

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 079**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/50** (2006.01)

**A01N 43/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2000 E 00903324 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 1156987**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación de biopelículas de superficies sumergidas en sistemas acuáticos contaminados**

30 Prioridad:

**17.02.1999 US 251614**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**23.07.2013**

73 Titular/es:

**NALCO CHEMICAL COMPANY (100.0%)  
ONE NALCO CENTER  
NAPERVILLE IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

**YU, F. PHILIP y  
DALLMIER, ANTHONY W.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 415 079 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la eliminación de biopelículas de superficies sumergidas en sistemas acuáticos contaminados

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere, en general, al campo de las tecnologías de tratamiento de agua y, más en concreto, a un método para la eliminación de biopelículas de superficies sumergidas en sistemas acuáticos contaminados.

10 **Antecedentes de la invención**

El bioensuciamiento siempre ha sido un problema en sistemas de aguas industriales, tales como torres de refrigeración, intercambiadores de calor y lavadores de aire, ya que puede afectar negativamente a la eficacia de transferencia de calor y a la resistencia al rozamiento de los fluidos, lo que origina posteriormente una reducción en las tasas de producción. Además, el bioensuciamiento también desempeña un papel importante en la corrosión mediada microbiológicamente.

La presencia de microorganismos en aguas industriales no se puede eliminar completamente, incluso con el uso en exceso de productos químicos biocidas. La forma más habitual de controlar el bioensuciamiento es mediante la aplicación de biocidas químicos tóxicos tales como cloro, bromo, isotiazolonas, glutaraldehído u otros agentes antimicrobianos. Estas sustancias biocidas se añaden con el fin de matar tanto los microorganismos planctónicos como los microorganismos adheridos.

Algunos microorganismos se unen a las superficies inertes formando agregados con una matriz compleja formada por sustancias poliméricas extracelulares (SPE). Este consorcio de microorganismos adheridos y las SPE asociadas se denomina comúnmente biopelícula. Los biocidas tienen dificultades para penetrar en las biopelículas y eliminarlas de las superficies. A pesar de que una dosis muy elevada de biocida puede controlar el bioensuciamiento, la presencia de biocidas en los efluentes es por lo general inaceptable desde el punto de vista ambiental.

Para eliminar las biopelículas se suelen utilizar tratamientos mecánicos incluyendo raspadores, esponjas en forma de bola, o "cerdos raspadores". Los ácidos, quelantes y dispersantes también se consideran eficaces para conseguir el desprendimiento de los materiales depositados. Además, los dispositivos de filtración en corriente derivada, que procesan de forma continua el 1-5% del agua del sistema, han despertado últimamente mucho interés. Sin embargo, estos enfoques o bien consumen mucha mano de obra y/o son caros.

A veces se aplican dispersantes junto con los biocidas para mejorar la eficacia antimicrobiana en aguas industriales. Los dispersantes utilizados en estas aplicaciones se denominarán a partir de ahora en el presente documento como "biodispersantes." La mayoría de biodispersantes actualmente disponibles en el mercado, tales como los copolímeros en bloque o los terpolímeros, tienen pesos moleculares elevados que van de 1.000 a 15.000.000. Estos biodispersantes atraen las partículas finas responsables del ensuciamiento hasta la superficie de las cadenas poliméricas, y forman partículas esponjosas que se pueden desprender más fácilmente de las superficies sucias. También se cree que estos compuestos tensioactivos pueden incrementar la difusión del biocida al interior de la biopelícula, y ocasionar de esta forma el desprendimiento de la biopelícula.

Hasta la fecha, los biodispersantes no se han utilizado de forma eficaz sin el complemento de los biocidas. A medida que la normativa de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency, EPA) y la preocupación mundial acerca del uso de biocidas vayan ganando relevancia, serán necesarios biodispersantes de alto rendimiento que tengan baja toxicidad para controlar el bioensuciamiento con o sin la adición de productos químicos biocidas.

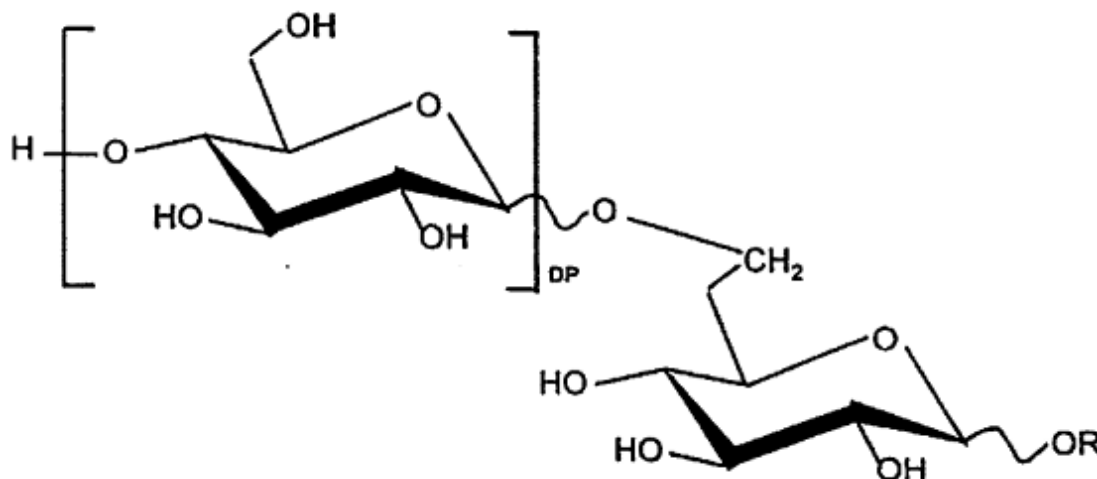
En la técnica anterior, el documento WO-A-96/39839 da a conocer un concentrado complejo de yodo que contiene yodo, una sal de yoduro o un ácido o una mezcla de los anteriores, y un tensioactivo de azúcar no iónico seleccionado entre ésteres de alquilglucosa, aldobionamidas, gluconamidas, gliceramidas, gliceroglicolípidos, amidas de ácido graso polihidroxiladas y alquilpoliglucósidos. El documento WO-A-99/05250 enseña una composición limpiadora acuosa antimicrobiana que contiene tensioactivo, triclosán y tocoferol, así como los procesos que inhiben la degradación del color de dichas composiciones. El documento US-A-5670055 describe un método para dispersar biopelículas en aguas de procesamiento industrial, comprendiendo el método la adición de un alquilbenceno sulfonato lineal, ácido peracético, glutaraldehído, isotiazolona, bisticianato de metileno, tiocianometilbenzotiazol, 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, dibromonitrilo-propanodiol, sulfato de tetraquis(hidroximetil)fosfonio, deciltioetanamina, cloruro de alquildimetil bencilamonio, glucósido, o una combinación de los mismos, al agua de proceso.

Por consiguiente, sería por tanto deseable proporcionar un método para eliminar las biopelículas de las superficies sumergidas en el agua mediante un biodispersante que sea eficaz tanto por sí mismo como junto con el uso de un biocida. También sería deseable utilizar un biodispersante que sea biodegradable y tenga una baja toxicidad. Sería aún más deseable utilizar un biodispersante que no afecte a los programas de inhibición de incrustaciones y

corrosión utilizados en el tratamiento de aguas industriales, que no afecte los programas de inhibición de incrustaciones y corrosión utilizados en el tratamiento de aguas industriales.

**Sumario de la invención**

5 La invención proporciona un método para la eliminación de biopelículas de superficies sumergidas en sistemas acuáticos contaminados que consiste en añadir al sistema acuático: (i) una cantidad de 0,1 ppm a 50 ppm de un alquilpoliglucósido que tiene la fórmula química:

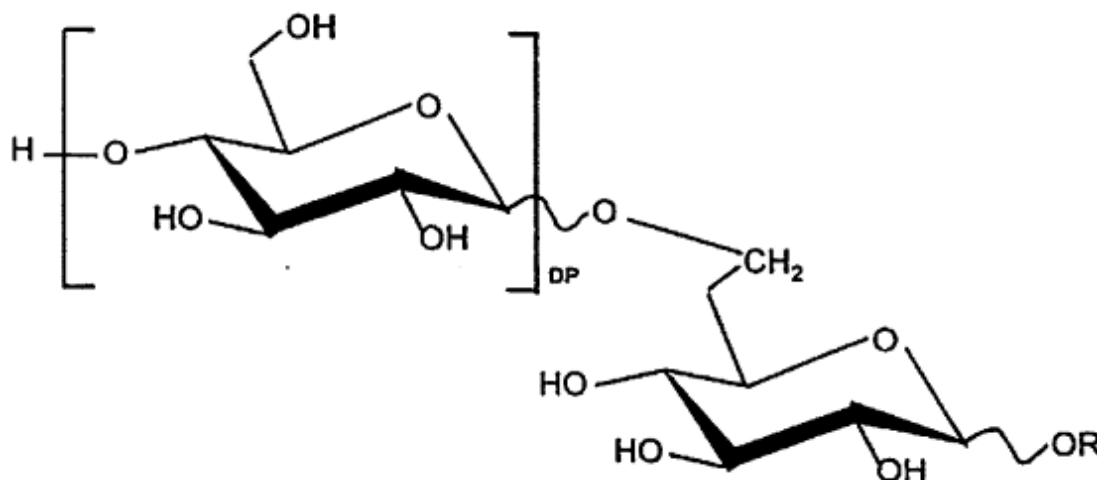


10 donde R es una cadena alquílica C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> y DP es de 1,1 a 1,5 unidades de hidratos de carbono; y, opcionalmente, (ii) un biocida.

15 Este método elimina las biopelículas de superficies sumergidas en sistemas acuáticos contaminados de una forma eficiente y eficaz. El método también es aceptable desde el punto de vista ambiental y económicamente atractivo porque el uso de biocidas se puede minimizar o eliminar, y el biodispersante utilizado para llevar a cabo la invención es biodegradable y tiene una baja toxicidad. Además, el método no afecta a los programas de inhibición de incrustaciones y corrosión utilizados en el tratamiento de aguas industriales.

**Descripción detallada de la invención**

20 La presente invención se refiere a un método para la eliminación de biopelículas de superficies sumergidas en sistemas acuáticos contaminados. De acuerdo con la presente invención, se utiliza una cantidad de 0,1 ppm a 50 ppm de un alquilpoliglucósido que tiene la fórmula química:



30 donde R es una cadena alquílica C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> y el grado de polimerización (DP) es de 1,1 a 1,5 unidades de hidratos de carbono; se añade al sistema acuático. Preferentemente, la cadena alquílica es lineal.

5 Glucopton® 225 y Burco® NPS-225 (C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>), Glucopton® 425 (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>) y Glucopton® 600 y 625 (C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>) son productos de APG disponibles en el mercado y que se pueden utilizar para llevar a la práctica la invención. (Los productos Glucopton® están disponibles de Henkel Corporation de Ambler, PA y el producto Burco® está disponible de Burlington Chemical Co. Inc. de Burlington, NC). Se cree que otros productos de APG de otros proveedores también se pueden utilizar para llevar a la práctica la presente invención.

10 Se prefiere que la cantidad de APG que se añade al sistema acuático esté comprendida en un intervalo de 0,1 ppm a 10 ppm basado en el principio activo, siendo lo más preferido de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 10 ppm. El APG se puede añadir al sistema acuático por cualquier método convencional, es decir, en forma de partículas, de forma intermitente o continua.

15 Opcionalmente, también se puede añadir un biocida al sistema acuático, de acuerdo con la práctica de la presente invención. El biocida se puede añadir por cualquier método convencional, por separado o en combinación con el APG. Los biocidas que se pueden utilizar en la práctica de la presente invención incluyen biocidas oxidantes tales como biocidas de tipo cloro, biocidas de tipo bromo, ácido peracético, peróxido de hidrógeno y ozono; y biocidas no oxidantes tales como isotiazolona, glutaraldehído y compuestos de amonio cuaternario. La cantidad de producto biocida añadido a los sistemas acuáticos depende de la aplicación concreta del tratamiento de agua y, por lo general, es conocida de los expertos en la materia. Sin embargo, cabe señalar que la cantidad necesaria de biocida queda minimizada cuando se utiliza en combinación con el APG.

20 De acuerdo con el método de la presente invención, las biopelículas se eliminan de todos los tipos de superficies sumergidas, por ejemplo, vidrio, metales, madera y plásticos.

25 El método de la presente invención se puede utilizar en un sistema de aguas industriales o un sistema de agua para uso recreativo. Los tipos de sistemas de aguas industriales en los que se puede emplear el APG incluyen, pero no se limitan a, sistemas de agua de refrigeración, lavadores de aire, condensadores evaporativos, pasteurizadores, depuradores de aire, corrientes desinfectantes, sistemas de protección contra incendios y tubos de intercambiadores de calor.

30 Los tipos de sistemas de agua para uso recreativo en los que se puede emplear el APG incluyen, pero no se limitan a, fuentes decorativas y sistemas para la inmersión de todo el cuerpo tales como piscinas, spas y jacuzzis.

35 La presente invención se aprovecha de las capacidades de detergencia y dispersado del APG para su uso como biodispersante. Se ha descubierto sorprendentemente que cuando se añadió un APG a un sistema acuático contaminado, las biopelículas quedaban eficazmente eliminadas de las superficies sumergidas. El APG biodispersante descrito en el presente documento tiene un rendimiento superior comparado con otros biodispersantes y eliminadores de biopelículas disponibles en el mercado, tanto con la adición de productos químicos biocidas, como sin ellos. Cabe señalar que cuando se utiliza el APG, se necesitan cantidades inferiores de los biocidas tóxicos para alcanzar el mismo nivel de control. Además, el APG ofrece un medio de poca, o ninguna, toxicidad para controlar el bioensuciamiento; y el APG es biodegradable, proporcionando de esta forma un enfoque respetuoso con el medio ambiente para el tratamiento del agua. Además, el uso del APG no afecta a los programas de inhibición de incrustaciones y corrosión utilizados en el tratamiento de aguas industriales.

#### 45 Ejemplos

Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la presente invención y a enseñar a un experto en la materia la forma de preparar y utilizar la invención. Estos ejemplos no pretenden limitar la invención o su protección en forma alguna.

50 Las biopelículas utilizadas en los siguientes ejemplos se generaron a partir de un consorcio microbiano mixto aislado de un depósito de agua de refrigeración. Los dispositivos utilizados para alojar las biopelículas de bacterias de ensayo fueron biorreactores de tanque agitado con flujo continuo. Se analizaron condiciones tanto de flujo laminar como de flujo turbulento para determinar el rendimiento del producto. Se utilizó agua de refrigeración sintética [400 ppm de Ca, 200 ppm de Mg, una alcalinidad de 400 ppm M (todos ellos basados en CaCO<sub>3</sub>)] para acondicionar los biorreactores. Las biopelículas bacterianas se hicieron crecer sobre superficies de vidrio y acero inoxidable durante 55 96 horas a temperatura ambiente con el fin de alcanzar las condiciones de estado estacionario. El espesor de las biopelículas fue de aproximadamente 500 nm.

60 A continuación, las biopelículas se trataron mediante una aplicación continua del biodispersante durante 24 horas en un intento de eliminar las biopelículas de sustrato. Las densidades de área de las biopelículas bacterianas se determinaron mediante un ensayo de proteínas. La biomasa se expresó en µg de proteína por cm<sup>2</sup>. La eficacia de la eliminación de las biopelículas se determinó por la pérdida de biomasa durante el periodo de tratamiento. También se utilizaron los recuentos convencionales en placa de agar con extracto de triptona glucosa (TGE) para medir la viabilidad de la población bacteriana. La densidad de células viables de las biopelículas bacterianas se expresa 65 como unidades formadoras de colonias (UFC) por cm<sup>2</sup> de biopelícula.

## Ejemplo 1

Se ensayaron varios agentes tensioactivos en reactores de biopelícula de laboratorio para evaluar sus actividades de eliminación de biopelícula. Las actividades de eliminación de biomasa de los biodispersantes contra las biopelículas bacterianas se midieron después de 24 horas de tratamiento continuo. El APG ensayado fue Glucopon® 425 (una mezcla de C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub> y C<sub>12-16</sub>), un tensioactivo no iónico. También se evaluó NALCO® 7348, un copolímero en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno (OE/OP) no iónico. Los tensioactivos aniónicos utilizados en este ejemplo fueron disulfonato de difenilo (Dowfax® disponible de Dow Chemical Company de Midland, MI), alquilbencenosulfonato lineal (LAS) y octanosulfonato de sodio. Se ensayó un producto comercial para limpieza de biopelículas comercializado con el nombre Ultra-Kleen (disponible de Sterilex Corporation de Owing Mills, MD). También se incluyó en este ejemplo un tensioactivo catiónico, un polímero de dimetilamida (DMAD), comercializado por Buckman Laboratories, de Memphis, TN. Tal como se muestra a continuación en la Tabla 1, la eliminación de biopelícula conseguida por APG fue significativamente superior a la de cualquiera de los otros productos ensayados.

15 Tabla 1

Biodispersante	Principio activo (ppm)	% de eliminación de biomasa (proteína en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Reducción logarítmica de bacterias viables en la biopelícula (UFC/cm <sup>2</sup> )
APG	10	46,15	0,13
copolímero OE/OP (NALCO® 7348)	10	0,00	0,00
disulfonato de difenilo	10	2,16	0,00
octanosulfonato de sodio	50	0,00	0,09
octanosulfonato de sodio	100	29,62	0,22
Ultra-Kleen	1000	39,36	1,83
LAS al 13,3%	100	0,00	0,00
DMAD	100	0,00	0,10

Obsérvese que se ha asignado un valor cero si los niveles de biomasa o bacterias viables adheridas aumentaron en el biorreactor. Este fenómeno se produce si el biodispersante es ineficaz.

## 20 Ejemplo 2

Los efectos del APG sobre las tasas de corrosión se analizaron con 4,5 ppm de tolitriazol de sodio, 20 ppm de ácido 2-fosfobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC) y 18 ppm de terpolímero de ácido acrílico/acrilamida/sulfometilacrilamida. La composición química y la alcalinidad del agua de ensayo se mantuvieron a 360 ppm de CaCl<sub>2</sub>, 200 ppm de MgSO<sub>4</sub> y 220 ppm NaHCO<sub>3</sub>. El pH se mantuvo a 8,7 y la temperatura a 55 °C. La concentración de APG fue de 10 ppm. Los ensayos se realizaron por duplicado, durante 40 horas, y las tasas de corrosión se determinaron mediante parámetros electroquímicos. La adición de APG no afectó negativamente al control de la corrosión, tal como se indica por las bajas tasas de corrosión que aparecen a continuación en la Tabla 2.

30 Tabla 2

Adición de APG (ppm principio activo)	Tiempo de reacción (horas)	Tasa de corrosión (milésimas/año)
0	5	0,4
10	5	0,3
0	10	0,5
10	10	0,3
0	25	0,8
10	25	1,4
0	40	1,3
10	40	1,8

Ejemplo 3

Se evaluaron los efectos del APG sobre la formación de incrustaciones. La formación de incrustaciones se determinó mediante un ensayo de solubilidad bajo tensión que se realizó a 50 °C. Los inhibidores de incrustaciones utilizados en este estudio fueron ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP) y ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico (PBTC).

La formación de incrustaciones, indicada por el bajo porcentaje de recuperación de Ca<sup>2+</sup> soluble después de dos horas, fue ligeramente superior a 400 ppm de CaCO<sub>3</sub> o Ca<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub> con 10 ppm de APG en el sistema. El APG no afectó a la formación de incrustaciones cuando los niveles de calcio se aumentaron hasta a 600 ppm. En su conjunto, como se muestra en la Tabla 3, no hubo diferencias significativas en la formación de incrustaciones tanto con adición como sin adición de 10 ppm de APG.

Tabla 3

ppm como CaCO <sub>3</sub> Ca <sup>2+</sup> /HCO <sub>3</sub>	ppm HEDP	ppm PBTC	ppm APG	pH	Porcentaje de recuperación de Ca <sup>2+</sup> soluble
300	5	0	10	7,8	32
300/300	0	10	10	7,9	103
300/300	5	0	0	8,1	47
300/300	0	10	0	8,1	101
400	5	0	10	8,0	38
400/400	0	10	10	8,1	81
400/400	5	0	0	8,1	37
400/400	0	10	0	8,3	45
500	5	0	10	8,2	25
500/500	0	10	10	8,0	42
500/500	5	0	0	7,9	21
500/500	0	10	0	8,0	33
600	5	0	10	7,5	9
600/600	0	10	10	8,0	10
600/600	5	0	0	8,0	12
600/600	0	10	0	8,1	28

Ejemplo 4

La sinergia entre el APG y el producto biocida oxidante estabilizado de tipo bromo se determinó mediante el cálculo descrito por F. C. Kull, P.C. Eisman, H.D. Sylwestrowicz y R.L. Mayer, Applied Microbiology, vol. 9, páginas 538-541, (1961) usando la relación:

$$\frac{Q_A}{Q_a} + \frac{Q_B}{Q_b} = \text{índice de sinergia}$$

donde:

- Q<sub>a</sub> = cantidad de APG, que actúa en solitario, que produce un criterio de valoración.
- Q<sub>b</sub> = cantidad de biocida, que actúa en solitario, que produce un criterio de valoración.
- Q<sub>A</sub> = cantidad de APG en la mezcla, que produce un criterio de valoración.
- Q<sub>B</sub> = cantidad de biocida en la mezcla, que produce un criterio de valoración.

Si el índice de sinergia es  
 < 1, indica sinergia  
 = 1, indica aditividad  
 > 1, indica antagonismo

5 En lugar de utilizar el método de recuento en placa convencional, se empleó un ensayo de luminiscencia bacteriana para calcular los criterios de valoración. Una disminución en la emisión de luz depende de la concentración de sustancia tóxica en el ensayo y se utilizó para calcular la toxicidad relativa unitaria (URL). Este ensayo permite una  
 10 detección rápida y sensible de sustancias tóxicas en comparación con los ensayos convencionales de concentración inhibitoria mínima (MIC). La Tabla 4 muestra los índices de sinergia de las diversas combinaciones de APG y biocida basado en bromo (STB) estabilizado ensayadas en el laboratorio. Las concentraciones se expresaron en mg/l para el APG como principio activo y en mg/l de cloro total para dicho STB. Los resultados mostrados en la Tabla 4 demuestran que todas las combinaciones APG/STB ensayadas eran sinérgicas. Cabe señalar que el APG por sí mismo no mostró una toxicidad significativa para reducir las lecturas de bioluminiscencia. Sin embargo, cuando se  
 15 combinó con los biocidas, el APG mejoró notablemente la actividad antimicrobiana.

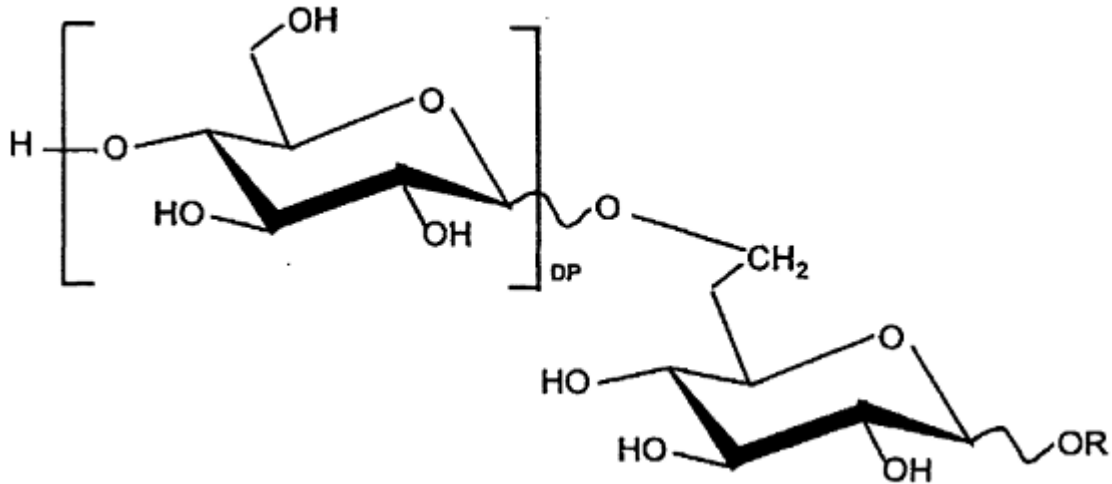
Tabla 4

STB ppm TRO * )	Alquilpoliglucósido (ppm)				
	2,5	5	7,5	10	15
0,1	0,61	0,27	0,92	0,33	0,41
0,2	0,36	0,26	0,66	0,04	0,07
0,5	0,16	0,26	0,33	0,05	0,19
1,0	0,08	0,15	0,16	0,02	0,06
2,0	0,05	0,05	0,05	0,02	0,04
5,0	0,02	0,04	0,03	0,02	0,02
* TRO = oxidante residual total (en referencia al cloro, aquí)					

20 La presente invención se ha descrito anteriormente en relación con realizaciones preferidas o ilustrativas, y se define por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la eliminación de biopelículas de superficies sumergidas en sistemas acuáticos contaminados que consiste en añadir al sistema acuático: (i) una cantidad de 0,1 ppm a 50 ppm de un alquilpoliglucósido que tiene la fórmula química:



- 10 donde R es una cadena alquílica C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> y DP es de 1,1 a 1,5 unidades de hidratos de carbono; y, opcionalmente, (ii) un biocida.
2. El método de la reivindicación 1 donde la cadena alquílica es lineal.
3. El método de reivindicación 1 o 2, donde el sistema acuático se selecciona entre un sistema de aguas industriales y un sistema de agua para uso recreativo.
- 15 4. El método de reivindicación 1, 2 o 3, donde el biocida se selecciona entre biocidas oxidantes y biocidas no oxidantes.