

MÉTODOS ENSAYADOS EN EL ANÁLISIS DE BARROS

I. MATERIA ORGÁNICA

por

Felipe Muñoz

En primer lugar queremos resaltar que el criterio para la adopción de los procedimientos de análisis ha estado fuertemente influenciado por las limitaciones de índole económica, material y de personal especializado.

La cantidad de materia orgánica se suele medir en función de la cantidad de carbono, pues la heterogeneidad del material no permite otra alternativa. También se ha pretendido usar el nitrógeno, pero presenta dos inconvenientes frente al carbono: existir en menor proporción en la composición de la materia orgánica (6 % frente a 55 % el C.) y liberarse por descomposición mucho más rápidamente.

La determinación de carbono se suele llevar a cabo preferentemente por dos caminos: la descomposición térmica o combustión, con medida del CO_2 producido, y la capacidad reductora de la materia orgánica.

Ambos métodos tienen inconvenientes. El primero, aparte de los relacionados con una combustión cuantitativa, los que se derivan de la presencia de carbonatos que es preciso eliminar previamente. El segundo, la presencia de sustancias reductoras sobre todo de ClNa que dan lugar a un gasto por exceso del oxidante. Además, el primero es un procedimiento caro y muy laborioso, mientras que el segundo es más asequible a nuestras posibilidades.

Arrhenius (1952) utilizó la capacidad reductora de la materia orgánica frente al peryodato, pero después mide el volumen de CO_2 producido. Tiene la ventaja de que en el mismo aparato ha podido determinar anteriormente carbonatos, midiendo también el volumen de CO_2 desprendido por esta sal. El procedimiento a primera vista parece bueno, para nosotros tiene el inconveniente del gasto en la construcción del aparato.

El método de oxidación, adoptado por nosotros, se basa en el procedimiento de Schollenberger (1927) para análisis de suelos, que emplea como oxidante ácido crómico. Tiene el inconveniente de que el ácido crómico reacciona con los cloruros, dando cloruro de cromilo volátil, con el consiguiente gasto de reactivo. Wakeel & Riley (1957) pretenden solucionarlo lavando el barro con agua destilada y después filtrando. Si la filtración es por papel de filtro, pueden quedar retenidas en la placa pequeñas partículas de sustancia orgánica, y en ambos casos si existiese sustancia orgánica líquida se perdería. Quizá por ello los autores aplican un coeficiente de 1.15 para sus valores, dado que éstos eran más bajos que los obtenidos por combustión.

Nosotros tenemos la impresión, además, de que en la desecación del barro, tanto a la temperatura ambiente como a 105° , puede haber

pérdida de materia orgánica, por volatilización, oxidación e incluso acción bacteriana; por ello hemos hecho los análisis sobre barro tal y como llega al laboratorio. El procedimiento es debido a Lynn y Yang (1960), aunque la publicación es muy confusa, no solamente por la multitud de errores de imprenta que aparecen en el texto, sino por no expresarse con claridad, hasta el punto que fué preciso reconstruir pieza a pieza el método en el cual, además, de acuerdo con nuestras necesidades, introdujimos algunas modificaciones.

Operamos así: se pesan unos 70 g. de barro tal y como sale del tomamuestras y con agua de mar de salinidad conocida se pasa a un tamiz. El tamiz está sobre un embudo que en el extremo del vástago lleva un tubo de goma obturable con una pinza, y el embudo a su vez sobre una probeta graduada de 250 ml. La pinza permanece cerrada. Se añade suficiente agua de mar y se criba el barro en mojado, se separa el tamiz y tras lavarle con más agua de mar sobre el embudo, se lava fuera con agua destilada y se seca a 105°. Después, se abre la pinza para que la masa del embudo pase a la probeta, se lava el embudo con agua de mar y se mide el volumen alcanzado en la probeta. Previamente se había medido el agua de mar que se había ido utilizando en la operación. La diferencia de ambas medidas da el volumen de barro que se analiza.

Aparte, se ha determinado la humedad de la muestra, desecando una porción a 105°, con lo cual a partir del peso húmedo determinado antes, se puede tener, además, el peso seco.

A primera vista pueden surgir dos errores en la preparación de la muestra: que el contenido de humedad sea distinto en la muestra analizada y desecada. En principio este error puede existir, aunque se procura tomar y pesar las muestras rápidamente, pero puede ocurrir que una porción tenga inicialmente más humedad que la otra, por lo que solamente determinando materia orgánica en la misma muestra en la que previamente se ha determinado humedad se tiene plena seguridad de que la operación es correcta.

Otro está en relación con la dificultad de medir exactamente el agua añadida (al ml), pues siempre queda una parte adherida al embudo, tamiz, etc., máxime teniendo en cuenta que el agua de mar tiene una tensión superficial superior a la del agua destilada. Este error se ha pretendido disminuirlo haciendo una prueba en blanco, operando de la misma manera con un volumen de agua de mar conocido y viendo la cantidad que se recoge; generalmente se recogen 2-4 ml menos. Se tiene en cuenta este error. Por otra parte, el error que se comete al anotar + 2 ml es de 0'01 %, lo que representa un 2 % de la cantidad de carbón orgánico determinado.

El contenido de la probeta se pasa a un vaso de 600 ml, junto con otros 100 ml más empleados en lavar la probeta. Se aplica agitación magnética y a los cinco minutos se toma las muestras para el análisis.

Con un trozo de alambre se construye un porta-tubos para el submuestreo, de forma que al introducirle en el vaso lo haga siempre a la misma altura. Los tubos de muestreo son de cristal y van provistos de

tapón esmerilado, su volumen es 1-1'2 ml y van exactamente aforados.

Sin cesar la agitación se introduce el dispositivo de alambre con el tubo de sub-muestreo, de forma que el tubo quede por debajo de la superficie de la masa en agitación, inclinado un ángulo de 45° y con la boca dirigida en el sentido de giro. Una vez lleno, se saca, se ta pa procurando no queden burbujas, se limpia y seca. Se suelen tomar tres muestras.

Se destapan los tubos con cuidado y con ayuda de una jeringuilla de inyecciones, de 2 ml de capacidad, graduada en 0'1 ml y provista de aguja gruesa, se extrae el contenido del tubo y se pasa a un matraz de 125 ml. El tubo y su tapón se lavan mediante la jeringuilla con pequeñas porciones de agua destilada que se pasan al matraz, anotándose la cantidad de agua.

A cada erlenmeyer se añaden 2 ml de a. fosfórico 50 %, a los 5 minutos 4 ml de sol. de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2\text{H}$ (esta cantidad depende del contenido en materia orgánica de la muestra) y 5 gotas de catalizador (1'25 g de SO_4Ag_2 en 1 l de SO_4H_2 96-98 %). Finalmente se añade una cantidad de SO_4H_2 igual al doble de la cantidad de agua existente en el matraz.

El líquido del matraz se compone de las siguientes porciones: a) agua del toma-muestras (volumen del mismo x agua añadida al barro/agua + barro); b) agua del lavado del toma-muestras y tapón; c) 1 ml del a. fosfórico 50 % añadido, y d) 4 ml de la sol. de dicromato añadida.

Inmediatamente después de añadir el SO_4H_2 se traslada el matraz a un baño de vapor, donde permanece 15 minutos; a continuación se deja enfriar al menos por dos horas.

Las sustancias resultantes de la oxidación se pasan a un vaso de 600 ml., se diluye hasta 200 ml, se añaden 3 gotas de indicador o-fenantrolin-ferroso 0'25 M (disolver 0'337 g de o-fenantrolina en 25 ml de sol. de SO_4Fe al 0'695 %) y se valora con sol. de sal de Mohr. El curso de la valoración se sigue bien por los colores que va tomando la solución: amarillo pardo, amarillo verdoso, verde esmeralda, verde azulado y en el punto estequiométrico, súbitamente, rojo púrpúreo.

No obstante, el final de la valoración es un poco dudoso, pues si bien el más pequeño exceso de Fe^{++} produce el viraje, parece que con facilidad se vuelve a oxidar, desapareciendo demasiado pronto el color como para hacer dudar si la valoración había ya terminado, o si se tra taba de una acumulación de reductor en una parte del vaso. De todas las maneras, con un poco de práctica se puede adquirir criterio sobre el punto final que, por otra parte, no se debe sobrepasar, pues un exceso de 3 gotas que representan 0'1 ml de solución equivale a una disminución de 0'04 % en C, lo cual es importante porque puede representar un error del 6-10 %. Los ml de sol. gastados, multiplicados por 0'6, dan los mg. de carbono.

Paralelamente se lleva una prueba en blanco. La diferencia entre esta prueba y el problema representan el C existente en la submuestra. A este valor hay que restar el gasto correspondiente a la cantidad de sal existente en la submuestra. Esto se obtiene multiplicando

la salinidad por el volumen de agua en la submuestra y por un factor obtenido experimentalmente (0'0472). Los mg. de C obtenidos proceden del volumen de barro en la submuestra que relacionándolo con el volumen de barro total empleado nos da los mg por el volumen de muestra. Como ~~conocemos~~ el peso que corresponde a este volumen, podemos calcular los mg de C por 100 g. de barro.

DISCUSION

- FRAGA - Convendría probar la efectividad de este método con sustancias orgánicas determinadas, como, por ejemplo, el ácido benzoico. Por otra parte los sulfuros pueden interferir; en la ría de Vigo, de sedimento rico en sulfuros, éstos saldrían como materia orgánica.
- MUÑOZ - Las sustancias de los barros son muy diversas y en parte difícilmente descomponibles, por lo que sería difícil juzgar de los resultados con sustancias orgánicas usuales. Desde luego, el método seguido es empírico. En el Mediterráneo los barros están muy oxidados, de manera que no parece existan dificultades producidas por sulfuros.
- FRAGA - A veces, el agua situada a pocos cm por encima del fondo es rica en oxígeno, mientras que en el espesor del mismo fango hay un ambiente fuertemente reductor, con sulfuros y sulfitos. Los sulfuros son fundamentalmente de origen biológico.
- MUÑOZ - En estos casos debería seguirse el método de Arrhenius, determinando en forma de CO₂ total y procedente de carbonatos.
- MARGALEF - ¿De que orden son las concentraciones de materia orgánica en los fangos del sector de Castellón?
- MUÑOZ - Del orden del 0'5 al 0'6 % de carbono.