



ANALES

LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES
E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS DE LA
PROVINCIA DE BUENOS AIRES

LA PLATA - ARGENTINA

3-1972

I N D I C E

- pág. 1 NUEVO PROCESO PARA LA PRODUCCION DE MULLITA
Dr. Salomón Cohen Arazi
Dr. Angel R. Rossini
Dr. Teodoro G. Krenkel
- pág. 15 INFLUENCIA DEL FENOMENO DE FALSO FRAGUADO
DEL CEMENTO PORTLAND EN HORMIGONES UTILIZA-
DOS EN OBRAS VIALES
Ing. José F. Colina
Ing. Marcelo Wainsztein
Ing. Oscar R. Batic
- pág. 33 SISTEMATICA DE CALCULO DE REACTORES
Dr. Alfredo Bernardi
Dr. Roberto E. Cunningham
- pág. 79 ESTUDIO DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL
COMPLEJO EDTA-PLOMO POR MEDIO DE LA TITULA-
CIOM AMPEROMETRICA DEL PLOMO
Dr. Vicente F. Vetere
- pág. 135 COMPILACION GEOLOGICA DE LAS SIERRAS AUS-
TRALES DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES
Dr. Tomás Suero

APENDICE

Resúmenes de los trabajos
Abstracts of papers in this issue

NUEVO PROCESO PARA LA PRODUCCION DE MULLITA

Dr. Salomón Cohen Arazi **

Dr. Angel R. Rossini

Dr. Teodoro G. Krenkel **

SERIE II, Nº 212

* LEMIT y Departamento de Tecnología Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Trabajo publicado en el Boletín de la Sociedad Española de Cerámica, volumen 10, número 5.

** Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

INTRODUCCION

Todas las reacciones de mullitización se han realizado hasta el presente en etapa de alta temperatura, no habiéndose prestado mayor atención al pico exotérmico presente en análisis térmico diferencial de caolín a 980°C que algunos autores atribuyen modernamente a la formación de una fase espinela. En el trabajo de Rossini y col. (1) se ha establecido que para lograr la mullitización de una mezcla de arcilla caolinítica y alúmina hidratada es necesario un pretratamiento térmico a temperatura entre 900 y 1100°C, durante suficiente tiempo como para que se desarrolle el proceso de nucleación, seguido de una calcinación a mayor temperatura para permitir el crecimiento de los cristales.

El proceso de nucleación que se efectúa entre la sílice liberada en la mullitización del caolín y el Al_2O_3 proveniente de la alúmina hidratada agregada, reaccionan en la superficie de las partículas formando mullita. Siendo la cinética de los procesos de fases condensadas gobernada por la velocidad a la cuál el material alcanza el sitio de reacción, y dado que esta velocidad disminuye a medida que aumenta el espesor de la capa de producto formado, el proceso de difusión se hará progresivamente más lento. Por ello se consideró que la mejor forma de acelerar el proceso de mullitización, a la temperatura de nucleación, era que los reactivos presentaran continuamente nuevas superficies de reacción. En consecuencia se decidió utilizar para la etapa de formación de núcleos de mullita, un molino a bolas que trabajara entre los límites de temperatura de nucleación de mullita. Desarrollando esa idea se diseñó un molino a bolas calentado eléctricamente, que permitió la mullitización total de las mezclas de caolín con la alúmina agregada.

Es conocido que los artículos de mullita se fabrican, generalmente partiendo de mullita sintética obtenida a temperaturas superiores a 1700°C o electrofundida, la cuál debe ser molida convenientemente, con un ligante adicionado, moldeada y calcinada nuevamente a temperaturas superiores a 1600°C, para su sinterizado.

La importancia del nuevo proceso que presentamos para la fabricación de mullita, reside en que obtenido el polvo ya nucleado a temperaturas inferiores a 1100°C y que denominamos premullita, se pueden moldear por técnicas adecuadas los artículos deseados, sin agregados de arcilla, mineralizadores o ligantes inorgánicos. Las piezas así obtenidas, calcinadas a temperaturas de 1500 a 1650°C dan productos de mullita pura de baja porosidad y alta densidad.

MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS

Se emplearon como elementos de reacción una arcilla procedente de La Rioja (R. Argentina), muy rica en caolín, y un hidróxido de aluminio Bayer.

El análisis químico de la arcilla es el siguiente:

	%
SiO ₂	44,3
Al ₂ O ₃	37,3
Fe ₂ O ₃	1,2
TiO ₂	1,2
CaO.....	0,0
MgO.....	0,8
Na ₂ O.....	0,16
K ₂ O.....	0,52
Pérdida por calcinación(1000°C)	14,5

El hidróxido de aluminio Bayer contiene:

	%
Al ₂ O ₃	64,5
H ₂ O.....	35,5

En la fig. 1, diagramas 1 y 2, se observan respectivamente los difractogramas de la arcilla y del hidróxido de aluminio.

Los diagramas de rayos X se obtuvieron mediante un equipo Philips PW 1100, con cátodo de cobre, radiación K_α y filtro de níquel.

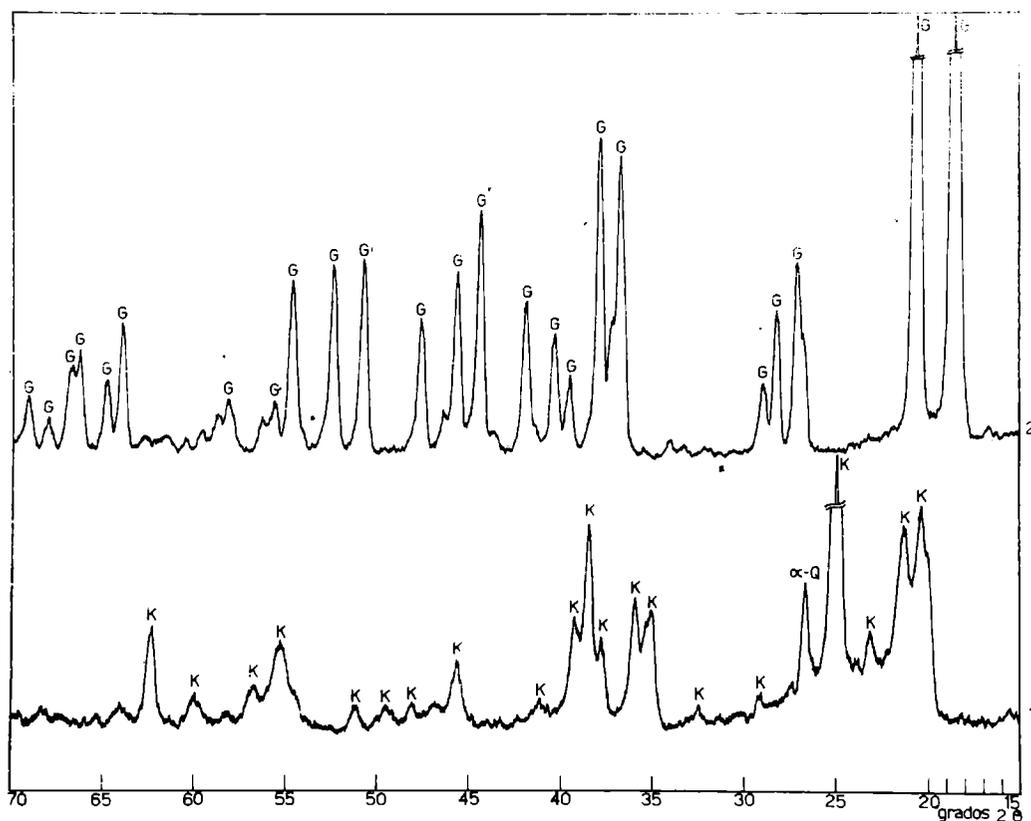


Fig. 1

La dilatometría se realizó en un dilatómetro Steger Tonindustrie, automático, con programador y registrador electrónico, cuyo horno alcanza temperaturas de 1500°C , a una velocidad de calentamiento de $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, bajo una carga de ensayo de $40\text{ g}/\text{cm}^2$.

Las calcinaciones a temperaturas superiores a 1500°C se realizaron en una mufla eléctrica calentada por elementos de Super Kanthal.

Para la elaboración de la premullita se diseñó y construyó un molino a bolas calentado eléctricamente. La fig. 2 muestra el molino a bolas con su resistencia de Kanthal A-1 colocada, y recubierta con una capa de caolín y la carcasa con su correspondiente aislante térmico para el alojamiento del molino, cuyas medidas internas son 12 cm de diámetro por 14 cm de altura. Se emplearon bolas de Al_2O_3 .

La fig. 3 muestra el equipo armado en condiciones de trabajo. El contacto eléctrico móvil consiste en dos discos de

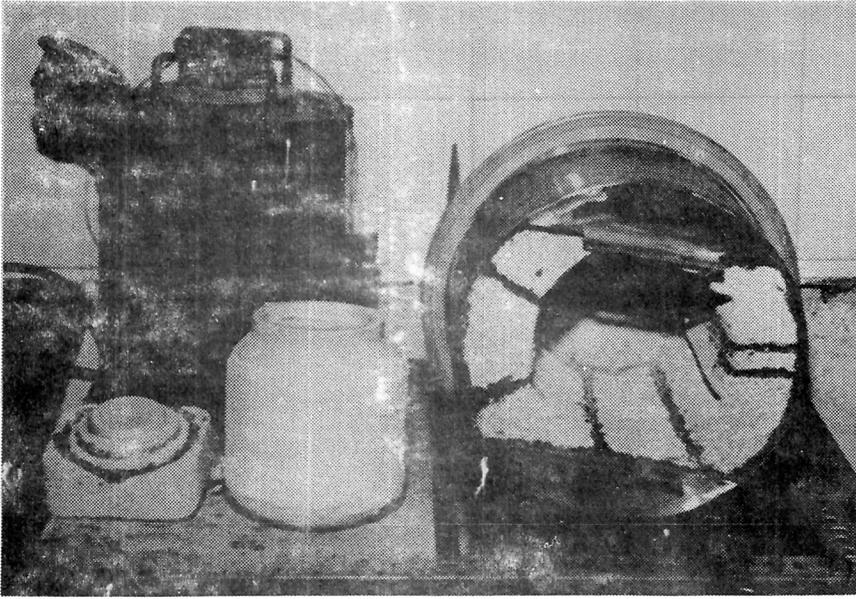


Fig. 2

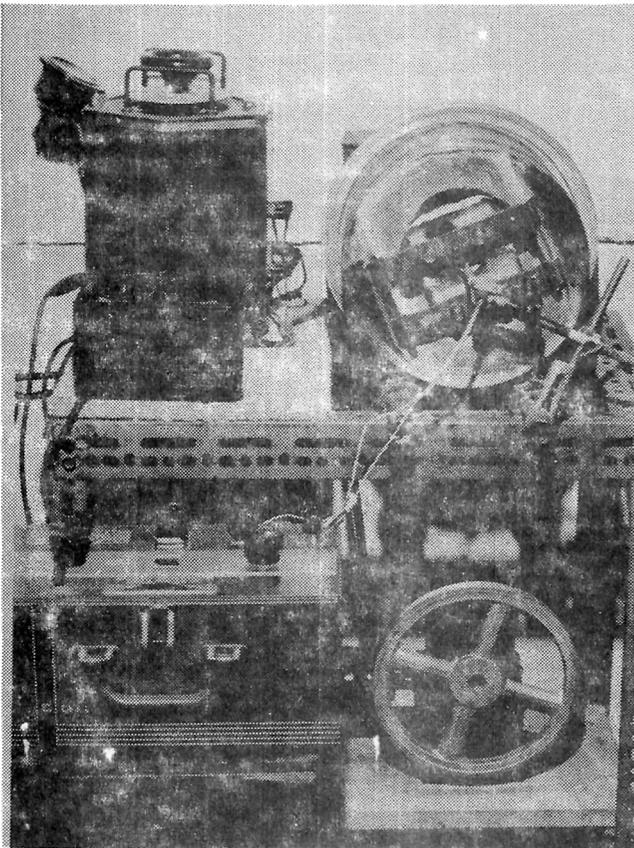


Fig. 3

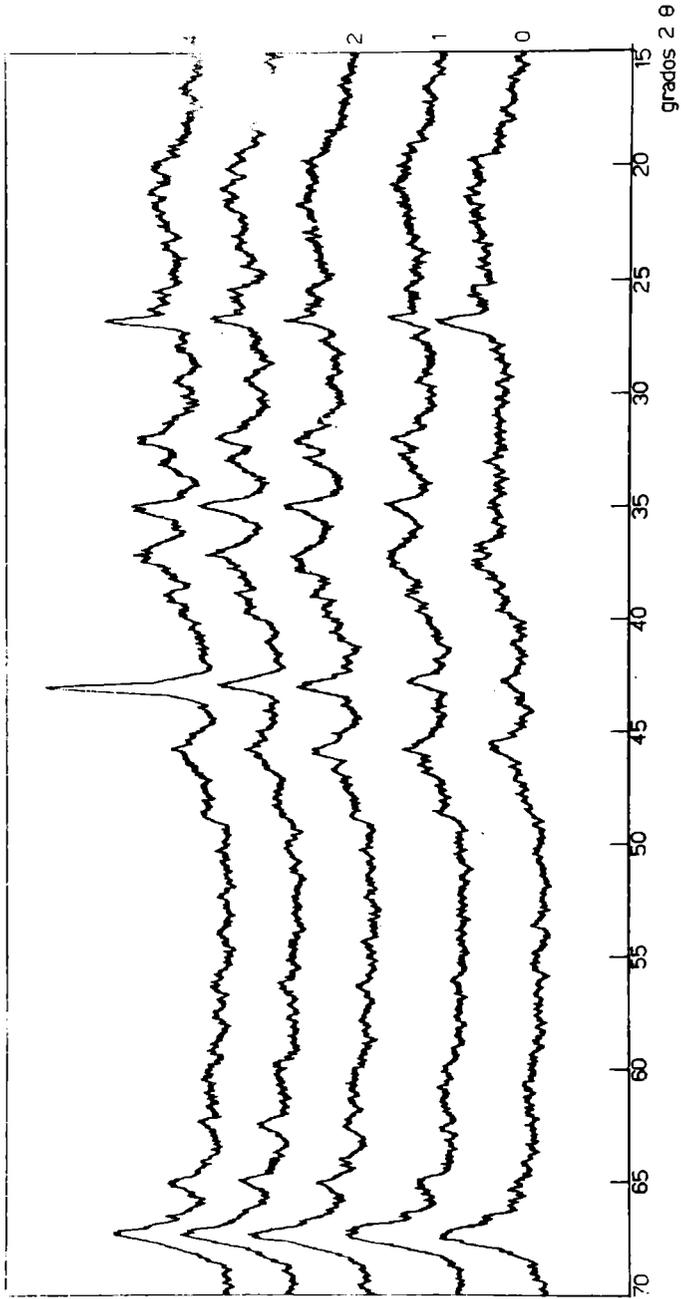


Fig. 4

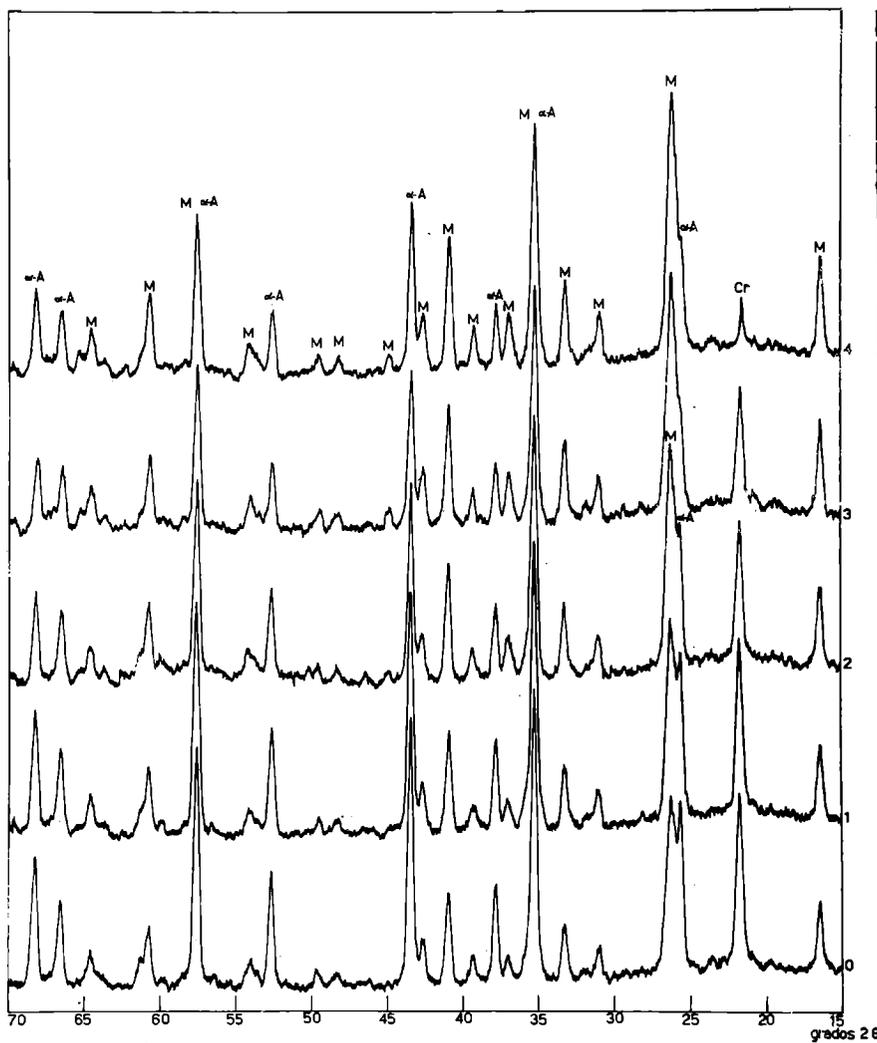


Fig. 5

hierro parcialmente sumergidos en dos cubetas conteniendo mercurio, que están conectadas a la fuente de tensión variable para permitir regular la temperatura, que se controla con un termopar de Pt/Rh 10 %-Pt, en el interior del molino.

PARTE EXPERIMENTAL

La arcilla caolinítica utilizada y el hidróxido de aluminio de granulometría menor que $74 \mu\text{m}$, se mezclaron íntimamente en las proporciones adecuadas para obtener una mez-

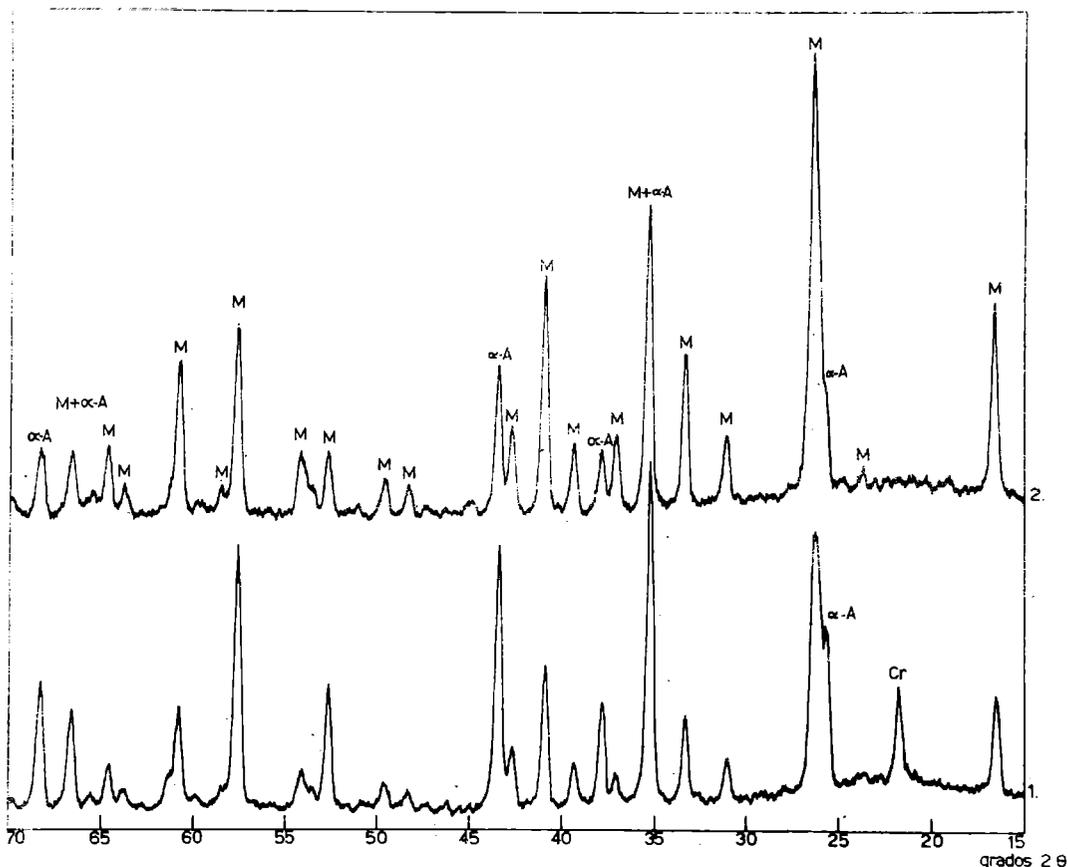


Fig. 6

La con 72 % de alúmina y 28 % de SiO_2 . Colocada la muestra en el molino se calentó a $980\text{--}1000^\circ\text{C}$ durante 2 horas, extrayéndose muestras al alcanzar la temperatura de 980°C y cada 30 minutos mientras se efectuó la molienda a dicha temperatura. Al final de la molienda se obtuvo un tamaño medio de partícula de $10\ \mu\text{m}$.

Las muestras obtenidas fueron analizadas por difracción de rayos X, mostrándose los resultados en la fig. 4 y tabla I.

Las muestras obtenidas cada 30 minutos, durante la molienda en caliente, fueron calcinadas durante 2 horas a 1400°C , para observar el desarrollo cristalino, los diagramas se muestran en la fig. 5 y tabla II.

En todas las calcinaciones, la velocidad de calentamiento, hasta alcanzar la temperatura de ensayo, fué de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

TABLA I
INFLUENCIA DEL TIEMPO DE MOLIENDA A 980° C

Difractogramas de la figura 4	Tiempo de molienda a 980° C (min.)	PICOS PRINCIPALES OBSERVADOS EN LOS DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE RAYOS X		
		2θ = 35,30	2θ = 42,7	2θ = 67,05
0	0	—	Incipiente	Desarrollado
1	30	Desarrollado	Desarrollado	Desarrollado
2	60	Incrementado	Incrementado	Mejor cristalizado
3	90	Ligero incremento	Incrementado	Mejor cristalizado
4	120	Inalterado	Bien desarrollado	Inalterado

TABLA II
MUESTRAS CALCINADAS A 1.400° C DURANTE DOS HORAS

Difractogramas de la figura 5	Tiempo de molienda (min.)	COMPUESTOS OBSERVADOS POR DIFRACCION DE RAYOS X		
		Mullita	α-alúmina	Cristobalita
0	0	Desarrollado	Bien desarrollado	Bien desarrollado
1	30	Incrementado	Disminuye	Disminuye
2	60	Incrementado	Disminuye	Disminuye
3	90	Incrementado	Disminuye	Disminuye
4	120	Bien desarrollado	Poco desarrollado	Muy poco desarrollado

TABLA III
INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CALENTAMIENTO A 1.500° C, SOBRE LA "PREMULLITA"

Difractogramas de la figura 6	Tiempo de calcinación (min.)	COMPUESTOS OBSERVADOS POR DIFRACCION DE RAYOS X		
		Mullita	α-alúmina	Cristobalita
1	0	Desarrollado	Poco desarrollado	Muy poco desarrollado
2	120	Muy bien desarrollado	Muy poco desarrollado	—

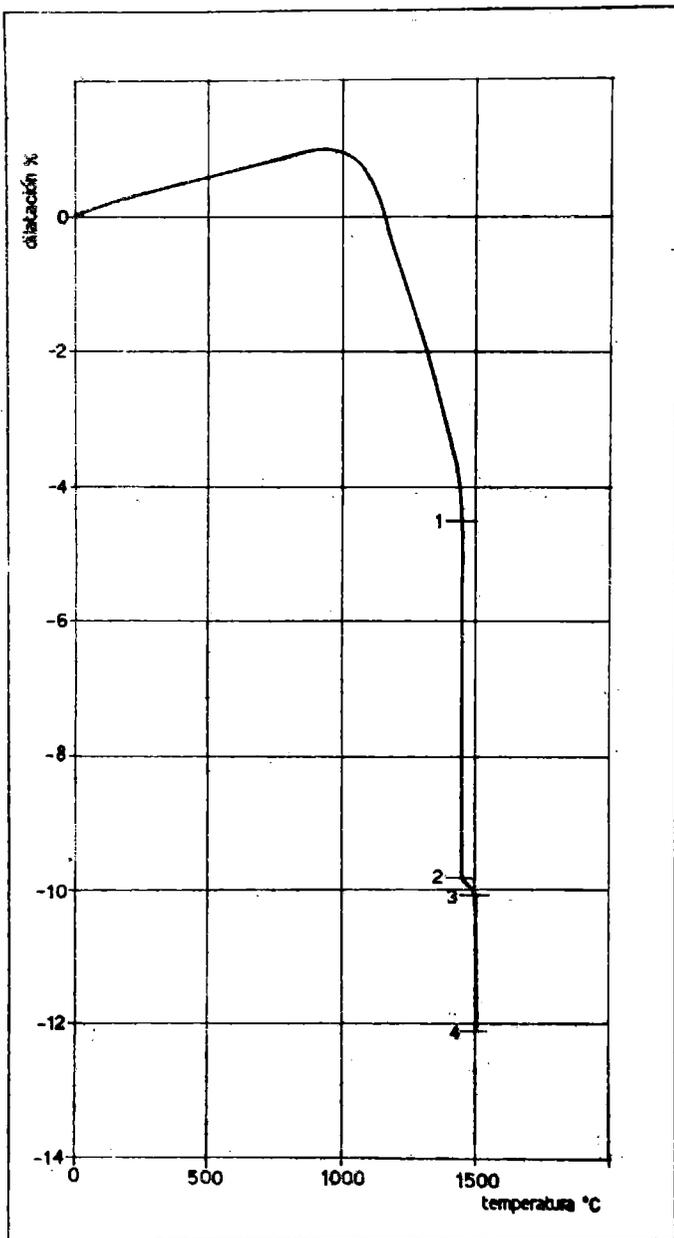


Fig. 7

La muestra nº 4, con 2 horas de molienda a 980°C, es decir la denominada "premullita", se calentó posteriormente hasta 1500°C, y durante 2 horas a 1500°C, para observar la influencia del tiempo en el desarrollo cristalino.

Los resultados obtenidos por difracción con rayos X se muestran en la fig. 6, tabla III.

Con la premullita obtenida se realizaron ensayos de dilatometría para obtener las contracciones del material durante la calcinación. En la fig. 7 se observa el dilatograma, correspondiendo el punto 1 al momento en que se alcanza la temperatura de 1450°C, manteniéndose constante a 1450°C durante 5 horas, entre los puntos 1 y 2, observándose al cabo de dicho tiempo una contracción total del 10 %; entre los puntos 2 y 3 se elevó la temperatura hasta 1500°C, manteniéndola durante 5 horas. La contracción total obtenida fué del 12 % aproximadamente, no observándose deformaciones ni fisuras en la probeta, después del ensayo. La fig. 8 muestra el difratograma de la probeta ensayada

Por prensado de premullita a 500 kg/cm², se prepararon probetas cilíndricas de 50 mm de diámetro por 50 mm de altura, que se calcinaron a 1650°C, durante 5 horas. Las muestras de mullita así obtenidas sufrieron una contracción del 15 %, presentando una porosidad de 1,5 %, una densidad de 2,93 g/cm³ y una deformación del 1 % a 1800°C cuando se realizó el ensayo de refractariedad bajo una carga de 2 kg/cm², según norma DIN 1064.

DISCUSION DE RESULTADOS

El análisis de los resultados señala que el material que denominamos premullita no estaba totalmente nucleado, como lo muestran los gráficos 5 y 6, lo que indica que es necesario una mayor eficiencia en la molienda con calentamiento, ya que los restos de alúmina y cristobalita terminan de reaccionar durante el calentamiento a alta temperatura. Esta mayor eficiencia se logrará utilizando bolas de mayor densidad, como por ejemplo de ZrO₂, y prolongando el tiempo de molienda.

Los ensayos dilatométricos realizados sobre la premulli-

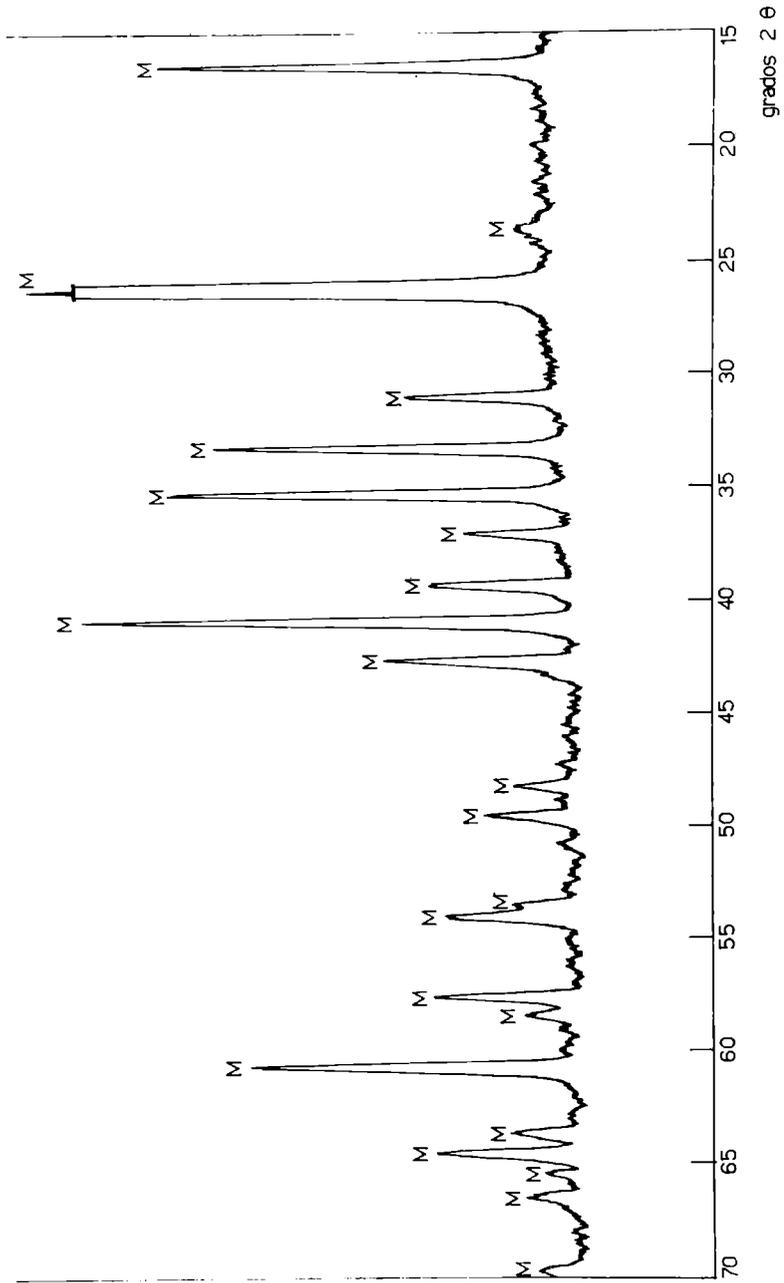


Fig. 8

ta, la observación del difractograma de la fig. 8 y los resultados de las muestras calcinadas a 1650°C muestran la transformación completa en mullita mediante una sólo calcinación entre 1500 y 1650°C, según la textura que se desea obtener, siendo estas temperaturas inferiores a las normales para la obtención de refractarios de mullita pura.

CONCLUSIONES

Este nuevo proceso permite obtener un polvo nucleado a temperatura entre 900 y 1000°C, que se denomina premullita, el que convenientemente moldeado permite obtener piezas de mullita pura, de baja porosidad y alta densidad, con una única calcinación entre 1500 y 1650°C.

BIBLIOGRAFIA

1. Rossini, A. R., S. Cohen Arazi y T. G. Krenkel. Mullitización de mezclas de arcilla caolinítica e hidróxido de aluminio. Bol. Soc. Esp. Cerám., 9, (5), 579-591, 1970.

**INFLUENCIA DEL FENOMENO DE FALSO FRAGUADO
DEL CEMENTO PORTLAND EN HORMIGONES
UTILIZADOS EN OBRAS VIALES**

Ing. José F. Colina

Ing. Marcelo Wainsztein

Ing. Oscar R. Batic

SERIE II, Nº 213

EL FALSO FRAGUADO

El fenómeno de falso fraguado es conocido desde hace varios años y ha sido objeto de estudios por parte de diversos investigadores, entre otros, L'Hopitalier, Hansen, Blondieau, Guilliland.

A pesar de ser el causante de problemas importantes durante el manipuleo del hormigón fresco, no ha sido difundido ampliamente y es ignorado por muchos directores de obra.

Esto se ve agravado en las obras en que se usan bajas razones agua-cemento, como las de pavimentación y donde generalmente los tiempos de mezclado son cortos, el hormigón es transportado sin agitarse y debe permanecer acumulado hasta su colocación.

Un hormigón preparado con cemento portland que presente falso fraguado disminuirá su consistencia durante las operaciones previas a su ubicación en los encofrados, aumentando por esta causa el tiempo de hormigonado e incrementando por consiguiente, los costos de mano de obra por colocación y terminación y además al dificultar el llenado de los moldes, se debe temer el peligro de obtener estructuras débiles por causas de vacíos motivados por las dificultades en la compactación.

Si con el objeto de obviar este problema en vez de efectuar un mezclado extra o adicionar un correctivo a la mezcla, se agrega agua al pastón sin aumentar el contenido unitario de cemento, la resistencia y durabilidad disminuirán al aumentar la razón agua-cemento y aún conservando constante dicha razón, al aumentar el contenido unitario de agua, se incrementarán las contracciones por secado, con su secuela de fisuras y grietas, disminuyendo además la resistencia a la congelación y al deshielo.

Se debe diferenciar el falso fraguado del fragüe instantáneo (1). Este último se debe al aluminato tricálcico (AC_3) ya que los estudios han demostrado que una pasta de

aluminato tricálcico y agua libera calor en forma rápida y endurece dando una masa no trabajable en pocos minutos.

El fraguado instantáneo se manifiesta en consecuencia por un rápido incremento en la temperatura de la pasta de cemento y por una pronunciada reducción de su trabajabilidad enseguida del mezclado.

En cambio, en el fenómeno de falso fraguado no hay elevación de temperatura de la pasta de cemento pero sí, una pronunciada reducción de la trabajabilidad en un período corto luego del mezclado, que normalmente puede ser reestablecida por un pequeño remezclado.

La causa más importante del falso fraguado, puesta de manifiesto por las investigaciones realizadas hasta el presente, es la cristalización del yeso ya que durante la molienda del cemento se eleva la temperatura formándose hemihidrato que al ser mezclado con agua genera el endurecimiento.

El falso fraguado debe ser tenido especialmente en cuenta en las obras viales donde se utilizan hormigones de muy poca fluidez, es decir, con bajos asentamientos medidos con el tronco de cono.

En estos casos, el efecto es notable mientras que, cuando se utilizan hormigones más fluidos, con mayores asentamientos, este fenómeno puede pasar desapercibido.

CAUSAS DEL FALSO FRAGUADO

La hipótesis más difundida y con mayor aceptación con respecto a las causas de este problema es la de atribuirlo a la deshidratación de la piedra de yeso que se incorpora al clinker de cemento portland con el fin de regular su velocidad de fraguado.

Es sabido que en la molienda del clinker una considerable parte de la energía empleada, se disipa en forma de calor, y esa disipación se incrementa por los pequeños cuer-

pos molidores, llegando en ciertas ocasiones, la temperatura de los molinos hasta 150°C.

La piedra de yeso en esas condiciones se deshidrata y pasa al estado de hemihidrato de calcio que presenta una gran avidez por el agua en sus formas alfa y beta.

En épocas de gran demanda de ligantes, los fabricantes de cemento se ven obligados a utilizar el clinker antes de que se enfríe suficientemente al no poder almacenarlo por un período adecuado, en esos casos la situación se ve agravada, como ha ocurrido en la República Argentina durante los años 1969 y 1970.

Otra hipótesis complementaria está basada en que pueden formarse pequeñas cantidades de carbonatos alcalinos capaces de producir este fenómeno.

Durante el estacionamiento se pueden carbonatar los álcalis del cemento y el carbonato alcalino resultante reacciona con el hidróxido de calcio liberado por la hidrólisis del silicato tricálcico, formando carbonato de calcio que precipita e induce a la rigidez de la pasta.

Cuando el cemento a granel está almacenado en forma inadecuada, expuesto al aire, puede ocurrir que anteriormente el cemento no presente esa tendencia y aparezca luego de esa exposición. En este caso lo que ocurre es que la aireación tiende a disminuir la velocidad de reacción del aluminato tricálcico en la primera etapa del proceso de fraguado y entonces no reacciona con el sulfato de calcio, por lo tanto el yeso, originariamente deshidratado parcial o totalmente en la pasta líquida tiende a cristalizar restándole plasticidad.

Otra situación similar se produce por la activación del silicato tricálcico (SC_3) por aireación y alta humedad relativa, como ha sido puesto de manifiesto por varios autores. El agua es absorbida por los granos de cemento y en contacto con esas superficies activadas, se combina más rápidamente durante el mezclado, esta rápida hidratación reduce la cantidad de agua disponible para fluidificar la

mezcla.

En algunos casos particulares cuando los cementos tienen en su composición un alto tenor de potasio se observa que se precipita una sal doble fuertemente hidratada (sulfato de calcio-sulfato de potasio-n de agua) y con mediana estabilidad, de modo que al comienzo del mezclado produce una sustracción del agua y permite por algunos momentos la hidratación de parte del aluminato tricálcico que ya hemos dicho anteriormente es rápida. Cuando la cantidad de óxido de aluminio (Al_2O_3) disuelto sea tal que modifique las condiciones de equilibrio, es decir que las condiciones físico-químicas del conjunto agua-cemento permiten que esa doble sal intervenga descomponiéndose, se entra en la etapa de fraguado normal.

También se observa que al aumentar el contenido de óxido de potasio soluble es mayor la cantidad de agua para obtener la pasta normal.

METODOS DE ENSAYO

Los ensayos de laboratorio permiten asegurar que el cemento portland está libre de ese fenómeno pero es necesario recalcar que debe especificarse solamente esta necesidad para aquellas obras de hormigón en que la pérdida prematura de plasticidad pueda crear problemas.

La Sociedad Americana de Ensayo de Materiales (A.S.T.M.) ha estudiado dos métodos de ensayos ASTM C-359-67-T, Método del mortero y ASTM-C-451-68, Método de la pasta.

Ambos métodos son muy sencillos de realizar con los elementos de laboratorio que se tienen normalmente y aún pueden realizarse en obra, controlando de esta forma cada partida recibida.

Algunas fábricas se han preocupado sobre este tema estudiando métodos propios como es el caso de "The Sentab Pressure Pipe Consortium" que tiene un método manual muy sencillo en que tiene gran influencia el operador. A su vez debido al corto tiempo de mezclado se rechazan cementos

con leve tendencia al falso fraguado, lo que en el caso del método A.S.T.M. no ocurre.

Las normas A.S.T.M. especifican en la parte de interpretación de resultados lo siguiente:

a) El falso fraguado en un cemento puede causar dificultades desde el punto de vista de la colocación y operaciones con el hormigón. Esto no se observa tanto cuando el hormigón es mezclado por un tiempo mayor que el usual, tal como ocurre cuando es preparado en planta y transportado en camiones agitadores o cuando es remezclado antes del transporte y colocación como es el caso del hormigón bombeado. Estos métodos son para tener en cuenta cuando el hormigón es mezclado por corto período de tiempo, por ejemplo en mezcladoras situadas en el lugar y transportado a los encofrados en equipos no agitadores como se hace en la mayoría de las obras de pavimentos.

b) El falso fraguado por sí, no tiene efectos deletéreos sobre la calidad del hormigón pero cuando se emplean cementos que tienen un falso fraguado notable usualmente requieren mayor cantidad de agua de mezclado para producir la misma consistencia con lo cual deben esperarse resistencias menores e incrementos de la contracción por secado.

La norma ASTM C-150 Especificación para cemento portland, establece para todos los tipos de cementos como requisito opcional el 50 % de penetración inicial como mínimo para el ensayo con el método de la pasta. No se ha encontrado ninguna especificación relacionada con el método del mortero.

FORMAS DE PREVENIRLO

Los problemas del falso fraguado pueden ser prevenidos o bien durante la fabricación del ligante adoptando previsiones para que no se produzcan o bien, si el cemento tiene esta característica, adoptando en obra métodos de trabajo que lo conjuren.

En cuanto al proceso de fabricación del cemento podemos decir que la deshidratación de la piedra de yeso podría ser

reducida al mínimo, no permitiendo la entrada al molino del clinker con elevada temperatura, refrigerando el molino durante la molienda y agregando pequeñas cantidades de agua en la alimentación. Como antecedentes podemos citar que F. Barona evitó el falso fraguado de los cementos mexicanos mediante la refrigeración de los molinos. Otros autores especialistas en el tema, aconsejan disminuir la posibilidad de que se produzca este hecho recurriendo al reemplazo parcial de la piedra de yeso por anhídrita soluble. Los porcentajes más satisfactorios estudiados son del 25 % de piedra de yeso y 75 % de anhídrita soluble en peso.

Esto último no es contemplado por las normas de algunos países, por ejemplo España, donde en la definición de cemento portland se especifica solo el uso de piedra de yeso ($\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

En obra este fenómeno debe ser prevenido. En los cementos que no lo tienen, almacenándolos adecuadamente, es decir, evitando el contacto con el aire o con la humedad. En los que lo poseen se debe arbitrar medidas para disminuir sus efectos por ejemplo aumentando la duración del mezclado o haciendo un remezclado. Esto último que es de práctica común en el mezclado de laboratorio no es fácil de materializar en obra.

Lo importante es que en la obra cuando se produzca este hecho no se debe agregar mayor cantidad de agua pues ello redundaría en un perjuicio evidente para la calidad del hormigón.

EXPERIENCIAS REALIZADAS

A las muestras recibidas en el LEMIT (Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas) durante un período de dos años se les practicó los dos ensayos normalizados por ASTM. Para poder comparar los resultados, las muestras se clasificaron por marcas y solo se utilizaron aquellas recibidas en envases originales cerrados de fábrica.

Las muestras en su mayoría corresponden a fábricas argentinas pero también se ensayaron cementos portland importados, de origen latinoamericano y europeo.

Los resultados de los ensayos se informan en la tabla I donde además se consigna el contenido de anhídrido sulfúrico (SO_3), el de álcalis expresado en óxido de sodio (Na_2O) y la composición calculada del aluminato tricálcico (AC_3) y del silicato tricálcico (SC_3).

Para verificar el efecto de la aereación del cemento portland, algunas muestras de los que no tenían falso fraguado se expusieron al aire en ambiente de laboratorio a temperatura de $20 \pm 2^\circ C$ y humedad relativa del $50 \pm 5\%$ y otras se mantuvieron en el mismo ambiente en envases cerrados de polietileno. Los valores obtenidos se informan en la tabla II.

Se observa en el citado cuadro, a pesar de ser pocas las muestras ensayadas, que el estacionamiento en envase hermético no altera el comportamiento del cemento. En cambio cuando la exposición es al aire, la variación depende de la composición del cemento, ya que en algunos casos aumenta el falso fraguado y en otros no se encuentran diferencias notables hecho que coincide con lo expresado en la bibliografía.

Con el cemento marca N° 13 (tabla II) se realizaron ensayos sobre hormigones en estado fresco, observándose que a igualdad de proporciones de los componentes y tiempo de mezclado, el elaborado con cemento normal arrojó un asentamiento de 4,0 cm y otro empleando el mismo cemento aereado durante 8 días en ambiente de laboratorio dio un asentamiento de 2,3 cm., es decir, en ese caso particular la disminución de consistencia del hormigón fue del 42 %.

OBSERVACIONES FINALES

1. El conjunto de resultados informados en la tabla I muestra que el problema del falso fraguado solo ha sido solucionado por algunas fábricas. La gran mayoría de ellas producen cementos que presentan siempre o periódicamente

falso fraguado.

2. Existe aceptable correlación de resultados entre ambos métodos ASTM.

3. Cuando en obra sea necesario utilizar cemento portland libre de falso fraguado se recomienda realizar ensayos de contralor sobre las diversas partidas. El equipo requerido para este proyecto es de fácil montaje y económico.

4. Cuando sea necesario corregir en obra cementos portland con falso fraguado, se deberán tomar las siguientes precauciones, aumentar el tiempo de mezclado o si es posible dejar que se produzca el falso fraguado y remezclar al hormigón.

BIBLIOGRAFIA

1. False set in portland cement. Journal American Concrete Institute, 22 (1951).
2. Aereation cause of false set in portland cement. Proceedings ASTM, 58 (1958).
3. Neville, A. M.- Properties of concrete. 1963.
4. Gilliland, J. L.- Significance of false set test. Proceedings ASTM, 63 (1963).
5. Sawyer, J. L.- Control of false set by the use of anhydrite and gypsum blends. Proceedings ASTM, 63 (1963).
6. Durán, A. M. y M. Puig Cardona.- Influencia de la presencia del sulfato de calcio sobre el fraguado del cemento. Monografía nº 220. Instituto E. Torroja, España, 1962.
7. Wainsztein, M.- Estudio y experiencias sobre el fenómeno de falso fragüe. Publicación Facultad de Ingeniería, UNLP, serie III, nº 248 (1969).
8. Fessia, S. D.- Influencia del óxido de potasio en el fraguado falso del cemento portland. 1er. Simposio sobre ligantes hidráulicos de producción nacional y sus apli-

caciones. LEMIT, 1966.

9. Wainsztein, M., O. R. Batic y J. D. Sota.- Experiencias sobre falso fragüe de los cementos portland extranjeros utilizados en el país durante el año 1969. 3er. Simposio sobre aglomerantes hidráulicos y sus aplicaciones, 1970. LEMIT, 2-1971, 21-36.
10. Norma ASTM C-150-68. Falso fragüe del cemento portland (método de la pasta).
11. Norma ASTM C-359-67 T. Falso fragüe del cemento portland (método del mortero).
12. Norma ASTM C-451-68. Falso fragüe del cemento portland (método de la pasta).

TABLA I

RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS ENSAYOS REALIZADOS DE FALSO FRAGUADO SOBRE MUESTRAS DE CEMENTO PORTLAND

MARCA	PROCEDENCIA	Norma ASTM C-539-61 T					Norma ASTM C-451-62 T			SO ₃ %	Alcalis en Na ₂ O %	AC ₃ Calc. %	SC ₃ Calc. %	
		Penetraciones (mm)					Penetraciones (mm)							
		Inic.	5 m	8 m	11 m	Remez.	Inic.	Final	% Remez.					
1	Rca. Argentina	50	50	49	45	50	31	12	38	17	1,6	0,68	6,0	51,7
1	"	50	9	5	5	50	35	25	71	35	1,9	0,71	4,3	60,6
1	"	50	22	15	0	50+	35	20	57	35	2,1	0,69	5,4	57,3
1	"	50+	50	50	49	50+	38	33	86	40	2,3	0,80	7,2	55,7
1	"	50	26	24	10	50+	31	19	61	36	1,7	0,64	6,9	47,5
1	"	50	45	36	30	50+	38	23	60	40	2,3	0,92	6,6	51,0
1	"	50	8	1	0	50+	36	27	75	36	2,6	0,66	6,2	44,4
1	"	50	32	7	0	50+	37	21	57	40	1,9	0,66	4,9	53,3
1	"	50	26	23	0	50+	35	29	83	35	2,2	0,65	4,5	49,5
1	"	50	45	41	38	50+	36	19	53	40	1,9	0,70	6,4	44,3
1	"	46	19	6	2	50+	37	29	78	36	2,4	0,74	7,0	47,8
1	"	50	1	0	0	50+	33	25	75	40	1,8	0,59	7,3	48,1
2	"	50+	43	2	1	50+	37	38	22	-	1,3	0,89	11,1	46,9
2	"	50+	50	50	45	50+	37	22	59	36	1,3	1,10	10,2	55,7
2	"	50	50	50	47	50+	36	23	64	37	1,6	1,02	9,7	52,3
2	"	50	3	0	0	50+	36	19	53	40	1,5	1,10	9,4	50,1
2	"	50+	50	47	36	50+	35	21	60	40	1,8	1,10	11,4	38,4
2	"	50+	50+	47	45	50+	37	4	11	40+	1,9	1,01	11,0	43,9
2	"	45	2	0	0	50+	34	22	65	37	1,7	1,04	10,5	38,7
2	"	50+	4	0	0	50+	33	7	21	27	1,7	1,10	10,6	45,5

MARCA	PROCEDENCIA	Norma ASTM C-530-61 T										Norma ASTM C-451-62 T				SO ₃ %	Alcalis en Na ₂ O %	AC ₃ Calc. %	SC ₃ Calc. %
		Penetraciones (mm)										Penetraciones (mm)							
		Inic.	5 m	8 m	11 m	Remez.	Inic.	Final	%	Remez.									
3	Rca. Argentina	50	48	43	34	50	37	32	86	-				1,9	1,04	13,8	36,7		
3	"	48	41	38	20	50	38	24	63	40				1,6	1,03	13,5	28,9		
3	"	50+	50+	48	44	50+	36	24	67	40				1,9	1,05	11,3	33,6		
3	"	50+	50	45	44	50+	36	26	72	40+				2,0	1,00	12,3	27,0		
3	"	50+	50	50	46	50+	37	21	57	40+				1,10	1,16	11,6	38,0		
3	"	50+	40	25	19	50+	33	18	55	40+				1,6	1,11	12,1	28,8		
4	"	50	8	6	6	50	36	27	75	30				2,1	0,97	5,4	46,9		
4	"	50	47	45	41	50+	32	17	53	28				1,2	0,87	9,8	37,5		
4	"	50+	50	47	43	50+	35	18	51	25				1,2	0,86	9,2	39,9		
4	"	50+	48	2	0	50+	30	7	23	22				1,00	1,00	9,8	35,0		
4	"	50+	50	49	49	50+	38	30	79	38				1,5	0,85	9,2	43,8		
4	"	32	30	27	12	50	38	35	92	40+				1,2	0,73	10,2	35,9		
4	"	50+	45	5	2	50+	33	35	97	40+				1,4	0,87	9,8	40,0		
4	"	50+	50	47	22	50+	33	26	79	40				1,6	0,97	8,8	35,9		
5	"	50	33	10	6	29	33	8	24	-				1,5	1,16	11,4	45,0		
5	"	50	11	4	2	50	37	22	59	39				1,9	1,03	12,9	45,2		
5	"	50	47	42	22	27	37	17	46	40				1,6	1,33	13,7	40,6		
5	"	50	45	40	21	30	35	21	60	40				1,6	1,26	19,7	37,5		
5	"	50+	50+	50	47	50+	36	29	80	40				1,5	1,31	11,5	49,3		
5	"	50+	50	48	44	50+	37	33	89	40				1,9	1,29	11,7	42,7		
6	"	50	50	46	45	50	37	35	94	38				1,2	1,00	9,2	57,3		
6	"	50+	50+	46	12	50+	38	26	68	38				1,7	0,82	16,6	29,9		
6	"	50	45	41	41	50+	37	26	70	35				1,7	0,83	13,1	31,9		
6	"	50+	50+	47	45	50+	37	25	68	39				1,6	0,75	12,5	27,2		
6	"	50	48	45	43	50+	37	25	68	37				1,5	0,73	8,4	45,4		
7	"	50	31	18	7	50	36	24	67	-				1,7	0,83	9,5	35,0		
7	"	50	45	39	15	50+	37	24	65	37				1,2	0,89	2,7	40,8		

TABLA I (cont)

MARCA	PROCEDENCIA	Norma ASTM C-539-61 T			Norma ASTM C-451-62 T			SO ₃ %	Alcalis en Na ₂ O %	AC ₃ Calc. %	SC ₃ Calc. %			
		5 m	8 m	11 m	Penetraciones (mm)	Penetraciones (mm)	Penetraciones (mm)							
7	Rca. Argentina	50	44	40	32	50+	38	23	60	31	1,4	0,96	3,0	41,9
7	"	50+	50	45	41	50+	34	26	76	33	1,5	0,76	9,0	40,8
7	"	50	45	43	33	50	38	25	66	36	2,1	0,98	10,2	46,1
7	"	50+	7	2	0	50+	37	21	57	35	2,2	0,91	11,0	48,9
8	"	50	43	39	37	50+	38	30	79	38	1,3	0,58	6,7	38,2
8	"	50	46	30	25	50+	35	27	77	40	1,3	0,55	7,0	40,8
8	"	50	45	32	24	50+	36	27	75	40	1,3	0,63	4,0	54,5
8	"	50	47	35	23	50+	46	8	22	40	1,8	0,72	4,6	46,0
8	"	49	47	36	24	50+	38	11	29	40+	1,2	0,72	5,9	40,7
8	"	50+	50+	48	44	50+	37	25	68	38	1,4	0,70	6,1	31,1
9	"	50	11	3	1	50	32	22	69	-	1,5	1,16	11,4	53,9
9	"	50	32	30	14	50+	38	35	92	40	1,6	1,08	5,0	67,6
9	"	29	11	5	2	50+	38	22	58	40+	1,6	1,09	9,9	47,0
9	"	44	38	24	19	50+	37	25	68	40	1,3	1,24	6,2	49,9
9	"	45	3	0	0	50+	38	23	61	40+	1,8	1,27	10,7	47,1
10	"	50	48	40	29	50	37	29	79	38	1,7	0,57	4,2	--
10	"	50	45	35	25	50+	38	23	60	40	1,6	0,42	5,9	47,2
10	"	50	47	38	25	50+	38	23	60	40+	1,8	0,45	6,2	39,8
10	"	50+	46	33	23	50+	37	22	59	40	1,4	0,22	7,0	55,4
10	"	50+	50	45	39	50+	37	56	56	40				
10	"	50+	45	38	2	50+	36	22	61	40+				
10	"	50	49	45	37	50+	37	24	67	40+				
10	"	42	25	14	9	50+	38	27	71	40+	1,7	0,50	6,2	50,9
10	"	50+	25	12	3	50+	36	22	61	40+				
10	"	50+	50	47	43	50+	36	17	47	40+				
10	"	50	45	42	40	50+	37	25	67	40+				
10	"	50	45	40	36	50+	33	17	51	40				
10	"	50	21	9	3	50+	33	17	51	40				
10	"	50	48	43	41	50+	37	25	67	35	1,8	0,30	8,0	50,8

MARCA	PROCEDENCIA	Norma ASTM C-539-61: T				Norma ASTM C-451-62 T				SO ₃ %	Alcalis en Na ₂ O %	AC ₃ Calc. %	SC ₃ Calc. %
		Inic. 5 m	8 m	11 m	Remez. Penetraciones (mm)	Inic. Final	% Remez.	Penetraciones (mm)	Remez.				
10	Rca. Argentina	50	47	43	41	50+	33	22	66	36			
10	"	50+	8	2	1	50+	33	21	66	40	8,0	51,0	
11	"	50	45	35	27	50	35	25	71	29	2,2	51,7	
11	"	50+	50+	47	45	50+	31	16	52	26	9,2	40,4	
11	"	50+	50	48	48	50+	32	18	57	36	7,8	47,7	
11	"	50+	2	0	-	50+	34	12	-	40+	8,5	46,6	
11	"	50	35	13	8	50	37	24	65	-			
12	"	50	50	48	47	50	38	37	97	40	6,6	38,3	
12	"	50	9	7	5	50+	31	16	52	25	8,3	39,9	
12	"	50	10	7	4	50+	34	20	29	28			
12	"	50	10	8	4	50+	32	17	53	27	5,6	48,2	
12	"	50	12	8	5	50+	34	19	56	29	10,1	36,4	
12	"	50	13	5	3	50+	34	17	50	40+	9,8	25,5	
12	"	49	15	7	5	50+	34	19	56	40	11,0	39,6	
12	"	45	5	5	3	50+	33	19	58	31	9,0	36,5	
13	"	50+	49	47	45	50+	31	21	68	27	6,2	69,3	
13	"	50	45	41	32	50+	37	26	70	40+	9,2	70,2	
13	"	50	11	2	1	50+	37	25	68	40+			
13	"	29	12	11	11	50+	34	23	67	40	6,8	72,5	
14	Rumania	50	48	45	45	50	36	35	97	-	7,4	40,0	
14	"	50	50	45	40	50	37	35	95	-	8,6	45,0	
14	"	48	45	45	40	50	38	36	95	-	5,3	37,7	
15	Venezuela	27	0	0	0	43	35	11	31	31	9,5	62,0	
15	"	50	6	2	0	50	37	14	38	29	10,7	44,5	
15	"	50	12	6	0	45	36	11	31	31	9,6	59,3	
15	"	50	2	0	0	50	38	6	16	1,8	12,3	53,7	
15	"	48	4	0	0	45	36	5	14	1,9	8,7	44,8	
16	Perd	5	3	0	0	40	37	2	5	2,4	15,9	50,8	
16	"	15	8	3	2	44	36	8	22	1,2	14,5	56,8	

TABLA I (cont).

MARCA	PROCEDENCIA	Norma ASTM C-539-61 T			Norma ASTM C-451-62 T			SO ₃ %	Alcalis en Na ₂ O %	AC ₃ Calc. %	SC ₃ Calc. %		
		Penetraciones (mm)	5 m	8 m	11 m	Remez.	Inic.					Final	%
16	Perú	10	7	2	0	45	34	14	41	1,9	0,43	9,0	35,2
17	"	50	50	45	45	50	34	32	94	1,5	0,84	9,2	41,8
17	"	50	50	45	45	47	32	30	94	2,3	0,44	6,1	53,2
18	Chile	12	6	0	0	21	38	8	21	3,6	0,86	--	--
18	"	5	0	0	0	7	34	2	6	2,1	0,84	--	--

TABLA II

RESULTADO DE ENSAYOS DE FALSO FRAGUADO DE CEMENTOS ALMACENADOS EN DIVERSAS CONDICIONES

MARCA	Exposición	Norma A.S.T.M. C-359-61 T					Norma A.S.T.M. C-451-62 T			
		Inicial	5 min	8 min	11 min	Remezclado	Iniciación	Final	%	Remezclado
1	A	50	9	5	5	30	35	25	71	35
	B	50	34	19	11	50	36	27	75	40
1	A	50	8	1	0	50	36	27	75	36
	C	45	11	0	0	50	35	26	74	40
1	A	50	50	49	45	50	31	12	38	17
	C	50	50	46	43	50	33	22	66	31
2	A	50	50	50	45	50	37	22	59	36
	B	50	50	50	31	50	37	27	73	39
3	A	48	41	38	20	50	38	24	63	40
	C	22	16	5	4	50	36	12	33	39
3	A	50	50	50	46	50	37	21	57	40
	C	48	33	11	7	50	34	16	48	40
9	A	50	32	30	14	50	38	35	92	40
	C	45	5	0	0	50	35	11	34	40
7	A	50	45	39	15	50	37	24	65	34
	B	50	50	45	44	50	-	-	-	-
	C	-	-	-	-	-	35	12	34	33

MARCA	Exposición	Norma A.S.T.M. C-359-61 T Penetraciones (mm)					Norma A.S.T.M. C-451-62 T Penetraciones (mm)			
		Inicial	5 min	8 min	11 min	Remezclado	Iniciación	Final	%	Remezclado
7	A	50	50	45	41	50	34	26	76	33
	C	43	34	21	18	50	35	29	82	39
11	A	50	45	35	27	50	35	25	71	29
	B	50	48	42	41	50	35	29	82	39
	C	36	22	12	7	50	35	32	91	40
19	A	50	49	46	44	50	38	33	87	40
	C	50	46	42	38	50	33	27	81	40
13	A	50	50	50	45	50	35	30	86	40
	C	50	50	48	20	50	34	19	56	38

A : Sin exposición. Inmediatamente al llegar al Laboratorio.

B : Almacenado 8 meses en envases de polietileno cerrado herméticamente.

C : Expuesto 8 días en ambiente de laboratorio (temperatura de: $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa).

SISTEMATICA DE CALCULO DE REACTORES

Dr. Alfredo Bernardi *

Dr. Roberto E. Cunningham **

SERIE II, N° 214

- * Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, y Ducilo S.A.I.C.
- ** LEMIT y Deartamento de Tecnología Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Miembro de la Carrera de Investigador del Consejo Nacional de Investigaciones (CONICET).

I. INTRODUCCION

Sea una mezcla en reacción formada por I componentes activos e inertes, con p fases, en la que tienen lugar q reacciones linealmente independientes.

Dichas reacciones quedan representadas por la ecuación general estequiométrica

$$I = I \sum_{I=1}^q \nu_I^q \quad (1)$$

La mezcla en reacción es procesada en un recinto de geometría conocida, pudiendo existir corrientes secundarias además de las primarias (1).

Es objetivo calcular el campo de composición de las especies activas y su variación temporal.

Dicho cálculo se basa en la resolución de las ecuaciones de cambio del fenómeno para las transferencias de las cantidades de movimiento, de materia para componentes de referencia y de energía térmica y de las ecuaciones de estado térmica y calórica.

Si se apela al concepto de transferencia turbulenta, la ecuación de transferencia de cantidad de movimiento desaparece en su forma explícita, y entonces las ecuaciones del problema son:

$$\left| \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} \hat{c}_p \hat{T} = - \nabla \cdot \hat{v} \hat{\rho} \hat{c}_p \hat{T} + \nabla \cdot \lambda \nabla \hat{T} - \hat{R}_A \Delta H_A \right|_p \quad (2)$$

$$\left| \frac{\partial \hat{c}_A}{\partial t} = - \nabla \cdot \hat{v} \hat{c}_A + \nabla \cdot D_{Am} \hat{c} \nabla \hat{y}_A - \hat{r}_A \right|_p \quad (3)$$

Las ecuaciones (2) y (3) son las ecuaciones de cambio del fenómeno (el circunflejo indica que la variable ha sido "alisada" temporalmente).

Como el aporte a la corriente circulatoria debido

a difusión molecular no equimolar es despreciable frente al debido a la convección es que no se hace diferenciación entre velocidad sobre base molar o sobre base másica (véase Apéndice).

Para cada fase se plantearán tantos componentes de referencia como reacciones linealmente independientes haya.

Las ecuaciones para las distintas fases están acopladas entre sí en virtud de las transferencias interfaciales de masa y calor.

Estas ecuaciones surgen de efectuar un balance de la propiedad en cambio en la corriente primaria.

Las CC de estas ecuaciones tienen en cuenta la existencia de corrientes secundarias; las mismas son de la forma

$$f(x, y, z, t) = \begin{cases} (\hat{v} \hat{c}_A)_p \\ (\hat{v} \rho c_p \hat{T})_p \end{cases} \quad (4)$$

en donde el subíndice p indica tantas ecuaciones como fases haya. Además se tiene la CC tradicional de transferencia de calor en la pared.

A su vez, la presencia de mezclado hace imposible (para corriente primaria especial) conocer la composición y temperatura de la corriente al entrar al reactor. Ello obliga a plantear las ecuaciones de cambio respectivas en la región previa a la boca del reactor, que serán de la forma de las ecuaciones (2) y (3) pero sin el término de velocidad de reacción. Estas nuevas ecuaciones están acopladas con las ecuaciones (2) y (3) de la siguiente forma

$$t \geq 0 \quad f(x, y, z)_b \quad \begin{cases} \hat{c}_A^- = \hat{c}_A^+ ; \hat{T} = \hat{T}^+ \\ \nabla \hat{c}_A^- = \nabla \hat{c}_A^+ ; \nabla \hat{T}^- = \nabla \hat{T}^+ \end{cases} \quad (5)$$

en donde los superíndices + y - indican posiciones por derecha e izquierda de la boca de entrada b.

Aclaremos que la boca de entrada de una corriente pue-

de ser la de salida para otra corriente.

Las ecuaciones (5) también podrán aplicarse a la boca de salida.

Es de destacar que, en virtud del tratamiento generalizante que se ha efectuado todos los casos reales quedarán representados por alguna forma particular de las ecuaciones (2) y (3).

En este trabajo usaremos tales ecuaciones con dos objetivos: 1. Mostrar analogías entre distintas formas de proceso. 2. Mostrar la reducción a casos particulares de dichas ecuaciones.

II. ANALOGIAS

Naturalmente, tal como está planteado por ahora el problema, no tiene solución.

Sin embargo, y pese a lo generalizante del planteo, es posible obtener un resultado del mismo y que, como no implica reducción de la generalización, adquiere mayor importancia.

El mismo se refiere a la analogía entre las formas continua y discontinua de proceso desde el punto de vista de las corrientes primarias.

Para sistemas homogéneos, el tratamiento detallado de esta analogía en su forma más generalizada ha sido efectuado en otra publicación (2) y habrá de ser sintetizado acá en sus aspectos fundamentales.

Si la ecuación (3) es integrada en el volumen $V(t)$ y se aplican los teoremas de la divergencia de Gauss-Ostrogradsky, y el general del transporte, se llegará finalmente a

$$\frac{d}{dt} \bar{c}_A V = F_{A0} + F_{Ac} - F_A + j_{A0} + j_{Ac} - j_A - \bar{r}_A V \quad (6)$$

en donde

$$F_{A_0} = \int_{S_0} \hat{v} \hat{c}_A \cdot n \, dS ; F_A = \int_S \hat{v} \hat{c}_A \cdot n \, dS ; F_{A_c} = \\ = \int_{S_c} \hat{v} \hat{c}_A \cdot n \, dS$$

$$j_{A_0} = - \int_{S_0} D_{Am} \nabla \hat{c}_A \cdot n \, dS ; j_A = - \int_S D_{Am} \nabla \hat{c}_A \cdot n \, dS ; j_{A_c} \\ = - \int_{S_c} D_{Am} \nabla \hat{c}_A \cdot n \, dS$$

$$\bar{c}_A = \frac{1}{V} \int_V \hat{c}_A \, dV ; \bar{r}_A = \frac{1}{V} \int_V \hat{r}_A \, dV \quad (7)$$

en donde S indica una sección en el interior del recinto (reactor) V_1 ; S_c es la sección comprendida entre S_0 y S, y V el volumen entre tales secciones (fig. 1.b).

Debemos tener en cuenta que la corriente primaria puede circular o no a través del reactor. Ello genera, respectivamente las dos formas básicas de proceso: la continua y la discontinua. Seguidamente definiremos la conversión de un componente dado para cada una de estas dos formas de proceso.

1. Forma continua de proceso (corriente primaria espacial).

En este caso definiremos la conversión del componente A al tiempo t y volumen V como

$$x_A(V) \Big|_t = \frac{1}{F_A^0} \bar{r}_A V + \frac{d}{dt} \bar{c}_A V \Big|_t \quad (8)$$

en donde F_A^0 es un caudal molar de A en un estado de referencia dado por

$$F_A^0 = F_{A0} + F_{Ac1} + j_{A0} + j_{Ac1} \quad (8.a)$$

donde F_{Ac} y j_{Ac} quedan dados por la ecuación (7) pero integrando sobre la superficie S_{c1} que es la sección a través de la cuál ingresa la corriente cruzada o secundaria en todo el reactor (volumen V_1). Esta situación se aclara en la fig. 1.a.

De este modo, introduciendo la ecuación (8) en la (6) y teniendo en cuenta la (8.a) se obtiene

$$x_A(V) \Big|_t = \frac{F_{A0} + F_{Ac} - F_A + j_{A0} + j_{Ac} - j_A}{F_{A0} + F_{Ac1} + j_{A0} + j_{Ac1}} \Big|_t \quad (9)$$

2. Forma discontinua de proceso (corriente primaria espacial).

En este caso la ecuación (6) es $F_{A0} = F_A = j_{A0} = j_A = 0$. Definimos la conversión del componente A al tiempo t y volumen V_1 como

$$x_A(t) = \frac{1}{n_A^0} \int_0^t \bar{r}_{A1} V_1 dt \quad (10)$$

en donde n_A^0 es un número de moles de A en un estado de referencia dado por

$$n_A^0 = n_{A0} + \int_0^{t_R} (F_{Ac} + j_{Ac}) dt \quad (10.a)$$

y \bar{r}_{A1} indica la integral volumétrica de r_A en el volumen V_1 respecto de dicho volumen; a su vez t_R es el tiempo de residencia de la mezcla en reacción hasta el final del proceso.

Aplicando la ecuación (10) a la (6) y teniendo en cuenta la (10.a), obtenemos la ecuación (11) que se indica a continuación:

$$x_A(t) = \frac{n_{Ao} - n_A + \int_0^t (F_{Ac} + j_{Ac}) dt}{n_{Ao} + \int_0^{t_R} (F_{Ac} + j_{Ac}) dt} \quad (11)$$

La demostración generalizada de la analogía entre las dos formas de proceso se obtuvo (2) del siguiente modo:

Forma continua de proceso:

Si la ecuación (3) se integra en un volumen dV formado por dos secciones separadas por un diferencial de longitud, aplicando los teoremas de la divergencia y la definición de conversión dada por la ecuación (8), se obtiene finalmente

$$\left(\bar{r}_A + \frac{\partial \bar{c}_A}{\partial t} \right)_t = F_A^o \frac{\partial x_A}{\partial V} \Big|_t \quad (12)$$

en donde \bar{r}_A y \bar{c}_A indican, respectivamente, las integrales de r_A y de c_A sobre la sección S , respecto de la misma sección.

Por otro lado, el caudal volumétrico medio que atraviesa una sección está dado por

$$F_V = \frac{\partial V}{\partial t_r} \Big|_t = F_{Vc} + F'_{Vo} (1 + \delta_A^c x_A) \quad (13)$$

donde $t_r = V/F_V$ es el tiempo de residencia variable y

$$F_{Vc} = \int_{S_c} \hat{v} \cdot n dS ; F'_{Vo} = \sum_{i=1}^{i=i} F_{i_o} \bar{V}_{Mi} + \sum_{I=1}^{I=I} F_{I_o} \bar{V}_{MI} ;$$

$$\delta_A^c = \frac{1}{F_{V_0}'} \sum_{A=1}^{A=q} \frac{-n_A^0}{a} \sum_{I=1}^{I=p} \nu_I \bar{V}_{MI} \quad (14)$$

en donde i indica los componentes inertes e I los activos, y se tienen q reacciones linealmente independientes con m reactantes en cada una. De esta forma se puede reemplazar V por t_r en la ecuación (12), empleando la (13) para así obtener

$$\bar{r}_A + \left. \frac{\partial \bar{c}_A}{\partial t} \right|_t = \frac{F_A^0}{F_V} \left. \frac{\partial x_A}{\partial t_r} \right|_t \quad (15)$$

La ecuación (15) representa la manera más general de escribir en términos de conversión el balance de cantidad de materia para A en un reactor con corriente primaria espacial.

Forma discontinua de proceso:

Si se integra la ecuación (3) en un volumen V_1 igual al de las fases en reacción, aplicando los teoremas de la divergencia y general del transporte, y la definición de conversión dada por la ecuación (10) se llega finalmente a

$$\bar{r}_{A_1} = \frac{n_A^0}{V_1} \frac{\partial x_A}{\partial t} \quad (16)$$

en donde, de manera análoga que para el caudal volumétrico, ecuación (15), ahora se tiene que el volumen total de la mezcla en reacción varía según

$$V_1 = V_c + V_0' (1 + \delta_A^0 x_A) \quad (17)$$

en donde

$$V_c = \int_0^t F_{V_c} dt ; \quad V_0' = \sum_{i=1}^{i=i} n_{i_0} V_{Mi} + \sum_{I=1}^{I=I} n_{I_0} V_{MI}$$

$$\delta_A^0 = \frac{1}{V_1'} \sum_{oA=1}^{A=q} \frac{-n_A^o}{a} \sum_{I=1}^{I=p} v_I \bar{V}_{M_I} \quad (17.a)$$

La analogía entre las formas continua (corriente primaria espacial) y discontinua de proceso (corriente primaria temporal) surge de comparar la ecuación (16) en estado estacionario con la (17). Se observa que ambas ecuaciones son análogas y que los parámetros de analogía son

$$(n_A^0 / V_1) - (F_A^0 / F_V)$$

y que las variables de analogía son $(t - t_r)$ y $(\bar{r}_{A1} - \bar{r}_A)$.

Casos particulares

Este razonamiento generalizado se puede ilustrar para casos particulares simplificados. Los casos más simples que contemplan la existencia de corrientes secundarias son: el reactor tubular a flujo cruzado (RTFC) (corriente primaria espacial) y el reactor combinado (RC) (corriente primaria temporal). Más simple aún es el caso de ausencia de corrientes secundarias, con lo que tenemos los reactores tubular y discontinuo.

A continuación trataremos estos reactores para el caso de idealidad fluidodinámica e isotermita, y se verá que la analogía puede transformarse en similitud. Además aceptaremos que el fluido es incompresible, es decir $V_M = \text{constante}$, y por tanto $V_0' = V_0$ y $F_{V_0}' = F_{V_0}$. Al tenerse idealidad fluidodinámica (flujo pistón o mezclado total) ya no tiene sentido hablar de variables alisadas temporalmente. Al mismo tiempo aceptaremos que la corriente espacial es monodireccional según la coordenada z , por lo que escribiremos $u = v_z$.

I.1 - Reactores tubular a flujo cruzado y combinado.

Según se ha visto en un trabajo anterior (1) el uso de corrientes secundarias puede provenir de la necesidad de promover acciones de masa o térmicas.

Para mostrar la analogía, vamos a tratar el caso más

general, aplicable a la reacción entre A y B, que es aquel en que tanto la corriente primaria como la secundaria están compuestas por A y B. Designaremos por el subíndice c a las propiedades correspondientes a la corriente secundaria o cruzada.

Reactor combinado (RC).

El balance de cantidad de materia para el componente A en regimen isotérmico es:

$$F_{Ac} = r_A + V_1 + \frac{d}{dt} (c_A V_1) \quad (18)$$

donde F_{Ac} es el caudal molar de la corriente cruzada y V y c_A son el volumen y la concentración dentro del reactor, respectivamente, todos ellos en un instante dado.

El producto $c_A V$ está relacionado con la conversión de la siguiente forma

$$n_A = c_A V_1 = n_{A0} + \int_0^t F_{Ac} dt - n_A^0 x_A \quad (19)$$

Nos colocamos en la situación más general en cuanto a que tanto el caudal como la composición de la corriente varían con el tiempo.

De (18) y (19) surge que:

$$r_A V_1 = n_A^0 \frac{d x_A}{dt} \quad (20)$$

Por otra parte es

$$V_1 = V_0 (1 + \delta_A^D x_A) + \int_0^t F_{Vc} dt \quad (21)$$

Introduciendo (20) y (21) en la ecuación (18) se obtiene

$$r_A \left[V_0 (1 + \delta_A^D x_A) + \int_0^t F_{Vc} dt \right] = n_A^0 \frac{dx_A}{dt} =$$

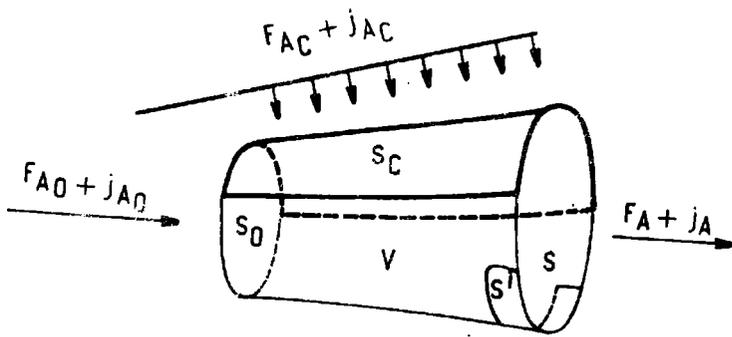


Fig. 1.a

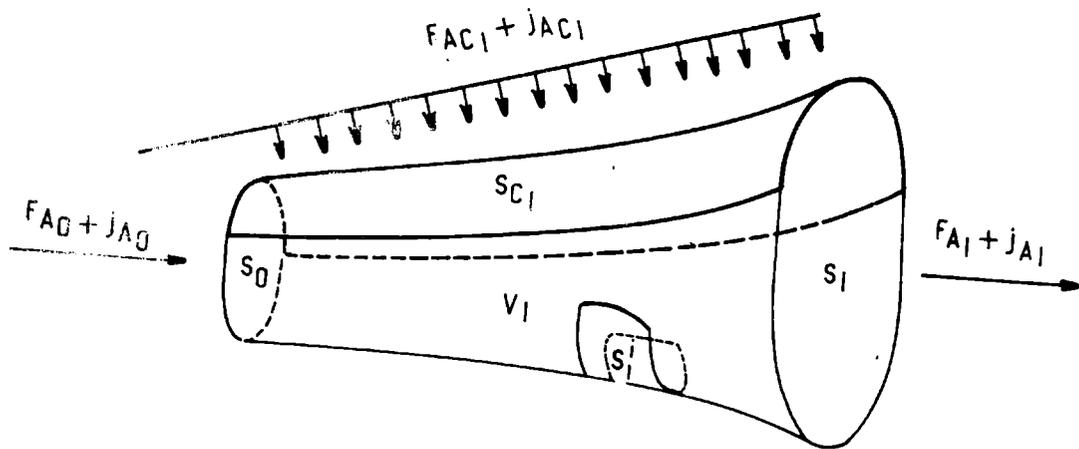


Fig. 1.b

$$= \left[n_{A_0} + \int_0^t F_{A_c} dt \right] \frac{dx_A}{dt} \quad (22)$$

que es la ecuación de cambio buscada.

La ecuación (22) se puede escribir en forma adimensional definiendo

$$t^* = r_{A_0} t / c_{A_0} \quad r_A^* = r_A / r_{A_0} \quad (I)$$

donde estamos usando el valor inicial en la corriente primaria como referencia para adimensionalizar. También podrían haberse usado valores de la corriente secundaria, pero se prefieren éstos en razón de que, en el caso límite, la corriente secundaria puede no existir.

Con estas definiciones, la ecuación (22) se transforma en

$$r_A^* \left[(1 + \delta_A^D x_A) + \frac{c_{A_0} \int_0^{t^*} F_{V_c} dt^*}{r_{A_0} V_0} \right] = \left[1 + \frac{\int_0^{t^*} F_{A_c} dt^*}{r_{A_0} V_0} \right] \frac{dx_A}{dt^*} \quad (23)$$

si designamos

$$D_{a_{I_0}} = r_{A_0} V_0 / F_{A_c} \quad (II)$$

$$D'_{a_{I_0}} = \frac{r_{A_0} V_0 t^*}{c_{A_0} \int_0^{t^*} F_{V_c} dt^*} = \frac{r_{A_0} V_0}{\langle F_{V_c} \rangle c_{A_0}} \quad (III)$$

$$D_{a_{I_0}}'' = \frac{r_{A_0} V_0 t_R^*}{\int_0^{t_R^*} F_{Ac} dt^*} = \frac{r_{A_0} V_0}{\langle F_{Ac} \rangle R} \quad (IV)$$

Si se hubiese elegido a la corriente secundaria como referencia hubiera aparecido un adimensional más en lugar del valor uno en el segundo miembro de la (23):

$$M_A = c_{A_0} / c_{Ac} \quad (V)$$

Reescribiendo la (23) obtenemos

$$r_A^* \left[(1 + \delta_A x_A) + \frac{t^*}{D_{a_{I_0}}'} \right] = \left[1 + \frac{t_R^*}{D_{a_{I_0}}''} \frac{dx_A}{dt^*} \right] \quad (24)$$

En muchos textos se usa Da_I en lugar de t^* .

Se ve, por lo tanto, que en la ecuación (24) aparece el número primero de Damköhler para las dos corrientes del proceso.

Un caso particular importante es aquel en que la corriente cruzada es a caudal y composición constantes.

En tal caso es

$$\int_0^t F_{Vc} dt = F_{Vc} t \quad ; \quad \int_0^t F_{Ac} dt = F_{Ac} t \quad (VII)$$

Por lo tanto, la ecuación (22) se reduce a

$$r_A \left[V_0 (1 + \delta_A^D x_A) + F_{Vc} t \right] = \left[n_{A_0} + F_{Ac} t_R \right] \frac{dx_A}{dt} \quad (25)$$

y la ecuación (24) se simplifica a

$$r_A^* \left[(1 + \delta_A^D x_A) + \frac{t^*}{D_{a_{I_0}}'} \right] = \left[1 + \frac{t^*}{D_{a_{I_0}}''} \right] \frac{dx_A}{dt^*} \quad (26)$$

Reactor tubular a flujo cruzado (RTFC).

De la misma manera que para el reactor combinado, vamos a aceptar ahora que la corriente cruzada puede variar en su caudal y composición a lo largo del reactor.

Si efectuamos un balance de cantidad de materia para el componente A en un elemento diferencial de volumen, tendremos

$$F_A + d F_{Ac} = r_A dV + (F_V + dF_V) (c_A + dc_A) \quad (27)$$

Reordenando la (27) se obtiene:

$$d F_{Ac} = r_A dV + d (F_V c_A) \quad (28)$$

A su vez, el producto $F_V c_A$ está relacionado con la conversión mediante

$$F_A = F_V c_A = F_{Ao} + F_{Ac} - F_A^0 x_A \quad (29)$$

De la ecuación (28) se infiere que

$$d F_A = d F_{Ac} - F_A^0 dx_A \quad (30)$$

Introduciendo la (30) en la (28) y reordenando, se obtiene

$$r_A = F_A^0 \frac{dx_A}{dV} \quad (31)$$

Ahora bien, si queremos buscar una analogía entre este reactor y el combinado, debemos transformar la variable volumen del RTFC en tiempo de residencia real.

Si se introdujera el tiempo de residencia según las condiciones de entrada, no se encuentra analogía.

Debemos tomar en cuenta que

$$F_V = \frac{dV}{dt_r} = F_{Vo} (1 + \delta_A^c x_A) + \int_0^{t_r} \left(\frac{dF_V c}{dt_r} \right) dt_r \quad (32)$$

donde por t_r indicamos el tiempo de residencia correspondiente a una determinada posición axial.

En consecuencia, la ecuación (31) se puede escribir

$$r_A \left[F_{V_0} (1 + \delta_A^c x_A) + \int_0^{t_r} \left(\frac{dF_{Vc}}{dt_r} \right) dt_r \right] = \quad (33)$$

$$= \left[F_{V_0} c_{A_0} + \int_0^{t_r} \left(\frac{dF_{Ac}}{dt_r} \right) dt_r \right] \frac{dx_A}{dt_r}$$

que es la ecuación de cambio buscada.

Es importante señalar que (dF_{Ac}/dt) debe verse, más que como un cociente de diferenciales, como una unidad compacta, ya que es una medida del "reparto" del flujo cruzado.

La ecuación (33) puede compararse con la (22) del reactor combinado. Se verifica así su analogía.

A su vez, la ecuación (33) se puede expresar en forma adimensional. Para ello apelamos a las mismas definiciones que para el reactor combinado y en el cuál, en virtud de lo previamente dicho no adimensionalizaremos el tiempo en el término (dF_{Ac}/dt) . Lo mismo efectuaremos con (dF_V/dt) .

Así pues la ecuación (33) se transforma en

$$r_A^* \left[(1 + \delta_A^c x_A) + \frac{c_{A_0} \int_0^{t_r^*} \left(\frac{dF_{Vc}}{dt_r} \right) dt_r^*}{r_{A_0} F_{V_0}} \right] =$$

$$= \left[1 + \frac{\int_0^{t_r^*} \frac{dF_{Ac}}{dt_r} dt_r^*}{r_{A_0} F_{V_0}} \right] \frac{dx_A}{dt_r^*} \quad (34)$$

Si designamos

$$D_{a_{I_0}} = r_{A_0} F_{V_0} / (dF_{Ac} / dt_r) \quad (VII)$$

$$D'_{a_{I_0}} = \frac{r_{A_0} F_{V_0} t^*}{c_{A_0} \int_0^{t_r^*} \left(\frac{dF_{Vc}}{dt_r} \right) dt_r^*} = \frac{r_{A_0} F_{V_0}}{\left\langle \frac{dF_{Vc}}{dt_r} \right\rangle c_{A_0}} \quad (\text{VIII})$$

$$D''_{a_{I_0}} = \frac{r_{A_0} F_{V_0} t_R^*}{\int_0^{t_R^*} \left(\frac{dF_{Ac}}{dt_r} \right) dt_r^*} = \frac{r_{A_0} F_{V_0}}{\left\langle \frac{dF_{Ac}}{dt_r} \right\rangle_R} \quad (\text{IX})$$

Si se hubiese elegido a la corriente secundaria como referencia, hubiera aparecido un adimensional más en lugar del uno en el segundo miembro de la (34).

$$M_A = c_{A_0} / c_{Ac} \quad (\text{X})$$

Reescribiendo la (34) tenemos:

$$r_A^* \left[\left(1 + \delta_A^c x_A \right) + \frac{t_r^*}{D'_{a_{I_0}}} \right] = \left[1 + \frac{t_r^*}{D''_{a_{I_0}}} \right] \frac{dx_A}{dt_r^*} \quad (\text{35})$$

La ecuación (35) es idéntica a la (24).

Hay un caso simplificado concomitante con el del reactor combinado y que ahora está dado por un flujo cruzado de composición y caudal constantes y uniformemente repartido a lo largo del reactor.

Si bien para el reactor combinado ésta era una posibilidad muy realista, para el RTFC no lo es tanto ya que se necesitaría una pared semipermeable para lograrlo plenamente.

En este caso se tendrá que

$$dF_{Ac}/dt_r = F_{Ac}/t_r ; \quad \int_0^{t_r} \left(\frac{dF_{Ac}}{dt_r} \right) dt_r = F_{Ac} \quad (\text{XI})$$

$$dF_{Vc}/dt_r = F_{Vc}/t_r \quad ; \quad \int_0^{t_r} \left(\frac{dF_{Vc}}{dt_r} \right) dt_r = F_{Vc} \quad (\text{XII})$$

En consecuencia, la ecuación (33) se reduce a:

$$r_A \left[F_{V_0} (1 + \delta_A^c x_A) + F_{Vc} \right] = \left[F_{V_0} c_{A_0} + F_{Ac} \right] \frac{dx_A}{dt_r} \quad (36)$$

que es análoga a la ecuación (25) del reactor combinado.

A su vez, la (35) se simplifica a:

$$r_A^* \left[(1 + \delta_A^c x_A) + \frac{t_r^*}{D_{a_{I_0}}} \right] = \left[1 + \frac{t_R^*}{D_{a_{I_0}}} \right] \frac{dx_A}{dt_r^*} \quad (37)$$

que es igual a la (26) del reactor combinado.

1.2 - Reactores tubular y discontinuo.

La ausencia de corriente secundaria elimina uno de los factores de variación de volumen (o velocidad) y del número de moles del componente de referencia. En consecuencia, ahora es:

$$n_A^0 = n_{A_0} \quad ; \quad F_A^0 = F_{A_0}$$

$$\delta_A = c_{A_0} \sum_{I=1}^{I=p} \nu_I V_{M_I} \quad (38)$$

De manera que las ecuaciones (15) y (16) se reducen respectivamente a:

$$r_A = \frac{c_{A_0}}{1 + \delta_A x_A} \frac{dx_A}{dt_r} \quad (39)$$

$$r_A = \frac{c_{A_0}}{1 + \delta_A x_A} \frac{dx_A}{dt} \quad (40)$$

donde se ve que ahora las variables de analogía son $t_r - t$:

Para sistema isocórico ($\delta_A = 0$); la ecuación (39) se puede escribir:

$$r_A = c_{A0} \frac{dx_A}{dt_{r_0}} \quad (41)$$

en donde como ahora es $F_V = F_{V_0}$, se ha hecho $t_r = t_{r_0} = V/F_{V_0}$. Las variables de analogía son pues $t_{r_0} - t$.

III. CASOS PARTICULARES

De acuerdo con la clasificación propuesta en un trabajo anterior (1) y habiendo tomado en cuenta las analogías que figuran en la parte II de este trabajo, se tratarán casos particulares de diseño isotérmico de reactores homogéneos incompresibles. En el cuadro n° 1 se intenta mostrar genéricamente la clasificación.

Esta sistemática tiene por objeto ampliar la visión del diseño de reactores homogéneos encarándola desde un punto de vista general. Han sido resueltos los casos que reunían mayor interés. En aquellos en que por su complejidad (que requiere condiciones muy particulares para su resolución) o en los que por distintas razones no necesitan un tratamiento en esta clasificación, se han indicado los lineamientos del diseño o sus dificultades más importantes. En los casos de reactores con reciclo siempre se ha supuesto que la contribución del mismo al volumen del reactor es despreciable.

CUADRO N° 1

A) Etapas de evolución del reactor

1. Reactor en etapa de llenado
2. Reactor ya lleno por la corriente primaria
 - 2.1 Estado transitorio
 - 2.2 Estado estacionario
(Los casos 2 pueden ser concebidos sin reciclo o con reciclo total o parcial).

B) Tipos de reactores

- I. Simples (sin corriente secundaria)

- I.1 Transcurso temporal: R.D.
- I.2 Transcurso espacial: I.2.1 - R.T.A.
I.2.2 - B.T.A.
I.2.3 - R.T.

II. Complejos (con corriente secundaria)

- II.1 Transcurso temporal: R.C.
- II.2 Transcurso espacial: II.2.1 - T.A.F.C.
II.2.2 - B.T.A.F.C.
II.2.3 - R.T.F.C.

Nota: en el análisis de los casos particulares se tratan todos los reactores señalados en B, para cada una de las tres etapas que figuran en A.

1. Reactores en etapa de llenado

I. Reactores simples

I.1 Transcurso temporal: reactor discontinuo

De acuerdo al balance

$$F_{V_0} c_{A_0} = r_A V_1 + \frac{d}{dt} (c_A V_1) \quad (42)$$

y considerando

$$c_A = c_{A_0} (1 - x_A) \quad ; \quad V_1 = F_{V_0} t \quad (XIII)$$

$$\frac{d}{dt} c_A V_1 = \frac{d}{dt} F_{V_0} c_A t = F_{V_0} c_A + F_{V_0} t \frac{dc_A}{dt}$$

se llega a

$$r_A t = c_{A_0} - \frac{d}{dt} c_A t \quad (43)$$

que en términos de conversión queda

$$r_A = c_{A_0} \left[\frac{1}{t} \frac{d}{dt} x_A t \right] \quad (44)$$

La (44) puede ser expresada en forma adimensional como

$$r_A^* = \frac{d}{dt^*} (x_A t^*) \quad (45)$$

Se ha aplicado la ecuación para el caso

$$r_A = k c_A \quad (XIV)$$

y la solución obtenida es

$$x_A = 1 - \frac{1}{kt} (1 - e^{-kt}) \quad (46)$$

para la condición inicial $t = 0$; $x_A = 0$.

Cuando $t = V_R/F_{V_0}$ se obtiene el valor x_{A_i} que representa la conversión en el instante en que se llenó el reactor.

$$x_{A_i} = 1 - \frac{F_{V_0}}{kV_R} \left[1 - \exp \left(- \frac{k V_R}{F_{V_0}} \right) \right] \quad (47)$$

I.2 Transcurso espacial

I.2.1 Reactor tanque agitado

Son válidas las ecuaciones obtenidas para el reactor discontinuo.

I.2.2 Batería de tanques agitados

El llenado de una batería de N tanques agitados ofrece algunas dificultades. Cuando ya se ha llenado el primer reactor de la serie (proceso que se ha analizado ya), éste es un reactor "ya lleno" que comienza un período transitorio a volumen constante. En el mismo momento comienza a alimentar al segundo, que inicia su llenado. Puede ocurrir que, durante el llenado del segundo, el primero llegue o no al estado estacionario. Quizá esto ocurra cuando se esté llenando el reactor j .

Hay, por lo tanto, una serie de suposiciones particulares para cada sistema que dificultan un tratamiento muy general. Un caso particularmente trivial es aquel en que el

transitorio "ya lleno" de cada unidad es nulo porque así la concentración de alimentación de cada reactor es constante, pero se daría el caso, por consiguiente, de que al terminarse de llenar el último reactor ya la batería completa estaría en estado estacionario. La verdadera complicación proviene, entonces, del tratamiento del "ya lleno".

No obstante se intentará una forma de planteo en la cuál se reflejará analíticamente el problema. Supongamos que en el llenado de una batería de N reactores, estamos en la siguiente situación:

m reactores han llegado al estado estacionario
 n-m reactores se encuentran en transitorio ya lleno
 el reactor n+ 1 se está llenando
 y hay N - (n+1) reactores vacíos.

Es intuitivo que los m reactores en estado estacionario son los m primeros reactores, y luego, en el orden expuesto, se van sucediendo los otros estados a lo largo del llenado de la batería.

Para los m primeros reactores se cumple

$$\begin{aligned}
 F_{V_0} c_{A_0} &= r_{A_1} V_1 + F_{V_0} c_{A_1} \\
 F_{V_0} c_{A_1} &= r_{A_2} V_2 + F_{V_0} c_{A_2} \\
 &\text{-----} \\
 F_{V_0} c_{A_{m-1}} &= r_{A_m} V_m + F_{V_0} c_{A_m}
 \end{aligned}
 \tag{XV}$$

Sumando miembro a miembro se obtiene

$$F_{V_0} c_{A_0} = F_{V_0} c_{A_m} + \sum_{j=1}^m r_{A_j} V_j
 \tag{48}$$

Para los n reactores siguientes, que están en estado transitorio ya lleno, se plantea:

$$\begin{aligned}
 F_{V_0} c_{A_m} &= r_{A_{m+1}} V_{m+1} + F_{V_0} c_{A_{m+1}} + V_{m+1} \frac{d}{dt} c_{A_{m+1}} \\
 F_{V_0} c_{A_{m+1}} &= r_{A_{m+2}} V_{m+2} + F_{V_0} c_{A_{m+2}} + V_{m+2} \frac{d}{dt} c_{A_{m+2}} \\
 &\text{-----}
 \end{aligned}
 \tag{XVI}$$

$$F_{V_0} c_{A_{n-1}} = r_{A_n} V_n + F_{V_0} c_{A_n} + V_n \frac{d}{dt} c_{A_n} \quad (\text{XVI})$$

Sumando miembro a miembro se obtiene

$$F_{V_0} c_{A_m} = \left[\sum_{j=m+1}^n (r_{A_j} V_j + V_j \frac{dc_{A_j}}{dt}) \right] + F_{V_0} c_{A_n} \quad (49)$$

Sustituyendo la (49) en la (48), queda:

$$F_{V_0} c_{A_0} = \sum_{j=1}^m r_{A_j} V_j + \sum_{j=m+1}^n V_j (r_{A_j} + \frac{dc_{A_j}}{dt}) + F_{V_0} c_{A_m} \quad (50)$$

En el reactor n+1 ocurre

$$F_{V_0} c_{A_n} = r_{A_{n+1}} V_{n+1} (t) + \frac{d}{dt} \left[c_{A_{n+1}} V_{n+1} (t) \right] \quad (\text{XVII})$$

donde con $V_{n+1}(t)$ hemos querido señalar el carácter variable del volumen de este reactor.

Finalmente, la expresión para toda la batería queda

$$F_{V_0} c_{A_0} = \sum_{j=1}^m r_{A_j} V_j + \sum_{j=m+1}^n V_j (r_{A_j} + \frac{dc_{A_j}}{dt}) + r_{A_{n+1}} V'_{n+1} + \frac{d}{dt} (c_{A_{n+1}} V'_{n+1}) \quad (51)$$

donde, indudablemente, m y n van variando a lo largo del tiempo.

1.2.3. Reactor tubular

El reactor tubular isotérmico a flujo pistón no posee estado transitorio. La conversión para un volumen $V < V_R$ durante el llenado será la resultante del balance

$$- F_{V_0} dc_A = r_A dV \quad (52)$$

integrado entre cero y el volumen V que corresponda. Si $V=V_R$ tendremos el caso particular del balance con el reactor ya lleno.

Si, por ejemplo, se adopta la cinética

$$r_A = k c_A \quad (\text{XVIII})$$

la solución es

$$c_A = c_{A0} \left[\exp (- kV / FV_0) \right] \quad (53)$$

o, en términos de conversión

$$x_A = 1 - \exp (- kV / FV_0) \quad (54)$$

Como el exponente es el primer número de Damköhler para el valor V de llenado, la (54) se transforma en

$$x_A = 1 - \exp (Da_{I_0}) \quad (55)$$

donde debe interpretarse que Da_{I_0} se refiere a un volumen cualquiera entre 0 y V_R .

II. Reactores complejos

II.1 Transcurso temporal; reactor combinado

El reactor combinado ha sido tratado en las analogías que constituyen la parte II de este trabajo. De acuerdo a distintos regímenes de alimentación de la corriente secundaria, se han obtenido las ecuaciones (22) a (26).

Si se toma la reacción



$$r_A = k \left[c_A c_B - (c_C c_D / K) \right] \quad (\text{XX})$$

llevada a cabo en un reactor combinado puede ocurrir que:
a) se agregue B sobre A; b) se agregue A sobre B. Para el caso en que la corriente secundaria sea a caudal y composición constante, y tomando a A como reactivo de referencia, se llega a:

$$a) \quad \frac{dx_A}{dt^*} = (b - \frac{cd}{k}) \frac{Da_{I0}}{t^* + Da_{I0}} x_A^2 + \frac{M_B t^*}{t^* + Da_{I0}} -$$

$$- \left[\frac{b Da_{I0}}{t^* + Da_{I0}} + \frac{M_B t^*}{t^* + Da_{I0}} \right] \quad (56)$$

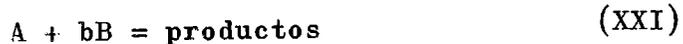
$$M_B = c_{Bc}/c_{A0} \quad \text{C.I. } t^* = 0 \quad x_A = 0$$

$$b) \quad \frac{dx_A}{dt^*} = (b - \frac{cd}{k}) \frac{t^*}{t^* + Da_{I0}} x_A^2 + \frac{M_B Da_{I0}}{t^* + Da_{I0}} -$$

$$- \left[\frac{1}{t^*} + \frac{bt^*}{t^* + Da_{I0}} + \frac{M_B Da_{I0}}{t^* + Da_{I0}} \right] x_A$$

$$M_B = c_{B0}/c_{Ac} \quad \text{C.I. } t^* = 0 \quad x_A = 0 \quad (57)$$

En el caso de la reacción irreversible



$$r_A = k c_A c_B \quad (XXII)$$

valen las mismas ecuaciones haciendo $K = \infty$.

La integración de las (56) y (57) puede llevarse a cabo con computadora. En la bibliografía se las conoce como ecuaciones diferenciales de Ricatti. No obstante, existen casos simplificados de las mismas, cuyas soluciones analíticas se presentan a continuación, siempre para la condición inicial $t^* = 0$; $x_A = 0$. Estas soluciones son, en realidad, los casos límites para las relaciones volumen inicial a volumen agregado al tiempo t . Dicho en términos adimensionales, las relaciones entre t^* y Da_{I0} .

Supongamos que se opera para un dado valor fijo de M_B . Si se está agregando B sobre A y $t^* \ll Da_{I0}$, el volumen de B agregado es sumamente pequeño y entonces A prácticamente no se convierte. En el caso de que el volumen agregado sea considerable, la conversión de A sigue la ecuación que figura en el cuadro nº 2.

CUADRO N° 2

$$t^* \ll Da_{I0} \qquad t^* \gg Da_{I0}$$

a) Caso B sobre A: $x_A = 0$ $x_A = 1 - e^{-M_B t^*}$

b) Caso A sobre B: $x_A = 1 - \frac{1}{M_B t^*} (1 - e^{-M_B t^*})$ $x_A = 0$

Si por el contrario se agrega A sobre B y el volumen de A agregado es pequeño, la conversión de A a lo largo del tiempo está expresada también en el cuadro n° 2. Pero si en cambio el volumen agregado es muy grande ($t^* \gg Da_{I0}$), A prácticamente no se convierte dado que hay inicialmente poca cantidad de B. Se recordará, especialmente en este caso, que la conversión siempre se refiere a n_A^T , número total de moles de A agregados al tiempo t, incluyendo los de la corriente primaria según figura en la ecuación (19).

Algunos cálculos preliminares efectuados en computadora muestran una peculiaridad para el caso general de agregado de A sobre B: graficada la conversión x_A en función de t^* (tomando a Da_{I0} , M_B , K , b , c y d como parámetros) se observa un máximo. Significa que la velocidad de agregado de A comienza a superar a la velocidad de consumo por reacción química.

II.2 Transcurso espacial

II.2.1 Reactor T.A. a flujo cruzado

La ecuación de diseño se reduce a la del tanque agitado o a la del reactor discontinuo, si se hace intervenir a la corriente total de entrada:

corriente primaria $F_{V0} c_{A0}$

corriente secundaria $F_{Vc} c_{Ac}$

corriente total de entrada $F_{V0} c_{A0} + F_{Vc} c_{Ac}$

En estos casos conviene referir la conversión al valor promedio de concentración inicial de A.

$$\langle c_{A0} \rangle = (F_{V0} c_{A0} + F_{Vc} c_{Ac}) / (F_{V0} + F_{Vc}) \quad (58)$$

es decir

$$c_A = \langle c_{A0} \rangle (1 - x_A) \quad (XXIII)$$

De modo que la ecuación de diseño es, finalmente, similar a la (42), con los agregados anteriormente expuestos:

$$F_{V0} c_{A0} + F_{Vc} c_{Ac} = r_A V_1 + \frac{d}{dt} (V_1 c_A) \quad (59)$$

o también

$$(F_{V0} + F_{Vc}) \langle c_{A0} \rangle = r_A V_1 + \frac{d}{dt} (V_1 c_A) \quad (60)$$

Adoptando las siguientes relaciones

$$V_1 = (F_{V0} + F_{Vc}) t \quad (XXIV)$$

$$\frac{d}{dt} (V_1 c_A) = (F_{V0} + F_{Vc}) \left[c_A + t \frac{dc_A}{dt} \right] \quad (XXV)$$

se llega a

$$r_A t = \langle c_{A0} \rangle - \frac{d}{dt} (c_A t) \quad (61)$$

que no difiere de la (43) salvo en el valor $\langle c_{A0} \rangle$.

II.2.2 Batería de T.A.F.C.

Se obtiene una expresión similar a la (51), razonando de la misma manera que en I.2.2, pero agregando el aporte de la corriente secundaria.

$$\begin{aligned} F_{V0} c_{A0} + \frac{n+1}{N} F_{Vc} c_{Ac} &= \sum_{j=1}^m r_{Aj} V_j + r_{An+1} V'_{n+1} + \\ &+ \sum_{j=m+1}^n V_j \left(r_{Aj} + \frac{dc_{Aj}}{dt} \right) + \frac{d}{dt} (c_{An+1} V'_{n+1}) \end{aligned} \quad (62)$$

El segundo término del primer miembro simboliza a la fracción del flujo cruzado total que ha sido aportada al sistema hasta el reactor $n + 1$. Si bien en estado estacionario no interesa cómo ha sido la secuencia de ingreso de las dos corrientes al reactor, en los balances para estado transitorio se ha supuesto que el comienzo del agregado de corriente secundaria a un reactor es simultáneo con el ingreso de corriente primaria. Desde ya, m y n son funciones del tiempo.

Obviamente, las posibilidades de iniciar la operación de una batería T.A.F.C. son muchas y, por tanto, serán función de cada necesidad. En ese caso el cálculo del estado transitorio dependerá de cómo se haya ejecutado la operación, y no será válida, en general, la (62).

II.2.3 Reactor tubular a flujo cruzado

Del mismo modo que en II.2.2, existen muchas formas de iniciar el llenado de un R.T.F.C. y cada una de ellas tendrá su transitorio. Para el caso ideal en que la corriente secundaria ingrese al reactor a la distancia z de la entrada del mismo cuando justamente la corriente primaria haya recorrido la misma distancia z , será válida la (36) que, en lugar de utilizarse para todo el reactor, se emplea para la porción que corresponda.

En I.2.3 decíamos que el reactor tubular no poseía estado transitorio. En el R.T.F.C., postular esta forma de ingreso de la corriente secundaria significa, del mismo modo, la no existencia del transitorio.

2. Reactor ya lleno por la corriente primaria

2.1 Estado transitorio

2.1.1 Sin reciclo

I. Reactores simples

I.1 Transcurso temporal; reactor discontinuo

El reactor discontinuo es esencialmente transitorio. No puede definirse un estado estacionario, de modo que el diseño en estado transitorio es el diseño del reactor. Como se sabe la ecuación es:

$$r_A = dc_A/dt \quad (63)$$

Una observación fundamental es que para $t = 0$, no es $x_{Ai} = 0$ sino que, según se ha obtenido en la ecuación (47) es

$$x_{Ai} = 1 - \frac{F_{V_0}}{kV_R} \left[1 - \exp(-k V_R/F_{V_0}) \right] \quad (XXVI)$$

I.2 Transcurso espacial

I.2.1 Reactor tanque agitado

Para plantear el estudio transitorio del reactor tanque agitado ya lleno, se hace

$$F_{V_0} c_{A_0} = F_{V_0} c_A + r_A V_R + V_R \frac{dc_A}{dt} \quad (64)$$

que, expresada en conversiones, se transforma en

$$F_{V_0} c_{A_0} \cdot x_A = r_A V_R - V_R c_{A_0} \frac{dx_A}{dt} \quad (65)$$

Veamos el caso

$$r_A = k c_{A_0} (1 - x_A) \quad (XXVII)$$

$$t = 0 \quad x_A = x_{Ai} \quad (XXVIII)$$

donde x_{Ai} está definida por la (47); así se obtiene

$$x_A = \frac{Da_{I_0}}{1 + Da_{I_0}} + \left[\frac{1}{1 + Da_{I_0}} - \frac{1 - e^{-Da_{I_0}}}{Da_{I_0}} \right] \exp \left(- \frac{1 + Da_{I_0}}{Da_{I_0}} t^* \right) \quad (66)$$

Esta ecuación da el valor de la conversión de un tanque agitado luego de un tiempo t^* contado a partir del instante en que el reactor se llenó. Se ve que para $t^* = \infty$, x_A tiende al valor de la conversión en estado estacionario.

Si no se toma en cuenta el valor x_{Ai} , es decir, la reacción no ha progresado suficientemente durante el llenado del reactor, se llega a la expresión simplificada

$$x_A = \frac{Da_{I0}}{1 + Da_{I0}} \left[1 - \exp \left(- \frac{1 + Da_{I0}}{Da_{I0}} t^* \right) \right] \quad (67)$$

I.2.2 Batería de tanques agitados

En este caso, ya la batería ha sido llenada completamente y sólo tendremos dos tipos de situaciones

- m reactores en estado estacionario
- N-m reactores en transitorio ya lleno

De modo que tomando como base la (51) se obtiene

$$F_{V0} c_{A0} = F_{V0} c_{AN} + \sum_{j=1}^m r_{Aj} V_j + \sum_{j=m+1}^N V_j \left(r_{Aj} + \frac{dc_{Aj}}{dt} \right) \quad (68)$$

donde m y c_{AN} son funciones de t.

I.2.3 Reactor tubular

El reactor tubular no posee estado transitorio una vez lleno.

III. Reactores complejos

II.1 Transcurso temporal; reactor combinado

No tiene sentido hablar de un reactor combinado ya lleno. Si la reacción prosigue a partir del momento en que se anula la corriente secundaria, se transforma en un reactor discontinuo.

II.2 Transcurso espacial

II.2.1 Reactor T.A. a flujo cruzado

El transitorio ya lleno del T.A.F.C. puede plantearse de la misma manera que el tanque agitado simple, pero utilizando el valor $\langle c_{A0} \rangle$ definido en la (58).

El balance se plantea

$$(F_{V0} + F_{Vc}) \langle c_{A0} \rangle = (F_{V0} + F_{Vc}) c_A + r_A V_R + V_R \frac{dc_A}{dt} \quad (69)$$

Para el caso de una cinética de primer orden irreversible,

ble, se llegaría a una ecuación formalmente igual a la (66) pero definiendo

$$= k V_R / (F_{V_0} + F_{V_c}) \quad (\text{XXIX})$$

II.2.2 Batería de T.A.F.C.

Tomando como base la (62) podemos plantear

$$F_{V_0} c_{A_0} + F_{V_c} c_{A_c} = (F_{V_0} + F_{V_c}) c_{A_N} + \sum_{j=1}^m r_{A_j} V_j + \sum_{j=m+1}^N V_j \left(r_{A_j} + \frac{dc_{A_j}}{dt} \right) \quad (70)$$

donde se han tomado en cuenta

- m reactores en estado estacionario
- N-m reactores en transitorio ya lleno

Los valores de m y c_{A_N} dependen del tiempo.

II.2.3 Reactor tubular a flujo cruzado

Si el reactor ha sido llenado tal como se plantea en 1.II.2.3, no existe estado transitorio del R.T.F.C. ya llenado, y vale la (36). Cualquier otra forma de llenado debe ser estudiada particularmente.

2.1.2 Con reciclo (parcial o total)

I. Reactores simples

I.1 Transcurso temporal; reactor discontinuo

El reciclo parcial no altera el diseño del reactor, siempre que se mantengan las condiciones de mezclado ideal. El reciclo total implica que todo el volumen del reactor está en circulación al mismo tiempo. Valen las salvedades anteriores.

I.2 Transcurso espacial

I.2.1 Reactor tanque agitado

La conversión del reactor tanque agitado con reciclo es independiente de la relación de reciclo, a menos de al-

teraciones en la fluidodinámica, según se ha visto.

Supongamos que se está reciclando un caudal F_{VR} y que el ingreso de reactivo fresco a concentración c_{Ao} se produce a un caudal F_{Vo} . El balance es, entonces

$$F_{Vo} c_{Ao} + F_{VR} c_A = (F_{Vo} + F_{VR}) c_A + r_A V_R + V_R \frac{dc_A}{dt} \quad (71)$$

De la ecuación (64) surge directamente la conversión x_A en una forma implícita que conviene a nuestro desarrollo;

$$x_A = \frac{r_A + \frac{dc_A}{dt}}{c_{Ao}} \cdot \frac{V_R}{F_{Vo}} \quad (72)$$

De la (71) podemos obtener

$$\frac{F_{Vo} c_{Ao} + F_{VR} c_A}{F_{Vo} + F_{VR}} = \frac{r_A + \frac{dc_A}{dt}}{F_{Vo} + F_{VR}} V_R + c_A \quad (73)$$

Si definimos la relación de reciclaje como

$$R = F_{VR} / (F_{Vo} + F_{VR}) \quad (74)$$

la (73) queda

$$(1 - R) c_{Ao} + R c_A = (r_A + \frac{dc_A}{dt}) \frac{V_R}{F_{Vo} + F_{VR}} + c_A \quad (75)$$

por lo que

$$x_A = \frac{r_A + \frac{dc_A}{dt}}{c_{Ao}} \frac{V_R}{(1 - R) (F_{Vo} + F_{VR})} \quad (76)$$

Multiplicando y dividiendo por F_{Vo} y usando la (74), se llega a la (64) formalmente

$$x_A = \frac{r'_A + \frac{dc'_A}{dt}}{c_{Ao}} \frac{V_R}{F_{Vo}} \quad (77)$$

donde hemos señalado especialmente el término químico y el de acumulación porque en principio podrían ser diferentes. Pero es evidente que si se diseña para la misma conversión a la salida en (72) y en (77), no hay duda que se cumple

$$r_A = r'_A \quad \frac{dc_A}{dt} = \frac{dc'_A}{dt} \quad (78)$$

dado que un tanque idealmente agitado opera a la concentración de salida. Si bien el procedimiento seguido desde la (72) a la (78) parece un tanto complicado -sobre todo teniendo en cuenta que simplificando $Fv_R c_A$ en ambos miembros de la (71) se llega directamente a la (64)- es útil plantearlo a esta altura porque se aplicará como metodología para la batería de tanques agitados.

Para resumir y expresándonos en términos de diseño, si se desea obtener una dada conversión en un tanque agitado con reciclo no es necesario alterar el volumen de reacción calculado para la misma conversión y sin reciclo, siempre que coincidan ambos Fv_0 y que la contribución volumétrica del reciclo sea despreciable. Si no lo es, el volumen total de reacción será el del reactor más el del reciclo.

1.2.2 Batería de tanques agitados

Ante todo debe definirse desde y hasta cuál reactor se recicla. Si el reciclo se hace para cada reactor individualmente, vale lo dicho para un tanque agitado. En principio, el reciclo puede efectuarse desde cualquier reactor p hasta un reactor q. Como en nuestra sistemática hemos visto a la batería como una unidad trataremos el caso en que el reciclo se efectúe desde el último reactor al primero. Esto no es limitante puesto que las conclusiones podrían ser aplicadas a una batería en la que existan reciclos entre j reactores cualesquiera.

Podremos decir, en general, que la reacción de reciclo alterará la conversión cuando dicha corriente ingresa a un sistema que opera a una concentración distinta. Evidentemente la conversión no se altera en los reactores discontinuo, tanque agitado, combinado y tanque agitado a flujo cruzado. En las baterías y en reactores tubulares simples o complejos esta condición no se cumple y, por tanto, deberíamos esperar una alteración de la conversión que será función de

la relación de reciclo.

De la misma forma en que obtuvimos la (72) podemos obtener la siguiente expresión a partir de la (68):

$$x_A = \frac{\sum_{j=1}^N r_{Aj} V_j + \sum_{j=m+1}^N \frac{dc_{Aj}}{dt} V_j}{F_{V_0} c_{A_0}} \quad (79)$$

Siguiendo el mismo procedimiento que se efectuó desde la (73) a la (77) se llega a

$$x_A = \frac{\sum_{j=1}^N r'_{Aj} V_j + \sum_{j=m+1}^N \frac{dc'_{Aj}}{dt} - V_j}{F_{V_0} c_{A_0}} \quad (80)$$

En este caso, evidentemente nada se puede decir acerca de las concentraciones en cada tanque con respecto a los valores de la (79), que serán, en principio, diferentes, dado que la corriente de reciclo ingresa a un reactor que opera a una concentración distinta a la del reciclo.

1.2.3 Reactor tubular

Tomando la definición de $\langle c_{A_0} \rangle$, de forma similar a la ecuación (58).

$$\langle c_{A_0} \rangle = (F_{V_0} c_{A_0} + F_{VR} c_A) / (F_{V_0} + F_{VR}) \quad (81)$$

Del balance para el reactor tubular surge

$$- \frac{V_R}{F_{V_0} + F_{VR}} = \int_{\langle c_{A_0} \rangle}^{c_A} \frac{dc_A}{r_A} \quad (82)$$

Si se propone una cinética $r_A = k c_A$, e integrando,

$$- \frac{k V_R}{F_{V_0} + F_{VR}} = \ln \frac{c_A}{(1 - R) c_{A_0} + R c_A} \quad (83)$$

Reemplazando por relaciones ya vistas y reescribiendo se obtiene

$$(1 - R) k V_R / F_{V_0} = \ln \left[(1 - R) \frac{c_{A_0}}{c_{A1}} + R \right] \quad (84)$$

Despejando c_{A1}/c_{A0} se puede obtener la conversión como

$$x_A = 1 - \frac{c_{A1}}{c_{A0}} = 1 - \frac{1 - R}{\exp [(1-R) (k V_R / F_{V0})] - R} \quad (85)$$

Obsérvese que si $R = 0$, se llega a la expresión clásica de primer orden en reactor tubular sin reciclo. El valor $k V_R / F_{V0}$ es el primer número de Damköhler para el reactor sin reciclo. Este valor, multiplicado por el valor $(1 - R)$ nos da el número de Damköhler para el tiempo de residencia del mismo reactor con reciclo. Entonces

$$x_A = 1 - \frac{1 - R}{\exp [(1 - R) Da_{I0}] - R} \quad (86)$$

II. Reactores complejos

II.1 Transcurso temporal; reactor combinado

El reciclo no altera el diseño del reactor salvo que modifique sustancialmente la condición fluídodinámica con respecto al mismo reactor pero sin reciclo.

II.2 Transcurso espacial

II.2.1 Reactor tanque agitado a flujo cruzado

Valen las mismas consideraciones que para el reactor tanque agitado. En el balance (71) sólo hay que sustituir F_{V0} por $(F_{V0} + F_{V0R})$ y c_{A0} por $\langle c_{A0} \rangle$.

II.2.2 Batería de tanques agitados a F.C.

Hemos visto que, en general, en las baterías de tanques los balances y, por lo tanto las soluciones, dependen de cada elección particular. El planteo consiste en agregar el término de reciclo a la (70). Las consideraciones son las mismas que para la batería de tanques agitados.

II.2.3 Reactor tubular a flujo cruzado

La (27) indica el balance de cantidad de materia para A en el reactor tubular a flujo cruzado sin reciclo. En el caso de que éste exista, el balance se altera de la siguiente forma:

$$F_{V_0} c_{A_0} + F_{VR} c_A + dF_{Ac} = \\ = (F_{V_0} + F_{Vc} + F_{VR}) (c_A + dc_A) + r_A dV \quad (87)$$

Evidentemente, tal como se ha visto desde la (82) hasta la (86), el reciclo alterará la conversión en reactores tubulares.

Con la transformación

$$F_{V_0} c_{A_0} + F_{VR} c_A = (F_{V_0} + F_{VR}) \langle c_{A_0} \rangle = F_A \quad (88)$$

la (87) queda

$$F_A + dF_{Ac} = (F_{V_0} + F_{Vc} + F_{VR}) (c_A + dc_A) + r_A dV \quad (89)$$

La (89) puede integrarse de la misma manera que las (28) a (35). Si admitimos las simplificaciones que condujeron a la (36) o a la (37), la expresión equivalente para un sistema con reciclo es:

$$r_A \left[F_{V_0} (1 - R) + F_{Vc} \right] t_r = \left[F_{V_0} (1 - R) c_{A_0} + F_{Ac} t_R \right] \frac{dx_A}{dt_r} \\ 2.2 \quad \underline{\text{Estado estacionario}} \quad (90)$$

2.2.1 Sin reciclo

I. Reactores simples

I.1 Transcurso temporal: reactor discontinuo

No posee estado estacionario

I.2 Transcurso espacial

I.2.1 Reactor tanque agitado

Como es bien conocido, el diseño resulta de resolver adecuadamente la ecuación

$$F_{V_0} c_{A_0} = F_{V_0} c_A + r_A V_R \quad (91)$$

La (91) se obtiene sin tomar en cuenta el término transitorio de la (64).

Para la cinética

$$r_A = k c_A \quad (\text{XXX})$$

la solución es

$$c_A/c_{A0} = \left[1 + (kV / F_{V0}) \right] \quad (92)$$

que, expresándola en términos de conversión y número de Damköhler vale

$$x_A = Da_{I0} / (1 + Da_{I0}) \quad (93)$$

1.2.2 Batería de tanques agitados

Si en la (68) consideramos que todos los reactores han llegado al estado estacionario, el planteo es:

$$F_{V0} c_{A0} = \sum_{j=1}^N r_{Aj} V_j + F_{V0} c_{AN} \quad (94)$$

Para el caso de estado estacionario, existe una alternativa ya conocida en el planteo de la batería. Si para cada tanque vale

$$V_j / F_{V0} = (c_{Aj-1} - c_{Aj}) / r_{Aj} \quad (95)$$

será

$$c_{Aj-1} / c_{Aj} = 1 + \left[r_{Aj} V_j / F_{V0} c_{Aj} \right] \quad (96)$$

y

$$\frac{c_{A0}}{c_{AN}} = \frac{c_{A0}}{c_{A1}} \frac{c_{A1}}{c_{A2}} \dots \frac{c_{AN-1}}{c_{AN}} = \prod_{j=1}^N \left(1 + \frac{r_{Aj} V_j}{F_{V0} c_{Aj}} \right) \quad (97)$$

por lo que

$$x_A = 1 - \frac{1}{\prod_{j=1}^N \left[1 + (r_{Aj} V_j / F_{V0} c_{Aj}) \right]} \quad (98)$$

La (98) ya ha sido explicitada por otros autores por lo menos para reacciones irreversibles de primero y segundo orden, y se verifica que para $N \rightarrow \infty$ la conversión coincide con la de un reactor tubular del mismo volumen total. Si todos los tanques son iguales entre sí hay soluciones analíticas para los casos citados. Si los tamaños son diferentes puede recurrirse a soluciones numéricas o gráficas.

Para reacción de primer orden irreversible se llega a.

$$t_N = (N / k) \left[(c_{A0} / c_{AN})^{1/N} - 1 \right] \quad (99)$$

donde t_N es el tiempo de residencia para N reactores. De acuerdo a lo dicho, es

$$\lim_{N \rightarrow \infty} t_N = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{A0}}{c_{A\infty}} \quad (XXXI)$$

que es la expresión para reactor tubular, reacción de primer orden irreversible.

I.2.3 Reactor tubular

La ecuación de cambio para A es

$$F_{V0} c_{A0} dx_A = r_A dV \quad (100)$$

Como ejemplo se citará la solución para $r_A = k c_A$

$$x_A = 1 - \exp(-k V_R / F_{V0}) \quad (101)$$

II. Reactores complejos

II.1 Transcurso temporal: reactor combinado

Como cualquier reactor de transcurso temporal, por definición no posee estado estacionario.

II.2 Transcurso espacial

II.2.1 Reactor T.A. a flujo cruzado

Para el diseño se aplicará la (69) pero sin considerar el término transitorio.

$$(F_{V0} + F_{Vc}) \langle c_{A0} \rangle = (F_{V0} + F_{Vc}) c_A + r_A V_R \quad (102)$$

Para cinética $r_A = k c_A$ se obtiene

$$x_A = D_{aI0} / (1 + D_{aI0}) \quad (103)$$

donde en este caso

$$D_{aI0} = k V_R / (F_{V0} + F_{Vc}) \quad (XXXII)$$

II.2.2 Batería de T.A. a flujo cruzado

Eliminando el término transitorio de la (70) y considerando que todo el sistema ha llegado a estado estacionario, ob-

tenemos

$$F_{V_0} c_{A_0} + F_{V_c} c_{A_c} = (F_{V_0} + F_{V_c}) c_{A_N} + \sum_{j=1}^N r_{A_j} V_j \quad (104)$$

Si efectuamos en cambio un planteo similar al de la ecuación (95), donde se entiende que para el sistema de N reactores deberemos usar

$$\langle c_{A_{j-1}} \rangle = \frac{(F_{V_i}/N) c_{A_c} + F_{V_0} c_{A_{j-1}}}{(F_{V_i}/N) c_{A_c} + F_{V_0}} \quad (105)$$

(expresión en la que $c_{A_{j-1}}$ es la concentración de salida del reactor $j-1$ y $\langle c_{A_{j-1}} \rangle$ es la concentración promedio de entrada al reactor j) se obtiene un resultado similar a la (99); si los N reactores son iguales y la reacción es irreversible y de primer orden se obtiene

$$t_N = (N / k) \left[(\langle c_{A_0} \rangle / c_{A_N})^{1/N} - 1 \right] \quad (106)$$

donde evidentemente hemos usado $\langle c_{A_0} \rangle$ (concentración promedio de entrada al primer reactor) en lugar de c_{A_0} que figura en la (99).

II.2.3 Reactor tubular a flujo cruzado

El diseño se realiza sobre la base de la (35) o la ecuación (37).

2.2.2 Con recicló

I. Reactores simples

I.1 Transcurso temporal: reactor discontinuo

No posee estado estacionario

I.2 Transcurso espacial

I.2.1 Reactor tanque agitado

Vale lo dicho desde la (71) a la (78), pero sin considerar el término que toma en cuenta el estado transitorio. En conclusión, la introducción del recicló no altera la conversión.

I.2.2 Batería de tanques agitados

De la (79) y la (80), sin considerar el término transitorio, surge que el reciclo alterará la conversión.

Podemos aquí efectuar el planteo de la (95) incluyéndole el reciclo. Ahora será

$$\frac{c_{A0}(1 - R) + R c_{AN}}{c_{AN}} = \prod_{j=1}^N \left[1 + \frac{r_{Aj} V_j}{(F_{V0} + F_{VR}) c_{Aj}} \right] \quad (107)$$

Partiendo de esta ecuación se llega a

$$x_A = 1 - \frac{1 - R}{\prod_{j=1}^N \left[1 + (r_{Aj} V_j / F_{V0} c_{Aj}) (1 - R) \right] - R} \quad (108)$$

donde se ve la dependencia de x_A con el reciclo. En particular, si $R = 0$, se llega a la (98).

I.2.3 Reactor tubular

El planteo figura en la ecuación (82) y la solución para primer orden irreversible es la (86). Recordemos que el reactor tubular no posee estado transitorio ya lleno y que, en definitiva, las (82) a (86) eran consideraciones para estado estacionario.

II. Reactores complejos

II.1 Transcurso temporal: reactor combinado

No posee estado estacionario.

II.2 Transcurso espacial

II.2.1 Reactor tanque agitado a flujo cruzado

El balance sigue a la (71) con las siguientes observaciones: sustituir F_{V0} por $(F_{V0} + F_{Vc})$ y c_{A0} por $\langle c_{A0} \rangle$; eliminar el término transitorio.

II.2.2 Batería de tanques agitados a flujo cruzado

Si se elimina el término transitorio en la (70) y se le agrega el reciclo, obtendremos el planteo para este sistema.

II.2.3 Tubular a flujo cruzado

Vale exactamente la ecuación (90).

CONCLUSIONES

1. Todos los casos de diseño de reactores ideales, isotérmicos, quedan representados por alguna forma particular de las ecuaciones (2) y (3).

2. Hay sistemas en los cuáles conviene alterar la definición clásica de conversión y referirla al número total agregado de moles del componente de referencia, tal como se hace en la ecuación (7). La nueva definición ha sido aplicada en este trabajo al tratar las analogías.

3. En sistemas con corriente cruzada no nula la conversión depende de cuatro parámetros adimensionales de tipo Damköhler I. En los casos más comunes de corriente cruzada a composición y caudal constantes, se reducen a dos: uno para cada corriente.

4. Los reactores combinado y tubular a flujo cruzado son similares, es decir responden a la misma ecuación adimensional de diseño. Las variables independientes de analogía son el tiempo de residencia real del RTFC y el tiempo del reactor combinado. Cuando a estos reactores se les elimina la corriente secundaria, se mantiene la similitud (reactores tubular y discontinuo). Si el reactor tubular es isocórico, la variable de analogía pasa a ser el tiempo de residencia calculado según las condiciones de entrada en lugar del real.

5. Al encarar el diseño isotérmico de reactores sin variación de volumen se han tenido en cuenta todos los estados posibles del mismo (transitorio, transitorio ya lleno y estacionario, con o sin reciclo) proponiéndose nuevas formas de encarar el diseño en los casos en que se ha considerado más necesario, obteniéndose las ecuaciones finales para casos particulares de algunos de ellos.

6. El valor de la relación de reciclo no altera la conversión en los reactores discontinuo, tanque agitado, combinado y tanque agitado a flujo cruzado. Sí la altera en los de-

más reactores tratados.

APENDICE

En una mezcla de varios componentes se define la velocidad local media a partir de la velocidad de la especie i (la velocidad v_i de la especie i es la velocidad media de las moléculas en un elemento diferencial de volumen). Hay dos velocidades locales medias:

1. Sobre base másica:

$$v = \frac{\sum_{i=1}^{i=i} \sum_{I=1}^{I=I} v'_{i,I} \rho_{i,I}}{\sum_{i=1}^{i=i} \sum_{I=1}^{I=I} \rho_{i,I}} \quad (\text{XXXIII})$$

2. Sobre base molar:

$$v_M = \frac{\sum_{i=1}^{i=i} \sum_{I=1}^{I=I} v'_{i,I} c_{i,I}}{\sum_{i=1}^{i=i} \sum_{I=1}^{I=I} c_{i,I}} \quad (\text{XXXIV})$$

En un fluido sometido a convección forzada $v'_i = \text{cte}$, y por lo tanto $v' = v'_M$

NOMENCLATURA

a, b, c, d	coeficientes estequiométricos de los componentes A, B, C, D.
c	concentración molar total en mezcla multicomponente, g mol/L ³
c_A	concentración molar del componente A, g mol/L ³
c_p	calor específico a presión constante por unidad de masa, Q/m.T
D_{Am}	coeficiente de dispersión de A (turbulento más molecular) en mezcla multicomponente, L ² /θ
Da_I	número primero de Damköhler; en cada caso figura la definición adoptada

F_A	caudal molar de A alisado temporalmente, g mol/ θ
F_V	caudal volumétrico total alisado temporalmente, L^3/θ
ΔH	variación de entalpía de reacción por unidad de masa, Q/m
i	componente general
j_A	caudal molar turbulento de A, g mol/ θ
k	constante de velocidad de reacción
K	constante de equilibrio
M	relación de concentraciones
m	número de reactantes en cada reacción linealmente independiente
n	número de moles
p	número de fases
q	número de reacciones linealmente independientes
R	relación de reciclo
r_A	velocidad de reacción de A por unidad de volumen, g mol A/ $L^3\theta$
S	sección, L^2
t_r	tiempo de residencia variable, $t_r = V/F_V, \theta$
t	tiempo, θ
t_R	tiempo de residencia para todo el proceso, θ
t^*	tiempo adimensional, $t^* = r_{A0} t / c_{A0}$
T	temperatura, T
u	velocidad de circulación, $u = v_z, L/\theta$
v	velocidad de circulación en cualquier dirección, L/θ
v'	velocidad molecular, L/θ
V	volumen, L^3
V_R	volumen de fase en reacción al llenarse el reactor, L^3
x_A	conversión del componente A; en cada caso figura la definición adoptada
y_A	fracción molar de A
z	coordenada axial

Abreviaturas de reactores

RC	reactor combinado
RD	reactor discontinuo
RT	reactor tubular
RTFC	reactor tubular a flujo cruzado
RTA	reactor tanque agitado

T AFC	reactor tanque agitado a flujo cruzado
BTA	batería de reactores tanques agitados
BTAFC	batería de reactores tanques agitados a flujo cruzado

Letras griegas

δ_A	coeficiente de variación volumétrica, ecuaciones (14) y (17.a)
λ	conductividad térmica, Q/L.T. θ
ν	coeficiente estequiométrico general
ρ	densidad másica, m/L ³

Subíndices

b	boca del reactor
c'	corriente secundaria o cruzada
i	componente inerte
i, j	valores arbitrarios de una variable
I	componente activo
M	base molar
m, n, N	en el valor m, n, N
p	perteneciente a la fase p
o	valor inicial
R	reciclo
1	en un sólo reactor: propiedad a la salida del mismo (si es continuo) o perteneciente a toda la fase en reacción (si es discontinuo)
1, 2	en batería de reactores: perteneciente al primero, segundo, etc., reactor

Sobreíndices

-	valor medio volumétrico
=	valor medio en una sección
^	valor alisado temporalmente

Superíndices

C	continuo
D	discontinuo
°	estado de referencia
*	variable adimensional
+	valor por derecha
-	valor por izquierda

Otros caracteres

< > valor medio

REFERENCIAS

1. Bernardi A. y R. E. Cunningham. Ind. y Quím., 27, 233, 1970.
2. Cunningham R. E. y J. J. Lombardi.- Fundamentos del diseño de reactores. EUDEBA, Buenos Aires, 1972.

ESTUDIO DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD
DEL COMPLEJO EDTA - PLOMO POR MEDIO DE
LA TITULACION AMPEROMETRICA DEL PLOMO³

Dr. Vicente F. Vetere

Tesis doctoral realizada en el
Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias
Exactas, UNLP

Padrino de tesis:

Dr. Raúl J. Manuele

INTRODUCCION

En el presente trabajo se ha realizado el estudio del complejo plomo-etilén diamino tetraacetato, y se ha desarrollado en particular una técnica original de trabajo para determinar la constante de estabilidad del complejo EPb (en adelante para designar el complejo formado entre el ligando EDTA y el ión plomo se escribirá EPb). Las condiciones físico químicas del proceso experimental empleadas difieren de las que se han utilizado hasta el momento en los procedimientos para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos. En este sentido se aporta una nueva técnica de trabajo, ensayada con la especie EPb y aplicable a complejos análogos y el resultado obtenido es aceptable como constante de estabilidad del complejo EPb en las condiciones operacionales practicadas.

La constante de estabilidad del complejo EPb obtenido por la aplicación de un sistema de trabajo a la manera de las titulaciones alcalimétricas con detección de pH, empleando ión metálico y complejante auxiliares, según la técnica de Schwarzenbach (1), da para el $\log K_{EPb}$ el valor de $18,2 \pm \pm 0,2$. La aplicación de medidas polarográficas para la misma constante realizada por Schwarzenbach (2), en un sistema en equilibrio de desplazamiento entre dos iones (uno es plomo) y EDTA conduce al resultado de $18,04 \pm 0,04$. Schmid y Reilley (3) obtuvieron para el $\log K_{EPb}$ el valor de 17,9 por vía potenciométrica con electrodo de mercurio. Finalmente otro origen del conocimiento de esta constante, es la vía espectrofotométrica realizada por Hugges y Martell (4), aprovechando las características espectrales absorciométricas de los complejos en situaciones de equilibrios competitivos, tal como la del sistema EDTA-Cu-Pb y obtuvieron para el $\log K_{EPb}$ el valor de 16,8 en medio de nitrato de potasio y 17,2 en medio de perclorato de sodio. Las diversas circunstancias que operan en las diferentes técnicas y las constantes auxiliares que se deben emplear para calcular los resultados, pueden ser las motivaciones que producen la dispersión en los valores obtenidos.

No está dentro del propósito de nuestro trabajo esta-

blecer el grado de confianza de cada uno de estos resultados. La mención de los mismos tiene por objeto fijar el rango probable alrededor del cual, han de hallarse los valores que pueden obtenerse con nuevas técnicas operacionales, tales como la que se presenta en este trabajo.

La parte experimental de nuestro método consiste en operaciones de titulaciones amperométricas del ión plomo liberado del complejo EPb por agregado de ácido y con simultánea medida del pH por potenciometría con electrodo de vidrio. Como la amperometría que realizamos se cumple a pH comprendido entre 1 y 2, para calcular los equilibrios, se necesitan las constantes de los ácidos mono y di próticos derivados del complejo EPb. A falta de las informaciones respectivas, salvo la de la especie EPbH conocida con un cierto grado de duda (2), para contar con estos datos desarrollamos una técnica original o al menos no registrada en la literatura revisada. El procedimiento consiste en la precipitación isohídrica (pH constante) del compuesto (EPb)Pb y medida simultánea de la acidez liberada.

COMPLEJO EDTA-PLOMO

GENERALIDADES

Desde el año 1930 se conoce el EDTA por sus excelentes propiedades como complejante. La I.G. FARBEN lo introdujo en el mercado junto a otros ácidos amino policarboxílicos. A Schwarzenbach, se debe el estudio fundamental del EDTA y la demostración de las posibilidades de aplicación como reactivo para titulaciones de iones metálicos con el auxilio de los indicadores por cambio de color.

Las reacciones entre el EDTA y los iones metálicos, se cumplen en general según la estequiometría de composición 1:1 y son mononucleados, salvo el caso del uranilo (5). En condiciones de composición muy particulares, como sería en presencia de un gran exceso de ligando, puede esperarse la formación de compuestos con otra estequiometría.

El compuesto EPb tiene propiedades básicas que se manifiestan a pH inferiores a 4 y dan lugar a la formación de los ácidos mono y di protonizados del EPb.

En la bibliografía sólo se cita la constante de ácido del compuesto monoprotónizado (2) cuyo pK es 2,8. A pH bajos se produce también la reacción de intercambio entre los protones y el plomo del complejo. A pH altos se pueden producir complejos hidroxilados. Se admite que la formación de estos hidroxocomplejos de los iones divalentes ocurran a pH mayores a 10, sobre todo tratándose de complejos de alta estabilidad.

Las propiedades químicas del complejo EPb dependen de las propiedades del plomo y del EDTA. El complejo EPb es susceptible a los factores químicos que son capaces de competir sobre el plomo en acción semejante. Pueden adscribirse a esta categoría los iones comunes como nitrato, cloruro, acetato, que frecuentemente constituyen parte de la composición de las soluciones soportes de trabajos en operaciones analíticas.

Las propiedades del ligando EDTA como complejante universal determina la susceptibilidad del complejo EPb a todos los demás cationes. También el EDTA juega como término básico en los equilibrios ácido-base de sus derivados protonizados. Estas circunstancias son tenidas en cuenta para calcular, interpretar y comparar los resultados de las determinaciones de la constante de estabilidad del complejo.

La sal de plomo del EPb es relativamente insoluble (6). La literatura sólo da una información cualitativa sobre su solubilidad. La estequiometría del compuesto es de uno de plomo para uno de EPb.

El estudio de la reacción entre el EDTA y el ión plomo a través del concepto de la constante de equilibrio, es una faceta esencial del fenómeno químico. Trataremos este aspecto con cierta amplitud dado que nuestro trabajo se ocupa de la determinación de la constante de estabilidad del EPb.

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL EPb

La constante de estabilidad del EPb ha sido estableci-

da por cuatro métodos. Tres de ellos proceden por medidas electroquímicas: potenciometría de pH, potenciometría con electrodo de mercurio y polarografía, y el cuarto por medidas espectrofotométricas.

El estudio sistemático más completo de los complejos derivados del EDTA, fue realizado por Schwarzenbach y sus métodos de determinación de la constante de estabilidad empleando las medidas del pH de los sistemas en equilibrio, son considerados modelos en su género. Es por eso que el valor que registran los textos de Química para el $\log K_{EPb}$ es de $18,2 \pm 0,2$ corresponde al obtenido por medio de la potenciometría alcalimétrica.

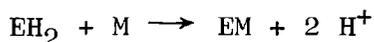
A continuación pasaremos revista suscita a cada uno de los métodos.

Potenciometría de pH

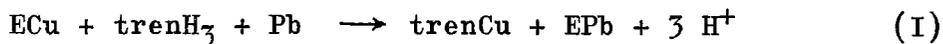
Este método desarrollado por Schwarzenbach (1) consiste en la titulación alcalimétrica (o pseudo titulación) de las soluciones compuestas de cantidades equimoleculares, $10^{-3}M$, de cloruro de cobre, cloruro de plomo, sal disódica del ácido etilén diamino tetra acético y tricloruro de triamino trietilénamina (Cl_3H_3tren), en un medio de fuerza iónica 0,1, ajustado con cloruro de potasio.

El juego químico de las especies que interesan para el establecimiento del equilibrio de la reacción está representado por los siguientes términos: EH_4 , Cu, Pb y tren H_3 . El valor de concentración global de los balances de cada uno, se realiza a las concentraciones respectivas de la preparación de las soluciones que se ensayan y fue de: $C = 10^{-3}M$.

La titulación alcalimétrica se cubre por el agregado de 7 C moles de hidróxido. Como la composición de partida se hace con la sal di sódica del EDTA, en la titulación se parte del paso de titulación correspondiente a 2C. Luego en la etapa 2 C - 4 C, la capacidad de reacción ácida está determinada por la reacción:



donde M representa al ión cobre o plomo. Próximo al punto 4 C se produce un salto de pH y sigue una zona amortiguada que llega hasta 7 C. La capacidad de la reacción ácida de la etapa 4 C - 7 C se produce por la reacción:



Cada punto de esta zona de titulación comprendida entre 4 C y 7 C puede ensayarse para el cálculo de la constante de la reacción anterior.

Para que la reacción (I) sea de provecho es condición necesaria que solamente el ión cobre forme complejo estable con el "tren" y que tanto el plomo como el cobre formen complejos con el EDTA. En este caso, como los complejos EDTA-Cobre y EDTA-Plomo son muy estables y de orden próximo se puede encontrar cobre libre, antes que lo alcance la formación del tren-Cu. Por eso para eliminar la presencia del ión cobre libre que no se encuentra en la reacción (I), se utilizaron para los cálculos valores de los pH de pasos de titulaciones en los cuales el complejo tren-Cu está en condiciones de operar.

Con los datos de las fracciones de neutralización comprendidos entre 4 C y 7 C, y los pH correspondientes, se puede calcular la constante de la reacción (I).

$$K_I = \frac{(\text{trenCu}) \cdot (\text{EPb}) \cdot (\text{H})^3}{(\text{trenH}_3) \cdot (\text{ECu}) \cdot (\text{Pb})}$$

Schwarzenbach ideó su método de cálculo utilizando los balances de materia del cobre, plomo, EDTA, tren e hidrógeno ácido y aplicando 6 coeficientes, que los dedujo de los datos de los pH medidos, de las constantes de estabilidad de los complejos protonizados derivados del EDTA y del tren, y de las constantes de estabilidad de los complejos del tren-Cu y ECu.

Como la constante K_I representa una constante global, según:

$$K_I = \frac{K_{\text{trenCu}} \cdot K_{\text{EPb}}}{K_{\text{trenH}_3} \cdot K_{\text{ECu}}}$$

se calcula la constante del EPb con los valores de las demás, que figuran en la igualdad anterior.

El informe de Schwarzenbach-Freitag dice que se ha tenido en cuenta la influencia de los cloruros y el resultado del $\log K_{\text{EPb}}$ corregido es de $18,2 \pm 0,2$.

Por este procedimiento se determinó además las constantes de estabilidad de los complejos del manganeso, hierro (II), cobalto, níquel, cobre, cinc, cadmio y lantano. El plomo demostró un comportamiento anormal y el resultado es el más incierto de todos los complejos analizados por este método. En la relación de concentraciones que operan en el cálculo de la constante figuran iones con diferentes cargas y tamaños aparentes por lo cual cabe considerar a la constante del EPb así definida como constante mixta.

Potenciometría con electrodo de mercurio

Schmid y Reilley (3) investigaron el comportamiento del electrodo de mercurio en soluciones de EDTA-Hg y demostraron las posibilidades del mismo para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos EM más débiles que el EHg.

El procedimiento es simple y rápido. Consiste en la medida de los potenciales de los sistemas en equilibrio EHg-Metal en cuestión a concentraciones adecuadas (del orden de 10^{-3}M).

En el caso del plomo la reacción de intercambio que se produce es:



y la constante del EPb se calcula con la ecuación:

$$E = E^0 + 0,0296 \log \frac{(\text{Pb}) \cdot (\text{EHg})}{(\text{EPb}) \cdot K_{\text{EHg}}} + 0,0296 \log K_{\text{EPb}}$$

Para resolver el valor de K_{EPb} por la fórmula de cálculo, hace falta conocer la constante del EHg. Esta se calcula también por vía potenciométrica utilizando directamente el electrodo de mercurio y soluciones de EHg y E a diferentes pH.

La función entre el pH y el potencial del electrodo de mercurio demuestra responder al comportamiento ideal y las escalas de los cambios se ajustan a los del orden teórico. El log de la constante del EHg obtenido por medio de este procedimiento es de 22,1. Este resultado se verifica entre los pH 4 - 8 sin compromisos de incluir los derivados ácidos ni básicos del EHg en los cálculos.

Cuando se trabaja con los sistemas en equilibrio de intercambio EHg-M debe tenerse cuidado de reconocer la zona de pH dentro de la cual el potencial se manifiesta independientemente del pH. Para el caso del EPb esa zona está comprendida entre pH 3 - 5, con lo cual se justifica el cálculo sin consideración de los equilibrios ácido-base de los complejos, complejantes e iones metálicos del sistema en operación.

Por este método el log de la constante de estabilidad del EPb resulta 17,9. Por los factores utilizados en el cálculo se comprende que se trata del concepto de constante mixta. El procedimiento reposa sobre la base de la constante del EHg, y por lo tanto es de orden relativo.

Polarografía

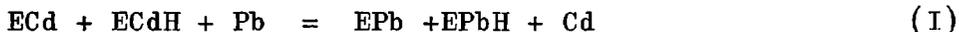
El análisis de los equilibrios de los complejos metálicos del EDTA, por medio de las determinaciones polarográficas ha sido estudiado sistemáticamente por Brill y Krumboltz (7) y por Schwarzenbach, Gut y Anderegg (2). Estos últimos investigadores determinaron la constante de estabilidad de 24 cationes metálicos incluidos el EPb.

Schwarzenbach y colaboradores para la determinación de la constante del EPb, trabajaron con sistemas de soluciones de plomo-cadmio-EDTA y plomo-cobre-EDTA, a concentraciones de 10^{-3} M de cada uno de ellos, a pH 4,34 y 4,18 respectivamente, en medio de nitrato de potasio 0,1 M.

La determinación polarográfica produce los valores de las concentraciones del ión plomo y del ión cobre en los respectivos sistemas. En las condiciones expuestas, los términos

del equilibrio químico para el sistema plomo-cadmio-EDTA son: (Pb), (Cd), (ECd), (ECdH), (EPb) y (EPbH). Omitiremos considerar el equilibrio cobre-plomo-EDTA por ser enteramente análogo.

La reacción en equilibrio corresponde a:



para la cual se verifica el equilibrio siguiente:

$$K_I = \frac{(\text{Cd}) \cdot (\text{EPb})_t}{(\text{Pb}) \cdot (\text{ECd})_t}$$

En esa expresión $(\text{EPb})_t$ representa la concentración global de EPb y EPbH y análogamente el $(\text{ECd})_t$ representa la suma de las concentraciones del ECd y del ECdH.

Para calcular K_I se utilizan, además de la concentración del plomo definido por polarografía los balances de plomo, cadmio y EDTA.

$$C_{\text{Pb}} = (\text{Pb}) + (\text{EPb})_t$$

$$C_{\text{Cd}} = (\text{Cd}) + (\text{ECd})_t$$

$$C_{\text{EDTA}} = (\text{EPb})_t + (\text{ECd})_t$$

Por sustituciones sucesivas se resuelven los valores de concentraciones de todos los términos que definen K_I .

La expresión analítica de K_I puede ser transformada, haciéndola explícita en términos de (ECd) y (EPb). Para ello los valores $(\text{EPb})_t$ y $(\text{ECd})_t$ se reemplazan en función de (EPb) y (ECd) y de las constantes de los complejos protonizados EPbH y ECdH y de la concentración de los iones hidrógeno.

$$(\text{EPb})_t = (\text{EPb}) \cdot (1 + (\text{H}) \cdot K_{\text{EPbH}})$$

$$(\text{ECd})_t = (\text{ECd}) \cdot (1 + (\text{H}) \cdot K_{\text{ECdH}})$$

sustituyendo estos valores en K_I , y combinando constantes se tiene:

$$K_I = \frac{K_{EPb}}{K_{ECd}} \cdot \frac{1 + (H) \cdot K_{EPbH}}{1 + (H) \cdot K_{ECdH}}$$

Esta ecuación permite resolver el valor de la constante del EPb conociendo los de las constantes K_I , K_{ECdH} , K_{EPbH} , K_{ECd} , y la concentración de iones hidrógeno. La constante del Ecd es conocida con seguridad y se toma como el mejor término de referencia para la aplicación de este método a complejos de estabilidad cuyo log K es menor a 20. Las constantes de los complejos mono-protonizados son conocidas y la concentración de los iones hidrógeno se calcula mediante la medida del pH y la fuerza iónica de la solución.

Por este método se obtuvo el valor de log K_{EPb} igual a $18,04 = 0,14$ a 20°C . El resultado corresponde al concepto de constante de concentración.

La composición de la solución incluye al par conjugado acético-acetato para ajustar el pH, pero no conocemos la concentración de acetato. Esta circunstancia puede determinar que el resultado obtenido represente al valor de una constante aparente o condicional.

Espectrofotometría

Hugges y Martell (4) determinaron las constantes de estabilidad de los complejos del níquel, cobre, plomo, cobalto, cinc y cadmio con el EDTA, aplicando medidas espectrofotométricas. Proceden en forma similar al descrito en el método polarográfico, por medio de la determinación espectrofotométrica de uno de los términos de los sistemas formados por un par de iones metálicos y EDTA y obtuvieron la constante relativa del EPb. Para colocar el resultado sobre base "absoluta" utilizaron la constante de estabilidad del Ecu o ENi en carácter de constantes de referencias. Estos valores se los determinó por medio de las medidas espectrofotométricas de los complejos mencionados en condiciones de pH suficientemente ácido para tener concentraciones convenientes de los factores del equilibrio.

Estos autores obtuvieron para el log K_{EPb} los valores

de 16,8 y 17,2 en medio nitrato de potasio 0,1 M y perclorato de sodio 0,1 M respectivamente a pH 4,5 y 30°C. La diferencia obtenida se atribuye a efectos complejantes del nitrato. Los resultados de las constantes están expresados en base a concentraciones.

Estos resultados difieren de los valores obtenidos por vía potenciométrica y polarográfica, y se nota un corrimiento sistemático de mayor estabilidad aparente u operacionales en las constantes producidas por potenciometría y polarografía.

El procedimiento de cálculo para las constantes "absolutas" de los complejos ECu y ENi, incluyen en conjunto las concentraciones del ECuH-ECu y ENiH-ENi que son constituyentes del sistema en equilibrio a los pH que se trabajó. Por esta razón y el hecho de la interferencia de los nitratos, cabe considerar a los resultados de Hughes y Martell como constantes aparentes.

Amperometría. Método propuesto

El principio amperométrico para la determinación de la constante de estabilidad del EPb, partiendo de soluciones de este complejo necesita operar en medio ácido de pH menor a 2.

La operación de titulación amperométrica de una solución de EPb, realizada por pasos de titulación con solución de ácido perclórico 1 M producirá cambios del pH y se obtendrán manifestaciones de la reducción del plomo libre. Midiendo la corriente y el pH de cada paso se obtiene la información cuantitativa que se necesita para el cálculo de la constante del EPb.

La técnica del procedimiento se parece al método polarográfico. Es una voltimetría a potencial constante y pH variable.

Las condiciones químicas del proceso amperométrico son diferentes a las de las demás técnicas utilizadas. Con las variaciones del pH entre 2 y 1 se van produciendo relaciones de concentraciones aprovechables de plomo-EPb que varían desde 1-4 a 4-1. Los factores de equilibrio del sistema EPb a esos pH son: EPbH, EPbH₂, EH₄, EH₃ y EH₂, además del

plomo libre y de las posibilidades del par iónico EPb-Pb.

La amperometría representa un procedimiento más directo de la determinación de la constante de estabilidad del EPb que las técnicas descritas anteriormente. Los equilibrios que se verifican y analizan operan en un sistema de circunstancias diferentes a la de todos los métodos mencionados. Desde este punto de vista la determinación de la constante del EPb por vía amperométrica es independiente de los otros procedimientos y el resultado puede servir par la confrontación con los valores ya conocidos.

Solamente se ha encontrado una mención de la técnica amperométrica directa de la determinación de constantes de estabilidad de complejos (8) y procede por medio de una titulación amperométrica del metal con el ligando.

Del gráfico de la curva de titulación se extraen los datos necesarios para calcular la constante de estabilidad. El método fue aplicado a los complejos fluorurados del hierro (II).

CONDICIONES GENERALES DE EXPERIMENTACION

Las medidas amperométricas se realizaron utilizando el microelectrodo sólido fijo de plata amalgamado diseñado por Manuele y Clinkspoor (9) y la celda de electrólisis original de Manuele (10) y que fue ensayada por Cortinez (11) para ser utilizada en las técnicas de titulaciones amperométricas.

Electrodo de trabajo

Para construir el electrodo, se suelda la base de una barrita de plata de 5,0 mm de diámetro y 1 cm de largo al centro de un disco de plomo de 2,5 cm de diámetro y 2 mm de espesor. Esta pieza se coloca en un vasito de 2,6 cm de diámetro y 4 cm de alto que sirve de molde. Se prepara en un vaso una solución al 10 % de parafina en metacrilato de metilo (monómero libre de inhibidores separados por destilación). Se favorece la disolución calentando a 60°C. Luego

se agrega peróxido de benzofilo 0,5 % en relación al monómero. Se calienta en baño maría hasta polimerización incipiente (consistencia siruposa). Se vierte la solución en el molde, cuidando de no dejar burbujas de aire incluídas y se deja estacionar el molde durante 48 horas a 50-60°C en estufa. Una vez fraguado, se romp el moldé, se tornea el frente de acrílico para dejar descubierta la superficie del perfil del alambre de plata y finalmente se pule con abrasivos hasta dejar la superficie de aspecto especular. La figura 3.II muestra el esquema del electrodo.

Para amalgamar la plata de la superficie del electrodo se desengrasa con alcohol, se coloca una gota de mercurio (tri destilado) y se deja 3 minutos en contacto. Luego se quita el exceso de mercurio mediante un golpe "seco". El electrodo se renueva después de cada operación frotándolo con un algodón y abrasivo fino y repitiendo el tratamiento con mercurio.

Celda de electrólisis

La celda consiste en un recipiente de acrílico cuya forma y dimensiones se detallan en el esquema de la figura 1. Tiene un orificio en su parte inferior con un reborde que permite apoyar la pastilla del electrodo de trabajo. Dicho reborde de apoyo se lubrica con una solución de parafina en benzol para asegurar el cierre hermético entre el vaso y la pastilla. Por medio de un pistón de acrílico roscado con una perforación en el centro, se ajusta el electrodo a la celda. Entre el pistón y la pastilla se coloca un disco de plomo de 2,5 cm de diámetro, que lleva soldado un cable de cobre en el centro para la salida de la conexión eléctrica. Entre este disco y el pistón se coloca una arandela de goma para el perfecto ajuste del electrodo. La celda tiene un volumen aproximado de 150 ml y está provista de tapa roscada de acrílico en la cual se hacen perforaciones destinadas a introducir los siguientes accesorios: tubo de burbujeo de nitrógeno, puente salino para el contra electrodo, puente salino para el electrodo de referencia, electrodo combinado (para medir pH), pico de la bureta y agitador mecánico. Finalmente la celda se ajusta a una base metálica por medio del extremo libre del pistón roscado.

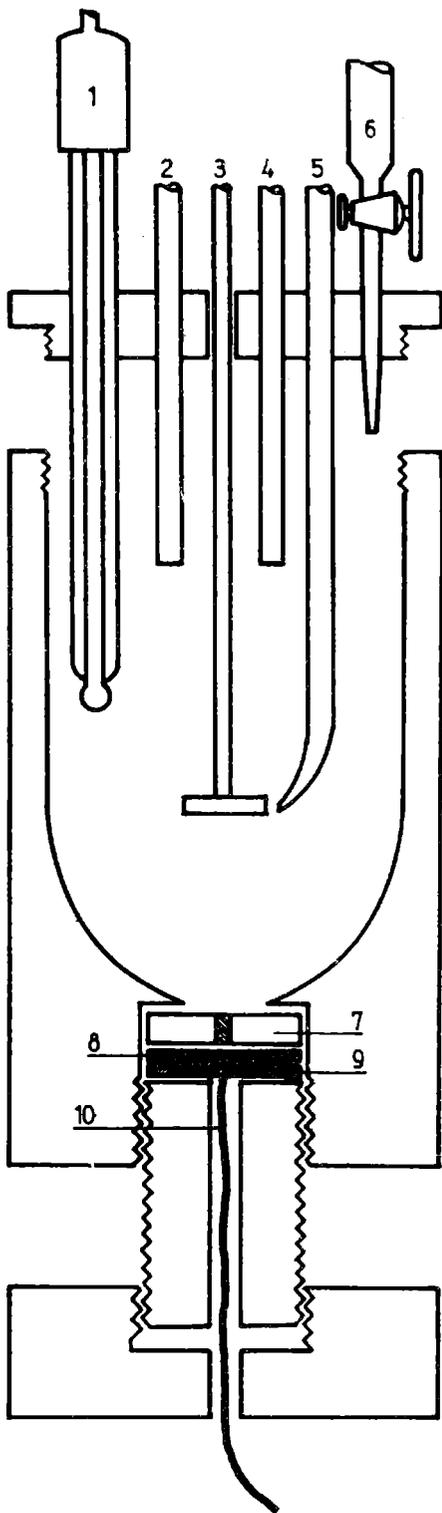


Fig. 1

ESQUEMA DE LA CELDA

1. Electrodo de vidrio
2. Puente salino
3. Agitador
4. Puente salino
5. Burbujeador de N_2
6. Bureta
7. Electrodo de trabajo
8. Disco de plomo
9. Arandela de goma
10. Conductor

Circuito e instrumental

La electrólisis se realiza entre el electrodo de trabajo y un contra electrodo de calomel, conectado a la celda de electrólisis por medio de un puente salino preparado con perclorato de potasio-agar. El electrodo de referencia es otro electrodo de calomel, conectado a la celda por medio de otro puente salino de perclorato de potasio-agar. Para el control del potencial del electrodo de trabajo se ha utilizado un potencióstato Gherard Bank, fabricación alemana. Las medidas de pH se realizaron con un pH-metro "Corning modelo 12" de escala expandida con precisión de $\pm 0,002$ unidades de pH. Los potenciales del electrodo de trabajo se ajustan con una aproximación de 10 mV. Todos los potenciales medidos en el curso del presente trabajo son referidos al electródo de calomel saturado. La figura 3 muestra el circuito eléctrico para las operaciones amperométricas.

Eliminación de oxígeno

Para las operaciones amperométricas las soluciones se privan de oxígeno mediante una corriente de nitrógeno purificado mediante un tren de absorción de oxígeno constituido por dos absorbedores que contienen solución al 5% alcalina de pirogalol, otros dos que contienen solución de sulfito de sodio al 20% con 0,5% de sulfato de cobre, otro que contiene ácido sulfúrico al 10% y por último uno que contiene agua destilada. La corriente de nitrógeno se mantiene durante todo el curso de las titulaciones amperométricas. En 15 minutos de burbujeo, colocando el pico de salida de nitrógeno próximo a las paletas del agitador, se consigue practicamente la solución libre de oxígeno.

Agitación

La hélice del agitador se ubica centrada con el eje del electrodo de trabajo y a 1,5cm de distancia, respetando esta posición en todas las determinaciones. La velocidad de agitación es una condición crítica para la producibilidad de las corrientes que se miden cuando se trabaja con electrodo fijo. Por un ensayo se determinó que la velocidad de 3.000 r p m resulta conveniente. En la figura 4 se ha representado las corrientes límites obtenidas con una solución

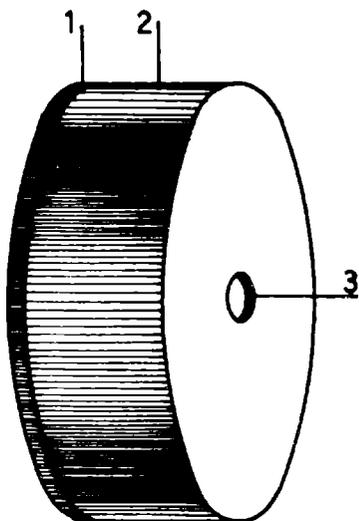


Fig. 2. ELECTRODO

1. Disco de plomo
2. Cuerpo de lucite
3. Alambre de plata

de perclorato de plomo $1 \cdot 10^{-3}M$ en perclorato de sodio $0,1 M$ a diferentes velocidades de agitación.

La posición de los puentes salinos, el electrodo combinado y el tubo de burbugeo de nitrógeno, se los ubicó tal como lo ilustra la fig. 1 y siempre en la misma posición en todas las experiencias.

La figura 5 muestra aspectos de la celda.

Reactivos y soluciones

Se utilizaron reactivos químicos para análisis marcas Merck y Carlo Erba.

Se preparó el siguiente "stock" de soluciones a partir de las cuales, por dilución, se obtubieron las de trabajo.

a) Solución de EDTA $0,1000 M$. Preparada a partir de la sal disódica dihidratada del ácido etiléndiaminotetracético (título 99,9%) disolviendo 37,224g. en agua bidestilada y llevando a 1000,0 ml. en matraz aforado.

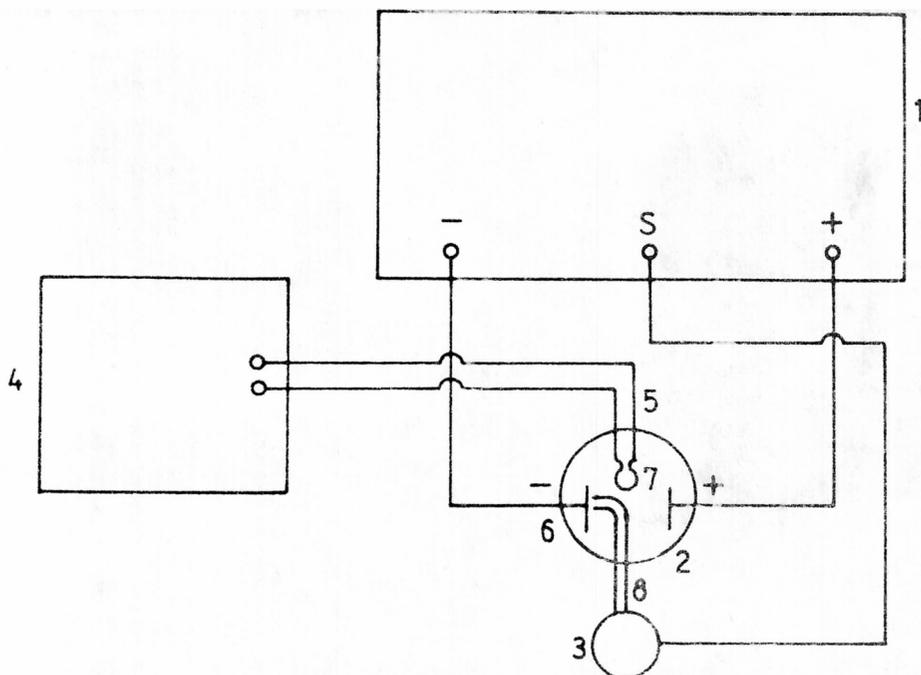


Fig. 5. CIRCUITO

1. Potenciostato
2. Celda
5. Electrodo de calomel saturado
4. pH metro
6. Electrodo de vidrio combinado
6. Electrodo de trabajo
7. Contraelectrodo
8. Puente salino

b) Solución de perclorato de plomo 0,1000 M. Preparado por disolución de óxido de plomo en ácido perclórico y titulada con solución EDTA en medio acético-acetato utilizando PAN (12) y ajustando el punto final por retorno con solución valorada de cobre.

c) Soluciones de ácido perclórico 1,0000 M-0,1000 M y 0,0100 M. Estas soluciones fueron valoradas con carbonato de sodio. Los títulos se ajustaron a valores fijos para simplificar los cálculos.

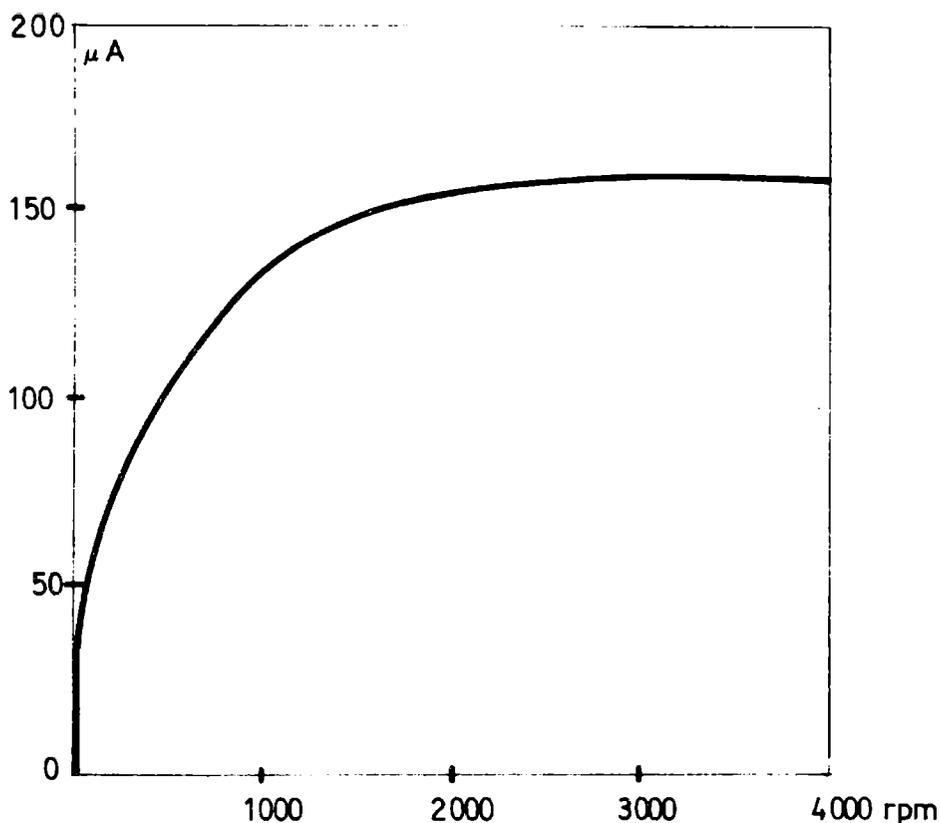


Fig. 4. VELOCIDAD DE AGITACION

d) Soluciones de hidróxido de sodio 1,0000 M-0,1000 M y 0,0100 M exentas de carbonato. Para la preparación de estas soluciones se partió de una solución de hidróxido de sodio al 50 % (13) y utilizando agua hervida y enfriada en corriente de nitrógeno. Las soluciones se conservaron en recipientes de polietileno con bureta automática, protegidas de la entrada de carbónico por medio de trampas de ascarita. Estas soluciones se valoraron con biftalato de potasio.

e) Solución de perclorato de sodio 1,00 M. Preparada a partir de bicarbonato de sodio y ácido perclórico. El dióxido de carbono de esta solución se eliminó por ebullición en medio ácido. El pH final se ajustó a 4 con hidróxido de sodio libre de carbonatos.

f) Soluciones standard de pH. Para las medidas de pH se utilizaron soluciones de biftalato de potasio (14) y la serie de Clark-Tubs (15). La primera solución define el pH 4,002 a 20°C y la serie Clark-Tubs cubre el rango de pH comprendido entre 1 y 2,2.

CONSTANTES DE LOS ÁCIDOS DERIVADOS DEL COMPLEJO EPb

La técnica amperométrica que se utiliza para la determinación del plomo libre de las soluciones de EPb se realiza en medio francamente ácido. Se supone que a estos pH se encuentran las especies mono y diprotonizadas del complejo EPb. Estos compuestos participan en el equilibrio del complejo EPb y deberán ser considerados en los planteos para el cálculo de la constante.

El trabajo previo a la determinación y cálculo de la constante del EPb consistió en la investigación de la existencia de los complejos EPbH₂ (en adelante para mayor simplicidad se omitirán las cargas de los iones) y en las determinaciones de las respectivas constantes ácidas.

Ensayo cualitativo por extracción

El compuesto EPbH₂ representa una especie sin carga eléctrica y por lo tanto susceptible de ser extraída de las soluciones acuosas por solventes orgánicos no polares. Para verificarlo se practicaron extracciones con porciones de 25 ml de acetato de butilo a 50 ml de soluciones de EPb 0,05 M ajustadas a diferentes pH. Luego de retroextraer de la fase orgánica con soluciones de ácido perclórico 2 M se determina el plomo por técnica polarográfica.

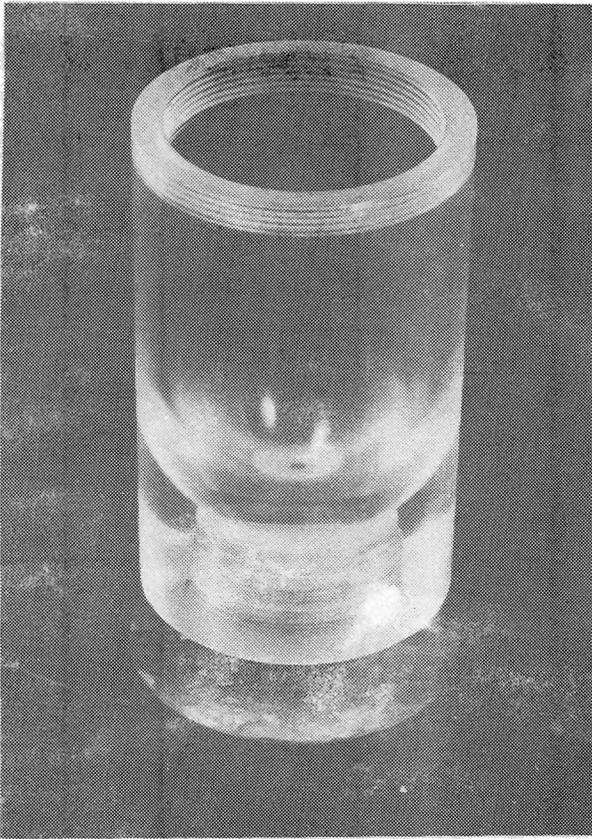


Fig. 5

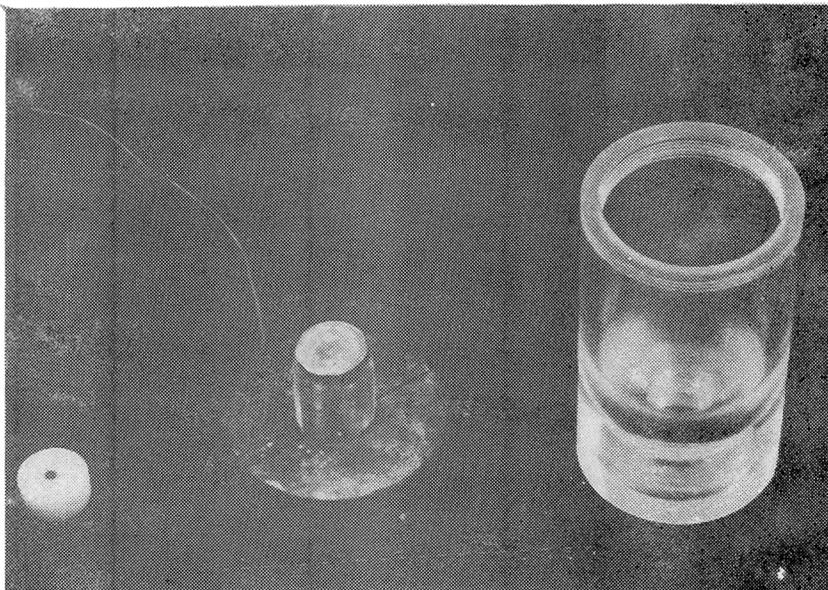


TABLA I

mg DE PLOMO EXTRAIDOS

pH	extracciones			
	1º	2º	3º	Total
2,0	35,0	10,0	2,0	47,0
3,0	3,0	0,2	0,0	3,2
4,0	0,1	0,0	0,0	0,1

En la tabla I se hallan los resultados promedios de tres extracciones sucesivas.

Como puede apreciarse por los resultados de las extracciones, las soluciones a pH 2 contienen moléculas del ácido dihidro.

Ensayo cualitativo por precipitación

El complejo EPb forma con el ión plomo un precipitado de (EPb)Pb (16). Se ha aprovechado la insolubilidad de esta sal para reconocer las formas ácidas de las especies derivadas del EPb.

La reacción de precipitación de una sal de EPb por agregado de plomo transcurre con acidificación del medio. El pH 4 es el límite superior al cual se observan efectos de acidificación del medio. Entre pH 4 y 2 el efecto de acidificación aumenta a medida que desciende el pH. A pH inferiores a 2 se produce la descomposición del complejo EPb y la experiencia pierde el sentido buscado.

Determinación de K_1 y K_2 de los ácidos EPbH₂ y EPbH

La insolubilidad del compuesto formado entre el EPb y el ión plomo sugiere la aplicabilidad de esta reacción para la realización de un procedimiento para determinar las constantes de los ácidos EPbH₂ y EPbH. Como se ha dicho en la introducción, el procedimiento consiste en la precipitación

TABLA II. COMPOSICION DEL PRECIPITADO (EPb)₂Pb

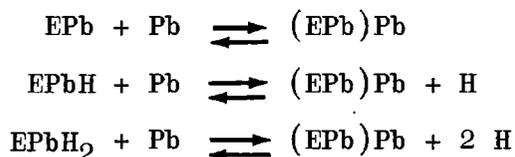
pH	A	B	C	D	E
2	0,25	0,146	0,280	0,142	1,03:1,97:1,00
	0,50	0,145	0,281	0,142	1,02:1,98:1,00
	1,00	0,143	0,283	0,143	1,00:1,98:1,00
	5,00	0,140	0,280	0,144	0,97:1,94:1,00
3	0,25	0,145	0,279	0,142	1,02:1,97:1,00
	0,50	0,142	0,280	0,143	0,99:1,96:1,00
	1,00	0,140	0,284	0,143	0,98:1,98:1,00
	5,00	0,145	0,282	0,144	1,01:1,96:1,00
4	0,25	0,142	0,284	0,142	1,00:2,00:1,00
	0,50	0,141	0,286	0,142	0,99:2,02:1,00
	1,00	0,140	0,288	0,143	0,98:2,02:1,00
	5,00	0,140	0,290	0,144	0,97:2,02:1,00

Relación promedio: $(EDTA)_{total}/(Pb)_{total}/(Pb)_{complejado}$
 0,997 / 1,985 / 1,000

Referencias:

- A Relación $Pb(ClO_4)_2/EPb$
- B EDTA total (moles %)
- C Plomo total (moles %)
- D Plomo complejoado (moles %)
- E Relación $(EDTA)/(Pb)_{total}/(pb)_{complejado}$

isohídrica (pH constante) del (EPb)Pb a diferentes pH comprendidos entre 2 y 4, acompañando la precipitación con la medida simultánea de la acidez generada. Con la idea de que la precipitación del (EPb)Pb se produce por las reacciones correspondientes a las siguientes ecuaciones químicas:



se infiere que el balance de acidez producida en la precipitación será la medida de la suma de las formas ácidas del EPb. Los modelos de las reacciones supuestas serán aceptables siempre que la forma química del precipitado corresponda a la estequiometría de la fórmula presumida dentro del rango de pH 2 a 4.

a) Composición del precipitado

Se realizaron precipitaciones agregando a soluciones de EPb soluciones de perclorato de plomo a los pH 2-3 y 4. Se varió la relación de perclorato de plomo a EPb entre los valores de 0,25-0,50-1 y 5. La solución de EPb lleva perclorato de sodio para ajustar la fuerza iónica a los valores convenientes. Se trabajó a $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Estas experiencias reproducen las circunstancias que se darán en la titulación por precipitación del (EPb)Pb.

Una vez filtrado, lavado y secado a 100°C se procede al análisis químico del precipitado.

Determinación del plomo no complejado: El plomo libre se determinó en la disolución del precipitado en acético - acetato de amonio aplicando la titulación con EDTA y el indicador ditizona en medio hidroalcohólico (17). También se practicó la determinación por la técnica indirecta de precipitación del cromato de plomo con dicromato de potasio y valoración siguiente del exceso de dicromato (18).

Determinación del plomo total: Se disuelve el precipitado en ácido perclórico 2 M en caliente. Se agrega ácido sulfúrico, se deja en digestión y se filtra en caliente, se lava, seca a 250°C y se pesa, deduciéndose el valor del plo-

no total del precipitado de (EPb)Pb.

Determinación del EDTA total: En el filtrado de la determinación del plomo total se determina el EDTA total correspondiente al compuesto obtenido en el ensayo de precipitación del (EPb)Pb. Para ello se ajusta el pH a 4,5 con acetato de amonio y se valora con solución de cloruro de cinc y ditizona (17).

Resultados: De los análisis efectuados se obtienen los resultados que están resumidos en la tabla II.

b) Solubilidad del precipitado .

No se han encontrado en la literatura datos precisos sobre la solubilidad del (EPb)Pb. Por lo tanto se procedió a la determinación de la solubilidad en condiciones similares a las que se producen en las titulaciones por precipitación. La técnica aplicada consiste en saturar soluciones de perclorato de sodio 0,1 y 0,5 M con (EPb)Pb a diferentes pH comprendidos entre 2 y 4 y se deja en contacto suficiente tiempo para alcanzar el equilibrio de solubilidad. La temperatura se mantuvo a $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Las soluciones de (EPb)Pb se analizaron para determinar el plomo. Se evaporó a seco 500 ml, se destruyó materia orgánica con mezcla sulfonítrico-perclórica, y el residuo se disolvió con acético-acetato de amonio (pH 4,5). En la solución se determinó el plomo con EDTA utilizando ditizona como indicador (17). Los resultados se hallan en la tabla III.

c) Procedimiento para determinar k_1 y k_2

Por las experiencias anteriores se ha demostrado fehacientemente, la composición uniforme del precipitado (EPb)Pb entre pH 2 y 4 y la insolubilidad relativamente constante en ese mismo rango de pH. Con estos antecedentes se ha practicado las medidas de la acidez producida por la precipitación del (EPb)Pb en el rango de pH de 2 a 4. Con los resultados de estas medidas en dos valores de pH, se tiene los datos para el cálculo de las constantes k_1 y k_2 . Con un juego de medidas realizados a diferentes pH se ensaya la constancia del equilibrio ácido-base.

La parte experimental se realiza preparando soluciones de EPb 0,0500 M a partir de soluciones de EDTA 0,1000 M y

T A B L A III

	pH	solubilidad en moles/litro ($\times 10^{-3}$)				
$\mu =$ 0,5 M	2	0,85	0,93	0,95	0,95	0,95
	3	0,78	0,87	0,89	0,89	0,89
	4	0,77	0,84	0,84	0,84	0,84
$\mu =$ 0,1 M	2	0,68	0,75	0,76	0,76	0,76
	3	0,61	0,69	0,70	0,70	0,70
	4	0,58	0,64	0,65	0,65	0,65
Tiempo (días)		0,1	1	5	10	30

Solubilidad promedio: $0,80 \cdot 10^{-3}$ M/l

temperatura $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$

perclorato de plomo 0,1000 M. Las titulaciones se llevaron a cabo sobre 50,0 ml de la solución anterior, previo ajuste del pH a los valores de 2,1 - 2,3 - 2,5 - 2,7 - 2,9 - 3,1 - 3,3 - 3,5 - 3,7 - 3,9 y 4,1. La acidez se neutraliza con hidróxido de sodio 1,0 M y el pH se ajusta con otra más diluída, tratando de no producir una dilución significativa. La solución titulante de perclorato de plomo 0,1000 M se ajusta al mismo pH que el de la solución a titular. La medida del pH se efectúa con electrodo de vidrio combinado y se usa un agitador magnético. Se procede agregando incrementos de 5,0 ml de la solución de perclorato de plomo, esperando que se estacione la indicación del pH, (en menos de 2 minutos se logra la estabilización), se lleva al valor inicial con cantidades necesarias, medidas, de hidróxido de sodio 0,1000 M. Las determinaciones se realizaron por quintuplicado y los resultados promedios se detallan en la tabla IV.

d) Sistema de cálculo

En las condiciones de las soluciones tituladas, el balance del plomo se realiza con los términos EPb, EPbH y EPbH₂ (se admite que la especie Pb no es significativa). El balance de acidez determinado por las titulaciones mide el

T A B L A I V

pH	HONa 0,1000 M (ml totales)									
2,10	5,30	10,50	14,90	18,60	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50
2,30	5,00	9,50	13,80	17,00	19,00	19,00	19,00	19,00	19,00	19,00
2,50	4,00	7,50	10,00	12,80	15,50	15,50	15,50	15,50	15,50	15,50
2,70	3,50	6,00	8,30	10,50	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
2,90	2,50	3,70	4,90	6,80	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05
3,10	1,50	2,70	4,20	5,30	6,40	6,40	6,40	6,40	6,40	6,40
3,30	1,00	1,90	2,70	3,80	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35
3,50	0,80	1,80	2,10	2,60	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90
3,70	0,60	1,00	1,30	1,70	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95
3,90	0,20	0,50	0,70	0,90	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
4,10	0,10	0,30	0,40	0,60	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
										40,0

Pb(ClO₄)₂ 0,1000 M ml

Los valores volcados en la tabla son promedio de 5 determinaciones

Temperatura de trabajo: 20 ± 0,5°C

pH	P(H)	(H)	A	B	C	k_1	k_2
			22,45				
			22,45				
2,10	2,00	1,00	22,50				
		$\times 10^{-2}$	22,60	22,50	0,900		
			22,50	$\pm 0,4$	$\pm 0,002$	$4,55 \cdot 10^{-2}$	$2,05 \cdot 10^{-3}$
							$2,08 \cdot 10^{-3}$
			19,00				
			19,00				
2,30	2,20	6,30	18,95				
		$\times 10^{-3}$	19,00	19,00	0,760		
			19,05	$\pm 0,002$	$\pm 0,001$		

hidrógeno del EPbH y EPbH₂. Esto es:

$$C_{Pb} = (EPb) + (EPbH) + (EPbH_2)$$

$$\frac{V.M}{V_i} = (EPbH) + 2 (EPbH_2)$$

donde V es el volumen y M la molaridad del hidróxido de sodio gastado para neutralizar la acidez producida durante la precipitación y V_i es el volumen inicial de solución de EPb. La relación de estas dos expresiones se define con las experiencias de titulación. Si se designa con n a la relación entre V.M/V_i y C_{Pb}, se tiene:

$$n = \frac{(EPbH) + 2.(EPbH_2)}{(EPb) + (EPbH) + (EPbH_2)}$$

reemplazando cada uno de los términos del segundo miembro por las expresiones de la distribución de las especies del balance ácido-base del sistema EPbH₂ ⇌ EPbH ⇌ EPb, será:

$$n = \frac{(H).k_1 + 2.(H)^2}{(H)^2 + (H).k_1 + k_1.k_2}$$

ordenando y despejando k₁.k₂, se tiene:

$$k_1.k_2 = \frac{(H).k_1.(1 - n) + (H)^2.(2 - n)}{n}$$

Para aplicar esta fórmula se toman pares de valores de n y los correspondientes de las concentraciones de iones hidrógeno de la serie de titulaciones. Con ello se obtiene la expresión:

$$\frac{(H)_1 k_1 (1-n_1) + (H)_1^2 (2-n_1)}{n_1} = \frac{(H)_2 k_1 (1-n_2) + (H)_2^2 (2-n_2)}{n_2}$$

Con esta ecuación se resuelve el valor de k₁. Luego con el valor de k₁ se calcula el de k₂ por medio de la ecuación:

$$k_2 = \frac{(H).k_1.(1 - n) + (H)^2.(2 - n)}{k_1.n}$$

TABLA VI. RESULTADOS (Valores promedio de cinco determinaciones)

pH	p(H)	HONa 0,1M ml	n	k_1 $\times 10^{-2}$	k_2 $\times 10^{-3}$
2,10	2,00	22,50	0,900	4,55	2,05
2,30	2,20	19,00	0,760	4,48	2,08
2,50	2,40	15,50	0,620	4,41	2,12
2,70	2,60	12,00	0,480	4,41	2,11
2,90	2,80	9,05	0,362	4,41	2,13
3,10	3,00	6,40	0,256	4,38	2,10
3,30	3,20	4,35	0,174	4,38	2,13
3,50	3,40	2,90	0,116	4,34	2,15
3,70	3,60	1,95	0,078	4,34	2,16
3,90	3,80	1,25	0,050	4,41	2,11
4,10	4,00	0,80	0,031		2,13

Valor promedio de $k_1 = (4,41 \pm 0,04) \times 10^{-2}$

Valor promedio de $k_2 = (2,12 \pm 0,02) \times 10^{-3}$

En estas expresiones figura el valor de la concentración de iones hidrógeno, que se calcula a partir del pH medido potenciométricamente y del "coeficiente de actividad operacional". Ver pág. 112, ensayos amperométricos del plomo.

En la tabla V se demuestra como se ordenaron los diferentes valores empleados en los cálculos y en la tabla VI se encuentran los resultados obtenidos.

e) Interpretación

La definición experimental de n es muy buena, como lo demuestra el grado de aproximación de menos de 0,03 % entre el valor promedio y las medidas individuales. La constante obtenida k_1 para el ácido $EPbH_2$ es de $4,41 \cdot 10^{-2}$ y los resultados más apartados están entre 4,55 y $4,34 \cdot 10^{-2}$. En cuanto al valor de k_2 producido es de $2,12 \cdot 10^{-3}$ y los valores más apartados $2,16 \cdot 10^{-3}$ y $2,05 \cdot 10^{-3}$. Las desviaciones medias son del orden del 1 %.

El resultado de k_2 es comparable al que determinó Schwarzenbach (2) de $1,60 \cdot 10^{-3}$ y al cual el autor le asigna calidad de dudoso.

El valor de k_1 no se ha encontrado en la literatura revisada. A falta de tal referencia se puede comparar el valor de k_1 con el de la constante del ácido del complejo EDTA-Fe (III)₁. Esta especie forma un ácido monoprótico y por lo tanto es homólogo en ciertos aspectos al $EPbH$. El valor de $4,41 \cdot 10^{-2}$ es próximo a la del ácido $EFeH$ cuya constante es $4,0 \cdot 10^{-2}$.

Se ha contrastado el procedimiento descrito con una técnica de titulación con ácido perclórico de la base EPb^{-2} . La curva de titulación partiendo de pH 7 provee los datos necesarios para los cálculos. Las condiciones de concentración en el curso de la titulación:

$$H_{ag} - (H) = (EPbH) + 2 \cdot (EPbH_2)$$

$$C_{Pb} = (EPbH_2) + (EPbH) + (EPb)$$

H_{ag} representa los iones hidrógenos agregados y los demás términos tienen el significado convencional. A partir de estas

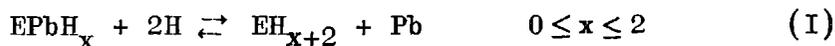
relaciones se procede a la deducción y cálculo de las constantes k_1 y k_2 en igual forma a la descripta anteriormente. Los resultados obtenidos fueron $3,5 \cdot 10^{-2}$ y $2,4 \cdot 10^{-3}$ para k_1 y k_2 respectivamente. Estos resultados representan el promedio de 5 determinaciones.

El procedimiento de la determinación de las constantes de los ácidos por precipitación isohídrica que se ha descrito fue ensayado con un sistema ácido-base conocido, representado por los ácidos derivados del ferrocianhídrico y se determinó las constantes k_3 y k_4 . Este ensayo se realizó a los pH 2,0 - 2,2 - 2,4 - 2,6 - 2,8 - 3,0 - 3,2 - 3,4 - 3,6 - 3,8 y 4,0, precipitando el ferrocianuro de plomo por adición de perclorato de plomo. Los resultados obtenidos fueron $1,0 \cdot 10^{-2}$ y $4,6 \cdot 10^{-4}$ para k_3 y k_4 respectivamente. Estos valores pueden considerarse aceptables. La literatura de constante de estabilidad (19) registra el valor de $k_3 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ y $k_4 = 5,6 \cdot 10^{-4}$, en condiciones de composición de fuerza iónica 0,2 M y a la temperatura de 25°C, que son próximos a los obtenidos por nuestra técnica.

El hecho comprobado de que el procedimiento por titulación de la base EPb produce resultados concordantes con los obtenidos por precipitación isohídrica es una prueba de que no existen a esos pH hidroxocomplejos de plomo.

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL EPb

El procedimiento que presentamos para la determinación de la constante de estabilidad, parte de las medidas de la concentración del ión plomo y de la actividad del ión hidrógeno, en las soluciones de EPb en circunstancias de acidez suficientemente alta para analizar el equilibrio de la reacción que se representa con la ecuación siguiente:



La operación se lleva a cabo a la manera de una titulación, agregando ácido por fracciones, hasta completar la reacción indicada.

Cada paso de titulación se analiza determinando la concentración del ión plomo y la actividad del ión hidrógeno, el primero por amperometría y el segundo por potenciometría. Se describirán los ensayos efectuados para reconocer el comportamiento voltamétrico y amperométrico del plomo y de la potenciometría del ión hidrógeno, para después aplicar las mismas determinaciones al sistema del problema en cuestión.

Ensayos voltamétricos del plomo

Estos ensayos tienen por objeto determinar las características del sistema para la práctica de la amperometría del plomo.

En la celda de electrólisis y con el microelectrodo de amalgama descrito anteriormente se procedió a la obtención de curvas de polarización. Las experiencias se realizaron con soluciones de perclorato de plomo, EPb y con mezclas de ambos, en solución soporte de perclorato de sodio 0,1 M, a la temperatura de 20°C y a pH comprendidos entre 1 y 4. Los voltagramas se obtuvieron previa eliminación del oxígeno de las soluciones. La agitación se mantuvo a 3.400 rpm. Se aplicaron potenciales catódicos, por técnicas potencioestáticas, de 50 en 50 mV a partir de cero, correspondiente al ECS, se espera que la corriente se estacione y se anotan los resultados. En menos de 2 minutos la corriente adquiere valores constantes. Los ajustes del pH se hicieron con ácido perclórico e hidróxido de sodio. En la tabla VII figura la composición de las soluciones ensayadas y en la figura 6 los voltagramas correspondientes.

Por estas experiencias se deduce que el ión plomo alcanza su corriente límite a -550 mV y las soluciones base producen corrientes a -800 mV. Las soluciones de EPb a pH mayores de 2 no demuestran plomo libre en la voltametría. Por debajo de pH 1 la corriente voltamétrica del plomo libre es equivalente al plomo total. Entre pH 1 y 2 se producen manifestaciones de corriente límite de plomo libre crecientes a medida que el pH disminuye. En consecuencia el potencial para la amperometría del plomo libre queda definido en -650mV contra ECS.

T A B L A . VII

solución nº	(EDTA) M	(Pb) M	pH	voltagrama nº
1	$2,0 \cdot 10^{-3}$	--	1,00	1
2	--	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1,00	2
3	--	$0,50 \cdot 10^{-3}$	4,00	3
4	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1,00	4
5	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1,30	5
6	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1,80	6
7	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1,10	7
8	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1,20	8
9	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1,50	9
10	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$0,75 \cdot 10^{-3}$	4,00	10
11	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	4,00	11
12	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	4,00	12

Temperatura: $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$

Ensayos amperométricos del plomo

Estas experiencias tienen por objeto establecer el comportamiento del ión plomo en las determinaciones amperométricas, en soluciones de composición análogas a las que se producirán en las situaciones correspondientes al sistema EPb en estudio.

Las condiciones del trabajo son similares a las practicadas en el ensayo voltamétrico, salvo que se opera a potencial fijo de -650 mV. La tabla VIII detalla las composiciones de las soluciones ensayadas y las corrientes producidas.

Los resultados volcados en la tabla VIII demuestran que la estequiometría amperométrica se verifica satisfactoriamente en presencia de EDTA y de EPb y a los diferentes pH de trabajo. Los cambios de pH y concentraciones relativas de los términos químicos del equilibrio del EPb no in-

T A B L A VIII

(Pb)	(EDTA)	pH	corriente
M	M		μ A
$0,50 \cdot 10^{-3}$	--	1,00	80
$0,50 \cdot 10^{-3}$	--	4,00	80
$1,00 \cdot 10^{-3}$	--	1,00	162
$1,00 \cdot 10^{-3}$	--	4,00	160
$0,50 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1,00	79
$0,50 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	1,00	79
$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	1,00	160
$1,00 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	1,00	160
$0,75 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	4,00	41
$1,00 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	4,00	82
$1,50 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	4,00	160

terfieren en la determinación directa del ión plomo por amperometría.

Potenciometría de pH

Las medidas de pH simultáneamente a las determinaciones amperométricas del plomo del sistema EPb que se practica más adelante ocurren a concentraciones de ácido preclórico entre 0,1 y 0,01 M en un medio de fuerza iónica aproximado entre 0,12 y 0,16 M.

Para constatar la respuesta del electrodo de vidrio utilizado a las concentraciones de ión hidrógeno de interés, se ensayaron a los pH de las soluciones standard de Clark y Lubs que cubren las zonas de pH que se reconocerán en las experiencias de la determinación de la constante del EPb. El standard de referencia utilizado fue la solución de biftalato de potasio NBS de pH 4,008 a 25°C (20). La tabla IX muestra los resultados obtenidos que son concordantes con los esperados.

Esta experiencia demuestra el comportamiento satisfactorio del electrodo de vidrio.

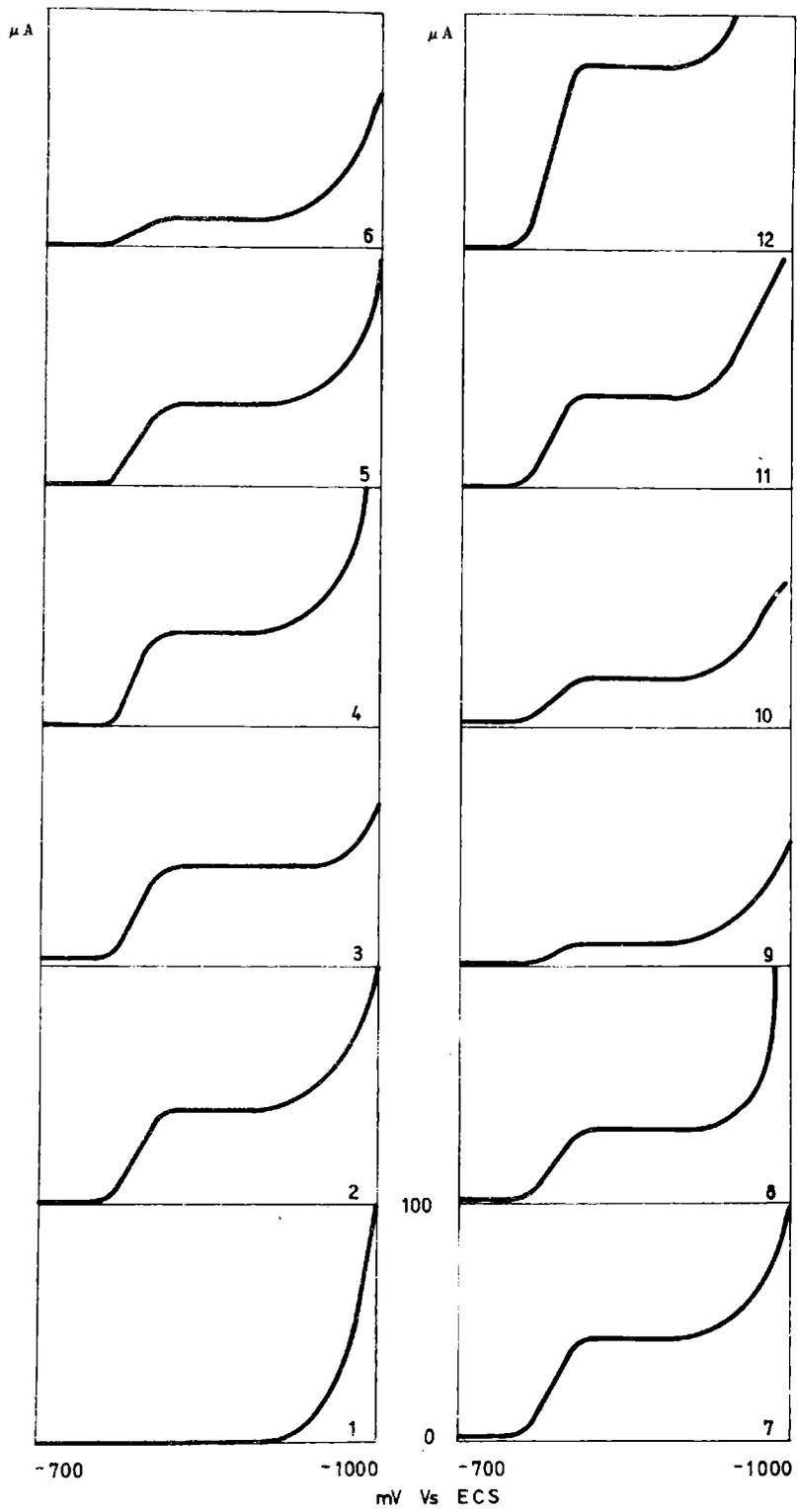


Fig. 6

T A B L A I X

Respuesta del electrodo de vidrio

Serie de Clarck-Lubs

pH teórico	pH medido
1,00	0,99
1,20	1,19
1,40	1,39
1,60	1,60
1,80	1,80
2,00	2,00
2,20	2,20

Temperatura: $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$

Referencia:

Biftalato de potasio NBS;

pH = 4,008 a 15°C

Para corroborar la calidad de las medidas potenciométricas del pH, se practicaron ensayos con soluciones de ácidos perclóricos y perclorato de sodio a diferentes concentraciones. En la tabla X se detallan las composiciones y los resultados de los pH medidos.

Estos ensayos ponen de manifiesto que la relación entre la concentración de iones hidrógeno y la actividad de los mismos concuerda con el que establece la teoría de Debye Hückel. Los coeficientes de actividad "prácticos" determinados son de 0,82 a fuerza iónica 0,1 M y 0,78 a fuerza iónica 0,5 M y se hallan próximos a los valores teóricos de 0,86 y 0,75 (21) y a los experimentales obtenidos para soluciones de ácido perclórico por Robinson (22), que son de 0,803 y 0,769 respectivamente.

Para los cálculos se ha utilizado el valor medio de nuestros resultados experimentales, es decir 0,80 como coeficiente de actividad "práctico".

T A B L A X

(HClO ₄) (M)	(NaClO ₄) (M)	μ	pH medido
0,1000	--	0,10	1,09
0,0100	0,0900	0,10	2,09
0,0010	0,0990	0,10	3,09
0,1000	0,4000	0,50	1,11
0,0100	0,4900	0,50	2,11
0,0010	0,4990	0,50	3,11

Temperatura: 20 ± 0,5°C

Coefficiente de "actividad" práctico: 0,82 y 0,78

Determinaciones definitivas

Las experiencias que siguen se refieren a las medidas de las concentraciones de plomo y a las actividades de iones hidrógeno en el sistema de los equilibrios del EPb en soluciones de composiciones conocidas del plomo total y EDTA total. Estas medidas son utilizadas para el cálculo de la constante de estabilidad del EPb.

Soluciones ensayadas. Tomando alícuotas apropiadas de las soluciones madres de perclorato de plomo, perclorato de sodio y EDTA, prepararon "stock" de soluciones cuyas composiciones se indican en la tabla XI.

Estas soluciones se ajustaron a pH entre 5 y 6. n es la relación entre la concentración de EDTA total y plomo total.

Procedimiento. Se coloca en la celda de electrólisis 100,0 ml de la solución a ensayar. Se ubican el agitador, el tubo de burbujeo de nitrógeno, el electrodo de vidrio combinado y los puentes salinos, uno para conectar el contra electro y otro para el electrodo de referencia. Se conectan los electrodos de la celda a los bornes del potencióstato ajustando el potencial del electrodo de trabajo a -650 mV. La pila con el electrodo de vidrio se halla conec-

T A B L A X I

Composición de las soluciones

Solución nº	(Pb) C	(M) nC	(EDTA) (M) n
1	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	1
2	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	2
3	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	4
4	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	1
5	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	2

Todas las soluciones llevan perclorato de sodio en la concentración 0,1 M.

tada al potenciómetro. Se agrega solución de ácido perclórico 1,0 M por gotas y se miden los pH y las intensidades de corriente que se van produciendo. La temperatura se mantiene a $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ y la agitación a 3 400 rpm.

En la figura 7 se muestra una curva representativa de los ensayos. Los puntos de dicha curva representan el valor de corriente límite del plomo libre a los pH correspondientes indicados en el gráfico.

El tramo de pH entre los cuales se producen las variaciones de corriente representan la zona del desarrollo de la reacción (I).

La corriente límite máxima neta corresponde a la concentración del plomo total (i_m). La concentración de plomo en cada punto de la curva se obtiene aplicando la siguiente fórmula:

$$(Pb)_1 = \frac{i}{i_m} \cdot C_{Pb} = F \cdot C_{Pb}$$

El valor de i se refiere a los valores intermedios de la zona de transición corregido por efecto de dilución.

T A B L A XII

Fuerza iónica

Solución nº	F = 0,20		F = 0,80	
	V _H	μ	V _H	μ
1	2,0	0,12	5,0	0,14
2	3,0	0,12	6,0	0,15
3	3,0	0,12	7,0	0,16
4	2,0	0,12	6,0	0,15
5	3,0	0,12	7,0	0,16

Volumen inicial = V_i = 100,0 ml

Fuerza iónica inicial = μ_i = 0,10 M

Volumen de ácido 1 N agregado = V_H

$$\text{Fórmula aplicada: } \mu_f = \frac{0,1 \cdot V_i + V_H}{V_i + V_H}$$

Los valores de pH deben transformarse en términos de concentración mediante la aplicación del coeficiente de actividad del ión hidrógeno a la fuerza iónica de la solución correspondiente.

Fuerza iónica. En la tabla XII se encuentra detallada la fuerza iónica de las diferentes soluciones para los valores de F de 0,2 y 0,8.

Para calcular dichas fuerzas iónicas se ha tenido en cuenta únicamente las especies a las concentraciones mayores a 0,01 M.

Cálculo de la constante de estabilidad del EPb

La constante de estabilidad estequiométrica convencional de los complejos del EDTA y en particular del EPb, se refiere al cociente de las concentraciones en el equilibrio:

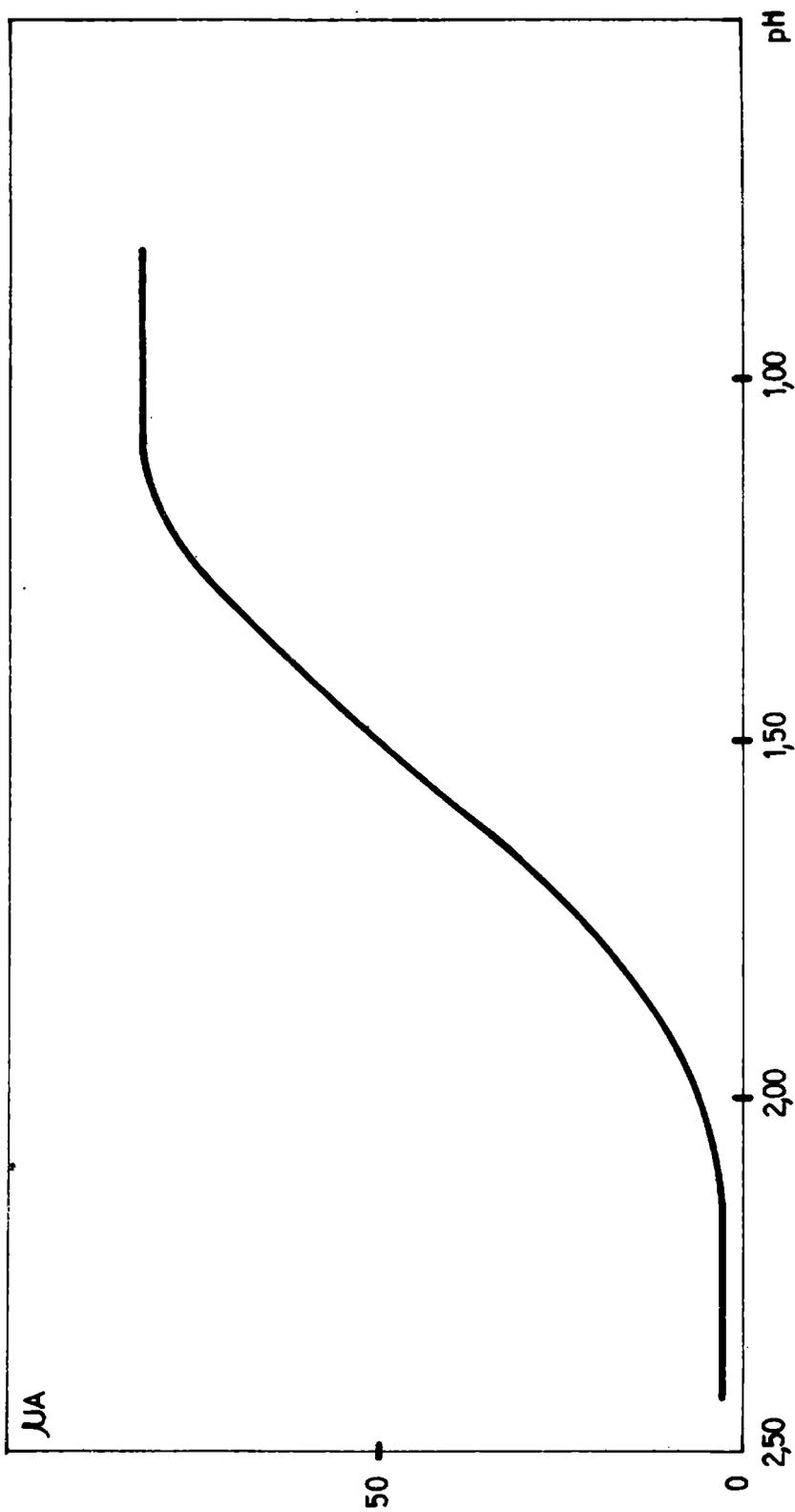


Fig. 7. CURVA AMPEROMETRICA TIPO

$$K_{EPb} = \frac{(EPb)}{(E) \cdot (Pb)} \quad (1)$$

Para resolverla se cuenta con los valores de la concentración del ión plomo e hidrógeno y con los valores de las concentraciones globales del plomo y del ligando. Los dos primeros son medidos por las técnicas expuestas y los segundos son conocidos por la preparación de las soluciones.

$$(Pb)_1 = F \cdot C_{Pb} \quad (2)$$

$$(H) = \frac{10^{-pH}}{f} \quad (3)$$

$$C_{Pb} = (EPb) + (EPbH) + (EPbH_2) + (Pb)_1 \quad (4)$$

$$C_E = (EPb) + (EPbH) + (EPbH_2) + (E)_1 \quad (5)$$

De estas expresiones se deducen:

$$C_{Pb} \cdot (1 - F) = (EPb) + (EPbH) + (EPbH_2) \quad (6)$$

y

$$C_{Pb} \cdot (n - 1 + F) = (E)_1 = (E) + (EH) + (EH_2) + (EH_3) + (EH_4) \quad (7)$$

Considerando que:

$$\frac{(EPb)}{(EPb) + (EPbH) + (EPbH_2)} = \frac{k_1 \cdot k_2}{(H)^2 + (H) \cdot k_1 + k_1 \cdot k_2} = \alpha$$

$$(8)$$

$$\frac{(E)}{(E) + (EH) + (EH_2) + (EH_3) + (EH_4)} =$$

$$\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{(H)^4 + (H)^3 \cdot K_1 + (H)^2 \cdot K_1 \cdot K_2 + (H) \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} = f$$

Se tiene que:

$$(EPb) = \alpha \cdot C_{Pb} \cdot (1 - F)$$

$$(E) = \beta \cdot C_{Pb} \cdot (n - 1 + F)$$

De donde la fórmula para el cálculo de la constante resulta:

$$K_{EPb} = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{(1 - F)}{C_{Pb} \cdot (n - 1 + F) \cdot F} = \frac{\alpha}{\beta} \cdot A$$

y finalmente tomando logaritmos:

$$\log K_{EPb} = \log \alpha - \log \beta + \log A$$

Para calcular los factores α se utilizaron las constantes $K_1 = 4,41 \cdot 10^{-2}$ y $K_2 = 2,12 \cdot 10^{-3}$ y para β se tomaron las constantes de los ácidos derivados del etiléndiaminotetracético $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 2,2 \cdot 10^{-3}$; $K_3 = 6,9 \cdot 10^{-7}$; $K_4 = 5,5 \cdot 10^{-11}$, que representan las constantes estequiométricas que utiliza Schwarzenbach en los cálculos de las constantes de estabilidad de los complejos del EDTA. Aclaraciones sobre el método de cálculo se pueden ver en el apéndice.

En la tabla XII se hallan los valores utilizados en el cálculo y los resultados de la constante de estabilidad del complejo EPb obtenido.

T A B L A XIII

Sol. n°	n	F	p(H)	-log α	-log β	log A	logK _{EPb}
1	1	0,2	1,82	1,02	13,50	4,60	17,08
		0,4	1,65	1,23	14,40	3,88	17,05
		0,5	1,58	1,32	14,75	3,60	17,03
		0,6	1,51	1,41	15,10	3,33	17,02
		0,8	1,35	1,64	15,80	2,80	16,99
2	2	0,2	1,63	1,25	14,50	3,82	17,07
		0,4	1,51	1,41	15,10	3,33	17,02
		0,5	1,45	1,49	15,38	3,12	17,01
		0,6	1,39	1,58	15,66	2,92	17,01
		0,8	1,27	1,75	16,30	2,44	16,99
3	4	0,2	1,51	1,41	15,10	3,40	17,09
		0,4	1,41	1,55	15,58	2,95	16,98
		0,5	1,35	1,64	15,87	2,76	16,99
		0,6	1,29	1,73	16,19	2,57	17,03
		0,8	1,18	1,90	16,76	2,12	16,98
4	1	0,2	1,76	1,10	13,78	4,30	17,08
		0,4	1,57	1,33	14,80	3,57	17,04
		0,5	1,48	1,45	15,23	3,30	17,08
		0,6	1,41	1,55	15,58	3,05	17,07
		0,8	1,27	1,75	16,30	2,50	17,05
5	2	0,2	1,54	1,37	14,94	3,52	17,09
		0,4	1,41	1,55	15,58	3,03	17,06
		0,5	1,35	1,64	15,87	2,82	17,05
		0,6	1,29	1,73	16,19	2,62	17,08
		0,8	1,17	1,89	16,82	2,14	17,05

Promedio log K_{EPb} = 17,04 ± 0,03 (Desvío medio: 7 %)

CONCLUSIONES

Las experiencias realizadas para las determinaciones de las constantes de los ácidos derivados del EPb y de la constante de estabilidad del complejo, han sido diseñadas con técnicas no convencionales y han producido resultados satisfactorios.

1. Con respecto a los ácidos del complejo EPb:

Se ha obtenido evidencia química de la existencia del EPbH_2 por extracción con disolvente orgánico en medio de acidez alta.

Se ha determinado la solubilidad de la sal de plomo del ácido EPbH_2 entre los pH 2 y 4.

Se ha demostrado la composición uniforme del EPb-plomo obtenido por precipitación con EPb y perclorato de plomo entre los pH 2-4.

Se ha medido la acidez producida por la precipitación isohídrica de EPb-plomo a pH comprendidos entre 2 y 4.

Con los valores del balance de la acidez se ha ensayado el cálculo de las constantes de equilibrios ácido-base de los sistemas EPb-EPbH y EPbH-EPbH₂.

Los resultados obtenidos del pK_1 1,40 y del pK_2 2,64 a 20°C son aceptables. Esta es la primera información experimental que se produce respecto al pK_1 del ácido EPbH_2 .

La técnica de la precipitación isohídrica de sales homometálicas de los complejos del EDTA puede considerarse potencialmente aplicable para la determinación de la constante de los ácidos de los complejos que producen sales insolubles.

2. Con respecto a la constante de estabilidad

La determinación de la constante estequiométrica de estabilidad se ha realizado por medio de la medida directa del plomo libre en equilibrio con el plomo complejado a pH comprendidos entre 1 y 2, y fuerza iónica entre 0,12 y 0,16.

Por el procedimiento de titulación emperométrica por

pasos de cambios del pH a partir de la solución del EPb se obtienen los datos para el cálculo de las constantes.

Se ha demostrado experimentalmente que la técnica amperométrica para la determinación del plomo libre en presencia de EPb a pH entre 1 y 2 es correcta.

Se ha demostrado experimentalmente la respuesta correcta del electrodo de vidrio empleado para la definición de las concentraciones de iones hidrógeno en zona de acidez alta, pH entre 1 y 2.

El resultado obtenido del log de la constante de estabilidad del complejo EPb de 17,04, se halla próximo al valor de dicha constante producido por la técnica espectrofotométrica. En cambio difiere en una unidad con respecto al valor determinado por técnica de titulación potenciométrica de pH.

Esta técnica amperométrica-pH puede ser considerada de aplicación general para la determinación de la constante de estabilidad de los sistemas similares al representado por el EPb.

BIBLIOGRAFIA

1. Schwarzenbach, G. y Freitag, E. - *Helv. Chim. Acta* 34, 1503 (1951).
2. Schwarzenbach, G., Gut, R. y Anderegg, G. - *Helv. Chim. Acta* 37, 937 (1954).
3. Schmid, R. W. y Reilley, N. - *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5513 (1956).
4. Hughes, V. L. y Martell, A. E. - *J. Phys. Chem.* 57, 694 (1953).
5. Rao, G. G. y Sumidevamma, G. - *Z. Anal. Chem.* 27, 157 (1957).
6. Brinzinger, H., Tielle, H. y Müller, V. - *Z. Anal. Chem.* 251, 285 (1953).
7. Brill, J. y Krumboltz, A. - *J. Phys. Chem.* 57, 874 (1953).

8. Sidorenko y Gordienko. - Zh. Anal. Khim. 24, 645 (1969), C.A. 71, 42907 (1969).
9. Manuele, R. J. y Clinkspeer, G. - Comunicación, XII "Jornadas Químicas", Córdoba, R. A. (1967).
10. Manuele, R. J. - Industria y Química, Vol. 24, nº 2 (1965).
11. Cortínez, V. A. - Tesis, U.N.C., San Luis, R.A. (1969).
12. Flaschka, H. y Abdine, H. - Chemist Analyst, 45, 2 (1956).
13. Kolthoff, I. M. y Sandell, E. B. - Tratado de Química Analítica Cuantitativa, 2º e., pág. 659, Ed. Nigar, Bs. As. (1943).
14. Welcher, F. J. - Organic Analytical Reagents, Vol. II, pág. 77, ed. Van Nostrand, New York (1947).
15. Kolthoff, I. M. y Elving, Ph. - Treatise on Analytical Chemistry, Part I, vol. I, pág. 369, ed. Interscience, New York (1959).
16. Brinzinger, H. - Z. Anal. Chem. 251, 184 (1953).
17. Celse Costa, A. - Chemist Analyst, 47, 39 (1958).
18. Treadwell, F. P. y Hall, W. T. - Analytical Chemistry, pág. 61, ed. Wiley & Sons, New York (1942).
19. Hsu, K. H. y H-Ho, S. - Kexue Tongbao, 433 (1957), C.A., 21953 b (1961).
20. Kolthoff, I. M. y Elving, Ph. - Treatise on Analytical Chemistry part I, vol. I. pág. 375 y 377, ed. Interscience, New York (1959).
21. Conway, B. E. - Electrochemical Data, pág. 75, ed. Elsevier Publishing (1952).
22. Conway, B. E. - Electrochemical Data, pág. 108, ed. Elsevier Publishing (1952).

APENDICE

Se detallarán a continuación los pasos seguidos al realizar los cálculos necesarios para obtener la constante de estabilidad del complejo EPb.

1. Se efectúa la titulación amperométrica por quintuplicado,

tabulándose volumen de ácido perclórico 1,0 M, intensidad de corriente y pH tal como lo indica la tabla XIV.

2. Se calculan los valores promedios y la reproductibilidad de la corriente y del pH. Se transforma el pH en p-concentración, aplicando el coeficiente de actividad ($f = 0,80$). Se corrige el valor de la intensidad de corriente teniendo en cuenta el efecto de la dilución mediante la fórmula:

$$i_c = i_s \frac{V_i + V_H}{V_i}$$

donde i_c es la corriente corregida, i la corriente leída, V_i el volumen inicial (100,0 ml) y V_H el volumen de ácido perclórico agregado en cada punto. Finalmente se tabula pH, i , $p(H)$ e i_c tal como lo indica la tabla XV.

3. Se grafica i_c en función de $p(H)$ con una escala que representa $1 \text{ mm} = 1 \mu\text{A} = 0,01 p(H)$. La figura 8 muestra un gráfico tipo.

4. Se calcula el valor de i para los valores de F de 0,2-0,4-0,5-0,6 y 0,8 mediante la fórmula:

$$i = i_m \cdot F$$

Con estos valores de i (que son referidos en términos de corriente neta), se va al gráfico de la figura 8 y se sacan los valores correspondientes de $p(H)$. Con los pares de valores $F-p(H)$ se construye la tabla (3).

5. Con los valores de $p(H)$ de la tabla (3) se calculan α y β mediante las fórmulas dadas en la sección relativa a determinación de la constante de estabilidad del EPb, utilizando una planilla de cálculo tal como se ejemplifica en la tabla XVII.

6. Con los valores de C , n y F se calculan los valores de A mediante la fórmula:

$$A = \frac{(1 - F)}{C_{Pb} \cdot (n - 1 + F) \cdot F}$$

TABLA XIV. TITULACIONES AMPEROMETRICAS; solución nº 1

HClO ₄ 1,0 M (ml)	1 - 1		1 - 2		1 - 3		1 - 4		1 - 5	
	pH	μA								
0,00	7,25	3,0	7,00	3,0	6,75	3,0	7,50	3,0	7,75	3,0
0,20	3,08	3,0	3,06	3,0	3,09	2,5	3,09	3,5	3,08	3,0
0,50	2,52	3,0	2,53	3,5	2,54	3,0	2,53	3,0	2,53	3,0
0,70	2,41	3,0	2,40	3,0	2,39	4,0	2,40	2,5	2,41	3,0
1,00	2,16	4,0	2,17	4,0	2,18	4,0	2,18	3,5	2,16	4,5
1,50	2,00	13	1,99	14	1,99	13	2,02	14	2,00	13
2,00	1,87	22	1,86	22	1,86	23	1,85	20	1,86	20
3,00	1,72	38	1,70	36	1,69	38	1,69	36	1,70	38
4,00	1,58	53	1,58	53	1,59	52	1,58	50	1,58	51
5,00	1,47	60	1,47	60	1,48	60	1,50	62	1,48	60
6,00	1,42	69	1,41	70	1,40	67	1,38	70	1,40	69
7,00	1,33	73	1,35	71	1,34	71	1,34	74	1,34	70
9,00	1,25	76	1,22	74	1,25	75	1,24	75	1,23	76
11,00	1,18	75	1,18	75	1,16	73	1,17	74	1,16	73
13,00	1,10	73	1,10	70	1,11	72	1,10	73	1,08	72
20,00	0,98	69	0,99	68	0,99	68	0,99	68	0,99	68
25,00	0,87	67	0,90	67	0,88	65	0,89	68	0,89	66

T A B L A XV

VALORES MEDIOS DE INTENSIDAD DE CORRIENTE CORREGIDA Y p(H)

(Para la solución nº 1)

HClO_4 1M (ml)	pH	i (μA)	p(H)	i_c (μA)
0,00	8,25	3,0	--	3,0
0,20	3,08	3,0	2,98	3,0
0,50	2,53	3,1	2,43	3,1
0,70	2,40	3,0	2,30	3,0
1,00	2,17	4,0	2,07	4,0
1,50	2,00	13,3	1,90	13,5
2,00	1,86	21,5	1,76	22,0
3,00	1,70	37	1,60	38
4,00	1,58	52	1,48	54
5,00	1,48	60	1,38	63
6,00	1,40	69	1,30	72
7,00	1,34	72	1,24	77
9,00	1,24	75	1,14	82
11,00	1,17	74	1,07	82
13,00	1,10	72	1,00	82
20,00	0,99	68	0,89	82
25,00	0,89	66	0,84	82

Reproductibilidad: pH \pm 0,01; μA \pm 1

T A B L A XVI

Solución	F	p(H)
1	0,2	1,82
	0,4	1,65
	0,5	1,58
	0,6	1,51
	0,8	1,35
2	0,2	1,63
	0,4	1,51
	0,5	1,45
	0,6	1,39
	0,8	1,27
3	0,2	1,51
	0,4	1,41
	0,5	1,35
	0,6	1,29
	0,8	1,18
4	0,2	1,76
	0,4	1,57
	0,5	1,48
	0,6	1,41
	0,8	1,27
5	0,2	1,54
	0,4	1,41
	0,5	1,35
	0,6	1,29
	0,8	1,17

T A B L A XVII

ESQUEMA DE LA PLANILLA DE CALCULO DE LOS VALORES DE α Y β

Se ejemplifica con la solución nº 1 para $F = 0,8$ y con la solución nº 2 para $F = 0,6$.

a) Cálculo de α

Solución	1	2
F	0,8	0,6
p(H)	1,35	1,39
(H) ²	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
(H)K ₁	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
K ₁ K ₂	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$
denominador	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
α	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
- log α	1,64	1,58

b) Cálculo de β

Solución	1	2
F	0,8	0,6
p(H)	1,35	1,39
(H) ⁴	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
(H) ³ K ₁	$9,3 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$
(H) ² K ₁ K ₂	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$
(H)K ₁ K ₂ K ₃	$6,8 \cdot 10^{-13}$	$6,2 \cdot 10^{-13}$
K ₁ K ₂ K ₃ K ₄	$8,2 \cdot 10^{-22}$	$8,2 \cdot 10^{-22}$
denominador	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
β	$1,6 \cdot 10^{-16}$	$2,2 \cdot 10^{-16}$
- log β	15,80	15,66

T A B L A XVIIIESQUEMA DE CALCULO DE A

S	C _{Pb}	n	F	1-F	n-1+F	(n-1+F)F	A	logA
1	$0,5 \cdot 10^{-3}$	1	0,2	0,8	0,2	0,04	$4,00 \cdot 10^4$	4,60
			0,4	0,6	0,4	0,16	$7,50 \cdot 10^3$	3,88
			0,5	0,5	0,5	0,25	$4,00 \cdot 10^3$	3,60
			0,6	0,4	0,6	0,36	$2,22 \cdot 10^3$	3,33
			0,8	0,2	0,8	0,64	$6,25 \cdot 10^2$	2,80

S = Solución nº

Los cálculos se disponen según se indica en la tabla XVIII.

7. Finalmente con los valores de α , β , y A se calcula la constante de estabilidad del EPb mediante la fórmula:

$$\log K_{EPb} = \log \alpha - \log \beta + \log A$$

En la tabla XII figuran los valores de α , β , A y $\log K_{EPb}$ para cada valor de F y para cada solución.

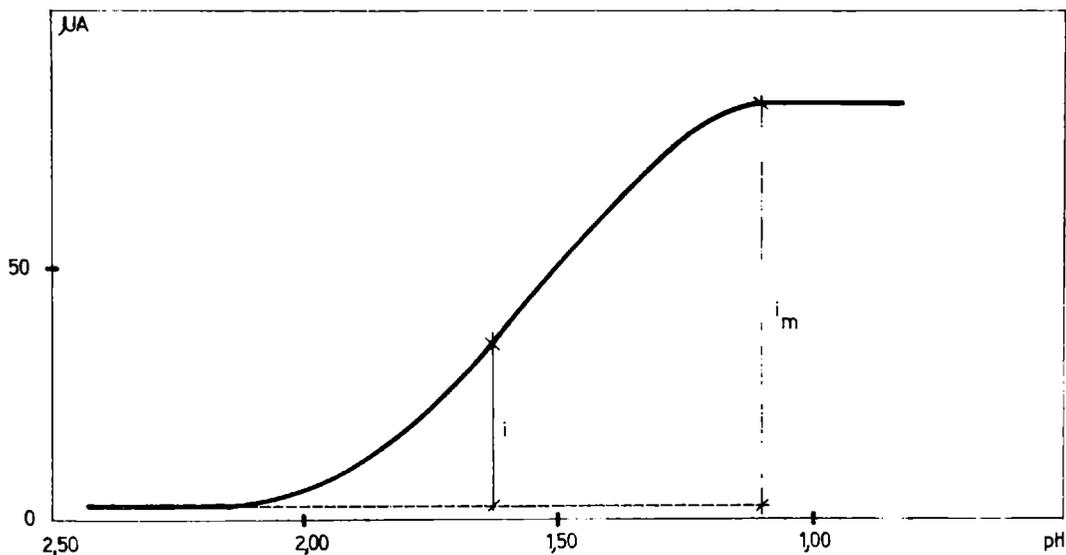


Fig. 8

AGRADECIMIENTO

Deseo expresar mi agradecimiento a los Dres. José A. Catoggio y Epifanio Rozados, quienes con su apoyo y colaboración, contribuyeron de una u otra forma a facilitar mi labor.

Mi especial y profundo reconocimiento al Dr. Raúl J. Manuele, quien con su constante estímulo y sus valiosas indicaciones científicas, hizo posible la concreción de este trabajo.

COMPILACION GEOLOGICA DE LAS
SIERRAS AUSTRALES DE LA
PROVINCIA DE BUENOS AIRES

Dr. Tomás Suero *

SERIE II, Nº 216

* Revisión y edición: Geólogo Javier Ulibarrena.

INTRODUCCION

Las Sierras Australes de la Provincia de Buenos Aires integran una unidad geológica de excepcional importancia dentro del ambiente de llanura que cubre una amplia extensión de la parte oriental y norte del territorio argentino. Fueron objeto de importantes estudios por parte de varios geólogos sin que hasta el presente se confeccionara una compilación total a escala adecuada para una mejor comprensión conjunta de sus caracteres estratigráficos y estructurales.

El trabajo de relevamiento geológico-minero de la porción serrana de las Hojas 33 m y 34 m (Sierras de Curamalal y Ventana) de la Dirección de Geología y Minería, realizada por Harrington (5), ha sido tomado como base para la compilación aquí presentada. Dicho colega ha tenido la gentileza de poner a nuestra disposición los planos originales geológicos 1:100 000 de ambas hojas, a los que hemos agregado los relevamientos realizados en escala original 1:50 000 por el autor y sus varios colaboradores por cuenta del LEMIT entre los años 1956-1960.

En esta contribución presentaremos sólo un resumen generalizado de los caracteres estratigráficos y tectónicos de las Sierras Australes.

ESTRATIGRAFIA

Hemos adiptado la nomenclatura estratigráfica de Harrington (5), (*), por reflejar con propiedad las diferencias litológicas existentes entre las diversas unidades sedimentarias diferenciadas. Es de aclarar, tal como comentaremos más adelante, que para el Grupo Curamalal no siempre fue posible diferenciar en el terreno los distintos complejos estratigráficos que lo componen, tal como es factible para el Grupo

(*) Modificado de acuerdo al Código de Nomenclatura Estratigráfica.

Ventana y el Grupo Pillahuincó.

Se están realizando en la actualidad estudios petrográficos de muestras típicas para tratar de precisar diferencias tanto en el Grupo Curamalal como en el Ventana, en los que como es sabido se presentan niveles de textura arenosa y metacuarcitas de grano fino, que revelan una molien- da tan pronunciada que adquieren características de verda- deras milonitas.

GRANITOS Y PORFIDOS

Afloran en contad localidades al poniente de la Sierra de Curamalal entre Pigüé y el Río Sauce Chico. Los granitos revelan variable grado de deformación tectónica, que llega hasta una completa milonitización al este del Ce- rro Pan de Azúcar, mientras que los pórfidos parecen estar sólo afectados por el diaclasamiento regional. Ambos han sido considerados por Harrington (5) como anteriores a las sedimentaciones más antiguas del Grupo Curamalal. Recientes estudios de los granitos por parte de Kilmurray (7) han planteado la cuestión de su origen metasomático.

Abundantes filones de cuarzo lechoso cortan las se- ries sedimentarias suprapaleozoicas hasta el Pérmico inclu- sive, habiéndose diferenciado una generación más nueva que el granito arriba mencionado y que hemos vinculado a un pro- ceso intrusivo hercínico no visible en superficie por encon- trarse enmascarado bajo otras manifestaciones.

PALEOZOICO INFERIOR

Grupo Curamalal

Aflora en la sierra homónima y en las lomas que se

prolongan interrumpidamente hasta más al este del Cerro de las Piedras. Integrada por las formaciones, denominadas por Harrington (5) La Lola, Mascota, Trocadero e Hinojo, que integran en conjunto un ciclo transgresivo.

Su sucesión, relaciones y espesores fueron establecidos por Harrington (5) habiendo estudiado recientemente el autor y Ulibarrena (14), perfiles detallados, ahora en su elaboración final de gabinete (2).

En el estudio de campaña de los perfiles detallados no fue posible en muchos casos y en particular al sud del Cerro Curamalal Grande, establecer diferencias entre las Formaciones Mascota y Trocadero, a los que se prefirió agrupar allí bajo la denominación de Sub-Grupo Tornquist.

No obstante, los estudios petrográficos de Ulibarrena (14) permiten vislumbrar la posibilidad de separarlos y aún de establecer diferencias características dentro de la Formación Trocadero.

El espesor total según Harrington (5) alcanza unos 1 100 - 1 250 m, integrado por rocas predominantemente cuarzosas con escasas intercalaciones de lutitas y pizarras, que se hacen aún más abundantes hacia la parte superior. La porción basal es predominantemente conglomerádica. El estudio petrográfico detallado de muchas de tales rocas ha permitido definir las como metacuarcitas. Se le asigna a este Grupo edad silúrica.

Formación La Lola. Conflomerados, areniscas silíceas de grano grueso a mediano y metacuarcitas con espesor total de 100 m según Harrington (5). Los conglomerados son abundantes hacia la base, con tonos violáceos, rojizos y rosados, alcanzando sus individuos hasta 50 cm de diámetro. Los rodados son de cuarcitas grises y pardo claras de diverso tipo en su mayor proporción, a más de pórfidos, pizarras y cuarzo lechoso. Es de hacer notar la falta de rodados de granito aún en la zona al naciente del Cerro Pan de Azúcar, donde la formación estudiada se pone en contacto directo con la roca plutónica. En el pliegue acostado que allí se presenta, que fuera estudiado en detalle por Rayces (8) y particularmente en la porción rebatida del ala oriental, los rodados están estirados tectónicamente por fuerte aplastamiento, hecho ya puesto en evidencia por varios autores.

Formación Mascota. Areniscas silíceas de grano fino en su mayor parte y metacuarcitas compactas con fractura concoide, de color predominantemente rosado con varias tonalidades y en menor proporción grisáceo. Presentan manchas lenticulares pequeñas de material arcilloso violáceos, rojizos y verdosos (cresta de gallo).

La diferenciación clara de esta formación es posible en la porción septentrional de la Sierra de Curamalal y entre Pigüé y Puán, no así en el resto de la comarca, donde predominan los tonos grises sobre los rosados.

Un estudio microscópico preliminar de varias muestras típicas efectuado por Ulibarrena (14) revela que los granos de cuarzo se presentan por lo común equidimensionales, acompañados además por ortoclasa y microclino fresco y proporciones importantes de sericita no orientada que rellena intersticios; se han registrado también granos de caolín resultantes de pseudomorfosis de feldespatos, presentes también en la formación suprayacente. Espesor calculado por Harrington (5): 200 m.

Formación Trocadero. Areniscas silíceas de grano fino a mediano - grueso y metacuarcitas compactas y macizas en su mayoría, grises, parduzcas y moradas, en menor proporción amarillentas y rojizas, en algunos niveles muy sericíticas, con lentes arcillosos del tipo de las "crestas de gallo" ya vistos en la formación anterior. Entre las areniscas son frecuentes los niveles con estratificación entrecruzada.

La revisión microscópica preliminar realizado por Ulibarrena (14) ha permitido separar en general dos tipos de rocas cuarzosas: uno con clastos grandes y alargados, límpidos, con bordes muy fracturados y englobando la sericita y otro integrado por pequeños granos equidimensionales con bordes muy deformados.

Harrington (5) halló en los Cerros de Tornquist un molde de Spiriferido que señalaría edad post cámbrica para esta formación. Espesor calculado por el mismo autor, entre 700-800 m.

Formación Hinojo. Areniscas de grano fino y metacuarcitas compactas gris oscuras, gris plumizas, con niveles amarillentos y rojizos, que alternan con rocas esquistosas y

filíticas con abundante sericita, relativamente más blandas y de tonos pardos rojizos. Espesor calculado por Harrington (5), entre 100-130 m.

Grupo Ventana

Aflora en las Sierras de Bravard y de la Ventana hasta la latitud aproximada de Saldungaray. Integrada por las formaciones denominadas por Harrington (5) Bravard, Napostá, Providencia y Lolén, las que abarcarían un segundo ciclo transgresivo dentro del Paleozoico inferior. Se halla separado del Grupo Curamalal por una discordancia regional.

Su espesor total alcanza según Harrington (5) unos 1 250-1 400 m, predominando sobre todo en los dos grupos superiores, rocas de naturaleza pelítica. Aún no se ha completado el estudio petrográfico de sus muestras representativas. Se le asigna a este grupo edad devónica inferior.

Formación Bravard. Areniscas conglomerádicas, areniscas de grano grueso a conglomerádicas y conglomerados de tonos rojizos y parduzcos, amarillentos hacia la parte superior. Los rodados son de cuarzo, areniscas y metacuarcitas correspondientes al Grupo Curamalal. Espesor calculado por Harrington (5), 200-250 m.

Formación Napostá. Areniscas silíceas de grano fino y metacuarcitas de grano fino, muy duras y compactas, blancas en parte con estratificación entrecruzada, con fractura concoide. Hacia la parte superior se intercalan lutitas pizarrosas pardas. Espesor estimado por Harrington (5), 200 m.

Formación Providencia. Areniscas de grano fino y metacuarcitas rojizas y verdosas, con intercalaciones de lutitas esquistosas y filitas rojizas y verdosas más abundantes en la sección inferior. Espesor estimado por Harrington (5), 200-300 m.

Formación Lolén. Areniscas esquistosas micáceas de grano fino, con varias tonalidades pardas, amarillentas y verdosas, con intercalaciones de capitas conglomerádicas, lutitas gris oscuras a negruzcas y filitas rojizas y verdosas muy semejantes a las de la formación anterior.

Incluye niveles fosilíferos en varias localidades,

conocidas desde mucho tiempo por Keidel, Schiller (11) y otros, siempre hacia la base y que permitan asignarlo al Eodevónico. Espesor estimado por Harrington (5), 450 m.

PALEOZOICO SUPERIOR

Grupo Pillahuincó

Aflora en una ancha faja de la porción más oriental de las Sierras de Pillahuincó y Tunas, comprendiendo las denominadas por Harrington (5) Formaciones Sauce Grande, Piedra Azul, Bonete y Tunas. Han sido estudiadas con detalle en los últimos años por el autor y varios colaboradores (12, 13, 14). Su espesor total supera los 4 000 m. Se le asigna a este Grupo edad "antracólica" (Carbónico-Pérmico).

Formación Sauce Grande. Conglomerados poligénicos con matriz arenosa de grano fino a muy fino, gris azul oscura a gris verdosa, bien estratificados a macizos, con rodados mal seleccionados de cuarcitas grises y claras en mayor proporción, cuarzo blanco, lutitas oscuras en parte silicificadas, psamitas de varios tipos, etc. Alternan con psamitas silicificadas compactas y limolitas verdes algo arenosas, más frecuentes hacia la parte superior de la sección. Su origen glacial fue demostrado por Keidel y su espesor total, de acuerdo a Harrington (5), alcanza unos 800-900 m.

Formación Piedra Azul. Superpuesta en gradual transición a la formación anterior e integrada por limolitas y pelitas gris azuladas en parte verdosas hasta negruzcas, micáceas, predominantes en la sección inferior. Hacia arriba predominan areniscas silíceas y compactas gris amarillentas y verdosas claras de grano mediano a grueso, con estratificación entrecruzada. Es de señalar que hacia el norte se han hallado rodados sueltos con matriz lutítica y arenosa fina hasta los términos más altos de la formación, lo que señala su evidente vinculación estratigráfica con la formación infra-yacente Sauce Grande. Su espesor total alcanza cerca de 450 m.

Formación Bonete. Areniscas silíceas gris claras, gris verdosas y blanquecinas, con típicos niveles moteados en blanco, en parte muy silicificadas, que alternan con lutitas y limolitas más finas verdosas y grises, a menudo micáceas. Por lo común bien estratificadas, a veces con estratificación entrecruzada, con típicas ondulitas asimétricas.

Contienen varios niveles fosilíferos marinos con restos de la flora de *Glossopteris*, descubiertos por Harrington (5) y que permiten asignarla al Pérmico. Su espesor total varía en los diversos perfiles estudiados, entre 450-600 m, reduciéndose notoriamente hacia el norte.

Formación Tunas. Sigue a la anterior sin límite definido, integrada por una uniforme sucesión de areniscas silíceas por lo común compactas, bien estratificadas y con estratificación entrecruzada alternantes, con varios tonos de gris, verde y bayo. A veces se intercalan niveles de metaquarcitas y areniscas feldespáticas y cloríticas impuras ("wake") de color verdoso. Las areniscas alternan con lutitas y limolitas moradas y verdosas predominantes, a veces manchadas con tonos de los mismos colores.

Se han registrado escasas localidades plantíferas con *Glossopteris*, *Gangamopteris* y *Phyllotea*, que apuntalan edad pérmica para la formación en consideración. Su espesor, sin haberse observado el techo, que no aflora en localidad alguna, alcanza un máximo de 2 400 m en el perfil más completo y mejor expuesto que hemos estudiado en la Sierra de Pillahincó.

TERCIARIO

Conglomerado Rojo

Aflora en varias localidades de las Sierras Australes, especialmente en su porción occidental adosado con marcada discordancia angular sobre los plegados complejos paleozoicos. Integrado por conglomerados brechosos rojizos muy

cementados y silicificados.

Se interpretan como depósitos de fanglomerados y conos de deyección acumulados probablemente durante el Mioceno sobre un relieve de las Sierras Australes en niveles entre 480-550m por debajo de los cerros más prominentes.

Plioceno

Areniscas arcillosas pardo rojizas y pardo amarillentas, por lo común poco consolidadas, distribuidas en los faldeos más bajos de las sierras, cortadas por la red hidrográfica actual.

CUATERNARIO

Pleistoceno

Equivalente a términos del Pampeano, incluye sedimentos arcillosos, limosos y loessoides, a los que se intercalan depósitos de tosca, no se han diferenciado entidades menores.

TECTONICA

Las Sierras Australes constituyen una típica estructura en arco con rumbo general NO-SE que sobresale netamente sobre el relieve de la adyacente llanura pampeana. Presenta dos marcadas inflexiones con una concavidad hacia el noreste entre las Sierras de Curamalal y Chaco y otra hacia el sudoeste entre las Sierras de Tunas y Pillahuincó.

Los complejos paleozoicos están afectados por fuerte plegamiento, carente de fracturación asociada, más intenso en la zona occidental donde en pequeños tramos se pueden observar hasta muy pequeños corrimientos con formación de bre-

chas restringidas. Tal como ha señalado Harrington (5), estamos frente al ejemplo más puro de plegamiento conocido quizá en todo el mundo y que revela un comportamiento plástico perfecto de los paquetes sedimentarios paleozoicos frente al esfuerzo deformante.

Los pliegues que afectan los complejos infrapaleozoicos son similares y disarmónicos, con fuerte asimetría y volcamiento hacia el noreste, acompañados por pliegues menores subsidiarios (Perfil A), en contraste con los pliegues simétricos hasta suavemente asimétricos que se presentan en los complejos antracolíuticos de las Sierras de Pillahuincó y Tunas (Perfil B). La zona de transición entre ambos, si bien no claramente visible por falta de afloramientos, se halla inmediatamente al oeste del Arroyo Sauce Grande.

La edad del plegamiento es difícil de determinar por falta de control stratigráfico adecuado, pero es muy probable que corresponda, como en Precordillera y Patagonia extrandina, a la orogenia del Ciclo Hercínico.

Movimientos de ascenso post-Miocénicos (post-Conglomerado Rojo) son responsables de un sistema de diaclasamiento y fallas de pequeña magnitud, con desplazamientos que alcanzan hasta 1 m en casos excepcionales. Es de señalar que también puede diferenciarse un sistema de diaclasas rellenas con cuarzo lechoso, con planos casi siempre imperceptibles, muy probablemente vinculado con el plegamiento de los grupos paleozoicos.

TRABAJOS CONSULTADOS

1. Darwin, Ch., 1864. - Geological observations on South America. Smith, Elder and Co.
2. Du Toit, A., 1927. - A geological comparison of South America with South Africa. Carnegie Inst. of Washington. Public. N° 381. Washington, D.C.
3. Harrington, H. J., 1934. - Sobre la presencia de restos

de la flora de "Glossopteria" en las Sierras Australes de Buenos Aires y su significación en lo referente a las relaciones de la serie glacial y series superiores. Rev. Museo de La Plata. Tomo XXXIV, pág. 303-338. Buenos Aires.

4. Harrington, H. J., 1942. - Informe sobre las condiciones geológicas del cierre en el proyecto de embalse de Paso de Piedras, Río Sauce Grande. Inf. Inédito Dirección de Minas y Geología. Carpeta 111.
5. Harrington, H. J., 1947. - Explicación de las hojas geológicas 33 m y 34 m. Sierras de Curamalal y de la Ventana. Provincia de Buenos Aires. Dirección de Minas y Geología. Boletín N° 61. Buenos Aires.
6. Harrington, H. J., 1955. - The Permian Eurydesma Fauna of Eastern Argentina. Journal of Paleontology. Vol. XXIX, N° 1, pág. 112-128, plates 23-26. Tulsa, Oklahoma. EE.UU.
7. Kilmurray, J. O., 1961. - Petrografía de las rocas ígneas de las Sierras Australes de la Provincia de Buenos Aires. Tesis inédita Facultad de Ciencias Naturales de La Plata.
8. Rayces, E. C., 1941. - Estructura Tectónica del Cerro Pan de Azúcar en las Sierras Australes de la Provincia de Buenos Aires. Tesis Inédita. Museo de La Plata. N° 30. La Plata.
9. Riggi, A. E., 1935. - Geología de la Sierra "Las Tunas" y sus relaciones con las demás Sierras Australes de la Provincia de Buenos Aires. Anales del Museo Arg. Bernardino Rivadavia. T. XXXVIII, pág. 313-332. Geol. Public. N° 26. Buenos Aires.
10. Riggi, A. E., 1938. - Resultados de las investigaciones geológicas en las Sierras Australes de Buenos Aires y sus correlaciones con otras estructuras de la Argentina. Rev. del Museo de La Plata (Nueva Serie). T. I. Sección Geología. N° 3, pág. 117-128. Buenos Aires.
11. Schiller, W., 1930. - Investigaciones geológicas en las Sierras Australes de las montañas del Sud Oeste de la Provincia de Buenos Aires. Anales Museo de La Plata. T. IV, 1a. parte (Segunda Serie). Buenos Aires.
12. Suero, T., Prozzi, C., Rafael, J., Luna P., 1957. - Geolo²

gía de la Sierra de Pillahuincó (Sierras Australes de la Provincia de Buenos Aires). LEMIT, Serie II, Nº 74, La Plata.

13. Suero, T., Sala, J. M., Rafael, J., Ulibarrena, J. Strelczenia, V., 1958. - Geología de varios sectores de la porción oriental de las Sierras Australes de la Provincia de Buenos Aires (Partidos de Coronel Pringles y Coronel Suárez). LEMIT, La Plata, inédito.
14. Suero, T., Ulibarrena, J., Sala, J., Delgado, H., Castillo, J., 1961. - Investigaciones Geológicas en las Sierras Australes de la Provincia de Buenos Aires.
1era. parte: Perfiles geológicos de las Sierras Australes.
2nda. parte: Estudio geológico de las Sierras de Puán y Cortapié (Partidos de Saavedra y Puán).
LEMIT. Inédito. La Plata.
15. Tapia, A., 1937. - Datos geológicos de la Provincia de Buenos Aires. Aguas Minerales República Argentina. Com. Nac. Climt. y Aguas Miner. II, 23-90. Buenos Aires.
16. Xicoy, A. N., 1946. - Contribución al conocimiento petrográfico de las Sierras de Colorado y Chasicó (en los Partidos de Saavedra y Tornquist). Provincia de Buenos Aires. Tesis Inédita. Museo de La Plata. Nº 85, La Plata.
17. Zambrano, J. J., 1953. - Contribución al conocimiento petrográfico y geológico del extremo Sureste de la Sierra de Tunas (Sierras Australes de la Provincia de Buenos Aires). Tesis Inédita. Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba.

Nota. El relevamiento geológico a que se hace referencia en este trabajo puede ser solicitado por los organismos interesados a la División Documentación Científica del LEMIT.

Abstracts of Papers in this Issue

Cohen Arazi S., A. R. Rossini and T. G. Krenkel

A NEW PROCESS TO OBTAIN MULLITE

LEMIT - ANALES, 3-1972, 1/14 (Serie II, n° 212)

A new process to obtain mullite has been developed. It consists of the nucleation of a mixture of kaolinitic clay and aluminium hydroxide through simultaneous action of grinding and thermal treatment at 980°C, followed by shaping of the powder obtained and one single firing between 1 500°C and 1 650°C to obtain pure mullite products.

The effect of the grinding time at 980°C and development of mullite crystals by different thermal treatments at 1 400°C, 1 500°C and 1 650°C were studied by X-ray diffraction. The nucleated powder at 980°C was named "pre-mullite". Alongside with it probes were made and calcinated at temperatures between 1 500°C and 1 650°C.

In all these cases pure mullite products of a low porosity and high density were obtained.

U.D.C. 666.972.165:625.71

Colina J. F., M. Wainsztein and O. R. Batic.

INFLUENCE OF FALSE SETTING PHENOMENON OF PORTLAND CEMENT IN CONCRETES UTILIZED IN HIGHWAYS WORKS.

LEMIT - ANALES, 3-1972, 15/32 (Serie II, n° 213).

One of the most important problems presented in highway works is the decrease of consistency of concrete during transport, discharge and location of it in structures. This undesirable characteristic is very remarkable in concretes prepared with low unitary water content as those to be used in highway works. This false setting of concrete makes very difficult the filling of molds, increasing the danger of obtaining weak structures due to difficulties during the compactation.

For these reasons the laboratory made studies in order to determine the facts that promote the false setting of concrete and the way to avoid it. This paper includes a summary of the results obtained testing 110 samples of different concretes and the conclusions resulting from the analysis of these results.

Cohen Arazi S., A. R. Rossini y T. G. Krenkel

NUEVO PROCESO PARA LA PRODUCCION DE MULLITA

LEMIT - ANALES, 3-1972, 1/14 (Serie II, nº 212).

Se desarrolló un nuevo proceso para la obtención de mullita, que consiste en la nucleación de una mezcla de arcilla caolinítica e hidróxido de aluminio por la acción simultánea del tratamiento térmico a 980°C y molienda, seguido del moldeado del polvo obtenido y una única calcinación entre 1 500°C y 1 650°C para obtener productos de mullita pura.

El efecto del tiempo de molienda a 980°C y el desarrollo de los cristales de mullita por diferentes tratamientos térmicos a 1 400°C, 1 500°C y 1 650°C fueron estudiados por difracción con rayos X.

El polvo nucleado a 980°C fue denominado "pre-mullita". Con este polvo se hicieron probetas, las que se calcinaron a temperaturas entre 1 500°C y 1 650°C.

En todos los casos fueron obtenidos productos de mullita pura de baja porosidad y alta densidad.

C.D.U. 666.972.165:625.71

Colina J. F., M. Wainsztein y O. R. Batic

INFLUENCIA DEL FENOMENO DE FALSO FRAGUADO DEL CEMENTO PORTLAND EN HORMIGONES UTILIZADOS EN OBRAS VIALES.

LEMIT - ANALES, 3-1972, 15/32 (Serie II, nº 213).

Frecuentes consultas efectuadas por técnicos encargados de la conducción de obras, sobre problemas relacionados con la consistencia del hormigón, aparecidos durante el transporte, la descarga y/o colocación del mismo en estructuras, indujeron a este Laboratorio a realizar estudios que permitieran determinar sus causas y proponer los medios para solucionarlos o reducirlos. Esos problemas se traducen en todos los casos en una disminución de consistencia (más sensible en los hormigones amasados con bajos contenidos unitarios de agua, como son los destinados a obras viales) lo que dificulta la colocación y compactación.

Se hace un resumen de las causas del fenómeno de falso fraguado, se informan los resultados de ensayos efectuados sobre 110 muestras y las observaciones que surgen del análisis de los mismos.

Bernardi A. and R. E. Cunningham

SYSTEMATIC OF REACTOR DESIGN

LEMIT - ANALES, 3-1972, 33/77 (Serie II, nº 214).

Equations of change have been employed to show:

1. Analogies between different ways of processing.
2. Simplified expressions to be used in isothermal design of reactors without expansion.

All possible cases have been considered: transient, full reactor transient and stationary, with and without recycle.

U.D.C. 543.257:541.49

Vetere V.

STUDY OF THE STABILITY CONSTANT OF THE EDTA-LEAD COMPLEX BY THE AMPEROMETRIC TITRATION OF LEAD

LEMIT - ANALES, 3-1972, 79/133 (Serie II, nº 215).

A new technique was developed for determining the stability constant of the EDTA-lead complex at different pH between 1 and 2.

The procedure consists in the amperometric titration of the free lead in equilibrium with the complex in solutions at different pH. This method may also be applied to other similar systems.

Also the constants of the acids derived from the EDTA-lead complex, were determined by precipitating the complex lead salt at different pH between 2 and 4, measuring the acidity produced during the precipitation. The technique is applicable to the determination of constants of acids of complexes which produce insoluble salts.

Bernardi A. y R. E. Cunningham

SISTEMATICA DE CALCULO DE REACTORES

LEMIT - ANALES, 3-1972, 33/77 (Serie II, nº 214).

Se han usado las ecuaciones de cambio con dos objetivos:

1. Mostrar analogía entre distintas formas de proceso.
2. Mostrar la reducción a casos particulares de dichas ecuaciones para diseño isotérmico sin expansión.

Se han considerado todos los estados posibles del reactor: transitorio, transitorio ya lleno y estacionario, con y sin reciclo.

C.D.U. 543.257:541.49

Vetere V.

ESTUDIO DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO EDTA-PLOMO POR MEDIO DE LA TITULACION AMPEROMETRICA DEL PLOMO

LEMIT - ANALES, 3-1972, 79/133 (Serie II, nº 215).

Se ha desarrollado una técnica original para determinar la constante de estabilidad del complejo EDTA-plomo, a diferentes pH comprendidos entre 1 y 2. El procedimiento consiste en una titulación amperométrica por pasos de cambios de pH a partir de soluciones de EDTA-plomo. El método puede ser aplicado a otros sistemas similares.

También, se determinaron las constantes de los ácidos derivados del complejo EDTA-plomo por medio de otra técnica original, que consiste en la precipitación de la sal de plomo del complejo a diferentes pH comprendidos entre 2 y 4, midiendo la acidez que se produce durante las precipitaciones. La técnica puede considerarse potencialmente aplicable a la determinación de las constantes de ácidos de complejos que producen sales insolubles.

U.D.C. 551.73 (821.2)

Suero T. (Revised, Ulibarrena J.)

GEOLOGICAL COMPILATION OF SIERRAS AUSTRALES (BUENOS AIRES PROVINCE, ARGENTINA).

LEMIT - ANALES, 3-1972, 135/147 (Serie II, nº 216).

All existing information available at the time of the death of the author is here presented in a suitable scale ending the first stage in the research of this geological unit.

The igneous rocks of the western part are reviewed together with the sedimentary rocks of the thick Palaeozoic cover. The most prominent petrographic characteristics of the latter, thickness and age are also given.

From a structural point of view characteristics of the joint systems and fold patterns are also presented.

C.D.U. 551.73 (821.2)

Suero T. (Revisión, Ulibarrena J.)

COMPLICACION GEOLOGICA DE LAS SIERRAS AUSTRALES DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES.

LEMIT - ANALES, 3-1972, 135/147 (Serie II, nº 216).

El objeto de esta compilación es el de presentar, a una escala conveniente, toda la información existente al momento de la desaparición de su autor, con la idea de dar por finalizada una etapa de la investigación de este sistema serrano.

Se pasa revista a las rocas ígneas del sector occidental, así como también a la totalidad de las formaciones que componen la potente pila sedimentaria paleozoica. De estas últimas, se describen sus características petrográficas más salientes, su espesor, edad, etc.

En el aspecto tectónico se hace referencia a la existencia de diferentes sistemas de diaclasas, y muy especialmente a los distintos estilos de plegamientos presentes en el área.

Este ejemplar se terminó de
imprimir en los Talleres Grá-
ficos del M. O. P., el día 31
de agosto de 1972

Se permite la publicación total o parcial de estos trabajos
siempre que se deje constancia de la fuente de origen