

BIOCIDAS OXIDANTES Y NO OXIDANTES.

Traducción libre del Documento *White Paper – ALVIM Biofilm Monitoring System*, realizada por MICROSERVICES.

La adopción de prácticas para mantener el crecimiento bacteriano bajo control es necesaria en todas las plantas industriales que utilizan agua u otros líquidos, ya que en este tipo de entorno los microorganismos pueden proliferar rápidamente, causando varios problemas. Cuando las condiciones (como la presencia de nutrientes, el bajo caudal y la temperatura adecuada) lo permiten, el crecimiento bacteriano en las superficies internas de las tuberías y los depósitos se produce con facilidad. En este caso, se produce el desarrollo de la llamada *biopelícula* o *biofilm*. Se trata de un fenómeno de mucha importancia, ya que el 90% del número total de bacterias vive en la biofilm, mientras que sólo el 10% está libre en el líquido (Fig. 1). Además, las bacterias que viven en el biofilm producen sustancias exopoliméricas (EPS) que forman una capa protectora, aumentando hasta 1000 veces su resistencia a los agentes externos.

Para eliminar las comunidades de microorganismos desarrolladas en el interior de las instalaciones, se pueden aplicar tratamientos físicos (UV, ultrasonidos..) o químicos (biocidas y antisépticos). Un tratamiento de desinfección ideal debería ser:

1. dispersante: para destruir la capa protectora de EPS, permitiendo una penetración más fácil del biocida en el biofilm;
2. microbiocida: para reducir la carga microbiológica eliminando las bacterias, gracias a la acción química de los biocidas
3. bacteriostático: para mantener lo más bajo posible la concentración de microorganismos.

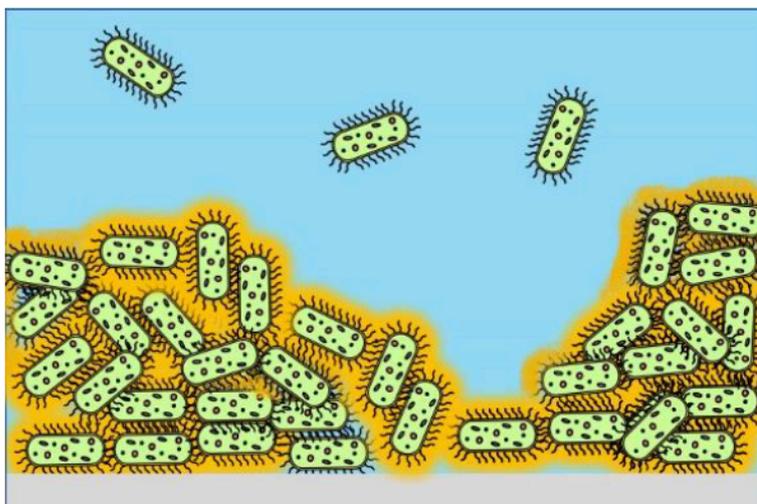


Figura 1. Sustancias exopoliméricas (en amarillo) formando una capa protectora en el interior del biofilm

Dispersantes.

Los dispersantes son compuestos que reaccionan selectivamente con los depósitos en las superficies de las tuberías y con la matriz del biofilm, compuesta por sustancias exopoliméricas. Los dispersantes aumentan la eficacia del tratamiento biocida, porque destruyen la matriz polimérica y favorecen la penetración de los biocidas en el biofilm. Al destruir el refugio protector del biofilm, las células bacterianas se exponen directamente al ataque de los biocidas, por lo que las células mueren más fácilmente.

Además, gracias a los biodispersantes, los biocidas no se consumen por la reacción con el EPS, por lo que pueden actuar completamente contra las bacterias, reduciendo la dosis de biocidas y, por tanto, su coste.

La estructura química de los biodispersantes puede ser muy diferente: compuestos aniónicos o catiónicos, polímeros no iónicos o enzimas. El uso de enzimas en el tratamiento del agua está creciendo, gracias a la mayor concienciación sobre el impacto medioambiental del tratamiento con biocidas. De hecho, las enzimas son proteínas totalmente biodegradables y no dan lugar a la producción de subproductos tóxicos. Las principales desventajas de las enzimas son su coste, que es muy elevado debido al proceso biotecnológico necesario para producirlas, y la susceptibilidad a algunas condiciones específicas (como pH extremos, temperatura elevada, ambiente altamente oxidante) que pueden desnaturalizarlas.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que los biodispersantes pueden apoyar, pero no sustituir, a los biocidas en lo que respecta a la acción bactericida. Normalmente, se dosifican en el sistema antes que los biocidas, para exponer a las bacterias y eliminarlas con mayor eficacia. Si no se utilizan correctamente, los dispersantes pueden liberar un gran número de bacterias procedentes de biofilm, lo que provoca un efecto contraproducente.

Biocidas.

Los biocidas son compuestos químicos que se utilizan en el tratamiento del agua para eliminar o reducir la carga bacteriana; son compuestos potencialmente peligrosos, por lo que las leyes regulan de forma restrictiva la dosis y la concentración máxima permitida en las aguas residuales. El uso correcto de los biocidas en la Unión Europea está descrito en el BPR (Reglamento de Productos Biocidas - Reglamento UE 528/2012) y la autorización para el uso de biocidas en cada aplicación específica es concedida por la autoridad competente, la ECHA (*Agencia Europea de Sustancias y Productos Químicos*). En Estados Unidos, esta actividad la realiza la EPA (Environmental Protection Agency), que redactó la FIFRA (*Federal Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act*), documento que recoge toda la normativa relativa a los biocidas, que los denominan como "*pesticidas antimicrobianos*". En general, en todos los países existen leyes o reglamentos sobre biocidas, que se actualizan y aplican constantemente para limitar al máximo el uso de compuestos potencialmente perjudiciales para el medio ambiente.

Un biocida ideal tendría varias propiedades:

- buena eficacia incluso a baja concentración
- acción rápida;
- aplicabilidad en una amplia gama de condiciones de funcionamiento (pH, temperatura, etc.)
- amplia gama de actividad (eficacia contra un elevado número de especies bacterianas)
- bajo impacto medioambiental (ausencia de disolventes orgánicos y metales pesados, formación reducida de subproductos tóxicos, baja persistencia en el agua)

- seguridad para los operadores;
- bajo coste.

Como se describe más adelante en detalle (Tabla 2 al final), ningún compuesto podrá satisfacer nunca todos los requisitos, así como ningún compuesto funcionará igualmente bien en todas las aplicaciones - la elección del tratamiento, de hecho, deberá evaluarse siempre en función de la aplicación específica. Para ello, deben tenerse en cuenta los siguientes factores:

- la frecuencia y el tiempo de contacto del tratamiento
- uso de aditivos o biodispersantes
- caudal en el sistema
- carga microbiológica;
- compatibilidad con el sistema
- interferencia con otros compuestos, como inhibidores o contaminantes.

Incluso teniendo en cuenta todos estos puntos, hay que señalar que es imposible predecir con exactitud la eficacia del tratamiento aplicado, por lo que la monitorización del biofilm es el mejor enfoque para verificar el resultado real de un tratamiento de desinfección.

En general, los biocidas son compuestos altamente reactivos, que se degradan rápidamente en subproductos llamados DBP (*Disinfection By-Products*). Están disponibles en el mercado en un gran número de formulaciones, divididas en dos macrocategorías, los biocidas oxidantes y no oxidantes.

Biocidas oxidantes.

Los biocidas oxidantes (OB) son los más utilizados para el tratamiento del agua, debido a las numerosas ventajas que ofrecen: son baratos, tienen una acción rápida y son eficaces incluso a una concentración relativamente baja.

Los OB son muy reactivos y, por tanto, poco selectivos. De hecho, los OB son activos contra una amplia gama de microorganismos, con varios modos de acción. Por esta razón, los biocidas oxidantes no causan resistencia. El principal mecanismo de desactivación de la actividad microbiana es una reacción de transferencia de electrones: el biocida se reduce y los compuestos orgánicos como las proteínas, los lípidos o los ácidos grasos, constituyentes esenciales de la célula, se oxidan. Basándose en el mismo mecanismo, el biocida puede reaccionar con las sustancias exopoliméricas que cubren el biofilm y protegen a las bacterias.

Algunos biocidas oxidantes reaccionan preferentemente con la capa de EPS, por lo que se consumen antes de penetrar profundamente en el biofilm. Otros son menos reactivos contra el EPS, por lo que penetran fácilmente en el biofilm, eliminando las bacterias con mayor eficacia. Se puede afirmar que la reactividad contra las sustancias exopoliméricas es inversamente proporcional a la capacidad de penetrar en el biofilm (Figura 2.)

En general, los OBs son muy reactivos y pueden interactuar también con aditivos, contaminantes u otros compuestos orgánicos presentes en el sistema. Dado que se ven afectados por la demanda oxidante total del sistema, normalmente se dosifican en exceso, para asegurar un residuo activo en el agua a lo largo del tiempo.

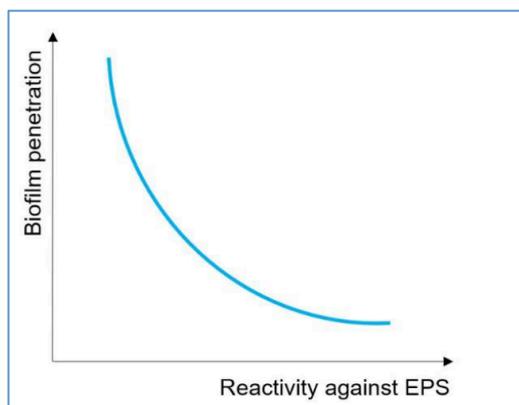


Figura 2. La capacidad del biocida para penetrar el biofilm es inversamente proporcional a su reactividad frente a la capa de EPS.

La principal desventaja de los biocidas oxidantes es la tendencia a inducir la corrosión en los metales, debido a su potencial redox. Por este motivo, suelen utilizarse en combinación con inhibidores de la corrosión, compuestos químicos que reducen la degradación electroquímica de los metales por inhibición anódica o catódica. Además, los OBs se ven afectados por la variación de algunos parámetros como el pH y la temperatura, por lo que son sensibles a las condiciones operativas del sistema.

Los biocidas oxidantes más utilizados son los compuestos a base de cloro y bromo (Cl_2 , ácido hipocloroso, hipoclorito de sodio, dióxido de cloro, ácido hipobromoso, bromuro activo, etc.), el ozono, el peróxido de hidrógeno y el ácido peracético.

En la siguiente tabla se indican algunos OB, en orden decreciente de poder oxidante. En efecto, el potencial redox (ORP) mide la tendencia a ganar electrones. Un valor alto de ORP significa que el compuesto se reduce fácilmente, es decir, que tiene un fuerte poder oxidante.

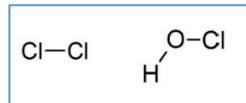
Componente	Fórmula	ORP (V)
Radical Hidróxido	OH^-	2.80
Ozono	O_3	2.07
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	1.78
Dióxido de cloro	Cl_2	1.57
Ácido hipocloroso	ClO_2	1.49
Cloro	Cl_2	1.36
Hipoclorito	OCl^-	0,94
Monocloramina	NH_2Cl	0,75

Tabla 1. Potencial REDOX

Cloro.

El cloro es el método más antiguo utilizado para la desinfección química del agua. Se sigue utilizando porque es muy barato y tiene una buena eficacia. La acción biocida del cloro no la ejerce directamente la molécula gaseosa

de Cl_2 , sino los compuestos que se forman cuando el gas se hidroliza. En efecto, en el agua el cloro sufre la reacción de hidrólisis que forma ácido hipocloroso y clorhídrico:



Por tanto, las reacciones redox con efecto biocida se producen entre el ácido hipocloroso (en equilibrio entre las formas HClO y ClO^-) y los componentes de las células bacterianas. En cambio, el ácido clorhídrico es responsable de la disminución del pH del sistema: cuanto más alto sea el pH, más cloro se necesitará para eliminar las bacterias.

El cloro reacciona enérgicamente con los contaminantes, compuestos orgánicos u otros aditivos que puedan estar presentes en el sistema, así como con las sustancias exopoliméricas que recubren el biofilm. El cloro se caracteriza por una cinética de reacción con otras moléculas muy superior a la cinética de difusión dentro del biofilm, por lo que tiende a reaccionar preferentemente con los componentes abióticos del EPS. Por tanto, para garantizar una penetración profunda del tratamiento en el interior del biofilm, se requiere una dosis de media a alta. En efecto, la cloración sólo es eficaz si la concentración de biocida es superior a la demanda de cloro activo (Figura 3).

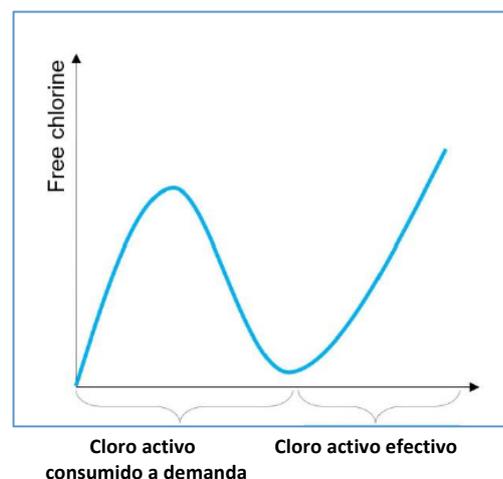


Figura 3. Curva de la cloración.

La acidez del sistema, debida a la formación de ácido clorhídrico, está asociada a una elevada tasa de corrosión, y esto es definitivamente una desventaja del cloro. Además, el cloro forma subproductos como halógenos orgánicos adsorbibles (AOX), trihalometano (THM) y ácido haloacético (HAA) que son tóxicos en el agua y perjudiciales para el medio ambiente. La concentración aceptable de cloro residual está muy regulada debido a su toxicidad, y por la misma razón existen estrictos protocolos de seguridad para los trabajadores que manipulan y almacenan Cl_2 gaseoso. La concentración máxima de cloro residual en el agua es de 0,2 mg/L en la UE, y de 4 mg/L en Estados Unidos.

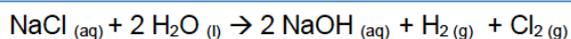
Por estas razones, a pesar de su eficacia y su bajo coste, el Cl₂ no se utiliza hoy en día de forma generalizada en el tratamiento de desinfección del agua. Por el contrario, el ácido hipocloroso (HClO) se aplica ampliamente como biocida oxidante - en el agua está en equilibrio con el anión hipoclorito (ClO⁻), su base conjugada. La relación entre la concentración de esas especies viene determinada por la constante de disociación del ácido pK_a = 7,5 para la siguiente reacción:



Este equilibrio depende del pH, por lo que las condiciones del sistema afectarán a la relación HClO/ ClO⁻, definida como "cloro libre".

El ácido clorhídrico es más eficaz que el hipoclorito: al ser más pequeño y neutro, puede penetrar mejor en la membrana celular. En el rango de pH 6,5-7,5 la especie química dominante es el anión ClO⁻, hasta 100 veces menos efectivo que su ácido conjugado, por lo que un tratamiento biocida aplicado a este pH no está optimizado.

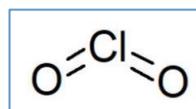
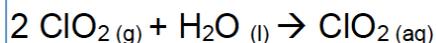
El hipoclorito puede añadirse como líquido (solución concentrada de NaClO), como sólido (pastilla de Ca(ClO)₂) o puede generarse in situ; existen sistemas avanzados de OSHG (On Site Hypochlorite Generation) basados en la electrólisis de NaCl:



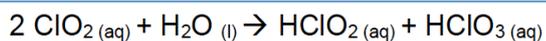
El cloro gaseoso generado en el agua se transforma en ácido hipocloroso, como se ha descrito anteriormente. El inconveniente de este método es la formación de hidrógeno como subproducto, que es potencialmente peligroso por ser explosivo.

Dióxido de cloro.

A diferencia del cloro molecular, que se hidroliza en el agua, el ClO₂ es un compuesto gaseoso muy soluble en agua:



Sin embargo, la solución acuosa de ClO₂ (aq) no es muy estable y la reacción de desproporción se produce con el tiempo, formando ácido hipocloroso y clórico:

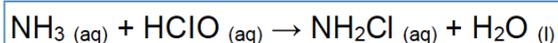
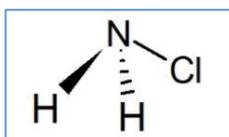


El dióxido de cloro es menos reactivo que el Cl₂, porque reacciona selectivamente con compuestos reducidos de azufre, con aminas secundarias y terciarias y con algunos compuestos orgánicos muy reducidos. El ClO₂ no reacciona con los fenoles, resultantes de la descomposición de los ácidos húmicos, y por tanto no forma trihalometano ni otros DBP, moléculas que suelen tener un alto impacto ambiental.

El ClO_2 tampoco reacciona con el EPS, por lo que no se consume y puede penetrar y eliminar el biofilm con mayor eficacia. Como consecuencia, el dióxido de cloro tiene una elevada eficacia bactericida de amplio espectro, constante en el rango de pH 4-10.

Monocloramina

La NH_2Cl se utiliza para el tratamiento del agua potable desde hace 100 años, y hoy en día se utiliza cada vez más para la desinfección del agua caliente en hospitales, grandes instalaciones y plantas industriales. En América del Norte, este producto químico se utiliza habitualmente también para el tratamiento de las redes de distribución de agua. La Organización Mundial de la Salud (OMS) indica que la monocloramina tiene una gran eficacia de desinfección y es uno de los mejores productos químicos para prevenir el riesgo de legionelosis. En comparación con el cloro, el NH_2Cl es más estable y persistente en el agua, lo que garantiza una difusión más eficaz incluso en zonas estancadas. Según la OMS, la monocloramina residual está autorizada en el agua potable hasta 3 mg/L, mientras que la concentración máxima aceptada por la EPA estadounidense es de 4 mg/L, mucho más que la concentración permitida para el cloro residual.



El producto de reacción de la condensación entre el ácido hipocloroso y el amoníaco es una amina clorada, mono-bi- o tri-sustituida dependiendo del pH y de la relación estequiométrica de los precursores. Para garantizar una formación cuantitativa de monocloramina, la reacción debe producirse a un pH > 7,2, mientras que a un pH inferior también se forman las aminas secundarias y terciarias, como se describe en la Figura 4.:

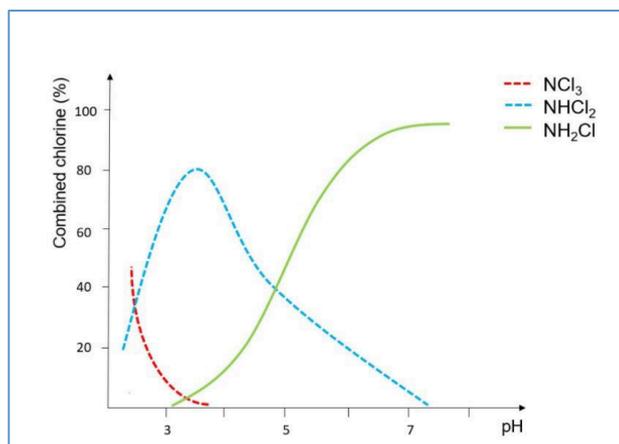


Figura 4. Estabilidad de las cloraminas dependiendo del pH

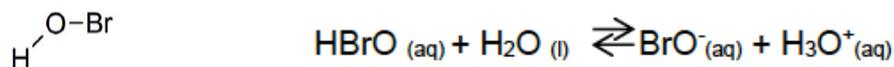
En comparación con otros productos químicos basados en el cloro, la monocloramina tiene una menor fuerza oxidante (véase la Tabla 1) y es una molécula muy estable. Esto permite la máxima penetración dentro del

biofilm, alcanzando a bacterias y patógenos como la Legionella. Debido a la menor reactividad y a la alta estabilidad en el agua, el NH_2Cl no se consume completamente en la primera capa orgánica, pero puede alcanzar la capa más profunda de la biopelícula, donde sigue teniendo acción bactericida. Como agente oxidante suave, la monocloramina es compatible con todos los materiales metálicos y plásticos del sistema de tuberías, que no tengan corrosión.

La razón de la menor reactividad y mayor estabilidad del NH_2Cl , en comparación con otros biocidas basados en el cloro (HOCl , ClO_2), es la diferente estructura molecular -la monocloramina contiene un fuerte enlace covalente N-Cl, difícil de romper. El enlace O-Cl es diferente porque el oxígeno es muy electronegativo, por lo que atrae la densidad electrónica y polariza el enlace. Esto hace que el cloro sea más propenso a reaccionar con otras moléculas como oxidante. El mecanismo de acción biocida es la reacción específica entre el NH_2Cl y los grupos -SH de las cisteínas, presentes en las proteínas de las células bacterianas o en las enzimas que participan en las vías celulares.

Bromo

El bromo molecular Br_2 es un gas extremadamente tóxico y reactivo con una gran eficacia biocida, pero no se aplica en los tratamientos de desinfección porque es demasiado peligroso. En su lugar se utilizan otros derivados del bromo, como el ácido hipobromoso (HBrO), que se somete al siguiente equilibrio de disociación:



El equilibrio ácido hipobromito/hipobromoso tiene una constante de disociación ácida $\text{pK}_a = 8,7$, superior a la del cloro. Esto significa que el HBrO tiene una menor tendencia a disociarse que el HOCl . De hecho, a un mismo pH, la concentración de la base conjugada de bromo (BrO^-) será menor que la del ClO^- , como puede verse en la Fig. siguiente. Un biocida a base de bromo será más eficaz que el análogo a base de cloro, porque el ácido tiene una acción biocida más fuerte.

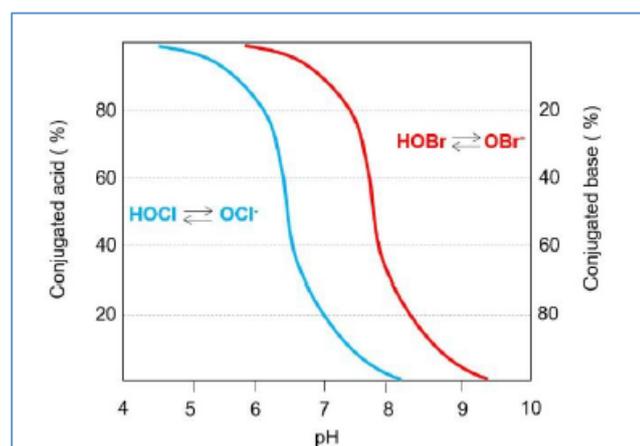


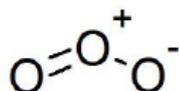
Figura 5. Curva de disociación de base ácido-conjugada

La reactividad de los compuestos a base de bromo es alta, por lo que la selectividad contra otros compuestos o contaminantes en solución es pobre. Al igual que el cloro, los biocidas a base de bromo reaccionan eficazmente con las sustancias exopoliméricas (EPS), lo que determina una baja capacidad de penetración en el biofilm.

Los productos químicos a base de bromo con acción bactericida suelen generarse in situ, a partir de precursores estabilizados como el bromuro de sodio (NaBr), mediante electrólisis o añadiendo un agente activador como el O₃ o el NaClO.

Ozono

El ozono (O₃) es un gas de olor penetrante, utilizado por primera vez como desinfectante en una planta industrial en 1906. Tiene un alto potencial redox (ORP = 2,07 V), lo que cuantifica su fuerte capacidad oxidante.

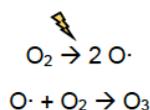


Por esta razón, el ozono reacciona rápidamente también con los metales, acelerando su corrosión. El ozono se degrada más rápidamente en el agua que en el aire, reduciéndose a oxígeno molecular O₂ al final del proceso de desinfección. Se considera un biocida seguro porque no genera compuestos tóxicos con fuerte huella ambiental (THM, HAA) y, a diferencia de otros biocidas oxidantes, no deja olor ni sabor, por lo que se aplica a menudo en la industria alimentaria.

La acción bactericida del ozono surge de su reacción de cicloadición (mecanismo de Criegee) con los dobles enlaces de los ácidos grasos presentes en las paredes celulares de las bacterias. En un disolvente prótico como el agua, la reacción procederá a romper los ácidos grasos en residuos carboxílicos. La oxidación de la cola no polar de los ácidos grasos conduce a un cambio en la permeabilidad de la membrana y a la liberación en la solución del contenido de la célula bacteriana, lo que resulta en la destrucción de la célula (lisis bacteriana). El ozono reacciona también con compuestos aromáticos activados por sustituyentes donadores de electrones mediante adición electrofílica, y con otros compuestos orgánicos, oxidándolos parcialmente.

La estabilidad del ozono es inversamente proporcional a su reactividad, y depende de diversos parámetros como la temperatura, el pH, la concentración de carbonatos, el tipo de microorganismos, etc. En condiciones estándar (T = 25°C, p = 1 atm, agua) el O₃ tiene un tiempo de vida de 25 minutos, disminuyendo al aumentar la temperatura y aumentando al aumentar los carbonatos, ya que el CO₃²⁻ se comporta como inhibidor de la reacción radical en cadena.

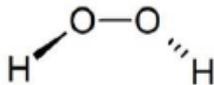
Debido a la reactividad y baja solubilidad del ozono en el líquido, es casi imposible mantener un residuo estable y persistente en el agua. Para conseguir un tratamiento biocida completo, es necesario realizar repetidas inyecciones; sin embargo, incluso una baja concentración es suficiente, gracias a su fuerte poder oxidante. El ozono es un oxidante altamente reactivo, por lo que es inestable y no puede almacenarse como gas puro. Por ello, el O₃ debe generarse in situ, mediante procesos de ozonización. El método de descarga de corona es el más utilizado: se aplica al aire un campo eléctrico de alta frecuencia, con energía suficiente para romper el enlace covalente O-O del oxígeno molecular. Los átomos de oxígeno radicales obtenidos de la ruptura se recombinan con otra molécula de oxígeno para formar O₃, como se describe a continuación:



La concentración de ozono producida a través de generadores de descarga de corona es de 0,5-3,0% en peso, mientras que es de hasta 5,0% si se utiliza una fuente de oxígeno puro, en lugar de aire. Es evidente que un tratamiento de saneamiento con ozono es más caro que el uso de otros biocidas como el hipoclorito.

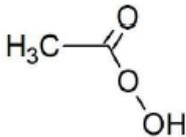
Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) es un biocida oxidante que se utiliza casi siempre en combinación con productos químicos más fuertes, con el objetivo principal de desinfectar el agua potable. El H₂O₂ también se adopta en la industria alimentaria porque no genera DBPs nocivos cuando se descompone. El uso del H₂O₂ en el tratamiento de la desinfección es amplio, en 2019 el mercado mundial fue de unos 4,8 mil millones de dólares.



Ácido peracético

El ácido peracético (PAA) es un compuesto orgánico con fórmula CH₃COOOH y es un biocida extremadamente potente, que actúa en poco tiempo. Es un líquido transparente que puede añadirse directamente a la solución, o puede obtenerse mediante una reacción catalizada por ácido entre el peróxido de hidrógeno y el ácido acético.

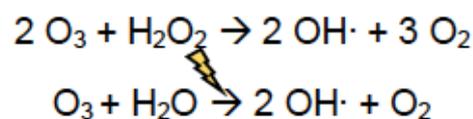


El ácido peracético contiene el grupo peroxídico -O-O- que genera radicales libres por escisión homolítica de enlaces. Los radicales son muy reactivos, pero la eficacia biocida del PAA disminuye al aumentar el pH, por lo que no es adecuado para su uso en sistemas alcalinos.

El ácido peracético contiene el grupo peroxídico -O-O- que genera radicales libres mediante la escisión homolítica de enlaces. Los radicales son muy reactivos, pero la eficacia biocida del PAA disminuye al aumentar el pH, por lo que no es adecuado para su uso en sistemas alcalinos.

AOP

Un AOP (*Advanced Oxidation Process*) es un método físico-químico que aprovecha la reactividad de las moléculas oxidantes para generar in situ otras especies altamente biocidas. Algunos ejemplos son el uso de ozono con peróxido de hidrógeno, o el ozono bajo irradiación UV, generando radicales hidroxilos (OH·), el agente oxidante más potente utilizado en los tratamientos de desinfección.



Los radicales tienen un tiempo de vida muy corto (orden de magnitud de milisegundos) y reaccionan rápidamente con casi cualquier compuesto presente en la solución, a través de varios mecanismos como la

adición de radicales, la abstracción de hidrógeno, la transferencia de electrones o la combinación de radicales. Los caminos de los radicales nunca son selectivos y se dividen en pasos: activación, propagación en cadena y terminación. Los radicales implicados en estas reacciones tienen un papel fundamental en el proceso de desinfección, ya que son oxidantes aún más fuertes que sus precursores (ozono, peróxido de hidrógeno, etc.)

Una de las ventajas de los AOP es la ausencia de subproductos nocivos, otra es que no generan residuos sólidos, que deben ser tratados y eliminados, ya que los radicales conducen a la oxidación completa de los compuestos orgánicos.

Biocidas no oxidantes.

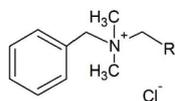
Los biocidas no oxidantes (NOB) son compuestos que actúan contra las bacterias a través de varios mecanismos: impidiendo la duplicación, deteniendo los procesos celulares y las reacciones metabólicas o destruyendo la pared celular. La acción biocida se lleva a cabo a través de mecanismos específicos que hacen que los NOB se caractericen por una mayor tendencia a inducir fenómenos de resistencia. Los biocidas no oxidantes no actúan a través de una reacción redox y, en general, son menos reactivos que los OB; de hecho, el tiempo necesario para eliminar completamente las bacterias es mayor (desde varias horas hasta un día). Al ser menos reactivos, los NOB pueden almacenarse durante mucho tiempo y son menos corrosivos contra los materiales. Otra ventaja de los biocidas no oxidantes es su gran estabilidad en solución: tienen una baja sensibilidad a las variaciones de pH y temperatura, un efecto prolongado y la actividad biocida es fácil de controlar.

Sin embargo, la estabilidad de los biocidas no oxidantes tiene también una contrapartida negativa, que es la persistencia en la solución y el riesgo de acumulación en las aguas residuales. Desde el punto de vista medioambiental, esto es, por supuesto, un problema, ya que los NOB son, en general, tóxicos y perjudiciales para el ecosistema acuático.

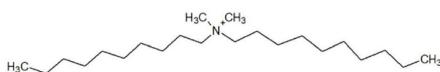
En general, los biocidas no oxidantes son moléculas de dimensiones moderadas, como los compuestos de amonio cuaternario y fosfonio (llamados QUATS), las moléculas orgánicas con bromo y las isotiazolinonas. Suelen ser compatibles con los aditivos y otros compuestos orgánicos presentes en la solución.

QUATS

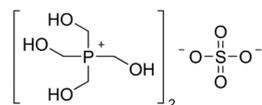
Entre los compuestos de amonio cuaternario más conocidos, están el cloruro de alquildimetilbencilamonio (ADBAC), con una longitud variable de la cadena alquílica, como en la siguiente estructura molecular.



Otro compuesto similar es el cloruro de didecilmetilamonio (DDAC), que tiene una estructura simétrica con dos largas cadenas alquílicas, como se muestra a continuación:



Entre los compuestos de fosfonio cuaternario, el más famoso es el sulfato de tetrakis-hidroximetilfosfonio (THPS), especialmente utilizado en el campo del petróleo.

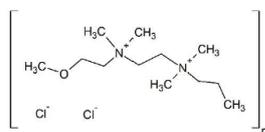


Los THPS son compuestos catiónicos bastante baratos, que son eficaces contra un gran número de microorganismos, incluyendo algas, hongos y bacterias. Son activos en un amplio rango de pH, pero tienen la tendencia a desarrollar espuma a pH alcalino. La actividad bactericida se debe a la formación de un enlace electrostático entre el nitrógeno cuaternario y las proteínas que constituyen la pared celular. Cuando estas proteínas se desnaturalizan por el nuevo enlace, se modifica la permeabilidad de la célula y así se produce la lisis bacteriana.

Lamentablemente, los QUAT no son eficaces contra todos los microorganismos; por ejemplo, muestran un escaso efecto biocida contra la Legionella.

PolyQUAT

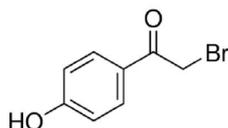
Existen materiales poliméricos con acción biocida formados por largas cadenas de QUATS, como el poli[oxietileno (dimetiliminio)etileno,dicloruro], denominado comercialmente WSCP.



Es eficaz en todos los valores de pH, con la máxima actividad en el intervalo de 7,5-9,0, y combina una gran fuerza antimicrobiana con una toxicidad y una irritabilidad cutánea muy bajas. Por ello, el WSCP se utiliza a menudo en aplicaciones como piscinas y sistemas de agua sanitaria, pero también en torres de refrigeración y en la elaboración de metales. Además, es compatible con casi todos los materiales y suele aplicarse en combinación con biocidas oxidantes, como el cloro, para reducir su dosificación. El tiempo de contacto es de 6 a 8 horas y el mecanismo de acción es similar al descrito para el QUATS: se forma una unión electrostática entre el nitrógeno positivo y la pared celular, por lo que la membrana celular se rompe y provoca la muerte de la célula.

BHP

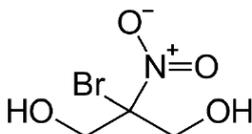
Un biocida no oxidante efectivo particularmente frente al biofilm es el 2-Bromo-4-hydroxyacetophenone (BHAP). Se usa en aplicaciones donde el biocida se dosifica en continuo a bajas concentraciones (1-5 ppm), como en los sistemas de refrigeración.



La actividad del BHAP es independiente del pH. Su estabilidad, caracterizada por una vida media aproximada de 200 horas, puede verse limitada por la máxima concentración permitida en las aguas residuales industriales.

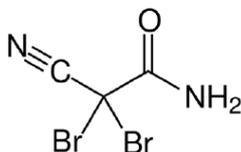
Bronopol

El 2-Bromo-2-nitropropano-1,3-diol, también llamado bronopol, es un diol con sustituto de bromo y un grupo nitro, como se representa en la estructura química. Se considera un biocida de uso general, ya que es eficaz contra hongos, algas y microorganismos aeróbicos y anaeróbicos y es compatible con todos los demás biocidas no oxidantes. El Bronopol funciona mejor a un pH < 8,0.



DBNPA

El biocida no oxidante más utilizado es la 2-2-Dibromo-3-nitrilopropionamida (DBNPA), una amida con dos sustituyentes de bromo y un grupo nitrilo, como se observa en la estructura química. Es eficaz contra el biofilm y tiene una buena acción bactericida incluso cuando el contenido orgánico es elevado. El DBNPA es el NOB con la acción más rápida (tiempo de contacto de aproximadamente una hora) y suele aplicarse en combinación con el cloro en los sistemas de refrigeración de un solo paso.



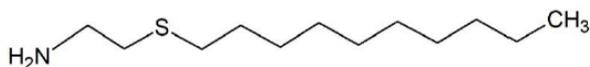
A medida que aumentan el pH y la temperatura, el tiempo de vida del DBNPA disminuye rápidamente. Por tanto, no es persistente y cumple los requisitos de concentración en las aguas residuales. En condiciones alcalinas (pH > 8,0) la amida se hidroliza rápidamente y libera amoníaco. El DBNPA también se degrada por la luz visible, pero afortunadamente esto no es un problema para el tratamiento del agua.

El mecanismo de acción es oxidativo, aunque el DBNPA no sea un oxidante por sí mismo, porque los átomos de bromo se reducen por reacción con el sustrato bacteriano. El DBNPA también reacciona con algunos componentes citoplasmáticos como los grupos tiol de las proteínas; esta reacción da lugar a la inhibición del metabolismo celular.

El DBNPA puede añadirse en forma líquida (solución activa al 5%) o como comprimidos de liberación lenta (activos hasta 3 semanas).

DTEA

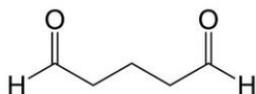
El 2-(Decylthio)ethanamine (DTEA), es un biocida no oxidante recientemente introducido en el mercado y diseñado para ser eficaz contra el biofilm en un amplio rango de pH.



La DTEA forma complejos de quelatos reversibles con los iones inorgánicos presentes en la matriz extracelular del biofilm, cuya estructura se debilita y pierde adherencia a la superficie. La DTEA se aplica en tratamientos de desinfección junto con otros biocidas. Debido a su efecto bacteriostático y a la actividad mayoritariamente superficial, también se define como "jabón biocida".

Glutaraldehído

El glutaraldehído, un compuesto orgánico con dos grupos aldehídicos como se ve en la estructura química, es un líquido transparente con un fuerte olor acre.



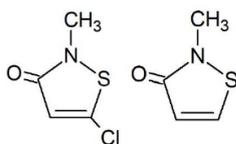
El glutaraldehído tiene una fuerte acción biocida incluso contra los microorganismos persistentes, gracias a la buena capacidad de penetración - sin embargo, deberá utilizarse a una alta concentración (del orden de 100 mg/L). El mecanismo de acción es la reticulación irreversible con las lipoproteínas de la membrana citoplasmática, que modifica la permeabilidad y conduce a la lisis celular. Además, también la inactivación de las enzimas periplasmáticas contribuye a la rápida muerte de las células bacterianas.

El glutaraldehído es bastante reactivo, y en un entorno ácido reacciona con los compuestos de nitrógeno mediante una reacción de adición que conduce a la formación de iminas, por lo que se desactiva como biocida. La velocidad de acción y la eficacia microbicida aumentan con el pH, debido a la mayor penetración a pH alcalino. Gracias a su reactividad, el glutaraldehído tiene una excelente biodegradabilidad -una característica muy positiva, teniendo en cuenta que es altamente tóxico para los organismos acuáticos- así como un tiempo de vida relativamente corto (4-12 horas, dependiendo de las condiciones del sistema).

Su principal aplicación es la desinfección de dispositivos e instrumentos sanitarios. Debido a su coste bastante elevado, no se aplica mucho en la industria.

Isotiazolinonas

Las isotiazolinonas son una clase de compuestos orgánicos cíclicos, los más comunes son la clorometilisotiazolina (CMIT) y la metilisotiazolina (MIT), normalmente mezclados en proporción 3:1.



Actúan en pocos minutos, desactivando el metabolismo de los microorganismos mediante la interrupción del transporte transmembrana. Sin embargo, la acción bactericida completa requiere un tiempo mucho mayor (5-6 horas de contacto). Las isotiazolinonas son efectivas contra varias especies bacterianas en el rango de pH 6,5-9,0, mientras que tienen efecto fungicida y algicida sólo a pH ácido.

Las isotiazolinonas son estables en el agua, por lo que se utilizan ampliamente como antimicrobianos y estabilizadores en cosméticos y detergentes. Es importante prestar atención a las posibles reacciones alérgicas, ya que a altas concentraciones son muy irritantes para la piel y los ojos.

Conclusiones

Está claro que los procesos de desinfección son fundamentales, en primer lugar, para la seguridad y la salud de las personas, y luego para garantizar unas normas de higiene elevadas destinadas a limitar al máximo las contaminaciones bacterianas. En segundo lugar, los tratamientos de saneamiento son importantes para limitar la corrosión inducida microbiológicamente (MIC) y todos los demás problemas relacionados con la proliferación bacteriana en las tuberías, las plantas industriales y las redes de agua en general.

Los tratamientos biocidas tienen un enorme impacto también desde el punto de vista económico: en 2021 el mercado mundial de biocidas se estimó en unos 12.800 millones de dólares y en 2026 se espera que alcance los 16.600 millones de dólares. El impacto económico del biofilm, y de los fenómenos asociados, es también muy elevado. Los problemas relacionados con la corrosión biológica tienen un coste anual de 2720.000 millones de dólares y sólo en el sector marino el biofilm provoca daños por valor de 34.000 millones de dólares al año. El desarrollo de bacterias y el crecimiento del biofilm son omnipresentes y afectan a todas las aplicaciones en las que hay líquidos: tratamiento de aguas residuales, torres de refrigeración, potabilización, industrias alimentarias, Oil&Gas, etc.

Para contrarrestar el biofilm, que incluye el 90% de las bacterias presentes en un sistema, el enfoque debe ser *"prevenir-detectar-gestionar-ingeniería"*:

PREVENIR: evitar la formación del biofilm es, sin duda, la mejor opción para evitar los problemas que provoca posteriormente, pero desgraciadamente no siempre es posible. Sin embargo, se puede vigilar su crecimiento para actuar lo antes posible y evitar que madure - es mucho más fácil y barato mantener limpio un sistema que deshacerse de la suciedad ya acumulada.

DETECTAR: el Sensor ALVIM responde perfectamente a la necesidad de un dispositivo de detección de biofilm, permitiendo no sólo monitorizar la formación de biofilm en tiempo real, a partir de la primera capa bacteriana, sino también detectar biocidas oxidantes. Así, esto permite verificar la correcta distribución del biocida, evaluar la eficacia real del tratamiento aplicado y, si es necesario, optimizarlo.

GESTIÓN: la elección de un tratamiento de saneamiento debe ser específica para cada aplicación, ya que la eficacia de un biocida depende de muchas variables del sistema. Algunos programas de desinfección combinan biocidas oxidantes y no oxidantes, para aprovechar lo mejor de ambos. Otros métodos avanzados, en cambio, utilizan la acción sinérgica de los tratamientos físicos y químicos. Como se indica en el esquema resumido (Tabla 2), los biocidas oxidantes pueden ser muy eficaces para destruir las sustancias poliméricas extracelulares y, al mismo tiempo, las células bacterianas. Sin embargo, se debe mantener un residual suficiente, para oxidar completamente el biofilm. La principal desventaja de los biocidas oxidantes es su corrosividad frente a los

metales y la formación de subproductos de desinfección con un alto impacto medioambiental. Los biocidas no oxidantes suelen ser mucho menos eficaces contra el EPS, pero pueden penetrar profundamente en la biopelícula y matar las bacterias, debilitando la estructura de esta capa biológica, pero sin eliminarla por completo. El uso conjunto de biocidas oxidantes y no oxidantes es, por tanto, una excelente estrategia para optimizar el rendimiento de ambos tipos, reduciendo la dosis total de productos químicos.

INGENIERIA: hay aplicaciones, como el tratamiento de aguas residuales o los biorreactores, en las que el biofilm puede desempeñar un papel positivo. La ingeniería de las biopelículas que proporcionan los mejores resultados, para los fines específicos de la aplicación, representa un reto que los científicos y técnicos ya están afrontando en todo el mundo.

2022 ALVIM Srl PI/CF IT02132890993 | Registro Produttori AEE / WEEE Registration n° IT1404000008344 | Cookies & Privacy

Tabla 2. Pros y contras de los biocidas

	BIOCIDA	PROS	CONTRAS
BIOCIDAS OXIDANTES	Cl ₂	Muy barato. Efectivo	Alta reactividad con EPS. Corrosivo. DBPs tóxicos
	HClO	Efectivo Barato	Reactividad frente a EPS Formación de cloraminas
	ClO ₂	No forma DBPs tóxicos No reacciona con EPS	Caro
	NH ₂ Cl	Estable y persistente en el agua Efectivo Máxima penetración en biofilm	Pobre oxidante
	HBrO	Efectivo	Baja selectividad Escasa penetración en biofilm
	O ₃	Alto poder oxidante No forma DBPs tóxicos	Corrosivo Residual no estable en agua Generación in situ
	H ₂ O ₂	Seguro	Pobre oxidante
	CH ₃ COOOH	Efectivo en poco tiempo	Menor efectividad en pH alcalino
	AOP	Altamente efectivo No forma DBPs tóxicos	Residual no estable en agua
BIOCIDAS NO OXIDANTES	QUATS	Activos en cualquier rango de pH	Formación de espuma en pH alcalino
	PolyQUATS	Compatible con otros biocidas	No compatible con inhibidores catiónicos
	BHAP	Altamente efectivo	Persistente en aguas residuales
	Bronopol	Compatible con otros biocidas	Activo a pH < 8
	DBNPA	Acción rápida	Limitada vida media (6 meses)
	DTEA	Activos en cualquier rango de pH	Activo superficialmente
	Glutaraldehido	Acción biocida potente Biodegradable	Debe aplicarse a concentraciones elevadas
	Isotiazolinonas	Estable en agua	Irrita la piel y los ojos