

## TECNOLOGÍA ALTERNATIVA COMPATIBLE CON EL AMBIENTE PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS DE ENFRIAMIENTO: IONIZACIÓN DE PLATA Y COBRE

Susana SILVA MARTÍNEZ, Esteban MARTÍNEZ MEZA y Alberto ÁLVAREZ GALLEGOS

Instituto de Investigaciones Eléctricas, Av. Reforma No. 113, Col. Palmira, Temixco 62490 Morelos, México.  
ssilva@iie.org.mx

*(Recibido noviembre 2001, aceptado mayo 2002)*

Palabras clave: bacterias coliformes, bacterias relacionadas con hierro, bacterias sulfato reductoras, corrosión influenciada microbiológicamente, cloro, biopelícula

### RESUMEN

En este trabajo se propone una alternativa novedosa, con gran potencial de uso, para sustituir al cloro por otro biocida con menor impacto ambiental en los sistemas de enfriamiento para establecer un control microbiológico de las bacterias que comúnmente se encuentran en estos. El biocida propuesto son iones de plata y de cobre generados electroquímicamente. Adicionalmente, se investigó el efecto del cloro y su combinación con estos iones sobre la disminución de la agresividad y el abatimiento de la población bacteriana presente en el agua estudiada. Se encontró que las relaciones de concentración 1.2 mg L<sup>-1</sup> plata/0.6 mg L<sup>-1</sup> cobre y la concentración 0.3 mg L<sup>-1</sup> cloro combinada con 0.2 mg L<sup>-1</sup> plata y 1.2 mg L<sup>-1</sup> cobre son una buena alternativa para sustituir o disminuir en forma apreciable el consumo de cloro en los sistemas de enfriamiento empleando concentraciones relativamente bajas, de plata y cobre, ocasionando un impacto ambiental mínimo. Estas relaciones de concentración abatieron las bacterias relacionadas con hierro y las bacterias sulfato reductoras, mostrando que la efectividad del tratamiento fue de 99 %. El cloro por sí sólo, a concentraciones de 1 y 3 mg L<sup>-1</sup>, logró abatir algunas de estas bacterias, siendo más efectivo para las relacionadas con hierro. Estos sistemas fueron capaces de aniquilar las poblaciones bacterianas promotoras de la corrosión influenciada microbiológicamente y del ensuciamiento biológico a niveles de 1000 ufc/ml y menores compitiendo con los tratamientos de aguas de enfriamiento convencionales. Adicionalmente, las bacterias coliformes son reducidas por debajo de los niveles aceptados (1000 NMP/100 ml) por la Norma Oficial Mexicana.

Key words: coliform bacteria, iron related bacteria, sulfate reducing bacteria, slime forming bacteria, microbiologically influenced corrosion, chlorine, biofilm

### ABSTRACT

A novel alternative with great potential of use is proposed to replace chlorine with another biocide in cooling systems. This alternative has a minimum environmental impact and allows the establishment of a microbiological control of cooling systems by decreasing the bacteria population commonly present in cooling water. The proposed alternative to be used as biocide is the electrolytically generated silver and copper ions. The effect of chlorine and its combination with these ions on decreasing the aggressiveness and discouraging bacterial population growth was also studied. The concentration relation of 1.2 mg L<sup>-1</sup> silver/0.6 mg L<sup>-1</sup> copper and 0.3 mg L<sup>-1</sup> of chlorine combined with 0.2 mg L<sup>-1</sup> silver/1.2 mg L<sup>-1</sup> copper are a good alternative to replace or decrease significantly chlorine consumption in cooling systems. In this way, a minimum environmental impact will be produced with relatively low concentrations of silver and copper ions.

These concentration relation showed that iron related bacteria and sulfate reducing bacteria can be killed establishing a very effective treatment with 99 % control. Chlorine at concentrations of 1.0 mg L<sup>-1</sup> and 3.0 mg L<sup>-1</sup> killed some of these bacteria proving to be more effective for iron related bacteria compared with conventional cooling water treatments. These systems were able to lower the bacterial population that promote the microbiologically influenced corrosion and biofilm formation to levels of 1000 ufc/ml. Coliform bacteria were also reduced below the accepted levels (1000 NMP/100 ml) under the Mexican Official Norm.

## INTRODUCCIÓN

Los microorganismos se desarrollan en forma natural en agua potable, aguas de recreación, fuentes de ornato, sistemas calientes, torres de enfriamiento, etc. Estos microorganismos pueden ser protozoarios, bacterias o virus y pueden además ser patógenos al poner en riesgo la salud. Un tratamiento adecuado del agua para controlar la proliferación de microorganismos patógenos es indispensable. El agua puede ser tratada empleando la acción química mediante el uso de halógenos y sus derivados (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, HOCl, OCl<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub>, HOBr, HOI, resinas aniónicas de poliyodo, etc.), compuestos oxigenados y compuestos muy oxidantes, iones metálicos (Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, etc.), ácidos y bases fuertes y enzimas o empleando la acción física mediante radiación electromagnética, radiación de partículas y corriente eléctrica (Rajeshwar e Ibáñez 1997). Los microorganismos pueden encontrarse en agua, aire, tierra y bajo condiciones ambientales extremas. Estos microorganismos juegan un papel muy importante en la rotación de elementos en la naturaleza y en el mantenimiento del balance ecológico. Cambios ecológicos adversos frecuentemente se reflejan en un incremento del número de ciertas especies en particular en un periodo dado (LeChevallier 1990). La contaminación microbiológica del agua es preocupante por la posible propagación de enfermedades y los problemas serios encontrados en procesos industriales debidos a la corrosión influenciada microbiológicamente y al ensuciamiento causado principalmente por la formación de biopelículas. La biopelícula es un medio adecuado para la supervivencia de bacterias. Las biopelículas se forman a partir de sustancias excretadas por microorganismos y tienen la propiedad de adherirse. Adicionalmente, las biopelículas ocasionan problemas de ensuciamiento biológico causando daños serios a superficies, tuberías, sistemas de conducción de agua, etc. Asimismo, las biopelículas protegen a los microorganismos patógenos de la acción del desinfectante. Gracias al metabolismo de estos microorganismos se desarrollan condiciones ácidas que promueven la disolución del material de las superficies. En los sistemas de enfriamiento se producen condiciones ambientales ideales que favorecen el crecimiento de microorganismos y proveen un balance adecuado de nutrientes para su reproducción. Adicionalmente a los nutrientes, la recirculación del agua y las diferentes zo-

nas de pH y temperatura son importantes para su supervivencia y el desarrollo de sus múltiples actividades en detrimento del sistema y del funcionamiento del mismo. La mayoría de estos microorganismos entran a los sistemas de enfriamiento a través del aire, agua y polvo. El ensuciamiento biológico, la corrosión y la formación de precipitados en los sistemas de enfriamiento son los problemas más comunes que dañan al equipo del sistema, ocasionan pérdida de producción, aumentan los costos de mantenimiento, reducen la eficiencia en la transferencia de calor y aumentan el consumo de energía.

El tratamiento microbiológico de los sistemas de enfriamiento se lleva a cabo generalmente mediante el uso de cloro. Sin embargo, se ha observado que el cloro origina problemas de seguridad inherentes a su manejo y almacenamiento. Una de las desventajas del uso del cloro es la formación de compuestos organoclorados en el agua que pueden tener efectos muy nocivos para el ambiente y los componentes del proceso (White 1992). Otra desventaja del uso de cloro es que tiende a reaccionar con amoníaco o nitrógeno, cuando éstos se encuentran presentes en el agua, formando así cloraminas que han sido consideradas dañinas tanto para el medio como para los seres vivos. La alternativa que se propone aquí para establecer un control microbiológico en el agua de enfriamiento es la ionización. La ionización consiste en la generación electroquímica de iones de cobre y plata en el agua contaminada con materia orgánica. Las propiedades biocidas de los iones de cobre y plata han sido empleadas para tratar agua de albercas, estanques y hospitales principalmente. Los iones de cobre tienen la capacidad de aniquilar las algas, mientras que los iones de plata lo hacen con una gama amplia de bacterias y virus (Richards 1981, Kutz *et al.* 1988, Landeen *et al.* 1989a, Yahya *et al.* 1990). Se ha reportado que uno de los principales procesos biocidas de estos iones es su penetración en la célula microbiana (Domek *et al.* 1987, Thurman y Gerba 1989). Durante este proceso los iones de cobre, cargados positivamente, forman enlaces electrostáticos con sitios de la pared celular cargados negativamente, resultando en un debilitamiento de la membrana celular. Esta situación facilita que los iones de plata penetren en la célula a través de sitios específicos. Los iones de plata forman enlaces con proteínas celulares y con enzimas respiratorias desactivando en esta forma la estructura de la célula.

Debido a la ionización de grupos prototrópicos tales como carboxilos, amino, guanidilos e imidazol, Park (1976) y Murray (1978) reportaron que los microorganismos presentan superficies cargadas. Estos grupos ionizados pueden ser responsables de las cargas negativas de los microorganismos cuando los valores de pH están cercanos a la neutralidad. Cationes, tales como cobre y plata, son atraídos electrostáticamente por la carga negativa de los microorganismos pudiéndose llevar a cabo reacciones de superficie. Es sabido que las especies neutras cruzan la membrana celular mejor que las ionizadas. Una vez que las especies neutras se encuentran dentro de la célula, la ionización puede ocurrir debido a cambios en el pH que permiten a los iones metálicos actuar en sitios de RNA, DNA ó enzimas. Este mecanismo de penetración a través de la barrera de la carga ha sido sugerido para explicar la eficiencia de desinfección de HOCl en comparación con el ion  $\text{OCl}^-$  (Sletten 1974). Gran variedad de factores influyen en la eficiencia de desinfección, tales como: tiempo de contacto, naturaleza química y concentración del ion metálico (agente desinfectante), manera inicial de mezclado, punto de inyección, temperatura, tipo, concentración y edad de los microorganismos, así como la naturaleza del líquido que los contiene.

Las sales de plata tienen efectos bactericidas y esta capacidad la refieren Just y Sznolis (1936) a su concentración sin importar su naturaleza física. Woodward (1963) observó que los iones plata se adsorben a la superficie proporcionando un efecto germicida continuo aún después de interrumpir su adición a la solución acuosa. Thurman y Gerba (1989) agregaron  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de plata al agua, la almacenaron durante 3 años en recipientes de polipropileno y notaron que la calidad del agua no disminuyó. Durante el tiempo de almacenamiento casi toda la plata se había adsorbido en las superficies del recipiente y aún así evitó el crecimiento de bacterias. Los iones de cobre se han empleado principalmente como alguicidas y se ha reportado que es uno de los metales más tóxicos para bacterias heterotróficas en medios acuáticos.

Se han propuesto tres posibles mecanismos para la inhibición de microorganismos por la plata (Tilton y Rosenber 1978): interferencia en el transporte de electrones, unión con el DNA e interacción con la membrana celular. La formación de complejos con grupos sulfhidrilo sobre la superficie de la célula impide los procesos de deshidrogenación. La capacidad de desinfección de la plata se debe a su facilidad para formar compuestos insolubles con aniones, grupos sulfhidrilo y biomoléculas tales como enzimas. Chang (1970) reportó que la plata requiere un tiempo prolongado de contacto para desinfectar y no penetra a la célula. La manera en que la plata actúa en el proceso de desinfección es formando complejos sulfhidrilo reversibles sobre la superficie de la célula, previniendo el proceso de deshidro-

genación. Asimismo observó que niveles de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de plata son muy bajos para producir cualquier efecto desinfectante. La desnaturalización de las proteínas es más difícil que la oxidación de grupos sulfhidrilo lo que permite explicar el requerimiento de mayor contenido de plata residual para aniquilar virus con relación a las bacterias. El cobre puede atacar a las enzimas respiratorias en la superficie de la bacteria *Escherichia coli*, como lo sugiere la disminución del uso de oxígeno y el incremento de las vías de fermentación durante la recuperación de la bacteria cuando ésta ha sido dañada (Thurman y Gerba 1989). También se considera que el cobre facilita la hidrólisis o el desplazamiento de reacciones nucleofílicas en cadenas de péptidos o ácidos nucleicos. Asimismo, el cobre es capaz de quelatarse con grupos fosfato resultando en posibles rompimientos de enlaces dobles. Aún cuando existen numerosos estudios que muestran cambios en el metabolismo y en la inactivación de microorganismos debido al daño ocasionado por iones metálicos o por halógenos, no existen publicaciones a nivel molecular que los ligan de manera definitiva (Thurman y Gerba 1989).

Las propiedades biocidas de los iones de plata y cobre en medios acuosos (albercas, fuentes decorativas, agua potable y desechos acuosos de hospitales) contaminados por microorganismos, han sido descritas por diversos investigadores (Richards 1981, Domek *et al.* 1987, Kutz *et al.* 1988, Landeen *et al.* 1989b, Thurman y Gerba 1989, Yahya *et al.* 1990). Con base en esto, los mencionados iones metálicos han sido seleccionados en el presente estudio para observar la capacidad de los mismos para establecer controles microbiológicos en aguas de enfriamiento. El control microbiológico se enfoca hacia el abatimiento de la población bacteriana comúnmente encontrada en los sistemas de enfriamiento. Las bacterias bajo estudio son sulfato reductoras, relacionadas con hierro, formadoras de biopelículas y coliformes (totales y fecales).

El objetivo de este estudio es determinar la factibilidad técnica de sustituir el cloro por otro biocida (iones de plata y/o de cobre) no peligroso en aguas de enfriamiento. El biocida bajo estudio podría ser empleado para tratar el agua de procesos industriales en general. El agua tratada de esta forma podría ser empleada para riego e incluso podría recircularse en el sistema de enfriamiento si ésta se trata previamente para disminuir el potencial incrustante.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Metodología experimental

En este trabajo se utilizaron dos tipos de agua con características físicas, químicas y biológicas similares, la primera se obtuvo directamente del sistema de enfria-

**TABLA I.** CARACTERIZACIÓN PROMEDIO DEL AGUA RESIDUAL DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DEL IIE Y DE REPUESTO AL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO DE LA CTEVM

Tipo de agua	Parámetros químicos, mg L <sup>-1</sup>								Bacterias coliformes, NMP/100 mL	
	pH	Calcio*	Magnesio	Sulfatos	Cloruros	Alcalinidad*	Fosfatos	Sílice	CT	CF
CTEVM	8.0	80	120	20	110	390	19	68	10 <sup>8.7</sup>	10 <sup>8.3</sup>
IIE	7.8	70	32	22	75	98	6	60	10 <sup>8.4</sup>	10 <sup>8.4</sup>

CTEVM-agua de enfriamiento de la Central Termoeléctrica de Valle de México. IIE- agua residual de la planta de tratamiento de las instalaciones del Instituto de Investigaciones Eléctricas. CT- coliformes totales. CF- coliformes fecales. \* mg/L como CaCO<sub>3</sub>

miento (agua de repuesto) de la Central Termoeléctrica de Valle de México (CTVM) y la segunda se tomó de la planta de tratamiento (agua residual) del Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE). Las muestras se colectaron antes del punto de cloración y los análisis químico y bacteriológico promedio aparecen en la **tabla I**. La experimentación se llevó a cabo en un sistema hidráulico continuo y parcialmente cerrado, con capacidad de 20 litros de agua, donde se simuló la operación de un sistema de enfriamiento real (**Fig. 1**). El sistema hidráulico se acondicionó durante 24 horas antes de iniciar la prueba microbiológica bajo estudio. Para el caso de los iones plata y cobre el acondicionamiento consistió en recircular 11 litros de una solución conteniendo los iones a la concentración de interés para minimizar su adsorción en los componentes del sistema durante la experimentación. Para el caso del cloro el acondicionamiento consistió en recircular primeramente 11 litros de una solución de ácido nítrico al 12 % para eliminar los iones metálicos que pudieron adsorberse durante las pruebas microbiológicas. Posteriormente el sistema hidráulico trabajó unas horas con agua destilada y finalmente éste se acondicionó con una solución de cloro, a la concentración de interés, en la forma antes descrita para los iones. Durante la experimentación se controlaron principalmente el pH (entre 7 y 8), mediante la adición de ácido sulfúrico, la temperatura ( $25 \pm 5$  °C), así como el flujo (1.8 gpm). El pH, la temperatura, el flujo y la conductividad se midieron en forma continua. El electrodo de pH y el conductímetro se calibraron cada 12 horas. Para la experimentación, las soluciones de biocidas (iones o cloro) se prepararon con agua destilada y las muestras de agua problema (residual o de repuesto) fueron siempre de 11 litros, este volumen no se mantuvo constante durante la experimentación que duró 72 horas aproximadamente, debido a la evaporación natural y al muestreo que se efectuó a diferentes intervalos de tiempo para analizar las bacterias presentes en el agua.

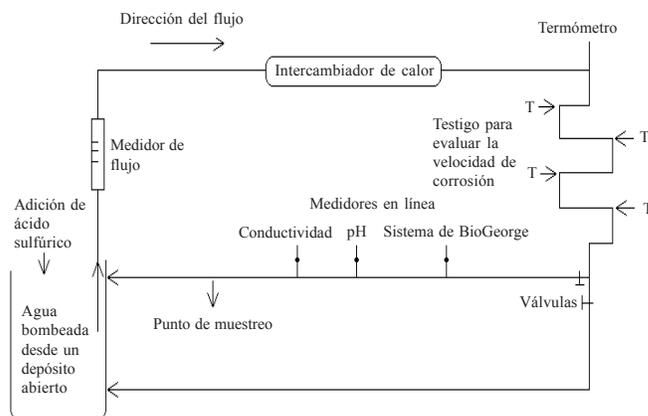
### Biocida empleado

Los sistemas de plata, plata/cobre, cloro y plata/cobre/cloro fueron empleados como biocidas en las pruebas microbiológicas. La concentración de éstos se esta-

bleció con base en los valores reportados en la **tabla II** (Just y Szniolis 1936) y en estudios previos (Silva y Álvarez 2001a, b, c, Martínez 2002).

### Electrogeneración de plata y cobre

La electrogeneración de iones de plata y cobre se llevó a cabo potencioestáticamente (marca BRINKMAN Autolab/Pgstat 30) aplicando de 7 a 10 voltios en un arreglo experimental de dos electrodos a temperatura ambiente. El electrodo de trabajo fue de plata (para electrogenerar iones plata) o cobre (para electrogenerar iones cobre). El contraelectrodo fue del mismo material del electrodo de trabajo. La ionización se llevó a cabo en agua destilada y con frecuencia se empleó una solución de plata o cobre previamente electrogenerada. La concentración de los iones de plata y cobre se analizó espectrofotométricamente al término de la ionización. Los electrodos de plata y cobre se fabricaron empleando láminas de plata (99 % de pureza) y láminas de cobre (100 % de pureza) de 1mm de espesor. Las láminas metálicas se adquirieron en un taller de Taxco, Guerrero, México. El área de los electrodos fue de 20 a 30 cm<sup>2</sup> aproximadamente. Los electrodos se pulieron con lija de agua fina (No. 500), se secaron con papel absorbente y se conectaron a la celda



**Fig. 1.** Circuito hidráulico empleado para la evaluación de los iones de plata y cobre como biocidas en los sistemas de enfriamiento. La probeta BioGeorge sirve para monitorear la actividad bacteriana

**TABLA II.** PLATA REQUERIDA PARA DESINFECCIÓN DE DIFERENTES CALIDADES DE AGUA

Tipos de agua	Concentración de plata, $\mu\text{g L}^{-1}$
Agua potable y agua mineral	25-100
Agua de albercas	150-200
Agua para hacer hielo artificial	400
Agua para lavar vajillas y utensilios de fábricas preparadoras de alimentos	25-600

para ser empleados. La eficiencia de electrogeneración de los iones metálicos de plata y cobre depende de la calidad (concentración y composición química) del agua empleada y del grado de pureza de la superficie metálica del ion por electrogenerar. En este estudio se realizaron pruebas de electrogeneración de iones plata empleando agua de la llave, agua destilada con electrolito de fondo ( $\text{NaNO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y agua destilada. Ésta fue la que mejor calidad y producción de plata originó debido a que los otros tipos de agua probados formaban precipitados con el ion plata ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgSO}_4$ , etc.) disminuyendo así la cantidad de plata libre en el agua para ser empleada en el abatimiento de la carga bacteriana en las pruebas microbiológicas. Se procedió de la misma manera para electrogenerar los iones de cobre empleando agua destilada con el fin de eliminar posibles problemas de formación de precipitados del cobre con los aniones presentes en agua no destilada. La cantidad de iones electrogenerados (concentración) puede ser conocida teóricamente mediante una relación matemática sencilla (Bard y Faulkner 1980, Southampton Electrochemistry Group 1993). Sin embargo, por las razones antes expuestas, se consideró importante partir de concentraciones conocidas experimentalmente. Just y Szniolis (1936) manifestaron que la composición mineral del agua influye enormemente en el consumo de la corriente eléctrica durante la generación de los iones resultando en una eficiencia aproximadamente de 50 % en la generación de iones plata. Es importante mencionar que los iones cobre son interferentes para determinar la concentración de plata. Con base en esta observación, en las pruebas microbiológicas llevadas a cabo con el sistema plata/cobre, se procedió a generar los iones metálicos por separado (en vez de usar la aleación de cobre-plata), determinar su concentración experimentalmente y preparar la mezcla plata/cobre a la concentración deseada para la prueba.

### Análisis químicos

Se empleó una solución comercial de hipoclorito de sodio con un contenido de cloro libre del 6 %. Se analizaron el cloro libre y el cloro total mediante el método DPD (Hach Company 1997) usando un espectrofotómetro marca Hach DR 2010. Los contenidos de sodio, potasio, calcio, nitratos y fosfatos del agua residual se determina-

ron con electrodos selectivos (marca Hach). Los cloruros, la dureza total y la alcalinidad se determinaron por volumetría. Las concentraciones de plata y cobre con un espectrofotómetro marca Hach DR 2010 (Hach Company 1997) inmediatamente después de haber electrogenerado a los iones de plata y cobre.

### Análisis bacteriológicos

*Bacterias coliformes.* Se cuantificaron empleando un estuche de Pruebas Colilert (IDEXX 2000) que permite la detección y la confirmación simultánea de coliformes totales y *Escherichia coli* (coliformes fecales) en agua. Las pruebas Colilert consisten en la determinación del número más probable de coliformes por 100 ml (NMP / 100 ml). El reactivo colilert se adiciona a 100 ml de muestra de agua contenida en un recipiente esterilizado (frasco lechero). Una vez disuelto el reactivo, esta mezcla se coloca en un dispositivo Quanti-Tray/2000, que se sella (Quanti-Tray Sealer) y se incuba por 24 horas a 35 °C. Posteriormente se cuenta el número de celdas positivas y con la tabla de NMP, adjunta con el estuche de pruebas, se determina el número más probable de bacterias coliformes. Las bacterias coliformes totales desarrollan celdas amarillas y las bacterias coliformes fecales desarrollan celdas que fluorescen con luz ultravioleta.

*Bacterias relacionadas con hierro (IRB), bacterias sulfato reductoras (SRB) y bacterias formadoras de biopelículas (SLYM).* Las bacterias IRB, SRB y SLYM se determinaron empleando las pruebas de reacción de la actividad biológica BART-Test (BART™ 2000). Estas pruebas detectan la actividad (agresividad) de las bacterias presentes en el agua con base en el tiempo,  $T_L$ , que tarda en aparecer la primera reacción desde el inicio de la prueba. Entre mayor sea el  $T_L$ , antes de observar la primera reacción, menos agresivas son las bacterias en la muestra en particular. Una población mayor de 1000 unidades formadoras de colonias por mililitro (ufc/ml) se considera como muy agresiva, resultando ésta en la formación de la biopelícula en los intercambiadores de calor y en general en los componentes del sistema de enfriamiento y, como consecuencia, el posible desarrollo de corrosión microbiológica. Una agresividad media está relacionada con una población de 1000 a 100 ufc/mL mientras que una agresividad baja se presenta en poblaciones de 10 ufc/mL ó menor. Las reacciones se relacionan con la manera en la cual los microorganismos interactúan dentro del ambiente de las pruebas BART. Estas reacciones pueden ser cambios de color, desarrollo de gas y precipitación. La característica única de las pruebas BART, que las hace diferentes y posiblemente superiores a las técnicas de cultivo en agar, es que el agua usada en ellas proviene totalmente de la muestra y contiene los microorganismos en su hábitat natural, mientras que los métodos de cultivo de agar aportan superficies para el crecimiento de los micro-

organismos, creando así un ambiente no apto para muchos de ellos, por lo que los posibles resultados son: no creció, no aparece, no se puede contar, etc. Las pruebas BART contienen nutrientes selectivos para que grupos específicos de microorganismos se desarrollen y exhiban su actividad biológica mediante las reacciones descritas anteriormente. Consisten en la adición aséptica, de 15 ml de la muestra de agua sin diluir a la prueba BART y en la observación diaria durante 8 días registrando los códigos correspondientes a las reacciones desarrolladas para cada tipo de prueba (IRB, SRB y SLYM).

La frecuencia de muestreo en cada experimento para las pruebas BART se llevó a cabo cada 0, 24, 48 y 72 horas. El muestreo correspondiente a las 0 horas se refiere a la muestra colectada al inicio del experimento y es considerado como la muestra de referencia o muestra testigo.

### Efectividad del tratamiento con los iones metálicos

Se evaluó empleando el tiempo que tarda en aparecer la primera reacción y que es representado por  $T_{LD}$ . Éste es medido comúnmente en días de retardo e indica la agresividad del grupo bacteriano que se está estudiando. Los tiempos de retardo para los diversos grados de agresividad son diferentes para cada prueba BART y cada comunidad bacteriana. Como resultado la diferencia en el tiempo de retardo, antes y después del tratamiento, puede ser usada para determinar la efectividad de este último. Lo anterior se expresa por la ecuación

$$T_{LD} = T_{LAT} - T_{LBT}$$

Donde  $T_{LD}$  es la diferencia de tiempo creada por el tratamiento expresado en días. Esto reflejaría el desplazamiento del logaritmo de la población como resultado del tratamiento.  $T_{LAT}$  representa los días que tarda en aparecer la primera reacción después del tratamiento y  $T_{LBT}$  representa los días que tarda en aparecer la primera reacción antes del tratamiento. Un valor negativo de  $T_{LD}$  significa no sólo que el tratamiento ha sido inefectivo sino que también ha habido liberación de bacterias de la biopelícula hacia el agua, lo que les confiere mayor agresividad. Si el  $T_{LD}$  se encuentra en el intervalo de  $-0.1$  a  $+0.1$  entonces podría considerarse que el tratamiento no tuvo un impacto significativo sobre la comunidad bacteriana que se está estudiando con las pruebas BART. Un impacto significativo en el tratamiento resultaría en un valor de  $T_{LD}$  mayor de 0.9. La efectividad del tratamiento se obtuvo mediante el cálculo de  $T_{LD}$  (tabla III.)

## RESULTADOS

Se tomaron 11 litros de agua problema (residual o de repuesto) para estudiar diferentes sistemas biocidas con

TABLA III. EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO

Intervalo de $T_{LD}$	Efectividad del Tratamiento
$> -1.0$	El tratamiento falló y las bacterias se han vuelto más agresivas en el agua.
$-0.9$ a $-0.1$	El tratamiento falló en reducir la carga microbiana en el agua.
$-0.1$ a $+0.1$	Tratamiento no efectivo.
$+0.2$ a $+0.9$	Tratamiento marginalmente efectivo.
$+1.0$ a $+2.9$	Tratamiento efectivo, sin embargo es probable que el bioensuciamiento se inicie otra vez.
$> +3.0$	Tratamiento muy efectivo control $> 99.9\%$ .

$T_{LD}$  es la diferencia de tiempo creada por el tratamiento expresado en días

el fin de establecer un control microbiológico con plata, plata/cobre, plata/cobre/cloro y cloro en los intervalos de concentración de  $0.2 \text{ mg L}^{-1}$  a  $1.2 \text{ mg L}^{-1}$  de plata, de  $0.6 \text{ mg L}^{-1}$  a  $1.2 \text{ mg L}^{-1}$  de cobre y de  $0.3 \text{ mg L}^{-1}$  a  $3.0 \text{ mg L}^{-1}$  de cloro. El pH se mantuvo en el intervalo entre 7 y 8 mediante la adición de ácido sulfúrico y se conservó un delta de temperatura de  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $27 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

### Abatimiento de bacterias coliformes totales y fecales

El abatimiento de las bacterias coliformes totales y fecales se estudió, en experimentos separados, con seis muestras de 11 litros de agua cada una (residual o de repuesto), en el sistema hidráulico mostrado en la Fig. 1, empleando los siguientes sistemas biocidas: a)  $0.6 \text{ mg L}^{-1}$  plata/ $0.6 \text{ mg L}^{-1}$  cobre, b)  $0.6 \text{ mg L}^{-1}$  plata/ $1.2 \text{ mg L}^{-1}$  cobre, c)  $1.2 \text{ mg L}^{-1}$  plata/ $0.6 \text{ mg L}^{-1}$ , d)  $0.2 \text{ mg L}^{-1}$  plata/ $1.2 \text{ mg L}^{-1}$  cobre/ $1.0 \text{ mg L}^{-1}$  cloro y e)  $1.0 \text{ mg L}^{-1}$  cloro. Durante los experimentos se mantuvieron constantes el pH (entre 7 y 8), la temperatura ( $27 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y el flujo de agua ( $1.8 \text{ gpm}$ ) y se midió la conductividad y la temperatura en forma continua. En intervalos regulares de tiempo se tomaron muestras representativas del sistema hidráulico y se analizó el número más probable de bacterias fecales y totales. En los dos primeros experimentos con agua residual se evaluaron los sistemas biocidas a) y b). La figura 2 muestra dos gráficas del número más probable de coliformes totales y fecales presentes en el agua residual en función del tiempo. La línea punteada indica el máximo valor permitido del número más probable de bacterias en las descargas, establecido por la Norma Oficial Mexicana (NOM-001-ECOL-1996/NOM-003-ECOL-1997). Los sistemas biocidas b) y c) se probaron en dos experimentos por separado, bajo condiciones experimentales similares a los anteriores, usando agua de repuesto. La figura 3 muestra dos gráficas del número más probable de coliformes totales y fecales presentes en el agua de repuesto en función del tiempo. De forma similar a la antes descrita, se probaron los sistemas biocidas d) y e) con muestras de agua residual. La figu-

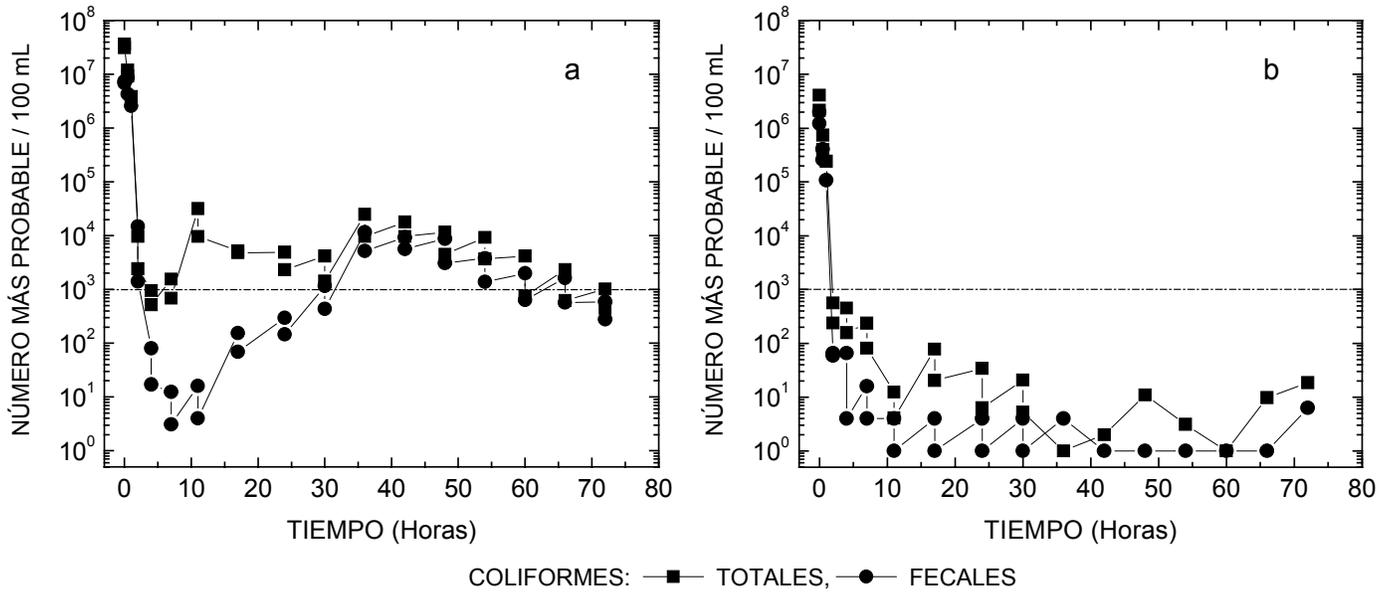


Fig. 2. Número más probable de bacterias coliformes en los sistemas a) 0.6 mg L<sup>-1</sup> plata/0.6 mg L<sup>-1</sup> cobre, b) 0.6 mg L<sup>-1</sup> plata/1.2 mg L<sup>-1</sup> cobre, en agua residual de la planta de tratamiento del IIE a 27 °C ± 5 °C.

ra 4 muestra el número más probable de coliformes totales y fecales presentes en el agua residual en función del tiempo. Los sistemas biocidas estudiados en el abatimiento de las bacterias coliformes totales y fecales, consideran el efecto de la variación del pH (controlado con adición de ácido sulfúrico), el delta de temperatura de 10 °C aproximadamente, el flujo de agua, la concentración de sales debido a la evaporación y el impacto de la atmósfera sobre el comportamiento de los agentes biocidas con respecto al abatimiento de las bacterias presentes en dos

tipos de agua (residual y de repuesto). Estos sistemas biocidas lograron abatir en 99 % las bacterias coliformes totales y fecales en las primeras dos horas de contacto. Sin embargo, todos muestran diferentes velocidades de recuperación del crecimiento de las bacterias a partir de las primeras 10 horas de contacto. Los mejores resultados se obtienen con los sistemas biocidas c) y d) (Figs. 3 y 4) que logran mantener el NMP/100 ml de coliformes totales y fecales por debajo de 100, durante al menos 80 horas de contacto. El sistema biocida b) también mantie-

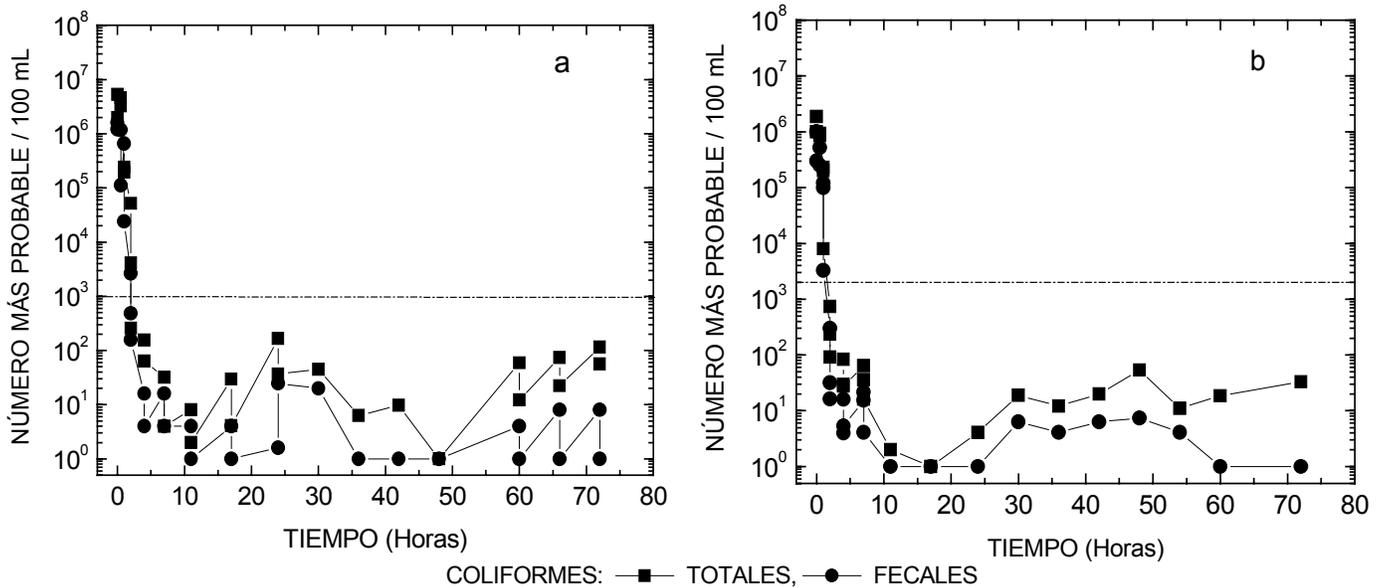
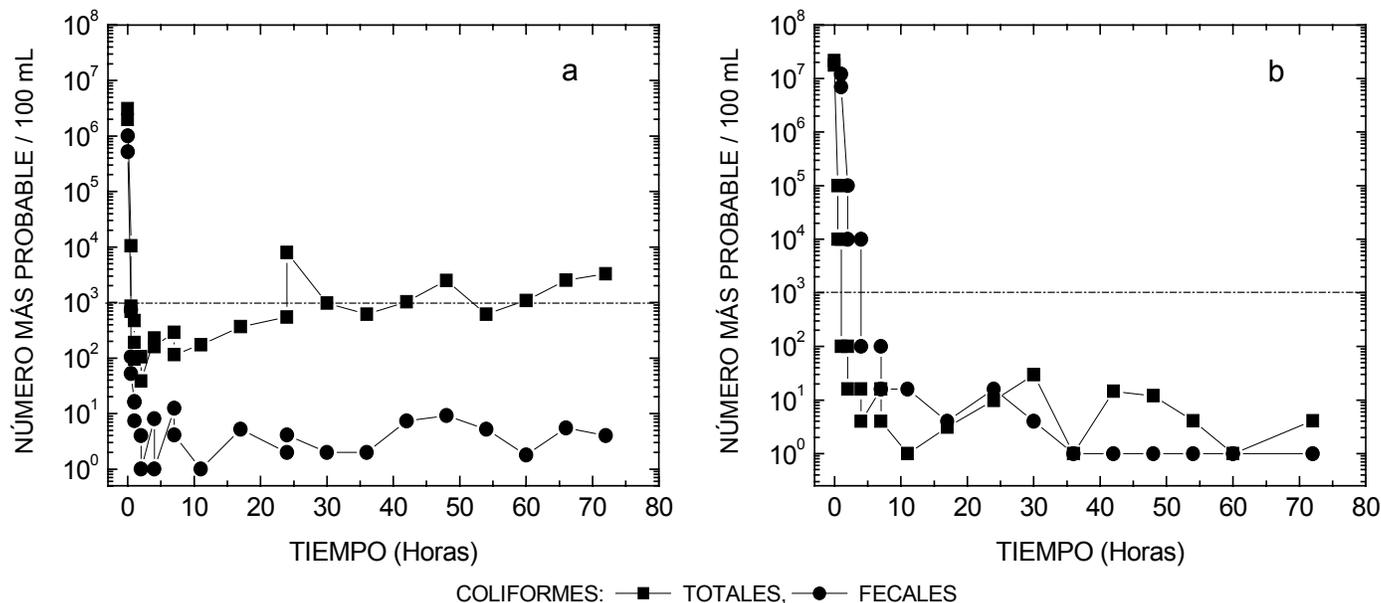


Fig. 3. Número más probable de bacterias coliformes en los sistemas a) 0.6 mg L<sup>-1</sup> plata/1.2 mg L<sup>-1</sup> cobre, b) 1.2 mg L<sup>-1</sup> plata/0.6 mg L<sup>-1</sup> cobre, en agua de repuesto del sistema de enfriamiento de la CTEVM a 27 °C ± 5 °C.



**Fig. 4.** Número más probable de bacterias coliformes en los sistemas a)  $1.0 \text{ mg L}^{-1}$  Cloro, b)  $0.2 \text{ mg L}^{-1}$  plata/ $1.2 \text{ mg L}^{-1}$  cobre/ $1.0 \text{ mg L}^{-1}$  cloro, en agua de residual de la planta de tratamiento del IIE a  $27^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ .

ne a los microorganismos coliformes por debajo de 100 NMP/100 mL durante al menos 80 horas. De acuerdo con los resultados experimentales, el sistema biocida e) abate eficientemente y únicamente a las fecales, mientras que las coliformes totales muestran recuperación del crecimiento superior a 1000 NMP/100 mL a partir de las primeras 20 horas de contacto (**Fig. 4**).

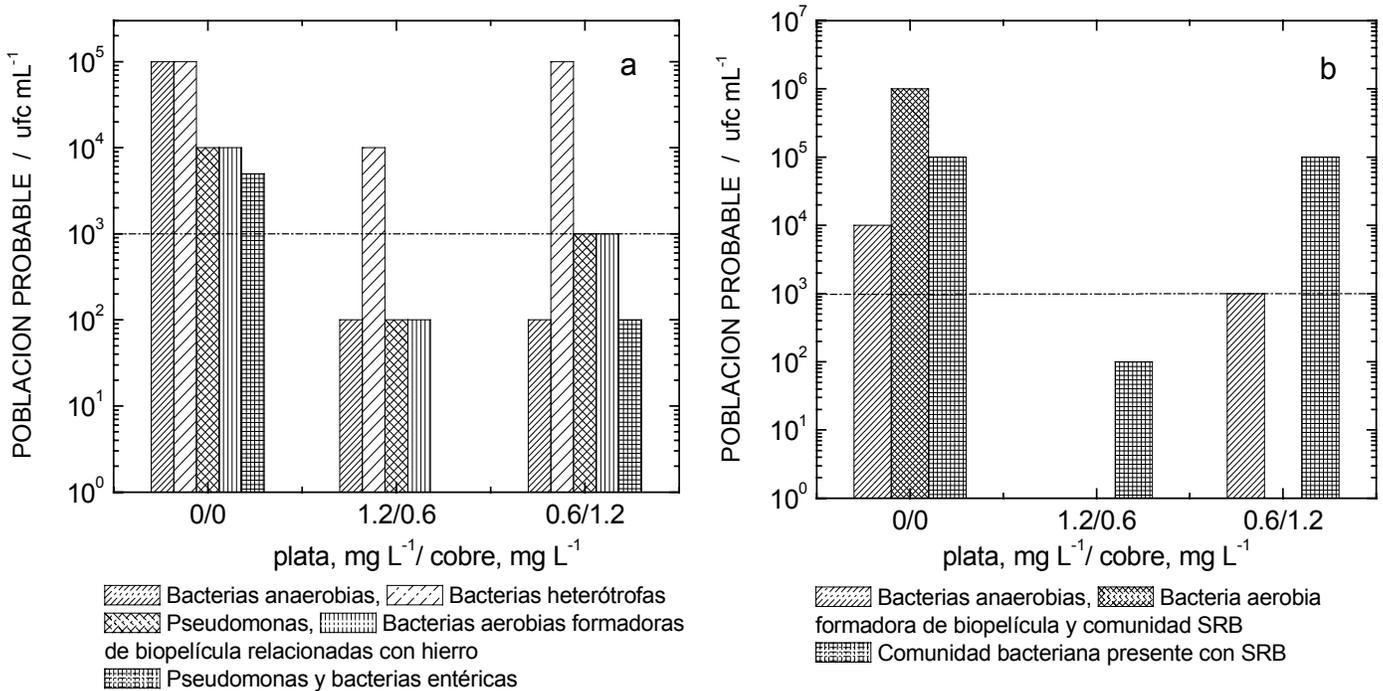
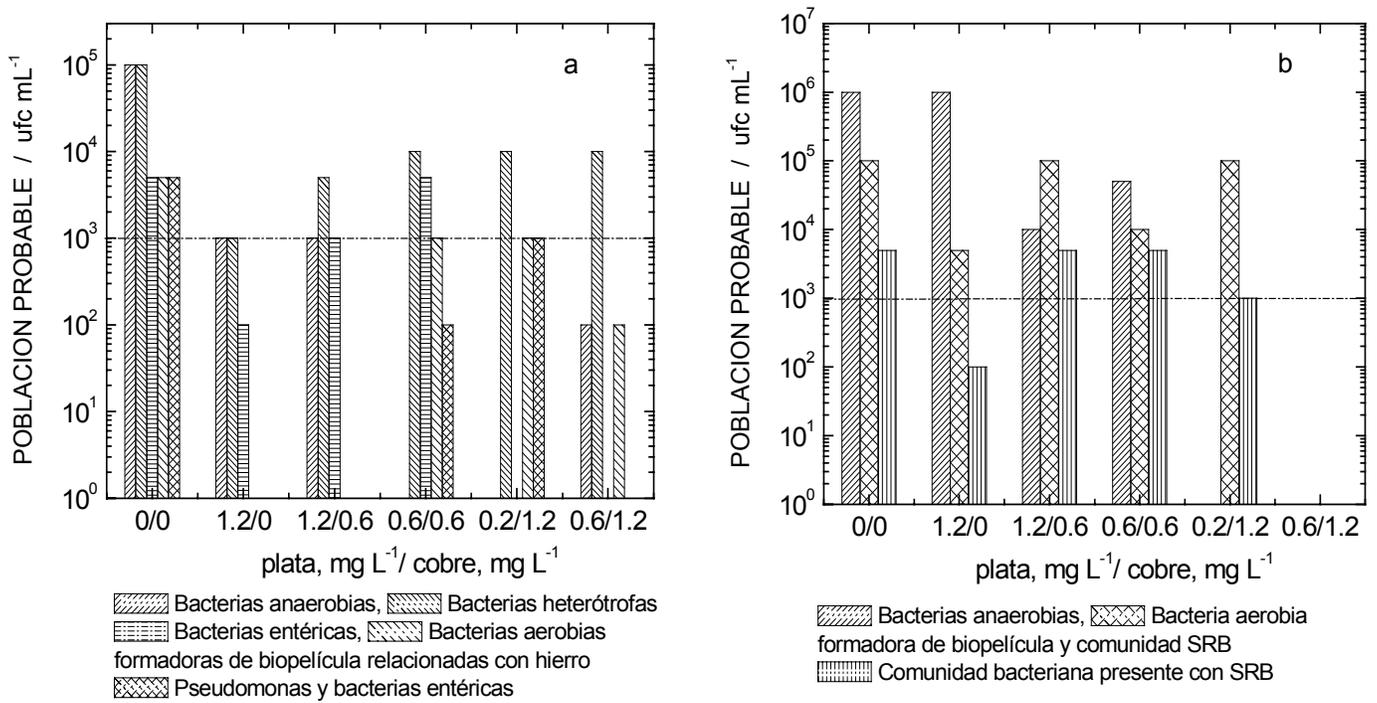
#### Abatimiento de bacterias relacionadas con hierro y las sulfato reductoras

Todos los experimentos se llevaron a cabo como se describió anteriormente. Para el agua residual se probaron los siguientes sistemas biocidas, compuestos únicamente por relaciones plata/cobre en  $\text{mg L}^{-1}$ , con un tiempo máximo de contacto de 48 horas: a) 1.2/0, b) 1.2/0.6, c) 0.6/0.6, d) 0.2/1.2 y e) 0.6/1.2. En la **figura 5** se muestran los principales resultados obtenidos por estos sistemas en el abatimiento de las bacterias relacionadas con hierro (IRB) y las sulfato reductoras (SRB) para el agua residual. Los resultados del sistema biocida a) (**Fig. 5**) muestran que esta relación de concentraciones es eficiente al inactivar 99 % y más de las bacterias relacionadas con hierro. Las bacterias heterotróficas se abatieron en 90 % en el resto de las relaciones plata/cobre estudiadas. La relación e) logró inactivar a las IRB con un aniquilamiento igual o mayor al 99 % exceptuando a las bacterias heterotróficas. Esta misma relación resultó muy efectiva en la inactivación de las SRB con un aniquilamiento de 100 %. Para el agua de repuesto se estudiaron los siguientes sistemas biocidas plata/cobre: a) 1.2/0.6 y b) 0.6/1.2. Estos sistemas logran abatir en más de 99 % a la mayoría de las bacterias IRB y SRB, exceptuando a

las bacterias heterotróficas y las de la comunidad bacteriana compleja presente que incluye a las SRB (**Fig. 6**). La relación  $1.2 \text{ mg L}^{-1}$  plata/ $0.6 \text{ mg L}^{-1}$  cobre disminuye apreciablemente la agresividad de las bacterias SRB e IRB, y abate en 90 % a las bacterias heterotróficas. Esta relación es la que mejores resultados ofrece. El efecto del cloro y sus combinaciones con los iones metálicos sobre las bacterias IRB y SRB para el agua residual se presenta en la **figura 7**. Las relaciones estudiadas plata/cobre/cloro (0.2/1.2/0, 0.2/1.2/0.3, 0.2/1.2/1.0, 0/0/1.0 y 0/0/3) en  $\text{mg L}^{-1}$  mantienen a las bacterias IRB en valores de 1000 ufc/ml ó menores excepto por las bacterias heterotróficas que conservan su valor inicial. Estas relaciones lograron aniquilar a las bacterias anaerobias en su totalidad, sin embargo, no se observa un apreciable efecto de estas relaciones sobre el resto de las comunidades bacterianas SRB.

#### Abatimiento de bacterias formadoras de biopelículas (SLYM)

Siguiendo el mismo protocolo experimental se realizaron dos experimentos con los siguientes sistemas biocidas ( $1.2 \text{ mg L}^{-1}$  plata/ $0.6 \text{ mg L}^{-1}$  cobre y  $0.6 \text{ mg L}^{-1}$  plata/ $1.2 \text{ mg L}^{-1}$  cobre) para probar su eficiencia en el abatimiento de las bacterias formadoras de biopelículas (SLYM) presentes en el agua de repuesto. Los principales resultados se muestran en la **figura 8**. Ambas relaciones de concentración plata/cobre fueron capaces de disminuir apreciablemente la agresividad de las bacterias aerobias formadoras de biopelículas, de *Pseudomonas aeruginosa* y de las aerobias facultativas abatiéndolas en más del 99.9 %.



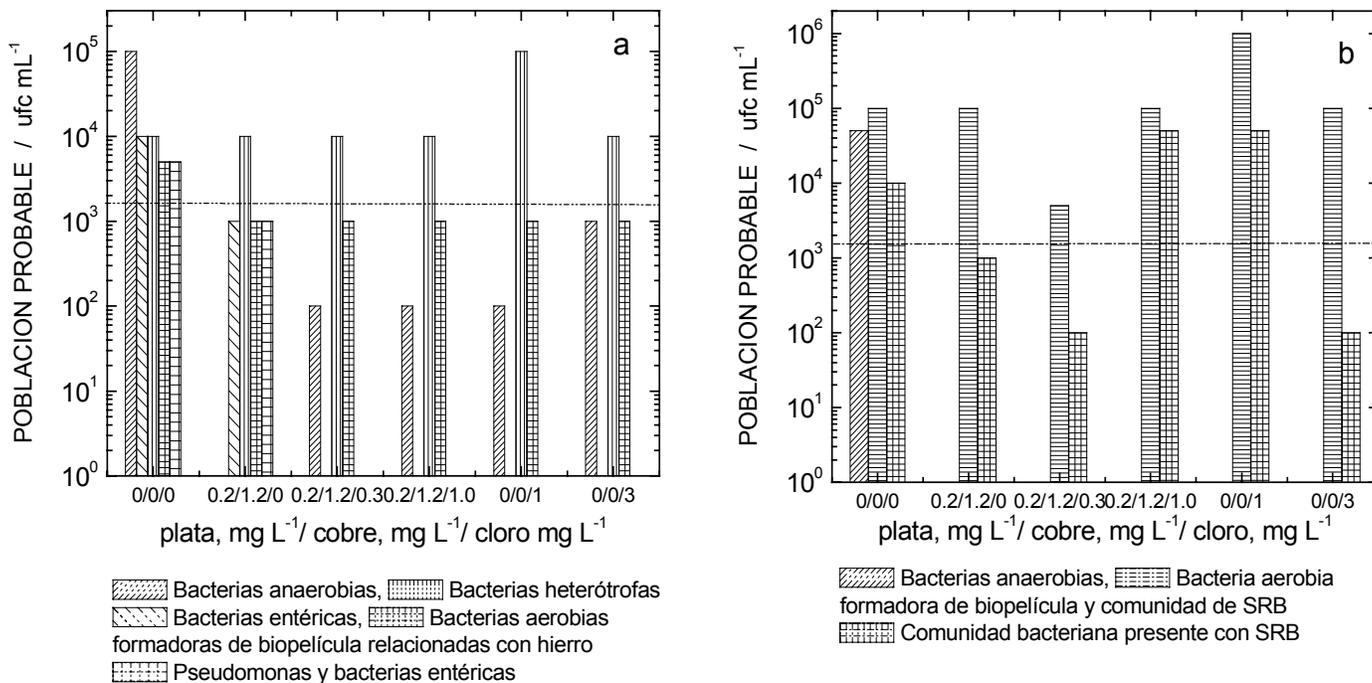


Fig. 7. Población probable de IRB a) y SRB b) en función de las relaciones de concentración de plata/cobre/cloro para el agua residual de la planta de tratamiento del IIE. Las muestras permanecieron 48 horas en contacto con las respectivas relaciones a 27 °C ± 5 °C.

Los resultados de la efectividad del tratamiento con los iones metálicos se presentan en las **figuras 9 y 10** para las bacterias IRB y SRB y se obtuvieron después de haber estado en contacto las relaciones de plata/

cobre/cloro durante 48 horas con las bacterias presentes en el agua de repuesto del sistema de enfriamiento de la CTEVM y del agua residual de la planta de tratamiento del IIE, respectivamente. El tratamiento con la relación de concentraciones de 1.2 mg L<sup>-1</sup> plata/0.6 mg L<sup>-1</sup> cobre (**Fig. 9**) resultó muy efectivo con 99 % de control para las bacterias SRB e IRB, excepto para las heterotróficas. Las relaciones de 0.2 mg L<sup>-1</sup> plata/1.2 mg L<sup>-1</sup> cobre/0.3 mg L<sup>-1</sup> cloro (**Fig. 10**) muestran que el tratamiento es muy efectivo para las bacterias anaerobias, bacterias entéricas y pseudomonas y efectivo para las bacterias heterotróficas. El tratamiento en la relación plata/cobre/cloro (0.2 mg L<sup>-1</sup>/1.2 mg L<sup>-1</sup>/1.0 mg L<sup>-1</sup>) resultó muy efectivo para las pseudomonas, bacterias anaerobias, bacterias entéricas y bacterias aerobias. La concentración de 3 mg L<sup>-1</sup> cloro (0 mg L<sup>-1</sup> plata/ 0 mg L<sup>-1</sup> cobre /3 mg L<sup>-1</sup> cloro) fue muy efectiva para las bacterias entéricas y efectiva para las pseudomonas, bacterias entéricas y bacterias aerobias. Sin embargo, para las bacterias heterotróficas y las aerobias, el tratamiento del resto de las relaciones plata/cobre/cloro fue efectivo marginalmente, observándose lo mismo para el caso de la relación 0.2 plata mg L<sup>-1</sup>/1.2 cobre mg L<sup>-1</sup> /0 cloro mg L<sup>-1</sup>, excepto para las bacterias anaerobias cuyo tratamiento controló a éstas en 99 %. Respecto a las SRV, el tratamiento resultó muy efectivo para la relación 0.2 plata mg L<sup>-1</sup> /1.2 cobre mg L<sup>-1</sup> / 0.3 cloro mg L<sup>-1</sup>, siendo ésta la mejor relación de concentraciones investigada para estas bacterias. Los sistemas biocidas afectaron ligeramente a las bacterias

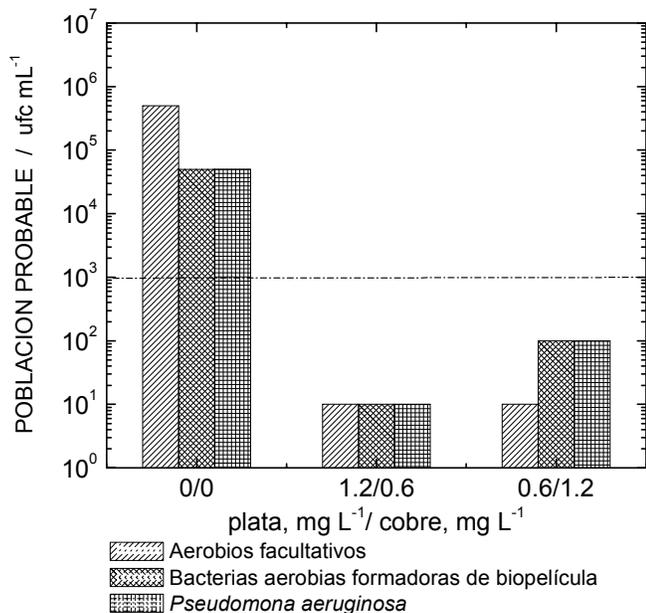
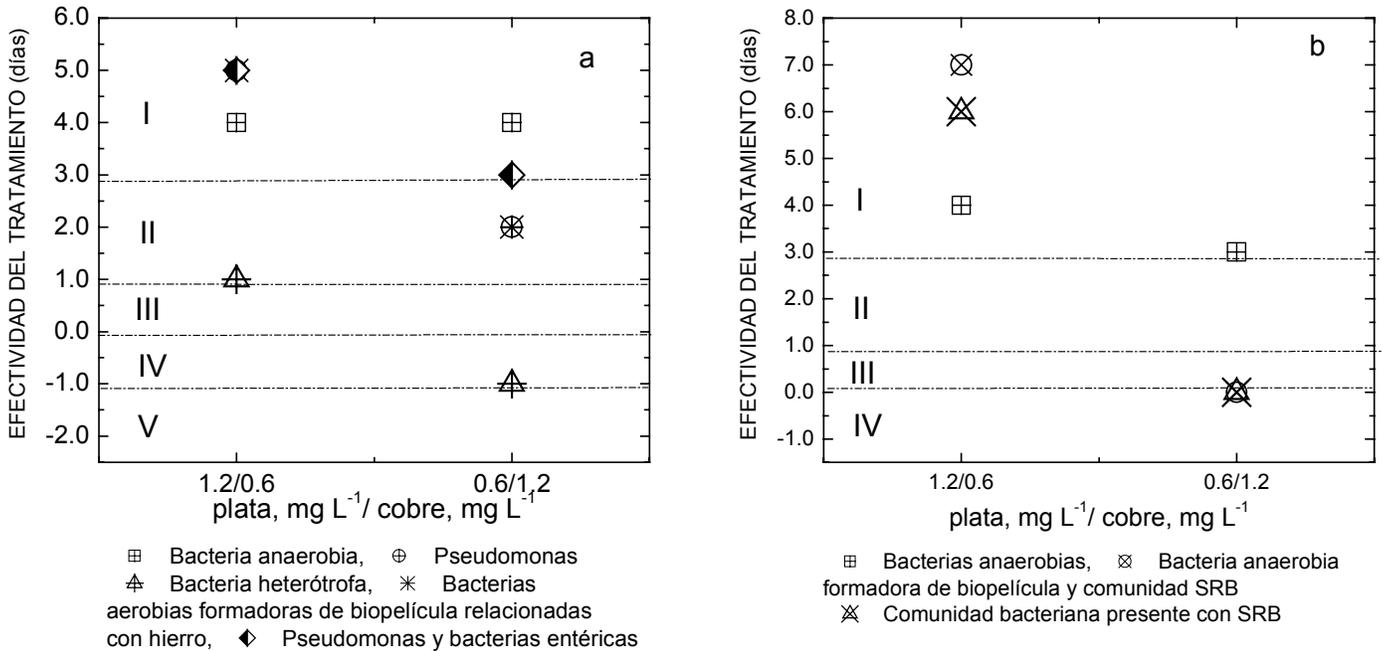
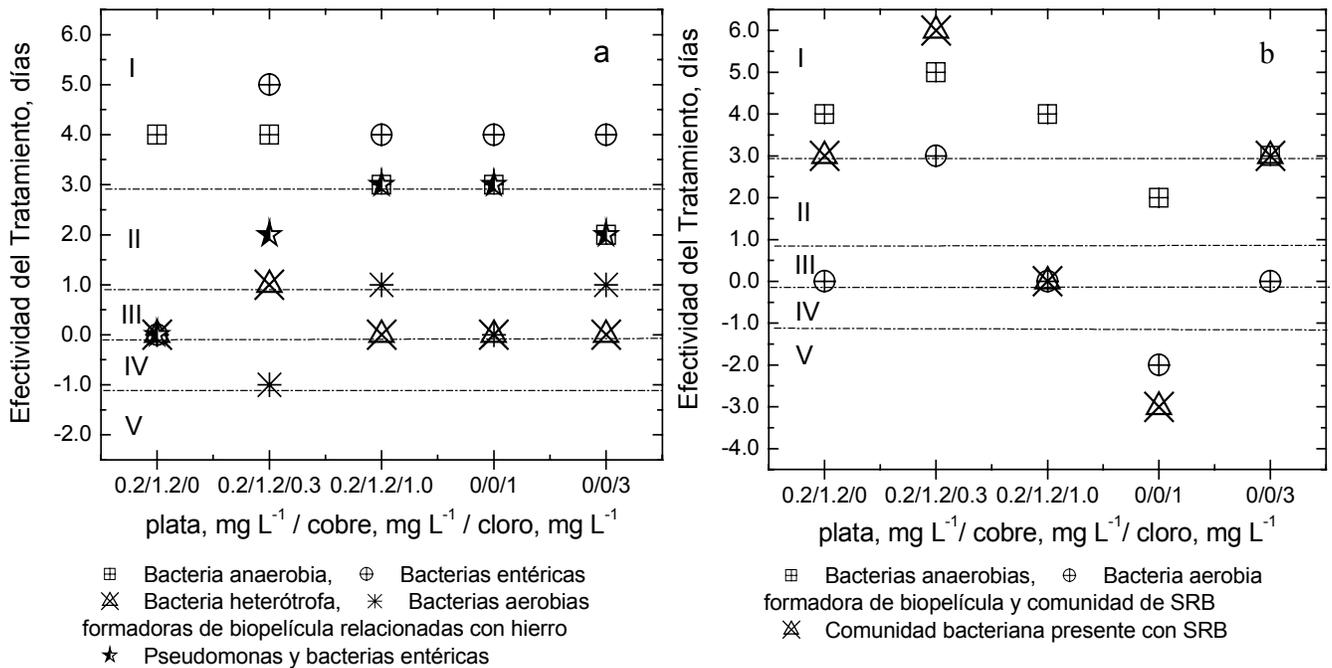


Fig. 8. Población probable de SLYM en función de las relaciones de concentración de plata/cobre para el agua de repuesto del sistema de enfriamiento de la CTEVM. Las muestras permanecieron 48 horas en contacto con las respectivas relaciones a 27 °C ± 5 °C.



**Fig. 9.** Efectividad del tratamiento con los sistemas plata/cobre para el agua de repuesto del sistema de enfriamiento de la CTEVM. Las muestras permanecieron 48 horas en contacto con las respectivas relaciones a 27 °C ± 5 °C. I. Tratamiento muy efectivo con un > 99.9% control, II. Tratamiento efectivo con la probabilidad de que el bioensuciamiento se inicie otra vez, III. Tratamiento marginalmente efectivo, IV. Tratamiento no efectivo, V. El tratamiento falló en reducir la carga microbiana en el agua.



**Fig. 10.** Efectividad del tratamiento del agua residual de la planta de tratamiento del IIE con los sistemas plata/cobre/cloro para IRB a) y SRB b). Las muestras permanecieron 48 horas en contacto con las respectivas relaciones a 27 °C ± 5 °C. I. Tratamiento muy efectivo con un > 99.9% control, II. Tratamiento efectivo con la probabilidad de que el bioensuciamiento se inicie otra vez, III. Tratamiento marginalmente efectivo, IV. Tratamiento no efectivo, V. El tratamiento falló en reducir la carga microbiana en el agua.

heterotróficas, posiblemente una concentración mayor del biocida las hubiera disminuído en forma apreciable, sin embargo esta acción incrementa el costo en el control microbiano.

### Evaluación de costos

En esta sección se presenta una comparación del costo anual de cloro con respecto al costo del uso de los iones plata/cobre y su combinación con cloro para controlar a los microorganismos. El cálculo de la cantidad de metal de plata y cobre está basado en el consumo anual de agua de enfriamiento ( $6,135,564 \text{ m}^3$ ) para una unidad de un sistema de enfriamiento de una central particular y en las relaciones consideradas como óptimas en el tratamiento para el agua residual y de repuesto tratadas con los biocidas empleados en este estudio:  $1.2 \text{ mg L}^{-1}$  plata/ $0.6 \text{ mg L}^{-1}$  cobre y  $0.2 \text{ mg L}^{-1}$  plata/ $1.2 \text{ mg L}^{-1}$  cobre/ $0.3 \text{ mg L}^{-1}$  cloro. El costo de los metales plata y cobre se consideró con base en la cotización internacional del mercado de los metales. La onza troy de plata ( $31.10 \text{ g}$ ) fue cotizada a 4.57 dólares el 25 de septiembre. El gramo de cobre se cotizó a \$0.75 en la misma fecha.

La **tabla IV** muestra la comparación de costos entre el uso de cloro y el uso de las relaciones de concentración óptimas de plata/cobre/cloro en agua de enfriamiento de la CTEVM. El costo de la relación de plata/cobre y plata/cobre/cloro es de 12.3 y 6.8 veces mayor al costo por concepto del uso de cloro y biocida. Actualmente el cloro y el bromo son los biocidas oxidantes más usados para controlar el crecimiento de los microorganismos. Obviamente la ventaja del cloro es su bajo costo y fácil manejo. Sin embargo, tiene importantes limitaciones y algunas de ellas se han vuelto más severas en la última década:

1. Oxidación de aleaciones de cobre, las más usadas en intercambiadores de calor en los sistemas de enfriamiento.

2. Efluentes industriales con altos contenidos de cobre y cloro.
3. Es tóxico, no solamente contra los organismos que se desea abatir sino contra otros que no fueron contemplados en el programa del tratamiento.
4. En algunos casos una técnica de descloración en el efluente es necesaria.
5. La eficiencia de la cloración depende del pH y de la temperatura.
6. Impacto ambiental alto.

Estas limitaciones han justificado la búsqueda de mejores alternativas para el control de los microorganismos en aguas de enfriamiento. En este contexto, otros enfoques han sido investigados, por ejemplo la aplicación de agentes biostáticos (McCall *et al.* 1999). Sin embargo, los pocos programas de dosificación de agentes biostáticos que controlan efectivamente el crecimiento de microorganismos son entre dos y diez veces más caros que el cloro. Además, el uso de estos agentes enfrenta el mismo problema que el cloro, impacto ambiental alto (Lutey 2000).

La investigación y el desarrollo de nuevos enfoques tecnológicos que permitan reemplazar al cloro como biocida en los sistemas de enfriamiento, están todavía abiertos y la frontera tecnológica apunta a varias direcciones que actualmente están siendo estudiadas para los sistemas de enfriamiento: dosificación de agentes biostáticos en forma de tabletas (Colclasure 2001), aplicación de luz ultravioleta (Gump 2001), aplicación de impulsos eléctricos (Opheim 2001), variaciones dramáticas en la presión (Kelsey *et al.* 2001), limpieza mecánica en línea (Jones *et al.* 2000), dosificación de biocidas oxidantes al vacío (Court *et al.* 2000). Todos estos enfoques tecnológicos tienen aún importantes interrogantes sin respuesta y son, por ahora, más costosos que el cloro.

La evaluación económica de los sistemas biocidas plata/cobre y plata/cobre/cloro presentada en la **tabla IV**

**TABLA IV.** COMPARACIÓN DE COSTOS ENTRE EL USO DE CLORO Y EL USO DE LAS RELACIONES DE CONCENTRACIÓN ÓPTIMAS DE PLATA/COBRE/CLORO EN AGUA DE ENFRIAMIENTO (TORRE #4) DE LA CTEVM

Concepto	Costos y Consumos					
	cloro	1.2 mg L <sup>-1</sup> plata / 0.6 mg L <sup>-1</sup> cobre	plata	cobre	0.2 mg L <sup>-1</sup> plata / 1.2 mg L <sup>-1</sup> cobre / 0.3 mg L <sup>-1</sup> cloro	cloro
Costo anual por concepto de	\$ 360,806.00	\$10 307,752.00	\$ 2 761,004.00	\$1 717,958.00	\$ 5 522,008.00	\$ 18,020.15
Costo unitario de	\$ 9.79 / kg	\$ 1,400.00 / kg	\$ 750.00 / kg	\$ 1,400.00 / kg	\$ 750.00 / kg	\$ 9.79 / kg
Consumo anual de	36,854.58 kg	7,362.68 kg	3,681.34 kg	1,227.11 kg	7,362.68 kg	1,840.67 kg
Consumo específico anual de	$6 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$	$1.2 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$	$6 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^3$	$2 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^3$	$1.2 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$	$3 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^3$
Total anual	\$ 1 060,806.00	\$10 307,752.00	\$2 761,004.00	\$1 717,958.00	\$ 5 522,008.00	\$ 18,020.15
Gran total anual	\$ 1 060,806.00	\$13 068,756.00			\$7 257,986.15	
Consumo anual de agua de enfriamiento:	$6135,564 \text{ m}^3$					

es solamente una aproximación y debería tomarse con cautela. Efectivamente, una evaluación económica debería de calcularse una vez que se hayan realizado un conjunto de pruebas, con el biocida aquí propuesto, en una planta termoeléctrica. De esta forma se incluirían fenómenos que no pueden reproducirse en el laboratorio, por ejemplo: 1. La adsorción (o absorción) de los iones en el material del sistema de enfriamiento; 2. El tiempo de contacto efectivo entre el biocida y la carga bacteriana, 3. El tiempo de residencia promedio para los iones plata y cobre en el sistema de enfriamiento y sus concentraciones en el efluente. 4. El impacto ambiental y el riesgo del personal en el manejo de cloro. En general, las nuevas tecnologías son, al principio, más caras que la tecnología que se pretende sustituir y conforme aumenta la cantidad de usuarios de una tecnología cara el precio también disminuye. Por otro lado, muchas de las preguntas que actualmente están abiertas en este enfoque propuesto, podrían inclinar la balanza en una u otra dirección al ser respondidas con evidencias experimentales. Por ejemplo, está documentado (Woodward 1963, Thurman y Gerba 1989) que los iones plata se adsorben a las superficies del recipiente que los contiene, proporcionando un efecto germicida continuo, aún después de interrumpir la adición de iones plata al sistema acuoso. Si este comportamiento se observa en un sistema de enfriamiento real, los costos seguramente bajarán. Algo similar pasaría si se logra abatir el riesgo en el manejo del cloro y su impacto ambiental.

## DISCUSIÓN

La población bacteriana en los sistemas de enfriamiento abiertos con recirculación puede exceder a un millón de ufc/ml. Los niveles de la población bacteriana que se deberían alcanzar con los tratamientos convencionales se encuentran en el orden de miles de ufc/ml. Cuando la población bacteriana alcanza o excede a 500,000 ufc/ml existe el riesgo de un crecimiento de legionela. Altos niveles de bacterias pueden también aumentar el riesgo del desarrollo de corrosión influida microbiológicamente y favorecer la formación de la biopelícula sobre las superficies húmedas. Se ha observado que la biopelícula puede proteger a las capas internas de la misma de la acción del biocida aplicado. Bajo estas circunstancias, el nivel de oxígeno de las capas interiores es deficiente promoviendo el crecimiento de bacterias anaerobias incluyendo a las bacterias sulfato reductoras y a las bacterias que metabolizan el hierro (IRB). Las bacterias sulfato reductoras producen ácido al reducir a los sulfatos, las bacterias relacionadas con el hierro pueden literalmente consumirlo del sistema para cubrir la demanda de las necesidades de su metabolismo y de esta forma estos dos tipos de bacterias pueden oca-

sionar grandes estragos por corrosión. Las bacterias tienen la capacidad de desarrollar resistencia a la acción destructora de los biocidas por medio de la producción de enzimas, cambios en la estructura interna de la célula, cambios en la permeabilidad de la membrana y cambios en la composición de la pared celular así como mutaciones y transferencia genética. Con base en las características de "aprendizaje" de las bacterias es recomendable la rotación de biocidas.

La acción biocida de la plata y sus relaciones con el cobre mostraron principalmente un apreciable impacto sobre las bacterias coliformes, las bacterias relacionadas con hierro, las bacterias sulfato reductoras y las bacterias formadoras de biopelículas. La concentración de 0.3 mg L<sup>-1</sup> de cloro combinada con 0.2 mg L<sup>-1</sup> de plata y 1.2 mg L<sup>-1</sup> de cobre es una buena alternativa para disminuir apreciablemente el consumo de cloro en los sistemas de enfriamiento empleando concentraciones de plata y cobre relativamente bajas. Esta relación de concentraciones logró alcanzar un abatimiento de las bacterias IRB y SRB mostrando que el tratamiento fue muy efectivo con 99 % de control excepto por las bacterias aerobias. El cloro por sí sólo, 1 y 3 mg L<sup>-1</sup> logra abatir a algunas de las bacterias IRB y SRB y es más efectivo para las IRB. Asimismo, disminuye a las bacterias coliformes fecales por debajo de los niveles que la Norma Oficial Mexicana recomienda.

Las relaciones de concentración de 1.2 mg L<sup>-1</sup> plata/0.6 mg L<sup>-1</sup> cobre y 0.2 mg L<sup>-1</sup> plata/1.2 mg L<sup>-1</sup> cobre/0.3 mg L<sup>-1</sup> cloro ofrecieron un tratamiento muy efectivo resultando en una buena alternativa con un mínimo impacto ambiental para sustituir al cloro o disminuir su uso en aguas de sistemas de enfriamiento a nivel laboratorio. Estos sistemas lograron abatir a las poblaciones bacterianas promotoras de la corrosión influida microbiológicamente y del ensuciamiento biológico a niveles de 1000 ufc/ml y menores compitiendo con los tratamientos de aguas de enfriamiento convencionales. Asimismo, la capacidad de adherencia de las biopelículas sobre las superficies del sistema de enfriamiento es seriamente afectada debido a que la plata se adsorbe a la superficie que la contiene y continúa su efecto bactericida (Thurman y Gerba 1989). Adicionalmente, las bacterias coliformes son reducidas por debajo de los niveles aceptados por la Norma Oficial Mexicana. Este nuevo enfoque tecnológico podría competir, en el control bacteriológico, con el cloro y los agentes biostáticos, ya que presenta problemas ambientales menores.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología el apoyo otorgado para la realización de este trabajo de investigación.

## REFERENCIAS

- Bard A. J. y Faulkner L. R. (1980). *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Wiley, Nueva York, 19 p.
- BART™ (2000) (<http://www.dbi.sk.ca/droycon/BARTs.html>).
- Chang S.L. (1970). Modern concept of disinfection. Proc. Natl. Special Conf. Disinfection, American Society of Civil Engineers, Nueva York, 635 p.
- Cloclasure R. (2001). Managing microbiological fouling potentials with a non-oxidizing biocide tablet in cooling tower systems. 62<sup>nd</sup> International Water Conference. Paper 12, October 21-25, Pittsburgh.
- Court A. W., Grant D. y Callery A. G. (2000). Dosing liquid disinfection chemicals under vacuum: experiences from within the UK and USA water industry. 61<sup>st</sup> International Water Conference. Paper 13, October 22-26, Pittsburgh.
- Domek M.J., LeChevallier M.W., Cameron S.C. y McFeters G.A. (1984). Evidence for the role of copper in the injury process of coliform bacteria in drinking water. *Appl. Environ. Microbiol.* 48, 289-293.
- Domek M.J., Robbins J.E., Anderson M.E. y McFeters G.A. (1987). Metabolism of *Escherichia coli* injured by copper. *Canad. J. Microbiol.* 33, 57-62.
- Gump D. J. (2001). Utilization of ultraviolet disinfection systems in industrial process. 62<sup>nd</sup> International Water Conference. Paper 13, October 21-25, Pittsburgh.
- HACH Company. (1997). *Water analysis handbook*, Loveland Colorado, 379 p y 1111 p.
- IDEXX (2000). Quanti-Tray/2000. IDEXX Laboratories, INC. US Patent Numbers 4,925,789; 5,429,933; 5,518,892.
- Jones R., Echols J. F., Freeman T. y Long M. (2000). Eliminating oxidizing biocides from condenser cooling water systems. 61<sup>st</sup> International Water Conference. Paper 10, October 22-26, Pittsburgh.
- Just J. y Szniolis A. (1936). Germicidal properties of silver in water. *J. Am. Water Works Assoc.* 28, 492.
- Kelsey R., Koontz D. y Wang W. (2001). An innovative and alternative method for cooling water treatment. 62<sup>nd</sup> International Water Conference. Paper 55, October 21-25, Pittsburgh.
- Kutz S. M., Landeen L. K., Yahya M.T. y Gerba Ch.P. (1988). Microbiological evaluation of copper: silver disinfection units. Proceedings of the Conference on Progress in Clinical Disinfection. State University of New York, Binghamton, Nueva York, pp. 351-357.
- Landeen L.K., Yahya M.T. y Gerba Ch.P. (1989a). Efficacy of copper and silver ions and reduced levels of free chlorine in inactivation of *Legionella pneumophila*. *Appl. Environ. Microbiol.* 55, 3045-3049.
- Landeen L. K., Yahya M. T. y Kutz S. M. (1989b). Microbiological evaluation of copper: silver disinfection of units for use in swimming pools. *Water. Sci. Tech.* 21, 267-270.
- LeChevallier M. W. (1990). Coliform regrowth in drinking water: a review. *J. Amer. Water Works Assoc.* 82, 74-80.
- Lutey R. (2000) Microbiological control in process water systems: an overview. 61<sup>st</sup> International Water Conference. Paper 1, October 22-26, Pittsburgh.
- McCall E., Stout J. E. y Yu L.V. (1999). Efficacy of biocides against biofilm-associated *Legionella* in a Model System. 60<sup>th</sup> International Water Conference. Paper 19, October 18-20, Pittsburgh.
- Martínez M. E. (2002). Tratamiento de agua industrial mediante la técnica de ionización: una alternativa para sustituir el uso del cloro. Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería, UNAM (en preparación).
- Normas Oficiales Mexicanas para la Protección Ambiental. Norma Oficial NOM-001-ECOL-1996 y NOM-003-ECOL-1997.
- Opheim D. (2001). Biological control in cooling towers treated with pulsed-power systems. 62<sup>nd</sup> International Water Conference. Paper 13, October 21-25, Pittsburgh.
- Park G. A. (1976). Adsorption in the marine environment. En: *Chemical Ocean* (J.P. Riley y G. Skirrow, Eds.). Vol. 1, Academic Press, Nueva York, 241p.
- Rajeshwar K. e Ibañez J. (1997). *Environmental electrochemistry-fundamentals and applications in pollution abatement*. Academic Press, San Diego.
- Richards R. M. E. (1981). Antimicrobial action of silver nitrate. *Microbios* 31, 83-91.
- Silva M. S. y Álvarez G. A. (2001a). Cooling water bacteria disinfection by using electrolytically generated silver and copper ions. Proceedings of the 62<sup>nd</sup> International Water Conference. Paper 53. October 21-25, Pittsburgh.
- Silva M. S. y Álvarez G. A. (2001b). Estudio de una alternativa novedosa para sustitución del uso del cloro en sistemas de enfriamiento. Reporte final. IIE/44/11727/I001/F.
- Silva M. S. y Álvarez G. A. (2001c). Estudio de una alternativa novedosa para sustitución del uso del cloro en sistemas de enfriamiento. Reporte Anual IIE/44/11727/I001/P.
- Sletten O. (1974). Halogen and their role in disinfection. *J. Am. Water Works Assoc.*, December, pp. 690-697.
- Southampton Electrochemistry Group (1993) (1993). *Instrumental methods in electrochemistry*. University of Southampton, Ellis Horwood, Inglaterra, 18 p.
- Thurman R.B. y Gerba Ch. P. (1989). The molecular mechanisms of copper and silver ion disinfection of bacteria and viruses. *Crit. Rev. Environ. Contr.* 18, 295-315.
- Tilton R.C. y Rosenberg B. (1978). Reversal of the silver inhibition of microorganisms by agar. *Appl. Environ. Microbiol.* 35, 1116-1120.
- White C. (1992). *Handbook of chlorination and alternative disinfectants*. Van Nostrand Reinhold, Nueva York, 3a. ed.
- Woodward R. L. (1963). Review of the bactericidal effectiveness of silver. *J. Am. Water Works Assoc.* 7, 881-886.
- Yahya M.T., Landeen L.K., Messina M.C., Kutz S. M., Schulze R. y Gerba Ch.P. (1990). Disinfection of bacteria in water systems by using electrolytically generated copper:silver and reduced levels of free chlorine. *Canad. J. Microbiol.* 36, 109-116.