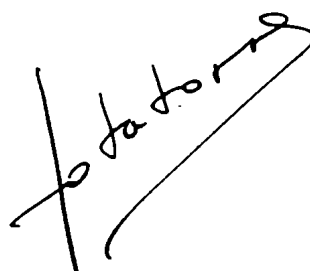
(33) COLEMAN INSTRUMENT INC. "Operatin Direction for the
Model 6A Coleman Junior Spectrophotometer"
(N.York 1937).

(34) T.W.RAY: J.Biol.Chem. 134, 677 (1940).

(35) NIBO RICCI: "Determinación Espectrofotométrica de
silice en cenizas de maderas (Tesis) Fac.
Ciencias Exact. Y Nat. (Buenos Aires, 1954).

(36) J.W.COOK: Ind. Eng. Chem., an. Ed. 13, 48 (1941).

(37) E.F. READ: Analyst 64 , 586 (1939).

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'A. Williams', written over a horizontal line.A handwritten signature in black ink, appearing to be 'F. J. Williams', written over a horizontal line.