



22
24

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Estudios Superiores "CUAUTITLAN"

**"EVALUACION DE BIOCIDAS PARA BACTERIAS
SULFATO - REDUCTORAS EN SISTEMAS
DE ENFRIAMIENTO".**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Químico Farmacéutico Biólogo

P R E S E N T A

Marta Guadalupe Gordo Morales

Director de Tesis: Q. F. I. Andrea Becerril Osnaya

CUAUTITLAN IZCALLI ESTADO DE MEXICO 1986



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

Capítulo	Contenido	Página No.
I.	Introducción	1
II.	Objetivos	27
III.	Material y Métodos	28
IV.	Resultados	
V.	Discusión y Conclusiones	37
VI.	Resumen	42
VII.	Bibliografía	43

1. INTRODUCTION

I. INTRODUCCION.

La mayor parte del agua empleada con fines industriales se usa para enfriar un producto ó un proceso. La disponibilidad del agua en la mayoría de las áreas industriales y su gran capacidad calorífica han hecho del agua el medio de transferencia de calor favorito en las aplicaciones industriales y de servicios. (5)

Una serie de factores han hecho que los sistemas apropiados de agua de enfriamiento sean cada vez más difíciles de mantener.

Uno de los factores más significativos es la disminución en la calidad del agua de reposición utilizada. Esto es debido al aumento del número de Plantas de Potencia generadoras de electricidad y Desarrollo de Complejos Industriales, que dependen de la misma agua de reposición en los Sistemas de Enfriamiento, causando una gran contaminación química del agua; un aumento en la concentración de los sólidos en suspensión; y la sedimentación en las secciones de tubería de bajo flujo. (16) (17)

El agua de enfriamiento empleada en las Plantas de Potencia e Industriales, deberá de reunir determinadas características en lo que respecta a la concentración y tipos de compuestos que normalmente le acompañan, sin embargo, es necesario el hacer notar que dichos compuestos dependen de las fuentes de suministro y de la época del año. (19)

Las fuentes de suministro empleadas para propósitos de enfriamiento se pueden dividir en cuatro tipos:

- a. agua de lluvia
- b. aguas superficiales (ríos, lagos, lagunas, etc.)
- c. agua de mar
- d. aguas de subsuelo (manantiales, pozos artesianos.)

Características de cada uno de los tipos de suministros de agua:

- a. Agua de lluvia.- El agua de lluvia debería de estar libre

de contaminantes, pero a medida que se precipita a la superficie terrestre va contaminándose con gases atmosféricos (O_2 , N_2 , CO , CO_2 , etc.) y humos en suspensión, así como microorganismos, polvo, etc., que normalmente se encuentran en suspensión en la atmósfera. (19)

- b. Aguas superficiales.- Las aguas superficiales están constituidas en su mayor parte por agua de lluvia, de aquí que los contaminantes que la impurifican sean los característicos de las diferentes zonas por las que atraviesan. (19)
- c. Agua de mar.- El agua de mar presenta las más altas concentraciones de sólidos disueltos y materia orgánica, de aquí que su uso esté muy limitado debido al alto costo de tratamiento, pues los métodos requieren en la actualidad de grandes inversiones. (19)
- d. Agua de subsuelo.- Las aguas del subsuelo provenientes de pozos poco profundos pueden ser blandas ó duras, dependiendo de la composición del área que les rodea. La filtración natural, hace que estas aguas estén realmente libres de materia orgánica y turbidez, este tipo de agua generalmente es más blanda que el agua de pozo profundo, ya que ésta tiene una alta concentración de sólidos disueltos. Por lo general el agua de pozo es clara e incolora, no así el agua de manantial que generalmente es afectada por los contaminantes normales de la superficie.

Por lo general el agua proporcionada a las Plantas de Proceso e Industriales, es suministrada por medio de vasos de captación en ríos ó por agua de pozos, el agua proveniente de los vasos de captación, generalmente es sometida a un pretratamiento de clarificación ó filtración con el objeto de eliminarle ciertos elementos en solución y la casi totalidad

de las impurezas en suspensión ó emulsión. (5) (19)

En términos generales podemos considerar que el agua de enfriamiento debe reunir las siguientes condiciones:

- a. no corrosiva.
- b. no debe formar incrustaciones.
- c. no debe causar taponamientos, ni depósitos orgánicos e inorgánicos en el equipo.

Por lo que las especificaciones que deberá reunir una agua de enfriamiento, variarán mucho ya que éstas dependerán de la fuente y del uso a que sea destinada, así como del material del equipo empleado para el Sistema de Enfriamiento. (20)

Sistemas de Enfriamiento.

Los Sistemas de Enfriamiento se pueden clasificar de acuerdo al compuesto que se use como medio enfriante, por lo que se tendrá: (15)

- a. enfriamiento con agua
- b. enfriamiento con aire
- c. enfriamiento con líquidos refrigerantes.

A su vez los Sistemas de Enfriamiento los podemos dividir en:

- a. Sistema de Enfriamiento de un Paso
- b. Sistema de Enfriamiento de Recirculación Abierta
- c. Sistema de Enfriamiento de Recirculación Cerrada

a. Sistema de Enfriamiento de un Paso.- Estos sistemas se emplean en lugares en donde el agua está disponible en grandes cantidades y que requieren de poco ó ningún tratamiento, ya que una vez utilizada es deshechada.

Existen Sistemas de este tipo cuyas aguas han sido tratadas, y su uso es escalonado, esto es, primero el agua se empleará en el equipo que requiera más baja temperatura y el agua de salida de este equipo se alimentará al que

requiera de más alta temperatura y así sucesivamente hasta lograr las mayores temperaturas en el agua, empleándose finalmente ésta como alimentación a calderas ó como agua de algún proceso específico, lo que redundará en un buen ahorro de combustible. (15) (18)

- b. Sistema de Enfriamiento de Recirculación Abierta.- Los Sistemas de Recirculación Abierta son empleados en localidades en donde el agua no está disponible en grandes cantidades, consistiendo éste en recircular el agua a través de una Torre u otro Sistema Abierto de Enfriamiento al equipo que va a ser enfriado y de nuevo recirculado a la Torre de Enfriamiento. Los sistemas se denominan abiertos, debido a que existe contacto directo entre el aire del ambiente y el agua. (15) (18)
- c. Sistemas de Enfriamiento de Recirculación Cerrada.- Estos son empleados en el enfriamiento de máquinas de combustión interna, camisas, etc. en donde el agua empleada como refrigerante circula a través de un cambiador de calor enfriado por agua ó aire, constituyendo un circuito cerrado. (15) (18)

Actualmente en los Procesos Industriales y en las Plantas de generación de Potencia, se requiere de los Sistemas de Enfriamiento con aire y con recirculación abierta, por ser los de mayor aplicación en dichas industrias.

Los Sistemas de Enfriamiento de Recirculación Abierta los podemos dividir en: (20)

- a. Sistema de Estanque de Aspersión.
- b. Sistema de Lagos Naturales ó Artificiales.
- c. Sistemas de Torres de Enfriamiento de Tiro Natural.
- d. Sistemas de Torres de Enfriamiento de Tiro Mecánico.

e. Sistemas de Enfriamiento con Enfriador de Aire.

Dado que el muestreo del agua utilizada en éste trabajo se realizó en Sistemas de Torres de Enfriamiento de Tiro Mecánico, Únicamente describiremos este sistema. (Ver Fig. 1)

Los Sistemas de Torres de Enfriamiento están constituidos por unidades empleadas para el enfriamiento del agua procedente, ya sea de una unidad generadora de potencia ó de una serie de procesos en la cual se utilizará de nuevo como medio refrigerante. (16) (17)

Lo constituyen equipos cuyo fenómeno de transferencia de masa y/o calor se efectúa por contacto directo ó indirecto entre el aire y el agua a enfriar. Dicha transferencia es auxiliada por equipo mecánico ó bien, mediante inducción de aire debido a las diferentes densidades de aire.

Específicamente se mencionarán las Torres de Enfriamiento de Tiro Mecánico, con tiro inducido y flujo a contracorriente, ya que éstas son las existentes en las instalaciones donde se realizó este trabajo. (Ver Fig. 2)

En éstas Torres de Enfriamiento, a diferencia de las Torres de tiro natural a contracorriente, no dependen de las corrientes naturales de aire. En este tipo de Torres el aire es inducido por medio de ventiladores localizados en la parte superior, este aire se introduce por la sección de persianas localizadas en la parte inferior de la Torre. El aire se pone en contacto con el flujo de agua en contracorriente, y se descarga a través del ventilador a altas velocidades, proyectándose hacia la atmósfera. (16)

Con ésto se evita un asentamiento posterior disminuyendo con ello el efecto de recirculación, presentándose ésta solo cuando existan condiciones de viento desfavorables.

Los materiales usados en las Torres son: madera tratada, asbesto, cemento, concreto y materiales plásticos en el soporte del relleno y el relleno suele ser madera tratada ó plás -

tico. (16) (17)

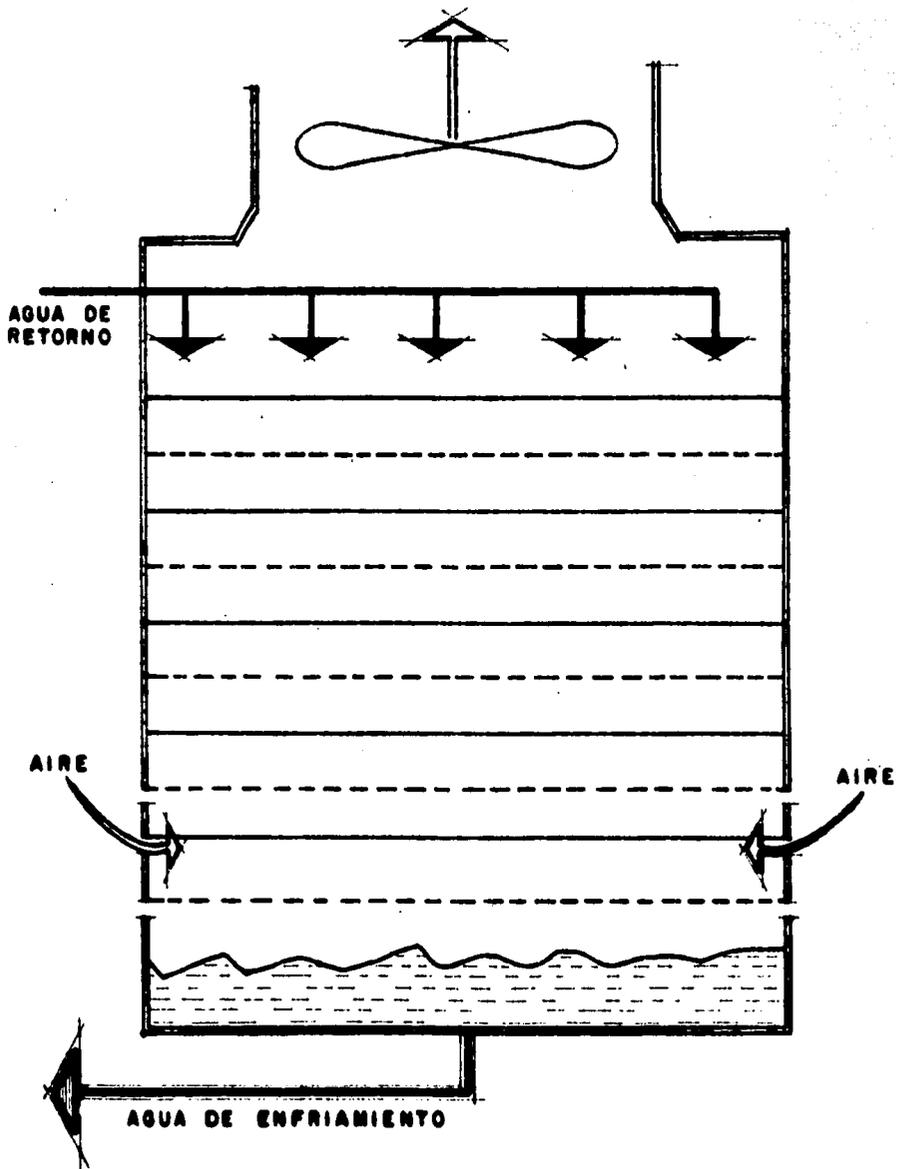
Los Sistemas de agua de enfriamiento están sujetos a - problemas operacionales tales como: corrosión, incrustaciones, lama, espuma, deterioración de la madera y depósitos tanto microbiológicos como de otras sustancias. (5) (8)

Las impurezas que pueden estar presentes en las fuentes de suministro de agua, se pueden clasificar como sólidos disueltos y sólidos en suspensión.

El tipo de impurezas más comunes, así como el estado en que se encuentran y los problemas que ocasionan su presencia en el agua suministrada son: (19) (20)

IMPUREZAS	ESTADO	PROBLEMA OCASIONADO
Fangos, arcillas	suspensión	Olor, incrustaciones y depósitos.
Sedimentos	coloidal	Olor, incrustaciones y depósitos.
Olor	gases disueltos.	
Desperdicios	suspensión, solución.	Corrosión, incrustaciones y ensuciamiento.
Bacterias	suspensión, solución.	Enfermedades, productos de corrosión, ensuciamiento.
Algas	suspensión, coloidal.	Taponamiento, olor, color, ensuciamiento.
H ₂ S	solución	Corrosión, olor, acidez.
Oxígeno	solución	Corrosión general y localizada.
Ca(HCO ₃) ₂	solución	Incrustación.

FIGURA 2
TORRE DE ENFRIAMIENTO CON TIRO INDUCIDO EN
CONTRACORRIENTE



A continuación se resumen los microorganismos que suelen encontrarse en el tratamiento de agua y los problemas que ocasionan: (5)

Tipo de Organismo	Tipo de problema
A. Bacterias	
1. Bacterias formadoras de limo.	Forman limo denso, pegajoso, con el subsiguiente ensuciamiento. Pueden ser impedidos los flujos de agua y ocurre la promoción del crecimiento de otros organismos.
2. Bacterias formadoras de esporas.	Se vuelven inertes cuando su ambiente es hostil. Sin embargo, el crecimiento se reanuda siempre que el ambiente se torna nuevamente adecuado. Es difícil de controlar si se requiere una exterminación completa. No obstante, la mayor parte de los procesos no son afectados por las formadoras de esporas cuando el organismo no se halla en forma de spora.
3. Bacterias depositadoras de hierro.	Causan la oxidación y deposición subsiguiente del hierro insoluble a partir del hierro soluble.
4. Bacterias nitrificadoras.	Generan ácido nítrico a partir de la contaminación de amoníaco. Pueden producir corrosión fuerte.

Tipo de Organismo	Tipo de problema
5. Bacterias reductoras de sulfato.	Generan sulfuros a partir de sulfatos y pueden producir - fuerte corrosión localizada.
6. Bacterias corrosivos anaeróbicas.	Crean ambientes corrosivos localizados por la secreción de desechos corrosivos. Siempre son encontradas bajo otros depósitos en ubicaciones deficientes en oxígeno.
B. Hongos, Levaduras y Mohos.	Causan la degradación de la madera en contacto con el sistema de agua. Causa manchas en los productos de papel.
C. Algas	Crecen en áreas iluminadas por el sol en esteras fibrosas densas. Pueden ocasionar obstrucción de los agujeros de distribución en las cubiertas de las Torres de Enfriamiento ó crecimientos densos en almacenes y estanques de evaporación.
D. Protozoarios	Crecen en cualquier agua que esté contaminada con bacterias: indica desinfección mala.

Ver ejemplos de los grupos mencionados anteriormente en las Tablas 1, 2 y 3 anexas.

T A B L A 1

BACTERIAS EN SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO (8)

TIPO DE BACTERIA	EJEMPLO	PROBLEMAS CAUSADOS	CONDICIONES DE CRECIMIENTO Temperatura	pH
Aerobias, formadoras de esporas	<u>Bacillus mycoide</u> <u>Bacillus subtilis</u>	Lama difícil de eliminar.	20 - 40°C	5 - 8
Aerobias, bacterias del azufre.	<u>Thiobacillus</u> <u>Thiooxidans</u>	Oxidan al azufre, oxidan los sulfitos a sulfatos.	20 - 40°C	0.6 - 6
Anaerobias, bacterias sulfato reductoras	<u>Desulfovibrio</u> <u>desulfuricans</u>	Corrosión por formación de ácido sulfhídrico.	20 - 40°C	4 - 8
Bacterias del hierro	<u>Crenothrix</u>	Forma hidróxido de hierro, causando formación de depósitos.	20 - 40°C	7.4 - 9.5
Aerobias capsuladas	<u>Enterobacter</u> <u>aerógenus</u> <u>Flavobacterium</u> <u>Proteus vulgaris</u> <u>Pseudomona aeruginosa.</u> <u>Serratia alcaligenes.</u>	Severos, forman lama	20 - 40 °C	4 - 8 óptimo 7.4

T A B L A 2

HONGOS EN SISTEMAS DE ENFERMIENTO (B)

TIPO DE HONGOS	EJEMPLO	PROBLEMAS CAUSADOS	CONDICIONES DE CRECIMIENTO	
			Temperatura	pH
Filamentosos	<u>Aspergillus</u> <u>Penicillium</u> <u>Mucor</u> <u>Fusarium</u> <u>Alternaria</u>	Deteriora la madera.	0 - 37°C	2 - 8 óptimo 5.6
Levaduras	<u>Torula</u> <u>Sacoharomyces</u>	Coloración al agua y a la madera.	0 - 37°C	2 - 8 óptimo 5.6

T A B L A 3

ALGAS EN SISTEMAS DE ENRIAMIENTO (8)

TIPO DE ALGAS	E J E M P L O	CONDICIONES DE CRECIMIENTO	
		Temperatura	pH
Verdes	Chlorelia (comunmente unicelular). Ulothrix (filamentosa) Spirogyra (filamentosa)	30 - 35°C	5.5 - 8.9
Azul-verde (pigmento azul)	Anasystis (unicelular, formadora de lama). Phormidium (filamentosa) * <u>Oscillatoria</u> (filamentosa)	35 a 40°C	6.0 - 8.9
Diatomeas	<u>Flagilaria</u> (en serie, larga y delgada). <u>Cyalotella</u> (circular, deforme). <u>Diatoma</u> (larga, rectangular).	17 - 35°C	5.5 - 8.9

* BAJO CIERTAS CONDICIONES, OSCILLATORIA PUEDE ACLIMATARSE EN AGUAS CON TEMPERATURA ELEVADA, HASTA 85°C Y VALORES DE pH HASTA DE 9.5

Las bacterias, el grupo más grande de los organismos perjudiciales, ocasionan los más variados problemas. Por lo común se les clasifica en el Tratamiento de agua por los tipos de problemas que causan: bacterias que forman limo, depositadoras de hierro, reductoras de sulfato, y nitrificadoras. Cada grupo tiene su ambiente preferido y se desarrolla en áreas específicas de un Sistema de agua. Las bacterias aeróbicas, por ejemplo, requieren oxígeno, de modo que se hallan en aguas aereadas, como en el depósito de una Torre de Enfriamiento.

Las bacterias anaeróbicas, por otra parte, no emplean oxígeno y obtienen su energía de reacciones distintas a las de oxidación de sustancias orgánicas. La reducción del azufre en sulfato al ión sulfuro es un ejemplo. Ya que los anaerobios no necesitan oxígeno, se les encuentra en áreas deficientes de oxígeno, por ejemplo, debajo de los depósitos, en rendijas y en lodos. (5)

Las depositadoras de hierro se presentan en agua con alto contenido de fierro ferroso, el que convierten a hidróxido férrico insoluble y que se vuelve parte de la cubierta mucilaginosa alrededor de la célula. Estas se depositan y aceleran la velocidad de corrosión, la cual produce fierro soluble adicional, que aumenta más la población de depositadoras de fierro en el sistema. (5) (8)

Las bacterias nitrificadoras oxidan el amoníaco a nitrato. La reacción de nitrificación se presenta algunas veces en filtros removedores de hierro, acompañado de una reducción de oxígeno y de pH. Estas bacterias se encuentran a menudo en las plantas de amoníaco donde la fuga del amoníaco en el agua de enfriamiento estimula su crecimiento.

Una caída del pH causada por la conversión de amoníaco en nitrato es a menudo la clave de su presencia. (5)

Las bacterias reductoras de sulfato se encuentran en muchos sistemas sujetos a problemas de depósito. Los sulfuros producidos corroen la mayor parte de los metales empleados en

los Sistemas de agua, incluyendo al acero suave, al acero inoxidable y al aluminio. Evidencia de las reductoras de sulfato es el grabado agujerado especial sobre las superficies del metal, algunas veces en forma de anillos concéntricos. (5)

Muchas bacterias segregan una sustancia mucilaginosa que encapsula la célula, evitando el contacto directo del agua, de modo que la célula está protegida contra los biocidas tóxicos simples. El control de las bacterias encapsuladas requiere tanto de oxidación como de dispersión de la cubierta protectora, para que el biocida pueda llegar a la célula. (5)

Las levaduras y el moho pueden vivir sobre materia orgánica muerta ó inerte. Los hongos se encuentran a menudo en estructuras de madera, como en el relleno de las Torres de Enfriamiento y miembros de soporte y algunas veces debajo de las masas de bacterias ó de algas. El ataque por hongos a la madera significa por lo común una pérdida permanente de resistencia de la estructura de madera, de modo que la protección de la madera requiere el control de los hongos desde el momento en que la estructura se pone en servicio. (5) (12)

Las algas necesitan de la luz solar para crecer, de modo que se encuentran en áreas abiertas y expuestas, como los techos de las Torres de Enfriamiento ó las superficies de depósitos, estanques ó lagos.

La mayor parte de las algas crecen en esterres densas y fibrosas que no sólo obstruyen la tubería de distribución y los canales, sino que también presentan áreas para el crecimiento subsecuente de bacterias anaeróbicas bajo los depósitos de algas. (5) (12)

De todos éstos microorganismos, surgen con mucho más problemática, las bacterias sulfato-reductoras del género Desulfobivrio, y en menor extensión, uno de los géneros Clostridium. Por lo que éste trabajo se enfocó a bacterias sulfato-reductoras del género Desulfobivrio, que pueden describirse como seres vibrio móviles, no esporuladas, anaeróbicas obligadas. En otras palabras, son organismos en forma de coma, las cuales crecen en ausencia completa de oxígeno y muestran movimiento.

Este microorganismo usa sulfato como un aceptor de hidrógeno en su metabolismo de producción de energía. (1) (8)

Si las bacterias obtienen su energía de una fuente orgánica tal como lactato de sodio, ellas están referidas como bacterias heterotróficas, como es el caso de los sulfato-reductoras. (8) (21)

Hay varias especies de Desulfovibrio y tienen la estructura característica de vibrios, la morfología de todas las especies es semejante. (8)

Las diferentes especies de Desulfovibrio difieren solamente en el sustrato orgánico en el cual ellas pueden oxidarse. Como resultado de esto, las técnicas usadas para aislar estas bacterias solo las identifican como organismos pertenecientes al género Desulfovibrio, pero no las define. (8)

Las bacterias sulfato-reductoras son organismos totalmente comunes y pueden existir en agua dulce ó salada. Los habitats de estas bacterias son limitados porque son anaerobios estrictos, sin embargo, estas limitaciones en cuanto a sus condiciones de crecimiento son un tanto erróneas porque las sulfato-reductoras pueden fácilmente crear un local en condiciones anaeróbicas y desarrollarse en un sistema, el cual es para todos los fines prácticos, un medio anaeróbico. Estos organismos versátiles existen muy fácilmente en la Ciudad a lo largo de tubos de alcantarillas con algunas especies de bacterias, las cuales son claramente aerobios ó anaerobios facultativos. (8)

Desulfovibrio crece mejor entre 20-30°C, pero puede sobrevivir a temperaturas hasta de 55-60°C. Este organismo raramente ataca los tubos del cambiador de calor debido a que su temperatura de pared es muy alta, pero ocasionalmente ataca la tubería auxiliar.

La lama en el fondo de las Torres de Enfriamiento provee un favorable medio ambiente para el crecimiento de Desulfovibrio. (4)

Los tubérculos producidos por Desulfovibrio consisten en

una cáscara exterior de óxido férrico rojo mezclado con óxido de hierro magnético negro, conteniendo un centro blando, negro de sulfuro ferroso. (1)

Es importante saber que Desulfovibrio son bacterias sésiles (es decir, se pegan por sí mismas a una superficie y crecen). Por lo tanto, el número de bacterias flotando en una muestra de agua es solamente una indicación aproximada de las condiciones bacteriológicas (con respecto a Desulfovibrio). (8)

Es posible tener una baja cuenta de Desulfovibrio y sin embargo tener grandes cantidades, creciendo en infestaciones activas sobre la superficie del tubo. No obstante una cuenta alta de estos microorganismos tomados en el agua de muestras a través del sistema es indicativo de un alto nivel de infestación. Esto es porque el API (American Petroleum Institute) Standard para bacterias sulfato-reductoras explica que - algún nivel de Desulfovibrio presente en el sistema es una fuente potencial de problemas bacteriológicos. (8) (13)

Contrariamente el Standard para la cuenta de población total de bacterias aeróbicas establece que un nivel alto de contaminación de bacterias aeróbicas es a partir de 10,000 bacterias/ml. (8)

Existen dos métodos usados comúnmente en la Industria del Petróleo para identificar y contar Desulfovibrio. Ellos son:

- 1) Método API RP-38 . (13)
- 2) Método de Diluciones Seriadas. (8)

Actualmente, en el Instituto Mexicano del Petróleo, se implementó un nuevo método tomando como referencia el Método ASTM-993 y la Técnica del Número Más Probable (MPN) para cuantificar bacterias Coliformes (Método APHA 407-A y Método APHA 407-D), que es una prueba estadística, la cual fué utilizada en esta investigación. (14) (22) (23)

El caldo usado para identificar bacterias sulfato-reductoras debe ser específico para estos organismos. Para llevar a cabo esto, se deben tener las siguientes condiciones:

- El medio de cultivo debe ser anaeróbico y estéril
- La fuente de azufre debe ser de un tipo inorgánico, usualmente sulfato de magnesio.
- Debe contener un sustrato orgánico, el cual sea fácilmente oxidable a ácido acético por todas las cepas conocidas de Desulfovibrio.

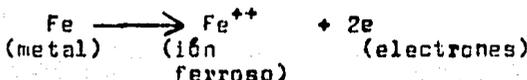
Este generalmente es lactato de sodio.

- El medio de cultivo debe tener un pH entre 7.0 y 7.5 para condiciones ideales de crecimiento.
- Debe contener un compuesto ferroso en el medio de agar ó caldo. La formación de áreas negras en el agar sólido ó el cambio a negro del medio de cultivo líquido indica la presencia de reducción bacteriana de sulfato inorgánico a sulfuro. (8)

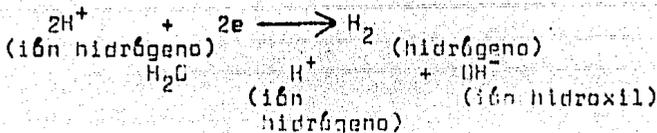
Cuando se dice que Desulfovibrio corroe fierro y acero, significa que causa una progresiva deterioración del metal por su conversión en productos no metálicos corrosivos. La corrosión de fierro por bacterias sulfato-reductoras es rápida y diferente a la oxidación ordinaria, esto no es autolimitante. (1)

Una explicación del mecanismo de corrosión bacteriana de acero y fierro por Desulfovibrio se ilustra como sigue. (2)

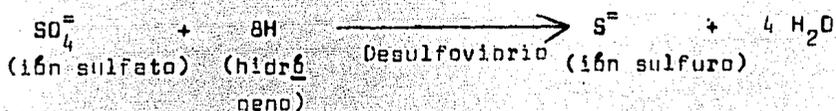
1. Reacción Anódica:



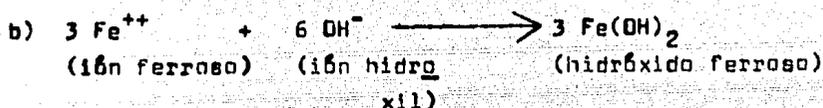
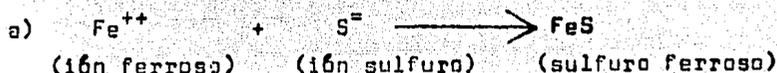
2. Reacción Catódica:



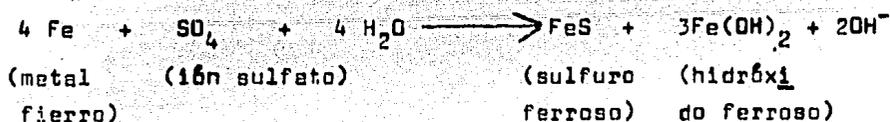
3. Despolarización Catódica por Desulfovibrio:



4. Reacciones de Productos de Corrosión:



5. Ecuación Completa Balanceada para la Reacción de Corrosión:



Las ecuaciones (1) y (2) representan las reacciones anódicas y catódicas usuales, la ecuación (3) es el paso esencial, representa la despolarización catódica por medio de una enzima hidrogenasa. Este organismo así participa directamente en el proceso de corrosión consumiendo la capa monoatómica de átomos de hidrógeno elemental producidos en los cátodos. (1) (8) (4)

Las ecuaciones (4a) y (4b) representan la formación de productos de corrosión.

La ecuación (5) es la reacción completa y balanceada, que muestra que la proporción de fierro total corroído a fierro, formando sulfuro ferroso deberá ser de 4:1; en la práctica, - la proporción usualmente es menor. (1)

Desulfovibrio causa problemas por lo siguiente:

- Actúan como despolarizadores del cátodo activando el H⁺ catódico en las celdas de corrosión.
- Forman celdas de concentración de ácido acético (el mismo-

Ácido es un producto metabólico de Desulfovibrio).

- Generan un ataque sencillo en el hierro por desprendimiento de ácido sulfhídrico (sulfuro de hidrógeno). (8)

Además intervienen en otras actividades que alteran los sistemas de enfriamiento y la industria, tales como:

- Remoción de metales pesados. Los iones de los metales pesados ó de sus sales precipitan al reaccionar con el ácido sulfhídrico dando los respectivos sulfuros; éstos contribuyen al taponamiento de tuberías y filtros de los circuitos de enfriamiento.
- Contaminación del agua para uso industrial y doméstico donde causa severos daños; en ésta última por el manchado de utensilios de plata.
- Contaminación del agua de ríos y lagos ocasionando grandes daños a la ecología de estos sitios, causando la destrucción del plancton. (11)

El propósito de cualquier control en las Torres de Enfriamiento, no es esterilizar el sistema, ya que nunca se conseguiría, puesto que hay una inoculación constante debido a que es un sistema abierto.

Un programa efectivo de control microbiológico, debe utilizar material microbicida de amplio espectro. Estos materiales tienen la capacidad de controlar una gran variedad de microorganismos incluyendo bacterias, hongos y algas. (5)

Los más utilizados son los "Biocidas", que son agentes químicos que aniquilan la materia viva. La adición de un biocida para un programa de prevención y control, debe hacerse una vez que se ha efectuado un procedimiento de limpieza. (5)

El tratamiento químico debe seleccionarse para que controle el crecimiento de microorganismos dentro de límites razonables y así evitar la corrosión que pueda resultar de las bacterias sulfato-reductoras. (4) (2)

Una vez seleccionado el biocida, los puntos de tratamiento y el método deben ser diseñados para obtener el mayor beneficio. (24)

Para seleccionar un método de control, deben considerarse los siguientes factores:

El factor importante es que el biocida sea capaz de actuar sobre los tipos de microorganismos anaerobios presentes en el agua de los Sistemas de Enfriamiento; el otro factor, es el económico, en donde el programa pueda realizarse mediante el uso de pequeñas cantidades de un biocida costoso y altamente efectivo, ó bien usando grandes cantidades de biocida barato y de mediana efectividad. (4) (5)

Existen diferentes tipos de biocidas tales como:

1. Compuestos inorgánicos: Gas cloro, hipoclorito de sodio,

hipoclorito de calcio, peróxido de hidrógeno, sulfato de cobre. (5)

2. Compuestos orgánicos: sales organo-arsenicales, isocianuros clorados, complejos orgánicos con plata, sales de acetato de cobre, compuestos organo-mercúricos, óxidos organo-estánicos, óxido estaño-butileno, ácido tricloroacético, acroleína, formaldehído, glutaraldehído, derivados acetilénicos, fenoles, pentaclorofenol, fenolato de sodio, clorofenol, hexaclorofenol, diclorofeno, cloruros cuaternarios de amonio con varias cadenas largas de alquilo, compuestos cuaternarios benzil-amonio con varias cadenas largas de alquilo, cloruro de cetil-piridinium, disobutil-fenoxi-etoxi-dimetil-benzil, cloruro de amonio, óxido de etileno, etilenamina, metilromuro, diaminas de distribución de varios alquilos en cadena larga, sales de acetato, propionato, adipato de varias alquildiaminas, derivados de sulfamidas, alquil-ditiocarbamatos, 2-nitro, 2-etil, 1-3 dimorfolinopropano, dicloruro de hidantoina, etc. (5)

La acción microbicida ó influencia estática, puede dividirse en 4 categorías:

- 1.- Choque osmótico ó ruptura electrolítica
- 2.- Inhibición metabólica ó inactivación
- 3.- Oxidación ó formación de complejos con componentes celulares clave.
- 4.- Combinación de los anteriores.

Los biocidas más comunente empleados son:

Biocidas Oxidantes:

- 1.- Cloro.

Un método común para la prevención del crecimiento microbiano, es el uso del cloro, éste puede aplicarse

como gas ó en forma de líquido como hipoclorito de sodio. El procedimiento básico consiste en drenar gas cloro de un cilindro, a una presión de 40-80 psi y mediado en un flujo de agua para tener una solución de 0.1-0.2 % de cloro. La solución de cloro resultante es inyectada directamente en el Sistema de Enfriamiento en un punto en el que se mezcle rápidamente, éste puede ser la entrada de un condensador, bomba de succión u otro punto y hay que agregar suficiente cloro para que reaccione con cualquier sustancia oxidable presente. Esto se conoce como la "Demanda de Cloro" y la dosis debe ajustarse para que se de un exceso de cloro de 0.5-1.0 ppm. (4) (5)

La demanda de cloro depende del contacto del mismo con las materias oxidables del agua, por lo tanto, el menor tiempo de contacto de cloro con cualquier sustancia que reaccione con él, nos dará mayor proporción del biocida disponible. Esto quiere decir que el punto ideal para la inyección del cloro, debe ser lo más cerca al cambiador de calor sucio, aunque es impráctico ya que hay muchos cambiadores de calor a lo largo de una Planta. (4)

Las escalas de las dosis generalmente están entre 1-10 ppm y son aplicadas durante 15 minutos cada 4 hrs. La frecuencia no puede predecirse, ya que no es posible predecir el desarrollo biológico dentro de un Sistema. Si la dosis es demasiado baja, o el intervalo entre la dosis es alto, entonces el cloro libre residual, tiene poco tiempo para penetrar el espesor de la capa de organismos.

El pH del agua de enfriamiento también ejerce influencia en la efectividad de la cloración y el más adecuado está entre 6 y 7.

El cloro puede ser afectado por los contaminantes y no es práctico tratar de controlar el crecimiento microbiano total sólo con cloro y debe tenerse cuidado del ataque químico del mismo

en la Torre. El costo del equipo dosificador debe compararse con la dosificación simplificada de los biocidas no oxidantes. (4) (5)

2.- Compuestos N-clorados.

Existen varios compuestos N-clorados que algunas veces son usados como fuente activa de cloro, entre ellos están la Cloramina-T; sulfocloramida de p-tolueno; 1,3 dicloro 5,5 dimetil hidantoina y ácido tricloro-cianúrico. En general la actividad de los derivados N-clorados es mucho más lenta que cuando hay elementos libres, a excepción de tener $\text{pH}=9$. (6) (7)

El 1,3 dicloro 5,5 dimetil hidantoina debe hidrolizarse para que sea efectivo, esto se logra en el agua y los productos de la hidrólisis son: 1 cloro 5,5, dimetil hidantoina, N-cloroisopropilamina y ocurre la división del anillo de hidantoina. La formación del hipoclorito proveniente del ión cloro, da el efecto de biocida. (6) (7)

En general los biocidas oxidantes, como el cloro, los hipocloritos y los compuestos organoclorados matarán rápidamente todos los organismos en el sistema si el cloro libre se pone en contacto directo con los organismos el tiempo suficiente y a una dosis bastante fuerte. También retienen su efectividad ya que los organismos no pueden adaptarse al cloro o volverse resistente a él. (5)

Sin embargo, los biocidas oxidantes también reaccionan con contaminantes como H_2S , NH_3 , lignina de pulpa, azúcares de madera y otras sustancias orgánicas. Esto aumenta la cantidad de cloro necesaria para los propósitos biocidas. No son persistentes y decaen rápidamente después que se detiene la alimentación del producto químico. No penetran las masas de lodo y pierden su efectividad cuando el pH aumenta. (5)

Así, los biocidas oxidantes requieren tratamientos complementarios para mejorar su efectividad.

Estos tratamientos incluyen: (5)

- dispersantes para remover las masas de limo que existan y para prevenir que los organismos se asienten sobre las superficies que transfieren el calor.
- penetrantes para permear las masas orgánicas y exponer y - y matar a los organismos que se hallan debajo de la superficie.
- biocidas para el control de organismos en sistemas contaminados con H_2S , NH_3 y otros agentes reductores.

Biocidas No Oxidantes.

Los biocidas no oxidantes ofrecen una posibilidad para el control de la actividad microbiana en sistemas que son incompatibles con el cloro, como los sistemas de agua con alto contenido de materia orgánica ó amoníaco.

Tienen las siguientes características:

1. Actividad independiente del pH
2. Persistencia
3. Control de organismos como hongos, bacterias y algas.

Ya que todos estos beneficios no se encuentran por lo común en un solo biocida penetrante, se formulan ingredientes individuales en productos apropiados diseñados para incrementar el funcionamiento global en aplicaciones muy específicas. Por ejemplo, los sistemas de las máquinas de papel, sistemas abiertos de agua de enfriamiento, y agua de procesos en Plantas de alimentos. (5)

Los biocidas no oxidantes actúan interfiriendo con la actividad de las células y su crecimiento. Los productos químicos usualmente empleados son: compuestos de amonio, aminas, fenoles clorados, compuestos organo-metálicos y compuestos orgánicos de azufre. (4)

Los compuestos amínicos y de amonio debido a que son surfactantes, interfieren en la ósmosis normal de las células -

vivas causando así deshidratación y plasmólisis. Los compuestos organo-metálicos y los fenoles clorados, reaccionan con sustancias del protoplasma e interfieren en el metabolismo normal, dando como resultado la muerte de la célula. Los biocidas no oxidantes se usan fácilmente, adicionándose en forma de "dosis-choque" de manera intermitente y a diferencia del cloro no se usa equipo dosificador. (4) (5)

Los compuestos de azufre aparentemente interfieren con la actividad enzimática celular e interrumpen el metabolismo y el crecimiento de la célula. (4)

En sistemas muy grandes, donde se utiliza la cloración, la función del biocida no oxidante es de sanear la Torre de Enfriamiento, ya que es la principal fuente de contaminación aérea. La pequeña cantidad de cloro libre que regresa a la Torre de Enfriamiento, se pierde con la aereación resultante del ciclo de enfriamiento. En la práctica se ha encontrado que es adecuada una dosis-choque mensual en el lapso de un año y en el caso de un programa combinado con cloración. (5)

En los sistemas que dependen únicamente del uso de biocidas no oxidantes, se recomienda el uso de dos biocidas diferentes, alternándolos, pues esto ayuda a prevenir el crecimiento, particularmente de las bacterias resistentes a un tipo de biocida. Esto se debe a que un Sistema de Enfriamiento es un ambiente dinámico donde todas las formas de crecimiento están cambiando constantemente, si un tipo de crecimiento muere, otro toma su lugar, ya que hay competencia continua por las sustancias disponibles así como por las áreas de crecimiento. El uso constante de un biocida, puede provocar un crecimiento por eliminación de su competidor, especialmente si el crecimiento resultante es altamente resistente al biocida. (5)

Cualquier tipo de biocida en un Sistema de Enfriamiento, debe considerarse como Preventivo en el mantenimiento y guar-

dar así el sistema limpio biológicamente. Esta operación es más simple que la limpieza de un sistema sucio y deteriorado, no sólo debe eliminarse a los grandes crecimientos sino prevenirse el bloqueo por organismos muertos, el cual restringe el flujo en el sistema. Esto ocasiona un aumento de costo, - puesto que hay que hacer "purgas" varias veces en el período de limpieza y también detener la Planta para permitir la remoción de despojos acumulados. (5)

Biocidas inactivadores de las Enzimas.

1.- Bistiocianato de metileno. $\text{CNS-CH}_2\text{-CNS}$, es un tóxico poderoso para bacterias, hongos y algas. El fragmento tiocianato bloquea la transferencia de electrones en la cadena respiratoria de los microorganismos. Este producto también ataca a las bacterias anaerobias como: Desulfovibrio ya que este organismo también tiene citocromos con fierro, que son vulnerables al fragmento tiocianato. (4)

En la respiración normal, el fierro trivalente acepta electrones de la citocromo-deshidrogenasa primaria. El tiocianato reacciona con el ión férrico para formar una sal débil de $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ y en exceso un complejo rojo de $\text{Fe}(\text{CNS})_6^{3-}$. (4)

El bistiocianato de metileno se hidroliza rápidamente a un pH mayor de 8.0, es inactivado por el ión férrico circulante en el sistema, con el que forma el complejo mencionado. No es soluble en agua y si se aplica disuelto en un disolvente no miscible como la nafta, la mayor parte de él permanece en el disolvente. Por lo tanto se ha propuesto el uso de dispersantes específicos y penetrantes, en productos líquidos formulados con bistiocianato de metileno. (26) Un dispersante es usado para producir una concentración efectiva del ingrediente activo a través del sistema de agua y los penetrantes se requieren para invadir la capa de lama formada por bacterias y algas. (27)

2.- Acroleína. $\text{CH}_2=\text{CH-CHO}$, pertenece al grupo de compuestos aldehído beta-insaturados. Es inflamable, volátil, de olor irritante, y se oxida fácilmente al aire formándose la poliacroleína, lo que se evita con algún agente reductor como la hidroquinona en pequeña cantidad.

Este producto probablemente ataca al grupo sulfhidrilo en sistemas proteínicos y enzimáticos. Se ha encontrado que

los microorganismos se adaptan a la acroleína, la toxicidad inicial de 1.5ppm aumenta a 18 ppm después de 100 días de adaptación de los microorganismos, ésta es una concentración impráctica para el Sistema de Enfriamiento. (9)

3.- Metales Pesados.- En Ingeniería sanitaria, el crecimiento de algas es controlado agregando sulfato de cobre - en donde es suficiente una concentración de cobre de 0.1-1.0 ppm, aunque hongos y bacterias no son afectados por estas bajas concentraciones. (5)(4)

Por lo tanto las sales cúpricas no son apropiadas para agua de enfriamiento ya que los iones cúpricos se adhieren al acero causando corrosión.(4)

Los metales pesados están en competencia por los cationes naturales asociados a los grupos ácidos en proteínas y enzimas. El mercurio ataca a los grupos tiol de las enzimas produciendo un trastorno al metabolismo. El estaño probablemente funciona de la misma forma, pero es más efectivo contra bacterias gram positivas y gram negativas.(4)

Biocidas Tóxicos que rompen la Pared Celular y afectan al Citoplasma.

Son un grupo de compuestos químicos que tienen efecto tóxico debido a que son surfactantes y contienen un grupo hidrofílico y un grupo hidrofóbico de balance. (4)

Los surfactantes se clasifican de acuerdo a la carga eléctrica de la porción hidrofílica en la molécula. Como los compuestos aniónicos solo son efectivos contra los organismos gram positivos, no se usan en Sistemas de Enfriamiento. El efecto tóxico de estos productos depende de la afinidad para orientarse en la superficie de la membrana citoplásmica, en -

donde produzca daño citolítico. En contraste con los venenos para la enzima, en donde se requiere poca cantidad, de estos productos se requieren altas concentraciones para atacar a la pared celular, puesto que su acción es de grado mecánico. (4)

1.- Clorhidrato de dodecilguanidina. Es importante porque no solo extermina algas y bacterias, sino también forma una unión electrostática con los grupos carboxilo de las fibras de madera, proporcionando protección contra los hongos. (10)

2.- Clorofenoles.- La afinidad de los fenoles y los clorofenoles para orientarse a nivel de interfase, juega un papel importante para la toxicidad hacia los microorganismos.

Los fenoles se combinan con la pared celular mediante un fenómeno de absorción y luego hay infiltración a la membrana citoplásmica, formando una solución coloidal con el citoplasma, que es letal por la precipitación de las proteínas. La presencia de materia orgánica en exceso tiene poco efecto en la actividad de los fenoles. Las esporas son resistentes al fenol en bajas concentraciones y las bacterias pueden desarrollar resistencia, aún cuando el crecimiento es inhibido, los organismos continúan vivos. (4) (5)

Los fenoles clorados se usan en el pretratamiento para Sistemas de Enfriamiento y son efectivos contra bacterias, hongos y algas. Los fenoles penetran la madera mejor que sus correspondientes sales sódicas, los fenolatos. (4)

3.- Sales cuaternarias de amonio.- Si se desea la penetración de masas de limo y algas junto con la persistencia entonces se aplican por lo común aminas y productos cuaternarios. El empleo de dichos productos con la cloración suele

permitir reducir la dosificación del cloro. (5)

Muchos de estos biocidas son agentes activos de superficie y pueden, en consecuencia, dispersar masas de limo. Esto permite que el cloro y otras sustancias tóxicas lleguen a ponerse en contacto con los organismos que, en condiciones normales, no dañarían. La humectabilidad de las masas de limo orgánico es aumentada, de manera que las sustancias tóxicas pueden penetrar bajo la masa para dar con las bacterias corrosivas anaeróbicas. (5)

Los compuestos cuaternarios atacan al material fosfolípido de la membrana citoplásmica causando lisis y muerte celular. (4) El calcio y magnesio, reducen la toxicidad de los compuestos orgánicos ya que compiten con los sitios ácidos. La resistencia a los productos cuaternarios es adquirida, ya que la adaptación es un fenómeno común. Estos compuestos son inhibidos por agentes catiónicos como sales inorgánicas, óxidos y materia orgánica. No tiene efecto sobre las esporas y tienen actividad fungicida a concentraciones de 100 a 300 ppm, aún cuando forma espuma, ésta es inofensiva. (4)

Casi siempre sin excepción, los mejores resultados en los biocidas es adicionarlos periódicamente y de una vez, en cantidad suficiente para producir concentraciones de 20 a 30 ppm en el agua de recirculación, para bacterias sulfato-reductoras. (4) (10)

II. O B J E T I V O S

II. OBJETIVOS.

- Evaluar la Efectividad de 9 Biocidas comerciales, probando diferentes concentraciones de éstos, para determinar la concentración mínima que presente mejor efectividad, contra bacterias sulfato-reductoras en agua de Torres de Enfriamiento.
- Realizar un análisis económico de los Biocidas, para determinar si el Biocida más efectivo, también es - costeable.

III. MATERIAL Y METODOS

III. MATERIAL Y METODOS.

Material y Equipo de Laboratorio.

- Material de vidriería en general utilizado en un Laboratorio (tubos con tapon de rosca, con capacidad de 20ml., pipetas serológicas de 5ml. y 1ml., etc.)
- Estufa (0-300° C)
- Refrigerador
- Campana de Flujo Laminar
- Esterilizador (autoclave)
- Balanza granataria
- Balanza analítica.

Reactivos.

- Medio de cultivo para bacterias sulfato-reductoras (Modificación de la fórmula de Seckwith) :

Fosfato de potasio dibásico (K_2HPO_4)	0.5 gr.
Cloruro de amonio (NH_4Cl)	1.0 gr.
Sulfato de magnesio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)	2.5 gr.
Sulfato ferroso amoniacal $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0.1 gr.
Cloruro de calcio ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)	0.1 gr.
Lactato de sodio al 60%	6.0 gr.
Agua	1000.0 ml.

Nota: Disolver las sales agregando al último el sulfato ferroso amoniacal. El lactato de sodio agregarlo antes de esterilizar.

- Solución Isotónica (9 gr. de NaCl en 1000 ml. de agua - destilada).

Biocidas a estudiar:

- 1.- Calgon M-133.- Biocida con sales dispersantes y sales cuaternarias de amonio.
- 2.- Calgon M-212.- Biocida Órgano-estañado adicionado de sales cuaternarias de amonio.
- 3.- Bistiocianato de metileno al 40%. - Biocida Órgano-sulfurado.
- 4.- Ossamonio CB-50 (Cloruro de Benzalconio U.S.P. al 50%).
Biocida Órgano-clorado.
- 5.- Ossamonio 2250.- Biocida con sales cuaternarias de amonio.
- 6.- Aquatreat AT-21.- #
- 7.- Aquatreat AT-29.- Biocida Órgano-sulfurado.
- 8.- Aquatreat AT-38.- Biocida Órgano-estañado.
- 9.- Retzloffxj-9003.- #

No se sabe exactamente la composición de dichos Biocidas.

Diagrama de Trabajo.

Muestra de Agua Preparada



Poner en contacto con varias concentraciones del Biocida.



Las mezclas agua-biocida se dejan reposar 24 hrs. a temperatura ambiente en una atmósfera baja de O_2 .



Se toman alícuotas en tubos con tapón de rosca. De 1.0 ml. a 0.0001 ml.



Incubar los tubos 7 días a $34^{\circ}C$.



Observación de resultados:
Prueba positiva: formación de precipitado negro.
Prueba negativa: sin cambio.

Nota: Esto se realiza para cada uno de los biocidas escogidos.

Muestras: se realiza en botellas estériles, las cuales se llenan para excluir el oxígeno del medio.

Muestras: Agua de Torres de Enfriamiento.

Preparación del agua utilizado en el trabajo experimental:

- a) Inocular 10 ml. de muestra de agua de la Torre de Enfriamiento en botellas previamente esterilizadas.
- b) Llenar las botellas hasta el borde superior con el medio de cultivo (estéril y frío) para evitar la penetración de oxígeno en la botella.
- c) Incubar durante 7 días y observar si hay formación de un precipitado negro en el fondo ó en las paredes de la botella, en caso de ser así la prueba se toma como positiva.
- d) Solamente se utilizan las que den resultados positivos, - las que den resultados negativos se deshechan.
- e) Las botellas positivas, se agitan rigurosamente y se ponen 50 ml. en 950 ml. de agua de Torre de Enfriamiento. Esto último se realiza en botellas con capacidad de 1lt.

Esto se hace, con el objeto de tener una cantidad más representativa de bacterias sulfato-reductoras en el agua a examinar, y así poder apreciar mejor los efectos del biocida.

Procedimiento General.

A. Preparación de muestras problema.

1. Preparación del agua que se va a utilizar, como se indicó anteriormente.

2. Preparación de la serie. Preparar las series de muestras problema como sigue: en un matraz erlenmeyer, adicionar 100 ml. de muestra de agua problema + el biocida a las diferentes concentraciones con que se va a trabajar (20, 30, 40, 50 y 100 ppm).

Agitar cada uno de los matraces que contienen la mezcla agua-biocida, obviamente con los diferentes biocidas y a diferentes concentraciones, y pasar rápidamente a tubos con tapón de rosca llenándolos hasta el borde superior para excluir el oxígeno del medio.

3. Tiempo de acción del Biocida. Se deja actuar durante 24 hrs. en condiciones de reposo y a temperatura ambiente.

4. Análisis Microbiológico.

Realizar la técnica para la determinación de bacterias sulfato-reductoras Método IMP (Modificación de ASTM D-993, APHA 407-A y APHA 407-D) :

a) Esterilizar el material de vidrio en la estufa a 170°C durante 2 hrs.; los tubos de dilución que contienen 9 ml. de solución isotónica de NaCl y el medio de cultivo en el autoclave a 121°C , a 15 lb. durante 15 min.

b) Agitar la muestra problema y realizar diluciones decimales hasta 10^{-4} (esto se realiza utilizando

tubos con 9 ml. de solución salina y 1 ml. de la muestra problema).

c) Por cada dilución se siembran 3 tubos con el medio de cultivo (Modificación de la fórmula de Beckwith), así como de la muestra sin diluir.

d) Incubar durante 7 días a 34°C.

Todas las operaciones anteriores deberán realizarse en un ambiente estéril, lo que se logra con una campana de flujo laminar.

e) Interpretación. La observación de un precipitado negro se toma como prueba positiva.

De ahí tomar el número de positivos y pasar a las tablas del MPN (Número Más Probable).

5. Confirmación. El experimento se realiza por triplicado para obtener valores promedio de la efectividad, que sean representativos.

B) Preparación de muestras testigo. Se lleva a cabo la misma secuencia que para las muestras problema, solo que no se adiciona el biocida. (Continuar según el diagrama de trabajo)

C) Cálculo de la Efectividad. El porcentaje de efectividad de los biocidas, se obtiene con el número de bacterias/100ml. obtenido en la tabla de resultados de la técnica del MPN para bacterias Coliformes, que también es aplicable a bacterias sulfato-reductoras.

No. colonias del testigo ----- 100 %
No. colonias del problema ----- x %

$$x \% = \frac{\text{No. colonias problema} \times 100\%}{\text{No. colonias testigo}}$$

$$\text{Efectividad } Y \% = 100 \% - x \%$$

El número de colonias presentes al realizar la cuenta para el MPN para el testigo representa el 100 % de microorganismos viables en las muestras de agua sin biocida.

El porcentaje (x) representa el número de colonias presentes en la muestra problema. La efectividad (Y %) es el porcentaje de microorganismos afectados letalmente.

Efectividad promedio.- Se obtiene promediando los porcentajes obtenidos en los 3 experimentos de efectividad.

IV. RESULTADOS

TABLA 4. Resultados de los análisis para determinar la Efectividad del Biocida Calgon H-133.

CONCENTRACION	EFICIENCIA			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	\bar{x}
20 ppm	74.16 %	74.16 %	78.18 %	75.50 \approx 76 %
30 ppm	90.00 %	90.00 %	90.00 %	90 %
40 ppm	93.75 %	93.75 %	94.16 %	93.88 \approx 94 %
50 ppm	99.98 %	99.98 %	99.99 %	99.98 \approx 100%
100 ppm	100.00 %	100.00 %	100.00 %	100%

GRAFICA I
EFICIENCIA DEL BIOCIDA "CALSON H-133"

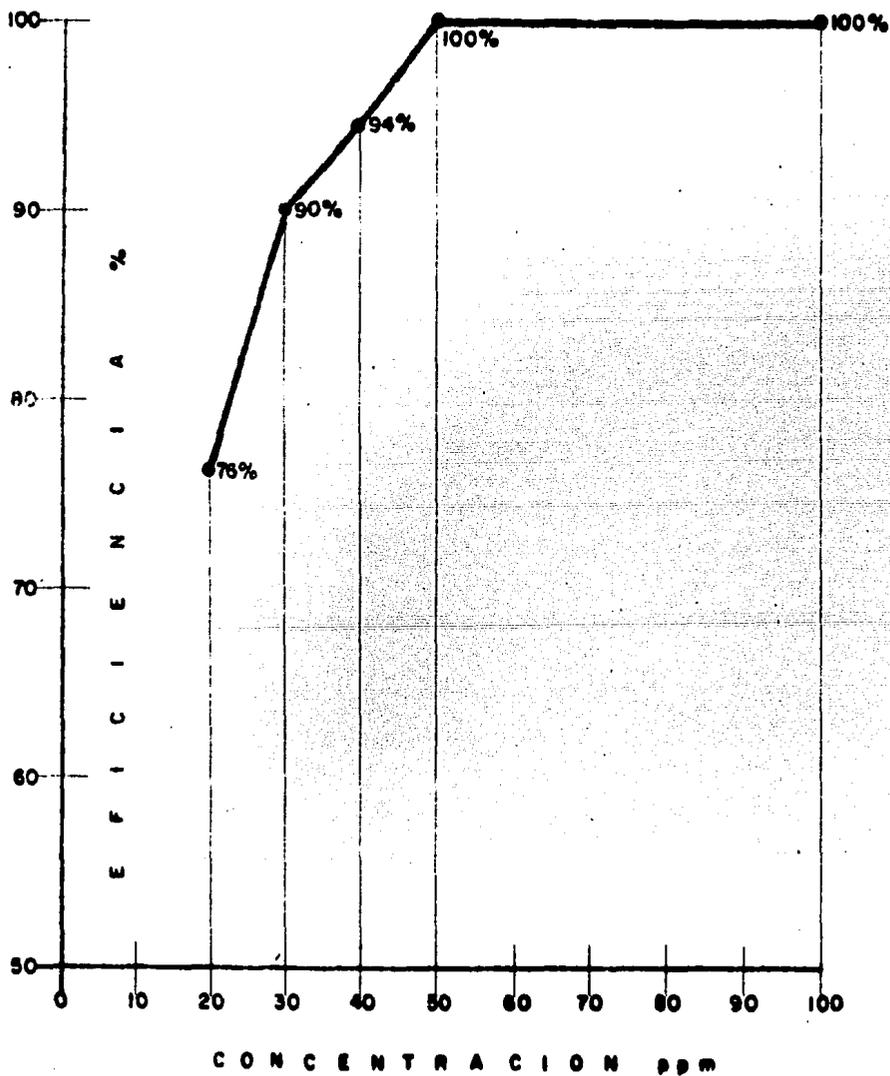


Tabla 5. Resultados de los análisis para determinar la Efectividad del Biocida Calgon M-212.

CONCENTRACION	EFICIENCIA			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	\bar{x}
20 ppm	47.82 %	54.16 %	54.16 %	52.04 \approx 52%
30 ppm	78.18 %	80.83 %	80.50 %	79.97 \approx 80%
40 ppm	89.09 %	89.09 %	90.00 %	89.39 \approx 89%
50 ppm	99.50 %	99.91 %	99.98 %	99.93 \approx 100%
100 ppm	99.99 %	100.00 %	100.00 %	99.99 \approx 100%

GRAFICA 2

EFICIENCIA DEL BIOCIDA "CALGON H-212"

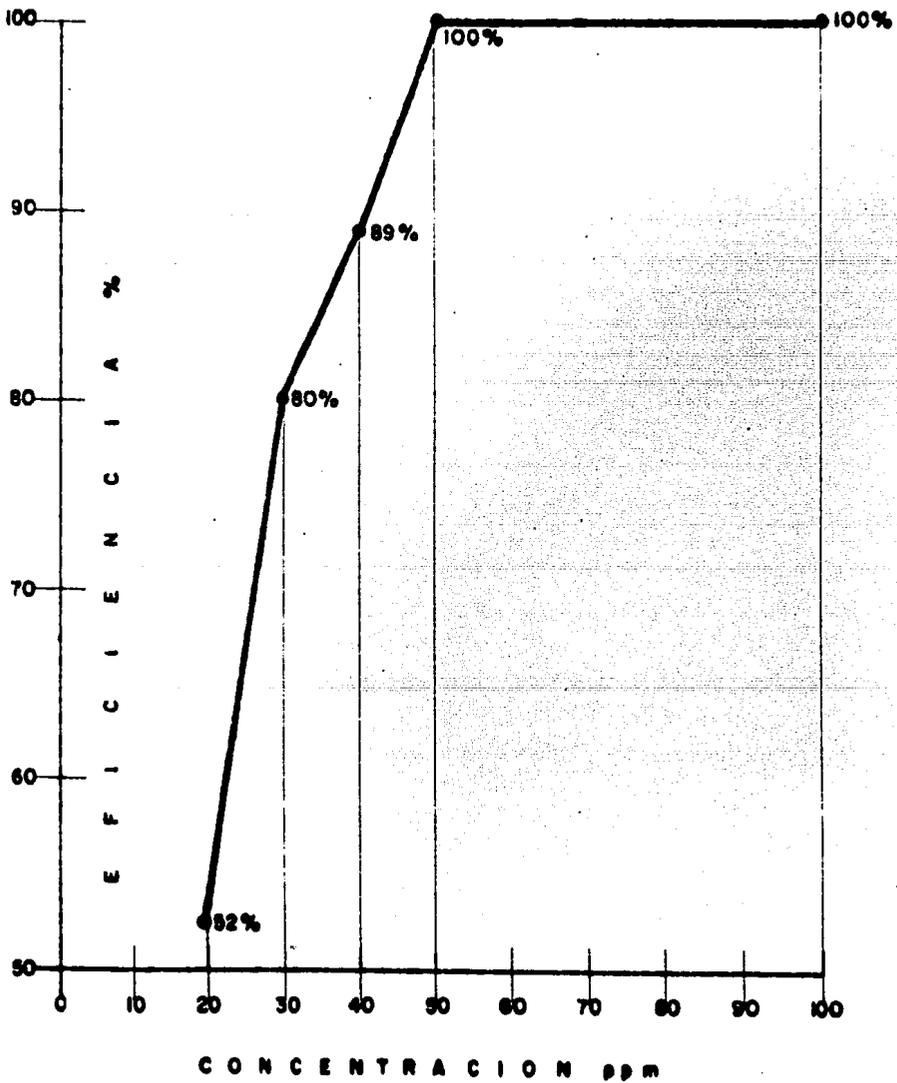


TABLA 6. Resultados de los análisis para determinar la Efectividad del Biocida Bistiocianato de metileno al 40 % .

CONCENTRACION	EFICIENCIA			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	\bar{x}
20 ppm	0.00 %	0.00 %	0.00 %	0.00 0 %
30 ppm	0.00 %	0.00 %	0.00 %	0.00 0 %
40 ppm	12.50 %	12.50 %	16.66 %	13.88 \approx 14%
50 ppm	53.65 %	54.16 %	54.16 %	53.99 \approx 54%
100 ppm	74.23 %	77.14 %	78.18 %	76.51 \approx 77%

G R A F I C A 3

EFICIENCIA DEL BIOCIDAS "DISTIOCIANATO DE METILENO"
AL 40%

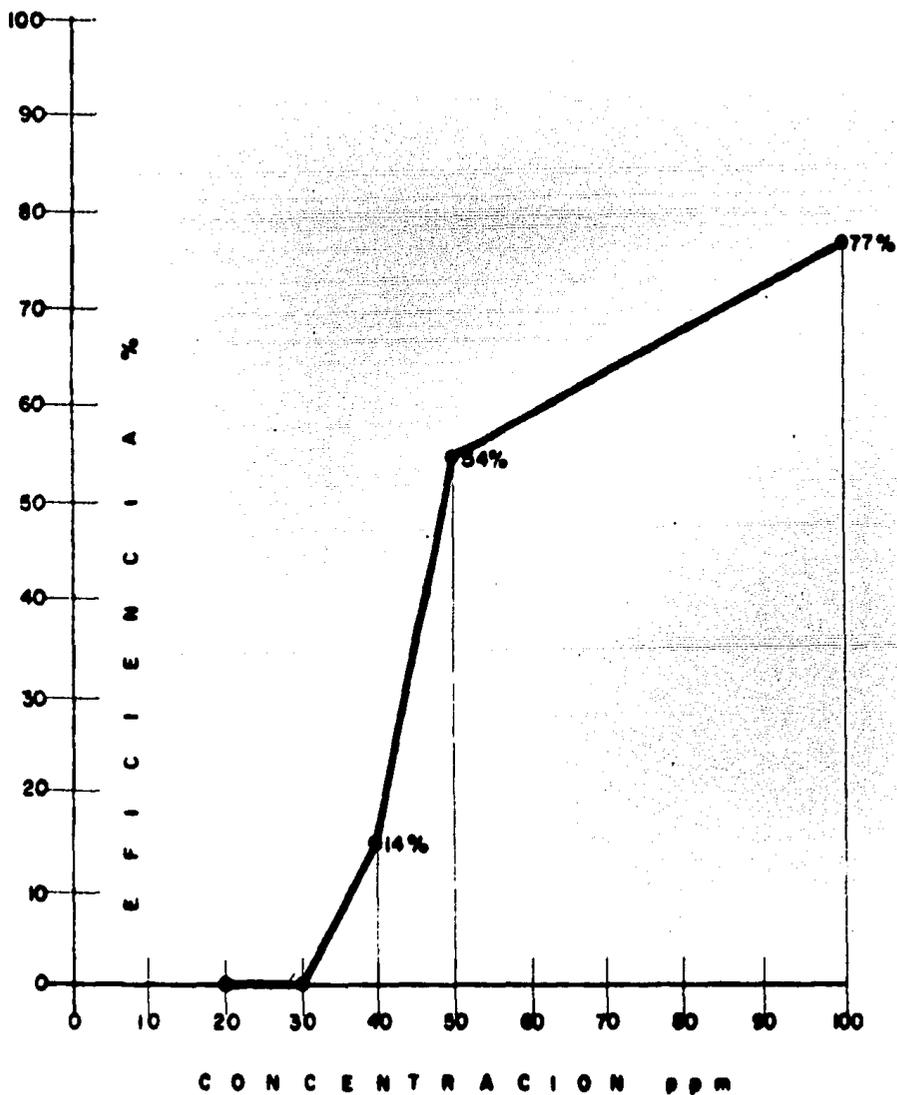


TABLA 7. Resultados de los análisis para determinar la Efectividad del Biocida Ossemonio CB-50 (Cloruro de Benzalconio U.S.P. al 50 %).

CONCENTRACION	EFICIENCIA			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	\bar{x}
20 ppm	49.68 %	53.25 %	54.16 %	52.36 \approx 52 %
30 ppm	60.48 %	62.25 %	62.25 %	61.66 \approx 62 %
40 ppm	73.42 %	73.42 %	74.28 %	73.70 \approx 74 %
50 ppm	78.18 %	80.83 %	81.25 %	80.08 \approx 80 %
100 ppm	98.25 %	99.00 %	99.63 %	98.96 \approx 99 %

G R A F I C A 4

E F I C I E N C I A D E L B I O C I D A " O S S A M O N I O C B - 5 0 "

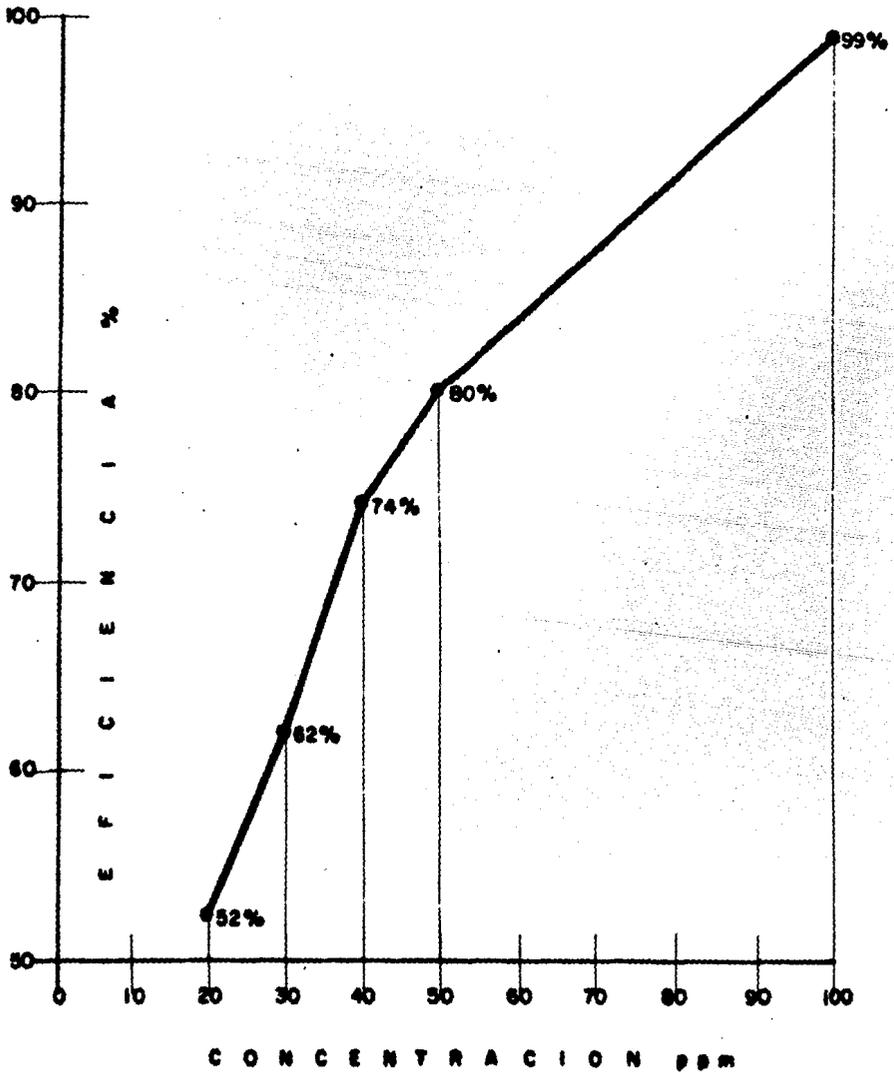


TABLA 8. Resultados de los análisis para determinar la Efectividad del Biocida Ossamonio 2250.

CONCENTRACION	EFICIENCIA			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	\bar{x}
20 ppm	74.28 %	74.28 %	76.08 %	74.88 \approx 75 %
30 ppm	78.18 %	80.83 %	80.83 %	79.94 \approx 80 %
40 ppm	86.28 %	86.28 %	86.28 %	86.28 \approx 86 %
50 ppm	90.00 %	90.00 %	90.00 %	90 %
100 ppm	99.90 %	99.90 %	99.93 %	99.91 \approx 100%

GRAFICA 5

EFICIENCIA DEL BIOCIDA "OSSAMONIO 2250"

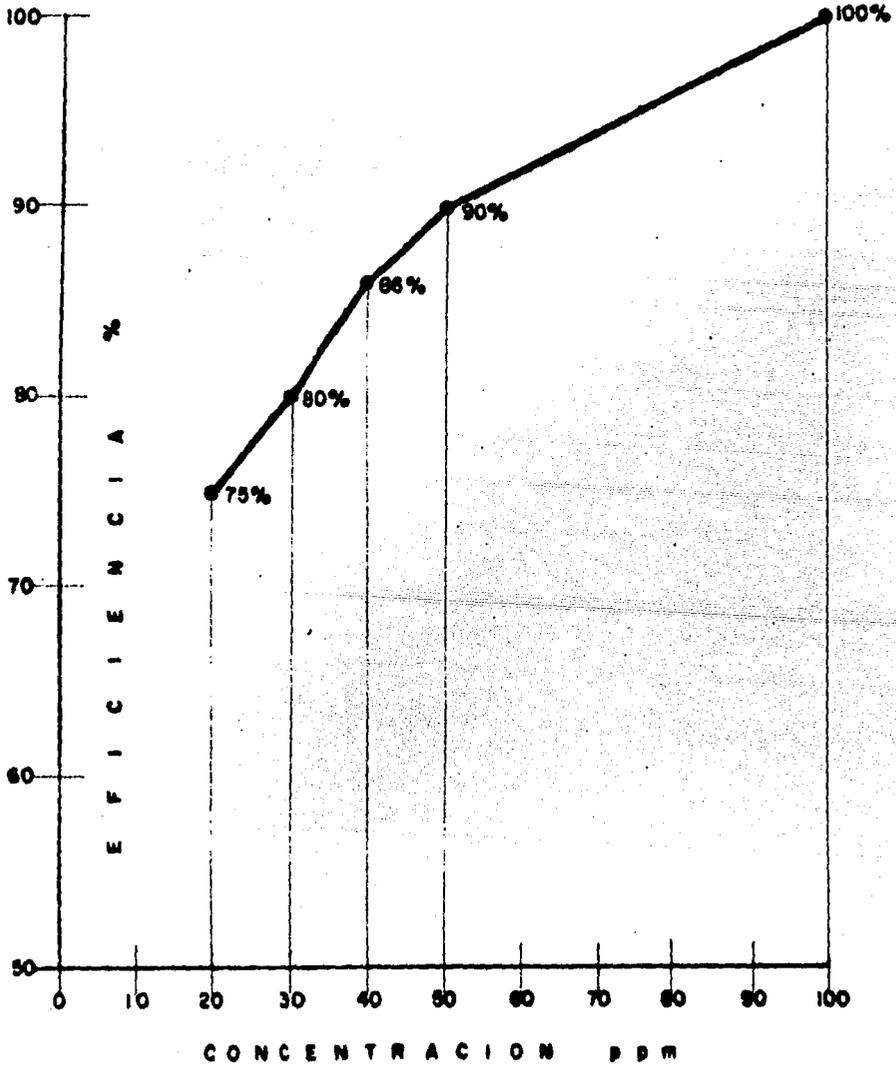


TABLA 9. Resultados de los análisis para determinar la Efectividad del Biocida Aquatreat AT-21.

CONCENTRACION	EFICIENCIA			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	\bar{x}
20 ppm	37.14%	37.14%	40.00%	38.09 \approx 38 %
30 ppm	47.82%	54.16%	54.16%	52.04 \approx 52 %
40 ppm	65.71%	65.71%	68.57%	66.66 \approx 67 %
50 ppm	78.18%	80.83%	80.83%	79.94 \approx 80 %
100 ppm	97.81%	98.08%	99.73%	98.54 \approx 99 %

G R A F I C A 6

EFICIENCIA DEL BIOCIDA "AQUATREAT AT-21"

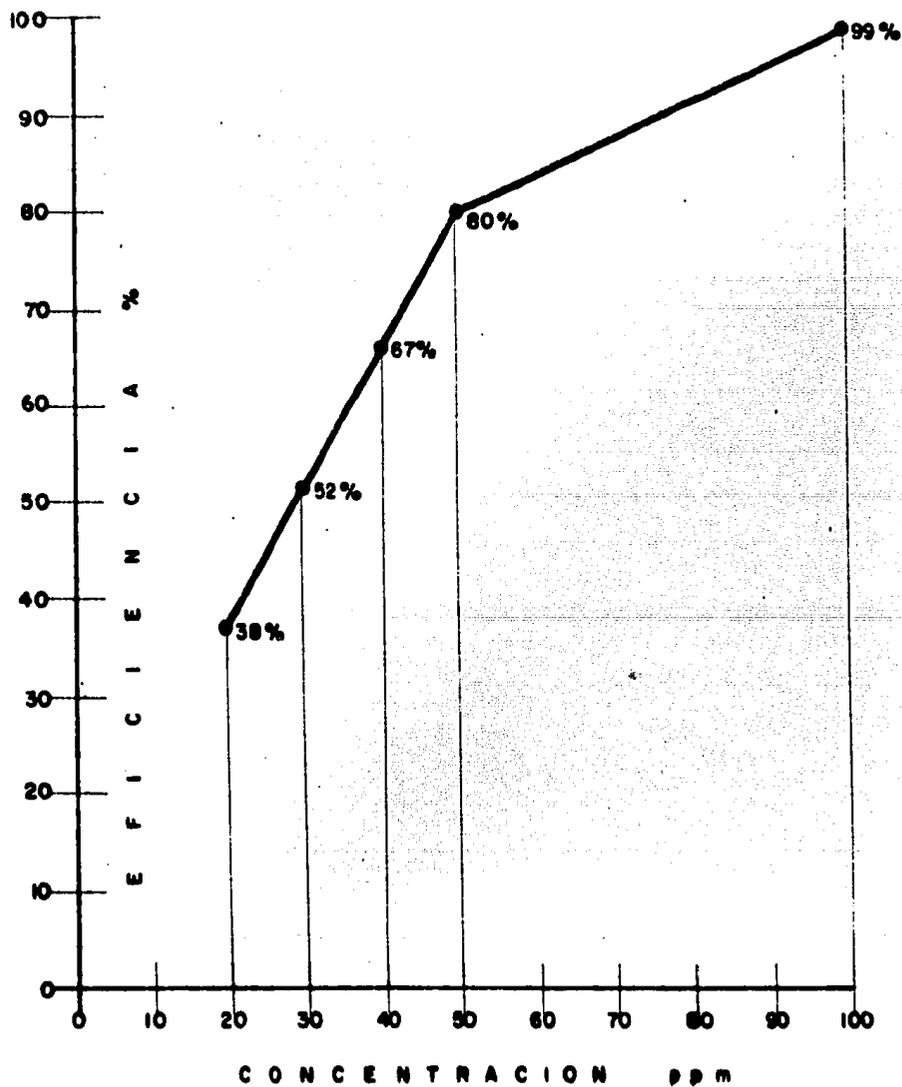


TABLA 10. Resultados de los análisis para determinar la Efectividad del Biocida Aquatreat AT-29.

CONCENTRACION	EFICIENCIA			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	\bar{x}
20 ppm	57.82 %	58.18 %	58.18 %	58.06 \approx 58 %
30 ppm	74.42 %	74.42 %	76.08 %	74.97 \approx 75 %
40 ppm	82.08 %	83.69 %	83.69 %	83.15 \approx 83 %
50 ppm	88.75 %	90.00 %	90.00 %	89.58 \approx 90 %
100 ppm	94.28 %	95.42 %	95.42 %	95.04 \approx 95 %

GRAFICA 7

EFICIENCIA DEL BIOCIDA "AQUATREAT AT-29"

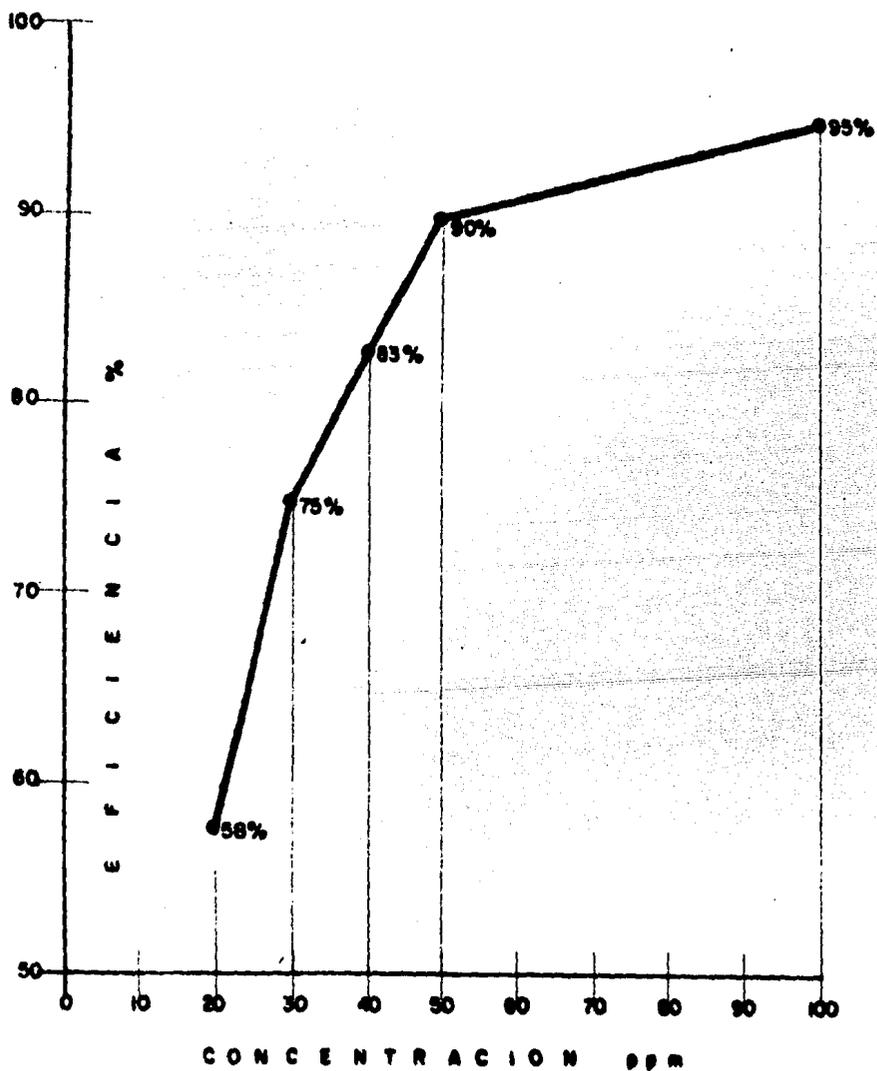


TABLA 11. Resultados de los análisis para determinar la Efectividad del Biocida Aquatreat AT-38.

CONCENTRACION	EFICIENCIA			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	\bar{x}
20 ppm	47.82 %	47.82 %	50.16 %	48.60 \approx 49 %
30 ppm	54.16 %	58.18 %	58.18 %	56.84 \approx 57 %
40 ppm	74.54 %	74.54 %	76.08 %	75.05 \approx 75 %
50 ppm	94.60 %	95.27 %	95.27 %	95.04 \approx 95 %
100 ppm	98.03 %	98.03 %	99.00 %	98.35 \approx 98 %

GRAFICA 8

EFICIENCIA DEL BIOCIDA "AQUATREAT AT-30"

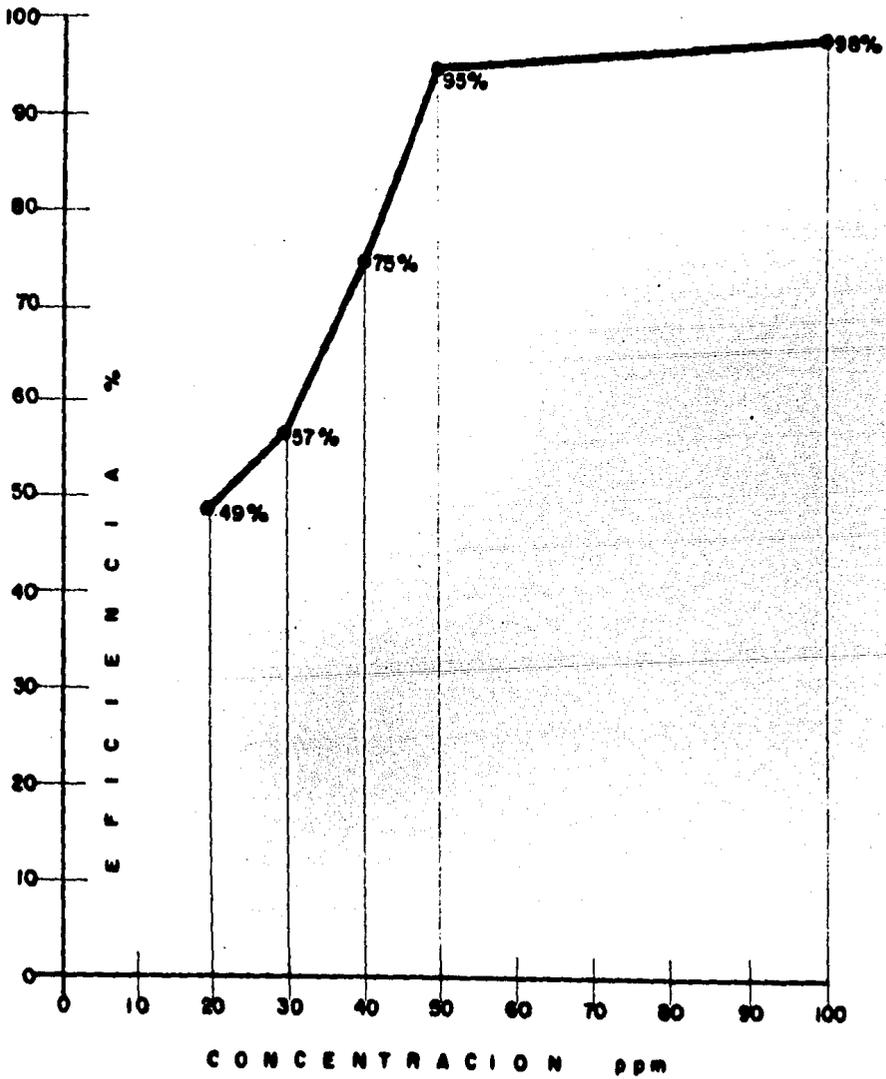
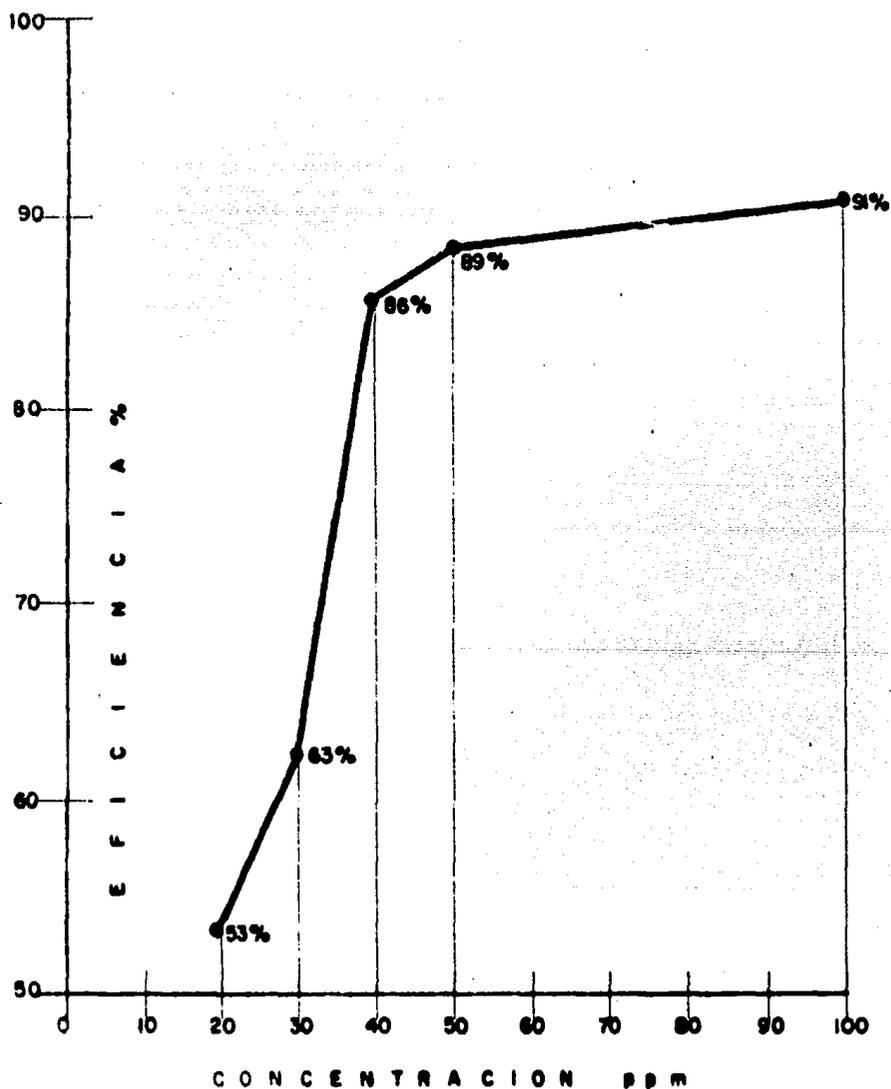


TABLA 12. Resultados de los análisis para determinar la Efectividad del Biocida Retzloffxj-9003.

CONCENTRACION	EFICIENCIA			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	\bar{x}
20 ppm	50.40 %	54.16 %	54.16 %	52.90 \approx 53 %
30 ppm	63.42 %	63.42 %	63.42 %	63.42 \approx 63 %
40 ppm	84.35 %	86.28 %	86.28 %	85.63 \approx 86 %
50 ppm	88.00 %	88.00 %	90.00 %	88.60 \approx 89 %
100 ppm	90.00 %	91.42 %	91.42 %	90.94 \approx 91 %

GRAFICA 9

EFICIENCIA DEL BIOCIDA "RETZLOFFXJ-9003"

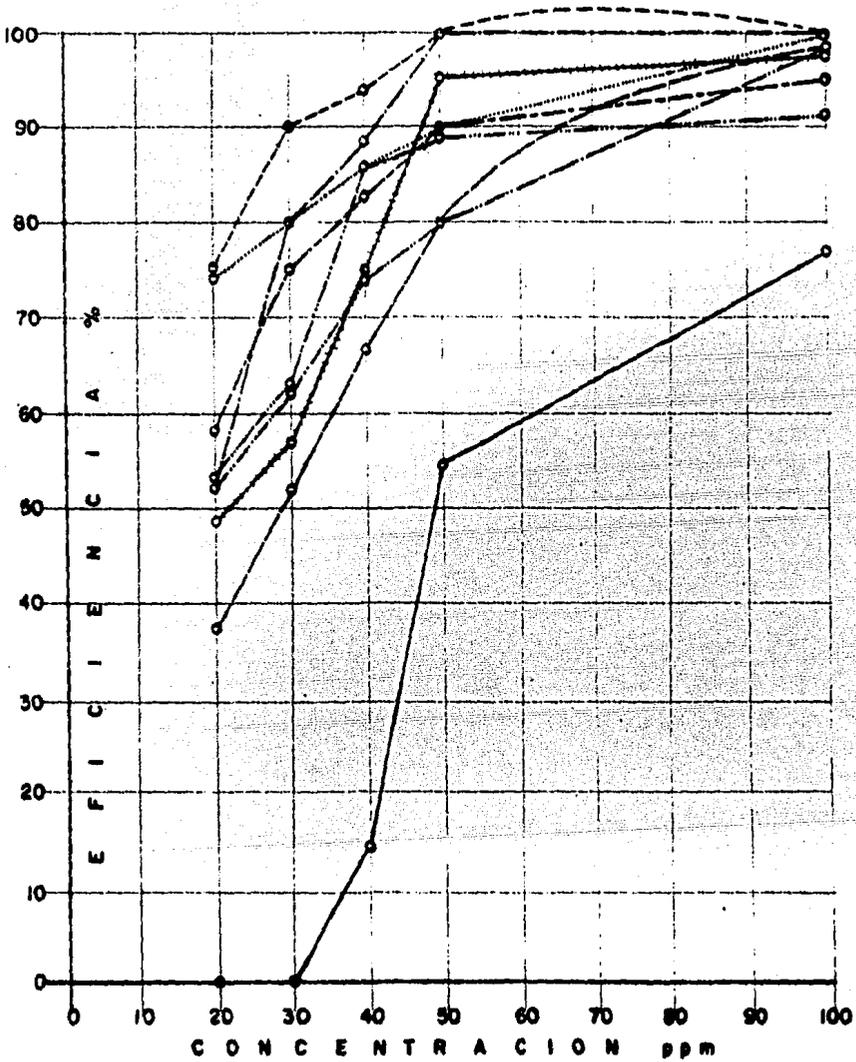


T A B L A 1.3

**RESUMEN DE RESULTADOS DE CADA UNO DE LOS DIFERENTES
BIOCIDAS CON SUS CONCENTRACIONES CORRESPONDIENTES**

Nombre Biocida	C O N C E N T R A C I O N				100 ppm
	20 ppm	30 ppm	40 ppm	50 ppm	
1.Calgon H-133	76 %	90 %	94 %	100 %	100 %
2.Calgon H-212	52 %	80 %	89 %	100 %	100 %
3.Bistiocianato de Metileno al 40%	0 %	0 %	14 %	54 %	77 %
4.Ossamonio CB-50	52 %	62 %	74 %	80 %	99 %
5.Ossamonio 2250	75 %	80 %	86 %	90 %	100 %
6.Aquatreat AT-21	38 %	52 %	67 %	80 %	99 %
7.Aquatreat AT-29	58 %	75 %	83 %	90 %	95 %
8.Aquatreat AT-38	49 %	57 %	75 %	95 %	98 %
9. Retzloffxj-9003	53 %	63 %	86 %	89 %	91 %

GRAFICA 10
EFICIENCIA DE TODOS LOS BIOCIDAS UTILIZADOS



SIMBOLOGIA

--- CALGON H-133

--- OSSAMONIO CB-50

--- AQUATREAT AT-29

--- CALGON H-212

--- OSSAMONIO 2250

--- AQUATREAT AT-38

--- BISTIOCIANATO DE METILENO AL 40%

--- AQUATREAT AT-21

--- RETZLOFFXJ-9003

Como complemento a los experimentos se realizó un estudio de Análisis de Variancia, con el objeto de confirmar la validez de los trabajos realizados.

En el mismo, se compararon los valores promedio de eficiencia obtenidos para los Biocidas 1, 2, 5, 7, 9 porque presentaron mayor Efectividad, determinándose que los resultados de la Tabla No. 13 (Resumen de resultados de cada uno de los diferentes Biocidas con sus concentraciones correspondientes), además de representativos son confiables.

Análisis Económico de los Biocidas.

Este estudio se realiza con el objeto de conocer si el biocida más efectivo es costeable en relación a la dosificación seleccionada.

Biocida	Precio \$ Kg.	Dosificación ppm	Costo según \$/1000 lt.
H-133	985.00	30	29.55
H-212	938.00	40	37.50
Oseamonió-2250	880.00	50	44.00
AT-38	950.00	50	47.50
AT-29	1900.00	50	95.00

En el análisis económico mencionado arriba, se puede observar que el costo menor de acuerdo a la dosificación, es para el Biocida H-133, seguido del H-212.

La selección de la dosificación se realizó tomando una eficiencia del 90 % de cada biocida, considerando este porcentaje como efectivo.

V. DISCUSSION Y
CONCLUSIONES

V. DISCUSION Y CONCLUSIONES.

Discusión.

Los productos usados corrientemente para el control del crecimiento de microorganismos, denominados Biocidas, son compuestos de amplio espectro y tienen la habilidad de controlar el crecimiento de una gran variedad de microorganismos. (5)

Dentro de los Biocidas disponibles en el mercado los más empleados en todos los Sistemas de Enfriamiento con agua son los Biocidas Órgano-clorados. (4) (5)

Se ha observado que su utilidad principal es para el control de microorganismos aerobios. (5) Prueba de ello, es el Biocida Ossamonio CB-50 (Biocida Órgano-clorado) que es el que generalmente se utiliza en los Sistemas de Enfriamiento. Dicho biocida se utilizó en el presente trabajo, pero contra microorganismos anaerobios, y se observó una efectividad del 52% y 62% con una concentración de 20 y 30 ppm respectivamente, lo que nos indica la baja eficiencia que presenta contra bacterias sulfato-reductoras.

Estos datos contrastan con los obtenidos en estudios anteriores en el control de microorganismos aerobios, donde dichos biocidas son mucho más efectivos. (28)

El uso de Biocidas organo-clorados, aunque no presentan una buena efectividad para bacterias sulfato-reductoras, tienen la ventaja de ser los más económicos. De ahí que son los únicos que se utilizan en los Sistemas de Enfriamiento. En la actualidad no se ha tenido en cuenta la utilización de Biocidas que actúen contra microorganismos anaerobios, que en realidad son los que ocasionan mayores problemas. (5) (8)

Sin embargo se ha sugerido (5) que los Biocidas Órgano-clorados requieren de tratamientos complementarios para mejorar su eficacia. Estos incluyen:

- a) agentes dispersantes, para remover las masas de limo

que existan y para prevenir que los organismos se asienten - sobre las superficies que transfieren el calor.

b) agentes penetrantes, para permear las masas orgánicas y exponer y matar a los organismos que se hallan debajo de la superficie.

c) Biocidas, para el control de organismos en Sistemas contaminados con H_2S , NH_3 y otros agentes reductores.

Dichos tratamientos complementarios requieren del uso de biocidas no oxidantes, que ofrecen una mejor posibilidad para el control de la actividad microbiana en Sistemas que son incompatibles con el cloro, como en Sistemas de agua con alto contenido de materia orgánica ó amoníaco. (5)

Entre éstos, se encuentran los Biocidas catiónicos como aminas y productos cuaternarios que penetran las masas de limo, para dar con las bacterias corrosivas anaeróbicas. (5)

Esto concuerda con lo obtenido en el presente trabajo, donde se observa la eficiencia de éstos productos, ya que los biocidas más efectivos son compuestos cuaternarios, y además se dosifican a las concentraciones más bajas empleadas aquí.

También se cuenta con los Biocidas organo-metálicos que aunque su toxicidad es máxima sobre hongos y algas, también ofrece un buen control para bacterias corrosivas anaeróbicas. (5)

Pero en este trabajo podemos ver que se tienen que dosificar a 50 ppm para presentar una buena efectividad, lo cual no lo haría muy costeable.

Cabe mencionar que los biocidas organo-sulfurados como Bistiocianato de Metileno es un tóxico poderoso para bacterias anaeróbicas. Lo que sucede es que es insoluble en agua. Por lo tanto se ha propuesto el uso de dispersantes específicos y penetrantes, en productos líquidos formulados con Bistiocianato de Metileno, lo que lo haría un Biocida muy efectivo y además específico para bacterias anaerobias. (4) (5)

Lo anterior se comprueba con los resultados obtenidos, ya que usando el Bistiocianato de Metileno como tal, no presentó una buena eficiencia, ni siquiera con una concentración de 100 ppm, ya que se observó una efectividad del 77%. Y a bajas concentraciones como 20 y 30 ppm no se vió ninguna eficiencia.

También el Biocida AT-29 es un producto organo-sulfurado, que contiene Bistiocianato de metileno y dispersantes, lo que le confiere una buena efectividad entre las concentraciones - de 40 y 50 ppm, pero dada su formulación es el Biocida más - caro, lo cual limitaría considerablemente el uso de dicho - biocida.

Por otro lado Drummond y Postgate (9), han reportado que 2 ppm de ión cromato inhibe el crecimiento de bacterias sulfato-reductoras, pero no afecta microorganismos aerobios.

El inconveniente de usar cromatos es que causan un fuerte daño a la Ecología. Además de que los cromatos no se utilizan como Biocidas sino como inhibidores de corrosión química. (5)

Se tienen referencias de un Estudio realizado en una Refinería, en donde se muestreo agua de Torres de Enfriamiento durante un año, cada dos meses y efectuando el análisis micro biológico correspondiente (Cuenta total bacteriana y Sulfato-reductoras) observándose una disminución considerable del crecimiento bacteriano dado que se estaban empleando cromatos - como inhibidores de corrosión. También se adicionaron Biocidas organo-clorados y aunque en gran parte se le atribuya la disminución del crecimiento bacteriano a esto, realmente la disminución de cuenta de bacterias sulfato-reductoras era debida al empleo de cromatos. (29)

Conclusiones.

En base al análisis de los datos obtenidos en la Tabla No. 13 Resumen de Resultados (Ver gráficas correspondientes a cada uno de los Biocidas), y considerando que un Biocida se clasifica como eficiente cuando su poder de eliminación de microorganismos alcanza un 75 % con una concentración relativamente baja, aproximadamente 20-30 ppm según lo establece la Literatura.

En virtud de que éste estudio sirve para evaluar diferentes Biocidas comerciales empleados en el presente trabajo, particularmente se estableció la eficiencia del Biocida en un 90 % empleando una concentración de 30 ppm. Esto se hizo debido a que las bacterias sulfato-reductoras, principalmente Desulfovibrio desulfuricans ocasionan los daños más severos. (5) (8)

Todos los Biocidas fueron probados en las mismas condiciones, utilizando muestras problema de las mismas Torres de Enfriamiento (Tula, Hgo.) y siguiendo el mismo desarrollo de trabajo, se concluye que:

- El biocida que presentó mayor efectividad fué el Calgon H-133 (Biocida con sales dispersantes y sales custernarias de amonio) alcanzando una efectividad del 90 % utilizando una concentración de 30 ppm.

En lo que se refiere al costo se pudo observar que es uno de los más baratos, teniendo un costo estimado de \$ 985.00 Kg. (Nov. 1985), que a fin de cuentas resulta el más económico dada la baja concentración a la que se dosifica.

- Seguido del anterior se observó al Galgon H-212 (Biocida organo-estañado adicionado de sales cuaternarias de amonio).
En cuanto al costo, se observa que es más barato que el anterior, presentando un costo estimado de \$ 938.00 Kg. (Nov. 1985), pero como se dosifica a 40 ppm, finalmente resulta un poco más caro.

Estos dos Biocidas son los más efectivos, además de los más baratos para el Tratamiento en contra de bacterias anaeróbicas en las Torres de Enfriamiento, el único inconveniente que presentan es su adquisición ya que son productos de importación, por lo cual aumenta considerablemente su costo.

- En tercer lugar se encontró al Biocida Ossamonio-2250 (Biocida con sales cuaternarias de amonio).
En lo que se refiere al costo, resultó ser el más económico, cuyo precio es de \$ 880.00 Kg. (Nov. 1985), pero tiene que dosificarse a 50 ppm, lo cual incrementa el costo comparativamente con los Biocidas anteriores. La ventaja que presenta es que es fácil de conseguir. Dado que es el producto más económico en el mercado sería conveniente desarrollar una optimización de su aplicación.
- Los otros Biocidas probados no fueron considerados, algunas por su baja efectividad y/o por su alto costo.

VI. RESUMEN

VI. RESUMEN

Se realizó un estudio Microbiológico al agua procedente de Torres de Enfriamiento, dado que presentan diversos problemas operacionales como son: corrosión, incrustaciones, la lama, espuma, deterioración de la madera y depósitos orgánicos, Inorgánicos y microbiológicos.

El trabajo se enfocó específicamente a un tipo de organismos perjudiciales que son las bacterias anaeróbicas del género Desulfovibrio, ya que son las que presentan mayores problemas principalmente la corrosión anaeróbica, debido a la producción de ácido sulfhídrico.

Por lo tanto se elaboró un programa de control microbiológico, utilizando 9 Biocidas comerciales, que fueron aplicadas a diferentes concentraciones (20, 30, 40, 50 y 100 ppm), observándose la efectividad.

De lo cual el biocida que dió el mejor resultado fué el H-133 (Biocida con sales dispersantes y sales cuaternarias de amoní.)

También, se llevó a cabo un análisis económico de aquellos que presentaron mayor efectividad, utilizando obviamente menor dosificación, con el objeto de evaluar si el biocida más efectivo también era costeable.

De esta valoración el más costeable fué el biocida H-133.

VII. BIBLIOGRAFIA

VII. B I B L I O G R A F I A

1. J.A. Costello, "The Corrosion of Metals by Microorganisms. A Literature Survey", Int. Biodetn. Bull., 5(3), 101,(1969).
2. R. L. Starkey, "Transformation of Sulfur by Microorganisms". Ind. Eng. Chem., 48, 1429, (1956).
3. H.G. Hedrick, M.G. Crum, R.J. Reynolds, and S.C. Culver, "Mechanism of Microbiological Corrosion of Aluminum Alloys" Electrochemical Technology, 5, (No. 3-4), 75, (Mar-Apr, 1967).
4. Mc. Coy James W.; The Chemical Treatment of Cooling Water. Chemical Publishing Company. (1974).
5. Kemmer, Frank N.; Mc. Callion John. Manual del Agua. Su Naturaleza, Tratamiento y Aplicaciones. Nelco Chemical Company. Mc. Graw Hill. (México, 1979.)
6. R.C. Petterson and V. Grezes Kowiak, "N-halogen compounds I. Descomposition of 1,3-Dichloro-5,5-Dimethyl Hydantoin in - Water at pH 9". J. Org. Chem. 24, 1414 (1959).
7. Mc. Arthur, "The Structure of Trichloro Isocyanuric Acid", J. Org. Chem., 25, 1595(1960).

8. TPC Publication 3. National Association of Corrosion Eng. The Role of Bacteria in the Corrosion of Oil Field Equipment. Third edition. (March, 1982).
9. V.T. Steck, Jr., "Toxicity of alpha, beta unsaturated Carbonyl Compounds to Microorganisms", Ind. Eng. Chem. 49, 913 (1957).
10. E.J. Pelcak and A.C. Dornbush, "Process Water Treatment", U.S. Patent 2, 909, 595, (September 1979).
11. Posgete John R., "Recent Advances in the Study of the Sulfate Reducing Bacteria", 29, 4 (1965) 425-445.
12. Carpenter Philip L. Microbiologia. Ed. Interamericana. 131, 449,450. (México, 1979).
13. American Petroleum Institute. API RP-38, "Recommended Practice for Biological Analysis of Subsurface Injection Waters" Third edition. December 1975 (Reissued March 1982).
14. ASTM Committee. D-993. Manual on Industrial Water. Standard Test Methods for Sulfate-Reducing Bacteria in Water and - Water-Formed Deposits. (May, 1973).
15. Bulletin No. C1. Manual de Tratamiento del Agua de Enfriamiento. Buckman Laboratories, Inc. (1970).

16. Cooling Tower Fundamentals and Application Principles. The Marley Company.
17. A.R.Thompson, "Cooling Towers", Chem. Eng. (Oct. 14, 1968).
18. Roy W. Meze, "Practical Tips on Cooling Tower Sizing", Hydrocarbon Processing. Vol. 6, No. 2 (Feb. 1967).
19. Ronald Silverstein and Spencer O. Curtis, "Cooling Water", Chem. Eng., (Agosto 9, 1971).
20. G.A. Cappeline and J.R. Townsend, "Cooling Water Systems", Power Eng. (Sept. 1976).
21. J.F. Wilkinson. Introduction to Microbiology. H. Blume Editions. 1971.
22. American Public Health Association. Test 407-A. Standard Total Coliform MPN. 15th Edition.
23. American Public Health Association. Test 407-D. Estimation of Bacterial Density. 15th Edition.
24. D.W.S. Westlake & F.D. Cook, "How Biologists view Microbial Corrosion", Canadian Processing. (January, 1978).

25. American Public Health Association, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 13th Edition, New York, 1971.
26. D.C. Wehner and C.F. Hinz, "Organic Thiocyanates as Industrial Antimicrobial Agents", Chapter 45, Vol. 12. "Developments in Industrial Microbiology", Plenum Pub. New York, 1971.
27. S.J. Buckman and J.D. Pera, "Composition Containing Methylene Bis-Thio-Cyanate, Dispersent, and a Dimethylamide, and Processes of Inhibiting Microbiological Deterioration Utilizing Said Composition", U.S. Patent 3,306,810, February 28, 1967.
28. Estudio sobre Biocidas para bacterias Aerobias en Torres de Enfriamiento. Instituto Mexicano del Petróleo.
29. Análisis Microbiológico para Agua de Torres de Enfriamiento utilizando Biocidas organo-clorados previos al análisis y además cromatos como inhibidores de Corrosión. Instituto Mexicano del Petróleo.