(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 602 557**

(51) Int. CI.:

A01N 43/50 (2006.01)
A01N 59/00 (2006.01)
A01P 1/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2007 PCT/FI2007/000270**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2008 WO08056025**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2007 E 07848139 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2079308**

(54) Título: **Método para prevenir el crecimiento de microorganismos, y una combinación para la prevención del crecimiento microbiano**

(30) Prioridad:

09.11.2006 FI 20060986

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.02.2017

(73) Titular/es:

KEMIRA OYJ (100.0%)
PORKKALANKATU 3
00180 HELSINKI, FI

(72) Inventor/es:

KOLARI, MARKO y
HEINÄNEN, ANTTI

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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

Método para prevenir el crecimiento de microorganismos, y una combinación para la prevención del crecimiento microbiano

La invención se refiere a un método para prevenir el crecimiento microbiano en aguas de proceso. Por otra parte, la invención se refiere a una combinación para la prevención del crecimiento microbiano. La invención es particularmente adecuada para el tratamiento de aguas de procesos industriales, incluido el tratamiento de aguas en bruto y de refrigeración. Las aplicaciones preferidas comprenden los procesos de las industrias de pulpa y papel, incluidos los circuitos de agua de las máquinas de papel y cartón, plantas de producción de pulpa química, y las plantas de destintado, y aún más, los sistemas de agua de enfriamiento.

Técnica anterior

El ácido peracético es un biocida conocido comúnmente. En comparación con otros biocidas, el ácido peracético es muy barato. En la práctica, sin embargo, se encontró que si el ácido peracético es el único biocida utilizado, la eficiencia del mismo se reduce en el largo plazo debido a la selección de microbios en la máquina de papel que producen mayores cantidades de material extracelular que previenen la penetración del ácido peracético, por lo tanto, reduciendo la actividad de eliminación de los mismos.

El documento WO 2006/097578 A1 (BIM KEMI AB) describe una combinación de un agente oxidante que comprende cloro con una fuente de bromo para la prevención del crecimiento microbiano en aguas primas o circuladas de los procesos de producción de papel. Un agente oxidante preferido es el hipoclorito de sodio, mientras que una fuente de bromo preferible es la bromoclorodimetil-hidantoína (BCDMH) o dibromodimetil-hidantoína (DBDMH). La cantidad óptima de la fuente de agente oxidante y bromo, basado en halógeno, corresponde a una relación molar de aproximadamente 1: 1. El uso de dicha combinación se asocia con riesgos, es decir, se acelera la corrosión de los equipos, y es probable que las altas cantidades de hipoclorito utilizadas aumenten la formación de compuestos AOX perjudiciales para el medio ambiente. Además, el hipoclorito utilizado en grandes cantidades tiene efectos adversos sobre la química de fabricación del papel.

El documento WO 2007/011445 (publicado el 25 de enero del 2007) describe una composición y un método para inhibir el crecimiento de microorganismos en sistemas de aguas industriales. El método emplea composiciones que comprenden hidantoína a base de halógenos or halógenos establizados con hidantoína y peracético para el control del crecimiento microbiano.

La base de datos Caplus No. 1983:443234, Resumen; Osnovn. Napravleniya Razvit. Nauki Prakt. Dezinfekts. Dela, 1981, 36-7 y la base de datos Caplus No. 1979: 28986, Resumen; Konservnaya i Ovoshchesushil'naya Promyshlennost, 1978, (10), 23-6 describe el efecto disinfectante y antibacteriano de soluciones de, por ejemplo, el ácido peracético y de la diclorodimetil hidantoína.

La base de datos Caplus No. 2001: 348874, Resumen; Zhongguo Xiaoduxue Zazhi, 2001, 18(1), 11-15 describe una mezcla of de ácido peracético y de la diclorometil hidantoína. Se publica que dicha mezcla tiene actividad destructora de esporas.

El documento WO 2004/026770 describe mezclas estabilizadas de bromo y cloro mediante la combinación simultánea de una fuente de bromo, un oxidante y un estabilizador.

Una mezcla de ácido peracético y diclorodimetil hidantoína se conoce a partir del documento Chinese Journal of Disinfection 2003: 20 (4), páginas 276-278, en donde dicha mezcla se dice que tiene actividad de destrucción de esporas sinérgica. En este documento, fue estudiada una solución que contenía 500 mg/l de ácido peracético y 300 mg/l de diclorodimetil hidantoína (como cloro activo). Entre otras cosas, los resultados de las pruebas mostraron que la mezcla era capaz de matar al 100% de las esporas de la bacteria Bacillus subtilis var. Níger. También era activa contra las bacterias Escherichia coli y Staphylococcus aureus. La relación en peso de ácido peracético frente a diclorodimetil hidantoína (como cloro activo) era aproximadamente 1,67:1. Una mezcla que contiene cantidades considerables de diclorodimetil hidantoína no es rentable. Además, tal solución concentrada puede causar corrosión, y, por esta razón, se añadió un inhibidor de la corrosión a dicha solución. El documento sugiere el uso de dicha disolución como un desinfectante.

Una composición para la prevención del crecimiento microbiano en aguas de procesos industriales se conoce de la patente de EE.UU. Nº 5.980.758 (Nalco Chemical Company), conteniendo dicha composición ácido peracético y un biocida no oxidante. El ácido peracético se dice que mejora la actividad del biocida no oxidante. Dicho biocida no oxidante es la bencisotiazolina, el dibromuro carbonimídico, el 1,4-bis(bromoacetoxi)-2-buteno o el β-bromo-β-nitroestireno. El ácido peracético se puede añadir para procesar aguas antes de la adición del biocida no oxidante.

Una composición para la prevención del crecimiento microbiano en aguas de procesos industriales se conoce a partir del documento WO 03/062149 (Lonza Inc.), conteniendo dicha composición un biocida oxidante o no oxidante, y un compuesto de triamina. Biocidas oxidantes adecuados incluyen, por ejemplo, el ácido peracético, el ozono, hipoclorito, dióxido de cloro, bromoclorodimetil hidantoína, diclorometiletil hidantoína, diclorodimetil hidantoína, etc.

El ácido peracético se utiliza ampliamente para la prevención de los microbios en las máquinas de papel. Como problema, se ha encontrado ahora sin embargo que el ácido peracético por sí solo no es suficiente para proporcionar una actividad biocida de larga duración, es decir, se necesita otro biocida como refuerzo. Los compuestos conocidos a partir de los documentos antes mencionados están, sin embargo, asociados a los inconvenientes que serán eliminados por la presente invención.

Un objeto de la invención es proporcionar un método rentable para la prevención de microbios que sea aceptable para el medio ambiente y no corrosivo, en comparación, por ejemplo, al hipoclorito o soluciones concentradas.

Descripción de la invención

Ahora se ha encontrado que un efecto neto excelente se logra por una primera dosificación de ácido peracético de bajo costo u otro perácido para aguas de proceso circuladas industriales para matar la mayoría de los microbios presentes por un agente que es ambientalmente aceptable y no corrosivo, en comparación con, por ejemplo, hipoclorito, seguido por la dosificación de una cantidad menor de hidantoína de dialquilo halogenado que penetra de manera más eficiente en las células microbianas que el ácido peracético, asegurándose así de que también los microbios ligeramente más resistentes mueren.

Por lo tanto, según la invención, se proporciona un método para la prevención del crecimiento microbiano en aguas de proceso circuladas industriales, en el que primero un compuesto de perácido y, posteriormente, una hidantoína de dialquilo halogenada se dosifican al interior de dicha agua de proceso como se define en la reivindicación 1.

Dicho compuesto de perácido es preferiblemente ácido peracético o ácido perfórmico, o una mezcla de los mismos. El ácido peracético puede ser una solución de equilibrio del mismo, o ácido peracético destilado.

Los grupos alquilo en la dialquil hidantoína halogenada pueden ser idénticos o diferentes, siendo preferiblemente metilo o etilo. El sustituyente halógeno en la posición 1 ó 3 es preferiblemente cloro o bromo. Las dialquilhidantoínas halogenadas preferibles incluyen monoclorodimetil hidantoína (MCDMH), diclorodimetil hidantoína (DCDMH), bromoclorodimetil hidantoína (BCDMH), dibromodimetil hidantoína (DBDMH) o diclorometiletil hidantoína (DCMEH), o una mezcla de los mismos.

La relación en peso del compuesto de perácido frente a la dialquil hidantoína halogenada es preferiblemente al menos 2:1, siendo calculada la cantidad del compuesto de perácido como agente activo, mientras que la cantidad de dialquil hidantoína halogenada se calcula como cloro activo.

Dicha relación está preferiblemente entre 2:1 y 125:1, más preferiblemente entre 2:1 y 75:1, y lo más preferiblemente entre 2,5:1 y 30:1.

El compuesto perácido puede dosificarse en una cantidad de 0,2 a 45 mg/l, preferiblemente de 0,2 a 30 mg/l y más preferiblemente de 0,2 a 15 mg/l, calculado como agente activo.

La dialquil hidantoína halogenada puede dosificarse en una cantidad de 0,1 a 25 mg/l, preferiblemente de 0,2 a 15 mg/l, y más preferiblemente de 0,2 a 6 mg/l, calculado como cloro activo.

La cantidad total del compuesto de perácido y la dialquil hidantoína halogenada puede variar entre 0,3 y 70 mg/l, preferiblemente entre 0,4 y 45 mg/l.

Según la invención, también se proporciona una combinación para la prevención del crecimiento microbiano en las aguas de proceso circulada industriales, comprendiendo dicha combinación compuestos a dosificar por separado, siendo dichos compuestos un compuesto perácido a dosificar primero, siendo el compuesto de perácido el ácido perfórmico y una dialquil hidantoína halogenada a dosificar después del compuesto de perácido, siendo la relación en peso del compuesto de perácido frente a la dialquil hidantoína halogenada al menos 2:1, en el que la cantidad del compuesto de perácido se calcula como agente activo, mientras que la cantidad de la dialquil hidantoína halogenada se calcula como cloro activo, como se define en la reivindicación 13.

Los componentes preferidos de la combinación de la invención y las cantidades preferidas se definen anteriormente.

Según la invención, el compuesto de perácido se dosifica primero, seguido por el tratamiento del agua de proceso tratada con dicho compuesto perácido con la dialquil hidantoína halogenada antes de la atenuación de la actividad del perácido, sin un intervalo extendido entre los tratamientos. En caso de que fluyan las aguas de proceso esto se lleva a cabo preferiblemente dosificando el compuesto perácido, por ejemplo, en el lado de aspiración de una bomba lo que resulta en una mezcla rápida y eficiente, seguido de la dosificación de dicha dialquil hidantoína halogenada en la misma tubería después de la bomba, o al siguiente tanque. La solución de elección depende, entre otras cosas, de la velocidad de flujo, y es crucial que el tratamiento se dirija sustancialmente a la misma fracción de agua. El intervalo entre las dosis del compuesto de perácido y la dialquil hidantoína halogenada es de 10 segundos a 60 minutos, más preferiblemente entre 20 segundos y 30 minutos.

Según la invención, también es posible dosificar dicho compuesto perácido y la dialquil hidantoína halogenada en el mismo punto, tal como el tanque, siendo dosificado primero dicho compuesto perácido, seguido por dicha dialquil hidantoína halogenada después del intervalo definido anteriormente.

La dosificación de dicho compuesto perácido puede ser continua o intermitente. La dosis de dicha dialquil hidantoína halogenada puede ser continua o intermitente. En caso de dosificación intermitente, es importante para el efecto deseado según la invención que dicha dialquil hidantoína halogenada sea dosificada en la misma fracción de agua cuando dicho compuesto perácido se dosifica primero.

Según la invención, por primera dosificación del ácido peracético menos costoso, la capacidad redox de las aguas de proceso se puede aumentar, y por lo tanto la mayoría de los microbios puede ser matada por un agente ambientalmente aceptable menos corrosivo que el hipoclorito. Por lo tanto, no se consume la más cara dialquil hidantoína halogenada a dosificar después de un intervalo predeterminado en reacciones indebidas con la reducción de compuestos irrelevantes para los microbios. La eliminación eficiente y la prevención de la rápida regeneración de los microbios se pueden garantizar con sólo cantidades bajas de dialquil hidantoína halogenada ya que estos compuestos son capaces de penetrar en las células microbianas de manera eficiente, asegurándose así de que también los microbios más resistentes mueren.

Para la prevención de biopelículas de acuerdo con la invención, se prefiere particularmente la combinación del ácido peracético y el MCDMH. Para matar los microbios que nadan libremente, se prefiere particularmente la combinación de ácido peracético y BCDMH.

La invención se refiere a la prevención del crecimiento microbiano, todos los microorganismos presentes en las aguas de proceso en general en la mira, tales como bacterias aerobias, bacterias facultativamente anaerobias, bacterias reductoras de sulfato, bacterias filamentosas, bacterias formadoras de biopelículas, levaduras, mohos y protozoos.

La invención es particularmente adecuada para el tratamiento de aguas de proceso circuladas industriales incluyendo las aguas primas y aguas en sistemas de refrigeración. Las aplicaciones particularmente adecuadas incluyen aguas circuladas en la producción de papel y cartón, químicas o pastas de papel recuperadas, aguas de refrigeración circuladas, y aguas en torres de refrigeración. Otras aplicaciones incluyen la refrigeración y la circulación de aguas en la industria alimentaria y la industria de los metales, y otras aguas en sistemas de refrigeración de hospitales (prevención de la bacteria Legionella).

La invención se describe ahora con referencia a los dibujos adjuntos donde:

La figura 1 muestra el ensayo de actividad bactericida frente a bacterias aeróbicas presentes en la quiebra donde se comparó la eficacia de eliminación de BCDMH y ePAA utilizados solo y en combinación,

La figura 2 muestra el ensayo de actividad bactericida frente a bacterias aeróbicas presentes en la quiebra, donde se compararon la eficacia de BCDMH, y las combinaciones de ePAA + BCDMH,

La figura 3 muestra el ensayo de actividad bactericida contra bacterias aeróbicas presentes en la quiebra donde se comparó la eficacia de eliminación de BCDMH y ePAA utilizados solo y en combinación, y

La figura 4 muestra el ensayo de actividad bactericida contra bacterias aeróbicas presentes en la muestra de recortes de pulpa donde se comparó la eficacia de eliminación de BCDMH y ePAA utilizados solo y en combinación.

Las figuras 5 y 6 muestran el ensayo de actividad bactericida frente a bacterias aeróbicas presentes en el agua de circulación de una máquina de papel fino alcalino donde se comparó la eficacia de eliminación de BCDMH, MCDMH y PFA usados solos y en combinación.

En algunas de las pruebas mostradas a continuación, la combinación de ePAA + BCDMH proporciona una sinergia evidente en la actividad biocida, es decir, el resultado es mejor cuando los compuestos se utilizan juntos. En algunas de las pruebas, la actividad parece ser similar, pero se obtiene una reducción de costes de varias decenas de porcentajes cuando los gastos se toman en consideración.

ePAA, BCDMH y MCDMH utilizados en las pruebas son productos disponibles comercialmente.

La solución en equilibrio del ácido peracético utilizada, ePAA, tenía la siguiente composición: aproximadamente 15% de ácido peracético, aproximadamente 24% de ácido acético, y aproximadamente 15% de peróxido de hidrógeno, siendo todos los porcentajes en peso.

La invención se describirá ahora con más detalle por medio de ejemplos. Téngase en cuenta que en los ejemplos, las concentraciones se expresan como concentraciones de los productos, y por lo tanto, por ejemplo, 60 ppm de ePAA corresponde a aproximadamente 9 ppm de PAA como agente activo, 10 ppm de BCDMH corresponde a aproximadamente 3 ppm de cloro activo, mientras que 60 ppm de MCDMH corresponde a aproximadamente 6 ppm de cloro activo.

Ejemplo 1

Recortes diluidos de una máquina de cartón (pH 7,8, el potencial de oxidación-reducción (ORP) 40 mV) se dividieron en 10 frascos separados, y se dosificaron los biocidas a ensayar. Las concentraciones se expresan en ppm (mg/l) del producto disponible en el mercado. En las pruebas en las que dos agentes diferentes se dosificaron en un solo frasco, el frasco se cerró después del primer pipeteado, la muestra de recortes se agitó vigorosamente, seguido de la adición del segundo agente durante 5 a 10 minutos. Los frascos se incubaron en condiciones correspondientes a las del sistema de recortes (45°C, mezclando), y a partir de entonces, el número de bacterias aerobias viables se determinó por cultivo después de períodos de exposición de 4 y 24 horas.

En este ensayo bactericida en los recortes, se comparó la eficacia de eliminación de BCDMH y ePAA utilizados solos o en combinaciones, siendo reemplazados dos tercios de BCDMH en las combinaciones con ácido peracético utilizados en cantidades triples. Por ejemplo BCDMH 10 ppm frente a ePAA 30 ppm frente a BCDMH 3,3 ppm + ePAA 20 ppm.

Los resultados se resumen en la figura. 1. La combinación "BCDMH 3,3 ppm + ePAA 20 ppm" significa que BCDMH se añadió antes del ePAA.

En una muestra de recortes sin tratar (control), el recuento de bacterias aerobias se incrementó durante la prueba: el recuento de bacterias inicial fue de 4×10^6 ufc/ml, en comparación con 7×10^6 ufc/ml 24 horas más tarde.

Los recuentos de bacterias viables se redujeron claramente por todos los biocidas después de 4 horas de exposición. La comparación de la eficacia de eliminación después de un tiempo de contacto de 4 horas mostró que las combinaciones con 3,3 ppm de BCDMH y 20 ppm de ePAA fueron más eficientes que BCDMH 10 ppm solo, o ePAA 30 ppm solo.

La mayoría de las diferencias significativas en los resultados pueden ser vistas después de un tiempo de contacto de 24 horas. En la mayoría de las muestras, se observó un fuerte rebrote después del agotamiento del biocida oxidante. El rebrote se inhibió de manera más eficaz con BCDMH 30 ppm que con PM solo. Sin embargo, el mejor resultado se obtuvo con una combinación que comprende 60 ppm de ácido peracético dosificado primero, y 10 ppm de BCDMH dosificado inmediatamente después de PAA. Este orden de dosificación fue considerablemente más eficaz que la dosis de las mismas cantidades de los productos químicos en orden inverso.

Basándose en los resultados, la mejor eficacia de eliminación de larga duración se consigue dosificando primero PAA e inmediatamente después BCDMH. Un mejor resultado se obtiene por el uso de esta combinación por la dosis de sólo el ácido peracético. También, el BCDMH administrado solo es activo, pero, sin embargo, el uso de dicha combinación produce la mejor eficiencia de costes puesto que el ácido peracético es un producto químico considerablemente menos costoso que el BCDMH.

Ejemplo 2

Una muestra (pH 7,9, ORP 145 mV) de una máquina desintegradora de otra máquina de cartón se dividió en frascos, y se continuó con el ensayo similar al descrito anteriormente.

En este ensayo bactericida de los recortes, se comparó la eficacia de eliminación de BCDMH, y las combinaciones de EPPA + BCDMH, siendo reemplazados dos tercios de BCDMH en las combinaciones con ácido peracético utilizado en cantidades triples.

Los resultados se presentan en la figura 2.

La comparación de la eficacia de eliminación después de 4 horas de exposición mostró que una combinación con 40 ppm de ePAA y 6,7 ppm de BCDMH fue claramente más eficiente que 20 ppm de BCDMH solo. Del mismo modo, una combinación con 60 ppm de ePAA y 6,7 ppm de BCDMH fue más eficiente que 30 ppm de BCDMH solo. Los resultados sugieren que la mejora de los resultados, tanto con respecto a la eficacia de eliminación como a la eficiencia de costes se obtiene mediante el uso de dichas combinaciones.

Ejemplo 3

Los recortes diluídos de una máquina de cartón (pH 7,5, ORP 130 mV) se dividieron en frascos, y se continuó con un ensayo similar al descrito anteriormente.

En este ensayo bactericida de los recortes, se comparó la eficacia de eliminación de BCDMH y EPPA utilizados ya sea solos o en combinaciones, siendo reemplazados dos tercios de BCDMH en las combinaciones con el ácido peracético utilizado en cantidades triples.

Los resultados se presentan en la figura 3.

La comparación de la eficacia de eliminación después de un tiempo de contacto de 4 horas mostró que las combinaciones de ePAA + BCDMH proporcionó una eficacia de eliminación idéntica que el BCDMH solo. Los

resultados sugieren que el uso de dicha combinación produce la mejor eficiencia de costes puesto que el ácido peracético es un producto químico considerablemente menos costoso que el BCDMH.

Ejemplo 4

Una muestra de una máquina desintegradora (pH 7,9, ORP 46 mV) se dividió en frascos, y se continuó con un ensayo similar al anterior.

En este ensayo bactericida, se comparó la eficacia de eliminación de ePAA y BCDMH utilizados ya sea solos o en combinaciones, siendo reemplazados dos tercios de BCDMH en las combinaciones con el ácido peracético utilizado en cantidades triple.

Los resultados se muestran en la figura 4.

En las pruebas, los recuentos de bacterias aeróbicas iniciales fueron aproximadamente 3×10^6 ufc/ml. En todos los frascos con biocidas añadidos, los recuentos de bacterias viables fueron claramente más bajos después de cuatro horas de exposición. Se observó un nuevo crecimiento fuerte en varios frascos después del agotamiento del biocida oxidante (24 horas).

El mejor resultado se obtuvo con una combinación que comprende 200 ppm de ácido peracético dosificado primero, y 33,3 ppm de BCDMH dosificado inmediatamente después de PAA. Esta combinación fue considerablemente más eficiente que 100 ppm de BCDMH o 300 ppm de ePAA utilizados solo. En los casos que se utilizaron cantidades más bajas, las combinaciones de ePAA + BCDMH en cantidades de 100 ppm + 16,7, y 150 ppm + 25 ppm fueron idénticas en las actividades con 50 ppm, o 75 ppm de BCDMH solo, respectivamente.

Los resultados sugieren que el uso de combinaciones de ácido peracético y BCDMH produce los mejores resultados tanto con respecto a la eficacia de eliminación como a la eficiencia de costes.

Ejemplo 5

Se realizó una prueba para destruir una biopelícula como se describe en el documento FI 117056 B (Kemira Oyj). Una biopelícula fue previamente hecha crecer en placas de tapas con clavos de acero inoxidable (3 d, 45°C, agitación a 150 rpm). Un filtrado claro de una máquina de papel fino sirvió como agua (pH 7,6, ORP 71 mV), mientras que se utilizó una mezcla de bacterias adherentes (Deinococcus geothermalis, Pseudoxanthomonas taiwanensis y Meiothermus silvanus) obtenidas en el laboratorio para la inoculación. Después de que fueran cultivadas biopelículas idénticas en todos los clavos de las tapas, las tapas se retiraron del filtrado claro utilizado para el cultivo, se lavaron con agua del grifo y se colocaron en placas de plástico con 12 pocillos, un clavo por pocillo. 3.5 ml del filtrado claro de la misma máquina de papel, y los biocidas a ensayar se añaden con antelación a cada pocillo. Los clavos con las biopelículas se sumergieron primero en los pocillos durante 15 minutos, seguido de la retirada de las placas por un momento para la adición de los otros componentes de las combinaciones de biocidas a los pocillos. La exposición a los biocidas se continuó para alcanzar un tiempo de contacto total de 3 horas. Entonces, la viabilidad de las biopelículas se determinó mediante la transferencia de las tapas de los clavos a placas de 12 pocillos limpios, donde cada pocillo contenía 2 ml de caldo de cultivo estéril, seguido por el cultivo de las placas durante 19 horas a 45°C mientras se mezclaba a 150 rpm. Durante esta etapa, las bacterias de la biopelícula que sobrevivieron formaron una nueva biopelícula en las paredes de los pocillos de la placa limpia. Por lo tanto, fue posible evaluar la eficacia de los tratamientos con biocidas para la destrucción de la biopelícula mediante la comparación de la medida de las nuevas biopelículas formadas en las paredes de los pocillos. Para facilitar esta evaluación, los pocillos se vaciaron, y se continuó con la tinción de las biopelículas con safranina.

Los resultados del ensayo muestran que grandes cantidades de biopelícula se formaron en los pocillos de control no tratados (++++).

La formación de nueva biopelícula no se redujo en 120 ppm del producto ePAA (solución en equilibrio de ácido peracético), o 60 ppm de MCDMH (monoclorodimetil hidantoína) cuando se utilizó solo (++++). Cuando se usa solo, 16 ppm de BCDMH (bromoclorodimetil hidantoína) proporcionó claramente la formación reducida de la nueva película biológica, pero no la inhibición completa de la misma (++).

La única adición que inhibía completamente la nueva biopelícula (-) fue una combinación que comprendía 80 ppm de la solución en equilibrio del ácido peracético, ePAA, dosificado primero, y 20 ppm de MCDMH dosificado después de ePAA.

Se ha demostrado en los ejemplos 1 a 4 que se logró una eficacia de eliminación mejorada frente a los microbios que nadaban libremente con la combinación de ePAA + BCDMH. Este resultado sugiere que también una mejor actividad inhibidora contra las biopelículas es proporcionada por el uso combinado de ácido peracético y una dimetil hidantoína halogenada (aquí MCDMH).

Ejemplo 6

Se recogió el agua de circulación (pH 8,2, ORP + 169 mV) de una máquina de papel fino alcalino (con producción de papel de copia sin recubrir) y se dividió en 11 recipientes de plástico. Cuando dos biocidas diferentes se dosificaron al mismo recipiente, el perácido se dosificó primero, la muestra se mezcló a fondo, y se añadió el segundo biocida a los 5 ó 10 minutos. Todas las dosis de biocida se muestran como ppm (mg/l) del producto comercial, por ejemplo 20 ppm del producto de equilibrio de ácido perfórmico (PFA) es igual a aproximadamente 2 ppm como sustancia activa de ácido perfórmico, 12 ppm de producto BCDMH es igual a aproximadamente 4 ppm como cloro activo y 30 ppm de producto MCDMH es igual a aproximadamente 3 ppm como cloro activo. Después de la dosificación del biocida los recipientes se taparon y se incubaron a la temperatura de la máquina de papel (45 ° C) con agitación continua. La eficacia de eliminación de diferentes dosis de biocida se midió 3 horas y 1 día después de la dosificación del biocida utilizando el método de recuento en placa de agar (agar PCA, 45°C, y 2 días).

Los resultados se muestran en las figuras 5 y 6. La muestra de referencia sin tratar contenía bacterias aerobias cultivables $2,0 \times 10^5$ UFC/ml (3 h) y $1,6 \times 10^5$ UFC/ml (1 día). Todos los tratamientos redujeron la cantidad de bacterias viables, cuando se mide 3 horas después de la dosificación de biocida (Fig. 5). La eliminación de las bacterias fue más eficaz en aquellos recipientes en que se añadió ≧ 15 ppm de PFA, 12 ppm de BCDMH, 45 ppm de MCDMH solo o cuando PFA se añadió con MCDMH.

Típico para muchos biocidas oxidantes es que muestran una eliminación rápida de los microbios, pero cuando los oxidantes se han consumido, los posibles supervivientes pueden mostrar un re-crecimiento rápido en el agua tratada. Este fenómeno fue evidente también en este ensayo. La figura 6 muestra que al 1 día se había producido re-crecimiento activo de bacterias en todos los contenedores que habían sido tratados con PFA, BCDMH o MCDMH solos y que se había producido una eliminación eficiente (reducción de >3 log del recuento de bacterias viables). La combinación de perácido y dialquilhidantoina halogenada (en este caso PFA primero, seguido por MCDMH) mostró una sinergia clara, las combinaciones eran las únicas dosis que lograron impedir el re-crecimiento bacteriano del agua de circulación durante 1 día.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la prevención del crecimiento microbiano en aguas de proceso circuladas industriales, caracterizado porque primero un compuesto de perácido, que es el ácido peracético o el ácido perfórmico, o una mezcla de los mismos, y después de éste se administran una dialquil hidantoína halogenada dentro de dicha agua de proceso; la relación en peso del compuesto de perácido a la dialquil hidantoína halogenada es al menos 2:1, siendo calculada la cantidad del compuesto de perácido como agente activo, mientras que la cantidad de la dialquil hidantoína halogenada se calcula como cloro activo, siendo dirigido dicho tratamiento a sustancialmente la misma fracción de agua, siendo el intervalo entre las dosificaciones de 10 segundos a 60 minutos.

2. El método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho perácido es el ácido perfórmico.

3. El método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto de perácido es una solución de equilibrio del ácido peracético, o ácido peracético destilado.

4. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha dialquil hidantoína halogenada es monoclorodimetil hidantoína, diclorodimetil hidantoína, bromoclorodimetil hidantoína, dibromodimetil hidantoína, o diclorometiletil hidantoína, o una mezcla de los mismos.

5. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación en peso del compuesto de perácido frente a la dialquil hidantoína halogenada está entre 2:1 y 125:1.

6. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación en peso del compuesto de perácido frente a la dialquil hidantoína halogenada está entre 2:1 y 75:1

7. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho compuesto de perácido se dosifica en una cantidad de 0,2 a 45 mg/l, calculado como agente activo.

8. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho compuesto de perácido se dosifica en una cantidad de 0,2 a 30 mg/l, calculado como agente activo.

9. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha dialquil hidantoína halogenada se dosifica en una cantidad de 0,1 a 25 mg/l, calculado como cloro activo.

10. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha dialquil hidantoína halogenada se dosifica en una cantidad de 0,2 a 15 mg/l, calculado como cloro activo.

11. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el intervalo entre las dosis del compuesto de perácido y la dialquil hidantoína halogenada es de 20 segundos a 30 minutos.

12. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha agua de proceso es agua de proceso de la producción de pasta o de papel.

13. Una combinación para la prevención del crecimiento microbiano en aguas de proceso circuladas industriales, caracterizada porque dicha combinación comprende compuestos que se dosifican por separado, siendo dichos compuestos un compuesto de perácido que se dosifica primero, siendo el compuesto de perácido el ácido perfórmico y una dialquil hidantoína halogenada que se dosifica después del compuesto de perácido, siendo la relación en peso del compuesto perácido frente a la dialquil hidantoína halogenada al menos 2:1, en el que la cantidad del compuesto de perácido se calcula como agente activo, mientras que la cantidad de dialquil hidantoína halogenada se calcula como cloro activo.

14. La combinación de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizada porque dicha relación está entre 2:1 y 125:1.

15. La combinación de acuerdo con la reivindicación 13 ó 14, caracterizada porque dicha relación está entre 2:1 y 75:1.

16. La combinación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizada porque dicha dialquil hidantoína halogenada es monoclorodimetil hidantoína, diclorodimetil hidantoína, bromoclorodimetil hidantoína, dibromodimetil hidantoína, o diclorometiletil hidantoína, o una mezcla de los mismos.

17. La combinación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizada porque la cantidad de dicho compuesto de perácido que se dosifica es de 0,2 a 45 mg/l, calculado como agente activo.

18. La combinación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, caracterizada porque la cantidad de dicho compuesto de perácido que se dosifica es de 0,2 a 30 mg/l, calculado como agente activo.

19. La combinación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18, caracterizada porque la cantidad de dicha dialquil hidantoína halogenada que se dosifica es de 0,1 a 25 mg/l, calculado como cloro activo.

20. La combinación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19, caracterizada porque la cantidad de dicha dialquil hidantoína halogenada que se dosifica es de 0,2 a 15 mg/l, calculado como cloro activo.

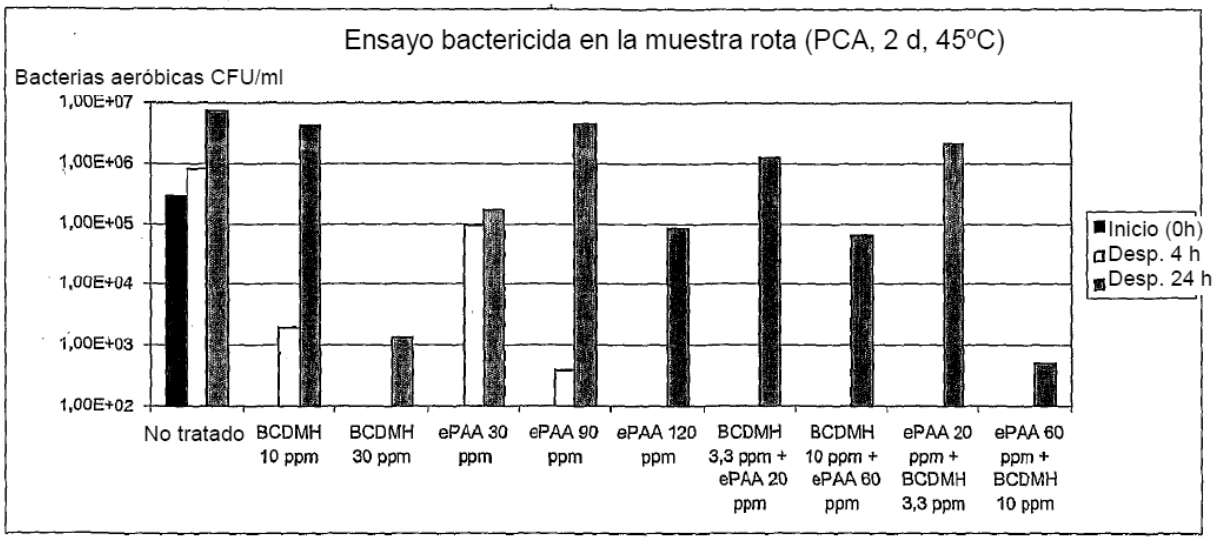
Ensayo bactericida en la muestra rota (PCA, 2 d, 45ºC)
Bacterias aeróbicas CFU/ml
1,00E+07
1,00E+06
1,00E+05
1,00E+04
1,00E+03
1,00E+02
Inicio (0h)
Desp. 4 h
Desp. 24 h
No tratado
BCDMH 10 ppm
BCDMH 30 ppm
ePAA 30 ppm
ePAA 90 ppm
ePAA 120 ppm
BCDMH 3,3 ppm + ePAA 20 ppm
BCDMH 10 ppm + ePAA 60 ppm
ePAA 20 ppm + BCDMH 3,3 ppm
ePAA 60 ppm + BCDMH 10 ppm

Fig. 1

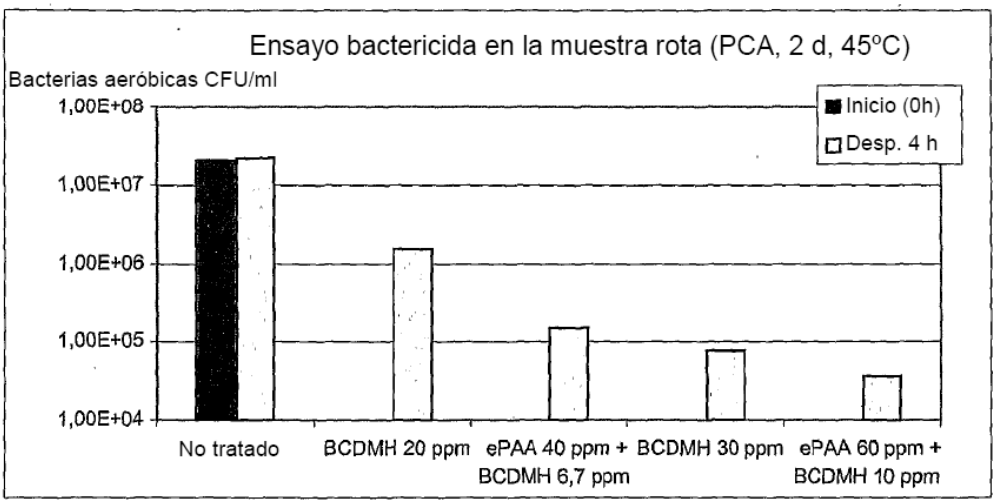
Ensayo bactericida en la muestra rota (PCA, 2 d, 45ºC)
Bacterias aeróbicas CFU/ml
1,00E+08
1,00E+07
1,00E+06
1,00E+05
1,00E+04
Inicio (0h)
Desp. 4 h
No tratado
BCDMH 20 ppm
ePAA 40 ppm + BCDMH 6,7 ppm
BCDMH 30 ppm
ePAA 60 ppm + BCDMH 10 ppm

Fig. 2

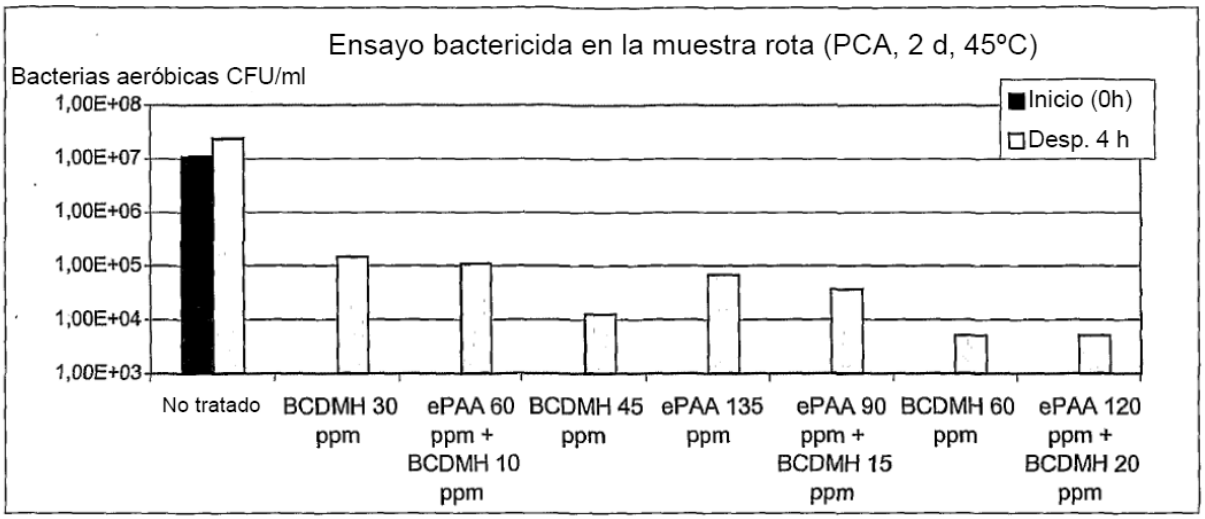
Ensayo bactericida en la muestra rota (PCA, 2 d, 45ºC)
Bacterias aeróbicas CFU/ml
1,00E+08
1,00E+07
1,00E+06
1,00E+05
1,00E+04
1,00E+03
Inicio (0h)
Desp. 4 h
No tratado
BCDMH 30 ppm
ePAA 60 ppm + BCDMH 10 ppm
BCDMH 45 ppm
ePAA 135 ppm
ePAA 90 ppm + BCDMH 15 ppm
BCDMH 60 ppm
ePAA 120 ppm + BCDMH 20 ppm

Fig. 3

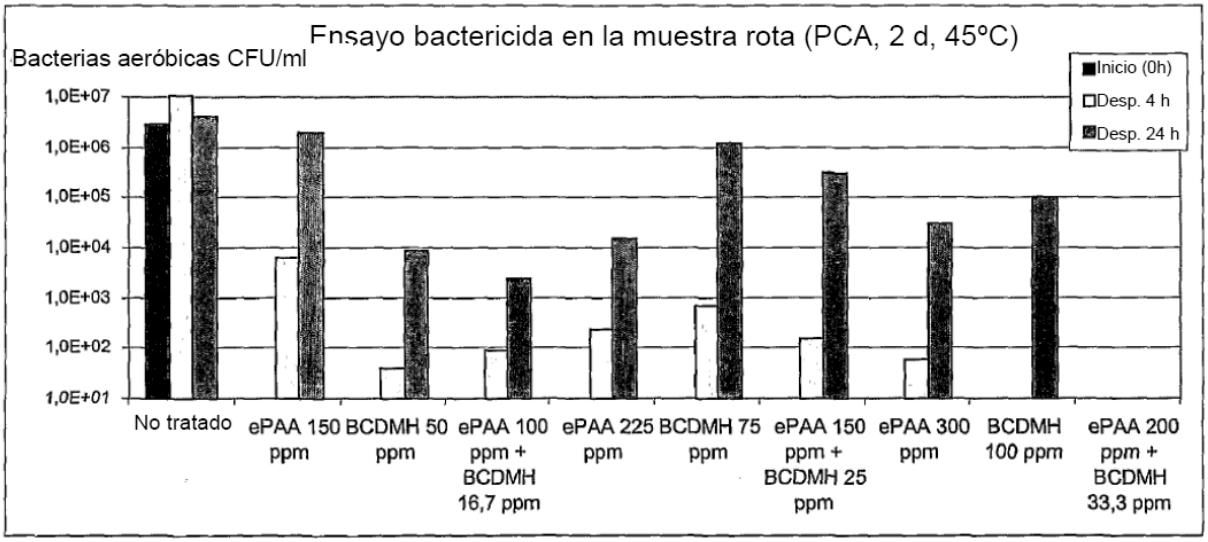
Ensayo bactericida en la muestra rota (PCA, 2 d, 45ºC)
Bacterias aeróbicas CFU/ml
1,0E+07
1,0E+06
1,0E+05
1,0E+04
1,0E+03
1,0E+02
1,0E+01
Inicio (0h)
Desp. 4 h
Desp. 24 h
No tratado
ePAA 150 ppm
BCDMH 50 ppm
ePAA 100 ppm + BCDMH 16,7 ppm
ePAA 225 ppm
BCDMH 75 ppm
ePAA 150 ppm + BCDMH 25 ppm
ePAA 300 ppm
BCDMH 100 ppm
ePAA 200 ppm + BCDMH 33,3 ppm

Fig. 4

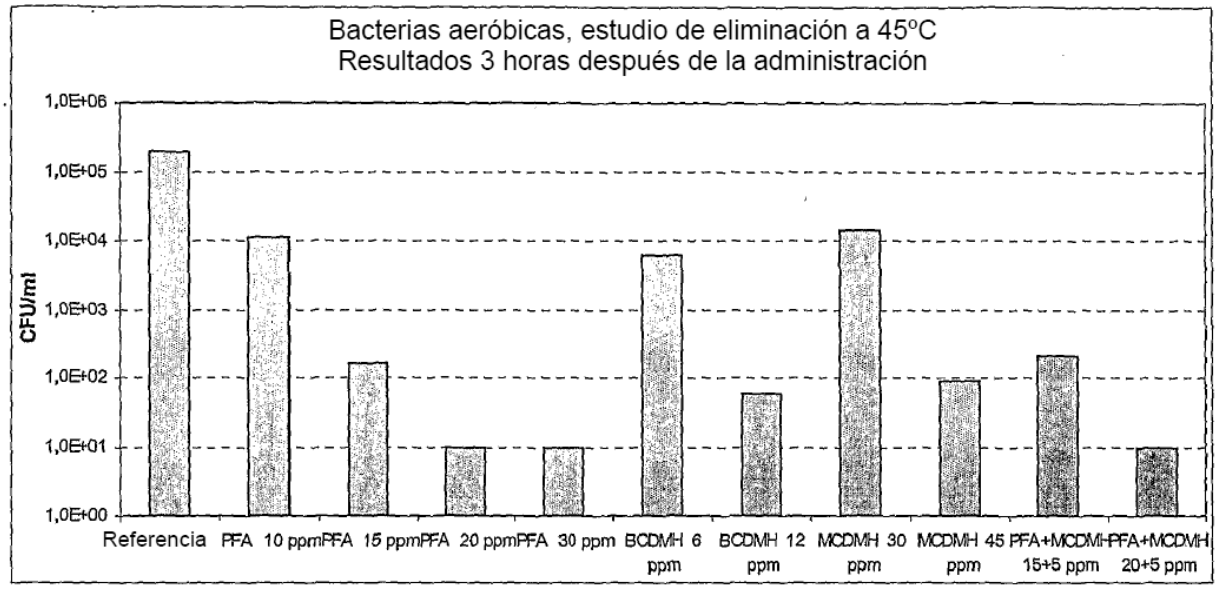
Bacterias aeróbicas, estudio de eliminación a 45ºC
Resultados 3 horas después de la administración
CFU/ml
1,0E+06
1,0E+05
1,0E+04
1,0E+03
1,0E+02
1,0E+01
1,0E+00
Referencia
PFA 10 ppm
PFA 15 ppm
PFA 20 ppm
PFA 30 ppm
BCDMH 6 ppm
BCDMH 12 ppm
MCDMH 30 ppm
MCDMH 45 ppm
PFA+MCDMH 15+5 ppm
PFA+MCDMH 20+5 ppm

Fig. 5

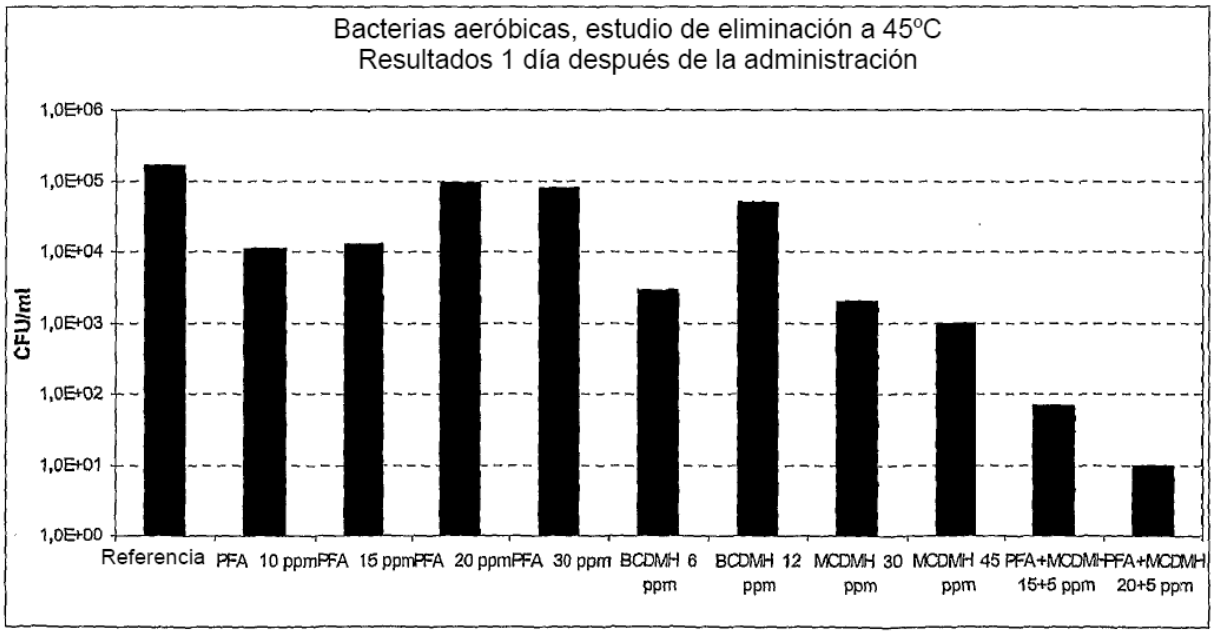
Bacterias aeróbicas, estudio de eliminación a 45ºC
Resultados 1 día después de la administración
CFU/ml
1,0E+06
1,0E+05
1,0E+04
1,0E+03
1,0E+02
1,0E+01
1,0E+00
Referencia
PFA 10 ppm
PFA 15 ppm
PFA 20 ppm
PFA 30 ppm
BCDMH 6 ppm
BCDMH 12 ppm
MCDMH 30 ppm
MCDMH 45 ppm
PFA+MCDMH 15+5 ppm
PFA+MCDMH 20+5 ppm

Fig. 6