



INFORME SOBRE TRABAJOS

REALIZADOS

EN LOS

E. H. U. U.

Beca otorgada por Decreto N° 14589/59

Lilo Oreste Guerello



## INTRODUCCION

Ante el ofrecimiento que hiciera La Administración de Cooperación Internacional dependiente de la United States Of American Operation Mission de varias becas de perfeccionamiento en los EE.UU., en el año 1960 fué propuesto por las autoridades de la Dirección Nacional de Geología y Minería para usufructar una de ellas.

El Superior Gobierno de La Nación (Decreto N° 14589/59) aceptó la proposición y me concedió licencia con goce de haberes por el término de 9 meses y 20 días, siendo abonado el pasaje de ida y vuelta por C.A.F.A.D.E. El 24 de Noviembre llegué a los EE.UU. e inmediatamente me puse en contacto con las autoridades de I.C.A. en Washington D.C. quienes en el término de una semana completaron el programa que me fuera designado, el cual se desarrolló dentro del plazo establecido. El 27 de Agosto de 1961 regresé a Buenos Aires.

### ESTUDIOS REALIZADOS EN LOS EE.UU.

#### CURSO DE INGLES

Durante el mes de Diciembre asistí a un curso de Inglés en la American University "Language Center" con el siguiente horario: Lunes a Viernes de 8 a 13 horas.

#### CURSO DE QUIMICA ANALITICA Y MICROANALISIS

Desde el 2 de Enero hasta el 15 de Junio de 1961 concurrí al Laboratorio de Química analítica de la Universidad de Minnesota, presidido por el Dr. I.M.Kolthoff, donde trabajé bajo la supervisión del Prof. Dr. E.B.Sandell en la determinación de trazas de elementos en rocas silicatadas; métodos estos que se aplican en Geoquímica. Además realicé varios trabajos de separación de trazas de elementos por el uso de resinas sintéticas



(anion exchange) y su posterior dosaje por el empleo del espectrofotómetro de Beckman B. Simultáneamente concurrí a un curso teórico y completo dictado por el Prof. Dr. E.B.Sandell sobre microanálisis.

#### CURSO SOBRE ANALISIS RAPIDOS DE LABORATORIO

A partir del 20 de Junio hasta el 10 de Agosto trabajé en los laboratorios del G.S. que se encuentran instalados en la Planta Naval de Armamentos de la Marina de los EE.UU. (Washington D.C.), en la ejecución de análisis rápidos de cromitas, silicatos, fosfatos y carbonatos. Estos trabajos fueron realizados en particular y algunos en coparticipación con los Dres. Leonardo Shapiro, W.W.Brannock y Joseph I.Dinnin.

#### CURSO SOBRE PROCESOS DE LA COMUNICACION

El 12 de Agosto asistí en Boyne Fall a un curso sobre los Procesos de la Comunicación que finalizó el día 19, dando así por terminado prácticamente mi programa.



TRABAJOS REALIZADOS DURANTE MI ESTADIA EN LOS E.E.U.U.

"BREVE SINTESIS DE LOS MISMOS"

DETERMINACION DE COBRE EN ROCAS SILICATADAS (SINTETICAS)  
POR EL METODO DE LA BIQUINOLINA

PROCEDIMIENTO: 0,25 g de mineral molido a malla 100 son atacados por 3,5 ml de la mezcla :  $SO_4H_2 - NO_3H - FH.$  y calentados en cápsula de platino hasta humos de  $SO_4H_2$ . Enfriar y tomar por 2 ml de  $H_2O$  destilada. Ajustar el pH por adición de amoníaco, previo agregado de 2 ml de ácido tartárico y 2 ml de sol. de hidroxilamina. Agregar 5 ml de sol. de 2-2' biquinolina en alcohol isoamílico al 0,02 % y agitar en una ampolla de separación; comparar la faz coloreada por el uso del fotocolorímetro. Establecer la curva standard ( 0 - 5 - 10 ---- 25  $\checkmark$  Cu) en 20 ml de sol. conteniendo ácido tartárico e hidroxilamina clorhidrato (pH 5,5). Obtener la absorción a 545 m $\mu$ . Establecer el blanco.

DETERMINACION DE ZINC EN ROCAS SILICATADAS POR EL METODO DE LA DITIZONA

PROCEDIMIENTO: Descomponer 0,25 g de muestra como está establecido en el texto " Colorimetric Determination of Traces Of Metals " E.B.Sandell. Extraer el ditizonato de la solución citratada amoniacal y agitar el extracto con 0,02 N HCl. Llevar a 25 ml en frasco volumétrico. Tomar 5 ml; agregar 2 ml de acetato buffer y 0,5 ml de hiposulfito de sodio sol. y agitar con 5 ml de 0,001 % de sol. de ditizona durante 2'. Determinar la transmisión de la sol. de tetracloruro de carbono y comparar con la sol. standard a 540 m $\mu$ . Establecer el blanco.



## DETERMINACION DE PLOMO EN ROCAS SILICATADAS: USO DE LA DITIZONA

PROCEDIMIENTO: Descomponer 0,25 g de muestra como está indicado en el texto "Colorimetric Determination of Traces of Metals" E.B.Sandell y obtener tres soluciones : N° 1 , N° 2 y N° 3.

AISLACION DE PLOMO Y OTROS METALES CON DITIZONA: La sol. N° 1 se coloca en una ampolla de decantación y se agita con sol. de ditizona en tetracloruro de carbono ( 3 veces con 5 ml ).Luego se extrae de la misma manera la sol. N° 3 pero usando 2 ml de sol. de ditizona. Combinar estos extractos con los anteriores. Finalmente se extrae con 2 ml de sol. de ditizona la sol.N° 2, después agregar 0,5 ml. de sol. de citrato de amonio al 10 % y luego con HCl diluido se lleva a color verdoso empleando azul de timol.

SEPARACION DEL PLOMO (Y ZINC) DEL COBRE: Agitar los extractos con 10 ml. de HCl 1/500. Si el tetracloruro de carbono, durante la agitación permanece rojo, agregar 1 ml de sol. de ditizona en  $Cl_4C$  al 0,01 %. Separar ambas faces, haciendo pasar el  $Cl_4C$  a otra ampolla de separación. Repetir la agitación con 10 ml de HCl 1/500 y juntar los dos extractos ácidos, en los cuales se halla todo el Pb y Zinc que contiene la muestra. El cobre se encuentra en el  $Cl_4C$ .

DETERMINACION DE PLOMO: 10 ml de la sol. ácida, previo agregado de 0,1 ml de citrato de amonio, 0,1 ml de  $OH NH_4$  y 1 ml de cianuro de potasio, se agitan en una ampolla de decantación con 2 ml de sol. 0,01 % de ditizona en  $Cl_4C$ . Se determina la transmisión a 520  $m\mu$  . Preparar la curva standard : 0 - 0,5 - 1,0 - 1,5 - 2 y 2,5  $\gamma$  de Pb, de la misma manera que se usó para la determinación de Pb. Establecer el blanco.



### DETERMINACION DE NIQUEL

PROCEDIMIENTO: Descomponer la muestra como está indicado en el texto " Colorimetric Determination of Traces of Metals " E.B. Sandell, pag. 430. Transferir 25 ó 50 ml a una ampolla de separación y agregar 3 ml de 1 % sol. alcohólica de dimetilglioxima. Extraer 3 veces con 3 ó 4 ml de cloroformo. Agitar los extractos con 5 ml de amoníaco 1/50. Separar el cloroformo y agitar con 2 porciones de 5 ml de 0,5 M HCl, llevar a 25 ml en frasco volumétrico. Diluir a 20 ml y agregar 1 ml de agua de bromo y 2 ml de  $NH_3$  concentrado. Agregar 1 ml de dimetilglioxima, llevar a volumen y medir la absorción a 445  $m\mu$  después de 5'. Establecer el blanco; y curva standard de la misma manera que se procedió para la muestra.

### DETERMINACION DE COBALTO

PROCEDIMIENTO: Descomponer la muestra (0,5 g) y extraer el Co como se establece en el texto " Colorimetric Determination of Traces of Metals " E.B.Sandell, en la determinación del citado elemento. Evaporar la sol. (1 - 10  $\mu$  de Co) hasta sequedad, agregar 1 ml de  $NO_3H$  y llevar nuevamente a sequedad y continuar de esta manera hasta oxidar a  $Fe^{+++}$  el  $Fe^{++}$ . Tomar por 5 ml de  $H_2O$  0,25 ml de 1:1 HCl y 0,25 ml de 1/10  $NO_3H$ . Hervir por unos pocos minutos para disolver. Agregar 0,5 ml de nitroso - R - sal sol. y 1 ml de acetato de sodio.

El ph debe ser alrededor de 5,5. Hervir 1', agregar 1 ml  $NO_3H$  y hervir 1' nuevamente. Enfriar, diluir a 10 ml y obtener la transmisión de la sol. a 420  $m\mu$ . Establecer blanco y obtener la curva standard.



6

MICRODOSAJE DE TRAZAS DE COBALTO EN LOS CEMENTOS POR ESPECTRO-  
POTOMETRIA ANION EXCHANGE - USO DE LA RESINA DOWEX 1-X8

PROCEDIMIENTO: Pesar 0,5 g de muestra y atacar con 3 ml de 1:1  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 0,5 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  conc. y 5 ml de FH en cápsula de platino. Llevar a humos de sulfúrico. Agregar 2 a 3 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , mezclar y llevar de nuevo a humos. Llevar casi a sequedad. Tomar el residuo por 10 ml  $\text{HCl}$  9 M y calentar tapando la cápsula en B - M 15'. Filtrar y lavar con  $\text{HCl}$  9 M (5 veces con 1 ml). Recibir en frasco volumétrico de 50 ml. Tomar una parte alícuota y pasar a través de la columna (1 gota cada diez segundos), recibir en erlenmeyer de 25 ml, lavar con 10 ml de  $\text{HCl}$  9 M. Practicar la elución con 15 ml de  $\text{HCl}$  4 M y recibir en otro erlenmeyer de 25 ml completar con  $\text{H}_2\text{O}$  a volumen.

Para la determinación de Ni y Co tomar 10 ml y 15 ml respectivamente y se evaporan en cápsula de platino y luego se continúa como está indicado anteriormente para la determinación de estos elementos. Establecer el blanco de igual manera.

PREPARACION DE LA COLUMNA Una cantidad aproximada a 5 g de resina Dowex 1-X8 se lavó 5 veces por decantación con 100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, cada vez, luego se agregó 100 ml de 0,01 M  $\text{HCl}$  se introdujo en la columna, se lavó con 20 ml  $\text{HCl}$  0,01 M y luego con 10 ml de  $\text{HCl}$  9 M. Largo de la columna 10 cm., 0,8 cm. D.



## CONTRIBUCION A LA GEOQUIMICA

### ANALISIS RAPIDOS DE ROCAS SILICATADAS

Método de Leonard Shapiro y W.W.Brannock

Estos métodos permiten determinar los constituyentes principales de las rocas silicatadas, de una manera simple, directa, rápida y con mayor exactitud que por el método convencional, en virtud de la independencia de las determinaciones individuales que hace que la suma de los resultados sea más exacta que por el otro método enunciado, donde se pueden cometer numerosos errores inherentes al mismo.

Otra ventaja que ofrece es que puede ser fácilmente aprendido y ejecutado por analistas que poseen menos entrenamiento que el requerido para la ejecución de los clásicos métodos.

Sílice y alúmina son determinados espectrofotométricamente sobre partes alícuotas de una solución preparada por fusión de la muestra con  $\text{OHNa}$ .

El método del azul de molibdeno es usado para la determinación de  $\text{SiO}_2$  y el de rojo-alizarina-S es empleado para determinar  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Una segunda solución preparada por digestión de la muestra con  $\text{HF}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  es empleada para la determinación de  $\text{TiO}_2$ , hierro total,  $\text{MnO}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  por métodos espectrofotométricos.

$\text{TiO}_2$  es determinado con tiron, el hierro total con ortofenan-trolina,  $\text{MnO}$  como permanganato y  $\text{P}_2\text{O}_5$  como ácido mclibdovanado fosfórico.

De la segunda solución se toman partes alícuotas para la determinación de  $\text{OCa}$  y  $\text{OMg}$  con un titulador automático fotométrico usando Versene (tetracetato-etilendiamina-disódica); el  $\text{OCa}$  es primero precipitado antes de determinar  $\text{OMg}$ . Otra parte alícuota de la misma solución es usada para la determinación de  $\text{OK}_2$





8

y  $\text{ONa}_2$  por el fotómetro de llama. El  $\text{OFe}$  es determinado por titulación con  $\text{K}_2\text{CrO}_2\text{O}_7$  después de descomponer la muestra con  $\text{HF}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y separar una parte alícuota.

El  $\text{H}_2\text{O}$  total es determinada por el método de Penfield modificado por los autores. El  $\text{CO}_2$  es determinado por la medición del volumen de gas obtenido por el calentamiento de una parte de la muestra en polvo, previo ataque ácido.



9

## ANALISIS RAPIDOS DE CROMITA Y MINERALES DE CROMO

Por Joseph I. Dinnin

Los métodos rápidos para la determinación de la mayor parte y de algunos menores constituyentes de la cromita y minerales de cromo permiten el análisis completo de una docena o más muestras en 5 días con la precisión comparable a los métodos convencionales.

La muestra es fundida con peróxido de sodio en un crisol de zirconio. La mayor parte de los constituyentes son determinados tomando partes alícuotas de la solución obtenida por extracción acuosa del producto de la fusión y posterior acidificación.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  es determinado volumétricamente por sulfato ferroso amoniacal, bicromato titulación,  $\text{SiO}_2$  es determinada espectrofotométricamente usando el color azul obtenido por reducción del silicomolibdato. El hierro total es determinado usando el método de la ortofenantrolina. Una parte alícuota adicional es empleada, previa electroólisis en un aparato con un cátodo de mercurio para la titulación de  $\text{OMg}$  con Versene y para la determinación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  con alizarina roja S y Tirón respectivamente, por espectrofotometría. Los menores constituyentes son determinados en otra parte alícuota donde el cloruro de cromilo ha sido volatilizado con  $\text{HClO}_4$  y  $\text{HCl}$ ;  $\text{MnO}$   $\text{V}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiO}$  son determinados por el empleo del espectrofotómetro usando el color del  $\text{MnO}_4\text{K}$ , fosfotungstovanadato y furildioxima respectivamente.

Porciones separadas de muestras son usadas para la determinación de  $\text{CaO}$  por la titulación con Versene,  $\text{H}_2\text{O}$  por el método de Penfield y  $\text{FeO}$  por uno o más métodos. La precisión de los métodos fué establecida comparando los resultados de estos rápidos procedimientos con los obtenidos por los procesos clásicos y empleando muestras standard.



10

### CONSIDERACIONES FINALES

Durante mi estadía en los EE.UU. trabajé en varios laboratorios de análisis, donde aprendí en forma teórica y práctica numerosos métodos modernos de análisis, los cuales superan en rapidez y exactitud a los clásicos. Además poseen la ventaja que son de fácil ejecución y que no requieren mayor entrenamiento para su realización; lo que permite trabajar en serie con personal medianamente capacitado y obtener un gran número de análisis en breve tiempo.

En la actualidad se está trabajando en la adaptación de los mismos y en transmitir al personal los conocimientos adquiridos; todo esto traerá aparejado mayor rendimiento y eficacia dentro de la División Investigaciones.

---

No quiero finalizar mi exposición sin dejar de agradecer a todas las personas que de una manera u otra hicieron posible mi perfeccionamiento técnico mediante el otorgamiento de una beca. Por último quiero expresar mi reconocimiento a las autoridades de la Dirección Nacional de Geología y Minería, al Director del U.S.O.M Sr. Alvién Paterson, al personal directivo de la Oficina de Entrenamiento del I.C.A., a mi "Project Manager" Sr. Gilman; como así también a la Sra. Brown y Srta. Williams por la voluntad puesta de manifiesto en la resolución de todos mis problemas relacionados con la beca.

*Rafael*