

Principios de Control Microbiológico con Oxidantes

por Ing. Ernesto Castro

Resumen: La forma en que muchos contaminantes aparecen en el agua puede crear problemas en la eficacia de su remoción. En este artículo discutimos las opciones de oxidación/desinfección con varias tecnologías y algunos de los contaminantes de preocupación.

Existen diferentes métodos para sanitizar, y determinar cuál método utilizar puede ser una tarea bastante extensa, según la aplicación, calidad del agua cruda y cambios en condiciones ambientales (ver Figura 1). Las tres opciones básicas son tratamiento por calor, por irradiación o mediante el uso de productos químicos.

Los productos químicos usados en tratamiento de aguas pueden clasificarse en dos categorías—los oxidantes o los no oxidantes. En este artículo, discutiremos principalmente los oxidantes.

Mecanismos biocidas

Los agentes “no oxidantes” usan diferentes mecanismos en su acción biocida. Su acción es generalmente un envenenamiento lento de las células, alterando su metabolismo de alguna forma. Algunos ejemplos son sulfato de cobre, fenoles clorados, óxido de tributil estaño $[(C_4H_9)_3 \equiv Sn - O - Sn \equiv (C_4H_9)_3]$, compuestos de amonio cuaternarios, organosulfuros como el metileno-bisocianato, ditiocarbamatos, la propianamida de dibromo nitrilo y otros.

La acción biocida de los agentes oxidantes interfiere con la síntesis de la proteína en las células, resultando en la muerte de los microorganismos. En este grupo están el cloro, bromo, yodo, dióxido de cloro, ozono, peróxido de hidrógeno, juntamente con algunas sales alógenas y de peróxido.

Debido a que los agentes oxidantes operan por contacto, su aplicación preferencial es en sistemas limpios, bajo condiciones de tratamiento que aseguren mantenerse limpios para que la acción biocida se mantenga efectiva. La acción de los oxidantes sobre la biopelícula es únicamente en la superficie, manteniendo el interior de esta masa microbiológicamente activa. El uso de oxidantes conjuntamente con tensoactivos incrementa su efectividad substancialmente a un costo relativamente bajo.

Tabla 1. Potencial de oxidación de algunos oxidantes

Producto Químico	Potencial de Oxidación (voltios)
Flúor	3.0
Radical Hidróxilo	2.8
Ozono	2.1
Peróxido de Hidrógeno	1.8
Permanganato de Potasio	1.7
Ácido Hipocloroso	1.5
Dióxido de Cloro	1.5
Cloro	1.4
Ácido Bromoso	1.3
Oxígeno	1.2
Ácido Yodoso	1.0

Los agentes biocidas son seleccionados dependiendo del ambiente en que se espera que actúen y en la identificación de los microorganismos a controlar y sus características. Algunos ejemplos simples serían bajar el pH para controlar bacterias alcalígenas, secuestrar el oxígeno para controlar bacterias aeróbicas (bisulfito de sodio para almacenar plantas de ósmosis inversa, OI), enfriar el agua para bacterias termofílicas, oxigenar el agua para anaerobias, el gas dióxido de cloro para sanitizar el aire (como se hizo en los Estados Unidos en las oficinas contaminadas con ántrax en 2001/2002), etc.

Factores como el pH, temperatura, regulaciones ambientales, facilidad de manejo y almacenaje, estabilidad de las soluciones, puntos críticos en el sistema, puntos de muestreo, frecuencia de toma de muestras, y facilidad de monitoreo, deben ser evaluadas en la selección del agente oxidante y en el diseño del sistema de control.

Las aplicaciones de biocidas pueden variar, desde potabilización, piscinas, control de algas en lagunas, agua de torres de enfriamiento, circuitos cerrados de agua ultrapura, desinfección de membranas de ósmosis inversa, agua para la industria farmacéutica o microelectrónica, desinfección de resinas de intercambio iónico, etc.

Para que los agentes oxidantes puedan tener efecto biocida, deben primero satisfacer la demanda natural del agua de oxidantes, causada por materia orgánica y por hierro (Fe), manganeso (Mn) y sulfuro de hidrógeno (H_2S). La oxidación del Fe y del H_2S para su remoción del sistema podrían no ser efectivas sin un control efectivo de las bacterias reductoras de sulfatos (*Desulfovibrio desulfuricans*) y de hierro (*Gallionella*, *Crenothrix* y *Leptothrix*).

Otro cuidado a tenerse, es la posible formación de subproductos de la desinfección (SPD) orgánicos, tales como trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (HAA*), nitrilos haloacéticos (HAN*), halocetones (HK), aldehídos (ALD), y otros compuestos orgánicos.

Biocidas clorados

Cloro: Como biocida, puede provenir del

- Gas cloro, Cl_2
- Hipoclorito de sodio, NaOCl
- Hipoclorito de calcio, $Ca(OCl)_2$

Como gas, es 2.5 veces más denso que el aire, y puede ser mortal a concentraciones mayores de 1,000 miligramos por litro (mg/L). Como líquido (gas comprimido), es 1.5 veces más denso que el agua. El cloro no es combustible pero soporta la combustión. Reacciona violentamente con ciertos contaminantes como grasas, partículas de metal, hidrocarburos y otros compuestos inflamables. Su uso requiere cuidados especiales de manejo y almacenaje.

El cloro, al mezclarse con agua, se hidroliza produciendo ácido clorhídrico y ácido hipocloroso. La disociación del ácido hipocloroso depende del pH. A valores de pH menores de 7.5 la reacción tiende a generar ácido hipocloroso (HOCl) y a pH mayores tiende a generar hipocloritos (OCl^-).

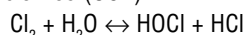
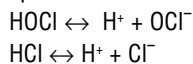


Tabla 2. Subproductos de oxidación comúnmente encontrados en agua potable

Compuestos Inorgánicos	Ácidos Haloacéticos
Ion Hipoclorito	Ácido Monocloroacético
Ácido Hipocloroso	Ácido Dicloroacético
Cloraminas	Ácido Tricloroacético
Amoníaco	Ácido Monobromoacético
Dióxido de Cloro	Ácido Dibromoacético
Clorito	Haloacetónitrilos
Clorato	Tricloroacetónitrilo
Peróxido de Hidrógeno	Dicloroacetónitrilo
Bromato	Bromocloroacetónitrilo
Trihalometanos	Dibromoacetónitrilo
Cloroformo	Glioxales, Aldehídos y Ácidos
Bromodiclorometano	Glioxal
Dibromoclorometano	Metilo Glioxal
Bromoformo	Aldehídos (C ₁ -C ₁₄)
Halocetonas	Ácidos Grasos (C ₉ -C ₁₄)
1,1-Dicloropropano	
1,1,1-Tricloropropano	
Otros	
Cloropirina	
Cloruro de Cianógeno	
Hidrato Cloral	
Furanos Clorados	
Materia Biodegradable	

FUENTE: Trussell, RR., y J.M. Montgomery, "Treatment for Control of Disinfectant Residuals and Disinfection By-Products," en: Craun, E. (ed.), *Safety of Water Disinfection: Balancing Chemical and Microbial Risks*, ILSI Press, Washington, D.C., EE.UU., 1993.

Estos productos se disocian fácilmente en:



La efectividad del cloro como biocida depende de:

- pH
- Concentración
- Tiempo de contacto
- Temperatura
- Impurezas del agua

La efectividad estimada del ion hipoclorito es 1/100 de la efectividad del ácido hipocloroso. De esta manera, a un pH = 6.0 se necesitan 0.005 partes por millón (ppm) de cloro (HOCl) para obtener la misma acción biocida que con 0.5 ppm de cloro a un pH = 10 (OCl⁻). La escala de pH va de 0 a 14 con 7 siendo considerado como neutro. Mientras más bajo de 7 es el pH, más ácida es la solución, y mientras más alto de 7, más alcalina.

El cloro es más efectivo a temperaturas altas, aunque es más estable a temperaturas bajas, reteniendo su valor residual por más tiempo.

La luz solar (rayos ultravioleta) reduce los niveles de cloro libre rápidamente. En sistemas expuestos al sol, se prefiere que la aplicación del cloro sea en la noche.

Los oxidantes halogenados pueden reaccionar con los ácidos húmicos y fúlvicos que pudieran estar presentes en las aguas superficiales y formar compuestos indeseables como los trihalometanos (cloroformo, bromoformo y yodoformo) y compuestos orgánicos clorados no volátiles. La cloración también pudiera dar origen a orgánicos halogenados como los clorobifenilos y policlorobifenilos (PCBs).

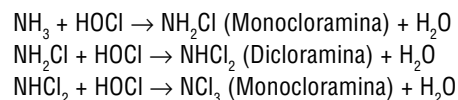
Hipoclorito de calcio: Se ofrece normalmente con 65% de cloro disponible. Este compuesto se ofrece en forma granular y en tabletas. Requiere cuidados especiales de almacenaje para evitar su contacto con orgánicos. Se recomienda que los gránulos se agreguen al agua, de esta manera, el calor generado se disipa en el volumen de agua. No agregue agua a este producto. Esta sal al disolverse eleva el pH de la solución, lo que puede resultar en una precipitación de carbonato de calcio (CaCO₃). Comúnmente se usa en piscinas, pozos y otras aplicaciones.

Hipoclorito de sodio: Se ofrece en soluciones al 15%, 12.5%, 5% (lejía) y 1% en el mercado. Esta sal proveniente de un ácido débil, también produce soluciones alcalinas. Su uso es preferido cuando se desea no agregar dureza al agua, y por su facilidad de manejo.

Cloraminas: Otra propiedad importante del cloro es su reacción con amonio o con compuestos orgánicos nitrogenados, produciendo cloraminas. A corto plazo, las cloraminas son menos efectivas que el ion hipoclorito, pero debido a que son más estables, su uso es favorecido por municipalidades interesadas en un control efectivo de la biomasa depositada en las tuberías de distribución del agua potable en las ciudades.

En potabilización de aguas, la práctica es dosificar suficiente cloro para satisfacer la demanda natural de cloro (usualmente causada por orgánicos) del agua y alcanzar el nivel deseado de cloro libre para proteger el sistema. Los valores de cloro libre sólo pueden encontrarse después de que la demanda de cloro del agua ha sido satisfecha. Un residual de 0.2 mg/L de cloro libre (en el punto más lejano/crítico del sistema) es usualmente satisfactorio para controlar un sistema limpio.

La cloración seguida de la adición de amonio resulta en la cloraminación de las aguas:



La efectividad estimada de las cloraminas es también dependiente del pH de la solución. El orden de efectividad es tricloramina, dicloramina y monocloramina de un pH bajo a uno alto.

Si bien es cierto, la cloraminación de las aguas municipales tiene sus ventajas, y también ciertos efectos negativos. Los filtros de carbón tienen menor capacidad de remover cloraminas que cloro, causando reacciones inesperadas, como la muerte de los peces en peceras o acuarios. Las cloraminas también pueden atacar los sellos de EPDM—una forma de polímero—comúnmente usados en las válvulas y o-rings (para sellado efectivo) de los equipos de tratamiento de aguas como filtros y suavizadores. A un pH > 8, los filtros de carbón que tratan aguas cloraminadas, con el tiempo fugan amonio, que ataca las membranas de ósmosis expandiéndolas, bajando la calidad del permeado y algunas veces dañándolas. Las membranas recuperan su capacidad si el pH se reduce antes de que las membranas se dañen.

Dióxido de cloro: es un gas bajo condiciones normales, tiene un olor irritante similar al cloro, pero es más soluble que el cloro. No se hidroliza en soluciones acuosas permaneciendo en ellas como gas disuelto. El dióxido de cloro no reacciona con el amonio y es altamente efectivo en niveles de pH alcalinos, como también en el aire.

Algunos de los usos de este oxidante son en la industria del papel, textiles, plantas industriales, tratamiento de aguas negras, destrucción de fenoles y cianuros, torres de enfriamiento y en procesos alimentarios.

En potabilización de aguas, sus limitantes son costo y el dar origen a cloritos y cloratos.

Su costo está definido por la necesidad de generarlo en el lugar de aplicación. Existen diversas formas de generar este gas.

En la industria del papel, el método más usado es tratando el clorato de sodio (NaClO_3)

- a) Con ácido sulfúrico en presencia de bióxido de azufre,
- b) Con ácido sulfúrico y metanol,
- c) Con ácido sulfúrico y cloruro de sodio, y
- d) Con ácido clorhídrico.

En otras aplicaciones, el método más común es usar soluciones al 25% (más estable) de clorito de sodio (NaClO_2)

- a) Con ácido clorhídrico o con sulfúrico,
- b) Con gas cloro, y
- c) Con hipoclorito de sodio y ácido clorhídrico o sulfúrico.

Yodo: Ha sido usado en sistemas de potabilización pequeños y en emergencias. Su costo es mayor que el del cloro. Normalmente, está disponible en cristales para ser usados en tanques dosificadores o en ciertas resinas. Una de sus limitaciones es costo, y la otra es de que algunas personas son susceptibles al yodo.

Ozono: Es un gas considerado dañino para la salud a concentraciones de 0.25 mg/L en el aire, y es extremadamente peligroso a concentraciones iguales o mayores de 1.0 mg/L. Es un gas inestable y desaparece por lo general en minutos, sin dejar un valor residual en el agua. Esto, en algunas aplicaciones, como en los circuitos de agua de alta calidad, es una ventaja. Esta peculiaridad demanda una mezcla rápida con el agua para que exista una mezcla íntima que propicie una efectividad inmediata.

El uso de ozono en vez de cloro es en plantas potabilizadoras de agua, tratando aguas superficiales para controlar sabor, olor y subproductos de la desinfección como los trihalometanos. Otra aplicación es en aguas de alta calidad.

El ozono es un gas mucho más inestable que el cloro, pero bajo las mismas condiciones reacciona 3,125 veces más rápido y su efectividad biocida cubre un mayor rango de microorganismos que los compuestos clorados.

Uno de los principales cuidados en la aplicación del ozono es el evitar la formación de subproductos con los bromuros. Su reacción puede oxidar los bromuros a bromatos.

El ozono también puede dar origen a peróxido de hidrógeno, bromoformo, ácidos mono y dibromo acéticos, dibromo aceto nitrilos, y otros.

El uso efectivo del ozono depende en gran parte en proveer un contacto íntimo con el agua a tratar por un tiempo adecuado. El uso de difusores que faciliten este contacto es aconsejable.

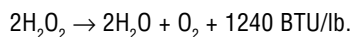
Luz ultravioleta (UV): El ozono catalizado con luz UV con una longitud de onda de 254 nanómetros (nm) produce peróxido de hidrógeno que en presencia de la luz ultravioleta produce radicales hidróxilo (OH^\cdot) que es un oxidante más poderoso.

El ozono es comercialmente generado pasando aire seco u oxígeno entre un electrodo neutro y un dieléctrico enfrente de un electrodo de alto voltaje. Este método es conocido como el de "descarga corona". Otra forma de generar ozono es usando lámparas ultravioleta con 5% de su emisión a 185 nm y el resto entre 220 y 290 nm. Este ozono

generado termina formando radicales hidróxilo. El ozono también es generado por electrólisis del agua.

Peróxido de hidrógeno: Se comercializa en soluciones hasta 70%. Debe controlarse bien su uso, almacenaje y manejo, ya que a altos niveles de concentración puede quemar la piel, y existe la posibilidad de explosiones si entra en contacto con ciertos orgánicos o si se descompone generando calor y suficiente oxígeno.

La descomposición del peróxido de hidrógeno es exotérmica:



NOTA: BTU/lb = Unidades térmicas británicas por libra.

Las soluciones comerciales son bastante estables, perdiendo aproximadamente 1% de su concentración por año. El peróxido de hidrógeno es utilizado en la sanitización de sistemas de agua de alta calidad, ya que sus subproductos son agua y oxígeno. Debe verificarse que el peróxido de hidrógeno sea de alta calidad, y que no contenga estabilizadores que contaminen el circuito de alta calidad.

Otras aplicaciones son tratamiento de residuales, remoción de sulfuro de hidrógeno y la sanitización de membranas, usado como ácido peracético.

Oxidación avanzada: La combinación de ozono, peróxido de hidrógeno, y luz ultravioleta en la reducción de orgánicos (COT) en sistemas de agua de alta calidad es bastante atractiva. El costo pudiera ser menor, la efectividad del hidróxilo es mayor, y siendo más estable, su acción dura más tiempo.

Conclusión

La identificación de los sistemas y sus contaminantes es primordial para la selección de los oxidantes a usar, su dosis óptima y su forma de control juntamente con la eliminación o disminución de subproductos indeseables

* Por sus siglas en inglés.

Referencias

1. Legrini, O., y G. Lesznik, "Combining Ozone With UV: Advanced Oxidation for Swimming Pool Applications", *WC&P*, Junio 2000.
2. Coccagna, L., "Water Desinfection Techniques", Third International Congress of the International Academy of Nature, Sept. 15, 1982.
3. Sheldon D. Strauss y Paul Puckorius, *Cooling Water Treatment*, POWER, Junio 1984.
4. *Ozone in Water Treatment: Application & Engineering*, Editores: B. Langlais, D.A. Reckhow, y Deborah R. Brink, Lewis Publishers, ISBN 0-87371-474-1, 1991.
5. Bull, R.J., "Toxicology of Disinfectants and Disinfectant By-Products", Department of Toxicology/Pharmacology/College of Pharmacy, Washington State University, en: Craun, J.F. (ed.), *Safety of Water Disinfection: Balancing Chemical and Microbial Risks*, pp. 239-275, ILSI Press, Washington, D.C., EE.UU., 1993.

Acerca del Autor

Ernesto Castro es gerente de productos, válvulas y controles de GE Osmonics Inc. en Milwaukee, Wisconsin, EE.UU. Contacto: +1(262) 238-4401, extensión 4393; +1(262) 238-4402 (fax), ecastro@osmonics.com, www.osmonics.com