



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 601**

51 Int. Cl.:
C02F 5/14 (2006.01)
C02F 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04784509 .4**
96 Fecha de presentación : **20.09.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1663880**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Uso de sales de cerio para inhibir la deposición de manganeso en sistemas acuosos.**

30 Prioridad: **22.09.2003 US 504855 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.08.2011

73 Titular/es: **BUCKMAN LABORATORIES
INTERNATIONAL, Inc.
1256 North Mclean Boulevard
Memphis, Tennessee 38108-0305, US**

72 Inventor/es: **Dickinson, Wayne, H.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 363 601 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de sales de cerio para inhibir la deposición de manganeso en sistemas acuosos

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a ciertos procedimientos útiles para minimizar el ensuciamiento por deposición de manganeso en sistemas acuosos. Más particularmente, la presente invención se refiere a tratamientos químicos de aguas adaptados para estabilizar el manganeso frente a la oxidación.

10 El ensuciamiento por deposición de manganeso en tuberías y sistemas de distribución de aguas ha sido una preocupación durante cierto tiempo y hoy continúa impactando en los suministros de aguas. La deposición de manganeso en circuitos de agua de refrigeración degrada la resistencia a la corrosión, disminuye la eficiencia de los intercambiadores de calor y reduce la efectividad de los biocidas. Los efectos perjudiciales de la deposición de manganeso infligen costes significativos a la industria de generación de energía eléctrica a través de un mayor consumo de combustible, limpiezas más frecuentes y extensivas, mayores costes del tratamiento químico y, en algunos casos, costes significativos de capital para reemplazar los componentes. Además de los circuitos de agua de refrigeración, la deposición de manganeso puede ocurrir en una variedad de otros sistemas acuosos que incluyen sistemas de distribución de agua potable, plantas de tratamientos de aguas residuales, piscinas, lavanderías, plantas de embotellado, equipos de absorción de aire e instalaciones para el lavado de coches. Los problemas varían desde la corrosión y el bloqueo de las tuberías y boquillas al teñido, decoloración y sabor inferior. Los depósitos adherentes y con frecuencia gruesos que se forman por la deposición de manganeso pueden afectar adversamente a la transferencia de calor, inducir el desgaste por abrasión y reducir la eficiencia del bombeo. La eliminación de los depósitos de manganeso requiere con frecuencia técnicas de remediación agresivas tales como la lixiviación con ácidos y la limpieza mecánica.

25 En los sistemas de agua, el manganeso promueve la corrosión por picaduras y grietas por medio de una combinación de efectos electroquímicos provocados por el acoplamiento galvánico entre los depósitos de manganeso y la superficie metálica subyacente. El efecto de la acción galvánica es desplazar el potencial de corrosión del metal en la dirección positiva o noble fomentando la ruptura de la película pasiva y la corrosión localizada. El efecto es más grave para los aceros inoxidable pero también ocurre en latón y otras aleaciones de cobre. Las regiones de EE.UU. en las que la corrosión de aceros inoxidable o de aleaciones de cobre ha estado ligada a la deposición de manganeso incluyen el norte de Virginia, el valle del río Ohio, el centro de Maine, el este de Nebraska, Carolina del Sur y la región de la costa del Golfo.

30 Las preocupaciones por el ensuciamiento por manganeso son típicamente menores que las preocupaciones relacionadas con el calcio, sílice o hierro debido a las con frecuencia bajas o indetectables concentraciones de manganeso en la mayoría de los suministros de agua comerciales y residuales. No obstante, muchas aguas superficiales y subterráneas tienen concentraciones de manganeso que plantean una amenaza de ensuciamiento significativa. La corrosión y otros efectos adversos de la deposición de manganeso en sistemas en contacto con tales aguas pueden conducir a gastos de reparación y reemplazamiento de equipos que exceden con mucho los costes asociados con los incrustantes minerales más frecuentes.

40 La deposición de manganeso en aguas óxicas, neutras a alcalinas, es causada por la oxidación de manganeso divalente soluble en óxidos de manganeso y oxihidróxidos insolubles en agua. Los compuestos de manganeso insolubles de valencias superiores se agrupan libremente y simplemente se les denomina dióxido de manganeso o MnO_2 . El MnO_2 puede formarse cuando el agua que contiene manganeso es expuesta a halógenos, ozono u otros oxidantes químicos que normalmente se usan con fines de desinfección en sistemas de aguas. Alternativamente, el MnO_2 puede producirse mediante una amplia gama de microorganismos que crecen de forma natural en las aguas superficiales y subterráneas en todo el mundo. Las reacciones microbianas capturan el manganeso de una manera muy eficiente, permitiendo que las aguas contengan tan sólo 20 ppb de manganeso disuelto para depositar depósitos visibles de MnO_2 en tan sólo unos pocos días.

50 Los métodos para controlar la deposición de manganeso pueden clasificarse como 1) separación de manganeso, o 2) estabilización de manganeso. El manganeso disuelto se separa típicamente de los suministros de aguas por oxidación química seguida por filtración. El enfoque oxidación/filtración usa permanganato, dióxido de cloro, cloro, ozono u otros oxidantes para convertir el manganeso soluble en MnO_2 insoluble, seguido por sedimentación o filtración del material sólido. La oxidación química es muy efectiva para separar tanto hierro como manganeso, así como para disminuir las concentraciones de carbono orgánico y para reducir la demanda de halógenos en el sistema de agua. Sin embargo, los altos costes de inversión y operación acoplados con el riesgo de arrastre del agresivo oxidante hacen estos enfoques imprácticos para muchas aplicaciones. Las balsas de pulverización y las cámaras de aireación normalmente usadas para separar el hierro no son efectivas para separar manganeso debido la cinética mucho más lenta de oxidación del manganeso con aire.

55 Por otra parte, la estabilización del manganeso se consigue usando productos químicos para interferir con la formación y crecimiento de las partículas de MnO_2 . El uso de polifosfatos en sistemas de agua potable para este fin está bien establecido. La formación de un complejo de polifosfato de manganeso inhibe la deposición. Los agentes

inhibidores de efecto umbral tales como los derivados del ácido fosfónico se usan para mantener el MnO_2 en partículas en un estado coloidal más fácilmente dispersado uniéndose a e impidiendo el crecimiento de sitios activos sobre la superficie de las partículas. Para dispersar el MnO_2 coloidal e impedir su agregación y sedimentación se usan dispersantes poliméricos en combinación (que incluyen poliacrilatos y copolímeros multifuncionales).

5 La halogenación y el pH alcalino degradan la efectividad de la técnica de estabilización mediante agentes inhibidores de efecto umbral/polímeros aumentando la velocidad de oxidación del manganeso y, en el caso de un halógeno, destruyendo directamente las moléculas de inhibidor y de dispersante. La efectividad de los tratamientos también disminuye por la presencia de altas concentraciones de dureza, limo, hierro u otros sólidos suspendidos que compiten tanto por el agente inhibidor de efecto umbral como por el dispersante. Además, el nivel de control de la
10 deposición de manganeso proporcionado por los tratamientos solo con fosfonatos/polímeros tiene un límite superior más allá del cual el aumento de la dosis o de la concentración de fosfonato/polímero no da lugar a un aumento del control del manganeso. El límite superior de efectividad es particularmente problemático en sistemas de aguas que tienen manganeso en una cantidad total relativamente elevada y/o que operan a altos ciclos de concentración.

15 La reacción de $Mn(II)$ con cloro puede acelerarse por adsorción de $Mn(II)$ sobre la superficie de MnO_2 en crecimiento, el cual actúa como catalizador para que se acelere la oxidación. Este efecto "autocatalítico" mejora la eficiencia de los sistemas de separación del manganeso; sin embargo, afecta adversamente a los esfuerzos para estabilizar el manganeso disuelto frente a la oxidación por halógenos.

20 El MnO_2 que se forma sobre las superficies por oxidación microbiana de concentraciones traza de manganeso disuelto sirve como material activo que "siembra" la posterior deposición química de MnO_2 . La siembra puede conducir a la deposición de MnO_2 en condiciones que de otra manera podrían no soportar la oxidación química del manganeso. Por consiguiente, un objetivo del tratamiento químico del agua es estabilizar el manganeso frente a la oxidación por halógenos de modo que el oxidante pueda usarse para inhibir el crecimiento microbiano sin riesgo de deposición química de manganeso.

25 Puede existir una correlación entre el comportamiento del manganeso y el comportamiento del cerio. Por ejemplo, la oxidación de manganeso en aguas marinas puede ser inhibida por la presencia de cerio. Las observaciones se refieren a la formación de dióxido de manganeso por procesos de oxidación natural. El cerio también ha llegado a ser el foco de investigación significativa de la corrosión como un posible agente inhibidor de la corrosión preferido para reemplazar los compuestos tóxicos de cromo. No se relaciona con la inhibición de la deposición de manganeso provocada por oxidación química. Los derivados del ácido fosfónico con iones metálicos, incluyendo iones céricos
30 (es decir, cerio en un estado de oxidación +4) pueden usarse para inhibir la corrosión y para controlar las incrustaciones en sistemas acuosos, sin especificar el control de manganeso, y además, sin enseñar el uso de cerio para la protección frente a la oxidación del manganeso por productos químicos oxidantes.

35 Por consiguiente, existe una necesidad de controlar la oxidación química del manganeso mediante compuestos halogenados que son normalmente usados para el control microbiano y el saneamiento de sistemas acuosos. También existe una necesidad de aumentar el nivel de control de la deposición de manganeso hasta ahora proporcionado mediante agentes de control de los depósitos ampliamente usados.

SUMARIO DE LA PRESENTE INVENCION

40 Es por lo tanto una característica de la presente invención proporcionar un método para controlar la deposición de manganeso en un sistema acuoso que contenga manganeso, que incluye introducir en el sistema acuoso una cantidad efectiva de al menos una formulación que contenga cerio. El método incluye opcionalmente usar, además de la formulación que contiene cerio, al menos un agente para controlar los depósitos en el sistema acuoso.

Se ha de entender que tanto la descripción general precedente como la descripción detallada siguiente son sólo ejemplos y explicaciones y se pretende que proporcionen una explicación adicional de la presente invención, como se reivindica.

45 Los dibujos que acompañan, los cuales se incorporan a y constituyen una parte de esta solicitud, ilustran algunas de las realizaciones de la presente invención y junto con la descripción sirven para explicar los principios de la presente invención.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

50 La fig. 1 es un gráfico que representa ensayos de estabilización de manganeso que muestran concentraciones de manganeso y de cloro después de la adición inicial de cerio a un sistema acuoso en función del tiempo.

La fig. 2 es un gráfico que representa ensayos de estabilización de manganeso que muestran la inhibición del manganeso en función de la concentración de cerio en un sistema acuoso.

La fig. 3 es un gráfico que representa ensayos de estabilización de manganeso en una prueba con agua de refrigeración de servicios públicos que muestra el aumento en el porcentaje de manganeso en función del tiempo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA PRESENTE INVENCION

Según la presente invención, un método para controlar la deposición de manganeso en un sistema acuoso que contiene manganeso incluye introducir en el sistema acuoso una cantidad efectiva de al menos una composición que contiene cerio. El método incluye opcionalmente usar al menos un agente para controlar los depósitos en el sistema acuoso además de la composición que contiene cerio.

Por "controlar" (es decir, impedir o retardar o minimizar o reducir) la deposición de manganeso se ha de entender que el manganeso es estabilizado contra el crecimiento de partículas insolubles de manganeso. En otras palabras, la formación y/o el crecimiento de dióxido de partículas de manganeso (MnO_2) se inhibe o ralentiza. Controlar el crecimiento de MnO_2 puede incluir impedir la oxidación química y/o microbiológica del manganeso divalente soluble en óxidos y oxihidróxidos de manganeso insolubles en agua. La oxidación química puede ocurrir cuando el agua que contiene manganeso es expuesta a productos químicos, tales como halógenos, ozono u otros agentes oxidantes que son normalmente usados para la desinfección de agua; mientras que la oxidación microbiológica puede proceder de la presencia de una amplia gama de microorganismos que se encuentran en la naturaleza en las aguas superficiales y subterráneas. Asimismo, se ha de entender que controlar la deposición de manganeso puede incluir mejorar las capacidades efectivas de estabilización de los agentes de control de la deposición conocidos, tales como dispersantes poliméricos y agentes inhibidores derivados del ácido fosfónico. Además, se ha de entender que controlar la deposición de manganeso puede incluir inhibir la degradación oxidativa de dispersantes poliméricos y compuestos derivados de ácido fosfónico que son ampliamente usados en aplicaciones de tratamiento de aguas. Así, controlar la deposición de manganeso en los sistemas acuosos en los que se usan las composiciones de la presente invención puede en general denotar la mitigación de cualquier efecto indeseable provocado por la deposición de manganeso.

La composición que contiene cerio puede aplicarse como sales de cerio (III) o cerosas, formadas con aniones orgánicos o inorgánicos. Ejemplos de compuestos de cerio inorgánicos incluyen, pero no se limitan a, nitrato ceroso, cloruro ceroso, bromuro ceroso, yoduro ceroso, sulfato ceroso, carbonato ceroso, nitrato amónico ceroso y fosfato ceroso. Ejemplos de compuestos orgánicos de cerio incluyen, pero no se limitan a, acetato ceroso, citrato ceroso, oxalato ceroso, benzoato ceroso, octoato ceroso, fosfonatos ceroso y sales de cerio de ácidos carboxílicos, incluyendo ácidos carboxílicos polímeros, tales como poliacrilato ceroso, polimaleato ceroso, polisulfonatos cerosos, fosfinocarboxilatos cerosos y polímeros mixtos, incluyendo copolímeros y terpolímeros de funcionalidades tipo ácido carboxílico, ácido fosfónico y ácido sulfónico. Ejemplos de tales copolímeros incluyen, pero no se limitan a, copolímeros de ácido acrílico/ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico y ácido acrílico/3-aliloxi-2-hidroxiopropano sulfonato de sodio. Ejemplos de terpolímeros incluyen, pero no se limitan a, terpolímeros de anhídrido maleico/acrilato de etilo/acrilato de vinilo, ácido acrílico/ácido sulfónico/acrilamida, y ácidos fosfonocarboxílicos sulfonados.

Puede usarse cualquier cantidad efectiva para inhibir, controlar o minimizar la deposición de manganeso. Un ejemplo de una cantidad efectiva de al menos una composición que contiene cerio es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 100 ppm, y preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 ppm, y mucho más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 ppm, en el sistema que se está tratando.

Según una realización de la presente invención, la composición que contiene cerio puede generarse in situ o extra situ por reducción química o electroquímica de compuestos de cerio (IV) o céricos; compuestos que pueden incluir, pero no se limitan a, aniones inorgánicos u orgánicos y compuestos tipo polímeros de los tipos descritos anteriormente para las sales cerosas.

La composición que contiene cerio de la presente invención puede usarse sola o junto con polímeros dispersantes, defloculantes o secuestrantes y/o con agentes modificadores del tipo de cristal, inhibidores de efecto umbral o agentes quelantes, los cuales colectivamente comprenden una clase de compuestos conocidos en la técnica como "agentes de control de los depósitos" (DCAs). La tabla 1 proporciona una lista representativa de DCAs que pueden usarse para practicar la presente invención. Se reconoce que pueden combinarse monómeros de diferentes clases para formar copolímeros, terpolímeros y compuestos polímeros de elevado orden, y como tales, los ejemplos de la tabla 1 son ilustrativos y no se pretende que limiten la variedad de DCAs que pueden usarse en combinación con la composición que contiene cerio de la presente invención.

TABLA 1

Clase	Unidad de monómero individual o repetitivo	Ejemplos específicos
Poliacrilatos	$[-CH_2C(H)(COOH)-]_n$	Poliacrilato de sodio, Poliacrilato de potasio
Poliacrilamidas	$[-CH_2C(H)(CON(R1)(R2))-]_n$ en la que R1 y R2 se refieren a grupos orgánicos tales como los de las clases alquilo, arilo, éster, alcohol y carbonilo.	Poliacrilamida
Polimetacrilatos	$[-CH_2C(CH_3)(COOH)-]_n$	Polimetacrilato de sodio
Polimaleatos	$[-CH(COOH)-CH(COOH)-]_n$	Poli(ácido maleico)
Polifosfatos	$Na[(O)P(=O)(ONa)-OP(=O)(ONa)]_n^-$	Hexametáfosfato de sodio
Fosfinocarboxilatos	$[-C(H)(COOH)CH_2]-[P(=O)(OH)-[CH_2-C(H)(COOH)-]_n$	Copolímero fosfinocarboxilato con $n = m = 16$
Poliacrilamidasulfonatos	$[-CH_2CH[(CONH-C(R1)(R2)(R3)SO_3H)]-]_n$ en la que R1, R2 y R3 se refieren a grupos orgánicos tales como los de las clases alquilo, arilo, éster o alcohol.	Ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS)
Estireno sulfonado	$[-CH(fenilSO_3H)-CH-]$	Copolímero estireno sulfonado-anhídrido maleico
Ácidos fosfónicos	$[C(R1)(R2)(R3)-P(=O)(OH)_2]$, en la que R1, R2 y R3 pueden ser grupos hidroxilo, orgánicos o ácido fosfórico	Ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico (HEDP)

Con respecto al uso de la composición que contiene cerio de la presente invención junto con al menos un DCA, la composición que contiene cerio y el DCA pueden estar presentes en el sistema acuoso en una relación en peso de 100:1 a 0,01:1000, y preferiblemente de aproximadamente 0,01:10, y más preferiblemente 0,1:1. Puede usarse más de un DCA junto con la composición que contiene cerio, en la que la composición que contiene cerio, el DCA₁ y el DCA_n pueden estar presentes en el sistema acuoso en un intervalo de relaciones en peso de 100:1:1 a 0,01:1000:1000, y preferiblemente de aproximadamente 0,01:10:10, y más preferiblemente 0,1:1:1. Según una realización, la composición que contiene cerio y un agente de control de depósitos basado en polímeros están presentes en el sistema acuoso en un intervalo de relaciones en peso de 100:1 a 0,01:1000. Según otra realización, la composición que contiene cerio y un agente de control de depósitos basado en fosfonatos están presentes en el sistema acuoso en un intervalo de relaciones en peso de 100:1 a 0,01:1000. En una realización preferida, la composición que contiene cerio, el agente de control de depósitos basado en fosfonatos y el agente de control de depósitos basado en polímeros están presentes en el sistema acuoso en una relación en peso de aproximadamente 1:4:10.

Las tablas 2-4 describen formulaciones ejemplo que al menos comprenden un DCA y una composición que contiene cerio de la presente invención. Pueden usarse otras cantidades y otras combinaciones.

TABLA 2

Componente	Gramos
Polímero tipo fosfinocarboxilato, materia activa 50% en peso, Mw 4000, contenido de fósforo menor que 1% en peso	10
Ácido 2-fosfonobutano 1,2,4-tricarboxílico, 50% en peso	6
Disolución de cloruro de cerio, 20% en peso de Ce(III)	2,5
Agua	81,5

TABLA 3

Componente	Gramos
Ácido acrílico/ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, disolución al 42% en peso de materia activa, Mw 4500	20,0
Ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico, disolución al 60% en peso de materia activa	8,0
Nitrato ceroso – 6H ₂ O	6,2
Agua	65,8

TABLA 4

Componente	Gramos
Aminotri(ácido metileno fosfónico), disolución al 50% en peso de materia activa	84,8
Disolución de cloruro de cerio, 20% en peso de Ce(III)	15,2

Las formulaciones de las tablas 2-4 están preferiblemente presentes en el sistema acuoso en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000 ppm, y más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 ppm, y mucho más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 ppm.

5

La composición que contiene cerio puede usarse para controlar la deposición de manganeso en cualquier sistema acuoso en el cual las superficies expuestas puedan experimentar corrosión, flujo reducido, pérdida de flujo, atascos, taponamientos, desgaste abrasivo, degradación de sensores o tinción debido al ensuciamiento con manganeso. El sistema acuoso puede ser cualquier sistema que contenga agua incluyendo, pero no limitándose a, un sistema de agua de refrigeración, un humidificador, un sistema de agua potable, un sistema de tratamiento de aguas residuales, un sistema de agua para la fabricación de papel, una instalación de piscinas, un sistema de riego, una instalación de agua para ganado, un manantial, un sistema de depuración de aire, una balsa, un sistema de lavado de coches, una instalación de embotellado, un sistema de lavandería, sistemas de aguas recreativas, un sistema de filtración, un sistema de ósmosis inversa, o una instalación de desalinización. Los sistemas acuosos también pueden ser cualquier sistema que comprenda boquillas para la distribución de agua en forma de niebla fina, incluyendo amortiguadores, por ejemplo, deflectores eliminadores para impedir que la niebla en forma de aerosol e impedir el arrastre en sistemas de lavado de aire. Las boquillas, pantallas, filtros, válvulas y amortiguadores del sistema están particularmente sujetos a ensuciamiento por depósitos minerales. Típicamente, tales sistemas descargan el agua o capturan el agua para filtrarla y reutilizarla. La aplicación de la composición que contiene cerio a tales sistemas puede ralentizar la velocidad de oxidación del manganeso para que se reduzca la deposición de manganeso en las boquillas y/u otras áreas de flujo de agua reducida/restringida.

10

15

20

La composición que contiene cerio puede introducirse en el sistema acuoso como cualquier otro producto químico para el tratamiento de aguas, incluyendo como sólido, líquido o gas, usando mecanismos de alimentación, vertiéndola en, inyectándola, disolviéndola, agitándola, aspirándola, evacuándola y de cualquier otra forma. La introducción puede ser en discontinuo, continuo, semicontinuo, o sus combinaciones. Con respecto al uso de la composición que contiene cerio de la presente invención junto con al menos otro DCA, la composición que contiene cerio puede introducirse en el sistema acuoso en unión con uno o más DCAs, secuencialmente, como una mezcla y/o además de un sistema acuoso en el cual uno o más DCAs están ya presentes. Además, se reconoce que el sistema acuoso también puede tener presente otras composiciones o agentes que incluyen, pero no se limitan a, colorantes, cargas, agentes reforzantes, secuestrantes, perfumes, agentes amortiguadores del pH, antioxidantes, tensioactivos y agentes quelantes así como los componentes comunes de detergentes para el lavado de la ropa y compuestos auxiliares para el lavado de la ropa. Con fines sólo ilustrativos se discute en detalle la introducción de la composición que contiene cerio en un sistema de agua de refrigeración. La aplicación de la composición que contiene cerio a otros sistemas acuosos puede conseguirse mediante técnicas similares o disimilares de administración de tratamiento de aguas conocidas en la técnica.

25

30

35

Un sistema de agua de refrigeración puede introducir agua de nueva aportación que contenga manganeso en un sistema de circulación en el que el manganeso puede precipitar y ensuciar las superficies del sistema, dando lugar a un incremento del riesgo de corrosión, pérdida de la eficiencia de los intercambiadores de calor, disminución del caudal, atascamientos, taponamientos, tinción, daño a las bombas, degradación del funcionamiento de los sensores, reducción del funcionamiento del tratamiento químico y otros efectos adversos. Un sistema de agua de refrigeración puede comprender cañerías, tuberías, barreños, bombas, intercambiadores de calor, válvulas, tuberías múltiples,

40

sensores y otros componentes que pueden experimentar daño o reducción de su funcionamiento como resultado del ensuciamiento con manganeso. Además de los componentes hidráulicos, los sistemas de agua de refrigeración con recirculación abierta pueden utilizar torres de refrigeración, balsas de pulverización, balsas de refrigeración u otros reservorios abiertos para extraer calor mediante la evaporación de agua. Los sistemas de recirculación abiertos pueden emplear ventiladores, boquillas de pulverización, canales de distribución, eliminadores de desvíos, bocas de ventilación, material de relleno, cables, mallas, presas, miembros de soportes estructurales y otros componentes que están sujetos a daño o deterioro por la deposición de manganeso.

Para reducir o eliminar los efectos adversos del ensuciamiento con manganeso en sistemas de refrigeración, la composición que contiene cerio sola o en unión con otros DCAs pueden añadirse a la corriente de agua de nueva aportación y/o al sistema de agua circulante. Un punto preferido de adición de la composición que contiene cerio es la corriente de agua de nueva aportación en un punto suficientemente alejado aguas arriba en el que el aditivo y el agua de nueva aportación se mezclen suficientemente antes de que el agua entre en el sistema circulante. Por ejemplo, el agua de pozo es una fuente común de manganeso en sistemas de refrigeración. Un pH bajo y bajas concentraciones de oxígeno disuelto en el agua de pozo sostienen concentraciones elevadas de manganeso disuelto. Cuando tales aguas entran en un sistema de agua de refrigeración abierto la concentración de oxígeno puede aumentar y el pH puede elevarse debido, en parte, a la pérdida por desgasificación del dióxido de carbono disuelto, dando lugar a condiciones favorables para la oxidación del manganeso disuelto en dióxido de manganeso insoluble. Además, el cloro usado para el control microbiológico dentro del sistema de refrigeración circulante acelera la oxidación del manganeso. La introducción de la composición que contiene cerio y opcionalmente de otros DCAs (colectivamente, "aditivos" o "agentes inhibidores") en el agua de nueva aportación antes de entrar en el sistema circulante puede asegurar que los aditivos y el agua de nueva aportación se mezclen completamente para optimizar el efecto inhibitor de los aditivos sobre la oxidación del manganeso y su deposición. Sin embargo, la composición puede introducirse en cualquier punto o en múltiples puntos y aún ser efectiva.

Típicamente, los sistemas de agua de refrigeración usan intermitentemente cloro u otros microbiocidas oxidantes en dosis más concentradas para conseguir una concentración umbral de agente oxidante para el control microbiano. Este método de administración, denominado tratamiento de "choque", expone periódicamente al manganeso a condiciones oxidantes más agresivas. Para maximizar el efecto inhibitor de la composición que contiene cerio o de combinaciones de composiciones que contienen cerio/DCA, es preferible sincronizar la composición que contiene cerio o los aditivos con el ritmo del tratamiento de choque para proporcionar concentraciones máximas de agente inhibitor durante los períodos de oxidación más agresiva del manganeso. La sincronización puede conseguirse introduciendo los aditivos al sistema de agua circulante inmediatamente antes de que se añada el oxidante para permitir que haya tiempo suficiente para que el agua circulante se mezcle suficientemente con los aditivos antes de que la corriente sea expuesta al oxidante. Un punto preferible de adición es la línea de retorno a la torre de refrigeración, tal que los aditivos y el agua de refrigeración estén suficientemente mezclados mediante procesos de advección, difusión y/o agitación física que ocurren dentro de la torre de refrigeración. La pérdida de aditivos por degradación o a través de la purga del sistema, compensa la dosificación periódicamente elevada de inhibitor de modo que pueda mantenerse una dosificación diaria media de tratamiento deseada de la presente invención. La alimentación de la composición que contiene cerio o de los aditivos puede sincronizarse con la adición de agente oxidante por medio de cualquier medio de sincronización que incluye contadores electrónicos de tiempo, control automatizado de proceso o adición manual.

Las versiones previamente descritas de la presente invención tienen muchas ventajas, incluyendo menos problemas asociados con la deposición de manganeso en sistemas de agua. Las composiciones que contienen cerio de la presente invención inhiben específicamente la oxidación del manganeso por el cloro. Además, el uso de las composiciones que contienen cerio mediante tratamiento con polímeros y tratamiento con fosfonatos más polímeros, proporciona una inhibición de la deposición de manganeso superior a la proporcionada por los tratamientos con DCA sin las composiciones que contienen cerio. El aumento de la inhibición total de la deposición de manganeso es significativo dado el hecho de que el límite superior de control no ha sido previamente capaz de impedir la deposición de manganeso en sistemas de aguas de refrigeración que contienen altas concentraciones de manganeso o que operan a altos ciclos de concentración.

La degradación de aditivos orgánicos por exposición al cloro y a otros halógenos introduce un coste significativo en el tratamiento de aguas industriales. Las composiciones que contienen cerio protegen a los aditivos tipo polímeros y a los fosfonatos frente a la degradación por cloro ("estabilización frente al cloro"). El tratamiento es efectivo en dosis de cerio por debajo de las ppm y es competitivo con enfoques alternativos que requieren el uso de aditivos específicos estables a los halógenos para proporcionar inhibición. Además, la estabilización frente al cloro permite el uso de aditivos tipo polímeros y fosfonatos estándar y probados, evitando la necesidad de confiar en una selección limitada de alternativas estables a los halógenos no tan bien establecidas. Las composiciones y tratamientos de la presente invención pueden además proporcionar estabilización frente al cloro a los compuestos auxiliares orgánicos para el lavado de la ropa que incluyen colorantes, agentes reforzantes de la detergencia, secuestrantes, perfumes, agentes amortiguadores del pH, antioxidantes o tensioactivos en un sistema acuoso cuando se introducen en el sistema acuoso en una cantidad efectiva.

La presente invención será clarificada adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, los cuales se pretende que sean ejemplo de la presente invención.

EJEMPLOS

La eficacia de un tratamiento según la presente invención para controlar la deposición de manganeso en un sistema acuoso puede evaluarse exponiendo disoluciones que contengan Mn(II) a condiciones que provoquen que se forme MnO₂, y determinando entonces la cantidad de manganeso disuelto que permanece después de que el MnO₂ insoluble se haya separado de la disolución por filtración a través de un filtro de tamaño de poro por debajo del micrómetro. El manganeso en el filtrado está disuelto o en un estado finamente dividido fácilmente dispersado que no precipita tan rápidamente como el material más grueso. Mayores concentraciones de manganeso en el filtrado corresponden a una mejor inhibición de la deposición de manganeso.

Inhibición con cerio de la oxidación del manganeso por el cloro

Para evaluar la capacidad del cerio de inhibir la oxidación del manganeso por el cloro se permitió que una disolución acuosa que contiene manganeso divalente soluble e hipoclorito de sodio estuviera en incubación durante períodos de hasta 24 horas. La disolución acuosa se pasó entonces a través de un filtro de 0,2 micrómetros y se midió el manganeso en el filtrado. Las disoluciones que contienen cerio se ensayaron en idénticas condiciones con la sal cerosa antes de la adición de hipoclorito. La inhibición se calculó sobre la base del manganeso residual en las disoluciones tratadas y testigo según la ecuación 1:

$$\text{Inhibición (\%)} = (\text{Mn}_{\text{tratada}} - \text{Mn}_{\text{testigo}}) \times 100 / (\text{Mn}_{\text{inicial}} - \text{Mn}_{\text{testigo}}) \quad (\text{Ec. 1})$$

En la que Mn_{inicial} = manganeso disuelto presente al comienzo de la exposición. La inhibición del cloro se calcula de manera similar sobre la base de las concentraciones iniciales y residuales de cloro.

Condiciones experimentales – el agua para los ensayos se preparó disolviendo 1,76 g de CaCl₂·2H₂O, 0,74 g de MgSO₄·7H₂O, 1,34 g de NaHCO₃ y 0,71 g de Na₂SiO₃·5H₂O en 4 litros de agua desmineralizada que contenía 3,3 mL de H₂SO₄ 6N, seguido por aireación hasta el equilibrio con la atmósfera, para producir una disolución acuosa de pH 7,5-8 que contenía 300 ppm de Ca (como CaCO₃), 75 ppm de Mg (como MgCO₃) y 50 ppm de SiO₂.

Se prepararon disoluciones madre de aditivos químicos como sigue:

- 1) Disolución madre de Mn(II), 1 mg/mL: añádanse 0,308 g de MnSO₄·H₂O a agua desmineralizada y enrásese a 100 mL.
- 2) Disolución madre de hipoclorito, 1 mg/mL: añádanse 2,0 mL de lejía comercial al 5% a agua desmineralizada y enrásese a 100 mL.
- 3) Disolución madre de hipobromito, 4,5 mg/mL: añádanse 2,0 mL de lejía comercial al 5% más 0,36 g de disolución de NaBr al 40% en peso a agua desmineralizada y enrásese a 100 mL.
- 4) Disolución madre de cerio (III), 1 mg/mL: añádanse 0,25 g de Ce₂(SO₄)₃·8H₂O a agua desmineralizada, disuélvase y enrásese a 100 mL.
- 5) Polímero madre 2000, 10 mg/ml: añádanse 2,5 g de poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) comercial al 42% de materia activa a aproximadamente 80 mL de agua desmineralizada, ajústese a pH 8,0 usando una disolución de hidróxido de sodio y enrásese a 100 mL.
- 6) Polímero madre 3100, 10 mg/ml: añádanse 2,5 g de terpolímero ácido acrílico/ácido sulfónico/compuesto no iónico al 42% de materia activa a aproximadamente 80 mL de agua desmineralizada, ajústese a pH 8,0 usando una disolución de hidróxido de sodio y enrásese a 100 mL.
- 7) Polímero madre 400, 10 mg/ml: añádanse 2,5 g de polímero de acrilato fosfino-sulfonado al 42% de materia activa a aproximadamente 80 mL de agua desmineralizada, ajústese a pH 8,0 usando una disolución de hidróxido de sodio y enrásese a 100 mL.
- 8) Disolución madre de ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico (HEDP), 10 mg/ml: añádanse 1,67 g de HEDP comercial al 60% de materia activa a aproximadamente 80 mL de agua desmineralizada, ajústese a pH 8,0 usando una disolución de hidróxido de sodio y enrásese a 100 mL.
- 9) Disolución madre de ácido 1-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), 10 mg/ml: añádanse 2,00 g de PBTC comercial al 50% de materia activa a aproximadamente 80 mL de agua desmineralizada, ajústese a pH 8,0 usando una disolución de hidróxido de sodio y enrásese a 100 mL.

Dependencia del tiempo de la inhibición con cerio – Se llevó a cabo un ensayo inicial para medir la extensión y la persistencia de la estabilización del manganeso proporcionada por Ce(III) 1 ppm añadiendo a un frasco de precipitados, en orden, 500 mL de agua de ensayo, 0,5 mL de disolución madre de cerio 1 mg/mL, 2 mL de disolución madre de Mn(II) 1 mg/mL y 1 mL de disolución madre de hipoclorito 1 mg/mL. Se preparó un testigo no tratado de idéntica manera sin el inhibidor de cerio. Ambas disoluciones se calentaron a 37°C y se agitaron a 300 rpm usando una placa calefactora-agitadora regulada. Durante 24 h y a tiempos específicos se extrajeron muestras

de las disoluciones, se filtraron y se analizaron respecto al Mn(II) y el cloro libre disponible usando procedimientos de ensayo colorimétricos comerciales. La inhibición dependiente del tiempo de la oxidación del manganeso por el cerio se muestra en la figura 1 listándose los datos en la tabla siguiente.

Resultados del ensayo de inhibición dependiente del tiempo de manganeso y cloro

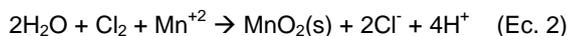
5 Tratamiento con 1 ppm de cerio.

500 mL de agua de ensayo agitada, 37°C, pH 7,6.

Condiciones iniciales: Mn = 4,1 ppm, Cl₂ = 1,8 ppm.

Tiempo transcurrido (h)	Inhibición (%)	
	Mn	Cl ₂ libre
7,3	98,4	79,4
16,8	100,0	73,6
19,2	91,5	69,9
22,0	67,3	52,3
24,5	48,5	36,2

10 Los resultados del tratamiento con Ce(III) a 1 ppm indican que el 100% del manganeso inicial permanece soluble después de 17 horas. También se consiguió una significativa estabilización del cloro libre durante el mismo período. En comparación, el manganeso disuelto en la muestra no tratada disminuyó a 85% y a 65% de la cantidad inicial después de 7 y 17 horas, respectivamente, como se muestra en la fig. 1. La relación en moles de la pérdida de manganeso a la pérdida de cloro para la disolución testigo después de 17 horas estuvo entre 0,9 y 1, consistente con la estequiometría establecida para la reacción de Mn(II) con cloro:



15 A las 17 horas, la disolución testigo contenía MnO₂ marrón oscuro suspendido y en partículas, mientras que la disolución tratada con 1 ppm de cerio era transparente e incolora, indicando que no se formó MnO₂ en la disolución tratada. Después de 17 horas, el Mn(II) y el cloro comenzaron a disminuir en la disolución tratada, sin embargo la inhibición permaneció por encima de 50% hasta las 24 horas.

20 Efecto de la dosificación de cerio – Para determinar el efecto de dosificaciones variables de cerio sobre la oxidación del manganeso por el cloro, se llevaron a cabo ensayos en concentraciones de cerio que variaban de 0 a 2 ppm en frascos de precipitados agitados como se describió en los ensayos de dependencia del tiempo descritos anteriormente. El manganeso filtrado se midió después de 17 horas. Los datos de los ensayos dosis-respuesta, mostrados en la fig. 2 y en la tabla siguiente, indican que el cerio proporciona inhibición en concentraciones tan bajas como 0,2 ppm, y proporciona un efecto máximo cerca de aproximadamente 1 ppm. La inhibición sustancial se mantiene a lo largo del intervalo de dosificación superior.

25

Resultados de los ensayos de inhibición dependiente de la dosis de manganeso y cloro

Concentraciones iniciales: Mn(II) = 4,07 ppm;

cloro = 2,0 ppm

Ce(III) inicial (ppm)	Mn filtrado @ 17 horas (ppm)	Inhibición del Mn (%) @ 17 horas
0	2,29	0,0
0,10	2,22	-3,7
0,20	2,82	29,6
0,38	3,45	65,4
0,50	3,82	85,8
0,75	3,81	85,2
1,0	3,93	92,0
1,5	3,75	82,1
2,0	3,60	73,5

Mecanismo de la inhibición del manganeso por el cerio – El dióxido de manganeso es un material muy tensioactivo usado en una amplia gama de aplicaciones industriales. Las aplicaciones industriales incluyen el uso como captador para enlazar cationes metálicos, como catalizador superficial para mediar en reacciones tales como la oxidación de As(III) y Se(IV) que tiene utilidad en la remediación medioambiental. El Ce(III) muestra una alta afinidad por las superficies y puede esperarse que el Ce(III) se adsorba fácilmente sobre MnO₂ hidratado. El cerio exhibe química redox que implica a los estados de oxidación +3 y +4, la cual puede potencialmente permitir que el Ce(III) tome parte en reacciones redox tanto con dióxido de manganeso como con cloro. Aunque un análisis termodinámico estricto indica que el Ce(III) es estable con respecto a la oxidación por el MnO₂ y el cloro en las condiciones de concentración y de pH usadas en el presente ensayo, la energía superficial de Ce(III) adsorbido sobre óxidos de manganeso hidratados recientemente formados puede provocar que el comportamiento redox se desvíe significativamente del teórico. La oxidación de Ce(III) por el cloro constituye una reacción competitiva que disminuiría la cantidad de cloro disponible con Mn(II). Alternativamente, la oxidación del Ce(III) por el MnO₂ podría parecer que proporciona inhibición regenerando directamente Mn(II).

El consumo directo de cloro por reacción con Ce(III) se investigó comparando la pérdida de cloro en frascos de vidrio cerrados que inicialmente contenían 1,7 ppm de cloro, con o sin 0,5 ppm de Ce(III). Después de 18 horas de exposición, las concentraciones finales de cloro en las disoluciones fueron idénticas a 1,2 ppm. Este hallazgo indica que la inhibición de la oxidación del manganeso no procede del consumo directo de cloro por el cerio en disolución. El análisis estequiométrico, basado en el Mn(II) que permanece después de 17 horas para el tratamiento con 1 ppm de Ce comparado con el testigo sin tratar, indica que menos que 15% de la diferencia de Mn(II) entre las dos disoluciones podría haber procedido de la reducción de MnO₂ por el Ce(III).

Por tanto, parece improbable que el Ce(III) inhiba la oxidación de Mn(II) por consumo directo o regeneración de los reaccionantes. En su lugar, es posible que el Ce(III) adsorbido retarde la formación de MnO₂ interfiriendo con el crecimiento de las partículas de MnO₂. Este efecto puede proceder de la competencia entre el Ce(III) y el Mn(II) por los sitios sobre la partícula de MnO₂ nucleante que interfiere con la oxidación "autocatalítica". Alternativamente, o quizás adicionalmente, la adsorción de Ce(III) puede interferir con el crecimiento de las partículas por distorsión de la red de MnO₂. Este modo de inhibición, en el cual cantidades estequiométricas de material adsorbido retardan el crecimiento de las partículas, es un fenómeno ampliamente reconocido denominado efecto umbral en el tratamiento de aguas de refrigeración.

El cerio aumenta la eficacia de los dispersantes en la inhibición de la oxidación del manganeso por el cloro – La deposición de material en partículas en el seno de la fase en sistemas acuosos es con frecuencia controlada usando polímeros muy cargados para unirse electrostáticamente al material suspendido finamente dividido, aumentando de este modo la carga de las partículas e impidiendo la agregación. Los polímeros que incorporan grupos ácido sulfónico sobre la cadena macromolecular del polímero son especialmente efectivos en inhibir la formación de partículas de hierro y de manganeso.

Los grupos ácido carboxílico y ácido sulfónico de estas moléculas secuestran el hierro y el manganeso disueltos así como proporcionan una carga muy polarizable que aumenta la dispersión. Para proporcionar inhibición que exceda las capacidades de cada inhibidor usado solo se aplican normalmente agentes inhibidores de efecto umbral tales como sales de ácidos fosfónicos junto con polímeros dispersantes. La química de los fosfonatos/polímeros combinados es un pilar para el control del manganeso en la industria del tratamiento de aguas.

Procedimiento del ensayo en frasco sellado – Se llevaron a cabo una serie de ensayos para evaluar: 1) el efecto del cerio sobre la inhibición del manganeso proporcionado por la química de polímero/fosfonato y 2) para evaluar el efecto del cerio sobre la degradación de la química de polímero/fosfonato mediante compuestos derivados de halógenos. Estos ensayos se llevaron a cabo en frascos de vidrio cerrados que contenían varias combinaciones de disolución de ensayo, fosfonato, manganeso, hipoclorito, hipobromito y cerio. Para las determinaciones en frascos sellados se añadieron 100 mL de agua de ensayo a frascos de vidrio de 113,4 gramos, seguido por la adición de volúmenes apropiados de disoluciones de ensayo de polímero, fosfonato, Ce(III), Mn(II), hipoclorito de sodio y/o hipobromito de sodio para dar concentraciones iniciales diana. Los frascos se taponaron estrechamente y se colocaron en un horno calentado a una temperatura de 53°C. Después de 17 horas, las disoluciones se separaron del horno, se filtraron a través de un filtro de 0,2 µm y se analizaron respecto a su contenido en Mn(II) y/o halógeno libre disponible como se indica en los siguientes ensayos.

Ensayos de cerio/polímero – Se examinó el uso de cerio en combinación con polímeros dispersantes para determinar si las dos químicas distintas proporcionarían una mayor inhibición del manganeso que el polímero solo. Los ensayos se llevaron a cabo usando el método del frasco sellado descrito anteriormente. Se ensayaron tres polímeros comerciales solos o en combinación con 0,5 ppm de Ce(III). El producto 2000 es un copolímero de ácido acrílico/ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico; el producto 3100 es un terpolímero de ácido acrílico/ácido sulfónico/compuesto no iónico; y el producto 4000 es un copolímero de ácido acrílico/ácido acrilamidossulfónico que contiene grupos fosfina a lo largo de la cadena macromolecular del polímero. Se añadieron disoluciones madre de Mn y de hipoclorito de sodio para dar inicialmente 4 ppm de Mn(II) y 1,8 ppm de cloro libre a pH 7,8. Cada ensayo se ejecutó por duplicado y los resultados de los valores duplicados se promediaron. La tabla siguiente muestra la inhibición de manganeso acrecentada que se produce cuando se añaden 0,5 ppm de Ce(III) a los tres tipos de inhibidores poliméricos funcionales.

Polímero	Dosis (ppm de materia activa)	Ce(III) (ppm)	Inhibición de Mn (%)
2000	6	Ninguna	68,3
2000	6	0,5	92,6
3100	6	Ninguna	66,8
3100	6	0,5	78,1
400	6	Ninguna	52,9
400	6	0,5	85,6

Eficacia de la prueba en campo – La eficacia del cerio para estabilizar al manganeso se evaluó adicionalmente en una prueba de campo en una central eléctrica del medio oeste de EE.UU. La planta emplea un programa basado en polímero/fosfonato para controlar los depósitos inorgánicos en el sistema de agua de refrigeración. El cerio se sobreañadió al programa de tratamiento químico existente para determinar el efecto sobre las concentraciones de manganeso en la masa de agua. Siguen detalles del sitio de campo y del protocolo de la prueba.

La central genera energía por medio de un único generador de 235 MW tipo turbina de vapor de agua alimentado mediante la combustión de carbón. Bajo cargas eléctricas medias, el sistema de refrigeración funciona a una recirculación de 511 m³ por minuto; una evaporación de 9,5 m³ por minuto; y una purga de 4,3 m³ por minuto dando lugar a una velocidad de flujo de 2,44 m/s y a una elevación de la temperatura de 6,7°C a través de la superficie de los tubos del condensador.

El agua de nueva aportación suministrada desde pozos locales se usa para refrigerar el condensador superficial de carcasa y tubos y otros intercambiadores de calor del sistema de agua de refrigeración. El agua de pozo contiene típica y aproximadamente 1 ppm de manganeso y 3 ppm de hierro así como calcio, magnesio, sílice y otros sólidos disueltos. La evaporación en la torre de refrigeración de la instalación aumenta 3 a 4 veces la concentración de sólidos disueltos dando lugar a condiciones graves de ensuciamiento por sólidos inorgánicos. La extensión de este efecto evaporativo -conocido en la industria del tratamiento de aguas como ciclos de concentración (COC)- puede variar debido a variaciones en la temperatura, humedad, caudales de descarga de la masa de agua y otros factores. Para controlar los caudales de reposición y de descarga para mantener una COC deseada en el sistema se usan típicamente los sólidos totales disueltos o la conductividad.

Para controlar la deposición de sólidos inorgánicos en el sistema de agua de refrigeración se usa un programa de tratamiento químico que consiste en 5 ppm de materia activa de polímero 3100 y 4 ppm de materia activa de HEDP. A pesar del tratamiento, la concentración de manganeso en la masa de agua raramente excede 1,1 ppm, indicando que el manganeso está siendo eliminado por deposición dentro del sistema de refrigeración.

Para reducir la pérdida de manganeso en la instalación se ejecutó una prueba en la que se sobreañadió cerio al programa existente para el agua de refrigeración. El cerio se añadió basándose en el volumen de 9,5 millones de litros del sistema de refrigeración con una carga inicial del sistema de 0,6 ppm de cerio. A continuación el cerio se alimentó continuamente durante tres días para mantener la dosificación diana de 0,6 ppm. Después de tres días, se introdujo más cerio para aumentar la dosificación hasta 0,8 ppm y se añadió 1 ppm adicional de HEDP. Se midieron el manganeso y la conductividad en el agua de nueva aportación y en la masa de agua dos veces a lo largo del ensayo. Los datos del ensayo se usaron para corregir el manganeso medido respecto a las variaciones de la COC comparando la COC del manganeso con la COC respecto a la conductividad. La siguiente fórmula incorpora la corrección para calcular el aumento en tanto por ciento del manganeso en la masa de agua en varios momentos tras la adición de cerio.

$$\left[\frac{((Mn_{masa}/Mn_{repos})/(Cond_{masa}/Cond_{repos}) - (Mn_{masa,t=0}/Mn_{repos,t=0})/(Cond_{masa,t=0}/Cond_{repos,t=0}))}{(Mn_{masa,t=0}/Mn_{repos,t=0})/(Cond_{masa,t=0}/Cond_{repos,t=0})} \right] * 100$$

En la que

Mn_{masa} = concentración de manganeso en la masa de agua;

Mn_{repos} = concentración de manganeso en el agua de reposición;

Mn_{masa,t=0} = concentración de manganeso en la masa de agua antes de la adición de cerio;

Mn_{repos,t=0} = concentración de manganeso en el agua de reposición antes de la adición de cerio;

Cond_{masa} = conductividad de la masa de agua;

Cond_{repos} = conductividad del agua de reposición;

Cond_{masa,t=0} = conductividad de la masa agua antes de la adición de cerio;

Mn_{repos,t=0} = conductividad del agua de reposición antes de la adición de cerio.

5 Se midió el manganeso tanto en muestras sin filtrar como en muestras que habían pasado por un filtro de 0,22 micrómetros. Los resultados de las medidas de Mn en muestras sin filtrar indican la concentración de Mn en la masa de agua, la cual incluye Mn(II) disuelto así como MnO₂ suspendido. Los resultados de las medidas filtradas indican el Mn(II) disuelto más el MnO₂ coloidal que fue capaz de pasar a través del filtro.

10 La figura 3 muestra el aumento de manganeso que se desarrolló en el agua de refrigeración circulante en respuesta a la adición de cerio. El manganeso total en la masa de agua (sin filtrar) aumentó ligeramente más que 10% dentro de las 18 horas después de la adición del producto, y se estabilizó en aproximadamente un 20% de aumento durante los dos días siguientes. El aumento de la dosificación de cerio a 0,8 ppm combinado con fosfonato adicional aumentó adicionalmente el manganeso hasta aproximadamente 25% por encima del valor antes de la prueba. Las tendencias del manganeso disuelto (filtrado) fueron similares. Globalmente, los resultados de la prueba indican que el cerio aumenta significativamente la estabilidad del manganeso en agua de refrigeración industrial.

15 El cerio inhibe la degradación de los compuestos tipo polímeros y fosfonatos por el cloro – Un factor crítico en la selección de polímeros y fosfonatos para aplicaciones de tratamiento de agua es la estabilidad de los compuestos a la degradación por compuestos tipo halógenos, particularmente cloro y bromo, que se usan rutinariamente para la desinfección y el control microbiológico en sistemas de agua. La reacción de los halógenos con polímeros orgánicos y fosfonatos degrada la eficacia de los polímeros y reduce la eficacia de los tratamientos antimicrobianos con halógenos. Se ha descubierto que el cerio reduce la degradación de los compuestos tipo fosfonatos y polímeros por los halógenos.

20 Estabilización con cerio contra la degradación mediante halógenos – El uso de cerio para inhibir la degradación de compuestos tipo fosfonatos y polímeros por halógenos se investigó usando los ensayos de frascos sellados anteriormente descritos. Las disoluciones de los ensayos no contenían manganeso. En el primero de los ensayos se evaluó la “demanda de bromo” de los compuestos tipo fosfonatos HEDP y PBTC en tres concentraciones, en presencia y ausencia de cerio. Se añadió bromo, como hipobromito de sodio, a una concentración inicial de 4,5 ppm como Br₂ libre. Cada disolución también contenía 5 ppm de materia activa de polímero 2000. Se midió Br₂ después de la exposición para determinar el bromo residual en cada disolución. El aumento en tanto por ciento del bromo residual se calculó según la fórmula:

$$\text{Aumento (\%)} \text{ de Br}_2 = ((\text{Br}_2 \text{ final con Ce} - \text{Br}_2 \text{ final sin Ce}) / \text{Br}_2 \text{ final sin Ce}) * 100$$

30 Los resultados dados en la siguiente tabla son la media de medidas por duplicado e incluyen disoluciones testigo preparadas idénticamente las cuales no contenían fosfonato.

Fosfonato	Dosis (ppm de materia activa)	Ce(III) (ppm)	Br ₂ final (ppm)	Aumento de Br ₂ (%)
Testigo	Ninguna	Ninguna	3,21	
Testigo	Ninguna	0,5	3,10	-3,4
PBTC	2	Ninguna	2,38	
PBTC	2	0,5	2,66	11,8
PBTC	4	Ninguna	1,93	
PBTC	4	0,5	2,29	18,7
PBTC	6	Ninguna	1,54	
PBTC	6	0,5	1,89	22,7
HEDP	2	Ninguna	0,69	
HEDP	2	0,5	0,92	33,3
HEDP	4	Ninguna	0,01	
HEDP	4	0,5	0,02	
HEDP	6	Ninguna	0,02	
HEDP	6	0,5	0,05	

5 Los anteriores resultados de ensayo indican que Ce(III) en una concentración de 0,5 ppm aumenta la concentración final de bromo de 10% a más que 30% en comparación con disoluciones exentas de cerio y es particularmente efectivo para estabilizar el HEDP. La degradación de HEDP por el bromo es un inconveniente conocido del uso de este fosfonato en sistemas de agua que sería al menos parcialmente superado mediante el uso concurrente del cerio. La demanda de bromo para las concentraciones de HEDP de 4 y 6 ppm fue tan grande que incluso en presencia de cerio se midió una concentración despreciable de bromo residual. Idénticos ensayos en frascos de vidrio sellados que inicialmente combinaron 6 ppm de HEDP, 5 ppm de materia activa de polímero 3100, y 4,5 ppm de Br₂, indicaron que la concentración de HEDP disminuyó un 40-50% y la concentración de bromo disminuyó a cero durante la exposición. El resultado afirma la degradación tanto del fosfonato como del bromo cuando se permite que estos dos compuestos reaccionen.

10 El efecto del cerio sobre la degradación de una disolución combinada de polímero 2000 y PBTC por el cloro también se ensayó usando las mismas condiciones de ensayo en frascos de vidrio sellados. En el ensayo, 2 ppm de materia activa de PBTC y 5 ppm de materia activa de polímero 2000 se expusieron a 1,6 ppm de concentración inicial de cloro libre en presencia y ausencia de 0,5 ppm de cerio. Los resultados medios de ensayos por triplicado muestran otra vez el efecto del cerio en la reducción de la demanda de halógeno ejercida por los tratamientos con fosfonatos/polímeros:

PBTC (ppm de materia activa)	Polímero 2000 (ppm de materia activa)	Ce(III) (ppm)	Pérdida Cl ₂ (ppm)
Nada	Nada	Nada	0,41
2	5	0,5	0,45
2	5	Nada	0,62

20 Otras realizaciones de la presente invención serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la consideración de la presente memoria descriptiva y la práctica de la presente invención descrita en la presente memoria. Se pretende que la presente memoria descriptiva y los presentes ejemplos sean considerados sólo como ejemplo indicándose el alcance y espíritu verdaderos de la invención mediante las siguientes reivindicaciones y sus equivalentes.

REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar la deposición de manganeso en un sistema acuoso que contiene manganeso, que comprende introducir en dicho sistema acuoso una cantidad efectiva de al menos una composición que contiene cerio.
2. El método según la reivindicación 1, en el que dicha composición que contiene cerio es un sal de cerio.
- 5 3. El método según la reivindicación 1, en el que dicha composición que contiene cerio es un sal de cerio (III).
4. El método según la reivindicación 1, en el que dicha composición que contiene cerio comprende cerio (III).
5. El método según la reivindicación 1, en el que dicha deposición de manganeso es un resultado de al menos una oxidación química.
- 10 6. El método según la reivindicación 1, en el que dicha deposición de manganeso es un resultado de al menos la oxidación con halógenos.
7. El método según la reivindicación 1, en el que dicho sistema acuoso es un sistema de agua de refrigeración, un sistema de agua potable, un sistema de tratamiento de aguas residuales, un sistema de agua para la fabricación de papel, una instalación de piscinas, un sistema de riego, una instalación de agua para ganado, un humidificador, un manantial, un sistema de depuración de aire, un sistema de lavado de coches, una instalación de embotellado, un sistema de lavandería, un sistema de filtración, un sistema de ósmosis inversa, o una instalación de desalinización.
- 15 8. El método según la reivindicación 1, en el que dicha composición que contiene cerio es un compuesto inorgánico de cerio.
9. El método según la reivindicación 1, en el que dicha composición que contiene cerio es un compuesto orgánico de cerio.
- 20 10. El método según la reivindicación 1, en el que introducir dicha composición que contiene cerio comprende generar dicha composición que contiene cerio in situ, extra situ, o ambas, en dicho sistema acuoso por oxidación química, reducción electroquímica, o ambas, de un compuesto de cerio (IV).
11. El método según la reivindicación 1, en el que dicha cantidad efectiva de dicha composición que contiene cerio es de 0,01 a 100 ppm.
- 25 12. El método según la reivindicación 1, que además comprende introducir en dicho sistema acuoso al menos un agente para controlar los depósitos.
13. El método según la reivindicación 1, que además comprende introducir en dicho sistema acuoso al menos un agente basado en polímeros para controlar los depósitos.
- 30 14. El método según la reivindicación 13, en el que dicha composición que contiene cerio y dicho agente basado en polímeros para controlar los depósitos están presentes en dicho sistema acuoso en un intervalo de relaciones en peso de 100:1 a 0,01:1000.
15. El método según la reivindicación 1, que además comprende introducir en dicho sistema acuoso al menos un agente basado en fosfonatos para controlar los depósitos.
- 35 16. El método según la reivindicación 15, en el que dicha composición que contiene cerio y dicho agente basado en fosfonatos para controlar los depósitos están presentes en dicho sistema acuoso en un intervalo de relaciones en peso de 100:1 a 0,01:1000.
17. El método según la reivindicación 1, que además comprende introducir en dicho sistema acuoso al menos un agente basado en polímeros para controlar los depósitos, y al menos un agente basado en fosfonatos para controlar los depósitos.
- 40 18. El método según la reivindicación 17, en el que dicha composición que contiene cerio, dicho agente basado en fosfonatos para controlar los depósitos y dicho agente basado en polímeros para controlar los depósitos están presentes en dicho sistema acuoso en una relación de aproximadamente 1:4:10.

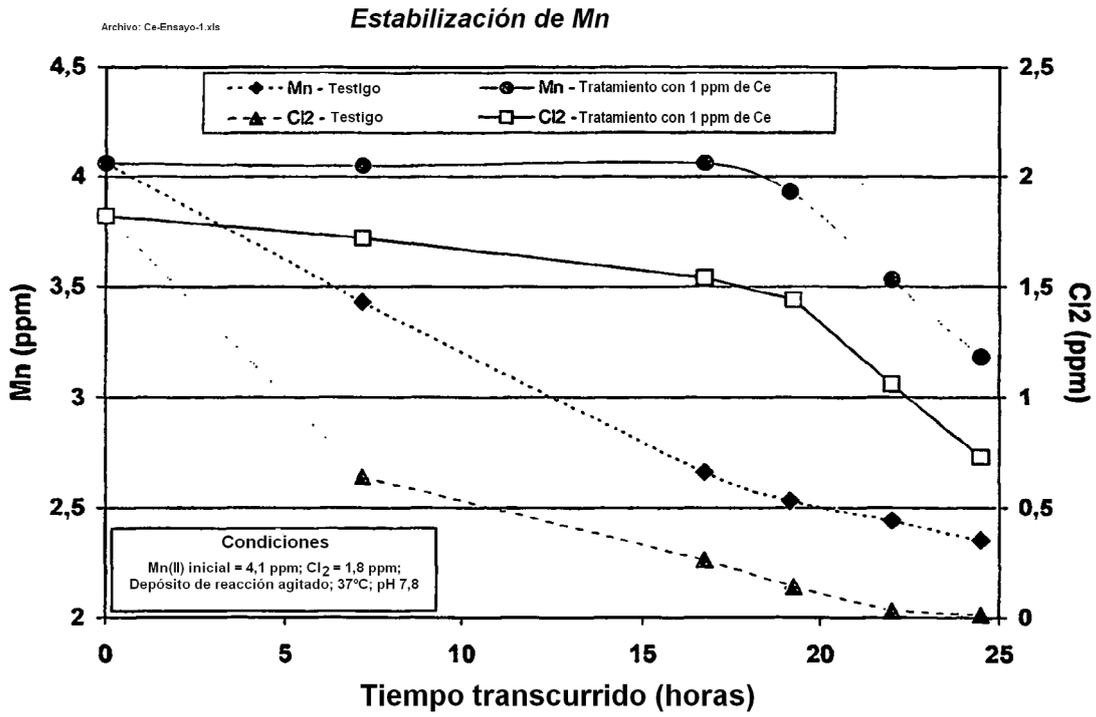


FIG. 1

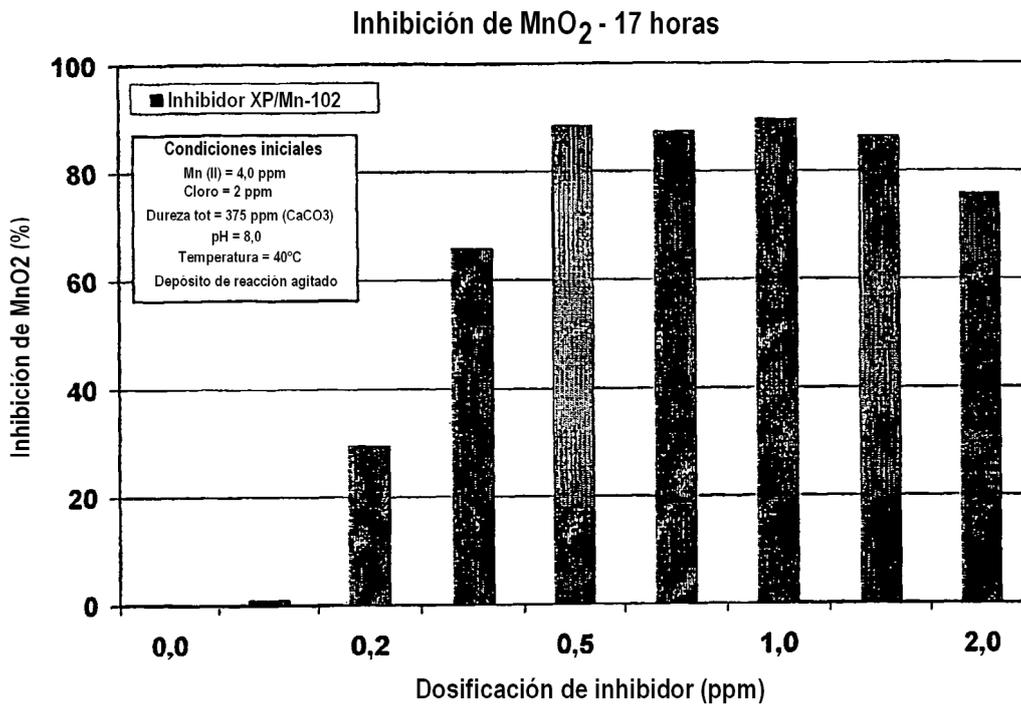


FIG. 2

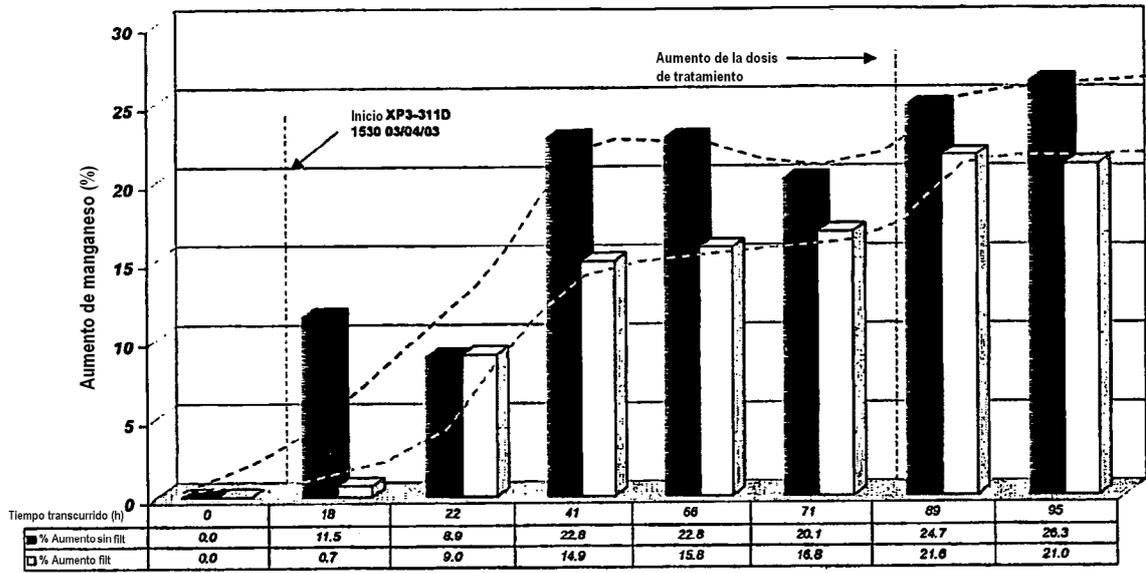


FIG. 3