

## Análisis químico y cristalográfico de depósitos calcáreos acumulados en tanques de termas eléctricas domésticas con tratamiento magnético

Alcides López<sup>1</sup>, Patricia Bedregal<sup>1</sup>, Pablo Mendoza<sup>1</sup>, Jorge Martínez<sup>2</sup>, Rubén Rojas<sup>3</sup>, Julio Santiago<sup>1,4,\*</sup>

<sup>1</sup> Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

<sup>2</sup> Dirección de Servicios - Laboratorio de Radioquímica, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

<sup>3</sup> Dirección de Servicios - Dirección de Aplicaciones, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

<sup>4</sup> Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela S/N, Lima 1, Perú

### Resumen

Se presentan los resultados del análisis por activación neutrónica y microscopía electrónica de transmisión, de incrustaciones depositadas en los calefactores de dos termas de viviendas unifamiliares con patrones de consumo similares. Una de ellas no tuvo ningún tratamiento magnético (Muestra **A**) y en la otra se instaló un desincrustante magnético MHD en la tubería de ingreso de agua a la terma (Muestra **B**). Algunos elementos presentes en la muestra **B** incrementan su concentración con respecto a la muestra **A**, siendo los más notorios Fe (360%), Mn (330%), Co (140%) y Zn (110%). Por Difracción de Electrones se ha logrado identificar, tanto en **A** como en **B**, la presencia de CaCO<sub>3</sub> (en forma de calcita y aragonita) y Mn.

### Abstract

The results of Neutron Activation Analysis and Transmission Electron Microscopy of incrustations deposited on the heater elements of two boilers of family houses with similar water consumption are presented. Sample **A** was obtained from a normal water heater but the other one was provided with a magnetic device MHD in the pipe of water entrance settled to the boiler (Sample **B**). Some elements in sample **B** increase their concentration with respect to the sample **A**, being the most notorious Fe (360%), Mn (330%), Co (140%) and Zn (110%). CaCO<sub>3</sub>, as calcite and aragonite, and Mn, have been detected in both samples by Electron Diffraction of selected areas.

## 1. Introducción

La población a escala mundial se encuentra abastecida principalmente por aguas duras (altos contenidos de sales de Ca y Mg), con efectos negativos en usos domésticos e industriales. Por ejemplo, en los calderos industriales, los iones disueltos en el agua circulante son atraídos por la superficie de las tuberías, formándose capas o depósitos. Con el tiempo, estas capas provocan el estrangulamiento de las tuberías o producen aislamiento térmico de las calderas [1], lo cual disminuye drásticamente su rendimiento e incrementa sus costos de manutención o renovación.

Estos depósitos están constituidos principalmente de carbonatos o sulfatos de

calcio, sodio, potasio o magnesio, pero también puede contener óxidos metálicos y grasas. Su consistencia varía entre porosa y vítrea.

El tratamiento químico para eliminar estos depósitos incluye el uso de ácidos como el clorhídrico o fosfórico, los que son tóxicos y deterioran el medio ambiente. Además, debido a los constantes cambios de la dureza del agua no es posible en la práctica, determinar una dosis precisa [2].

El tratamiento magnético del agua se ha convertido en una importante alternativa al costoso tratamiento químico. Este proceso requiere de campos magnéticos

\* Correspondencia autor: jsantiago@ipen.gob.pe

perpendiculares al flujo de agua no menores a 500 mT (valor que depende de la composición del agua y el pH) para un flujo de agua entre 0,5 y 2 m/s y un número de Reynolds en la región turbulenta [3]. Los experimentos demuestran que la formación de calcita sobre las superficies es disminuida exitosamente por este tratamiento [4]. Este proceso es sumamente económico, ya que no requiere mantenimiento ni operación manual directa, como en los procesos basados en osmosis inversa, intercambio iónico, ablandadores de agua, etc. [5].

En este trabajo se ha realizado el análisis de muestras depositadas en las tuberías de dos termas eléctricas, para obtener evidencias del efecto del campo magnético sobre la cristalización del carbonato de calcio en sus formas aragonita y calcita.

## 2. Experimental

Las dos muestras de sedimentos calcáreos estudiadas provienen de incrustaciones depositadas en las resistencias de termas (50 L) de dos viviendas unifamiliares con patrones de consumo similares. La muestra **A** (83,45 g) corresponde a las incrustaciones depositadas en un ambiente sin ningún tratamiento magnético, mientras que la muestra **B** (21,95 g) corresponde a incrustaciones depositadas en un ambiente con tratamiento magnético utilizando un desincrustante magnético después de 7 años de uso.

Ambas muestras fueron secadas a temperatura controlada, molidas y homogenizadas para ser preparadas para su análisis mediante la técnica de Análisis por Activación Neutrónica (AAN). Se pesaron aproximadamente 200 mg de muestra en viales de polietileno para su irradiación en el reactor RP-10 del Centro Nuclear RACSO, a 0,350 MW de potencia, con un flujo térmico de  $10^{13}$  n·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>. Para la cuantificación de Al, Ca, Cu, Mg, Mn, Sr y V, las muestras se irradiaron por 300 s y después de 200 s de decaimiento se midieron por un tiempo de 500s. Para la determinación de los demás elementos las muestras se irradiaron por 1600 segundos. Después de 2 días de decaimiento se realizó una primera medición de 2 horas para la cuantificación de As, Br, Ga, K, La, Na, U, Sb y W, mientras que para la cuantificación de Co, Fe y Zn se realizó una

segunda medición, después de 7 días de decaimiento. Se utilizó un sistema de espectrometría gamma con detector de Ge hiperpuro de 70% de eficiencia relativa (FWHM = 1,8 keV para el pico de 1408 keV de <sup>152</sup>Eu). La adquisición y el análisis de los espectros gamma se realizaron con el programa GENIE 2000 de Canberra y para el cálculo se usó el software desarrollado en el laboratorio.

Estas muestras también fueron estudiadas por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Difracción de Electrones de Área Selecta (DEAS). Se utilizó un microscopio Philips EM 400 a 80 keV. Las distancias interplanares cristalinas obtenidas mediante DEAS fueron comparadas con fichas técnicas del Joint Committee of Powder Diffraction File empleados en Difracción de rayos X.

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1 Análisis multielemental por AAN

La tabla 1 muestra la concentración de los elementos presentes en las muestras **A** y **B**, obtenida por AAN con su incertidumbre asociada al 95% de nivel de confianza. Se observa que la masa de muestra recogida en la terma sin tratamiento magnético es 73% mayor que la recogida en la terma con tratamiento magnético.

Las concentraciones de calcio y magnesio en la muestra **B** se mantiene sin variación significativa, con respecto a la muestra **A**. Sin embargo, los elementos As, Co, Fe, K, Mn y Sb incrementan su concentración significativamente. Elementos como Fe, Mn, Co y Zn, por sus propiedades magnéticas son atraídos para depositarse en el sistema instalado. La antigüedad de las termas en estudio, podría haber ocasionado el incremento en la formación de óxidos metálicos, como el óxido de hierro. Llama la atención la concentración alta de As en las muestras, sobre todo en la muestra **B**, ya que es de suponer, que el agua que circula en dichos dispositivos debería estar exenta de este elemento, que en concentraciones altas es tóxico. Es necesario hacer posteriores estudios para evaluar la fuente de dicho elemento.

Si consideramos que en el agua potable los cationes metálicos se encuentran principalmente como carbonatos y sulfatos

[6], es lógico pensar que, en las incrustaciones encontradas en las tuberías de las termas, el Ca y Mg se encuentran mayoritariamente como carbonatos por su menor solubilidad en comparación con los sulfatos respectivos. En estas sales la solubilidad disminuye con el incremento de la temperatura. De esta manera, podemos estimar que el  $\text{CaCO}_3$  en sus dos formas cristalinas de calcita y aragonita representan el 98% (81.5 g) y 95% (20.9 g) de la masa de los depósitos calcáreos de las muestras **A** y **B** respectivamente.

**Tabla 1.** Resultados del análisis multielemental de las muestras **A** y **B** expresados en mg/kg  $\pm$  U (aprox. 95% de confianza).

Elemento	Muestra A	Muestra B
Al	760 $\pm$ 45	716 $\pm$ 43
As	68,3 $\pm$ 3,3	81,0 $\pm$ 4,0
Br	4,33 $\pm$ 0,26	4,0 $\pm$ 0,24
Ca*	31,8 $\pm$ 1,7	28,4 $\pm$ 1,5
Co	1,08 $\pm$ 0,30	2,56 $\pm$ 0,71
Cu	222 $\pm$ 36	217 $\pm$ 36
Fe*	0,34 $\pm$ 0,04	1,54 $\pm$ 0,19
K	46 $\pm$ 16	61 $\pm$ 22
La	0,215 $\pm$ 0,030	0,216 $\pm$ 0,030
Mg	5300 $\pm$ 685	6420 $\pm$ 830
Mn	62,7 $\pm$ 5,7	272 $\pm$ 25
Na	99,2 $\pm$ 4,9	99,2 $\pm$ 4,9
Sb	1,29 $\pm$ 0,075	2,04 $\pm$ 0,12
Sr	2402 $\pm$ 218	1150 $\pm$ 105
U	9,6 $\pm$ 1,2	4,27 $\pm$ 0,53
V	1,99 $\pm$ 0,72	2,13 $\pm$ 0,77
W	0,257 $\pm$ 0,015	0,87 $\pm$ 0,33
Zn*	3,30 $\pm$ 0,16	6,97 $\pm$ 0,34

\* Resultados expresados en %

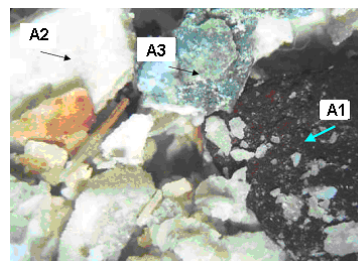
### 3.2 Análisis por microscopía óptica

Las muestras **A** y **B** se presentan al microscopio como una mezcla de partículas macroscópicas de formas y colores variados, las mismas que pudieron ser separadas y procesadas por separado para el análisis por TEM. En la muestra **A**, figura 1, se observaron partículas rojizas con aspecto de óxidos de hierro (A1), placas con aspecto de calcita (A2) y fragmentos metálicos (A3).

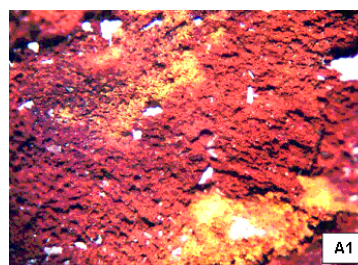
En la muestra **B**, figura 2, se han separado fragmentos en forma de placas con aspecto de calcita (B0), fragmentos grisáceos de aspecto metálico (B1) una mezcla de partículas claras y oscuras (B2), fragmentos anaranjados (B3) y fragmentos oscuros (B4). Las partículas oscuras de B2 fueron finamente triturados y una fina suspensión de

estas partículas fueron acercadas al campo magnético de un imán, lográndose que se acumularan cerca al polo magnético, evidenciando así sus propiedades ferromagnéticas. La muestra A1 no mostró esta particularidad. El aspecto del fragmento B4 es no metálico porque son fáciles de fracturar.

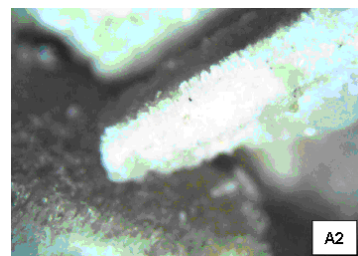
a)



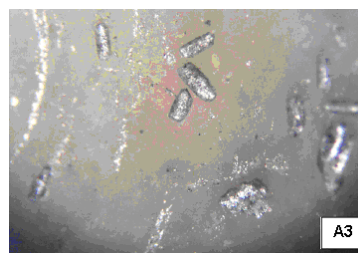
b)



c)

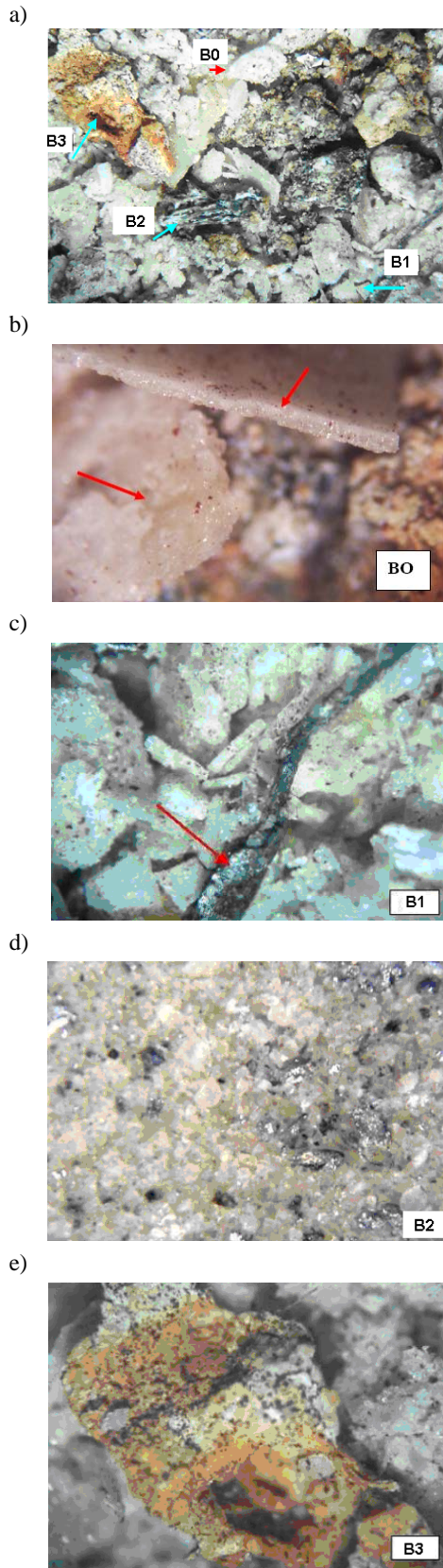


d)

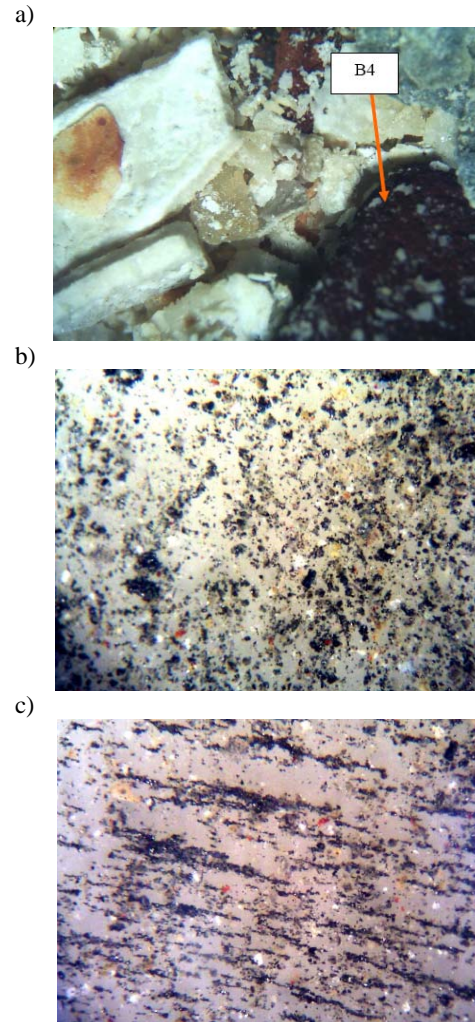


**Figura 1.** Micrografías de luz (30X) de la muestra **A** y de los fragmentos A1, A2 y A3.

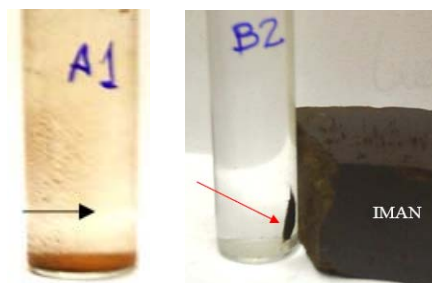
La muestra **B** contiene una mayor cantidad de partículas oscuras amorfas que al aislarlas se mostraron magnéticas y que estarían constituidas básicamente de Co, Fe y Mn. En la muestra **A** estas partículas son escasas.



**Figura 2.** Micrografías de luz (30X) de la muestra **B** y de los fragmentos B0, B1, B2, B3.



**Figura 3.** Partículas ferromagnéticas negras separadas de B4 y su alineamiento en presencia de un campo magnético.

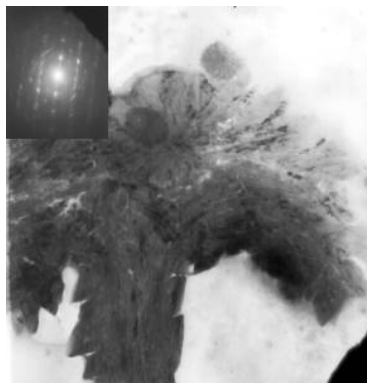


**Figura 4.** Columna de agua con una suspensión de las partículas oscuras de A1 y B2, el imán atrae a las partículas (flecha roja).

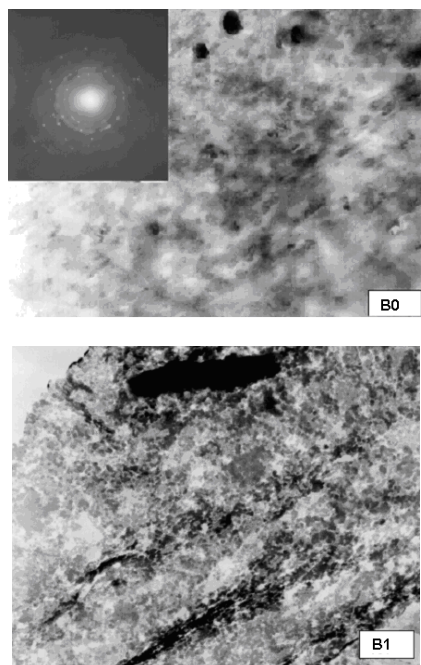
Por medio de del análisis por TEM y DEAS se ha encontrado que la muestra A coincide con la fase  $\alpha$  del Mn, el  $\text{CaCO}_3$  (en forma de calcita y aragonita) y trazas de Mn.

En la muestra **B** se han encontrado coincidencias con el  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (yeso),  $\text{CaCO}_3$  en forma de Calcita y Aragonita, Mn y partículas magnéticas amorfas.

### 3.3 Análisis por MET y DEAS



**Figura 5.** Micrografía MET a 30000X del fragmento A3 y patrón de difracción en la parte superior izquierda.



**Figura 6.** Micrográficas MET a 15000X de las muestras B0 con patrón de difracción de electrones en la parte superior izquierda. B1 es amorfo.

En ambas muestras se han identificado por DEAS al  $\text{MgCO}_3$ . Otros compuestos observados son el siliciuro de níquel (en la muestra **A**), y el silicato de calcio y dióxido de manganeso (en la muestra **B**).

## 4. Conclusiones

El  $\text{CaCO}_3$  sigue siendo el compuesto principal en los depósitos acumulados en las resistencias de las termas. Sin embargo, la concentración de metales como el Fe y Mn se incrementó considerablemente en los depósitos de la terma cuya entrada de agua recibió tratamiento térmico.

## 5. Agradecimientos

Al Ing. C. Gálvez por proporcionar las muestras estudiadas.

## 6. Bibliografía

- [1] Zavaleta M, Valera A, Rivas E, Mendoza A, Tinoco S. Efecto de campo magnético en el tratamiento de aguas duras. *TECNIA*. 1998; 8 (1): 69-76.
- [2] Kobe S, Drazic G, Cefalas A, Sarantopoulou E, Strazisar J. Nucleation and crystallization of  $\text{CaCO}_3$  in applied magnetic fields. *Crystal Engineering*. 2002; 5: 243-253.
- [3] Coey J, Cass S. Magnetic water treatment. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2000; 209: 71-74.
- [4] Szkatula A, Balanda M, Kopeć M. Magnetic Treatment of industrial water Silica activation. *European Physical Journal Applied Physics*. 2002; 18: 41-49.
- [5] Orb M. Reducing formation of scale with magnetic descaler Entry to the Stockholm Junior water prize 2007 Estonia Joesva Co-Educational Gymnasium, Form 11B.
- [6] Servicio de Agua Potable y Alcantarillado de Lima. Programa de monitoreo del río Rimac y agua potable, parámetros físicos y químicos, 1999. Gerencia de Producción.