

ACTIVIDAD, COMPOSICION Y DISTRIBUCION DE TAMAÑO  
DE PARTICULAS DE AEROSOL PRODUCIDAS POR MEZCLAS  
PIROTECNICAS QUE CONTIENEN  $I_2P_b$  Y  $I_2P_b + IK$

Alicia B. Trigubó y María C. Pomposiello  
Comisión Nacional de Investigaciones Espaciales  
San Miguel, República Argentina  
Cesar A. Vallana  
Departamento de Físico-química, Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad de Córdoba  
Córdoba, República Argentina

RESUMEN

El objeto de este trabajo fue estudiar la dependencia de la actividad glaciógena de núcleos artificiales respecto al sobreenfriamiento del sistema ( $-6^{\circ}C$  a  $-20^{\circ}C$ ) para mezclas pirotécnicas que contienen  $I_2P_b$  y  $I_2P_b + IK$ .

Se determinó, para las mismas, la distribución de tamaños usando un microscopio electrónico de transmisión comprobándose que las partículas del aerosol son submicrónicas ( $\bar{\phi} < 200\text{\AA}$ ).

Además se identificó la composición de las partículas por medio del análisis de difracción de electrones y de rayos-X.

ABSTRACT

The purpose of this research work was to study the dependence of freezing activity of artificial nuclei in relation to the supercooling of the system ( $-6^{\circ}C$  to  $-20^{\circ}C$ ) for pyrotecnic mixtures that contain  $I_2P_b$  and  $I_2P_b + IK$ .

Their size distribution was determined using a transmission electronic microscope. The aerosol particles proved to be submicronic ( $\bar{\phi} < 200\text{\AA}$ ).

Besides, the composition of the particles was analysed through electronic diffraction and X-rays.

## 1. INTRODUCCION

El Programa Nacional de Lucha Antigranizo utiliza al  $I_2P_b$  como agente activo en la siembra de nubes sobreenfriadas para producir cristales de hielo. El aerosol de  $I_2P_b$  se genera por la combustión de una mezcla pirotécnica que contiene además del agente nucleante compuestos oxidantes y de ignición.

Teniendo en cuenta que la composición química y las propiedades físicas del aerosol dependen de su generación y de los aditivos que contenga la mezcla (en nuestro caso IK) es de interés la identificación de las partículas del aerosol, la determinación de la distribución de tamaño y la actividad glaciógena de las mismas.

Estas investigaciones son esenciales para el entendimiento de los mecanismos de nucleación y conocer con mayor profundidad estos fenómenos permite mejorar los generadores para obtener una mayor eficiencia.

## 2. ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS-X

Se determinó, por difracción de rayos-X, los compuestos que constituyen al aerosol generado por dos tipos de mezcla pirotécnica diferentes.

Las mismas se prepararon a partir de la combinación de:

- 1) 3% asfalto, 7%  $ClO_4NH_4$  y 12%  $I_2P_b$  partes por peso
- 2) 3% asfalto, 7%  $ClO_4NH_4$ , 12%  $I_2P_b$  y 4% IK partes por peso

La muestra, aproximadamente 0,5g, se quemó en el interior de una caja hermética (100 l). Esta se encendió al alcanzar una temperatura entre los 200 y 300°C debido al calentamiento provisto por una resistencia de nichrom. De esta manera se generó el aerosol que difundió en todo el volumen de la caja y que a medida que transcurría el tiempo se iba depositando sobre vidrios de reloj de donde, por raspado, fue recogido para su análisis.

Los diagramas de difracción de rayos-X se obtuvieron mediante el empleo de un difractor (Phillips).

Los espaciados e intensidades medidos se compararon con los del  $I_2P_b$  para la mezcla pirotécnica 1 y con los del  $I_2P_b$  y  $I_3P_bK$  para la mezcla pirotécnica 2. Estos datos fueron consignados respectivamente en la Tabla 1 y 2.

Todos los espaciados del  $I_2P_b$  se corresponden con líneas pertenecientes a ambos aerosoles pero con la relación de intensidades alterada.

Lo mismo puede decirse de un número muy grande de líneas del  $I_3P_{D,K}$  respecto del aerosol correspondiente a la mezcla pirotécnica 2. Se interpreta que el  $I_2P_D$  está presente en ambos aerosoles y que el  $I_3P_{D,K}$  lo está en el segundo de ellos. La aparición de nuevas líneas y alteración de las intensidades en los diagramas se debe a la presencia de otros compuestos.

Se intentó identificar dichos compuestos usando las fichas A.S.T.M. por correlación de espaciados e intensidades. Este tipo de análisis no dió resultados concluyentes ya que existen un gran número de sustancias en las que intervienen C, Cl, O,  $P_D$ , I, IK,  $NH_3$  y  $NH_4$  y en muchas de ellas no existe gran diferencia en sus espaciados de valor alto que son los más importantes para la identificación.

### 3. ANALISIS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA

#### 3.1 Desarrollo experimental

3.1.1 Generación y recolección del aerosol. La recolección del aerosol se efectuó por tres métodos:

- 1) usando un impactor en cascada de 4 etapas
- 2) usando un precipitador térmico y
- 3) por simple deposición.

En los tres casos las partículas del aerosol fueron recogidas en grillas de cobre electrolítico especiales para el microscopio electrónico de transmisión. Las grillas fueron recubiertas previamente con una membrana plástica de forivar al 0,25% en dicloroetileno.

El impactor en cascada y el precipitador térmico fueron colocados en el interior de una caja de guantes (200 l). El aerosol de  $I_2P_D$  se produjo por la combustión de aproximadamente 500 mg. de alguno de los dos tipos de mezcla pirotécnica mencionados dentro de una caja hermética (100 l). El encendido de la muestra se inició con una resistencia de nichrom. Para obtener muestras de aerosol más diluidas se extrajo de la caja donde se llevó a cabo la combustión una fracción del aerosol por medio de una jeringa y se inyectó en la caja de guantes hasta obtener una concentración de  $0,5 \cdot 10^{-6}$  g/l. Durante 30 minutos se hizo pasar un flujo de aire a través del precipitador térmico y del impactor en cascada.

La recolección de la muestra efectuada por deposición del aerosol sobre las grillas, se la obtuvo colocando a las mismas en el interior de la caja de guantes, quemando aproximadamente 500 mg. de mezcla pirotécnica y exponiéndolas entre 10 y 15 minutos.

Todas las grillas fueron observadas en un microscopio electrónico de transmisión (Phillips EM 300) con un potencial acelerador de 100KV. Se ha usado transmisión para determinar distribución de tamaño de las partículas y difracción en la misma zona para identificarlas.

3.1.2. Análisis del aerosol. Las grillas colocadas en el impactor en cascada y en el precipitador térmico no presentaban muestra por lo que se concluyó que el tamaño de las partículas era diferente al correspondiente al rango de trabajo de los equipos mencionados.

Las grillas preparadas por deposición fueron analizadas con el microscopio operando en difracción y se registró para los dos tipos de mezcla pirotécnica, diagramas de anillos nítidos concéntricos característicos de las partículas cristalinas.

En las tablas 3 y 4 figuran los valores  $r_{hkl}$  medidos en los diagramas de difracción, los  $d_{hkl}$  calculados a partir de estos y su comparación con los  $d_{hkl}$  del  $I_2P_b$  (ficha A.S.T.M. 7-235). Como no existen diferencias significativas entre los valores calculados y los tabulados se concluyó que en ambos aerosoles las partículas son de  $I_2P_b$ .

La diferencia de espaciados de  $I_2P_b$  presentes en los diagramas de difracción de electrones correspondientes a los dos aerosoles se debe a los distintos hábitos cristalinos que dan lugar las mezclas que los generan.

La presencia del  $I_3P_bK$  en el aerosol 2 se pone en evidencia por la reflexión de un único plano cristalino.

Se determinó la distribución de tamaño de las partículas recolectadas por deposición para los dos tipos de aerosoles (histograma N°1 y 2). Se graficó además la distribución acumulada (N°1 y 2) que corresponde a cada uno de ellos.

En el aerosol 1, el diámetro de las partículas varía entre 60 y 150  $\text{\AA}$  teniendo el 50% de las partículas diámetros inferiores a los 100  $\text{\AA}$  y en el aerosol 2 el rango es de 25 a 115  $\text{\AA}$  siendo el 50% de las partículas menores a 55  $\text{\AA}$ .

El aerosol 2 presenta partículas más pequeñas que el aerosol 1. Esto se debe a que el IK presente en la mezcla produce modificaciones en la cinética de combustión dando como resultado una velocidad de combustión menor. Por lo tanto se produce un número mayor de núcleos y la deposición de la sustancia inorgánica (IK) da lugar a partículas de menor diámetro.

#### 4. DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD GLACEOGENA

En una caja hermética se quemó una fracción de la mezcla pirotécnica cuya capacidad glaceógena se quería determinar. Una vez que el aerosol estuvo homogeneizado en todo el volumen de la caja se extrajo una pequeña fracción del mismo con una jeringa y se lo inyectó en la cámara de nubes. Este procedimiento se lo efectuó rápidamente para evitar pérdida de reactivo por la precipitación del aerosol sobre las paredes de los recipientes que lo contienen o el cambio de su concentración como resultado de la coagulación.

La cámara de nubes tenía las paredes laterales recubiertas de glicerina para evitar la solidificación de las moléculas de agua del estado gaseoso y el piso bañado en glicerina y agua para impedir el efecto anterior y para establecer una presión de vapor constante. Sobre el piso de la cámara había cubetas de superficie conocida con una solución de sacarosa con agua termostatzada, así como el interior de la cámara, a la temperatura que se deseaba determinar la actividad.

La niebla sobreenfriada necesaria para la formación de los cristales de hielo, fue provista por una corriente de vapor de agua. La muestra se inyectó posteriormente poniéndose en contacto el reactivo con la niebla sobreenfriada.

Los cristales de hielo comenzaron a formarse a partir de los núcleos activos, cayeron sobre las cubetas y crecieron rápidamente a expensas de la solución de sacarosa permitiéndo efectuar el conteo por visualización directa o por su documentación fotográfica.

En la Tabla 5 se muestra la actividad de los dos aerosoles a distintas temperaturas.

#### 5. CONCLUSIONES

Las partículas de los aerosoles generados a partir de las mezclas piro-técnicas 1 y 2 tienen radios inferiores a lo estimado para ser activas. Teniendo en cuenta que la actividad medida para estas partículas es tan elevada se presume que deben actuar por algún mecanismo de nucleación no previsto en la teoría de Fletcher.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Dr. Ipohorski de la Comisión Nacional de Energía Atómica por haber facilitado el uso del Microscopio Electrónico de Transmisión.

Se agradece al personal científico y técnico del Departamento de Geología Económica (Comisión Nacional de Investigaciones Espaciales) por la obtención de los espectros de rayos-X.

AEROSOL 1		I <sub>2</sub> P <sub>b</sub> A.S.T.M. 7-235	
d (Å)	I <sub>r</sub>	d (Å)	I <sub>r</sub>
6,93	93	6,98	25
3,97	29	3,945	6
3,91	36		
3,73	57		
3,64	86		
3,52	50		
3,49	29	3,489	4
3,41	50	3,435	100
3,38	93		
3,26	50		
3,11	64		
3,07	50		
2,80	29		
2,73	36		
2,68	57		
2,61	21	2,614	55
2,56	36		
2,46	21		
2,42	29		
2,34	100	2,327	6
2,30	43		
2,28	36	2,278	45
2,23	36		

TABLA 1: Espaciados observados por difracción de rayos-X en el Aerosol 1 y su comparación con los valores A.S.T.M. del I<sub>2</sub>P<sub>b</sub> (radiación: Cu, Filtro: Ni, Factor de escala: 2.10<sup>2</sup>, Constante de tiempo: 4, Velocidad del barrido de la muestra: 2°/min., Velocidad del papel: 20 mm/min.).

AEROSOL 2		$I_2P_b$ A.S.T.M. 7-235		$I_3P_bK$ A.S.T.M. 22-831	
d (Å)	Ir	d (Å)	Ir	d (Å)	Ir
9,21	83				
8,93	55				
6,89	45	6,98	25		
4,11	30			4,11	30
3,93	30	3,945	6		
3,71	75				
3,68	100				
3,64	85			3,57	100
3,49	35	3,489	4		
3,37	75	3,435	100	3,38	100
3,26	30			3,29	60
3,10	40				
3,07	60			3,03	50
2,89	65			2,85	60
2,68	50			2,78	50
2,55	40	2,614	55	2,57	30
				2,52	80
				2,43	30
2,33	55	2,327	6	2,36	30
2,29	35				
2,27	50	2,278	45	2,28	60
2,24	30	2,1661	14	2,23	60
				2,16	50
2,16	40			2,15	50
2,10	30				
2,08	25	2,0052	16	2,08	50

TABLA 2: Espaciados observados por difracción de rayos-X en el aerosol 2 y su comparación con los valores A.S.T.M. del  $I_2P_b$  y del  $I_3P_bK$ .



$r_{hkl}$ aerosol 1	$d_{hkl}$ aerosol 1	$d_{hkl}$ $I_2P_b(7 - 235)$ A.S.T.M.	$hkl$ $I_2P_b$
51.0	1.078	1.0811	311
46.0	1.190	1.1449	303
42.0	1.314	1.3158	105, 300
36.0	1.519	1.5043	203
29.5	1.855	1.8997	210
21.0	2.63	2.614	102
18.0	3.07		

TABLA 3: Espaciados obtenidos a partir del diagrama de difracción de electrones en el aerosol 1 (3 comb., 7 oxid., 12  $I_2P_b$ ) y su comparación con los valores A.S.T.M. del  $I_2P_b$ .

$r_{hkl}$ aerosol 2	$d_{hkl}$ aerosol 2	$d_{hkl}$ $I_2P_b(7 - 235)$ A.S.T.M.	$hkl$ $I_2P_b$
52.7	1.043	1.0442	312
45.0	1.226	1.2556	213
31.8	1.730	1.7172	202
27.4	2.004	2.0052	103
19.2	2.87	2.85	
9.6	5.74		

TABLA 4: Espaciados obtenidos a partir del diagrama de difracción de electrones en el aerosol 2 (3 comb., 7 oxid., 12  $I_2P_b$ , 4 IK) y su comparación con los valores A.S.T.M. del  $I_2P_b$ .

T °C	AEROSOL 1 3c-7ox-12 I <sub>2</sub> P <sub>b</sub> NUCLEOS ACTIVOS/GR	AEROSOL 2 3c-7ox-12I <sub>2</sub> P <sub>b</sub> ,4IK NUCLEOS ACTIVOS/GR
-6	8.10 <sup>9</sup>	3.10 <sup>11</sup>
-8	1.10 <sup>11</sup>	7.10 <sup>13</sup>
-12	4.10 <sup>13</sup>	6.10 <sup>15</sup>
-15	1.10 <sup>15</sup>	8.10 <sup>16</sup>
-20	8.10 <sup>17</sup>	1.10 <sup>19</sup>

TABLA 5: Actividad glaciógena de los aerosoles.



