

## SUSPENSION VS. CALCINACION – DISOLUCION EN EL ANALISIS DE CROMO EN MADERAS TRATADAS CON PRESERVANTES

María del C. SARNO<sup>(1)</sup>; Mario R. DELFINO<sup>(1)</sup> y Manuel HERNÁNDEZ CÓRDOBA<sup>(2)</sup>

**ABSTRACT:** Wood preservation with hydrosoluble salts based on copper, chromium and arsenic (CCA) requires two important quality parameters: preservative quantities in kg/m<sup>3</sup> or “retention” and the profundity of it into the wood or “penetration”. Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) is the best technique for this analytical purposes. Calcination and dissolution previous steps are hard-working. A comparative assay of this procedure against direct slurry atomization of the sample was carried out. The results indicate that the determination of chromium by both methods are comparable when the sample is introduced in the flame as 0,1% (p/v) aqueous-ethanolic slurry. Matrix effects are discarded using calibration standards and additions methods.

**RESUMEN:** La preservación de la madera con sales hidrosolubles a base de cobre, cromo y arsénico (CCA) requiere el control de dos parámetros importantes: la cantidad de preservante en kg/m<sup>3</sup> o “retención” y la profundidad alcanzada por el mismo en la albura o “penetración”. Para ello, la Espectrometría de Absorción Atómica con Llama (FAAS) es la técnica que mejor se adapta a los requerimientos analíticos. Es comprobado que las etapas de calcinación y disolución previas al análisis son engorrosas. Se realizó un estudio comparativo de este procedimiento para el cromo frente a la atomización de una suspensión de la muestra finamente pulverizada. De la comparación de los resultados alcanzados por estos métodos se infiere que la atomización del cromo presente en la muestra es completa cuando ésta es introducida en la llama bajo la forma de una suspensión acuo-etanólica al 0,1% (p/v). Por su parte, se descartan los efectos de matriz al resultar estadísticamente comparables los valores encontrados por calibración directa y sobreagregado.

**Palabras claves:** FAAS, cromo, preservantes, madera, CCA, suspensión

**Key words:** FAAS, chromium, preservative, wood, CCA, slurry

### INTRODUCCIÓN

Las maderas semiduras como el eucaliptus, son poco resistentes al ataque de insectos y otros microorganismos, que terminan por degradarla en corto-medio plazo si no se las trata con algún tipo de preservante. Existen más de 300 tipos de hongos y aproximadamente 500 especies de insectos que se alimentan de madera, como el taldro del pino, la polilla de la madera, la abeja carpintera, etc. Por lo tanto, es necesario proteger la madera de estos agentes degradantes. No solamente por intereses económicos, sino también por nuestro medio ambiente, ya que se reduce considerablemente la tala de árboles para reposición (Richardson, 1993).

---

(1) Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura (UNNE). Av. Libertad 5460 (3400) Corrientes, Argentina. E-mail: mcsarno@exa.unne.edu.ar

(2) Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad de Murcia. E-30071 Murcia, España.

Sin dudas, el tratamiento mas efectivo de preservación es el de impregnado por vacío y presión con CCA (cromo-cobre-arsénico). Las maderas impregnadas con CCA en el nordeste argentino, generalmente pino y eucaliptus, pueden durar mucho más de 30 años a la intemperie sin otro tratamiento adicional. En la actualidad se utilizan en la construcción de viviendas, en postes para cableados urbanos y construcción de muelles. Pueden reconocerse las maderas tratadas con CCA por su color verdoso.

Dos parámetros importantes que definen la calidad de la protección de la madera contra el ataque de organismos xilófagos o lignícolas son: la cantidad de preservante en kilogramos de sustancia por metro cúbico de madera, llamada normalmente "retención" y la profundidad alcanzada por el preservante en la madera expresada en porcentaje diametral de la albura y conocida habitualmente como "penetración".

Para determinar la retención del preservante hidrosoluble a base de CCA, la Espectrometría de Absorción Atómica con Llama es la técnica que mejor se adapta a los requerimientos analíticos. Sin embargo, uno de los inconvenientes en el análisis de muestras sólidas por esta técnica instrumental reside en lograr una eficiente disolución de la muestra calcinada, de manera que los resultados alcancen una repetibilidad aceptable. Es comprobado que las etapas de calcinación y disolución son engorrosas y requieren una dedicación considerable de tiempo (Welz *et al.*, 1999).

Una alternativa a los procedimientos basados en la disolución es el uso directo de muestras sólidas finamente divididas y suspendidas en fase líquida, de forma que la suspensión resultante pueda ser introducida en el atomizador del instrumento sin inconvenientes. Varias de las últimas publicaciones relacionadas con determinaciones en matrices biológicas tratan la atomización electrotérmica de las suspensiones (Viñas *et al.*, 1994), dado que el tamaño de partícula es un factor menos crítico en este modo de atomización. Asimismo, la introducción de una suspensión en la llama ha encontrado ciertas limitaciones (Viñas *et al.*, 1993 b) centralizadas en los riesgos de oclusión del nebulizador cuando se aspira la suspensión, en una incompleta atomización del analito en la llama y en efectos secundarios de matriz (Viñas *et al.*, 1993 a).

El objetivo del presente trabajo es realizar un estudio comparativo de dos procedimientos de análisis de cromo en muestras de maderas preservadas con impregnantes del tipo CCA por Espectrometría de absorción Atómica con Llama (FAAS): uno, basado en el uso directo de suspensiones y otro, que recurre a la clásica calcinación de la muestra y ulterior disolución.

## EXPERIMENTAL

### Muestras

Se partió de cortes de troncos de eucaliptus cuya albura fue impregnada con CCA tipo C, procedentes de la planta impregnadora Yataí de la localidad de Santa Rosa (Corrientes, Argentina). Las muestras, con un contenido inicial de 12,78% de humedad, fueron secadas en estufa a 105 °C y la albura procesada con lijadora eléctrica de mano a fin de reducirla a un fino polvillo. Se seleccionó la fracción granulométrica que pasa el tamiz 100 ASTM ( $D_p < 0,1\text{mm}$ ), sometiéndola a un tratamiento en molino de bolas durante 10 minutos a una velocidad de 80 c/seg, como acondicionamiento previo, a fin de evitar obturaciones de los conductos de la bomba dosificadora del sistema de

alimentación de muestras. La observación bajo microscopio de suspensiones, indica que al menos el 90% de las partículas posee un tamaño inferior a 20  $\mu\text{m}$ .

#### Reactivos

Se utilizó agua bidestilada en la preparación de todas las soluciones. Solución stock de 1000  $\mu\text{g/mL}$  de cromo (Panreac, España).

Por dilución de la solución stock, se prepararon soluciones estándares de 1,0; 2,5 y 5,0 ppm de cromo para construir las curvas de calibrado.

Acido nítrico concentrado 65% p/v (Merck), etanol p.a. (Riedel-de Haën), ácido clorhídrico concentrado 37% p/v (Merck) para la disolución ácida de los residuos de calcinación y preparación de las suspensiones.

#### Preparación de las suspensiones

Se pesaron con precisión aproximadamente 25 mg de muestra. Se mezclaron con 25 ml de solución acuosa 20% de etanol y 1% de ácido nítrico, resultando una suspensión al 0,1% p/v.

#### Calcinación - disolución

Alícuotas de 0,1 g de muestra fueron calcinadas a 500°C durante 8 horas en crisol de porcelana. Las cenizas fueron tratadas con 2 ml de ácido clorhídrico y llevadas a sequedad. Se repitió el tratamiento con 5 ml de ácido clorhídrico y 1 ml de ácido nítrico y la solución fue finalmente diluída a 100 ml.

#### Instrumental

Las experiencias se efectuaron con un espectrómetro de absorción atómica Perkin-Elmer Modelo 1100 B, con corrección de fondo por arco de deuterio. Se realizaron las medidas a 357,8 nm, utilizando lámpara de cátodo hueco convencional operando con corriente de 5 mA, llama aire-acetileno reductora y ranura de entrada de 0,7 mm. Se utilizó un dispositivo múltiple para la inyección en flujo y una bomba peristáltica trabajando en conjunto con una válvula de inyección de tres vías. La Fig. 1 es un esquema del equipo utilizado.

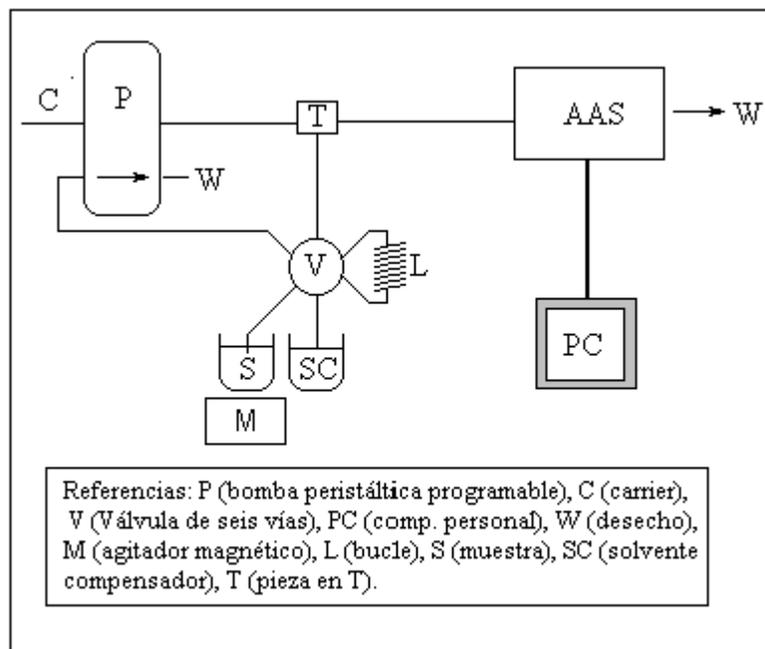


Fig. 1

Las condiciones operativas del espectrómetro fueron optimizadas en la búsqueda de mayor sensibilidad para el cromo, sin que hubiera riesgo de oclusión del sistema por los sólidos. Se establecieron: caudal aire-acetileno (2:4 L/min), velocidad de bombeo (47,9 c/min), lazo de inyección (200  $\mu$ L) y altura del quemador 5 mm por debajo de su posición de alineación con la fuente.

#### Procedimiento

Para el análisis de las suspensiones se operó con agitación continua de las mismas al mismo tiempo que se llenaba el bucle de la válvula inyectora. El área bajo la curva de la señal transitoria fue utilizada como dato analítico.

A efectos de estudiar la influencia de la matriz sobre la señal analítica, se analizaron suspensiones de la muestra con cuatro sobreagregados sucesivos de 50  $\mu$ L de estándar de 1000 ppm.

Paralelamente, se procedió a la determinación de cromo en las muestras tratadas por calcinación-disolución con fines comparativos. Estas muestras fueron aspiradas en forma directa a la llama y determinadas las concentraciones mediante curva de calibrado construída con los mismos estándares usados para las suspensiones.

## RESULTADOS

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos aplicando los métodos: (A) suspensión-calibración con estándares acuosos, (A') suspensión-adición de estándar

y (B) calcinación-disolución ácida, todos expresados sobre base seca. Para cada método se realizaron doce determinaciones.

**Tabla 1:** Medias y desviaciones estándar obtenidos para una serie de doce muestras por los métodos A, A' y B.

Método	Media (ppm)	S (ppm)
A (suspensión - estándares acuosos)	1450,3	±54,7
A' (suspensión - sobreagregado)	1422,1	±52,8
B (calcinación- disolución)	1498,1	±63,2

La aplicación de los tests estadísticos (Miller *et al*, 1993) permiten afirmar, a un nivel del 5% que no hay diferencia significativa entre las desviaciones estándares (prueba F de dos colas) y entre las medias (prueba t) obtenidas aplicando el método de la suspensión (A) y de calcinación-disolución (B) en la determinación de cromo por FAAS.

Se aplicó además la prueba *t* de student a fin de comparar los resultados alcanzados a través de los métodos A y A', comprobándose también que las diferencias no son significativas al nivel del 5%.

#### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De la comparación de los resultados alcanzados por los métodos A y B se infiere que la atomización del cromo presente en la muestra es completa cuando ésta es introducida en la llama bajo la forma de una suspensión de finas partículas sólidas.

Por su parte, se descartan los efectos de matriz al resultar estadísticamente comparables los valores encontrados para los métodos A y A'.

#### CONCLUSIONES

La utilización de suspensiones al 0,1% (p/v) en un medio acuoso-etanólico, alimentadas mediante un sistema de inyección en flujo acoplado a FAAS para cromo, se muestra como camino alternativo a los métodos convencionales de tratamiento de la muestra por calcinación y posterior disolución ácida del residuo en la etapa previa a la FAAS para maderas preservadas con CCA.

#### BIBLIOGRAFÍA

MILLER, J.C. y J.M. MILLER, 1993. *Estadística para Química Analítica*. 2º ed. Ed. Addison- Wesley Iberoamericana.

RICHARDSON, B.A, 1993. *Wood Preservation*. 2º ed. London. E & FN SPON.

- VIÑAS, P.; N. CAMPILLO; I. LÓPEZ GARCÍA and M. HERNÁNDEZ CÓRDOBA, 1993a. Rapid determination of calcium, magnesium, iron and zinc in flours using flow injection flame atomic absorption spectrometry for slurry atomization. *Food Chemistry. Analytical Methods Section*, 46, 307-311.
- VIÑAS, P.; N. CAMPILLO; I. LÓPEZ GARCÍA and M. HERNÁNDEZ CÓRDOBA, 1994. Slurry- Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Methods for the Determination of Copper, Lead, Zinc, Iron and Chromium in Sweets and Chewing Gum After Partial Dry Ashing. *M. Analyst, Vol. 119*.
- VIÑAS, P.; N. CAMPILLO; I. LÓPEZ GARCÍA and M. HERNÁNDEZ CÓRDOBA, 1993b. Flow- injection atomic absorption spectrometry for slurry atomization. Determination of calcium, magnesium, iron, zinc and manganese in vegetables. *Analytica Chimica Acta*, 283. 393-400.
- WELZ, B. and M. SPERLING, 1999. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3ª ed. Ed Wiley- VCH.

*Recibido/Received/: 12-nov-03*  
*Aceptado/Accepted/: 01-nov-04*