

ALTERNATIVAS DE PROGRAMAS BIOCIDAS PARA TORRES DE REFRIGERACIÓN INDUSTRIALES Y SU COMPATIBILIDAD CON LA METALURGIA DEL SISTEMA

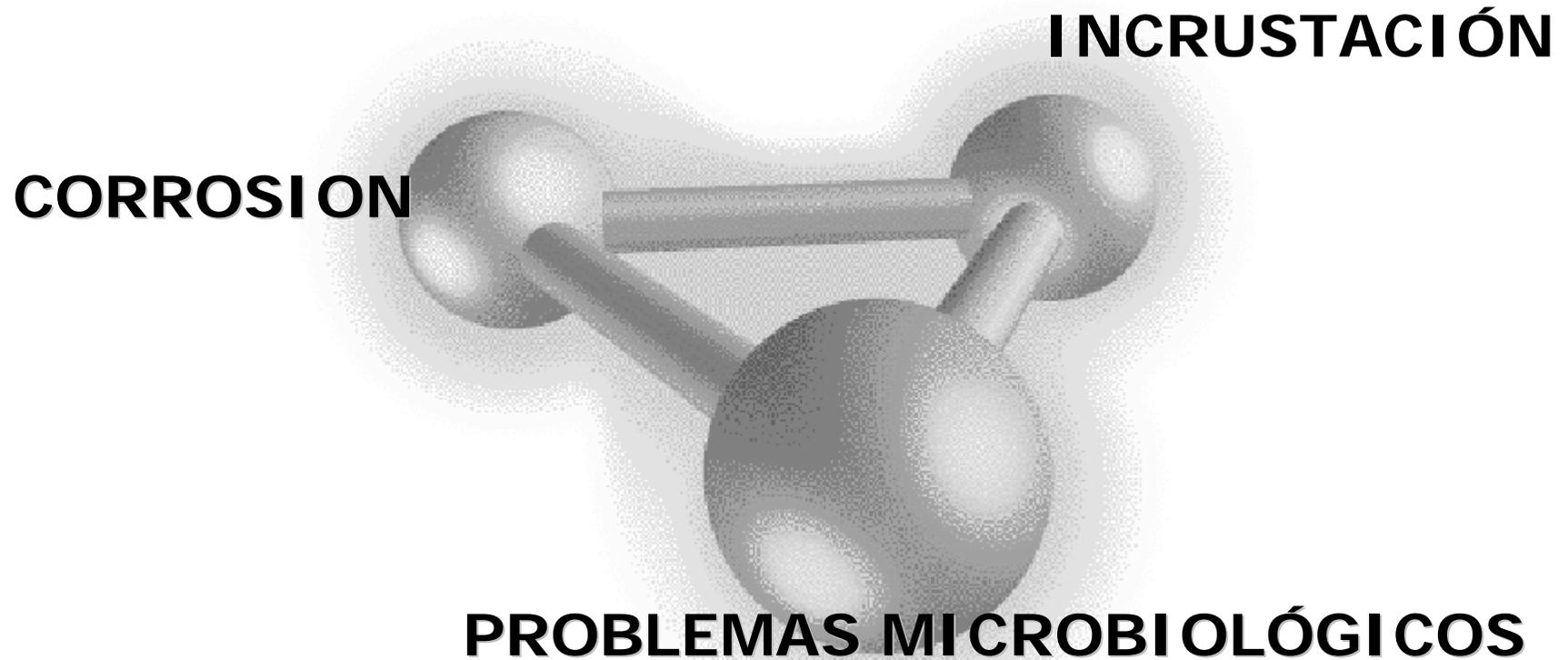
M^a.Teresa Beltrán, Carlos Martín, Luis Montiel, Ángel Saavedra, Joan Seguer

Terrassa. Febrero de 2.004



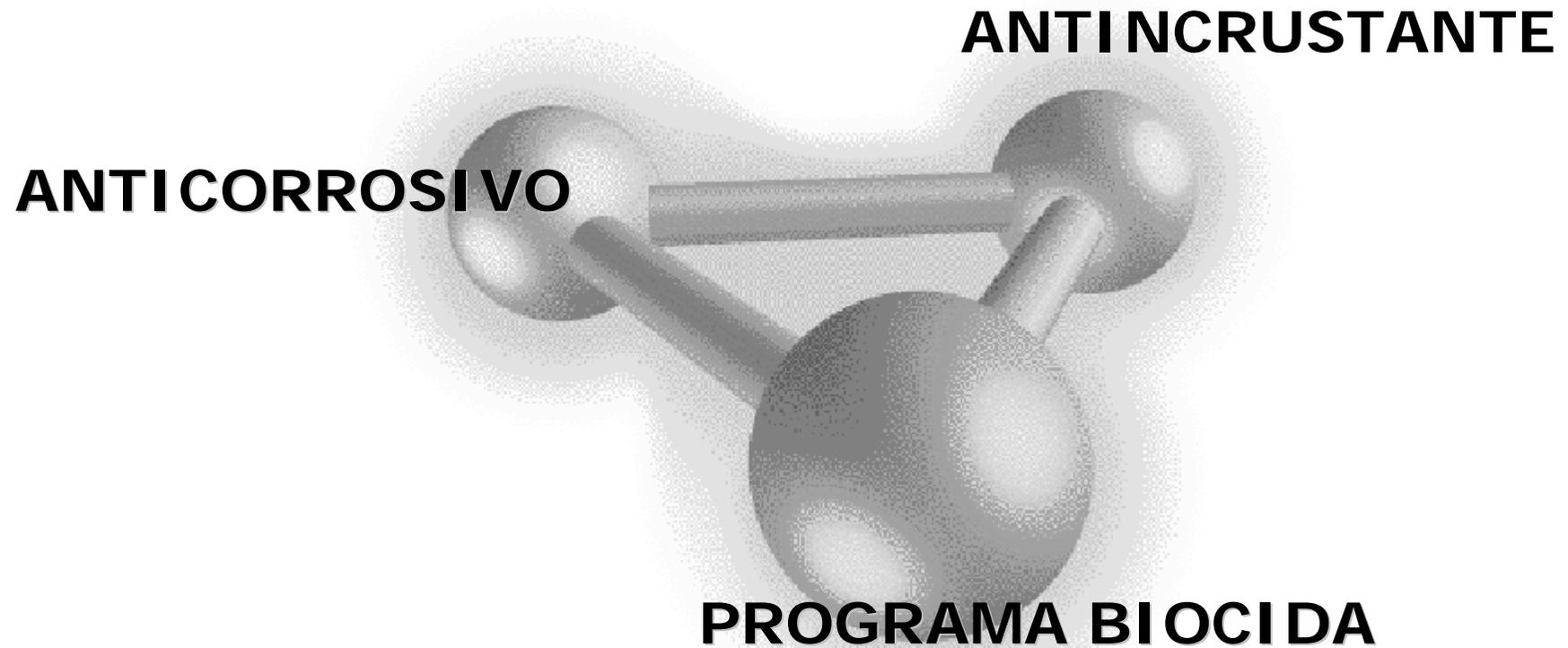
Los circuitos de refrigeración industriales tienen por finalidad enfriar o condensar fluidos de proceso calientes, normalmente mediante cambiadores de calor. Las características incrustantes y/o corrosivas del agua recirculante por un parte, y el desarrollo de microorganismos al encontrar condiciones favorables por otra, da lugar a los siguientes problemas:

PROBLEMAS ASOCIADOS A LOS CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN



A fin de evitar los problemas antes descritos,
tradicionalmente se aplican los tratamientos que a
continuación se enumeran:

TRATAMIENTOS DE CIRCUITOS DE REFRIGERACION



TRATAMIENTO ANTICORROSIVO Y ANTIINCRUSTANTE.

Los tratamientos anticorrosivos permiten alargar la vida de la metalurgia del sistema, evitando al mismo tiempo la formación de subproductos de corrosión que darían lugar a ensuciamientos.

Los tratamientos antiincrustantes evitan la formación de incrustaciones inorgánicas y de ensuciamientos que provocan mala transferencia de calor.

CORROSIÓN:

Es un fenómeno anódico, así el hierro se produce en agua, se verifica la reacción:



hasta alcanzar el potencial de equilibrio, llamado potencial electrolítico del metal U.

Factores que intervienen en la corrosión

- * Temperatura
- * pH
- * Concentración de gases disueltos
- * Conductividad del medio
- * Contenido en sales (Cl^- principalmente)
- * Ciclos de concentración
- * Elevados contenidos de Cl_2 y Br_2

En presencia de hipoclorito:

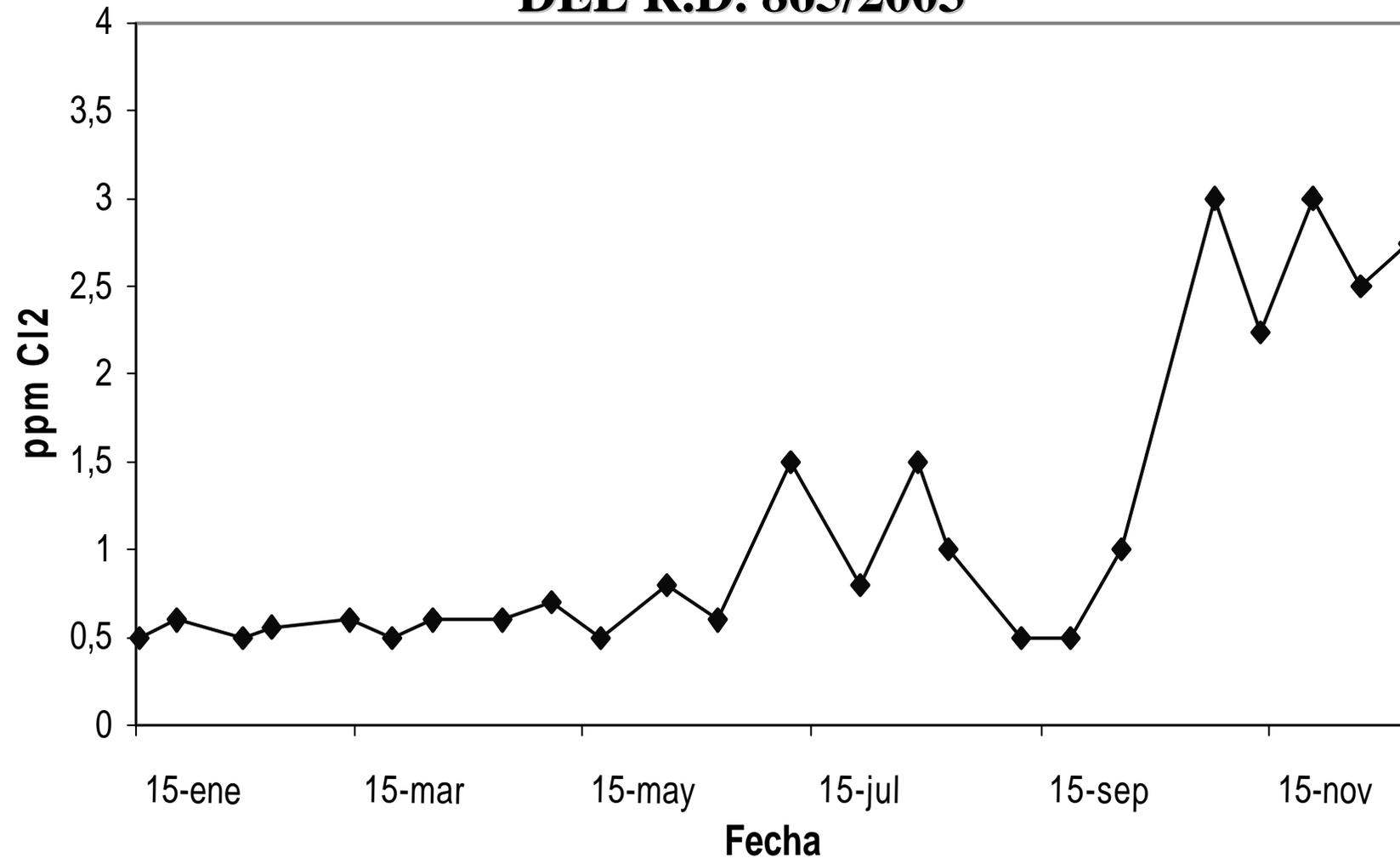


Se produce un incremento en el potencial redox que implica un incremento de la corrosión.

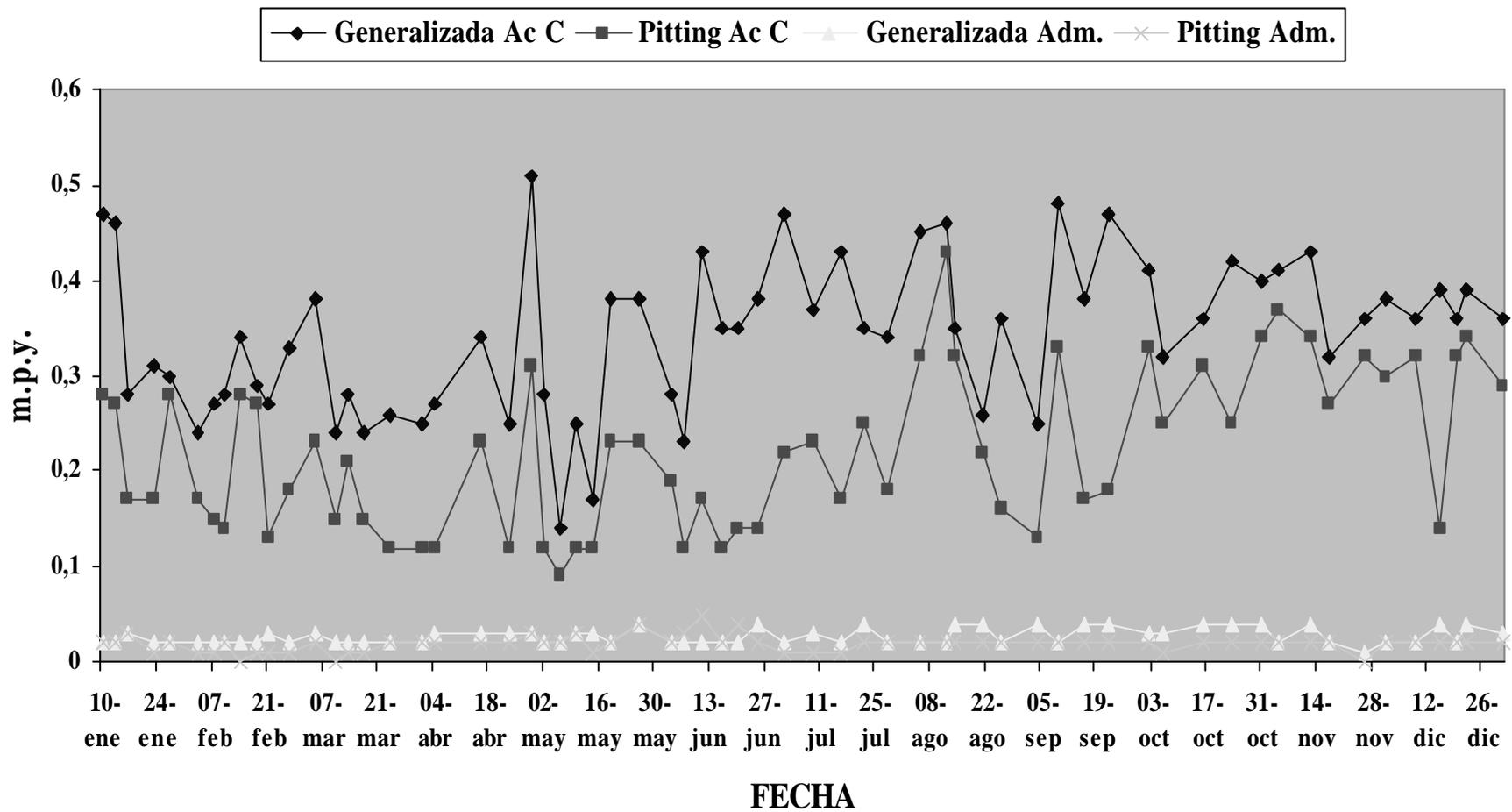
Teóricamente a valores de $\text{Cl}_2 < 1 \text{ mg/l}$ este fenómeno es caso despreciable, pero a dosis mayores la diferencia de potencial produce un incremento notable de la velocidad de corrosión, obligando a intensificar el tratamiento anticorrosivo.

En las siguientes diapositivas se muestra la graficación del control de cloro efectuado en una torre industrial antes y después de la publicación de R.D. 865/2003, asimismo se muestra gráfica del seguimiento de velocidad instantánea (medida mediante corrater) y finalmente se muestran probetas de corrosión:

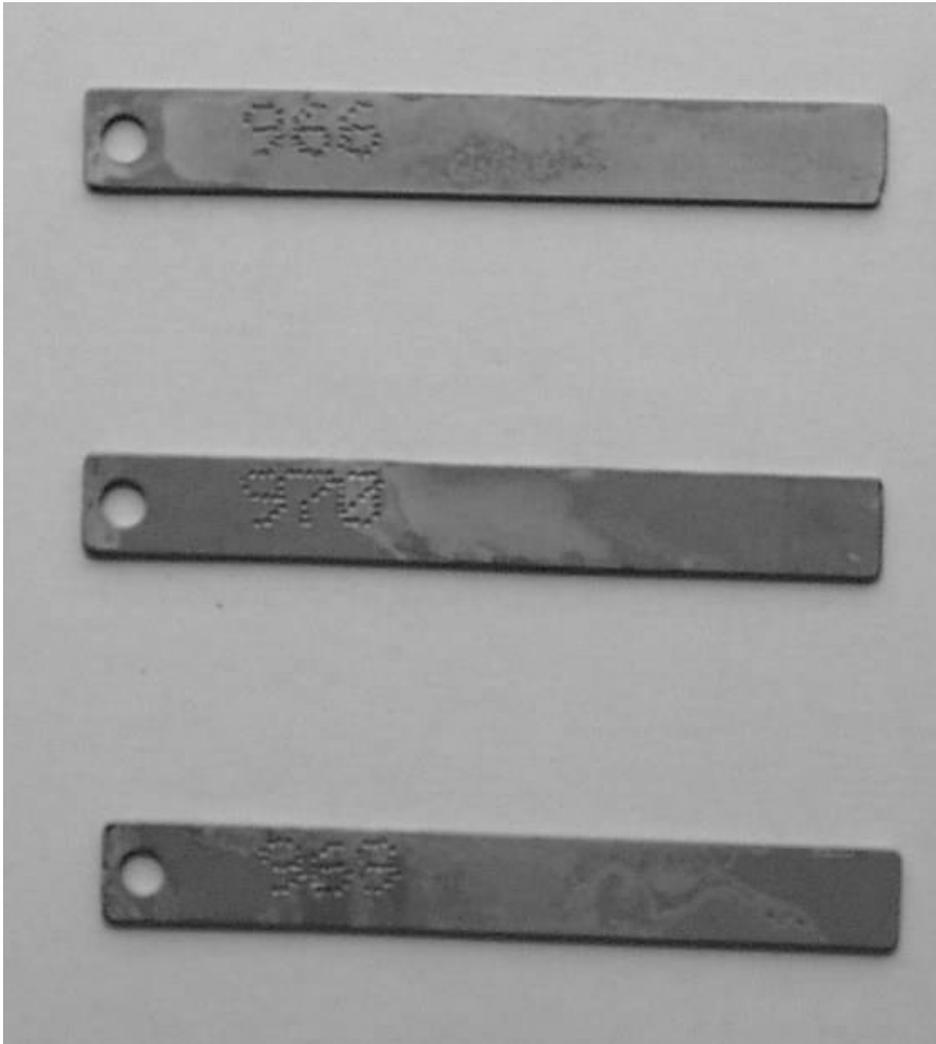
EVOLUCION DEL RESIDUAL DE CLORO LIBRE EN UNA TORRE DE REFRIGERACION POR APLICACIÓN DEL R.D. 865/2003



MEDIDAS CORROSIÓN INSTANTANEA



Velocidad de corrosión en probetas



$$V_k = k \cdot (P_i - P_f) / N_d$$

Probetas de acero al carbono

TRATAMIENTOS BIOCIDAS

PROBLEMAS MICROBIOLÓGICOS

- Bacterias aerobias formadoras de limo:
Bioensuciamiento (dificultan la transferencia de calor).
- Bacterias anaerobias sulfito y sulfato-reductoras.
Corrosión (picaduras en el metal).
- Desarrollo de algas: Ensuciamiento.
- *Legionella*: Problema sanitario (*legionelosis*).

La aplicación del R.D. 865/2003 ha hecho necesaria la revisión de los programas de tratamiento biocida que se venían aplicando en torres de refrigeración industriales, en primer lugar se describen los programas biocidas aplicados tradicionalmente con éxito frente a bacterias, incluida la *legionella*, tal y como muestran los resultados analíticos obtenidos en los controles efectuados durante los últimos años.

TRATAMIENTO CONVENCIONAL EN CIRCUITOS DE REFRIGERACION INDUSTRIALES

Utiliza un biocida oxidante en continuo para prevenir la formación de *biofilms* y control del crecimiento biológico (por ejemplo cloro, bromo, dióxido de cloro, etc.) manteniendo bajos residuales de halógeno e intermitentemente choques de un biocida no oxidante (por ejemplo DBNPA, isotiazolona, etc.). Se puede complementar con el uso de biodispersantes.

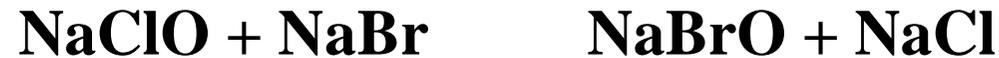
1.- BIOCIDA NO OXIDANTE + CLORO O HIPOCLORITO SÓDICO

Biocida: Dosis de choque periódicas (semanales, quincenales, mensuales) de 50-100 ppm

Cloro o hipoclorito sódico:

- a) Dosis continua de 0,1-0,3 ppm Cl_2 en recirculante.
- b) Dosis de choque de 2 a 3 veces por día de 3 a 5 ppm s/V_T a fin de obtener un residual de 0.5-1 ppm a la media hora.

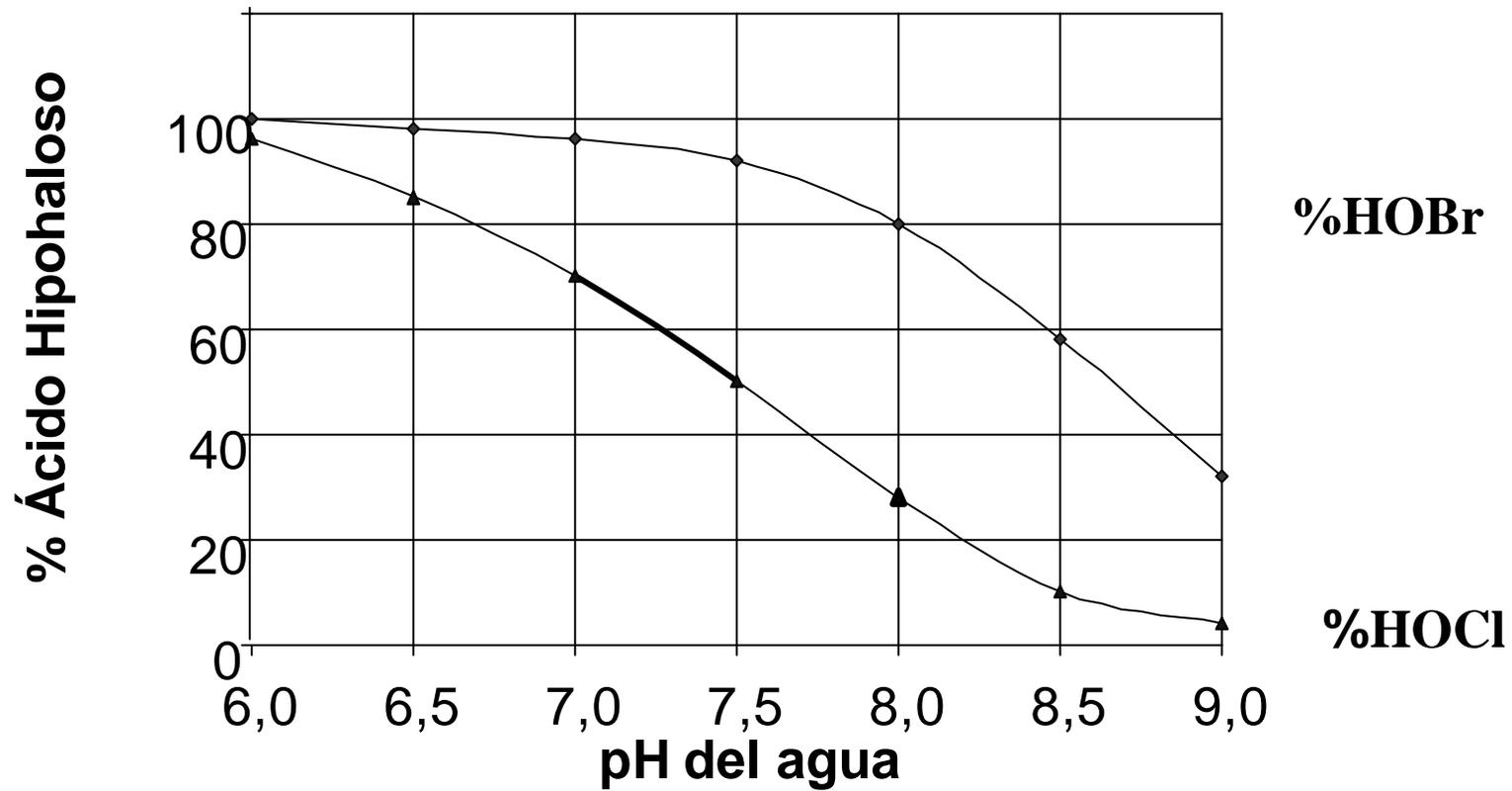
2.- HIPOCLORITO + SAL DE BROMO



Ventajas:

- **Incremento de la rapidez y la efectividad de la acción bactericida.**
- **Mayor actividad bactericida a pH alcalino.**
- **Mayor permanencia en el tiempo del residual de halógeno libre.**
- **Mayor reducción en el amoníaco libre en el agua**
- **Mayor capacidad oxidante frente a bacterias anaeróbicas.**

% ACIDO HIPOHALOSO vs pH



3.- TRATAMIENTOS BIODISPERSANTES.

Formulados biodispersantes a base de tensoactivos de carácter no iónico encaminados a mejorar la eficacia del biocida, mejorando su acción penetrante al disminuir la tensión superficial de la pared celular.

4.- BACTERICIDAS NO OXIDANTES

MIRECIDE-DB/200

Nº Reg. 02-100-02608

(20% DBNPA)

MIRECIDE-M/86

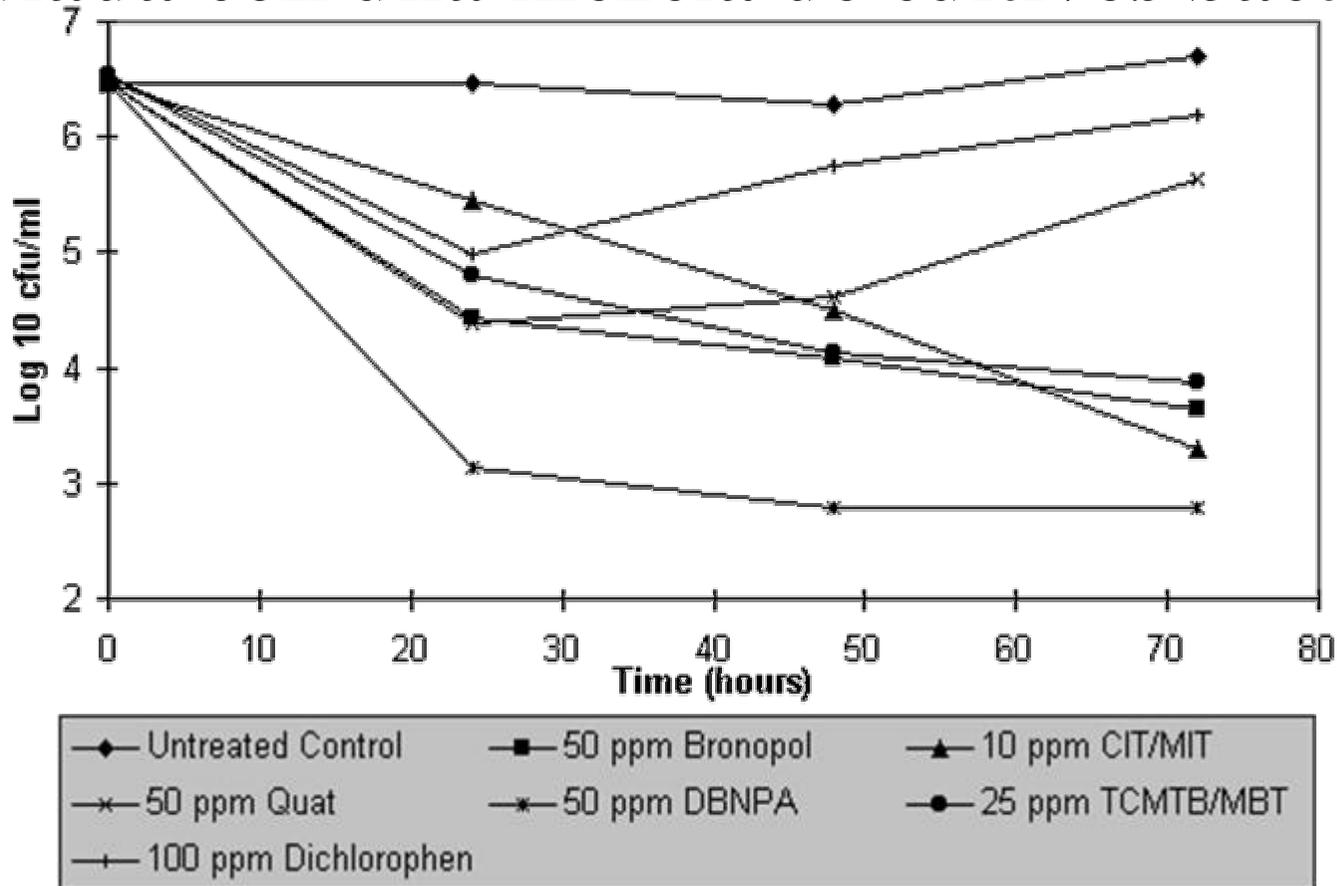
Nº Reg. 02-100-02665

(2% CMI/MI)

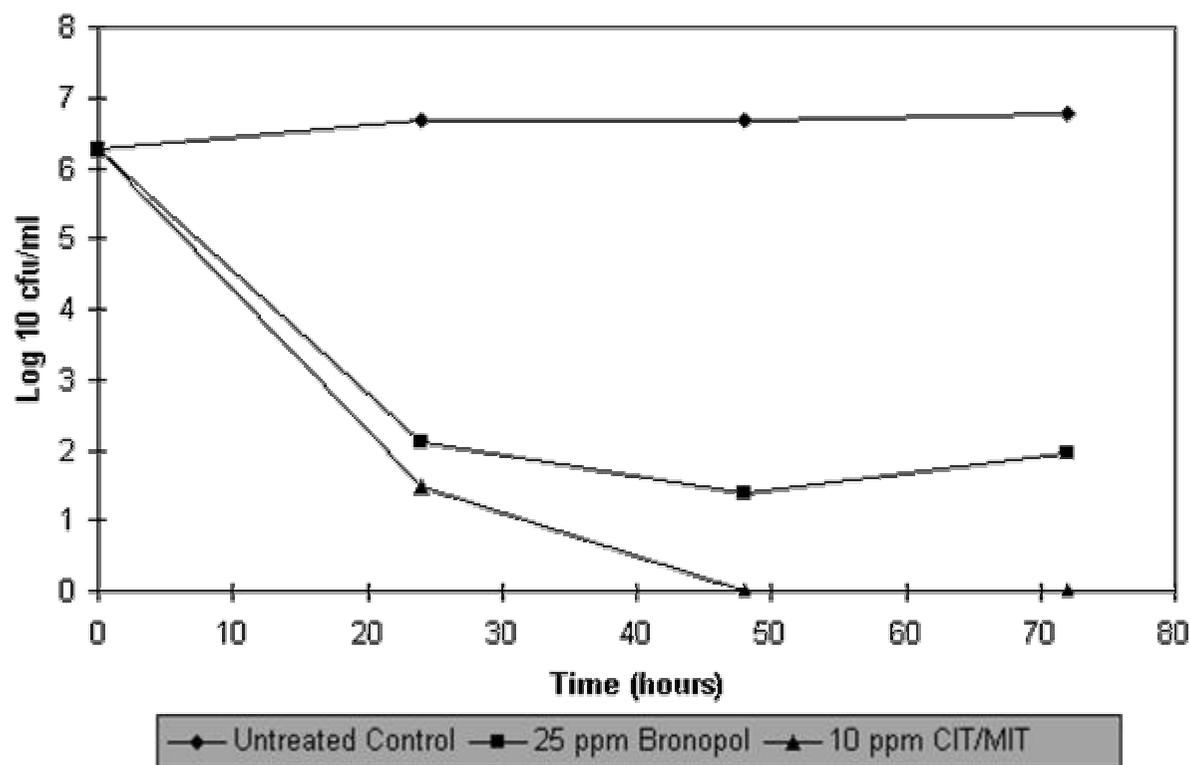
Los dos biocidas anteriores son de probada eficacia en los programas tradicionales bien solos bien combinados con un biocida oxidante (hipoclorito normalmente).

A continuación se adjuntan como ejemplo dos comparativas con otros biocidas:

Comparativa de Actividad Biocida en Agua de Torre de Refrigeración Inoculada con una mezcla de cultivos bacterianos



Comparativa de Actividad Biocida en Agua de Torre de Refrigeración a pH=8 Inoculada con Pseudomonas



Los biocidas anteriores cumplen las siguientes características:

- No aumentan la corrosividad del sistema, al contrario de los tratamientos con biocidas oxidantes.
- Pueden ser utilizados conjuntamente con biocidas oxidantes, pudiendo así obtener un control efectivo minimizando corrosividad.
- Son bactericidas efectivos frente a la legionella.
- Son compatibles con los dispersantes aniónicos (no así las sales de amonio cuaternario)
- Su impacto ambiental es limitado.

**El R.D. 865/2003 indica la necesidad de
efectuar el seguimiento del residual de
biocida:**

A continuación figuran resultados de los los seguimientos efectuados sobre residuales de estos biocidas en circuitos de refrigeración industriales, así como la relación de métodos de determinación aplicables.

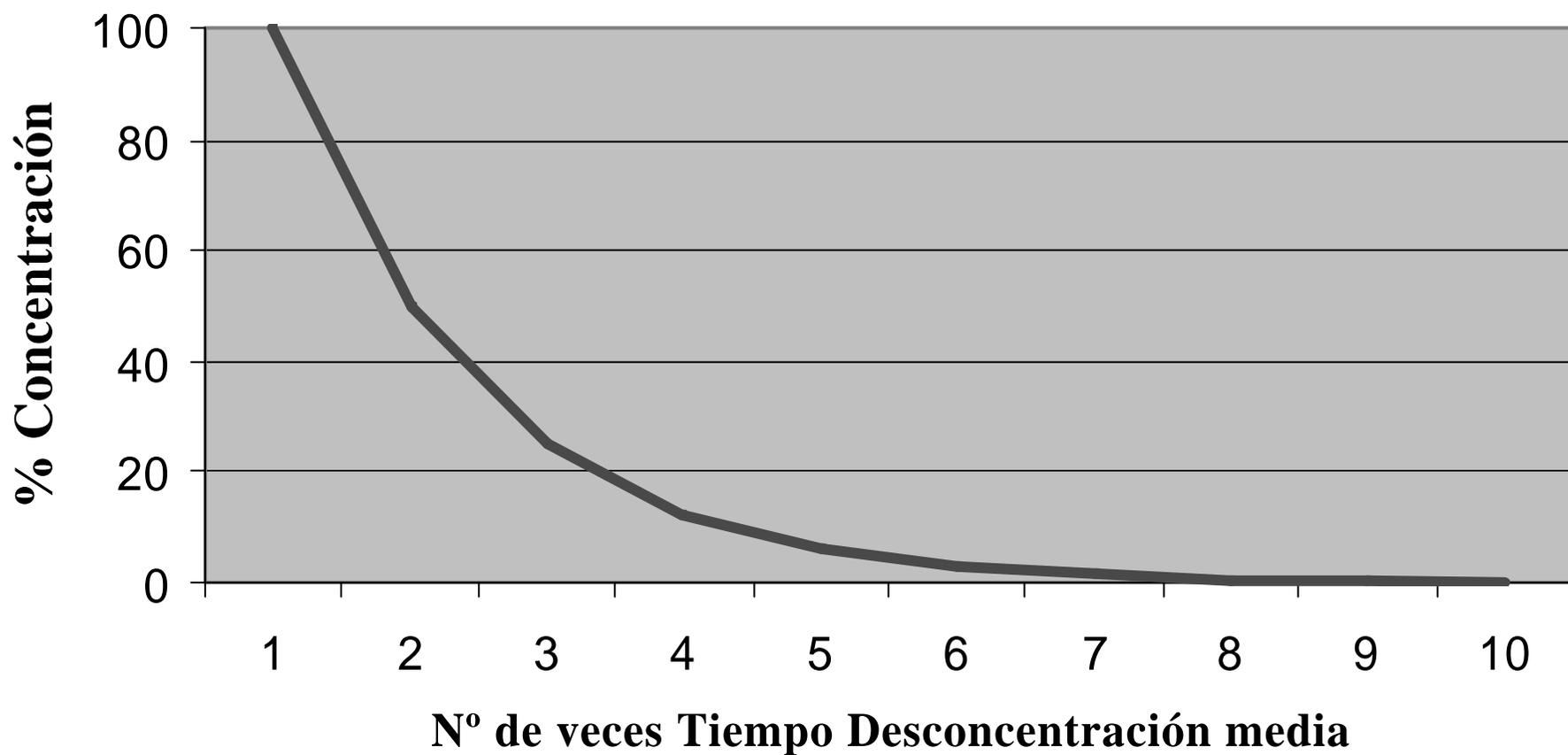
Antes de pasar a comentar los estudios realizados acerca del seguimiento de residuales de estos biocidas en circuitos de refrigeración, pasamos a recordar el concepto de Tiempo de Desconcentración Media (TDM) o *Half Time*, concepto que hemos de tener en cuenta a la hora de aditivar un circuito de refrigeración:

TIEMPO DE DESCONCENTRACIÓN MEDIA

**Es el tiempo en el que un aditivo añadido
por choque disminuye la concentración
a la mitad de la concentración inicial.**

$$\mathbf{TDM = 0,692 \times V_t / (Q_p + Q_a)}$$

EVOLUCION DE LA DESCONCENTRACIÓN DEL SISTEMA POR PURGA



MIRECIDE-DB/200

N° Reg. 02-100-02608

Dosis desinfección: 50 ppm

Dosis de mantenimiento: 50 ppm

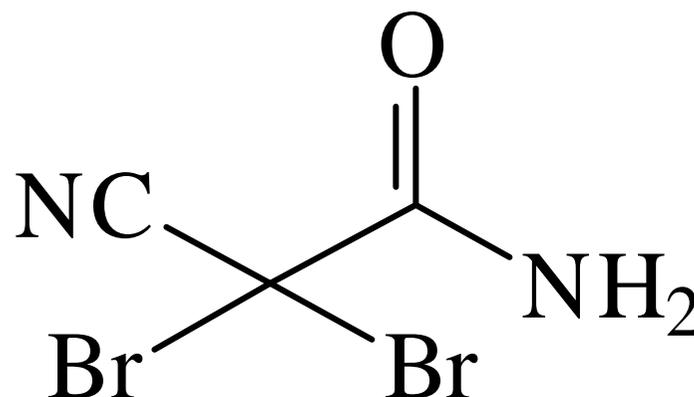
(20% DBNPA)

DBNPA

(2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida)

● **N° CAS: 10222-01-2**

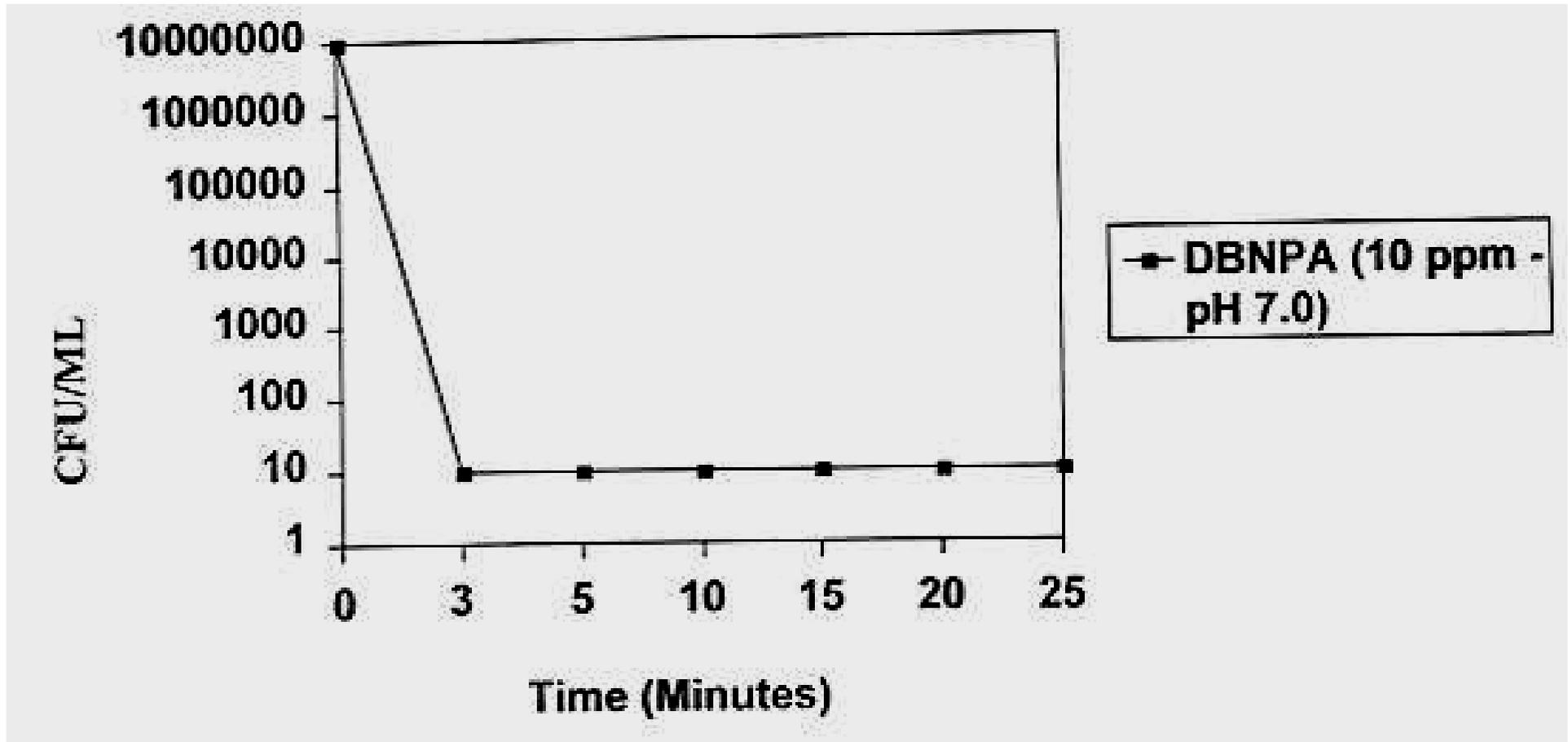
● **Estructura química**



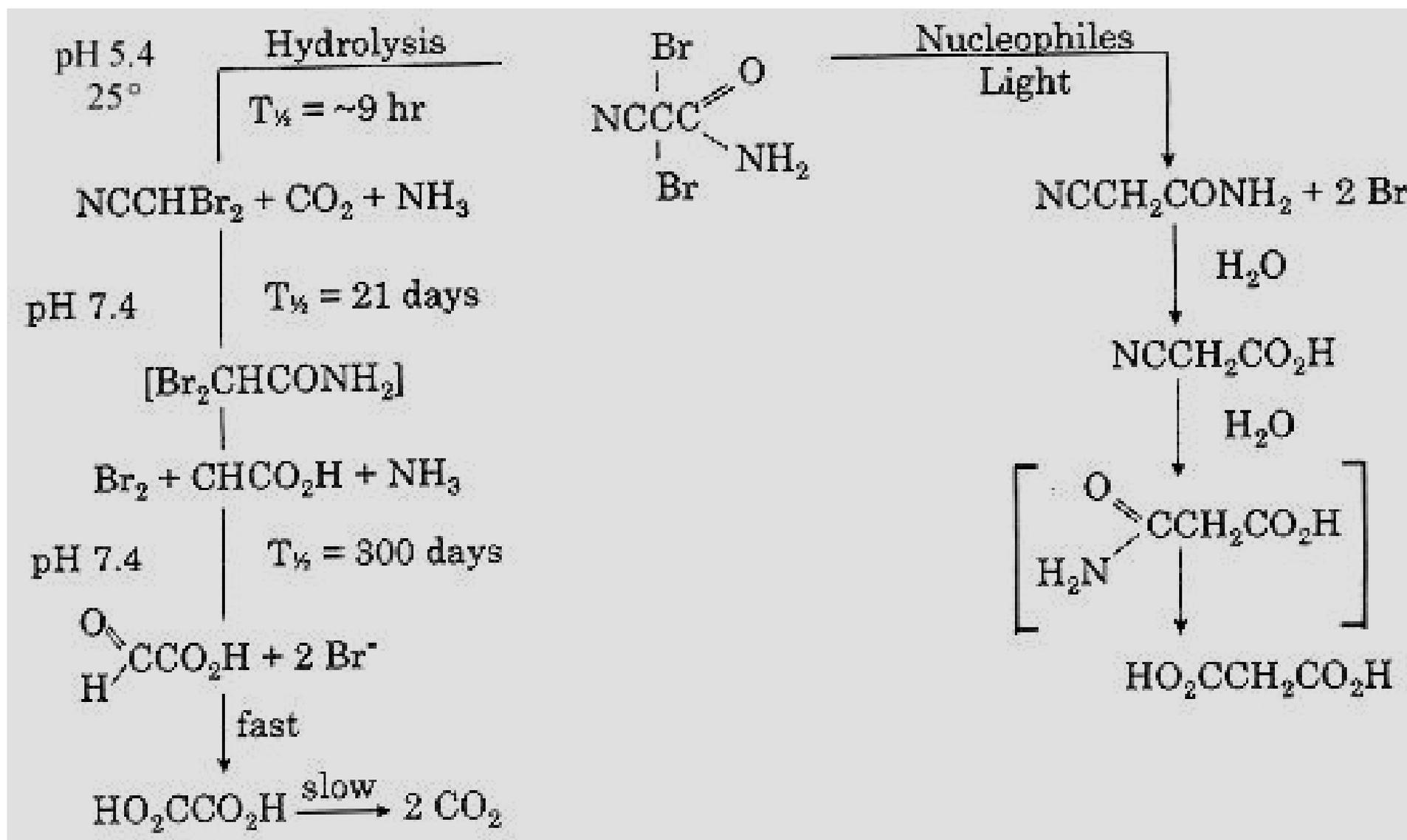
En las siguientes diapositivas presentamos gráficas que presentan las principales características de la DBNPA:

- Su mecanismo de actuación es rápido.
- Su efectividad es elevada a bajas dosis.
- Se hidroliza relativamente rápido, lo cual hace que su impacto ambiental sea mínimo. Este aspecto influye en el residual encontrado.

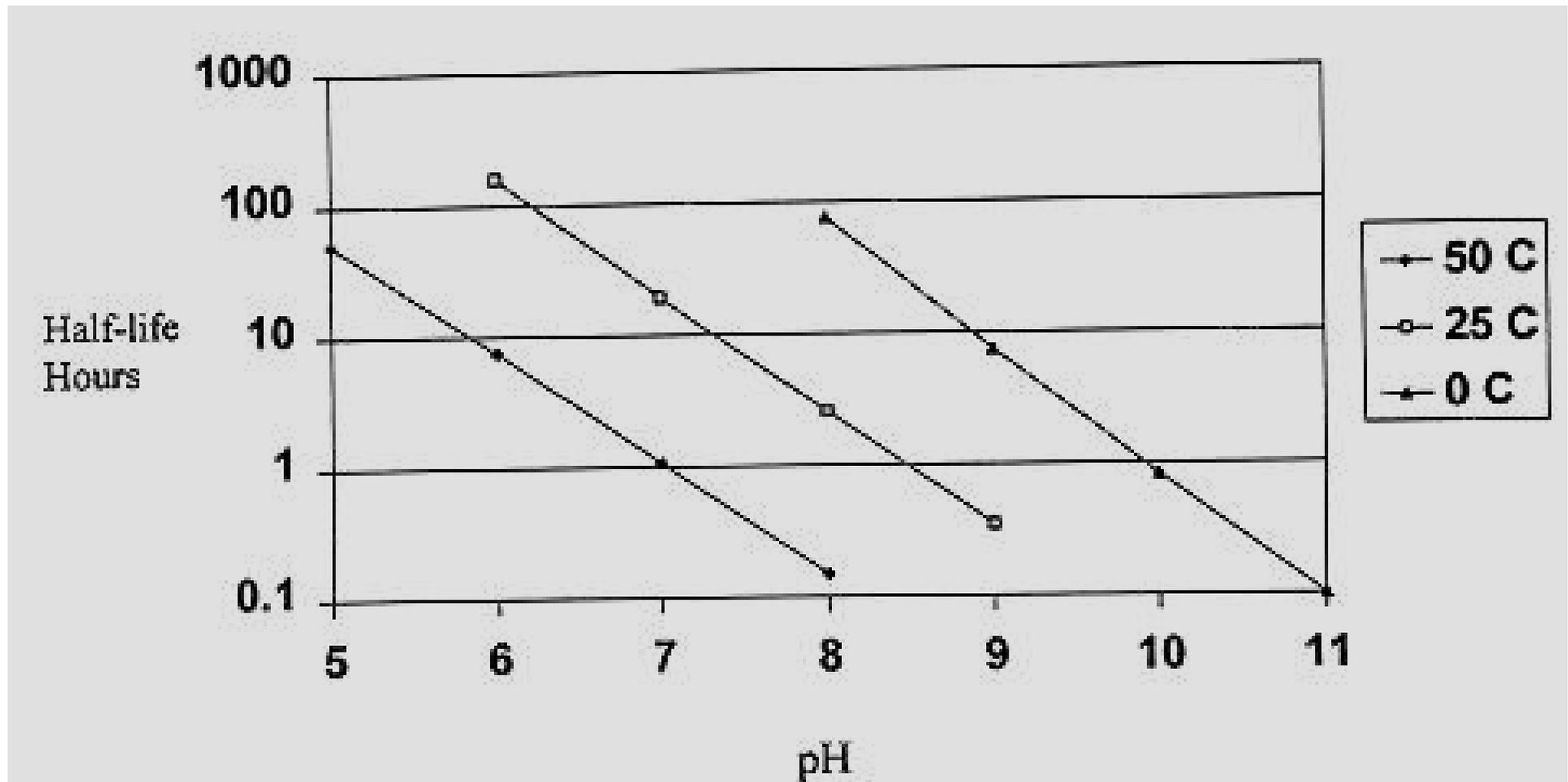
Velocidad de Actuación del DBNPA



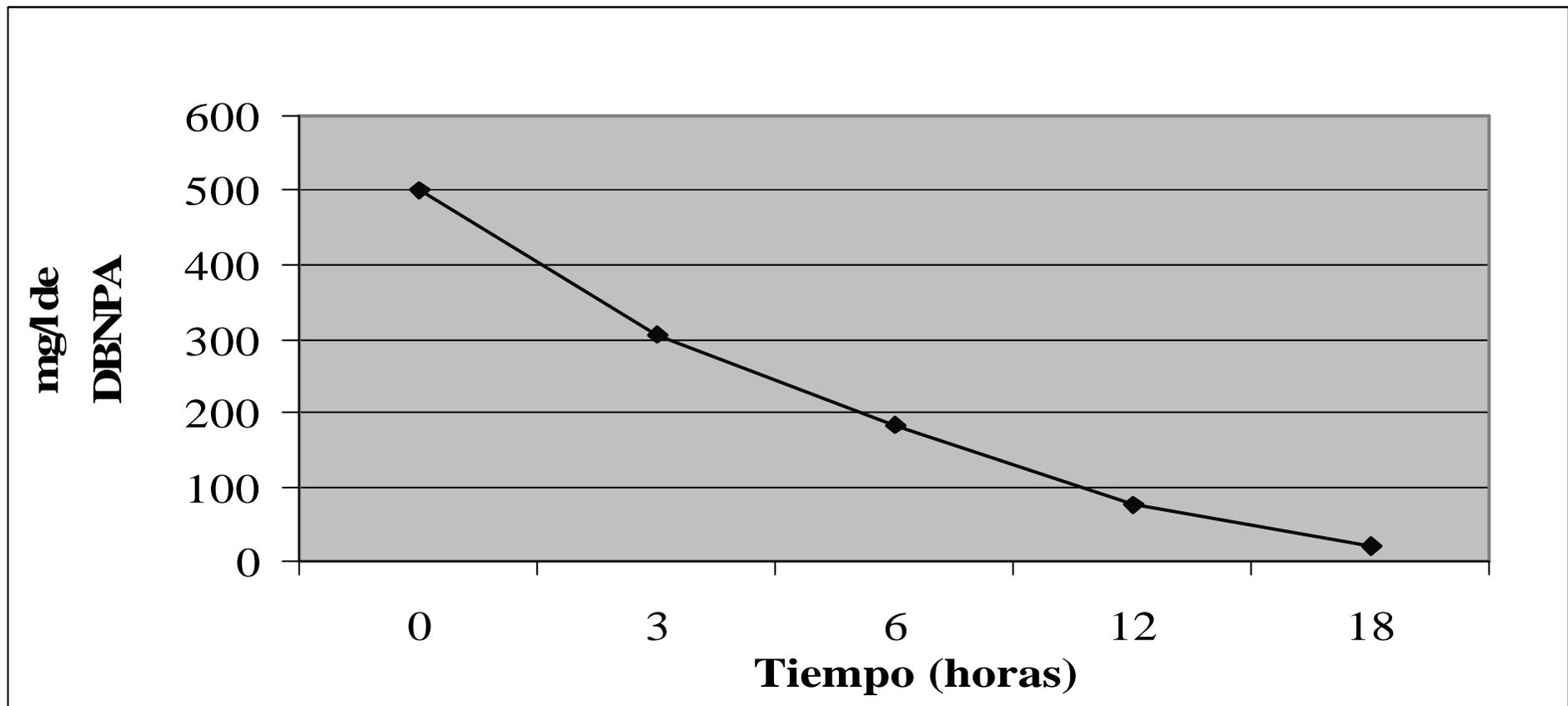
Vías de descomposición del DBNPA



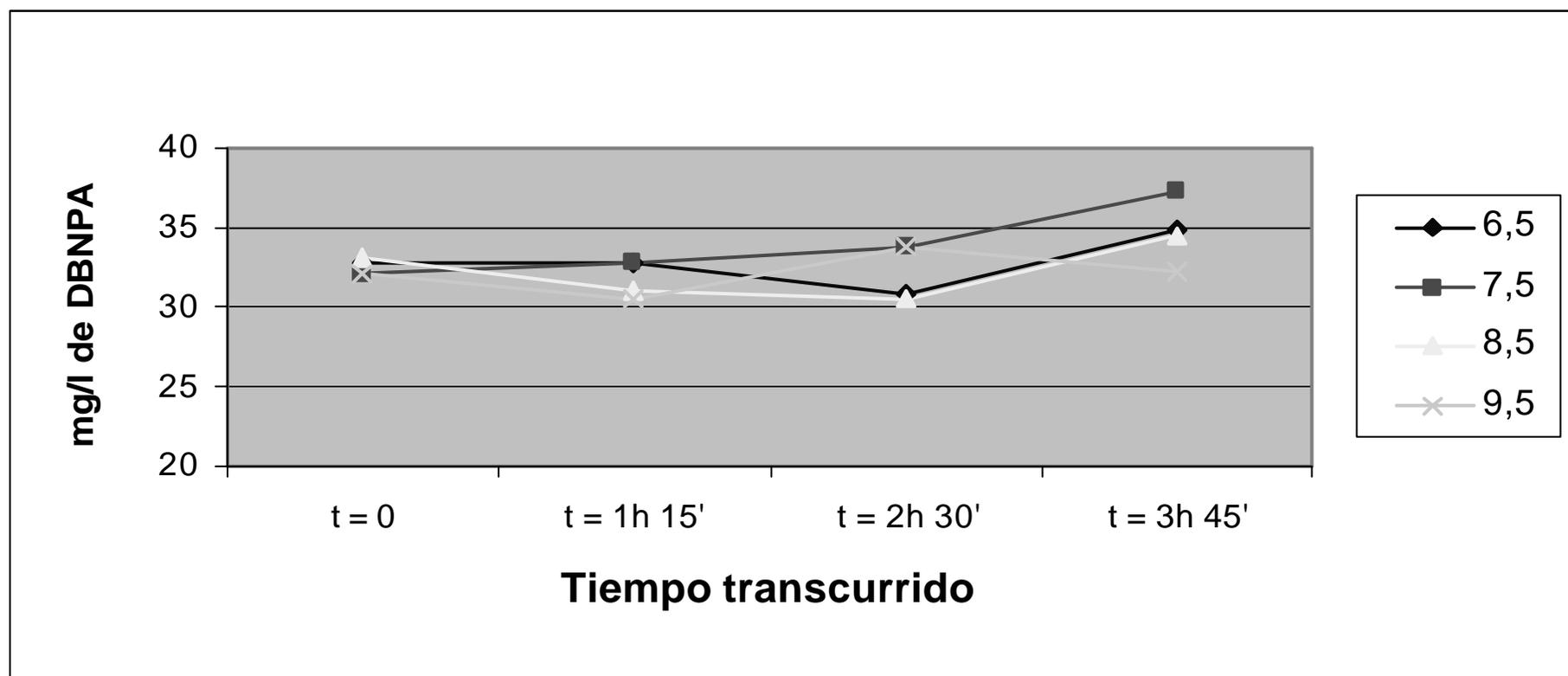
Vida media vs. pH para Hidrólisis de DBNPA



Evolución de concentración de DBNPA en torre



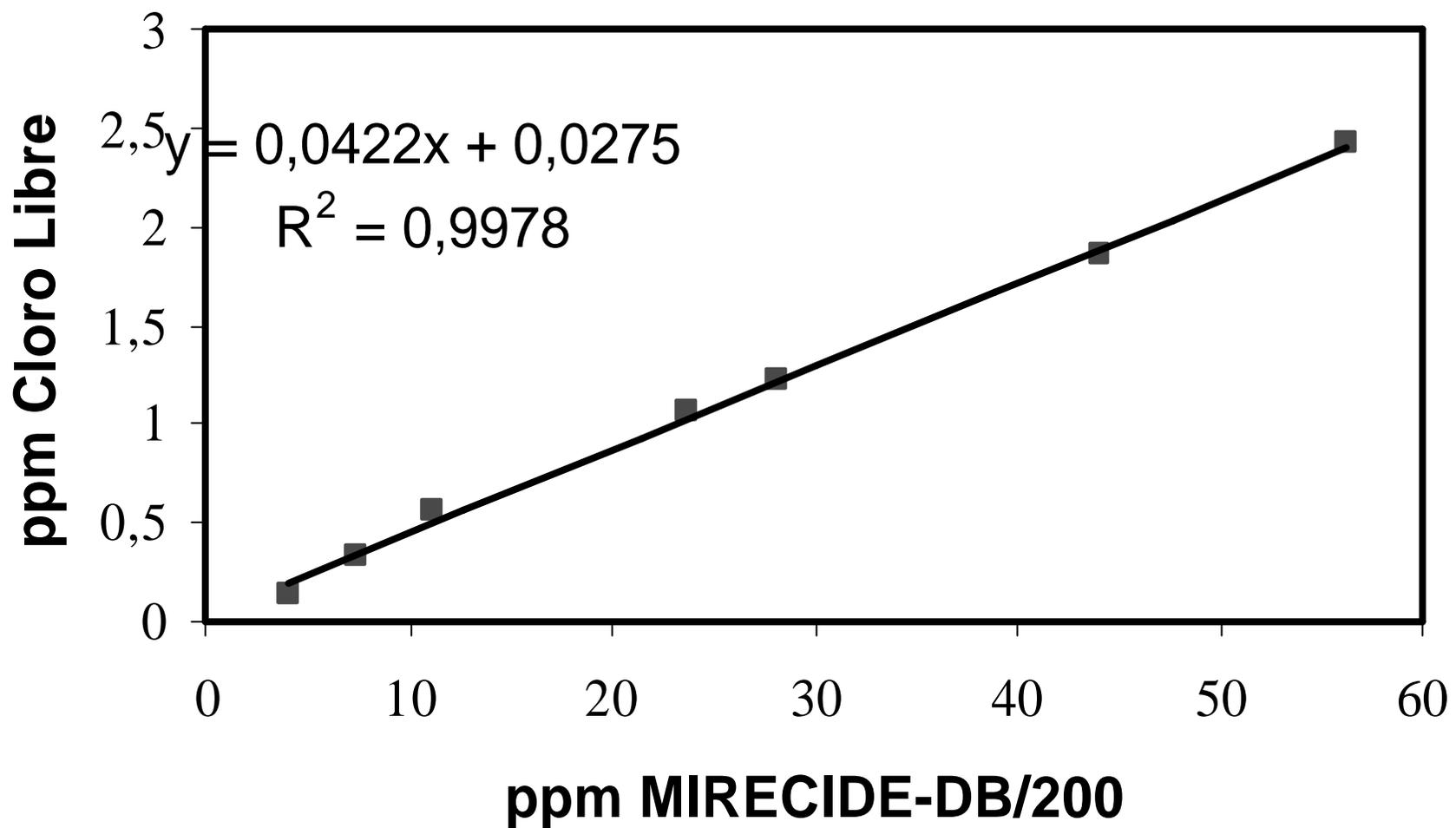
Estabilidad de DBNPA en agua desionizada



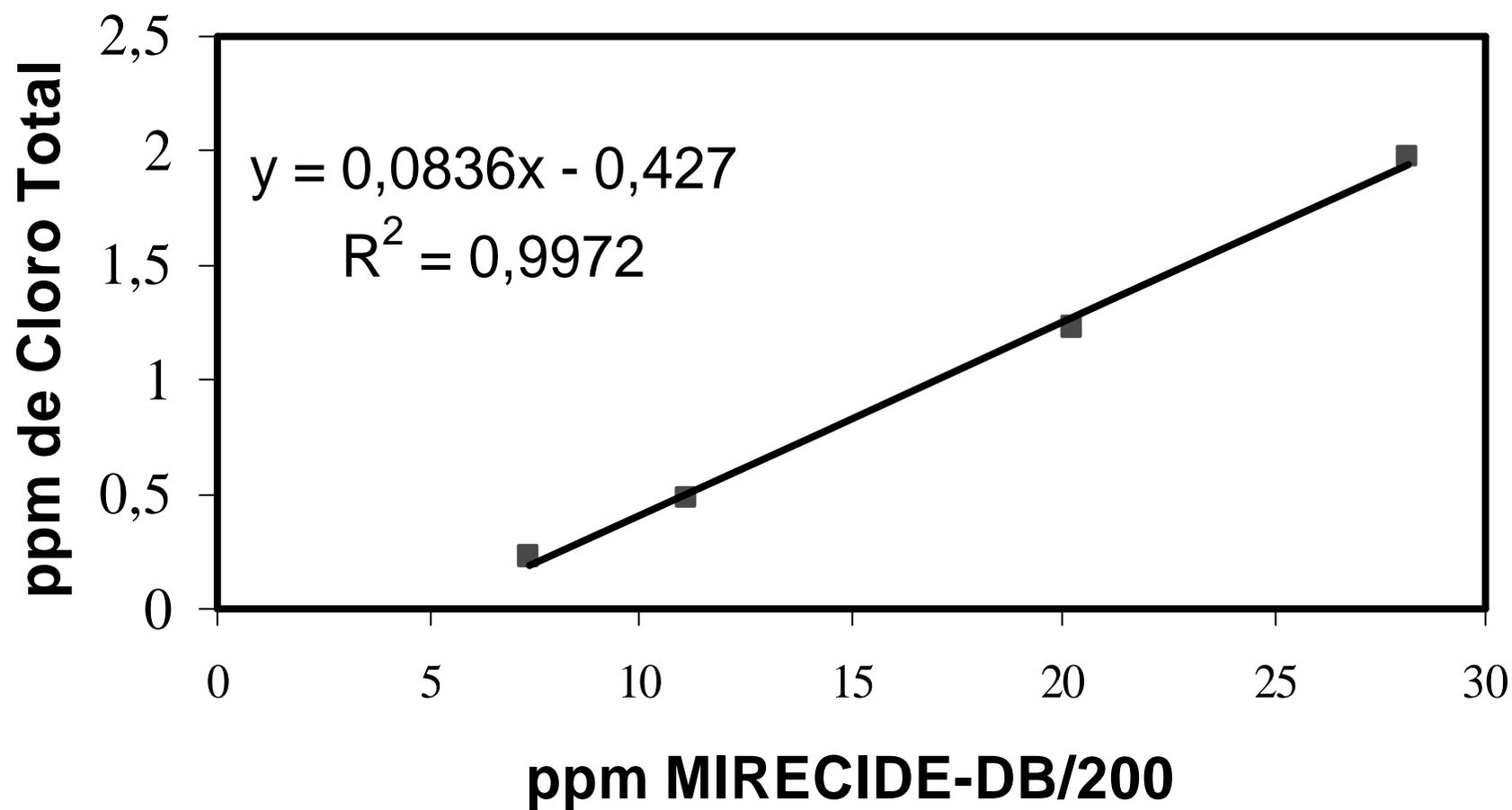
Métodos de determinación de residuales de DBNPA:

- HPLC (no es método de campo)
- Yodometría (no selectivo)
- Colorimétrico del DPD (no aplicable en presencia de cloro, se adjuntan curvas de correlación efectuadas por LAMIRSA)
- Kit colorimétrico específico (muy caro)

MIRECIDE-DB/200 vs. medida de Cloro Libre



MIRECIDE-DB/200 vs. medida de Cloro Total



Comentarios al Método del DPD

1.- El producto Mirecide-DB/200 tiene en contacto con el agua una hidrólisis alrededor del 30%. Hay que tenerlo en cuenta en el momento de las diluciones.

2.- Residuales de cloro interfieren en la determinación. El valor residual de cloro libre en el agua debería ser $<0,1$ ppm Cl_2 y si se trata de cloro total, podemos aceptar hasta <0.4 ppm Cl_2 .

En cualquier caso, el kit de cloro nos va a proporcionar una dosis aproximada de producto. El límite se puede fijar en 30 ppm de Mirecide-DB/200 en cloro total y en 60 ppm en cloro libre.

MIRECIDE-M/86

N° Reg. 02-100-02665

Dosis desinfección: 75 ppm

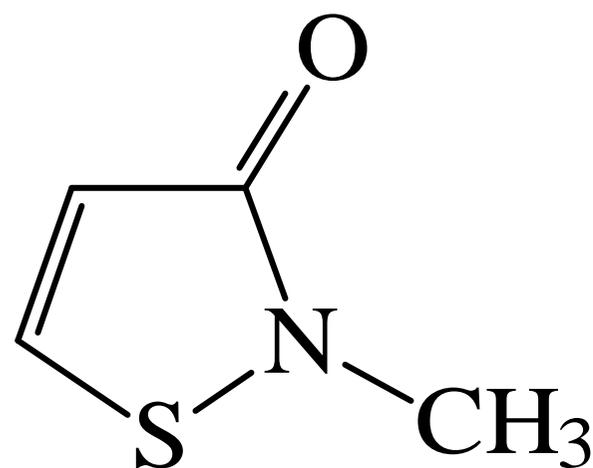
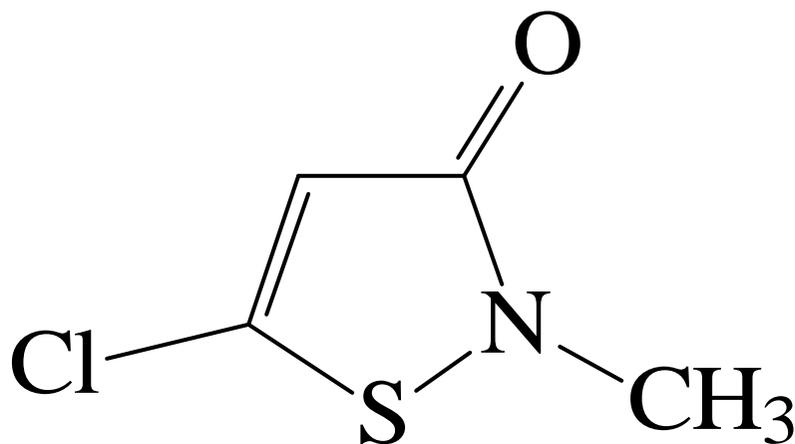
**Dosis de mantenimiento: 75 ppm
(2% CMI/MI)**

ISOTIAZOLONAS

(5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona y
2-metil-4-isotiazolin-3-ona, en relación 3:1)

●N° CAS: 055965-84-9

●Estructura química:



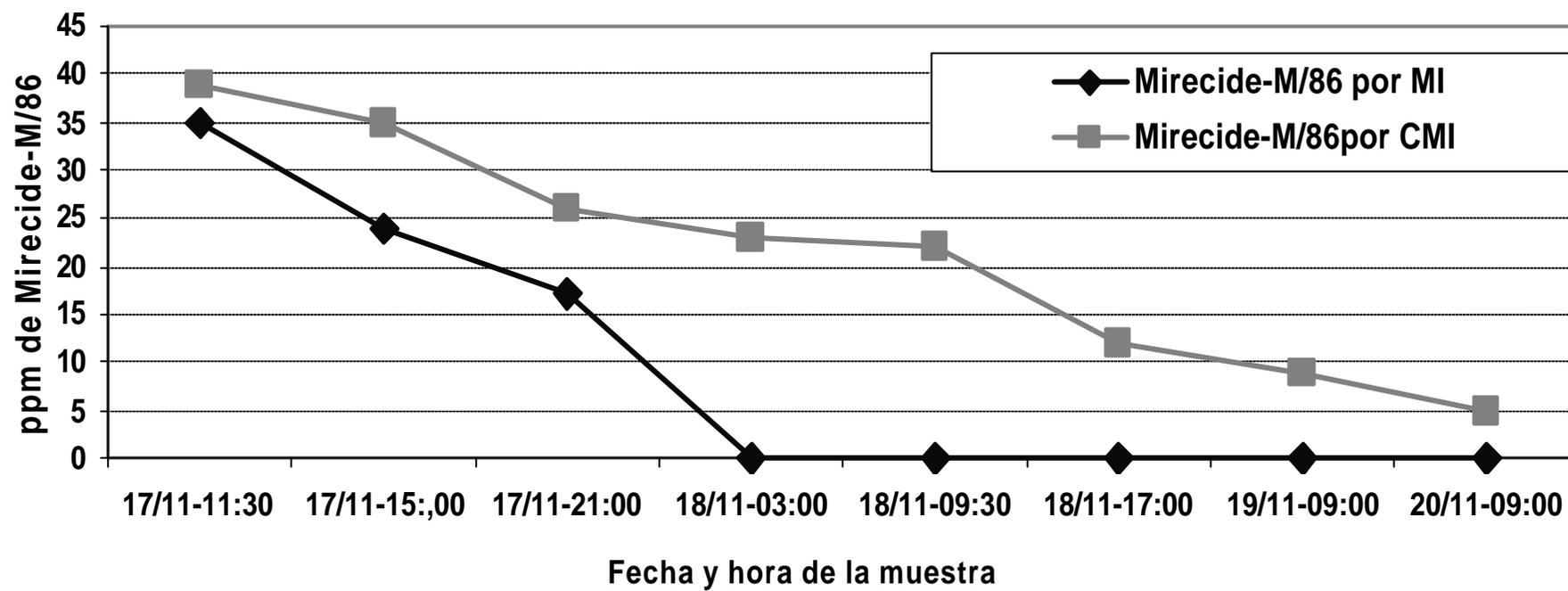
En las siguientes diapositivas se presentan los resultados del seguimiento del producto Mirecide-M/86 en diferentes circuitos de refrigeración, así como se relacionan los métodos analíticos aplicables:

CIRCUITO Nº1		ppm de Mirecide-M/86 por:	
Día	Hora	MI	CMI
10.12.03	40 min después de la adición	35	25
12.12.03	9.00	No detectado	No detectado.
	10.00 (*nueva adición)	42	18
15.12.03	9.00	30	No detectado.
	10.00(*nueva adición)	129	84

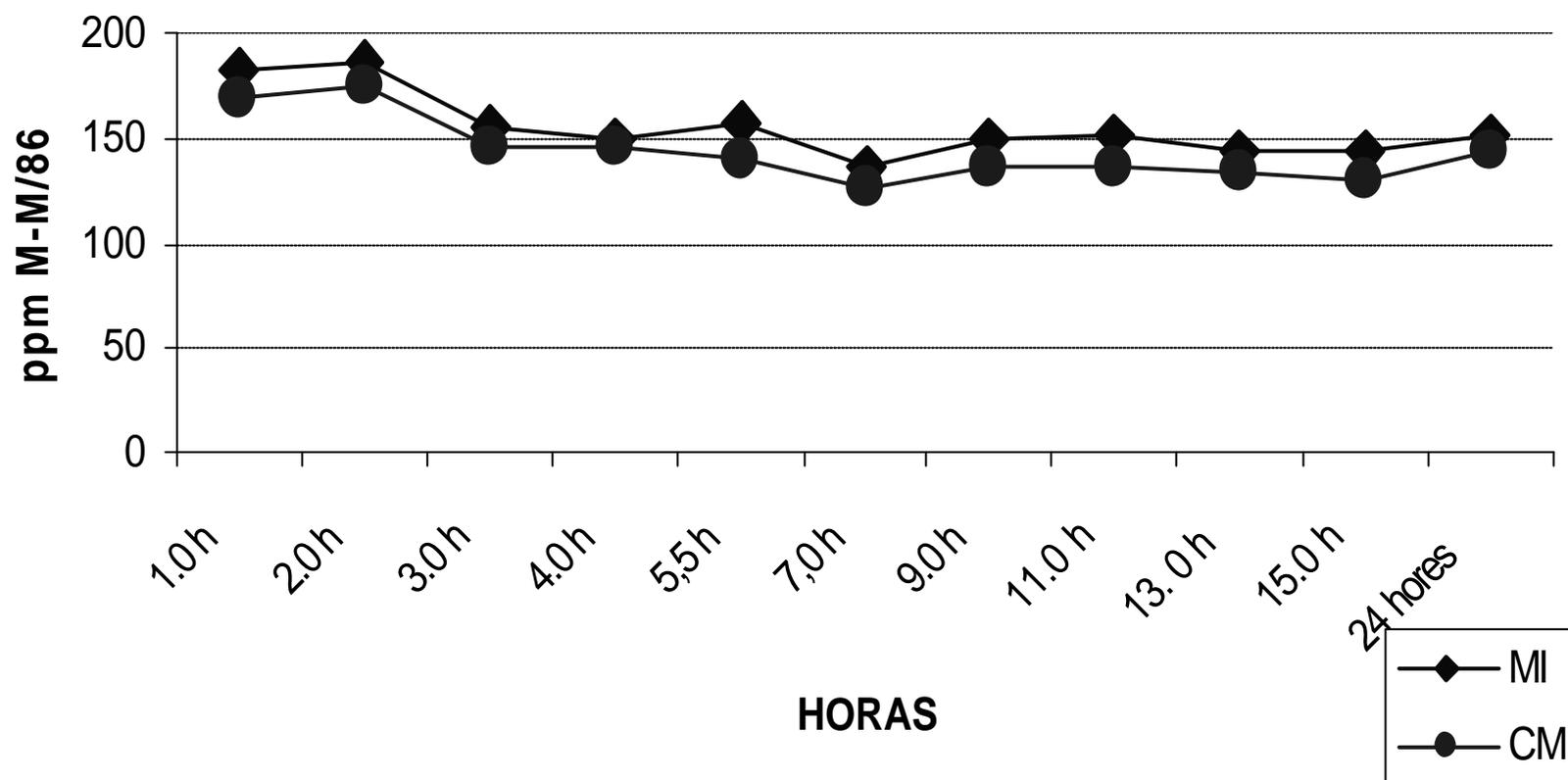
CIRCUITO Nº2		ppm de Mirecide-M/86 por:	
Día	Hora	MI	CMI
10.12.03	40 min después de la adición	56	34
12.12.03	9.00	34	23
	10.00 (*nueva adición)	89	58
15.12.03	9.00	50	42
	10.00(*nueva adición)	101	88

CIRCUITO N°3		ppm de Mirecide-M/86 por:	
Día	Hora	MI	CMI
10.12.03	40 min después de la adición	77	53
12.12.03	9.00	62	37
	10.00 (*nueva adición)	98	82
15.12.03	9.00	92	61
	10.00(*nueva adición)	154	102

CIRCUITO N°4



ESTABILIDAD DE RESIDUALES DE ACTIVOS



CONCLUSIONES

1^a.- Los comportamientos son diferentes en cada circuito. Los residuales encontrados dependen de las características de cada circuito.

Así en el circuito 1, los valores son más bajos y los tiempos de residencia en esta torre se encuentran entre los 2-3 días. Los otros dos circuitos presentan valores más en línea con lo esperado, especialmente el Circuito 3 muestra mayor correspondencia entre los residuales y los valores teóricos adicionados y la que muestra mayor permanencia de las isotiazolonas.

CONCLUSIONES

2^a.- De los dos activos que constituyen las isotiazolonas, la CMI desaparece antes que la MI, lo cual era de esperar, ya que la CMI tiene un comportamiento de acción rápida .

Métodos de determinación de residuales de CMI/MI:

- HPLC (no es método de campo, permite distinguir CMI y MI)
- Kit colorimétrico específico (muy caro).
- Kit colorimétrico desarrollado por LAMIRSA

