Uso de polielectrolitos para el tratamiento de aguas de calderas

03.86.06

Inhibición de la precipitación de óxidos de hierro

Los tratamientos químicos tradicionales de control de depósitos inorgánicos en sistemas generadores de vapor se basan en el agregado de fosfatos, los cuales precipitan los iones que pueden generar incrustaciones. De éstos, los más importantes son calcio y magnesio, ambos provenientes del agua de alimentación. La eficacia de estos tratamientos se basa en que los precipitados formados constituyen lodos no adherentes, que son eliminados por las purgas. Por otro lado, y debido a la corrosión de las aleaciones que constituyen el sistema, los niveles de hierro llegan a exceder valores razonables. Dado que el tratamiento convencional de fosfatos no es capaz de reducirlos, se producen depósitos de óxidos de hierro sobre las superficies metálicas del sistema de generación y transporte de vapor, Para evitar este problema se utiliza normalmente un tratamiento combinado de fosfatos/quelantes orgánicos. En presencia de quelantes, siendo el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), y el nitrilotriacético (NTA) los más utilizados, los iones metálicos forman complejos solubles, evitándose así la precipitación de sales y óxidos. Un resumen más detallado de los procesos químicos que ocurren durante estos tratamientos se puede ver en un artículo aparecido en el número 39 (marzo de 1985) de esta misma revista(1).

Sin embargo, con este tratamiento, el control de hierro deja mucho que desear. Además, para que el tratamiento quelante sea efectivo, es necesario agregar EDTA o NTA en cantidades estequiométricas, relativo a las cantidades de iones metálicos presentes, y en estas concentraciones ambos pueden llegar a atacar los metales que constituyen el sistema. Para evitar estos problemas, desde hace algunos años se están utilizando ciertos polielectrolitos, los que, agregados en cantidades subestequiométricas, reducen considerablemente la cantidad de óxido de hierro depositada (2–4)

Polielectrolitos

Son compuestos iónicos, en los cuales uno de los constituyentes (el anión o el catión) es macromolecular. Son considerados polielectrolitos aquellas sustancias cuya masa molecular relativa M_r supera el valor de aproximadamente 1000. Se puede hacer una primera clasificación en aniónicos y catiónicos, de acuerdo a cual sea el macroión. En la tabla I se muestran las fórmulas de la unidad monomérica de algunos polielectrolitos típicos. El valor de n indica el número de unidades monoméricas que constituyen la macromolécula o sea que conociéndolo, se sabe la M_r del polielectrolito. Esta masa relativa puede variar entre límites muy amplios, desde el valor inferior ya mencionado hasta varios millones. Aún poseyendo esas M_r tan elevadas, estas sustancias son generalmente solubles en agua, a diferencia de los polímeros, debido a la gran cantidad de grupos cargados que poseen.

En la misma tabla I se indica una segunda posibilidad de clasificación de los polielectrolitos: fuertes o débiles, de acuerdo a que el grupo cargado esté total o parcialmente disociado en solución acuosa.

Mecanismos de acción de polielectrolitos en tratamientos de aguas de caldera.

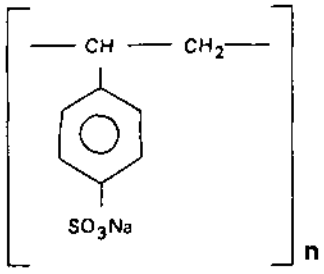
Los polielectrolitos contribuyen a evitar la formación de depósitos adherentes a través de la acción conjunta de los tres siguientes mecanismos (5):

a. Inhibición o retardo del crecimiento de partículas de óxido, (que es el que nos interesa particularmente en este trabajo)

Polielectrolitos

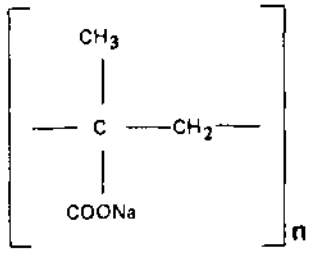
Tabla 1: Polielectrolitos

Aniónicos Fuertes

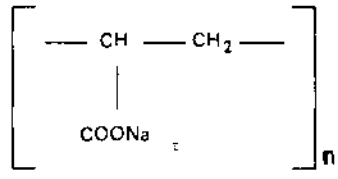


POLIESTIRENSULFONATO DE SODIO (NaPSS)

Aniónicos Débiles

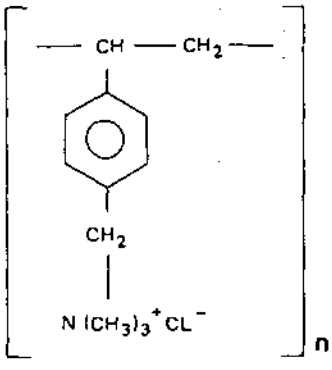


POLIMETACRILATO DE SODIO (NaPMA)



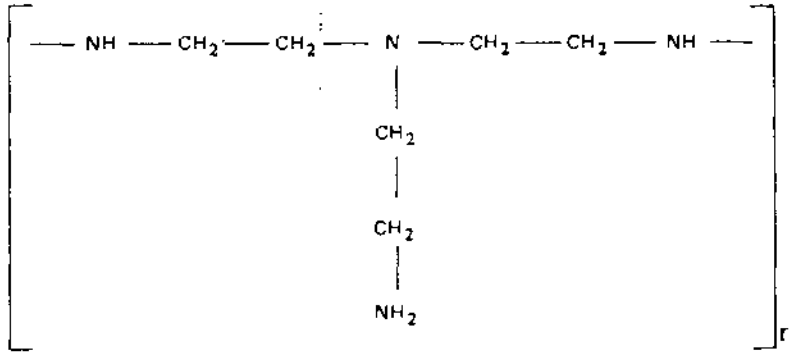
POLIACRILATO DE SODIO (NaPA)

Catiónicos Fuertes



CLORURO DE POLIVINIL-BENCILTRIMETILAMONIO (PVBTA-Cl)

Catiónicos Débiles



POLIETILENIMINA (PEI)

b. dispersión de las partículas ya formadas, evitando así su aglomeración y su depósito sobre las superficies metálicas (6).

Es interesante comentar aquí el mecanismo por el cual los polielectrolitos contribuyen a la dispersión de las partículas coloidales de óxidos. Es sabido que los óxidos metálicos en solución acuosa adquieren una carga superficial, debido a la disociación de los grupos ≡Me–OH que se encuentran en la interfaz sólido/solución. (≡Me– simboliza al ion metálico perteneciente a una partícula de óxido).

(1)

$$\equiv Me{-}OH + H^+ \rightleftharpoons \equiv Me{-}OH_2^+$$

(2)

$$\equiv Me{-}OH \rightleftharpoons \equiv Me{-}O^- + H^+$$

El equilibrio (1) predomina en medio ácido, mientras que el (2) lo hace en medio alcalino; por lo tanto, los óxidos metálicos poseen carga positiva en la zona de pH bajos y carga negativa en la zona de pH altos, y habrá un pH al cual la carga neta sobre la partícula es nula, pH que es característica de cada óxido y es llamado punto de carga cero (p.c.c.). La existencia de estos equilibrios de disociación se ve reflejada en las curvas de movilidad electroforética. En la figura se muestra la correspondiente a hematita ($\alpha - Fe_2O_3$).

Los polielectrolitos tienen una elevada tendencia a adsorberse sobre partículas coloidales de óxidos, especialmente si el signo de la carga del macroión es opuesto al de la partícula, aunque esto no significa que la interacción sea puramente electrostática. La pr sencia de la capa de polielectrol to sobre la partícula hace que l carga neta de ésta cambie, pudien do llegar a invertirse el signo hacerse su valor absoluto mayc que el que originalmente tení Esto conduce a la explicación d un posible mecanismo dispersivc al ser mayor la carga de las pa tículas, será mayor la repulsió entre ellas y por lo tanto menc la posibilidad de acercamient para aglomerarse. Un segund mecanismo dispersivo es el s guiente: para que dos o más pa tículas coloidales se aglomere deben acercarse a una distanc suficientemente reducida com para que actúen las fuerzas de tracción, que son de corto alca ce. Esto se ve impedido o reduc do en la presencia de la capa polielectrolito, ya que ésta ha

el radio efectivo de la partí-
sea mayor.
perimentalmente se han ob-
do que el efecto dispersante
s macroiones depende fuer-
nte de la masa molecular re-
de éstos. A medida que
nta M_r, disminuye el poder
rsante, llegando incluso a
tirse la situación, es decir
a M_r suficientemente eleva-
el polielectrolito puede ac-
tuar como floculante. La explica
ción de este hecho surge de inme-
diato ya que, si la M_r es suficien-
temente alta, un mismo macro-
ión puede englobar dos o más
partículas, facilitando así su aglo-
meración.

c. dispersión de los precipita-
dos formados por la presencia de
fosfatos, permitiendo así su me-
jor eliminación. El mecanismo es
similar al discutido en el punto
b.

En trabajos recientes se sugiere
incluso la posibilidad de que los
polielectrolitos actúan también
como inhibidores de la corrosión
(7). Se piensa que esto ocurre así,
debido a que son adsorbidos so-
bre la capa pasivante de óxido,
impidiendo su disolución y evi-
tando así que el metal desprote-
gido se vea expuesto a la solución
corrosiva.

roblemas de **BOMBEOS TRANSVASE ELEVACION**

líquidos ácidos o compuestos con tem-
tura hasta 100º C se soluciona definiti-
ente con

**ECTROBOMBAS
NTRIFUGAS**

LVULAS ESFERICAS

**LVULAS DE
TENCION**

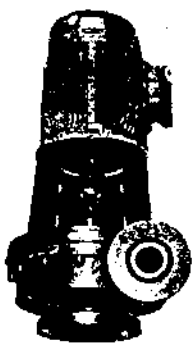
LTROS PRENSA

OMBAS MANUALES

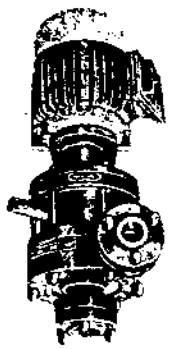
RIDAS DE TODO TIPO

**CCESORIOS EN
ENERAL**

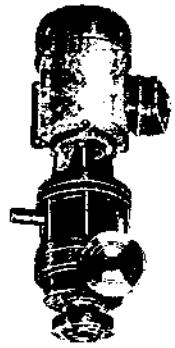
MPLAST se enorgullece de poder brin-
le la posibilidad de selección de una
pleta línea de productos construidos
lmente en **polipropileno** porque tiene
seguridad de proporcionarle la solución
nitiva en los problemas de: bombeo,
nsvase y elevación de todo tipo de líqui-
ácidos álcalis o compuestos con tempe-
ura hasta 100º C.
patentes de invención Nos. 170.505 y
724, protegen los adelantos con el re-
cionario sistema de *sello hidráulico*,
elimina definitivamente los actuales se-
mecánicos, prensa estopa e ineficientes
res comunes.



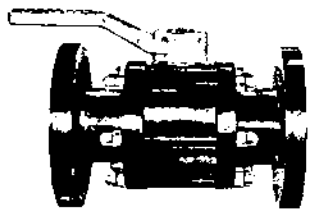
Modelo:
RZ - BE - 1 - E



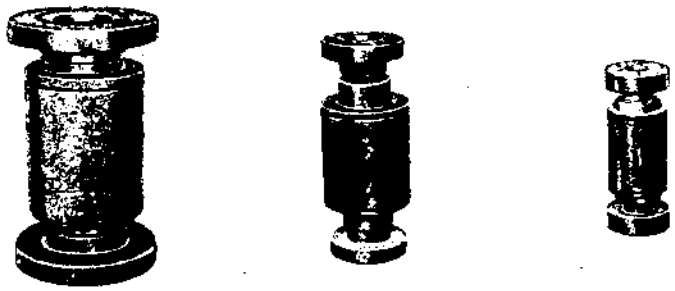
Modelos:
RZ - 3 - E y RZ - 1 - E



Modelo:
MS - E



VALVULA ESFERICA



VALVULAS RETENCION VERTICALES

Servicio Lectores Nº 38

ELECTROBOMBAS CENTRIFUGAS Y VALVULAS
de POLIPROPILENO
bomplast S.A.

Fournier 2653/55 – Tel. 922-8480
Buenos Aires

Polielectrolitos

Los polielectrolitos como inhibidores o retardantes del crecimiento de partículas

En nuestros laboratorios se está llevando a cabo un programa de investigación y desarrollo relacionado con la influencia de polielectrolitos sobre los procesos de disolución (8), deposición (6) y cristalización de óxidos de hierro. El objeto del presente trabajo es dar a conocer algunos de los resultados obtenidos relacionados con el último punto. Dicho trabajo fue realizado con miras a aclarar con más detalles el fenómeno de la inhibición o retardo del crecimiento de partículas, y determinar la influencia de variables tales como estructura de la unidad monomérica del polielectrolito, M_r, carga del grupo ionogénico, rigidez de la cadena polimérica, etc.

Se determinaron los tiempos de inducción de la precipitación de diversos óxidos de hierro en presencia de los polielectrolitos NaPA, NaPSS, PVBTA-Cl y NaPMA. Las precipitaciones se realizaron a 100°C, utilizándose un método de síntesis que da como producto partículas coloidales (9,10). Los productos de las síntesis fueron caracterizados por difracción de RX, mientras que los posibles cambios morfológicos y de tamaño fueron observados por microscopía electrónica de barrido y transmisión.

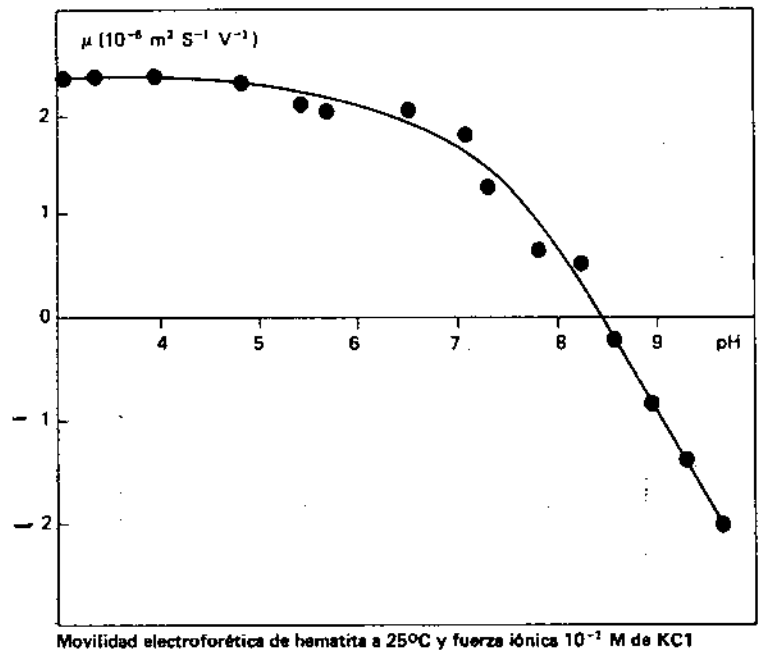
En la tabla II se resumen algunos de los resultados obtenidos. (La síntesis del α–Fe_2O_3 a partir de $FeCl_3$ y HCl consta de dos pasos: primero se forma un precipitado de β–FeOOH (akaganeíta), el cual se disuelve para luego reprecipitar, dando finalmente α–Fe_2O_3).

Los resultados de la tabla II sugieren que el efecto de la presencia de polielectrolitos es altamente específico, ya que de todos los que fueron analizados, solamente el NaPA muestra efectos destacables. Al respecto, conviene destacar que el NaPMA de M_r 4.000, cuya estructura molecular es similar a la del NaPA, no inhibe la precipitación de hematita.

La especificidad del polielectrolito en la inhibición puede verse claramente si se comparan los resultados obtenidos cuando se precipita α–Fe_2O_3 en forma directa por hidrólisis de $Fe(NO_3)_3$ en medio nítrico, y cuando la pre-

Tabla II.
PRECIPITACION DE DIVERSOS OXIDOS DE HIERRO EN PRESENCIA DE POLIELECTROLITOS

Oxido	Síntesis	Polielectrolito	Cons. Poliel. ppm	M_r del poliel.	Efecto observado
Hematita (α–Fe_2O_3)	HNO_3 $Fe(NO_3)_3$	NaPA	10	4.000	Inhibición total
α–Fe_2O_3	$FeCl_3$ HCl	NaPA	50	4.000	Producto final: β–FeOOH (akaganeíta)
Akaganeíta β–FeOOH	$FeCl_3$ HCl	NaPA	50	4.000	No se observa ningún efecto
Magnetita Fe_3O_4	$Fe(OH)_2$ $NaNO_3$ N_2H_4	NaPA	50	4.000	No se observa ningún efecto
α–Fe_2O_3	HNO_3 $Fe(NO_3)_3$	NaPSS	1, 10, 100, 500	40.000	Ligero aumento del tiempo de inducción
α–Fe_2O_3	HNO_3 $Fe(NO_3)_3$	PVBTA–Cl	1, 10, 100, 500	300.000	Ligera disminución tamaño partículas y tiempo de inducción



Movilidad electroforética de hematita a 25°C y fuerza iónica 10^{-1} M de KC1

REVISTA AGUA calendario 1986

XX Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria

Indice de Proveedores 1986-1987

Noviembre 1986
República de Guatemala

Consúltenos.

cipitación se lleva a cabo por hidrólisis de $FeCl_3$ en medio clorhídrico, en la cual aparece β—FeOOH como intermediario, y cuando se precipita β—FeOOH directamente. Obsérvese que en el primer caso hay un efecto inhibitorio neto y que la precipitación es nula; en cambio no se observa ningún efecto cuando se precipita β—FeOOH (tercer caso), y en el caso en que la β—FeOOH participa como un intermediario, la inhibición total se observa en la segunda etapa del proceso, o sea cuando debe precipitar α—Fe_2O_3, quedando el sistema en fase β—FeOOH. De todo esto se infiere que el NaPA inhibe selectivamente la formación de α—Fe_2O_3, no teniendo ninguna influencia sobre la precipitación de otros óxidos tales como β—FeOOH y Fe_3O_4.

Otro resultado importante es que la masa molecular relativa del NaPA es una variable crítica, ya que con $M_r \geqslant 25.000$ desaparece prácticamente todo el efecto inhibitorio.

¿Cómo se pueden explicar estos resultados? En principio podría pensarse que es el efecto complejante de los grupos —COOH del NaPA el causante de la inhibición, pero el hecho que con cantidades tres órdenes de magnitud menores que las estequiométricas (apr. 10 ppm) ya se logra el efecto deseado, indica que esta explicación no es correcta. Ensayos de precipitación realizados en presencia de EDTA, ácido acético y ácido oxálico, agregados en cantidades equivalentes a la de Fe(III) presente, muestran claramente que esta conclusión es correcta, ya que no se observa ningún efecto inhibitorio.

Por lo general, las cristalizaciones son heterogéneas, es decir que la nucleación (etapa inicial del proceso) se produce sobre partículas extrañas, siempre presentes en toda solución. Aún en soluciones extremadamente limpias se determina que hay 10^7 — 10^9 partículas cm^{-3}. La idea básica del mecanismo que permite explicar todos los hechos experimentales observados es que en presencia de macroiones, son éstos los que actúan como centros de nucleación en lugar de las partículas, atrayendo hacia su dominio (con carga negativa, en el caso del NaPA) iones Fe (III). Estos núcleos iniciales probablemente formarán microcristales de óxido, los que crecerán hasta el tamaño final que será demasiado pequeño para ser visible a simple vista, ya que en estas condiciones el total de iones Fe (III) se puede distribuir sobre 10^{15} moléculas cm^{-3} de polielectrolito (correspondiente a 10 ppm de NaPA) en lugar de sobre 10^7 — 10^9 partículas extrañas cm^{-3} -La elevada especificidad del fenómeno se puede explicar por el hecho que el polielectroito será capaz de formar esos microcristales si hay una coincidencia razonable entre las distancias Fe-Fe en el microcristal y las distancias entre grupos carboxílicos del polielectrolito, dentro de ciertos límites dados por la flexibilidad de la cadena polimérica (11). Esta flexibilidad es la que distingue principalmente al NaPA del NaPMA. La presencia del grupo metilo en este último polilón hace que esta molécula sea mucho más rígida, por lo tanto no podrá amoldarse para formar microcristales de hematita y es ésta la razón por la cual no funciona como inhibidor.

El efecto de la masa molecular relativa se puede explicar recurriendo a la idea ya expuesta de que moléculas más grandes pueden abarcar varios microcristales a la vez, con lo cual éstos pueden llegar a crecer hasta ser visibles.

El hecho de que el NaPSS no impida la precipitación puede tener dos explicaciones: al ser un polielectrolito fuerte está totalmente disociado, por lo tanto, debido a la repulsión electrostática intramolecular, adquiere en solución una forma de bastón rígido, a diferencia del NaPA, que por ser débil puede ovillarse en solución; en consecuencia, el NaPSS no tiene la flexibilidad necesaria para formar microcristales de hematita. La otra razón por la cual no se observa ningún efecto en la precipitación de hematita en presencia de NaPSS es probablemente la M_r demasiado elevada de éste.

En el caso del PVBTA—Cl pueden concurrir tres causas para que sea ineficiente para inhibir la precipitación de hematita: a) la elevada rigidez de esta molécula, ya que se trata de un polielectrolito fuerte, b) su elevada M_r y c) su carga, que es la misma que la de los iones Fe(III), no habiendo por lo tanto posibilidad de atracción mutua para formar microcristales.

En conclusión, los resultados obtenidos demuestran que el fenómeno de la inhibición de la precipitación de óxidos de hierro por polielectrolitos es bastante específico, conjugándose en el NaPA las propiedades de carga flexibilidad y distancia entre grupos carboxilo para ser muy eficaz en evitar la formación de hematita. La otra variable muy importante es la masa molecular relativa del macroión, ya que superados ciertos valores (apr 10.000), el polielectrolitos pierde sus propiedades inhibitorias.

BIBLIOGRAFIA

1. Agua. Nº 39. Marzo 1985
2. Chagnard H.A., Shearer B.L

Tvedt T.J., 41 st. Ann. Meeting Intern. Water Conference, Pittsburgh, Estados Unidos, 1980.
3. Ahrnborn L., VGB Kraftwerkstechnik 55, 239,1975.
4. Breske T.C., Materials Performance, 24, 1982.
5. Greenlimb P.E., Carter D.A., 41st. Ann. Meeting. Intern. Water Conference, Pittsburgh. Estados Unidos, 1980.
6. Baumgartner E, Torok J., Intern. Conference on Decontamination of Nuclear Facilities, Niagara Falls, Canada, 1982.
7. Hansen G.D., Powell V.D., 41st. Ann. Meeting Intern. Water Conference, Pittsburgh, Estados Unidos, 1980.
8. Baumgartner E., 5th Intern. Conference on Surface and Colloid Science, Potsdam, Estados Unidos, 1985.
9. Matijevic B., Scheiner P., J. Coll. and Interf. Sci. 63, 509, 1978.
10. Regazzoni A.E., Urrutia G.A. Blesa M.A., Maroto A.J.G., J. In. Nucl. Chem. 43, 1489, 1981.
11. Sarig S., Kahana F., J. Crystal Growth 35, 145, 1976.

Dr. Erwin Baumgartner
y Lic. Miguel Mijalchik
Investigadores del Departamento de Química de Reactores
Comisión Nacional de Energía Atómica
Avenida Libertador 8250
Buenos Aires (1429)

ARGENTAGUAS

- Análisis Físicos, Químicos y Bacteriológicos de Aguas y Desagües Industriales.
- Estudios y ensayos de tratabilidad (JAR - TEST - Sedimentación, Flotación, etc.)
- Control y Mejoramiento de Plantas de Tratamiento existentes. (Análisis, caudales, diagnósticos).
- Proyecto y diseño de instalaciones de tratamiento de agua y desagües.

ARGENTAGUAS S.R.L.

Warnes 354
1414 Bs. As.
Tel. 854-5162

PONGA LAS COSAS EN SU LUGAR Y OLVIDESE DE LA CORROSION

SISTEMAS TERMOPLASTICOS ANTICORROSIVOS:
Válvulas CONTRACTA.
Válvulas ASAHI, en PVC, PP, PPG, CPVC, PVDF y PTFE.
Cañerías especiales en PP y PVDF.
Cañerías de hierro recubiertas en PVDF y PTFE.

Tanques - Revestimientos - Bombas - Piezas especiales
Conductimetros y Caudalímetros DINETRONIC.

ANDINE

Tratamiento de aguas; de efluentes líquidos y gaseosos.

Paraná 1254 - 1636 La Lucila - Pcia. Buenos Aires.
Tel. 797-1910 - Télex 26078 y 26282 CAMOU AR