

Biocidas para el control de aguas de refrigeración

Gregori de Dios

Director Técnico, División de circuitos industriales

STENCO

info@stenco.es

El objetivo básico del control microbiológico en sistemas industriales, que utilizan agua para refrigerar procesos, es prevenir y/o mitigar los problemas asociados con el crecimiento microbiológico. No es práctico considerar la esterilización total del agua circulante en dichos sistemas. Esos principales problemas asociados al crecimiento de microorganismos son primordialmente:

- Problemas para la salud de las personas (legionelosis).
- Generación de biofilm o biomasa que afecta al intercambio energético.
- Ensuciamientos y eventualmente taponamientos de unidades.
- Corrosión influenciada o inducida microbiológicamente.

Una de las primeras cuestiones a comentar es que prevenir problemas microbiológicos es mucho más práctico y factible que intentar limpiar a fondo o mitigar un problema microbiológico que está fuera de control. El uso de biocidas de amplio espectro es una parte del programa de control microbiológico utilizado en sistemas industriales de refrigeración con agua. Esos biocidas de amplio espectro deben poseer la capacidad de limitar el crecimiento de una amplia variedad de microorganismos incluyendo bacterias, hongos y algas y además deben ser efectivos en un amplio margen de condiciones de operación que son particulares para cada sistema de agua unitario. Ciertamente en un sistema determinado se dan condiciones muy diferentes que pueden influenciar tanto crecimiento de microorganismos como la actividad de los biocidas. Por tanto los tratamientos deben ser capaces de funcionar correctamente bajo todas esas diferentes condiciones.

A pesar de que el uso de biocidas es un factor muy importante para el control microbiológico, no es la única herramienta para prevenir problemas microbiológicos. Los mejores resultados se obtienen cuando los biocidas se utilizan conjuntamente con otras consideraciones marcadas por:

- El diseño del sistema.
- Los materiales de construcción del sistema.
- Las limpiezas (físicas y químicas) de mantenimiento.
- El agua de alimentación y su camino hasta alcanzar el sistema.
- El tratamiento durante las paradas.
- El tratamiento durante las pruebas hidrostáticas.

Esas mismas consideraciones también se deben tener en cuenta al enfrentarse a la eliminación de un problema que ya existe. Sobretudo en éste caso todas éstas consideraciones no estrictamente biológicas cobran una mayor importancia.

Los biocidas más comúnmente utilizados, en tratamientos de agua, se clasifican en dos grandes grupos: biocidas oxidantes y biocidas no oxidantes.

BIOCIDAS OXIDANTES.

Oxidán irreversiblemente proteínas provocando pérdida de la actividad enzimática, hidrólisis de los constituyentes orgánicos y consecuentemente la rápida muerte de la célula.

COLORO GAS.

El cloro, así como el resto de productos generadores de cloro, cuando se añade al agua genera una mezcla de ácido hipocloroso e ión hipoclorito. Su efectividad como biocida depende de la proporción de ácido hipocloroso presente. El pH del agua tratada es el que determina el grado de ionización del ácido hipocloroso hacia ión hipoclorito. A medida que el pH se incrementa, cada vez menos ácido hipocloroso está disponible.

El rango de pH más adecuado para tratamiento en base a la aplicación de cloro está entre 6-7.5. Su aplicación se convierte en muy poco efectiva cuando el pH del agua supera los 8,5. A pH's más bajos el cloro no es demasiado práctico por el gran potencial corrosivo que tendría el agua circulante.

Inicialmente la dosis de cloro debe satisfacer la demanda de cloro del agua circulante para, a partir de entonces, alcanzar el residual de cloro libre deseado.

La materia orgánica y algunos compuestos químicos como del dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno y compuestos orgánicos nitrogenados forman parte de la demanda de cloro que debe ser satisfecha antes de conseguir un nivel de cloro libre adecuado.

Como biocida oxidante, el cloro posee diversas ventajas:

- Bajo coste.
- Amplio espectro de actuación.
- Bibliografía extensa con resultados aceptables en condiciones específicas.
- Fácilmente mesurable

aunque también citaremos algunas de sus limitaciones:

- Falta de efectividad a pH elevado.
- Se inactiva por la aireación de la torre y por la luz solar ultravioleta.
- Contribuye a la corrosión de los metales.
- El sistema de dosificación es costoso y requiere mantenimiento exhaustivo.
- Peligroso en su manipulación.
- Restricciones medioambientales especialmente en algunas cuencas (principalmente se limita el vertido de cloraminas y halometanos).

SALES DE HIPOCLORITO

Las sales de hipoclorito son sales del ácido hipocloroso. Principalmente se utilizan la sal sódica y la cálcica y funcionan de forma similar al resto de generadores de cloro. El más utilizado en tratamiento de aguas es el hipoclorito sódico para no incrementar el potencial incrustante del agua circulante adicionando más calcio.

Son más fáciles de manipular que el cloro aunque tienen todas sus ventajas y limitaciones.

CLOROSOCIANURATOS

Generadores de cloro en agua suministrados habitualmente en forma sólida. Se pueden llegar a utilizar en sistemas pequeños que prefieren utilizar un biocida oxidante y no pueden justificar el coste de un equipo de dosificación de cloro en forma gas o en forma líquida. Inicialmente aplicados en piscinas, se observó que los cianuratos funcionan como estabilizadores ya que reducen la inactivación del cloro debida a la luz ultravioleta.

DIOXIDO DE CLORO.

Históricamente el dióxido de cloro se utilizaba como agente blanqueante en la industria textil y del papel y celulosa.

Al adicionarse al agua no produce ácido hipocloroso de forma inmediata ya que permanece como ClO_2 en solución. Por eso es más efectivo que el cloro cuando el pH del agua es más elevado. No genera los problemas de olor y sabor que posee la adición de cloro aunque en torres de refrigeración ésta ventaja no es decisiva.

El dióxido de cloro es un gas explosivo así que se genera directamente en el punto de aplicación mezclando habitualmente una fuerte solución clorada con clorito sódico e inmediatamente inyectado en el agua a tratar.

Normalmente el dióxido de cloro tiene una demanda de cloro menor ya que no se combina con compuestos nitrogenados. En sistemas con contaminaciones amoniacales importantes puede presentar ventajas respecto a otras formas oxidantes cloradas.

Quizás su mayor limitación para un uso más extendido sea su peligrosa manipulación.

BROMACIÓN.

Basada en la generación de ácido hipobromoso en agua es una de las alternativas a la cloración. Generalmente se utiliza una sal de bromo (bromuro sódico) que se activa mediante algún oxidante clorado y es dosificado en el agua donde se hidroliza rápidamente a ácido hipobromoso y ácido hipocloroso.

El ácido hipobromoso es un biocida efectivo en un rango de pH más amplio que el ácido hipocloroso. Especialmente interesante en aguas de refrigeración es el hecho de ser más efectivo que el cloro por encima de pH 8.

Otra de las ventajas es que medioambientalmente es más aceptable que el cloro ya que se reduce la producción de halometano y las bromaminas que se pueden llegar a producir tienen un tiempo de vida media mucho más corto que las cloraminas.

OZONO

Oxidante fuerte e inestable. En solución acuosa retiene su alto potencial de oxidación y se parece a los compuestos clorados en muchas de sus reacciones.

Al igual que con el cloro, existe una "demanda de ozono" que debe ser satisfecha antes de que el ozono muestre todas sus características de microbicida oxidante. Lógicamente su eficacia se ve afectada por la temperatura, el pH y la presencia de materia orgánica.

Es medioambientalmente más aceptable que el cloro ya que su rápida descomposición en oxígeno le permite ser muy poco tóxico para organismos acuáticos.

Como desventaja se debe generar "in situ" mediante equipos de ozonización lo que requiere una inversión inicial y posteriormente un uso eficiente de la energía eléctrica que el equipo consume.

PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Por sí solo no es un biocida excesivamente efectivo ya que requiere tiempos de contacto muy largos y concentraciones altas, aunque su combinación sinérgica con otros materiales (principalmente plata y ácido peracético) le permite ser una alternativa válida en muchos casos.

Su actividad también se ve afectada por la temperatura y el pH.

Medioambientalmente tiene las mismas ventajas que el ozono y, usado adecuadamente, es más económico y más seguro en su utilización.

BIOCIDAS NO OXIDANTES.

Debido a las limitaciones medioambientales del cloro y al incremento de los programas de tratamiento de agua para evitar corrosiones que trabajan a un pH alcalino (por encima de 8), el uso de biocidas no oxidantes se ha extendido bien como tratamiento principal o como complemento a la acción de los biocidas oxidantes.

SALES DE AMONIO CUATERNARIO.

Conocidos como "quats", son compuestos de nitrógeno catiónicos y con actividad sobre la tensión superficial del agua. Probablemente representa el grupo de biocidas no oxidantes más ampliamente utilizado para el tratamiento de agua de refrigeración de procesos industriales.

Son generalmente efectivos para controlar algas y bacterias aunque su actividad frente a algunos microorganismos específicos varía en función de la estructura del compuesto (de la cadena alquílica). En general son eficaces como algicidas y bactericidas a pH neutro o ligeramente alcalino aunque su efectividad frente a los hongos es muy baja.

Su actividad bactericida/bacteriostática es debida a la carga catiónica que forma un enlace electrostático con la membrana celular del microorganismo. Finalmente se produce la distorsión de la permeabilidad de la membrana celular, una desnaturalización de las proteínas y la muerte de la célula.

La actividad de la mayoría de amonios cuaternarios se reduce si el contenido en cloruros, del agua circulante, es muy grande. También se ve afectada su actividad por la elevada acumulación de lodo en el sistema.

Si se produce una sobredosificación de algunos de éstos "quats" pueden crearse problemas de espuma en el agua.

Los amonios cuaternarios poliméricos se producen polimerizando grupos de nitrógeno cuaternario. Su actividad es similar a los cuaternarios alquílicos aunque generan mucho menos espuma y además tienen cierto carácter fungicida.

Estos amonios cuaternarios poliméricos requieren habitualmente un mayor tiempo de contacto que los "alquil quats". Al poseer características muy catiónicas, niveles altos de sólidos en suspensión en el agua circulante puede inhibir su actividad.

COMPUESTOS ORGANO-AZUFRADOS.

Este grupo incluye varios tipos de compuestos ampliamente utilizados solos o en combinación con otros micrbiocidas.

Generalmente se utilizan como fungidas y/o bactericidas. Los más utilizados incluyen los carbamatos, las sulfonas y las tionas. Aunque sus mecanismos de actuación son similares, los rangos de actividad varían en función de pH del agua. Los carbamatos funcionan adecuadamente por encima de 7. La mayoría de sulfonas son más efectivas a pHs entre 6,5 y 7,5 y las tionas funcionan bien generalmente entre 7 y 8,5.

Casi todos ellos no son biocidas rápidos, necesitan tiempos de contacto intermedios (entre 4 y 9 horas) aunque existe alguna excepción como el metileno-bisocianato. Pueden tener alguna interacción con los materiales de construcción, especialmente los carbamatos pueden acelerar procesos de corrosión sobre el cobre.

En su mayor parte éstos compuestos hidrolizan a las temperaturas y pHs que son habituales en los circuitos de refrigeración. Eso es una ventaja desde el punto de vista medioambiental, ya que se reduce su impacto.

GLUTARALDEHIDO.

Este compuesto ha demostrado efectividad frente a bacterias tanto aerobias como anaerobias. Su efectividad es más limitada frente a algas y hongos.

Se puede neutralizar de manera fácil. Si el pH del agua es alcalino puede ser necesario potenciar su acción bactericida con la utilización de un surfactante.

Su acción biocida se basa en su capacidad de enlazar proteínas y por ello no debe utilizarse en sistemas que tengan contaminaciones de amonio.

ISOTIAZOLONAS.

Estos microbicidas, usualmente disponible como un mezcla de dos o más isotiazolonas, se utilizan como biocidas de amplio espectro.

Son efectivas a concentraciones muy bajas y en un amplio rango de pHs. Pueden controlar bacterias aerobias y anaerobias (incluidas las sulfatoredutoras) así como hongos y algas. Habitualmente las formas comerciales de éstos preparados no poseen capacidad surfactante por lo que se pueden combinar sin problemas, con la mayoría de dispersantes e inhibidores de corrosión.

Su actividad se ve sólo ligeramente afectada por la presencia de dureza, amonio, cloruros o sólidos en suspensión y además no tiene interacciones con los materiales habituales de construcción de los sistemas.

Sin embargo no posee una capacidad alta de penetración en la biomasa, de manera que en sistemas que tenga una cantidad de lodo orgánico acumulado importante, se deberá adicionar un biodispersante. Además a la hora de manejar los preparados se debe actuar con especial atención ya que poseen efectos termales adversos.

COMPUESTOS ORGANOBROMADOS.

Este grupo de compuestos incluye la dibromo-nitrilopropionamida (DBNPA) y bromo-hidroxiacetofenona (BHPA). Son microbicidas de amplio espectro con particular eficacia sobre la bacterias.

No son agentes oxidantes y por tanto se pueden utilizar en sistemas con altos contenidos en biomasa. El DBNPA hidroliza de manera rápida a pHs mayores de 8. Por ello debe ser utilizado en sistemas que tengan la posibilidad de que el biocida ataque rápidamente a las bacterias si el pH es alcalino. La actividad microbicida del BHPA no depende del pH.

Estos productos tienen una solubilidad muy baja en agua y deben ser adicionados en puntos en los que se logre una adecuada dispersión.

Tienen una mayor actividad frente a bacterias que frente a hongos y algas.

GUANIDINAS.

Estos materiales funcionan como surfactantes catiónicos que interrumpe las reacciones enzimáticas extracelulares y por ello el desarrollo de las paredes celulares de algas y bacterias. Pueden ser utilizados en sistemas con presencia moderada de contaminantes hidrocarbonados (aceites y grasas por ejemplo). Sin embargo, altos niveles de sólidos en suspensión inorgánicos limitan la efectividad de estos compuestos.

La sobredosificación puede generar problemas de espumas. Son más efectivas para mantener un sistema libre de problemas microbiológicos partiendo de un sistema limpio y menos efectivas para mitigar un sistema con problemas de ensuciamiento severos.

FACTORES QUE DETERMINAN LA ELECCIÓN DE UN BIOCIDA.

La selección del biocida más apropiado para un sistema determinado depende de una serie de factores:

- El tipo de microorganismos presentes.
- El histórico de operación del sistema.
- El esquema hidráulico del sistema.
- La naturaleza del tratamiento antiincrustante y anticorrosivo.
- Las características físico-químicas del agua.
- Las restricciones medioambientales.
- La toxicidad del biocida para los manipuladores del mismo.
- El coste de aplicación del biocida.
- La facilidad de realizar un análisis del residual de biocida de forma fácil y rápida.