



Estudio Comparativo de la Determinación del Plomo por Método Físico y Químico en Preliga Binaria de Plomo en Aluminio

Rodolfo R. IASI (a) Héctor DALL'O(b), Vicente E. CARAVELLI(c)
(a) JTP Grupo Biomateriales - UTN, FRLP. fedeiasi@yahoo.com
(b) Profesor Consulto UNMP. dallomdq@infovia.com.ar
(c) JTP Grupo Biomateriales - UTN, FRLP. caraveli@frlp.utn.edu.ar

Resumen - El presente trabajo tiene por objetivo, aportar evidencias sobre la exactitud de métodos físicos y químicos aplicados en la determinación cuantitativa del plomo en preligas o ligas madre de aluminio – plomo.

Durante el estudio comparativo de procedimientos normalizados en lingotes de productos metalúrgicos elaborados, con un contenido de 10 % de plomo, se presentaron dificultades durante la toma de la muestra y posterior aplicación de métodos químicos altamente confiables, debido a diversas características, entre las que se destacan la morfología de las partículas y la distribución heterogénea del plomo en el aluminio.

Se ha encontrado una dispersión importante de los resultados obtenidos por vía química respecto del obtenido por medida del peso específico del total del lingote. Se concluye que la medida del plomo en mezclas binarias de estos productos metalúrgicos, el peso específico, es más confiable que las obtenidas químicamente. Se llega a esta conclusión realizando paralelamente la determinación del plomo por ambos métodos, químico y físico, juntamente con estudios metalográficos y morfológicos de las partículas dispersas en el bloque.

Palabras claves: Plomo, Preliga, Liga madre, Aluminio

Comparative Study of the Determination of Lead by Physical and Chemical Methods in Binary Alloy in Aluminium

Abstract - The aim of this report of work is to show the accuracy of physical chemical methods applied to the quantitative determination of lead in aluminium alloys.

During the comparative study of processes in ingots from elaborated metallurgical products, with a 10 % lead, difficulties were found during the sample and later application of very reliable chemical methods, because of miscellaneous characteristics, such as the morphology of the particles and the heterogeneous distribution of lead in the aluminium.

A very important dispersion has also been found in the result chemically got compared with the one obtained by specific gravity of the whole ingot. To finish with, the amount of lead in binary mixtures of these metallurgic products by the specific gravity is more reliable than the ones obtained chemically. A conclusion is drawn by doing in a parallel way determination of lead by both chemical and physical methods with metallographic and morphological studies of the disperse particles in the block.

Keywords: Lead, Alloy, Aluminium

Introducción

El presente trabajo surge por la necesidad de determinar plomo en preligas o ligas-madre de Aluminio-Plomo.

El problema más importante para dicha determinación, está, sin duda, en la toma de la muestra para el análisis.

Los métodos de análisis para la determinación del plomo son clásicos y perfectamente estudiados, confiables y conocidos desde hace mucho tiempo [1], tanto en determinaciones gravimétricas como volumétricas para las medidas de este elemento en macro cantidades.

La diferencia fundamental entre la aplicación de cualquiera de estos métodos, reside en la rapidez de la medición y la precisión de los resultados que se obtienen.

Además la presencia de alto contenido de plomo influye notablemente, en la aplicación de métodos espectrométricos, para la determinación de dicho elemento y de impurezas que lo acompañan.

Para nuestro caso, los errores observados, se relacionan pura y exclusivamente con la toma de muestra en preliga constituida por Aluminio – Plomo, con contenido de este último de un 10 %.

Analizando el diagrama de equilibrio Al-Pb

[2] que se reproduce en la Figura 1, se puede observar la dificultad manifiesta de obtener soluciones sólidas de estos dos metales, puesto que son absolutamente insolubles en estados sólidos y parcialmente miscibles en estado líquido. Debido a una diferencia notablemente marcada de densidades, 2,702 g.cm.⁻³ el aluminio y 11,3437 g.cm.⁻³ el plomo [2], se produce la precipitación del plomo en el fondo del crisol.

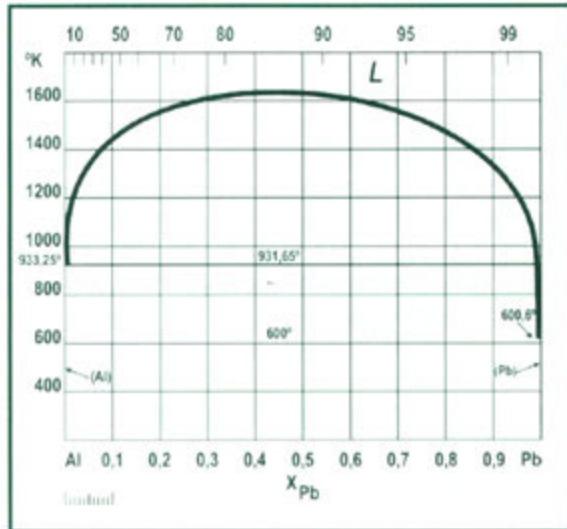


Figura 1: Diagrama de equilibrio Plomo - Aluminio

Como consecuencia de esta situación, durante el enfriamiento, por más rápido que se realice en condiciones industriales, se produce una distribución no uniforme en toda la masa del metal, base aluminio, originando un gradiente de concentración, desde la parte superior del lingote hacia la parte inferior del mismo, produciendo preferentemente una acumulación de plomo en la base del lingote.

Este hecho constituye una verdadera dificultad en el proceso de extracción de la muestra en forma de virutas, puesto que de hecho, ella no es representativa del total, a causa de su falta de homogeneidad, produciendo resultados altamente dispares cuando se determina su contenido en plomo por métodos químicos, aun debidamente validados.

Ante esta situación resulta aceptable el control del contenido de plomo en la producción de los lingotes, midiendo el peso específico de acuerdo con el principio de Arquímedes. Como este método es aplicado a toda la masa de los lingotes de preliga, proporciona un valor real del contenido de plomo en la masa del aluminio.

Estudio comparativo de métodos físicos y químicos de análisis

La puesta en práctica del método físico, se basa en el cálculo teórico de las densidades que corresponden a concentraciones crecientes de plomo, desde cero, hasta un contenido algo superior al 10 %. Se parte de la densidad correspondiente al elemento metálico aluminio puro, tratando la incorporación del plomo como una mezcla binaria a partir de las siguientes consideraciones:

$$\text{Densidad del aluminio: } 2,702 \text{ g.cm}^{-3} \quad [3]$$

$$\text{Densidad del plomo: } 11,3437 \text{ g.cm}^{-3} \quad [3]$$

Cálculo basado en las siguientes igualdades:

$$V_{\text{total}} = V_{\text{Pb}} + V_{\text{Al}} \quad (1)$$

$$m_{\text{Pb}} + m_{\text{Al}} = 100 \quad (2)$$

$$d = m / V \quad (3)$$

Valores teóricos densidad versus % de plomo

Densidad	% de Plomo
2,702	0,00
2,743	2,00
2,787	4,00
2,831	6,00
2,877	8,00
2,925	10,00
2,973	12,00
3,024	14,00

Los valores de densidad indicados anteriormente fueron obtenidos al sumar las masas (pesos) de aluminio y plomo en la proporción correspondiente, y hacer lo propio con los volúmenes de ambos elementos, deducidos según la densidad (peso específico) propio. Habría que determinar experimentalmente la variación del volumen de mezcla al hacer la aleación, pero se dejó esto de lado por considerarlo despreciable y que ambos metales, atómicamente compactos (número de coordinación 12) fcc (cúbica de caras centradas),

pueden producir un ligerísimo aumento de volumen al alearse, solamente por defectos de apilamiento, sustituciones distorsivas producidas en el enfriamiento rápido, o eventualmente, a consecuencia de la colada, por una sopladura. Como todo esto disminuiría la densidad (consecuentemente, el contenido de plomo), y lo que se desea es asegurar son contenidos mínimos de plomo, los valores anteriores se consideraron aceptables y conservativos.

Graficando los valores del peso específico versus el contenido porcentual de plomo se obtiene el siguiente gráfico calibrado.

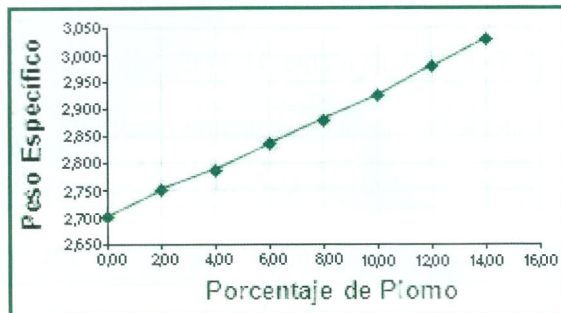


Figura 2: Grafico de Equivalencia - Peso Especifico versus Porcentaje de Plomo en preliga Aluminio - Plomo

Para calcular el porcentaje de plomo en forma directa, se logra relacionando el contenido del 10% de plomo respecto de su peso específico obteniéndose el siguiente coeficiente:

$$\frac{10\%Pb}{2,925} = 3,4188$$

Multiplicando el coeficiente anteriormente determinado por el peso específico correspondiente a las muestras, se obtiene en forma directa el porcentaje de plomo.

En la tabla I se muestran los resultados en paralelo del contenido de plomo correspondientes a análisis químicos, y a medidas de doble pesada (aire y agua), en lingotes de aluminio a los que fueron incorporados 10 % de plomo. La determinación de la densidad (o peso específico) se hizo en cada colada, por doble pesada de un lingotillo: al aire y sumergido en agua.

$$\delta(\delta\rho) = P_{\text{aire}} / (P_{\text{aire}} - P_{\text{agua}}) \quad (4)$$

Obsérvese que el denominador corresponde al volumen del lingote medido.

Resultados comparativos del método físico y químico

TABLA I: contenido de Plomo medidos por análisis químico y físico

Colada N°	Peso Espec. [por I]	% Pb [físico]	% Pb [quím]
1	2,731	9,34	8,18
2	2,82	9,45	9,33
3	2,886	9,87	9,71
4	2,937	10,04	8,75
5	3,027	10,35	7,49
6	2,832	9,68	7,47
7	2,812	9,61	7,89
8	2,847	9,73	7,31
9	2,809	9,6	9,86

Interpretación de los resultados

En la Tabla I se observa una alta dispersión de valores del contenido de plomo medidos por análisis químico, respecto del determinado por el peso específico. Este hecho refleja que la extracción de virutas no es la mejor manera de obtener la muestra para este tipo de material metálico. Debe recordarse que en todos los casos mencionados en la Tabla I el procedimiento químico siempre fue el mismo [4].

Desde el punto de vista metalúrgico y a través de un estudio realizado en la UNMP [6], se llega a la conclusión de la existencia de tres tipos de formas diferentes de precipitaciones de plomo, las que se enumeran a continuación:

a) Plomo separado en el interior de la campana de miscibilidad, con forma esférica y granulometría fina, que da una buena dispersión en la medida en que al solidificar, no se da tiempo a la precipitación.

b) Plomo separado interdendríticamente. Al tomar virutas para el análisis químico, queda el plomo con tal firmeza en esa posición que adquiere formas helicoidales, después de haber disuelto selectivamente el aluminio con solución de hidróxido de sodio al 20 %, lo que se puede apreciar en la Fotografía 1.



Fotografía 1 - Morfología de partículas aisladas de plomo obtenidas por disolución del aluminio en la preliga

c) Cuando el aluminio solidifica casi totalmente antes de llegar a los 327° C, el plomo restante se separa como eutéctico en muy baja cantidad como se observa en la Micrografía 4.

d) A todas estas calidades morfológicas de plomo que surgen de la interpretación anterior, hay que sumar aquellas porciones que no han podido precipitar en las instancias anteriores, produciendo escurrimiento de plomo líquido hacia el fondo de las lingoteras [6].

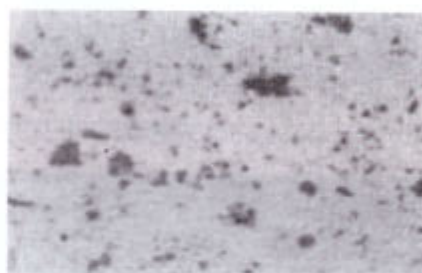
En resumen, la cantidad de plomo incorporado en la liga industrial final, está íntimamente rela-

cionado con la morfología del plomo, su distribución y el contenido total del mismo.

La exactitud de los resultados del análisis químico dependerá de cada una de las calidades mencionadas anteriormente, de la homogeneidad y consecuentemente, de la dispersión de cada una de las formas antedichas.

Las diferencias morfológicas de las partículas de plomo y su dispersión en la preliga, dependen de varios factores entre los que se destacan la temperatura de fusión y la velocidad de enfriamiento.

En las micrografías que se muestran a continuación se destacan las diferentes dispersiones producidas durante las etapas de fabricación.



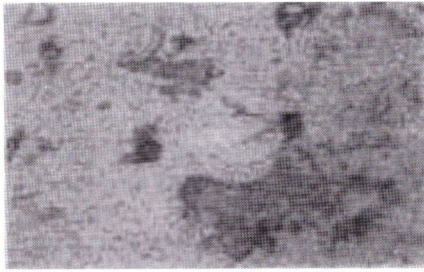
Micrografía 1 x 100



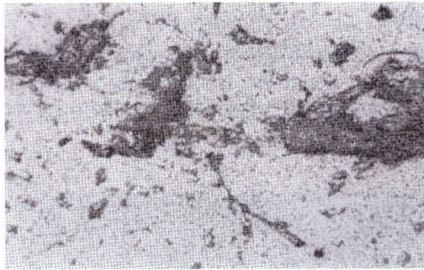
Micrografía 2 x 100



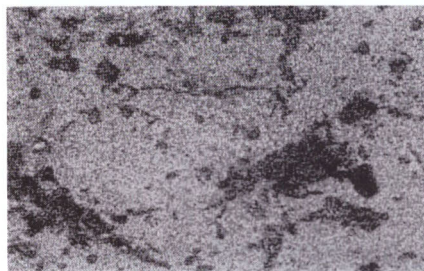
Micrografía 3 x 100



Micrografía 4 x 1000



Micrografía 5 x 500



Micrografía 6 x 500

Micrografía 1

Dispersión de plomo por enfriamiento lento

Micrografía 2

Dispersión de plomo por enfriamiento rápido.

Micrografía 3

Micrografía similar a 1

Micrografía 4

Se observa eutéctico

Micrografía 5

Enfriamiento rápido: interdendrítico (eutéctico).

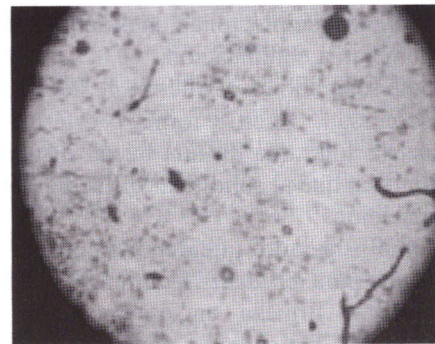
Micrografía 6

Ídem anterior enfriamiento más rápido.

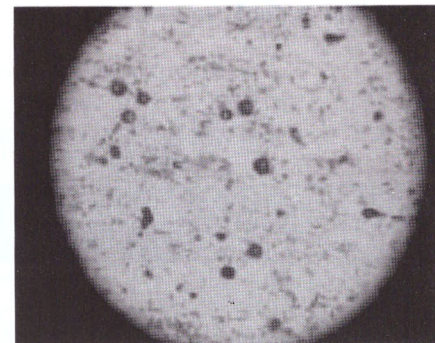
Al estudio anterior, tomado de [6] se agregó un análisis realizado a través de las micrografías 7, 8, 9 y 10. Ellas consisten en la comparación de distribuciones de plomo en un mismo lingote,

tomadas en la cabeza, en la parte media, en la parte inferior y en correspondencia con precipitaciones groseras de plomo.

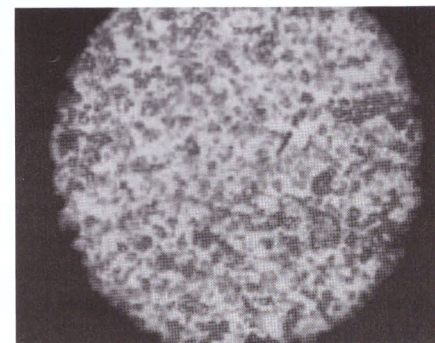
El plomo se dispone en estratos apreciablemente diferenciados, que dependen de la cinética de enfriamiento/solidificación. Como puede observarse, en la parte superior del lingote la cantidad de plomo es pobre, aumentando progresivamente hacia la parte inferior del mismo. En esta última porción se observa un alto conglomerado de plomo que contrasta fuertemente con la zona media y superior.



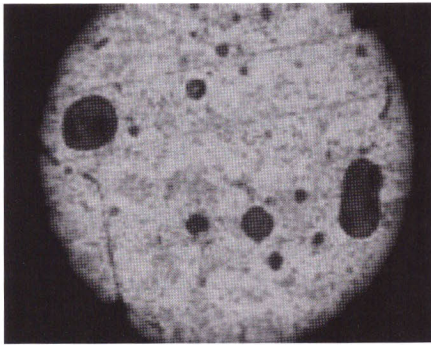
Micrografía 7 x 500



Micrografía 8 x 500



Micrografía 9 x 500



Micrografía 10 x 500

Micrografía 7

Parte superior del lingote

Micrografía 8

Parte media del lingote

Micrografía 9

Parte inferior del lingote

Micrografía 10

Plomo precipitado

Otra de las dificultades que se suman a la toma de la muestra en forma de virutas es la condensación de pequeñas partículas que forman precipitados groseros de plomo, como se observa en la micrografía 10, que pueden quedar incorporadas dentro de las virutas.

Exploración de la distribución del plomo en la obtención de muestras adecuadas para determinación química

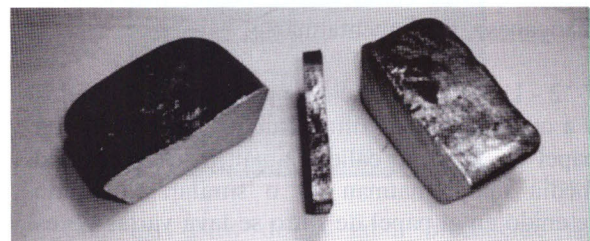
De todo lo expuesto resulta terminante establecer una forma de extracción de muestra para el análisis químico, de manera tal, que ella sea representativa del total.

Respecto a la metodología del análisis químico, como ya expresamos, no surgen dificultades desde el punto de vista analítico, puesto que la determinación cuantitativa del plomo en macro y micro cantidades, es perfectamente conocida y validada por normas de ensayos tales como ASTM [3] y otras equivalentes, recomendadas para la medida de este elemento en diferentes productos metalúrgicos. En la mayoría de los casos el plomo se determina cuantitativamente como sulfato de plomo, un sólido de color blanco de fácil separación por filtración, secado y pesada correspondiente.

En virtud de la distribución estratificada del plomo durante el llenado de la lingotera, producido durante el enfriamiento y cualquiera sea la velocidad de este proceso, se propone estudiar un perfil de distribución porcentual de dicho metal, realizando el corte de una rodaja de 4 a 5 milímetros de espesor en forma transversal a la longitud mayor del lingote (ya que el menor valor corresponde a la dirección de colado y la estratificación se produce en esta pequeña altura) y fraccionarlo en porciones similares a todo lo ancho del mismo, procediendo de la manera que se indica a continuación.

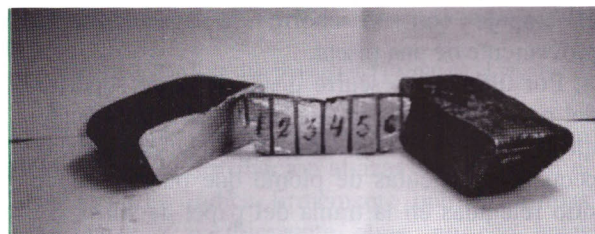
1° - Extraer al azar un lingote constituyente de un lote de producción.

2° - Cortar una rodaja de unos 5 a 7 mm. de espesor en la zona central del lingote y de altura correspondiente al mismo lingote, como se muestra en la fotografía siguiente.



Fotografía 3: Corte transversal del lingote

3° - Realizar cortes en toda la rodaja espaciadamente de 5 mm desde la parte extrema izquierda hasta el extremo derecho de la rodaja, para obtener pequeños prismas de base cuadrada de 4 a 5 cm. de alto, como se observa en la foto siguiente.



Fotografía 4: Corte en porciones prismáticas del lingote

4°- Seleccionar cada uno de estos prismas para realizar el análisis químico con el objeto de determinar el contenido porcentual de plomo.



5°- Pesar con la exactitud de la décima de miligramo, el prisma seleccionado, y ejecutar la metodología de análisis químico como se detalla a continuación.

Procedimiento de análisis químico

1.- Colocar el prisma previamente pesado en un vaso de precipitados de 500 ml, introducir una varilla de vidrio e incorporar al vaso 60 ml de solución de hidróxido de sodio al 20 % (P/V) y 150 ml. de agua destilada, cubrir con un vidrio de reloj y comenzar a calentar suavemente el vaso hasta obtener la descomposición total de la muestra, la que se verifica cuando se observa que ha cesado totalmente la evolución de gas hidrógeno, producto de la reacción entre el aluminio y el álcali.

El producto resultante estará formado por una disolución conteniendo al aluminio, y un sólido constituido por plomo con algunas impurezas menores, tales como hierro, cobre, magnesio y manganeso, fundamentalmente.

2.- La mezcla se deja reposar unos 15 minutos y a continuación se filtra, empleando para ello un papel de filtro de calidad analítica de porosidad media tipo Whatman 40 o similar. El sólido retenido en el papel de filtro se lava varias veces con agua caliente, con el objeto de eliminar al líquido que moja a las partículas de plomo.

3.- Una vez realizado el lavado, el papel de filtro se despliega dentro del vaso de precipitado donde se realizó el ataque, apoyándolo transversalmente sobre la varilla de vidrio. Ubicado en esa posición, se arrastra el precipitado de plomo particulado al fondo del vaso, mediante el empuje con un chorro de agua caliente proveniente de una piseta.

Por último se escurre desde la parte superior del papel de filtro con una pipeta, 20 ml de ácido nítrico al 50 % (V/V), con el objeto de disolver las pequeñas partículas de plomo que puedan haber sido retenidas en la trama del papel de filtro. Se completa el lavado del papel de filtro finalmente con agua caliente, recuperando las aguas de lavado dentro del vaso.

4.- Luego de realizada la operación anterior, el papel de filtro se descarta y a continuación se incorporan al vaso de precipitados, en forma lenta y con mucha precaución, 50 ml de solución de ácido sulfúrico al 50 % (V/V). La solución

resultante se calienta en forma suave a temperatura moderada en una plancha de calentamiento eléctrico, hasta alcanzar la temperatura de ebullición del ácido sulfúrico.

El calentamiento de la solución deberá realizarse cuidadosamente de manera tal de evitar sobrecalentamiento de la solución para que no se produzcan proyecciones que invalidarían el análisis.

5.- Una vez alcanzado este punto, se deja enfriar a la temperatura ambiente, se diluye con unos 20 ml de agua destilada, y nuevamente se evapora hasta abundantes humos de ácido sulfúrico.

A continuación se deja enfriar nuevamente a la temperatura ambiente, y se incorporan en forma lenta y con mucha precaución 100 ml de agua destilada. Se deja reposar un tiempo, de manera que el precipitado blanco de sulfato de plomo se deposite totalmente en el fondo del vaso de precipitados.

6.- La medida cuantitativa del plomo contenido en el sulfato de plomo precipitado puede realizarse por dos vías diferentes.

A) Por pesada directa del sulfato de plomo.

B) Por titulación complejométrica, empleando el par de reactivos de concentración conocida EDTA (0,05 M) - disolución de cinc (Zn^{++} 0,05M). [5]

Para nuestro caso se pone en práctica el procedimiento 6 (A).

El precipitado de sulfato de plomo se filtra a través de placa de vidrio porosa G – 4, previamente lavada, secada a 180 °C y pesada.

El sulfato de plomo retenido en la placa se arrastra mecánicamente, con agua caliente y finalmente, se lava con etanol puro.

La placa porosa y el precipitado se secan en una estufa a 180° C y se pesa nuevamente.

Se repite la operación de secado y pesada hasta que esta última sea repetitivamente igual a la pesada anterior.

Por diferencia entre la pesada de la placa con el precipitado y la placa vacía, se obtiene el peso de sulfato de plomo en la muestra.

Se calcula el porcentaje de plomo aplicando la fórmula siguiente:

$$\text{Plomo, en \% Pb} = A \times 0,6832 \times 100 / P_m, \quad (5)$$

siendo A el peso en gramos de sulfato de plomo, 0,6832 el factor químico de transformación del sulfato de plomo en plomo y Pm el peso de la muestra empleada para el análisis.

Descripción del procedimiento 6 (B).

Una vez sedimentado el precipitado de sulfato de plomo, se filtra nuevamente a través de papel de filtro de poro fino tipo Whatman 42 o similar. El precipitado se arrastra cuantitativamente al filtro, mecánicamente, y se lava con abundante agua caliente hasta comprobar reacción neutra, con una tira de papel indicador Universal, en las aguas que escurren por el vástago del embudo de vidrio.

El precipitado, junto con el papel de filtro, se introduce en el vaso de precipitados donde se realizó toda la operación previa de análisis.

Se incorpora una varilla de vidrio junto con 50 ml de acetato de amonio al 20 %, 20 ml de solución de amoníaco al 50 % (V/V) y unos mg de indicador Negro de Eriocromo, disperso en cloruro de sodio al 0,5 %.

La disolución se calienta a ebullición, y en caliente se agrega desde una bureta, solución valorada de EDTA 0,05 molar, hasta que el indicador cambie de color de rojo vinoso al azul, agregando un ligero exceso de 5 ml más. Se calienta nuevamente y se titula el exceso de EDTA con solución valorada de cinc, hasta que el indicador cambie al rojo vinoso, dando por finalizada la determinación [5].

7.- Aplicando la fórmula de cálculo siguiente, se determina el contenido porcentual de plomo en la muestra.

$$Plomo\ en\ Pb\ \% = (V_1 \cdot M_1 - V_2 \cdot M_2) \cdot 0,207 \cdot 100 / P_m \quad (6)$$

siendo V1 el volumen de solución de EDTA 0,05 M, M1 la molaridad de la solución de EDTA, V2: volumen de la solución de cinc, M2 la molaridad de la solución de cinc y Pm el peso de la muestra.

Aplicando el método (a) [4], se obtuvieron los resultados que se muestran a continuación en la Tabla II:

TABLA II: Resultados obtenidos por análisis químico

Muestras Prisma	Plomo Pb %
1	5,58
2	6,87
3	6,37
4	5,85
5	5,21
6	8,07
7	10,58
8	10,56
9	8,45
10	4,62

Con los datos de la tabla precedente se construye el gráfico siguiente, el cual muestra la distribución del plomo en el lingote.

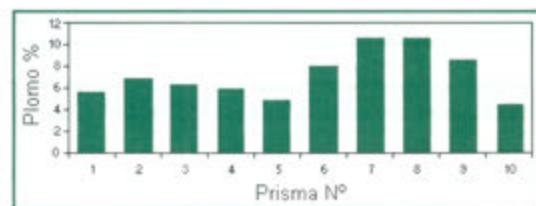


Figura 3: Perfil de distribución del Plomo en el lingote

Los resultados precedentes muestran claramente la distribución al azar del plomo en el lingote. Ello indica firmemente que las formas corrientes y posiblemente otras, no son aptas como para obtener una porción de muestra para el análisis, que sea eminentemente representativa del contenido porcentual de plomo en el lingote, y en general de toda una colada de producción.

A partir de los resultados producidos en el estudio, se llega a las siguientes conclusiones:

Conclusiones

- En las preliga de Aluminio - Plomo (10%), éste se encuentra disperso en la matriz aluminio.
- Las formas dispersas del plomo presentan diferentes morfologías.
- Los resultados obtenidos por métodos químicos sobre muestras de virutas producen resultados erráticos.
- Los resultados obtenidos químicamente, dependen de la distribución y de las formas dispersas del plomo dentro de la matriz de aluminio.
- La composición porcentual del plomo en el aluminio medida por el peso específico (Arquímedes), resulta representativa del total, cuando la preliga es sólo binaria.
- La medida del contenido de plomo deberá realizarse sobre la totalidad de un lingote muestra.

REFERENCIAS

1. ASTM. Designation E 55 – 91 (2001). STANDARD METHODS OF SAMPLING WROUGHT NONFERROUS METALS AND ALLOYS FOR DETERMINATION OF CHEMICAL COMPOSITION.
2. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. R. Hultgren, P. Desai, D. Hawkins, M. Gleiser, K Kelley. Univ. Calif. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. (1973)
3. HANDBOOK Of. CHEMISTRY AND PHYSICS. A READY – REFERENCE BOOK Of. CHEMICAL AND PHYSICAL DATA. Thirty – Fourth EDITIONS. Editor in Chief. CHARLES D. HODGMAN, M.S CHEMICAL RUBBER PUBLISHING CO.
4. ASTM. Part. 12. CHEMICAL ANALYSIS OF METALS. (1975). Standard Methods for. Chemical Analysis of Aluminium and Aluminium – Base Alloys
5. METODOS COMPLEXOMÉTRICOS DE VALORACION CON TITRIPLEX. E. Merck AG. Darmstadt. Tercera Edición (1969).
6. IFIMAT. TALMA 06. CREACIÓN DE UNA EMPRESA DE BASE TECNOLÓGICA PARA LA FABRICACIÓN DE PRELIGAS ESPECIALES DE ALUMINIO. H. Dall'O, H. Ortiz, H.J.Farina. Tandil Agosto 17 - 18 / 2006

TyC