

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS

Departamento de Química

PROPIEDADES ESPUMANTES DE MATERIA ORGANICA NATURAL

Por: Daniel Buscemi, Cristina A. Delfino y Enrique A. Rojo.

1978

PROPIEDADES ESPUMANTES DE MATERIA ORGANICA NATURAL

Por: Daniel Buscemi, Cristina A. Delfino y Enrique A. Rojo.

RESUMEN

Se han determinado las propiedades espumantes de la materia orgánica y sus fracciones obtenida del río Paraná de las Palmas, por adsorción con carbón activado y extracción con solventes. Algunas de estas fracciones son capaces de producir considerable cantidad de espuma. El empleo de los agentes antiespumantes ensayados permite llegar a su completa eliminación, aunque las dosis necesarias son considerables en algunos casos.

División Fisicoquímica

1978

INDICE

	Página
1.- INTRODUCCION	1
2.- PARTE EXPERIMENTAL	2
2.1) Extracción de materia orgánica	2
2.2) Fraccionamiento de la materia orgánica de cada extracto	3
2.3) Pruebas de formación de espuma	3
2.4) Pruebas con antiespumantes	4
3.- RESULTADOS	4
3.1) Altura de espuma	4
3.2) Aplicación de antiespumantes	5
4.- CONCLUSIONES	6
FIGURA 1	8
TABLA I y II	9-10
5.- BIBLIOGRAFIA	11
 ANEXO I	 12
FIGURA I	16
TABLAS 1 y 2	17-18
BIBLIOGRAFIA	19

1.- INTRODUCCION.

En el Informe PQ-Q-FQ-25 "Estudio preliminar de eficiencia de antiespumantes" se llegó a la conclusión, que las experiencias más representativas para evaluar en el laboratorio el riesgo de formación de espuma, en las torres de intercambio en el proceso GS, así como para elegir agentes antiespumantes, debían realizarse con materia orgánica extraída del agua natural a ser empleada en el proceso.

Se decidió en consecuencia la realización de experiencias según el siguiente esquema de trabajo: extraer materia orgánica del río Paraná de las Palmas, proceder a su separación en diversos grupos, realizar experiencias de formación de espuma con cada uno de ellos y finalmente estudiar el efecto de algunos antiespumantes.

Estas experiencias servirán además de orientación para el planeamiento de las que se realizarán en el lazo experimental de recirculación de H_2S a instalarse en Ezeiza empleando condiciones de presión y flujo similares a las del proceso GS.

Para la extracción de materia orgánica de aguas naturales se han propuesto varios procedimientos entre los que podemos citar: extracción en contracorriente con solventes, adsorción en resinas de intercambio iónico seguida de elución con un solvente apropiado, y adsorción en carbón activado y extracción con solventes. Este último procedimiento es el que ha recibido más atención e incluso existen procedimientos normalizados que han sido empleados para determinaciones cuantitativas de materia orgánica en aguas naturales. Las principales limitaciones de este método, que no invalidan su uso, pero que deben ser tenidas en cuenta derivan de la posibilidad de adsorción selectiva por el carbón, extracción parcial por el solvente o existencia de compuestos extraíbles en el carbón original.

2.- PARTE EXPERIMENTAL.

2.1) Extracción de materia orgánica:

Una cantidad de aproximadamente 1 Kg. de carbón BDH, malla 10-16 contenido en una bolsa de tejido de material plástico, fué dejada sumergida a una profundidad de un metro durante un período de 3 a 5 semanas en el agua del río Paraná de las Palmas, en el muelle de la Central Nuclear Atucha.

Luego de un rápido lavado con agua destilada, para eliminar el material extraño se secó durante 48 horas en una estufa de convección, a una temperatura de 40°C. Porciones de alrededor de 200 g se extrajeron en un extractor Soxhlet durante 48 horas, con cloroformo. Luego de secado a temperatura ambiente se procedió a extracciones sucesivas con alcohol etílico, acetona y benceno secando el carbón cada vez antes del cambio de solvente.

Los cartuchos de extracción fueron previamente extraídos con el solvente correspondiente durante 8 horas. Todos los solventes empleados fueron purificados por destilación.

La duración de los ciclos de extracción fué regulada a aproximadamente 7 minutos variando la corriente del calefactor. Aunque el número de ciclos totales de extracción no puede ser asegurado debido a variaciones en la tensión, posibilidad de cortes en horas fuera de las de trabajo, variaciones en la temperatura ambiente e irregularidades en el sifonado, puede estimarse que es del orden de los 400 ciclos, número suficiente para que la extracción sea completa⁽¹⁾.

La cantidad de solución fué reducida a 20 ml, por evaporación en un evaporador rotatorio a presión ligeramente reducida, y calentando a una temperatura unos pocos grados por debajo de la ebullición de cada solvente. El solvente conteniendo la materia orgánica extraída fué trasvasada a un cristizador pesado y se dejó evaporar el resto de solvente a temperatura ambiente en un lugar protegido del polvo. Finalmente se colocó el cristizador en un desecador con cloruro de calcio y se controló el peso hasta obtener pesadas que no diferían en más del 1% en días consecutivos.

Este procedimiento resulta preferible al de pretender una verdadera constancia de peso ya que existe el riesgo que además de la eliminación del solvente se produzca una pérdida de los componentes más volátiles de la materia orgánica. Se realizaron ensayos de blancos sometiendo al mismo procedimiento de extracción con todos los solventes al carbón sin exponer al agua.

Los extractos así obtenidos se denominan de aquí en adelante de la siguiente manera, según el solvente a partir del cual se han aislado:

EXTRACTO

Cloroformo = CCE

Alcohol etílico = CAE

Acetona = CA_CE

Benceno = CBE

2.2) Fraccionamiento de la materia orgánica de cada extracto:

El método de fraccionamiento elegido está basado en la diferencia de solubilidad en diferentes solventes y condiciones de extracción. Las fracciones que se obtienen son las siguientes: insolubles en éter, solubles en agua, ácidos débiles, ácidos fuertes, bases, anfóteros y neutros los cuales se subdividen en alifáticos, aromáticos y compuestos oxigenados.

Los detalles del procedimiento empleado, así como la composición general de cada grupo y las propiedades observadas de cada fracción se describen en el Anexo I.

2.3) Pruebas de formación de espuma:

Con cada uno de los cuatro extractos totales, y con las fracciones obtenidas de estos, se prepararon soluciones en agua destilada de una concentración de 400 ppm. Debido a que muchas fracciones presentan un aspecto no homogéneo, se empleó en cada caso la totalidad de la fracción para preparar las soluciones, a fin de obtener una solución representativa de la muestra. En algunos casos resultó difícil obtener soluciones de la concentración

elegida debiéndose recurrir a un prolongado tiempo de agitación y calentamiento de la solución.

Las pruebas de formación de espuma se realizaron por el método de agitación en tubo cerrado tal como se describió en el Informe PQ-Q-FQ- 25, para la solución original y luego diluida a 200, 100 y 50 ppm. Debido a la gran diferencia en el tiempo de persistencia de la espuma observada, que varía de pocos segundos a algunas horas, se hizo esta observación clasificándose el tiempo como de segundos, minutos y horas.

2.4) Pruebas con antiespumantes:

Se realizaron también según lo descrito en el Informe PQ-Q-FQ- 25, determinándose la cantidad mínima de antiespumante necesario para la eliminación total de la espuma para una concentración de materia orgánica de 200 ppm. Se emplearon dos antiespumantes: el AP-30 de Union Carbide, fabricado en el país correspondiente al importado SAG-30, que fue seleccionado como el más eficiente en el trabajo anterior y el AF-30, también fabricado en el país y que difiere del AF-60 solo en la concentración de material activo, (30% en vez de 60%). Este antiespumante substituye al ya obsoleto GE-60 que fue empleado en plantas de agua pesada en Canadá.

3.- RESULTADOS.

3.1) Altura de espuma:

En la Tabla I aparecen las alturas de espuma medidas para la mencionada concentración de 400 ppm para los extractos totales y sus diferentes fracciones así como una indicación de su persistencia.

Estos valores obtenidos con una concentración de 400 ppm corresponden al máximo de espuma que puede producirse ya que los correspondientes a 200 ppm raramente difieren en algunos casos en más de un 10%. Una experiencia típica de altura de espuma en función de la concentración se ve en la Figura 1.

Como puede observarse las diferencias son muy grandes para los distintos grupos, ya que algunas fracciones no producen espuma y otras, particularmente el CCE y CAE llegan a valores comparables a sustancias fuertemente espumantes, (como por ejemplo Triton y Tide, ver Informe PQ-Q-FQ- 25).

Observaciones similares en cuanto al poder espumante de los extractos CAE se han realizado en Canadá⁽²⁾, aunque no coinciden en lo referente a las propiedades de la fracción de compuestos neutros del CCE, cuyo estudio detallado se realizó en ese país por ser productora de gran cantidad de espuma; en nuestro caso es uno de los grupos de menor poder espumante.

Afortunadamente los productos obtenidos de las experiencias en blanco no produjeron espuma en ningún caso, situación que hubiera complicado la interpretación de los resultados.

Estos blancos representan en los extractos CCE y CAE aproximadamente un 5% de las cantidades de materia orgánica obtenida para cada grupo, para el CAE el 15%, y para el CBE el 60%. De esta manera especialmente con estos dos últimos extractos, algunas de las fracciones pueden estar constituida por sustancias provenientes en forma parcial o total del carbón empleado.

3.2) Aplicación de antiespumantes:

En la Tabla II se presentan los resultados obtenidos con antiespumantes. Como puede verse comparando con la Tabla I, la cantidad de antiespumante necesario para eliminar totalmente la espuma producida, no guarda ninguna relación sencilla con la altura de espuma ni con su persistencia.

Una observación que merece destacarse, es el notable aumento del tiempo de persistencia que provocan los antiespumantes en pequeñas cantidades con el grupo neutro del CAE y con la fracción oxigenada del grupo de los neutros del CCE. Estas dos fracciones son probablemente del mismo origen ya que en un caso la fracción neutra fué fraccionada y en el otro no. Esta persistencia, que de pocos segundos pasa a varios minutos, provoca un aumento aparente de la altura de espuma al mejorar las condiciones de medición.

Resulta entonces que para la eliminación de una espuma originalmente de poca altura, es necesario una cantidad de antiespumante similar a otras fracciones con espuma y persistencia mucho mayor.

En lo que se refiere a la eficiencia de antiespumantes se comprobó que, el AP-30 resulta superior en las condiciones de trabajo empleadas al AF-30. Las cantidades necesarias de AP-30 para eliminar totalmente la espuma resultan en todos los casos menores o iguales que para el AF-30

4.- CONCLUSIONES.

- 1) Entre las varias fracciones de sustancias orgánicas extraídas del río Paraná de las Palmas, existe un buen número de ellas, que por sus propiedades altamente espumantes constituyen un riesgo potencial considerable en cuanto a la formación de espuma, en torres de intercambio del proceso G.S.
- 2) Los antiespumantes ensayados pueden llegar a eliminar esta espuma, aunque las concentraciones necesarias para ello son en muchos casos bastante altas.
- 3) Las fracciones con propiedades espumantes mas intensas de cada extracto son las siguientes:

CCE	{	insolubles en éter
		solubles en agua
		ácidos débiles
		ácidos fuertes
CAE	{	insolubles en éter
		solubles en agua
		ácidos fuertes
CA _c E	{	solubles en agua
		ácidos fuertes

- 4) La cantidad de antiespumante necesaria para la eliminación de la espuma producida, no está en relación directa o sencilla con su altura o su persistencia.
- 5) Existe el riesgo que el empleo de antiespumantes produzca un aumento del tiempo de persistencia de la misma.

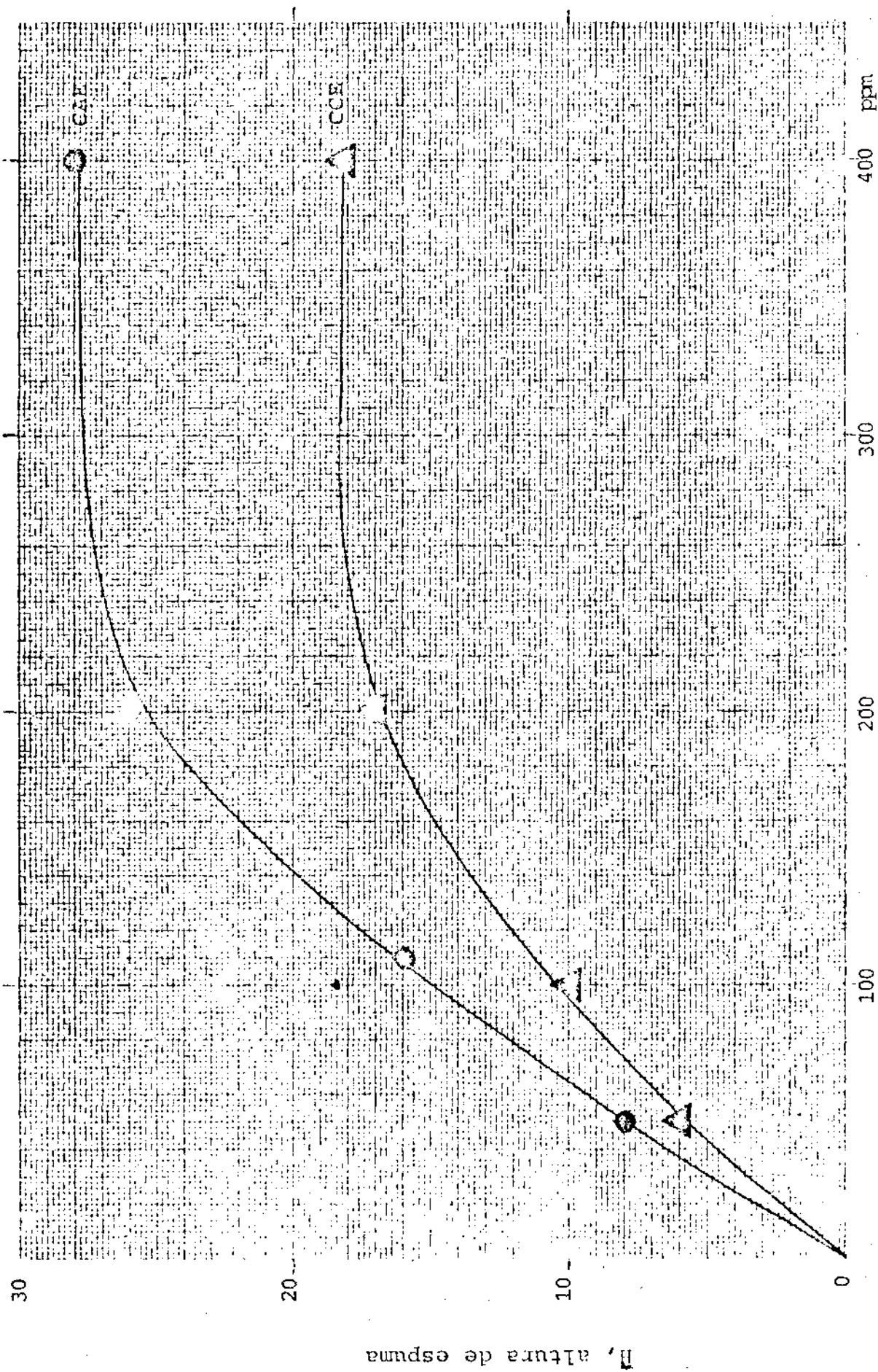


FIGURA 1

Altura de espuma en función de la concentración para los extractos CAE y CCE

TABLA I

Altura de espuma en mm y tiempo de persistencia, para los diferentes extractos y sus fracciones, en concentración de 400 ppm.

	CCE		CAE		CA _c E		CBE	
	H	P	H	P	H	P	H	P
sin fraccionar	18	h	28	h	fraccionado		0	0
insolubles en éter	32	m	15	m	8	s		
solubles en agua	17	h	12	h	20	h		
ácidos débiles	21	m	2	s	0	0		
ácidos fuertes	19	h	23	m	28	h		
bases	5	s	2	s	5	s		
anfóteros	3	s	2	s	0	0		
neutros	fraccionado		6	s	0	0		
fraccionado de neutros								
alifáticos	0	0						
aromáticos	0	0						
oxigenados	7	s						
Blanco de extractos	0	0	0	0	0	0	0	0

H = Altura de espuma

P = Persistencia

m = minutos

s = segundos

h = horas.

TABLA II

Concentración en ppm de antiespumantes necesario para la eliminación completa de la espuma.

	CCE		CAE		CA _C E		CBE
	AP-30	AF-30	AP-30	AF-30	AP-30	AF-30	
sin fraccionar	25	50	25	50	fraccionado		
insolubles en éter	25	50	25	50	3	12	no produce espuma
solubles en agua	12	25	12	12	25	50	
ácidos débiles	25	50	3	3	0	0	
ácidos fuertes	50	100	25	100	100	100	
bases	3	3	3	3	6	6	
anfóteros	3	3	3	3	0	0	
neutros	fraccionado		25	100			
fraccionado de neutros							
alifáticos	0	0					
aromáticos	0	0					
oxigenados	100	100					

BIBLIOGRAFIA

- 1) J. Am. Wat Works. Assn. 65, 57, (1973).
- 2) Annual Report INIS - mf - 1682, (1973).

ANEXO I

El método de separación por grupos de diferentes solubilidades se aplica generalmente sobre el CCE⁽¹⁾ con el objeto de identificar algunos compuestos en particular, aunque puede ser aplicado a otras mezclas de compuestos orgánicos.

El procedimiento empleado es el siguiente:

- 1) Se pesa aproximadamente 0,5 g de extracto a fraccionar en un vaso de precipitado de 50 ml. Para la separación es posible partir de masas inferiores a 0,1 g, sin embargo el error porcentual se incrementa a medida que disminuye la masa inicial de extracto.
- 2) Agregar 1 ml de metanol al extracto y agitar, agregar 30 ml de éter y agitar. Si queda materia insoluble en suspensión, filtrar a través de un embudo de vidrio sinterizado al vacío. El residuo (b) es la fracción insoluble en éter (IE), se transfiere en un vaso de precipitado de 50 ml previamente tarado usando metanol, se evapora el solvente en baño de vapor y se pesa.
- 3) Transferir la solución etérea (c) a una ampolla de decantación de 125 ml, con llave de Teflón. Extraer tres veces con porciones de 15 ml de agua destilada y combinar los extractos en un vaso de precipitado de 125 ml previamente tarado. Evaporar el agua (d) sobre baño de vapor con la ayuda de una corriente de aire, enfriar y pesar. La fracción obtenida es la de solubles en agua (SA).
- 4) Extraer la solución etérea (e) remanente en la ampolla tres veces con porciones de 15 ml de HCL diluído (5%). Conservar la capa etérea (f) y hacer los extractos clorhídricos fuertemente básicos (pH 10) por agregado de solución de HON_a 25%. Después de enfriar, extraer tres veces con porciones de 15 ml de éter, combinar las capas etéreas en un vaso de 100 ml tarado, llevar a sequedad y pesar. El residuo (h) es la fracción básica (B).
- 5) La fase acuosa remanente de la fracción básica (i) puede contener algunas sustancias anfotéricas y solubles en agua. A fin de recuperarlos agregar ácido acético glacial hasta neutralidad exacta y extraer cuatro veces con porciones de 10 ml de éter.

Reunir las fases etéreas (ii) en un vaso de precipitado tarado llevar a sequedad y pesar. El residuo es la fracción anfotérica (AN). La capa acuosa (iii) se descarta.

- 6) Extraer la capa etérea (f) tres veces con porciones de 15 ml de NaHCO_3 (15%). Guardar la capa etérea (k) y acidificar el extracto de NaHCO_3 hasta pH 2 por medio de cuidadoso agregado de HCL concentrado. Después de enfriar, agitar vigorosamente a fin de desplazar todo el CO_2 formado en la operación. Extraer cuatro veces con porciones de 10 ml de éter, combinarlas en un vaso de precipitado de 100 ml tarado, evaporar y pesar. El residuo (l) es la fracción ácidos fuertes (AF). Descartar la fase acuosa (m).
- 7) Extraer la solución etérea (k) tres veces con porciones de 15 ml de HONa (5%) y una vez con agua destilada. Conservar la capa etérea (q) y acidificar el extracto acuoso fuertemente con HCL concentrado. Después de enfriar, extraer cuatro veces con porciones de 10 ml de éter, combinarlas en un vaso de 100 ml tarado, evaporar y pesar. El residuo (o) es la fracción ácidos débiles (AD). Descartar la fase acuosa (p).
- 8) La solución etérea (q) constituye la fracción neutra (N).

Separación cromatográfica de la fracción neutra.

- 1) Preparar una columna cromatográfica de aproximadamente 20 mm de diámetro y 100 mm de longitud con sílica gel activada, malla 60 a 200.
- 2) Pesar la fracción neutra en un vaso de precipitado de 10 ml y disolverla en la mínima cantidad de éter. Agregar suficiente cantidad de sílica gel como para adsorber la muestra. Evaporar el éter suavemente.
- 3) Humedecer la columna con aproximadamente 20 ml de isooctano y agregar la muestra cuando el solvente alcance el nivel de la sílica gel. Lavar el vaso con isooctano y agregar los lavados a la columna.
- 4) Eluir la fracción alifática (AL) con 85 ml de isooctano y recoger

en un vaso de precipitado de 150 ml tarado. El eluyente deberá ser agregado lentamente tratando de no perturbar la superficie de la sílica. La velocidad de elución debe ser baja, de aproximadamente 60 gotas por minuto.

- 5) Después que el isooctano alcanza el nivel de la superficie adsorbente, reemplazar el recipiente receptor por otro de 150 ml tarado. Eluir la fracción aromática (AR) con 85 ml de benceno (b) en las mismas condiciones que la anterior.
- 6) Finalmente eluir la fracción oxigenada (OX) con 85 ml de una mezcla de 1:1 de metanol y cloroformo.
- 7) Evaporar las tres fracciones sobre un baño de vapor con la ayuda de una corriente de aire, enfriar y pesar.

Todos los solventes empleados deben destilarse antes de su empleo. Al éter se le deben eliminar previamente los peróxidos por tratamiento con sulfato ferroso acidulado.

El esquema de separación se observa en la Figura 1.

RESULTADOS:

En la Tabla 1 se observan los porcentajes de cada extracto y los correspondientes a las fracciones de ellos obtenidos.

La relación entre los extractos CCE/CAE que es aproximadamente de 1:2, indica una contaminación intermedia del río en esta ubicación, ya que los cursos de agua muy poco contaminados dan una relación entre 1:4 y 1:6, mientras que en los muy contaminados esta relación llega a ser 1:1. Esto es debido a que el extracto CCE tiene en gran parte, su origen en contaminaciones industriales y el CAE proviene mayormente de la contaminación natural. Otro indicador, en lo que a polución se refiere, es el contenido de insolubles en éter, en el CCE el cual proviene de degradación de restos industriales y es indicador de la polución "vieja" del curso del agua. Puede variar entre 0 y 30% y el valor del orden del 10% indica también una situación de contaminación intermedia.

Podemos mencionar también que los porcentajes de los extractos CCE, CAE y CA_CE sobre el total de materia orgánica es muy

similar a los determinados en Canadá en el agua de alimentación de la planta de Port Hawkesbury⁽²⁾.

Un resumen en cuanto al aspecto, color y olor de los extractos y sus fracciones se presenta en la Tabla 2.

FIGURA 1

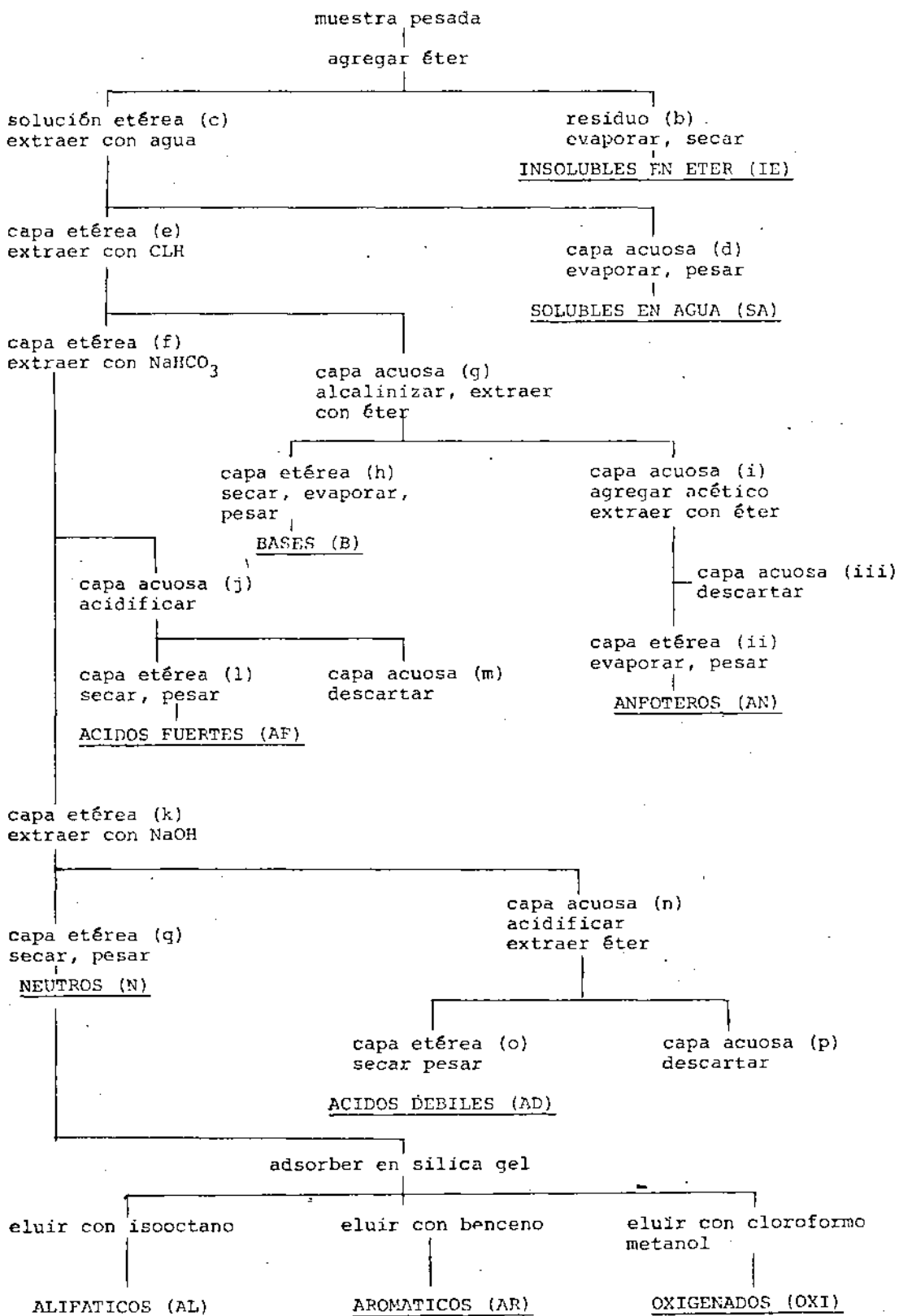
ESQUEMA DE SEPARACION

TABLA 1

Porcentaje de cada extracto sobre el total de materia orgánica obtenida (primera línea) y porcentaje de cada fracción de cada extracto. Promedio de tres extracciones y tres fraccionamientos.

	CCE	CAE	CA _C E	CBE
Sin fraccionar	27,5	58,2	13,0	1,3 no fraccionado
Insolubles en éter	9,9	73,7	51,0	
Solubles en agua	36,3	12,1	22,6	
Ácidos débiles	9,2	2,4	4,0	
Ácidos fuertes	9,1	3,6	3,6	
Bases	3,9	1,9	1,3	
Anfóteros	5,2	1,7	2,2	
Neutros	13,9	1,0	2,7	
Pérdidas	12,5	3,6	12,7	
Fraccionado de neutros				
Alifáticos	17,6			
Aromáticos	9,2			
Oxigenados	71,3			
Pérdidas	1,9			

TABLA 2

Aspecto y propiedades de los extractos y sus fracciones.

	CCE	CAE	CA _c E	CBE
Sin fraccionar	amorfo pardo amarillo claro olor fuerte	amorfo pardo oscuro olor fuerte	amorfo pardo claro olor medio	amorfo pardo oscuro olor medio
Insolubles en éter	amorfo pardo oscuro olor fuerte	amorfo pardo oscuro olor fuerte	amorfo pardo oscuro olor fuerte	
Solubles en agua	amorfo pardo oscuro olor débil	amorfo pardo cristales blancos olor débil	amorfo pardo olor fuerte	
Acidos débiles	amorfo pardo cristales blancos olor fuerte	cristales blancos octahédricos olor medio	amorfo pardo claro olor fuerte	
Acidos fuertes	amorfo pardo cristales blancos olor fuerte	cristales blancos amorfo pardo claro olor fuerte	amorfo pardo olor fuerte	
Bases	cristales blancos arborescentes amorfo pardo olor débil	cristales blancos arborescentes olor débil	cristales blancos arborescentes olor fuerte	
Anfóteros	cristales blancos olor débil	cristales blancos olor débil	cristales blancos olor fuerte	
Neutros	amorfo pardo agujas cristalinas blancas olor débil	amorfo pardo cristales blancos olor débil	cristales blancos olor medio	
Alifáticos	cristales amarillos claro olor débil			
Aromáticos	cristales blancos olor fuerte			
Oxigenados	amorfo pardo claro olor débil			

BIBLIOGRAFIA ANEXO I

- 1) The Systematic Identification of Organic Compounds 4th Edition
John Wiley & Sons NY 1956.
- 2) Annual Report INIS - mf - 1681, (1972).