



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

	<p>Departamento de Ciencias y Técnicas de la Navegación y de la Construcción Naval</p>
--	--

TESIS DOCTORAL

“ELIMINACIÓN DEL BIOFOULING EN INTERCAMBIADORES DE  
CALOR-CONDENSADORES QUE MINIMICEN EL IMPACTO  
AMBIENTAL EN EL MEDIO MARINO ”

BELÉN RÍO CALONGE

Director de Tesis:

EMILIO EGUÍA LÓPEZ

Santander, Septiembre 1999



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Departamento de Ciencias y Técnicas de la  
Navegación y de la Construcción Naval

TESIS DOCTORAL

“ELIMINACIÓN DEL BIOFOULING EN INTERCAMBIADORES DE  
CALOR-CONDENSADORES QUE MINIMIZEN EL IMPACTO  
AMBIENTAL EN EL MEDIO MARINO ”

BELÉN RÍO CALONGE

Director de Tesis:

EMILIO EGUÍA LÓPEZ

Santander, Octubre 1999

## ***AGRADECIMIENTOS***

En primer lugar y de forma muy especial, a D. Emilio Eguía López, por su dirección y tutela, así como por su ayuda en esos momentos difíciles de mi vida.

Al “Equipo Biofouling”. Gracias a Tomás Fco. Vidart, José A. Bezanilla y Felix M. Otero, por sus consejos y apoyo recibido. De forma especial quiero expresar mi gratitud a Juan José Amieva por sus valiosas sugerencias y su capacidad de organización y coordinación. Y como no, a M. Alfredo Girón, por todos los momentos, buenos y alguno malo, que hemos pasado juntos.

A Benjamín García Pastor y al personal de la Autoridad Portuaria de Santander, por la ayuda recibida en todo momento, poniendo a mi disposición tanto materiales como medios humanos que he necesitado, además de la amabilidad que siempre me han mostrado.

A la Doctoranda, Marta García, por su ayuda y el interés tomado en las diferentes fases de este trabajo. A Concepción Sánchez, por el acceso permitido a sus datos referentes al estudio del ácido peracético residual. A Miguel Cuevas, Técnico Superior en Salud Ambiental, por la ayuda en la realización de los análisis químicos. A Marta Fernández, por la grata experiencia como directora de su trabajo de Licenciatura.

A todo el personal de la Escuela Superior de la Marina Civil, en especial a Manuel Fernández y José Andrés Santamaría, por ayudarme a resolver los inesperados problemas en la fase experimental. Y a Juan José Colina y Agustín Blanco, por la ayuda en la realización del monitor MCMDIB.

A mi familia y amigos, por darme ánimos en los momentos difíciles.

A mis padres, para los cuales no tengo palabras de agradecimiento que puedan expresar todo lo que me han enseñado y todo lo que me han dado en la vida.

*A Jesús,*

*con todo mi amor*

## ÍNDICE DE CONTENIDO

---

<b>Capítulo I INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>I.1. Cronología de la investigación</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Publicaciones</b>	<b>5</b>
I.2.1. Artículos en revista	5
I.2.2. Capítulos de libro	5
I.2.3. Comunicaciones presentadas a congresos	7
I.2.4. Trabajos fin de carrera	10
I.2.5. Patentes	10
<b>I.3. Objetivo general</b>	<b>11</b>
<b>Capítulo II ESTADO ACTUAL DE LOS CONOCIMIENTOS</b>	<b>13</b>
<b>II.1. Concepto de biofouling</b>	<b>15</b>
II.1.1. Definición del biofouling	16
II.1.2. Definición del fouling	18
II.1.3. Tipos de fouling	21
II.1.3.1. Fouling biológico	21
II.1.3.2. Fouling por reacción química	21
II.1.3.3. Fouling por corrosión	28
II.1.3.3.1. Biocorrosión	40
II.1.3.4. Fouling por precipitación	48
II.1.3.5. Fouling por partículas	75
II.1.3.5.1. Adherencia de partículas	84

---

II.1.3.5.2. Re-arrastre de partículas	93
II.1.4. Clasificación del biofouling	99
II.1.4.1. Microfouling	103
II.1.4.2. Macrofouling	103
II.1.4.2.1. Características de los sistemas de suministro del agua de refrigeración industriales	104
<b>II.2. Formación de biopelícula y biofouling</b>	<b>113</b>
II.2.1. Acumulación de la biopelícula	113
II.2.2. Fases de la biopelícula	120
<b>II.3. Medición del biofouling en superficies de intercambio de calor</b>	<b>122</b>
II.3.1. Problemas y pérdidas relacionadas con el biofouling	123
II.3.2. Sistemas medición del biofouling	128
II.3.2.1. Medidas directas	129
II.3.2.1.1. Masa de la biopelícula	131
II.3.2.1.2. Espesor de la biopelícula	132
II.3.2.2. Medidas indirectas	139
II.3.2.2.1. Medidas basadas en el constituyente específico de biopelícula	140
II.3.2.2.2. Medidas basadas en la actividad microbial dentro de la biopelícula	143
II.3.2.2.3. Medidas basadas en las propiedades de transporte	145
II.3.2.3. Monitores de seguimiento de biofouling	165
<b>II.4. Control y eliminación del biofouling</b>	<b>193</b>
II.4.1. Métodos de control y eliminación del biofouling en conductos de refrigeración	196
II.4.1.1. Métodos químicos	197
II.4.1.1.1. Cloración	197
II.4.1.1.2. Cloro-bromo	206
II.4.1.1.3. Ozonización	208

---

II.4.1.1.4. Peróxido de hidrógeno con ion ferroso peróxido de hidrógeno con ion ferroso	214
II.4.1.1.5. Biocidas no-oxidantes	217
II.4.1.1.6. Productos químicos sinérgicos	218
II.4.1.1.7. Asfixia	219
II.4.1.1.8. Tratamientos químicos de inyección múltiple	219
II.4.1.1.9. Pinturas antifouling	226
II.4.1.1.10. Revestimientos no tóxicos	228
II.4.1.2. Métodos físicos	232
II.4.1.2.1. Tratamiento térmico	232
II.4.1.2.2. Limpiezas mecánicas	242
II.4.1.2.3. Sistemas de filtrado	246
II.4.1.2.4. Inyección de agua dulce en el sistema	247
II.4.1.2.5. Energía acústica	247
II.4.1.2.6. Tratamiento ultravioleta	249
II.4.1.2.7. Variación de velocidad del agua de refrigeración	250
II.4.1.2.8. Campos eléctricos	256
II.4.2. Control y eliminación del biofouling en un intercambiador de calor	257
II.4.2.1. Métodos químicos	258
II.4.2.1.1. Los dispersantes como mejoradores de la acción del biocida	264
II.4.2.1.2. El cloro como controlador del biofouling en un intercambiador de calor	266
II.4.2.1.3. El ozono como controlador del biofouling dentro del intercambiador de calor	303
II.4.2.1.4. Ácido peracético	309
II.4.2.1.5. Efectos de los biocidas residuales en el efluente	316
II.4.2.2. Métodos físicos	331
II.4.2.2.1. Limpiezas mecánicas	332





---

IV.1.4.4. Termorresistencias	397
IV.1.4.5. Control automático de temperatura	403
IV.1.4.5.1. Características del proceso	404
IV.1.4.5.2. Transmisor	407
IV.1.4.5.3. Controlador	407
IV.1.4.5.4. Válvula de control	413
IV.1.4.6. Sistema de adquisición de datos	414
IV.1.4.6.1. Ordenador	415
IV.1.4.6.2. Módulo de adquisición de datos	415
IV.1.4.6.3. Programa de software	418
IV.1.5. Equipo dosificador de reactivos	426
IV.1.5.1. Tanques de almacenamiento de reactivos	427
IV.1.5.2. Bombas dosificadoras	428
IV.1.5.3. Módulo de control de dosificación	430
IV.1.6. Sistemas físicos de eliminación de biofouling	431
IV.1.6.1. Tratamiento físico de inversión de flujo	432
IV.1.6.2. Trat. térmico de recirculación del agua de refrigeración	432
IV.2. Caracterización del monitor MCMDIB	437
IV.2.1. Objetivo y generalidades del monitor MCMDIB	437
IV.2.2. Descripción del monitor MCMDIB	440
IV.2.2.1. Intercambiador de calor	440
IV.2.2.1.2. Circuito de calefacción	443
IV.2.2.1.3. Instrumentación	444
IV.2.2.2. Innovación en el sistema de refrigeración	445
IV.2.2.2.1. Circuito de refrigeración	446
IV.2.3. Funcionamiento del monitor MCMDIB	447
IV.3. Plan experimental	449
IV.3.1. Medición de las variables experimentales	449
IV.3.1.1. Medidas directas	449

---

IV.3.1.1.1. Medición directa en la planta piloto	450
IV.3.1.1.2. Medición directa en el monitor MCMDIB	455
IV.3.1.2. Medidas experimentales indirectas	458
IV.3.1.2.1. Método basado en las propiedades de transporte del fluido	458
IV.3.1.2.2. Seguimiento mediante análisis físico-químicos del afluente y efluente	460
IV.3.2. Especificaciones de los compuestos a dosificar	482
IV.3.2.1. Hipoclorito sódico	483
IV.3.2.2. Mirecide-br/100	483
IV.3.2.3. Ácido peracético	485
IV.3.3. Plan experimental para la eliminación del biofouling	486
IV.3.3.1. Experimento A	487
IV.3.3.1.1. Primera fase del experimento A, (A <sub>1</sub> )	488
IV.3.3.1.2. Segunda fase del experimento A, (A <sub>2</sub> )	488
IV.3.3.2. Experimento B	491
IV.3.3.2.1. Primera fase del experimento B, (B <sub>1</sub> )	493
IV.3.3.2.2. Segunda fase del experimento B, (B <sub>2</sub> )	495
IV.3.3.2.3. Tercera fase del experimento B, (B <sub>3</sub> )	496
IV.3.3.2.4. Cuarta fase del experimento B, (B <sub>4</sub> )	496
IV.3.4. Analítica en el efluente	498
IV.3.4.1. Análisis del cloro residual	499
IV.3.4.2. Análisis del biocida residual comercial	500
IV.3.4.3. Análisis del ácido peracético residual	500

---

<b>Capítulo V</b>	<b>ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>XXX</b>
<b>Capítulo VI</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>XXX</b>
<b>Capítulo VII</b>	<b>TRABAJOS FUTUROS</b>	<b>XXX</b>
<b>Capítulo VIII</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>500</b>
<b>Capítulo IX</b>	<b>APÉNDICE</b>	<b>343</b>
<b>IX.1.</b>	<b>Notación y símbolos</b>	<b>345</b>
IX.1.1.	Caractéres griegos y otros	XX
<b>IX.2.</b>	<b>Índice de figuras</b>	<b>359</b>
<b>IX.3.</b>	<b>Índice de tablas</b>	<b>369</b>
<b>ÍNDICE</b>		<b>370</b>

## **CAPÍTULO I**

---

### **INTRODUCCIÓN**



## I.1. CRONOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

Este trabajo de Tesis Doctoral pertenece a la línea de investigación “Biofouling en intercambiadores de calor”, cuyo investigador principal es el Catedrático de Universidad D. Emilio Eguía López. Estos estudios comenzaron en el año 1992 recopilando información tanto en revistas especializadas como bases de datos científicas. En 1993 la Comisión de Investigación de la Universidad de Cantabria concede una dotación económica al investigador principal del proyecto; además en este mismo año se firmó un convenio de colaboración entre la Autoridad Portuaria de Santander y la Universidad de Cantabria, lo que permite que en el año 1994 se instale la planta piloto de intercambiadores de calor.

En 1995 la Comisión Mixta Caja Cantabria-Universidad de Cantabria concede una subvención a este proyecto.

En agosto de 1995 me incorporé como colaboradora en el grupo de trabajo de esta línea de investigación. Mis primeros trabajos estuvieron encaminados a estudiar la bibliografía existente sobre el tema objeto de estudio, posteriormente y hasta la actualidad, coopero en la actualización de la bibliografía, con revistas científicas, como la revista “Biofouling” a la cual está suscrita el equipo investigador, bases de datos especializadas: *NTIS*, *Pollution Abstract*, *Environline*, *Water Resources Abstracts*, *Waternet*, *Oceanic Abstract*, *Compendex Plus*, *ICYT (CSIC)*, *REBIUN* (red de bibliotecas universitarias), e Internet.

En abril de 1996, se leyó la Tesis Doctoral del grupo paralelo a esta línea de investigación encaminada a estudios de biofouling en la Bahía de Santander. Su título es “Estudio del Crecimiento del Biofouling sobre Estructuras Artificiales en la Bahía de Santander”, realizada por D. Benjamín García Pastor y dirigida por el Doctor Emilio Eguía López.

En mayo de 1996 me concedieron una beca concertada entre la Autoridad Portuaria de Santander y la Universidad de Cantabria.

En marzo de 1997 se leyó la primera Tesis Doctoral de esta línea de investigación, titulada “Investigación Experimental del Crecimiento de la Película Biológica en Intercambiadores de Calor-Condensadores y Métodos Alternativos para la Eliminación de la Bioincrustación Desarrollada”, por parte de Manuel Alfredo Girón Portilla y dirigida por D. Emilio Eguía López.<sup>(1)</sup>

A finales de 1996 la Comisión de Investigación de esta Universidad concede una subvención de 2,990.000 pesetas con cargo al Subprograma de Equipamiento Científico (Fondos FEDER) para mejorar la planta piloto de intercambiadores de calor-condensadores. Este dinero permitió dotar a la planta de un sistema de control de temperatura en el circuito de agua dulce de recirculación, además de dos sistemas físicos de eliminación de biofouling en el circuito de refrigeración. En agosto de 1996 comienzo el periodo experimental de este trabajo.

## I.2. PUBLICACIONES

A continuación se detallan las publicaciones relacionadas con el tema realizadas por el Equipo Investigador del que formo parte.

### I.2.1. ARTÍCULOS EN REVISTA

**Autores:** Eguía López, E; Vidart Toubeau, T.F.; Bezanilla Revilla, J.A.; Amieva del Val, J.J.; Otero, F.M.; Río Calonge, B.; Girón Portilla, M.A.

**Título:** “Crecimiento del Biofouling en Intercambiadores de Calor-Condensadores Refrigerados con Agua de Mar”

**Revista:** Ingeniería del Agua, Vol.3, nº 4

**Fecha:** Diciembre 1996

**Páginas:** 45-56

---

**Autores:** Eguía López, E; Vidart Toubeau, T.F.; Bezanilla Revilla, J.A.; Amieva del Val, J.J.; Otero González, F.M.; Río Calonge, B.; Girón Portilla, M.A.

**Título:** “Minimización del Impacto Ambiental Generado en el Tratamiento del Biofouling en una Planta Piloto de Intercambiadores de Calor-Condensadores”.

**Revista:** Ingeniería Química.

**Fecha de aceptación:** Octubre 1998.

**Páginas:** 45-56.

### I.2.2. CAPÍTULOS DE LIBRO

**Autores:** Eguía López, E.; Girón Portilla, M.A.; Amieva del Val, J.J.; Vidart Toubeau, T.F.; Bezanilla Revilla, J.A.; Otero González, F.M.; Río Calonge, B.



**Título:** I Congreso Nacional de Investigación e Innovaciones Tecnológicas en el Ámbito Marítimo. (ISBN: 84-7653-637-2). *“Caracterización Física de una Planta Piloto de Intercambiadores de Calor-Condensadores para el Control del Biofouling”*.

**Páginas:** 615-624.

---

**Autores:** Eguía López, E.; Girón Portilla, M.A.; Amieva del Val, J.J.; Vidart Toubeau, T.F.; Bezanilla Revilla, J.A.; Otero González, F.M.; Río Calonge, B.

**Título:** I Congreso Nacional de Investigación e Innovaciones Tecnológicas en el Ámbito Marítimo. (ISBN: 84-7653-637-2). *“Instrumentación y Sistema de Adquisición de Datos Necesarios para la Monitorización del Biofouling en la Planta Piloto de Intercambiadores de Calor-Condensadores”*.

**Páginas:** 625-636.

---

**Autores:** Eguía, E.; Girón, M.A.; Amieva, J.J.; Vidart, T.F.; Bezanilla, J.A.; Otero, F.M.; Río-Calonge, B.

**Título:** Marine Technology II. (ISBN: 1-85312-467-2). *“Monitoring and Control of Biofouling Growth in Heat Exchangers in a Ship”*.

**Páginas:** 285-294.

---

**Autores:** Eguía, E.; Girón, M.A.; Amieva, J.J.; Vidart, T.F.; Bezanilla, J.A.; Otero, F.M.; Río-Calonge, B.

**Título:** Maritime Engineering and Ports. (ISBN: 1-85312-6012). *“Elimination of Biofouling in Heat Exchangers-Condensers by Different Chemical Methods”*.

**Páginas:** 301-310.

### I.2.3. COMUNICACIONES PRESENTADAS A CONGRESOS

**Autores:** Eguía, E; Girón, M.A.; Vidart, T.F.; Bezanilla, J.A.; Amieva, J.J.; Otero, F.M.; Río-Calonge, B.

**Título:** "Control of Biofouling in Heat Exchangers-Condensers Cooled by Sea Water".

**Presentación:** Poster.

**Congreso:** Future Prospects of Biofouling and Biocides, VTT Symposium 165.

**Lugar:** Finlandia.

**Fecha:** 13-14 Junio 1996.

---

**Autores:** Eguía López, E; Girón Portilla, M.A.; Vidart Toubeau, T.F.; Bezanilla Revilla, J.A.; Amieva del Val, J.J.; Otero González, F.M.; Río Calonge, B.

**Título:** "Biofouling Marino: Fenómeno Biológico Estrechamente Relacionado con el Buque y el Puerto".

**Ponente:** Belén Río Calonge.

**Congreso:** 2ª Jornadas de estudios Portuarios y Marítimos.

**Lugar:** Bilbao.

**Fecha:** 2-4 Octubre 1996.

---

**Autores:** Eguía López, E; Girón Portilla, M.A.; Vidart Toubeau, T.F.; Bezanilla Revilla, J.A.; Amieva del Val, J.J.; Otero González, F.M.; Río Calonge, B.

**Título:** "Caracterización Física de una Planta Piloto de Intercambiadores de Calor-Condensadores para el Control del Biofouling".

**Ponente:** Belén Río Calonge.

**Congreso:** I Congreso Nacional de Investigación e Innovaciones Tecnológicas en el Ambito Marítimo.

**Lugar:** Barcelona.

**Fecha:** 23-25 Abril 1997.

---

**Autores:** Eguía López, E; Girón Portilla, M.A.; Vidart Toubeau, T.F.; Bezanilla Revilla, J.A.; Amieva del Val, J.J.; Otero González, F.M.; Río Calonge, B.

**Título:** "Instrumentación y Sistema de Adquisición de Datos Necesarios para la Monitorización del Biofouling en la Planta Piloto de Intercambiadores de Calor-Condensadores".

**Ponente:** Manuel Alfredo Girón Portilla.

**Congreso:** I Congreso Nacional de Investigación e Innovaciones Tecnológicas en el Ambito Marítimo.

**Lugar:** Barcelona.

**Fecha:** 23-25 Abril 1997.

---

**Autores:** Eguía, E; Girón, M.A.; Vidart, T.F.; Bezanilla, J.A.; Amieva, J.J.; Otero, F.M.; Río-Calonge, B.

**Título:** "Monitoring and Control of Biofouling in Heat Exchangers".

**Presentación:** Poster.

**Congreso:** Understanding heat exchanger fouling and its mitigation. I Ciocco Conference Center.

**Lugar:** Castelvecchio, Pascoli, Barga, Italia.

**Fecha:** 11-16 Mayo 1997.

---

**Autores:** Eguía, E; Girón, M.A.; Vidart, T.F.; Bezanilla, J.A.; Amieva, J.J.; Otero, F.M.; Río-Calonge, B.

**Título:** "Monitoring and Control of Biofouling Growth in Heat Exchangers in a Ship".

**Ponente:** Belén Río Calonge.

---

**Congreso:** 2º International Conference on Marine Technology.

**Lugar:** Szczecin, Polonia.

**Fecha:** 13-15 Mayo 1997.

---

**Autores:** Eguía López, E; Girón Portilla, M.A.; Vidart Toubeau, T.F. Bezanilla Revilla, J.A.; Amieva del Val, J.J.; Otero González, F.M.; Río Calonge, B.; Ruiz García, M.

**Título:** "Impacto Ambiental del Efluente Procedente del Tratamiento del Biofouling en Intercambiadores de Calor-Condensadores".

**Ponente:** Belén Río Calonge.

**Congreso:** III Jornadas de Estudios Portuarios y Marítimos.

**Lugar:** Mahón, Menorca.

**Fecha:** 28-30 Mayo 1998.

---

**Autores:** Eguía, E; Girón, M.A.; Vidart T.F. Bezanilla, J.A.; Amieva, J.J.; Otero, F.M.; Río-Calonge, B.; Ruiz, M.

**Título:** "Elimination of Biofouling in Heat Exchangers-Condensers by Different Chemical Methods".

**Ponente:** Belén Río Calonge.

**Congreso:** Firts International Conference and Ports 98.

**Lugar:** Génova, Italia.

**Fecha:** 28-30 Septiembre 1998.

---

**Autores:** Eguía, E; Girón, M.A.; Vidart T.F. Bezanilla, J.A.; Amieva, J.J.; Otero, F.M.; Río-Calonge, B.; Ruiz, M.

**Título:** “Alternative Methods for the Elimination of the Biofouling in Heat Exchangers-Condensers”.

**Ponente:** Belén Río Calonge.

**Congreso:** 1<sup>st</sup> International Congress on Maritime Technological Innovations and Research.

**Lugar:** Barcelona.

**Fecha:** 21-23 Abril 1999.

#### **I.2.4. TRABAJOS FIN DE CARRERA**

**Autora:** Marta Fernández González.

**Titulación:** Licenciado de la Marina Civil, Sección Máquinas Navales.

**Título de Trabajo:** ”Control y Eliminación del Biofouling Mediante Ácido Peracético en una Planta Piloto de Intercambiadores de Calor-Condensadores”.

**Directores:** Belén Río Calonge, Manuel Alfredo Girón Portilla.

**Lugar:** Escuela Superior de la Marina Civil. Universidad de Cantabria.

**Fecha:** Mayo 1998.

#### **I.2.5. PATENTES**

**Inventores:** E. Eguía López; J.J. Amieva del Val; M.A. Girón Portilla; B. Río Calonge.

**Título:** ”Monitor MCMDIB: Monitor Combinado de Medición Directa e Indirecta de Biofouling”.

**Objeto:** Supervisión en continuo mediante medidas indirectas de los parámetros de resistencia a la transferencia de calor ( $R_f$ ) y factor de fricción ( $f$ ). Medida directa del espesor de biofouling adherido a la superficie interna del tubo de refrigeración sin que ello implique la parada de la planta.

**Nº Solicitud:** P9801416.

**Fecha de Solicitud:** 01-07-98.

### **I.3. OBJETIVO GENERAL**

El objetivo general de la presente Tesis Doctoral es tratar de eliminar el fenómeno no deseable de biofouling en diferentes superficies tubulares de intercambiadores de calor, mediante métodos físicos y químicos, tratando de minimizar el impacto ambiental creado en los efluentes de las plantas industriales.

Para ello se cuenta con una planta piloto de intercambiadores de calor-condensadores dotada de ocho tubos los cuales funcionan como sistemas independientes, donde se controlan los parámetros de presión, temperatura y caudal, que definen indirectamente el biofouling depositado en el interior de los tubos a través de los valores de resistencia friccional al fluido ( $f$ ), y resistencia a la transferencia de calor ( $R_f$ ).

Además, se ha diseñado y construido otra planta piloto o monitor MCMDIB: Monitor Combinado de Medición Directa e Indirecta de Biofouling, donde se mide en continuo el espesor de biofouling adherido a la superficie de un tubo del mismo material que la planta anterior.

## **CAPÍTULO II**

---

### **ESTADO ACTUAL DE LOS CONOCIMIENTOS**





## II.1. CONCEPTO DE BIOFOULING

En este gran apartado, en primer lugar, se va a definir la palabra biofouling, término no traducido al castellano por la complejidad que implica debido a los importantes matices que lleva consigo. Proviene de la palabra anglosajona *biofouling*, y en la literatura francesa se suele hablar de *salissure*.

Se ha llegado a traducir este término al español de diferentes formas, biopelícula, bioadherencia, bioincrustación y biocorrosión, pero ninguna, por si sola, engloba la totalidad de la palabra biofouling.

Se podría decir que biopelícula (*biofilm*), es la palabra madre, puesto que como dice Flemming, (1991)<sup>(2)</sup>, el biofouling es un problema de biopelícula.

Bioadherencia y bioincrustación, son términos que utilizados por sí solos dejan a un lado parte del significado de biofouling; la primera no refleja el término incrustación, y la segunda no representa el desarrollo o crecimiento de la película sobre la superficie o soporte. Por último, biocorrosión o corrosión por microorganismos, es una consecuencia del biofouling debida a la reacción de éste con el soporte.

Quizá la expresión más correcta que engloba todo su significado sea “ensuciamiento biológico” pero no es un término divulgativo.

En segundo lugar, en este gran apartado denominado “concepto de biofouling”, se hace una clasificación de todos los tipos de fouling, atendiendo a su forma y a su tamaño.

### II.1.1. DEFINICIÓN DEL BIOFOLUING

No existe una única definición de esta palabra puesto que es un término que abarca diferentes campos de investigación, así cada autor, ya sea, físico, químico, matemático, biólogo, técnico, ingeniero, etc., intenta matizar alguno de los innumerables factores que están implicados en este proceso complejo.

Para el equipo que desarrolla este trabajo de investigación el biofouling es *“la acumulación no deseada de depósitos, esencialmente microbiológicos, sobre una superficie artificial sumergida o en contacto con agua de mar. Esta acumulación o incrustación consiste en una película orgánica compuesta por microorganismos empotrados en una matriz polimérica creada por ellos mismos (biopelícula), a donde pueden llegar, y quedar retenidas partículas inorgánicas (sales y/o productos de corrosión) consecuencia de otros tipos de fouling desarrollados en el proceso.*

A continuación se recogen algunas de las definiciones escogidas de las revisiones bibliográficas realizadas, específicas del campo industrial, en sistemas de refrigeración e intercambiadores de calor.

Hillman, (1977)<sup>(3)</sup> designa como biofouling al conjunto de plantas y animales que crecen sobre una estructura artificial en un ambiente natural. El crecimiento de estos organismos sobre la superficie asociada con los sistemas de refrigeración interfiere en la eficiencia de operación de la planta cuando los organismos, que pasan con el agua de refrigeración a los tubos del condensador, crecen en los tubos, descendiendo la capacidad de transferencia de calor del equipo.

Theis & Leder, (1992)<sup>(4)</sup> se refieren al biofouling como la formación de depósitos microbianos y biopelículas sobre cualquier superficie sumergida en un ambiente acuoso. En la mayoría de los sistemas industriales, las biopelículas son perjudiciales puesto que causan importantes daños. En los sistemas de refrigeración, el fenómeno biopelícula

reduce la transferencia de calor, incrementa la resistencia friccional en los tubos del intercambiador, y disminuye la eficiencia de bombeo. Las biopelículas pueden contener diversidad de microorganismos, incluyendo algas, hongos y bacterias aerobias y anaerobias. Además de estos microorganismos normalmente contienen polímeros extracelulares que les protegen de la depredación y toxinas.

Chow et al., (1987)<sup>(5)</sup> denominan al biofouling como el depósito de materiales orgánicos sobre una superficie, como la de un tubo en un condensador de una planta generadora de energía.

Knox-Holmes, (1993)<sup>(6)</sup> define el biofouling como una secuencia de la siguiente forma: después de varios minutos de inmersión de una superficie limpia en agua salada, ciertas moléculas son absorbidas permitiendo que las bacterias colonicen la superficie. A la comunidad resultante se denomina biopelícula. En una fase posterior invertebrados marinos como larvas y plantas se asientan sobre esta comunidad ya establecida.

Melo, (1997)<sup>(7)</sup> dice que el biofouling es una biopelícula no deseable en los sistemas de refrigeración industriales. Las condiciones de estos sistemas favorecen la formación de dicho fenómeno. Los microorganismos entran al sistema a través de la corriente de aire en contacto con el agua en la torre de refrigeración, o por el sistema de compensación de agua (figura II.1); la temperatura alcanzada por el agua en los intercambiadores de calor (30-45 °C) favorecen el crecimiento de la mayoría de las especies microbianas y del oxígeno disuelto. También afirma que el biofouling es un problema costoso, puesto que aumenta la presión diferencial en los circuitos de agua, aumenta la presión en el condensador, por lo tanto, reduce la eficiencia de la turbina, aumenta la resistencia térmica en el intercambiador de calor, lo que afecta a la torre de refrigeración e induce a la corrosión sobre la superficie del metal.

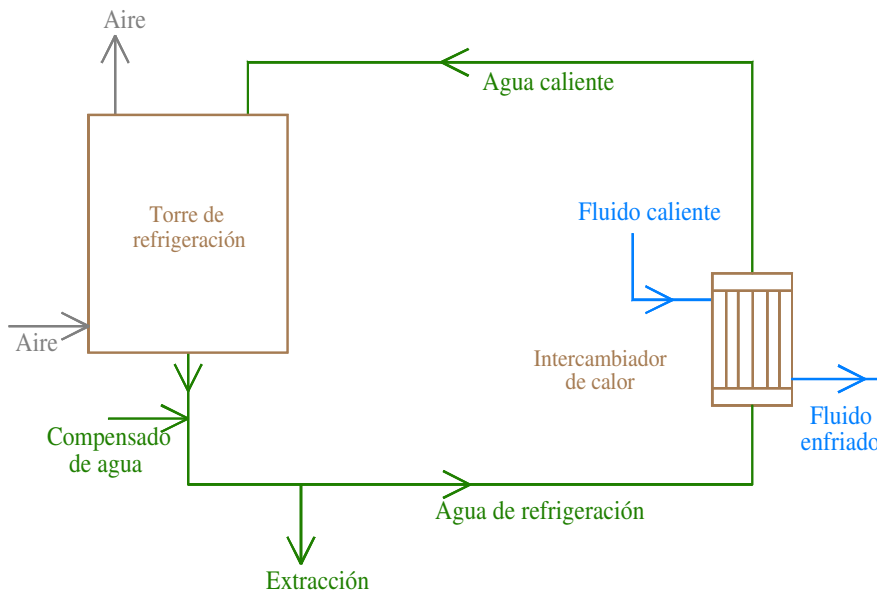


Figura II.1. Sistema de agua de refrigeración por recirculación abierta.<sup>(7)</sup>

La importancia del término más general “fouling” es vital en la industria, puesto que la aparición no deseada de este fenómeno provoca muchas pérdidas económicas a lo largo del año. A continuación, se define dicho término y se realiza una clasificación enfocada al campo industrial.

### II.1.2. DEFINICIÓN DEL FOULING

Girón, (1997)<sup>(1)</sup> en su tesis doctoral define el fouling como la formación de depósitos sobre la superficie de los equipos con una significativa disminución del rendimiento de éstos y acortamiento de su periodo de funcionamiento. Este fenómeno se puede presentar en diversas formas o tipos, con sus correspondientes combinaciones relacionándose frecuentemente entre si.

Al-Holti, (1989)<sup>(8)</sup> refiriéndose a una instalación de vapor con turbina, define el fouling como la deposición de materia orgánica e inorgánica sobre las superficies del sistema de refrigeración, que incrementará la resistencia a la transferencia de calor y la resistencia friccional al fluido.

Yang et al., (1997)<sup>(9)</sup> definen el fouling como la acumulación de suciedad (*dirt*), escamación (*scaling*), productos de corrosión u otros materiales sólidos sobre la superficie del intercambiador de calor. Los efectos de la presencia del fouling los centran en dos puntos. Primero, que la presencia de este fenómeno presenta una resistencia a la transferencia de calor adicional. En general, la conductividad térmica de la capa de fouling es mucha más baja que la del metal, por lo tanto, muchas veces los efectos que implica son graves. En segundo lugar y no menos grave, la capa de fouling reduce el área de flujo, causando rugosidad en la superficie e incrementando la presión diferencial en el intercambiador.

La interacción entre los tipos de fouling, que a continuación se exponen, es en la actualidad desconocida, su conocimiento originaría cambios en la forma de tratarlo, tanto en el análisis o estudio del origen y evolución del problema como en su tratamiento.

En la mayoría de las plantas industriales, surge más de un tipo de fouling. Por ejemplo, el fouling microbiano no está limitado a procesos relacionados con la actividad biológica, sino que es el resultado de una actividad microbiana y procesos físico-químicos en la capa formada con los cambios químicos en la superficie del equipo y reacciones químicas dentro del seno de fluido. Esta interacción puede aumentar los fenómenos comúnmente observados, como fouling por precipitación, por partículas y corrosión, que se verán en el apartado siguiente. Debido a su compleja composición, al material acumulado se suele denominar como depósito, a no ser que se disponga de datos suficientes para clarificarlo.

La figura II.2 muestra una representación esquemática de los procesos de fouling que ocurren en un conducto de agua. El transporte de materia inorgánica, compuestos orgánicos y microorganismos da lugar a la adsorción y a la acumulación. Las transformaciones (por ejemplo corrosión, y crecimiento microbiano) resultan en los productos que además contribuyen a la acumulación de los depósitos de fouling. El

desprendimiento de partes de depósitos de fouling conduce al deterioro de la calidad del agua.<sup>(10,11)</sup>

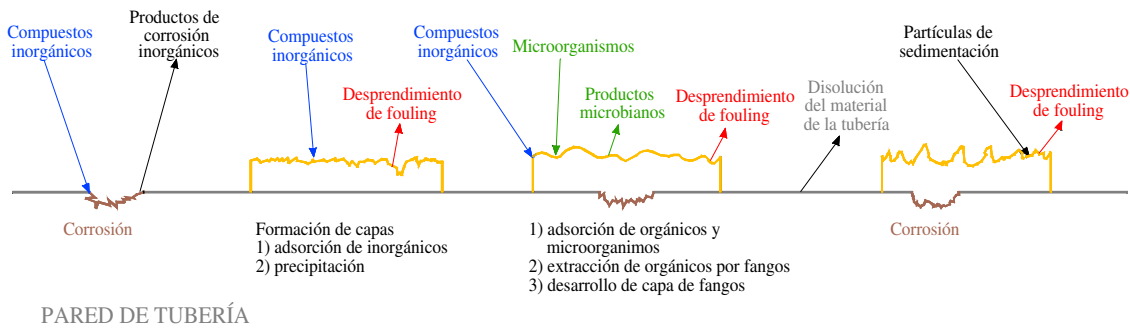


Figura II.2. Representación esquemática de procesos de fouling que ocurren en un conducto de agua.<sup>(11)</sup>

Está demostrado que el problema dominante en los equipos de intercambio de calor es el fouling microbiológico o biofouling. Este tipo de fouling está presente en el 70% de las plantas que lo han experimentado de una forma u otra, además el 60% de los problemas ocasionados son detectados en los tubos de los condensadores o en algún elemento de éste.<sup>(8)</sup>

Chu & Mochizuki, (1985)<sup>(12)</sup> investigaron sobre la relación entre la composición de la biopelícula (materia orgánica e inorgánica) y resistencia al fouling, y obtuvieron como resultado que la composición orgánica de la película influía en la resistencia a la transferencia de calor, treinta veces más que la materia inorgánica.

Por los motivos expuesto y otros, como la elección, en esta Tesis Doctoral, del material de los tubos de la experimentación (aceros inoxidables) y el agua de alimentación (agua de mar) rica en nutrientes, este equipo investigador ha decidido restringir el término fouling a biofouling, denominándose así en toda la experimentación.

### II.1.3. TIPOS DE FOULING

Existen seis tipos diferentes de fouling que son:<sup>(8,10,13)</sup>

- Fouling biológico
- Fouling por reacción química
- Fouling por corrosión
- Fouling por precipitación
- Fouling por partículas
- Fouling helado

#### II.1.3.1. FOULING BIOLÓGICO

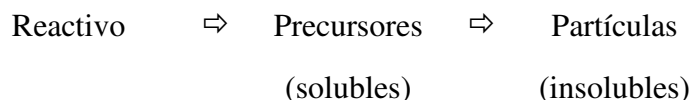
Es el debido a la acumulación de depósitos bióticos sobre una superficie. También se le suele denominar como fouling microbiano.

#### II.1.3.2. FOULING POR REACCIÓN QUÍMICA

Como una definición general se puede decir que son los depósitos formados por reacción química en los que el soporte, por ejemplo los tubos de un condensador, no es un reactivo.<sup>(1)</sup>

El fouling por reacción química puede ocurrir en algún grado en los sistemas en los que hidrocarburos u otras especies de reactivos sufren un proceso de calentamiento.

En el fouling por reacción química generalmente están implicados los siguientes procesos:<sup>(14)</sup>



Varias de las posibles etapas en estos procesos se muestran en la figura II.3. En el caso simple, los precursores del fouling entran en el intercambiador con el fluido, por ejemplo de un tanque de alimentación, y forman el depósito por reacción sobre la pared. Alternativamente, los reactivos entran en el intercambiador y los precursores y partículas insolubles se depositan en el mismo, en la interfase líquida de la biopelícula o en la pared.

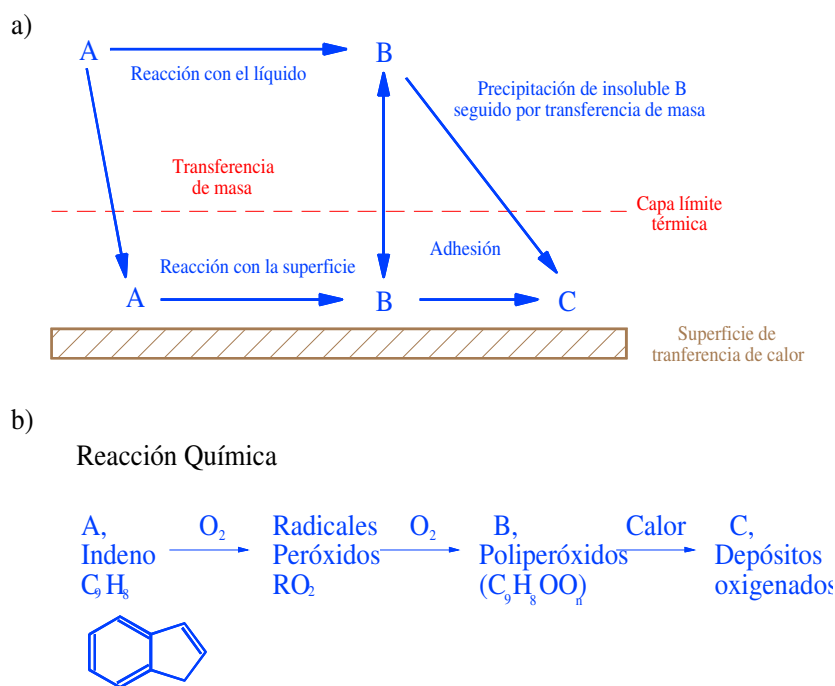


Figura II.3. a) Etapas generales del mecanismo de fouling por reacción química.

b) Aplicación del mecanismo al modelo de soluciones de indeno.<sup>(14)</sup>

El análisis del fouling por reacción química supone estudiar los siguientes puntos:

1. Identificar los reactivos y los precursores



2. Determinar las cinéticas de las reacciones que forman los precursores
3. Determinar donde se forma fase de fouling sólida

Cuando se conocen estos factores, se pueden usar modelos matemáticos para describir cuantitativamente los procesos de formación de depósitos. En comparación con otros tipos de fouling, los cambios en los procesos de formación son normalmente menos significativos en sistemas orgánicos. Además, es más complejo identificar los precursores en este tipo de fouling, comparado con el fouling de la materia inorgánica.<sup>(14)</sup>

En flujos de compuestos orgánicos como el petróleo, hay un gran número de reactivos, de precursores y formación de reacciones. El nivel de temperatura puede imponer el tipo de reacción que ocurre y dónde esta localizada en el intercambiador. Por lo tanto, no existen soluciones generalizadas para todos los problemas de fouling por reacción química.

Murphy & Campbell, (1992)<sup>(15)</sup> investigando el fouling en los intercambiadores de calor en una refinería, lo clasifican en siete categorías, cuatro de ellas debidos a las impurezas que contiene el hidrocarburo: sales inorgánicas, sedimentos, sólidos filtrados y productos de corrosión, y las otros tres, polimerización, precipitación de asfaltos y formación de coque, debidos a la reacción química de los constituyentes del mismo.

En las refinerías el problema de fouling es principalmente debido al que se forma por reacción química, por esto, las líneas de investigación específicas se centran en este tipo de fouling.<sup>(16-21)</sup>

Las secuencias de los mecanismos de formación del fouling son:<sup>(22)</sup>

1. Inducción: las reacciones químicas o las precipitaciones tienen lugar en el seno del fluido.
2. Transporte: las partículas que van a formar el depósito se depositan en la superficie.

3. Adhesión: una vez que las partículas llegan al soporte se afianzan en la superficie de intercambio de calor.
4. Desprendimiento: las partículas, una vez retenidas en la superficie de intercambio de calor, pueden exponerse a esfuerzos cortantes de tal forma que se supere la energía de adhesión volviendo las partículas de nuevo al seno del líquido.
5. Asentamiento: una vez en la superficie, el depósito puede cambiar física o químicamente, resultando más fácil su desprendimiento o su adhesión irreversible.

En este escenario, los valores del fouling total se modelan como la diferencia entre el porcentaje de depósito y porcentaje de desprendimiento:<sup>(22)</sup>

$$R_{f(t)}^{\bullet} = \phi_d - \phi_r \quad [\text{II.1}]$$

Las variaciones del fouling con el tiempo se muestran en la figura II.4. Los valores negativos se corresponden con el período de inducción y se atribuyen a incrementos en la rugosidad de la superficie con los depósitos iniciales mejorando temporalmente el coeficiente de transferencia de calor de la película.

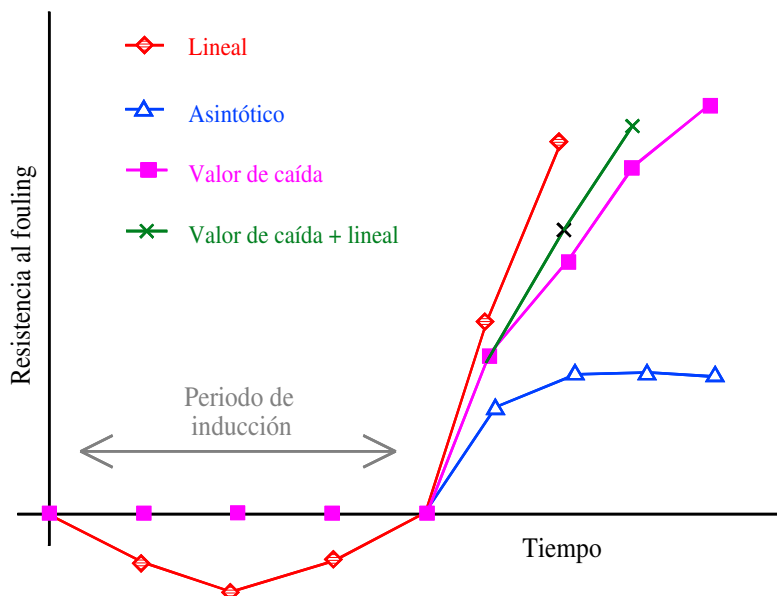


Figura II.4. Curvas de progresión del fouling con el tiempo.<sup>(22)</sup>

Rose et al., (1997)<sup>(23)</sup> centran sus estudios en realizar un modelo matemático para predecir los valores iniciales del fouling por reacción química, controlando principalmente los parámetros velocidad de flujo y temperaturas en el intercambiador. También analizan el espesor del depósito, la masa transferida, densidad y conductividad térmica. Utilizan como fluido modelo una solución diluida con una proteína conocida. Los estudios concluyen que el uso de la solución de la proteína permite un estudio sistemático del efecto de la velocidad en los valores de fouling iniciales. Aunque algunas características de los resultados que obtuvieron para números bajos de Reynolds son inexplicables, el comportamiento del fouling con esta solución, aparece bien caracterizado por la concentración, pH, velocidad y temperatura de la superficie del líquido.

### II.1.3.3. FOULING POR CORROSIÓN

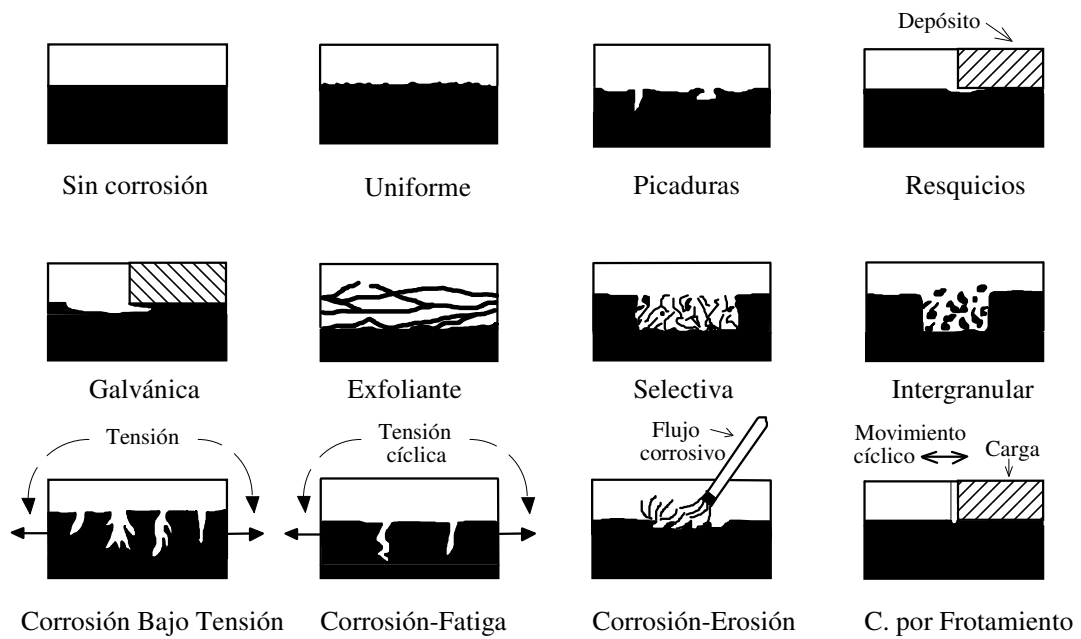
En este tipo de fouling el material del intercambiador participa en la reacción.<sup>(13)</sup> El substrato por sí mismo reacciona con los compuestos en fase líquida para producir un depósito.<sup>(11)</sup>

El fouling por corrosión ha recibido muy poca atención en el pasado a pesar de la importancia que tiene para los diseñadores y operadores de los equipos de intercambio de calor. Somerscales & Kassemi, (1987)<sup>(24)</sup> centraron sus estudios en obtener la mayor información posible sobre la resistencia térmica asociada al fouling por corrosión y así poder comparar esta resistencia térmica con los valores obtenidos en otras investigaciones.

El fouling por corrosión es el depósito formado sobre una superficie de transferencia de calor por la corrosión de ésta, que puede dar lugar a aumentos en la resistencia a la transferencia de calor y en el factor de fricción del fluido.

La mitigación del fouling por corrosión está estrechamente relacionada con la minimización de los daños debidos a la corrosión, aunque existen algunas diferencias entre ellos. Por ejemplo:

1. La corrosión uniforme es el modo de ataque que tiene más interés en el fouling por corrosión. Otros tipos, representados en la figura II.5, como picaduras, por resquicios, intergranular, por fatiga, corrosión bajo tensión, etc., tienen un efecto despreciable en lo que se refiere a transferencia de calor.
2. El efecto de los productos de corrosión es de vital importancia para el diseño de los equipos de intercambio de calor.
3. Ciertas técnicas que eliminan los procesos corrosión, pueden reducir los valores de transferencia de calor. Por ejemplo, los inhibidores de corrosión que operan estableciendo un depósito substancial sobre la superficie de transferencia de calor.
4. Uno de los métodos para mitigar el fouling por corrosión es utilizar superficies de transferencia de calor no metálicas (no corrosivas), lo que ocurre es que la conductividad térmica de los materiales no metálicos es menor que los metálicos.

Figura II.5. Tipos básicos de corrosión.<sup>(25)</sup>

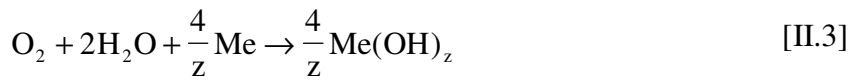
El tipo de corrosión que se produce en las superficies de intercambio de calor es fundamentalmente la denominada corrosión electroquímica.

Para que la corrosión electroquímica se forme deben darse simultáneamente los siguientes requisitos:

1. Existencia en el metal de zonas anódicas y catódicas. Las zonas más activas o más inestables termodinámicamente, tienden a ser los ánodos de las pilas de corrosión que se forman, dándose en ellas una reacción de disolución, con pérdida de electrones. Sobre ellas se localiza, por tanto, el ataque electroquímico. La reacción anódica u oxidación es una reacción única, de la forma:



En la reacción catódica, que no tiene por que ser única, se puede producir cualquier proceso de reducción. En la corrosión uniforme en una solución acuosa, la reacción se representa de la siguiente forma:



2. Presencia de electrolito en contacto con el ánodo y el cátodo
3. Unión eléctrica entre ánodo y cátodo
4. Posibilidad eléctrica en el circuito

En la figura II.6 se pueden ver las características de la corrosión electroquímica, los electrones viajan por el metal desde la región anódica a la catódica, completándose el circuito eléctrico a través del electrolito.

El hidróxido del metal constituye en el caso que nos ocupa el depósito de fouling. La ecuación [II.3] indica que la interrupción del suministro de oxígeno a la superficie de intercambio de calor eliminará el fouling por corrosión. Así, por ejemplo, la desoxigenación del agua podría ser una técnica apropiada para mitigar el fouling por corrosión.<sup>(26)</sup>

Existen otras posibilidades de mitigar el fouling por corrosión. La velocidad de formación de depósitos de fouling puede establecerse según la siguiente ecuación:<sup>(26)</sup>

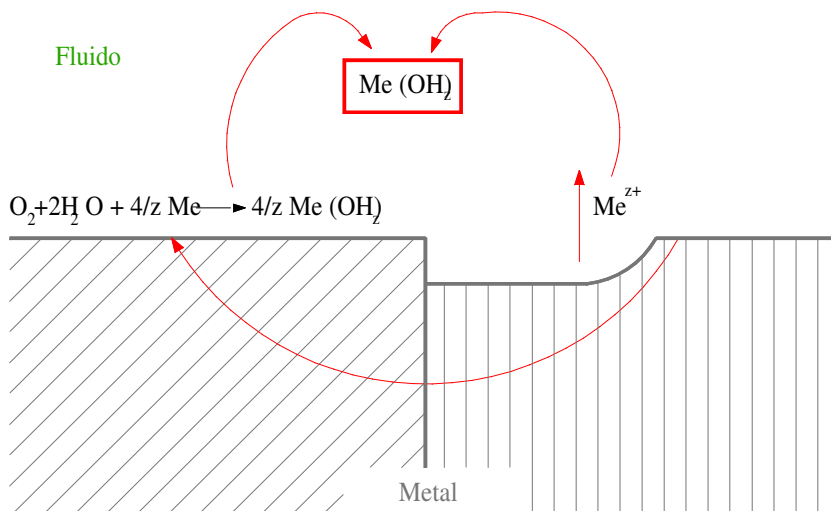


Figura II.6. Esquema ilustrativo de la corrosión electroquímica.

$$\frac{dm_f}{d\theta} = \frac{K_1 C_{\infty 1}}{\frac{1}{k_1} + \frac{k_f}{D_1}} - \rho_f C_1 \quad [\text{II.4}]$$

donde,

$m_f$  = masa de depósito formado sobre una superficie en un tiempo  $\theta$ ,  $[\text{ML}^{-2}]$

$\theta$  = tiempo,  $[\text{t}]$

$K_1 = \frac{4}{z} \frac{M_g}{M_1}$ , (adimensional)

$M_g$  = masa molar del depósito de fouling, (adimensional)

$M_1$  = masa molar del oxígeno, (adimensional)

$C_{\infty 1}$  = oxígeno disuelto en el agua,  $[\text{ML}^{-3}]$

$k_1$  = coeficiente de transferencia de masa para el oxígeno disuelto en la interfase depósito-agua,  $[\text{Lt}^{-1}]$

$k_f$  = conductividad térmica del fouling,  $[\text{MLt}^{-3}\text{T}^{-1}]$

$D_1$  = difusión del oxígeno en el depósito de fouling,  $[\text{L}^2\text{t}^{-1}]$

$\rho_f$  = densidad del depósito de fouling,  $[\text{ML}^{-3}]$

$C_1$  = velocidad de disolución del depósito de fouling,  $[\text{Lt}^{-1}]$

El primer término del segundo miembro de la ecuación [II.4], representa la velocidad de crecimiento del depósito de fouling, y el segundo término indica la velocidad de desprendimiento. Disminuyendo el coeficiente de transferencia de masa ( $k_1$ ) para el transporte de oxígeno en la interfase del depósito fluido o incrementando la resistencia a la difusión ( $k_f/D_1$ ) del oxígeno a través de los depósitos de fouling, o ambos casos a la vez, se reducirá la velocidad de crecimiento del depósito de fouling. El mismo efecto se tendrá reduciendo la concentración de oxígeno en el agua. El fouling por corrosión también podrá ser mitigado aumentando el término correspondiente a los depósitos desprendidos ( $\rho_f C_1$ ). En esta ecuación la constante  $C_1$  puede ser función del

pH del agua, por tanto, esto podría dar lugar a mitigar el fouling por corrosión. Si el término de desprendimiento es directamente proporcional a la velocidad del fluido, el aumento en la velocidad también debería ser un punto a considerar para tratar el problema del fouling.

La posibilidad más directa para mitigar el fouling por corrosión es elegir metales para las superficies de transferencia de calor que forman rápidamente películas protectoras en la interfase metal-fluido. Esta película produce una resistencia adicional a la transferencia de calor.

Los materiales utilizados en aplicaciones de transferencia de calor son el acero inoxidable, titanio, cobre y aleaciones de cobre que forman depósitos de productos de corrosión favorables por no dejar que se efectúe el transporte de oxígeno sobre las superficies. Se podría incluir en esta lista el aluminio y sus aleaciones, puesto que son materiales que forman depósito protector de productos de corrosión, pero como se verá más adelante en este apartado, no son materiales idóneos para estos usos.

Los depósitos protectores se forman rápidamente (de minutos a horas) en la primera exposición de los metales al aire, por esto, en las aplicaciones típicas de transferencia de calor, los materiales usados para superficies de intercambio de calor son en realidad cubiertas con el depósito protector antes del comienzo de la construcción del intercambiador. En servicio, la superficie de transferencia de calor está normalmente expuesta a ambientes líquidos y gaseosos, pudiéndose modificar el depósito formado, haciéndolo más o menos protector.<sup>(26,27)</sup>

Los depósitos protectores son, en realidad, una manifestación de fouling por corrosión, pero son un ejemplo de una categoría de fouling en los que el depósito está “auto-protegiéndose”. Estos depósitos darán lugar a una resistencia térmica que es diferente a la que tiene el metal base. El material del depósito, si se forma del contacto con el aire o el agua, es un óxido metálico, que tiene una conductividad térmica más baja que el metal base. Por lo tanto, la resistencia térmica del depósito protector debe



considerarse, en principio, en el diseño térmico del equipo de transferencia de calor. En la práctica, se puede observar que la resistencia térmica adicional que se debe introducir por los depósitos protectores es más pequeña que otras variables del diseño.

Como se ha mencionado en el párrafo anterior, el depósito protector tiene una conductividad térmica más baja que el metal de la superficie de transferencia de calor. El significado de esto se puede evaluar por medio del número resistivo de Biot explicado a continuación.<sup>(26)</sup>

Para calcular la importancia de la película protectora (mitigadora en algunos casos del fouling por corrosión) sobre la superficie de intercambio de calor, se puede realizar una comparación entre el rendimiento de la transferencia de calor y/o las dimensiones del intercambiador de calor con o sin la aplicación de la técnica de mitigación. El calor total ( $Q_c$ ) en un intercambiador de calor de contacto indirecto o de superficie, en ausencia de técnica de mitigación será igual a:

$$Q_c = U_c A_o \Delta T_{mc} \quad [II.5]$$

donde,

$U_c$  = coeficiente total de transferencia de calor del tubo con depósito protector,  
[ $Mt^{-3}T^{-1}$ ]

$A_o$  = superficie exterior del tubo antes de la aplicación de la técnica de mitigación =  $\pi D_o L$ , [ $L^2$ ]

$D_o$  = diámetro exterior del depósito protector, [L]

$\Delta T_{mc}$  = diferencia media de temperatura del depósito protector, [T]

El calor ( $Q_m$ ) correspondiente cuando se aplica una técnica de mitigación es:

$$Q_m = U_m A_m \Delta T_{mm} \quad [II.6]$$

donde,

$U_m$  = coeficiente total de transferencia de calor después de aplicar la técnica de mitigación,  $[Mt^{-3}T^{-1}]$

$A_m$  = superficie exterior del tubo después de aplicar la técnica de mitigación,  $[L^2]$

$\Delta T_{mm}$  = diferencia media de temperatura después de la mitigación,  $[T]$

En las ecuaciones [II.5] y [II.6],

$$\frac{1}{U_m} = \frac{1}{U_c} + \frac{\delta}{k_c} \frac{A_o}{A_c} \quad [II.7]$$

donde,

$$\delta = \text{espesor de depósito} = \frac{D_o - D_i}{2}, [L]$$

$D_i$  = diámetro interior del depósito protector,  $[L]$

$k_c$  = conductividad térmica del depósito protector,  $[MLt^{-3}T^{-1}]$

$$\bar{A}_c = \text{área media logarítmica del depósito protector} = \frac{2\pi L \delta}{\ln(D_o / D_i)}, [L^2]$$

Y supuesto:

$$\frac{1}{U_c} = \left( \frac{1}{h_i} + R_{fi} \right) \frac{A_o}{A_i} + \frac{\Delta}{k_t} \frac{A_o}{A_t} + \left( \frac{1}{h_o} + R_{fo} \right) \quad [II.8]$$

donde,

$h_i$  = coeficiente de transferencia de calor de la superficie interna del depósito protector,  $[Mt^{-3}T^{-1}]$

$R_{fi}$  = resistencia térmica al fouling específico en el interior,  $[t^3TM^{-1}]$

$A_i$  = superficie interna del tubo,  $[L^2]$

$\Delta$  = espesor de la pared del tubo,  $[L]$

$k_t$  = conductividad térmica del tubo,  $[MLt^{-3}T^{-1}]$

$$\bar{A}_t = \text{superficie media logarítmica del tubo} = \frac{2\pi L \Delta}{\ln(D_o / D_i)}, [L^2]$$

$L$  = longitud del tubo, [L]

$h_o$  = coeficiente de transferencia de calor externa,  $[Mt^{-3}T^{-1}]$

$R_{fo}$  = resistencia térmica al fouling específico en el exterior,  $[t^3TM^{-1}]$

Por tanto,  $1/U_c$ , es la resistencia térmica en ausencia de la película protectora.

Los valores  $\bar{A}_c$  y  $\bar{A}_t$  de las ecuaciones [II.7] y [II.8], son las áreas de transferencia de calor media logarítmica de la película protectora (esta película se asume que se forma en la superficie interna del tubo) y del interior del tubo, respectivamente, y para calcular los coeficientes del área  $A_o/\bar{A}_t$  y  $A_o/\bar{A}_c$ , se tiene:

$$\frac{A_o}{\bar{A}_t} = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{D_o}{D_i} \right) \frac{D_o}{\Delta} \quad [II.9]$$

$$\frac{A_o}{\bar{A}_c} = \frac{1}{2} \ln \left( 1 + 2 \frac{\delta}{D_o} \right) \left( 2 + \frac{D_o}{\delta} \right) \quad [II.10]$$

Para simplificar la comparación se supone que el calor del intercambiador de calor y la diferencia de temperatura media son factores que no se alteran por la presencia o ausencia de la técnica de mitigación. Es decir, se asumen las igualdades,  $Q_m = Q_c$  y  $\Delta T_{mm} = \Delta T_{mc}$ , luego de las ecuaciones [II.5], [II.6] y [II.7], se tiene que,

$$\frac{A_m}{A_o} = 1 + U_c \left( \frac{\delta}{k_c} \frac{A_o}{\bar{A}_c} \right) \quad [II.11]$$

así, el efecto de la transferencia de calor para la aplicación de una técnica de mitigación se puede evaluar estimando el aumento del área de transferencia de calor para mantener el calor y la diferencia de temperatura en los valores que deberían de tener si no hubiera mitigación (y no hubiese cambios en las resistencias térmicas del fouling  $R_{fi}$  y  $R_{fo}$ ).

El segundo término de la ecuación [II.11] es un producto adimensional del coeficiente total de transferencia de calor ( $U_c$ ) y la resistencia térmica de la película protectora. Este producto se ha definido como número resistivo de Biot:<sup>(26)</sup>

$$\frac{A_m}{A_o} = 1 + U_c \left( \frac{\delta}{k_c} \frac{A_o}{A_c} \right) \quad [\text{II.12}]$$

Los resultados de este análisis están reflejados en la tabla II.1. Esta claro a la vista de los resultados de esta tabla, que el efecto del coeficiente de resistencia térmica sobre el coeficiente total de transferencia de calor de un intercambiador de calor puede ser despreciado.

El aluminio y sus aleaciones también se incluyen en la tabla II.1, puesto que está ampliamente aceptado por los expertos en corrosión que los productos de corrosión de estos metales proporcionan un depósito que protege contra una corrosión adicional. Experimentos realizados, sobre el fouling por corrosión y transferencia de calor del aluminio, sugieren que este material necesariamente no mitiga el fouling por corrosión.

Tabla II.1. Número resistivo de Biot,  $Bi_{rc}$ , para depósitos protectores.<sup>(26)</sup>

Servicio	$U_o$ W/(m <sup>2</sup> K)	$Bi_{rc}$			
		Aluminio	Cobre	Acero inoxidable	Titanio
Gas-gas	57	$1.7 \cdot 10^{-8}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$8.7 \cdot 10^{-7}$
Líquido-gas	170	$5.0 \cdot 10^{-8}$	$8.7 \cdot 10^{-5}$	$6.8 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$
Agua-fluido refrigerante	1420	$4.2 \cdot 10^{-7}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$
Agua-vapor	4260	$1.25 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$
Condensador de central térmica (OTEC)	8520	$2.50 \cdot 10^{-6}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$

Número aceptable de mitigación de fouling por corrosión o  $Bi_{rc} < 0.5$ .

Muchas investigaciones,<sup>(26,28,29)</sup> sostienen que la transferencia de calor y el flujo de fluido tienden a fomentar el crecimiento del depósito de los productos de corrosión, es decir, sufren fouling por corrosión. Existen estudios que muestran que el flujo de fluido puede producir un depósito de productos de corrosión que no es protector.<sup>(26)</sup> La transferencia de calor puede incrementar la velocidad de la reacción de corrosión y producir un depósito con una morfología porosa. Además, la transferencia de calor o alguna causa relacionada con la morfología del depósito, puede producir una fisura en éste permitiendo la entrada del oxígeno en el metal.

La mayoría de los materiales que forman un depósito protector son bastante sensibles al ataque localizado, como la corrosión por picaduras y por resquicios (figura II.5), dando lugar a fallos en la superficie de transferencia de calor y por lo tanto a los efectos de fouling por corrosión. Lógicamente, se deben evitar estas condiciones.

El espesor de las superficies de los materiales que forman depósitos protectores puede ser menor que otros materiales como el acero al carbono, esto se debe tener en cuenta por los problemas asociados a costo y peso. Además, es posible incrementar la velocidad del fluido, permitiendo la reducción en el área de transferencia de calor, teniendo en cuenta de no sobrepasar los límites que produzcan efectos de erosión-corrosión (las aleaciones de cobre son particularmente sensibles a este fenómeno).

Hay que tener muy en cuenta la nobleza de los metales que se utilizan en los intercambiadores de calor, puesto que un material con mayor potencial que otro puede producir el ataque por corrosión galvánica. En este sentido, es muy importante tener en cuenta el concepto de potencial de equilibrio, o potencial que se establece como resultado del equilibrio entre dos tendencias: una, la de los átomos metálicos para dejar el metal y pasar a la solución acuosa (agua de refrigeración), ionizándose e hidratándose, y la otra, la de los cationes para depositarse sobre el metal.

La tabla II.2 muestra una serie resumida de potenciales normales de electrodo, en la que se toma como referencia a una semipila o semielemento  $2\text{H}^+/\text{H}_2$ , constituida

por una lámina inerte de platino recubierta con negro de platino, que está sumergida en una solución ácida de actividad igual a uno y saturada con gas hidrógeno a la presión de una atmósfera. Este potencial se toma como cero arbitrario de la escala de potenciales. Los otros elementos se clasifican en la tabla, según el potencial de referencia, estableciéndose así, a los metales en una serie de mayor a menor actividad electroquímica o, lo que es lo mismo, por el orden de menos a más noble.<sup>(30)</sup>

Tabla II.2. Serie resumida de potenciales normales de electrodo.<sup>(30)</sup>

ELECTRODO	POTENCIAL (Voltios)
Lado activo	
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.76
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.34
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.67
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.14
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13
$2 \text{H}^{+} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.00
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.34
$\text{Ag}^{+} + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.80
$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0.85
$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1.50
Lado noble	

A nivel práctico, se utilizan una serie de tablas, llamadas series galvánicas, para determinar entre dos o más metales, introducidos en un mismo medio agresivo, quién va a actuar como cátodo y quién como ánodo, según sean más o menos activos. Para determinar estas series galvánicas, se introducen los diferentes metales que se quieren estudiar, en un electrolito, por ejemplo agua de mar, que es el caso que nos interesa. Es importante destacar, el hecho de que estas series son comparativas de unos metales con otros. En la tabla II.3 se presenta la serie galvánica en agua de mar, y muestra como

material más activo, o en el que con más facilidad se producirá su disolución, al magnesio, y como metal más noble, al platino.<sup>(25)</sup>

Por ejemplo, el caso de un intercambiador de calor, cuya envolvente exterior y caja de agua son de acero al carbono y los tubos de refrigeración de titanio, se puede producir ataque por corrosión galvánica, puesto que el acero es mucho más activo que el titanio. Dentro del fouling por corrosión es importante hacer mención de la corrosión originada por organismos microbiológicos, denominado comúnmente como biocorrosión.

Tabla II.3. Serie galvánica en agua de mar.<sup>(25)</sup>

Extremo anódico (activo)	Magnesio
	Cinc
	Aluminio, Cadmio
	Acero o Hierro
	Plomo
	Estaño
	Níquel (estado activo)
	Latones
	Cobre
	Bronces
	Monel
	Níquel (estado pasivo)
	Titanio
	Acero inoxidable (estado pasivo)
	Plata
	Grafito
Oro	
Extremo catódico (noble)	Platino

#### II.1.3.3.1. Biocorrosión

La biocorrosión, o corrosión iniciada o acelerada por microorganismos, es en la actualidad reconocida como una fuerza destructiva de vital importancia en los sistemas acuosos, y de una forma simplificada se puede decir que es la manifestación de reacciones físicas y biológicas.<sup>(158)</sup>

La biocorrosión no es un fenómeno único, este término implica cualquier proceso biológico que afecte a reacciones químicas y a la superficie de un metal.

La corrosión microbiana resulta normalmente de la presencia de películas biológicas sobre la superficie del metal. El sistema de película biológica contiene tres compartimentos:

1. Líquido
2. Película biológica
3. Substrato o soporte

Las biopelículas influyen en los procesos de corrosión debido a reacciones químicas que ocurren cerca de la superficie del metal. En la interfase de la superficie del metal y la biopelícula tienen lugar debido a procesos de corrosión, actividad microbiana y productos metabólicos, procesos de transporte de masa dentro de los compartimentos del sistema y reacciones químicas del agua.<sup>(31)</sup>

A título ilustrativo, cabe resaltar el caso ocurrido en un intercambiador de calor cuyo material principal era el níquel. Después de 18 meses de servicio, una cantidad determinada de tubos empezaron a perder teniendo que ser taponados. No se sabía exactamente cual era el fallo, pero se suponía que relación con algún proceso de corrosión. En la inspección se vieron numerosas picaduras en las superficies expuestas en el lado del agua debajo de depósitos de fango y algas. Los análisis del agua mostraban la presencia de una intensa actividad biológica, incluyendo bacterias sulfato reductoras (SRB). Para paliar en gran medida este deterioro, se establecieron recomendaciones a seguir en este tipo de instalaciones, tales como el empleo de tubos



bimetálicos, tratamiento de eliminación de sólidos suspendidos y tratamiento de control de película biológica mediante la técnica de la cloración.<sup>(32)</sup>

La corrosión puede ocurrir sobre la superficie de un metal como resultado de la colonización desigual de microorganismos sobre la superficie. Cuando una superficie limpia está sumergida en un ambiente acuoso se coloniza rápidamente por los microorganismos presentes en esa fase. Como los microbios adheridos a la superficie se reproducen, se forman microcolonias de varias especies. Las microcolonias no se distribuyen de una forma igual sobre la superficie, unas zonas están más colonizadas que otras, y estas últimas están más en contacto con el líquido.

En ambientes donde la fase acuosa está aireada, el oxígeno consumido en las actividades de la bacterias puede crear un gradiente de concentración de oxígeno cerca de la superficie del metal. Las altas concentraciones tienen lugar en la zona menos colonizada en contacto con la fase líquida y las concentraciones más bajas se encuentran en la parte más interna de la zona colonizada (figura II.7).

Este hecho da como resultado que se desarrolle una pila de aireación diferencial (figura II.8).

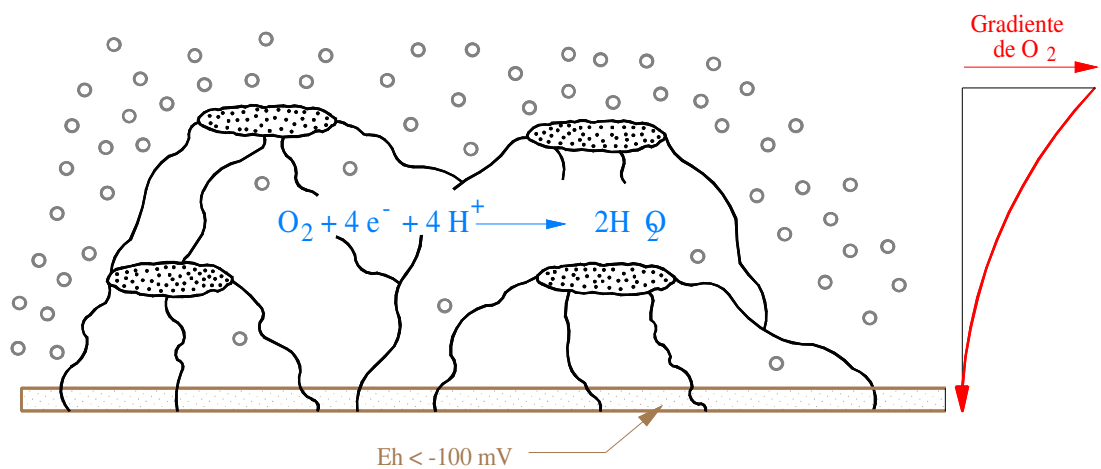


Figura II.7. Gradiente de concentración de oxígeno en una película biológica por la actividad respiratoria de los microorganismos.<sup>(33)</sup>

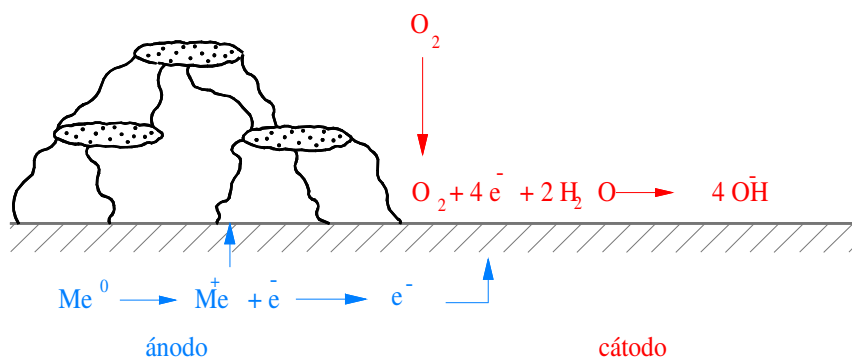


Figura II.8. Pila de aireación diferencial resultado de la distribución heterogénea de la película biológica formada por los microorganismos sobre la superficie.<sup>(33)</sup>

Los microorganismos también facilitan la formación de pilas de aireación diferencial sobre la superficie que tienen una distribución desigual de productos de corrosión formado por reacciones no biológicas.

Además de la creación de pilas de aireación diferencial, la biocorrosión tiene otros efectos, ya que los productos de segregación de la vida animal influyen en los procesos de corrosión. Esta actividad biológica puede producir efectos catalíticos, es decir, puede hacer variar la velocidad de la reacción de corrosión. Además, consecuencia de esta actividad, se pueden producir sulfuros, lo que modificará el ambiente en la superficie del metal, cambiando la reacción catódica de reducción de oxígeno [II.13], por la de reducción de azufre [II.14].<sup>(30,34)</sup>



Otro de los problemas asociado a la corrosión debida a bacterias, por ejemplo las SRB, es la corrosión localizada por picaduras.<sup>(35-38)</sup> Estas picaduras son zonas anódicas, bajo las colonias de la bacteria. En la figura II.9 se muestran los mecanismos de corrosión bacteriana, y se puede observar la separación de las zonas de reacción catódica y la zona donde está la colonia bacterial.

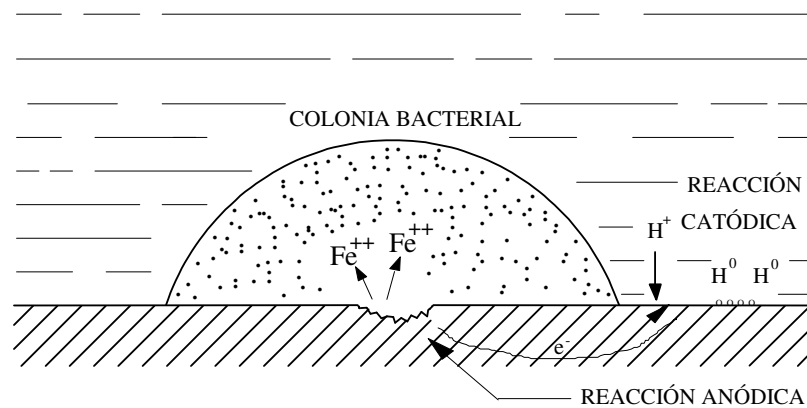


Figura II.9. Mecanismos de corrosión bacteriana.<sup>(36)</sup>

La corrosión anaerobia es, con mucho, la más grave de las corrosiones originadas por microorganismos.

Estudios de campo y laboratorio han sugerido que son cuatro los mecanismos que dan lugar a la corrosión por SRB:<sup>(31)</sup>

1. Hidrogenasa
2. Sulfuro de hierro
3. Hidrogenasa + sulfuro de hierro
4. Aerobio/anaeróbico

En general, se acepta que la bacteria *Desulfovibrio desulfuricans* causa corrosión microbiológica, aunque aún se desconocen muchas facetas de su papel corrosivo. La SRB, tiene su mecanismo específico de corrosión, y ciertas bacterias de hierro tales como *Sphaerotilus* o *Gallionella*, pueden causar una corrosión muy pronunciada.

Las SRB son bacterias que dependen directamente en las actividades de otros miembros de la comunidad de la película biológica microbiana. Dependen del oxígeno que respiran los heterótrofos para reducir la concentración de oxígeno en la película biológica a niveles más bajos. Además, también dependen de la facultad fermentativa de organismos anaerobios para suplir la cesión de electrones para la producción de energía.

Las SRB como grupo pueden utilizar un rango amplio de donadores orgánicos de electrones como son acetatos, propionatos y ácidos grasos. Estas bacterias pueden fomentar la corrosión del metal por varias formas. A través de la acción de una enzima hidrogenasa, que está presente en todos los sulfatos reductores conocidos. Estas bacterias pueden evitar la acumulación de hidrógeno molecular o atómico en el cátodo, de este modo impiden la polarización catódica (figura II.10). La actividad única de esta enzima, sin embargo, no parece ser suficiente para producir niveles altos de corrosión. Otras teorías consideran que este grupo de bacterias influyen en los sulfuros de hidrógeno producidos durante la respiración de sulfatos y otras formas oxidadas de sulfuro.

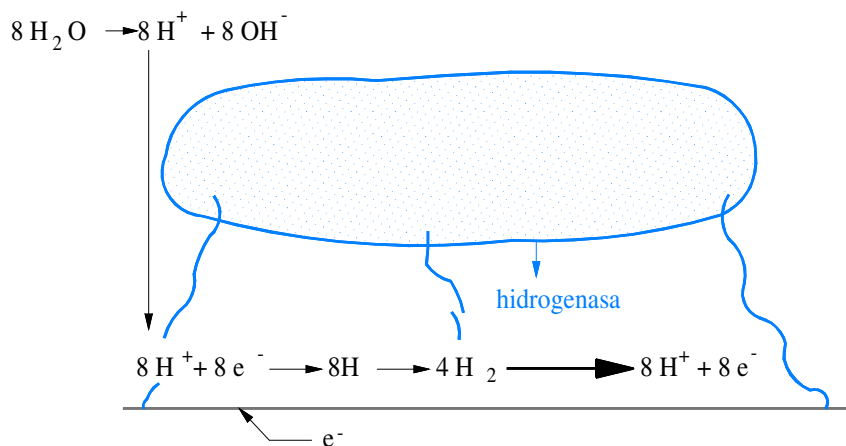


Figura II.10. Despolarización catódica de una superficie debido a la utilización de hidrógeno por microorganismos que producen hidrogenasa.<sup>(33)</sup>

Los sulfuros de hierro e hidrógeno son agentes efectivos de la despolarización catódica, una representación esquemática de este proceso se muestra en la figura II.11.

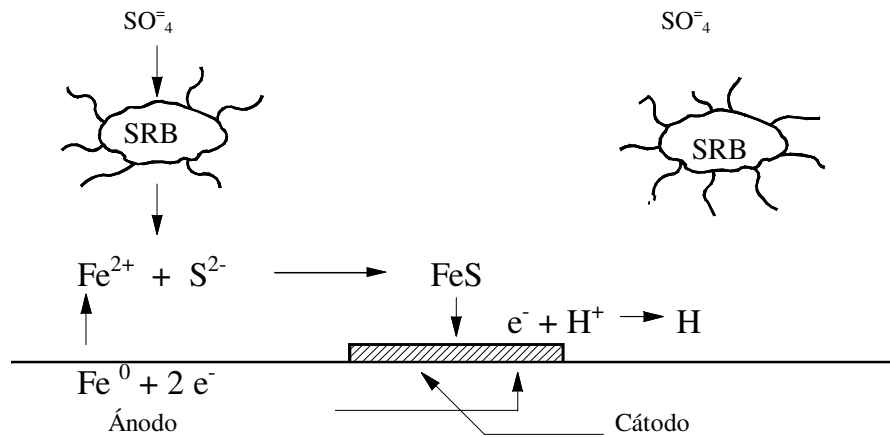


Figura II.11. Despolarización catódica de una superficie por sulfuro de hierro como resultado de la respiración de sulfatos de las SRB.<sup>(33)</sup>

Los sulfuros también dan lugar a la ionización de algunos metales y, por lo tanto, acelera la reacción anódica, como se muestra en la figura II.12.<sup>(33)</sup>

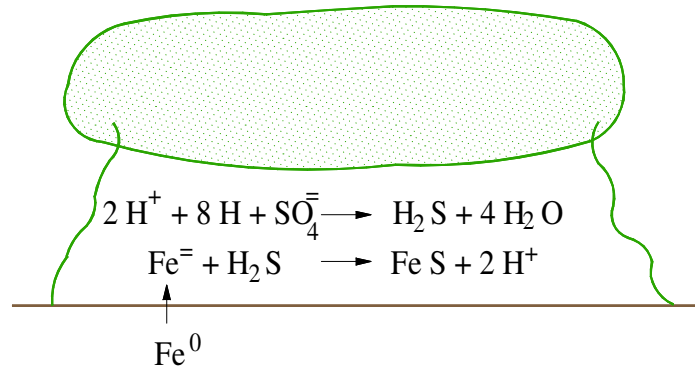


Figura II.12. Despolarización anódica de la superficie del metal causada por la reacción de sulfuro de hidrógeno producido por las SRB.<sup>(33)</sup>

Se han propuesto dos mecanismos de corrosión para la bacteria que produce corrosión en el hierro y sus aleaciones, con grandes diferencias en el tipo de ataque en cuanto morfología y composición del producto de corrosión formado.<sup>(39)</sup> El primero de

éstos, postula que la conversión de las sales de hierro a hidróxido férrico hidratado proporciona condiciones anaerobias en el fondo de la masa, lo que es favorable para el crecimiento de la SRB. Así, la bacteria de hierro produce los depósitos voluminosos que a menudo afectan al flujo del agua, mientras que las SRB son responsables de la corrosión.

El otro mecanismo que se ha postulado para explicar la corrosión por la bacteria de hierro de hierro, se muestra en la figura II.13. Cuando por ataque anódico se forma una pequeña cantidad de sal ferrosa, probablemente en algún punto donde la concentración de oxígeno es menor, la bacteria de hierro convierte las sales ferrosas en óxidos de hierro hidratado. Este producto protegerá la superficie del posterior acceso de oxígeno, pero el ataque será más fuerte por las pilas de aireación diferencial.

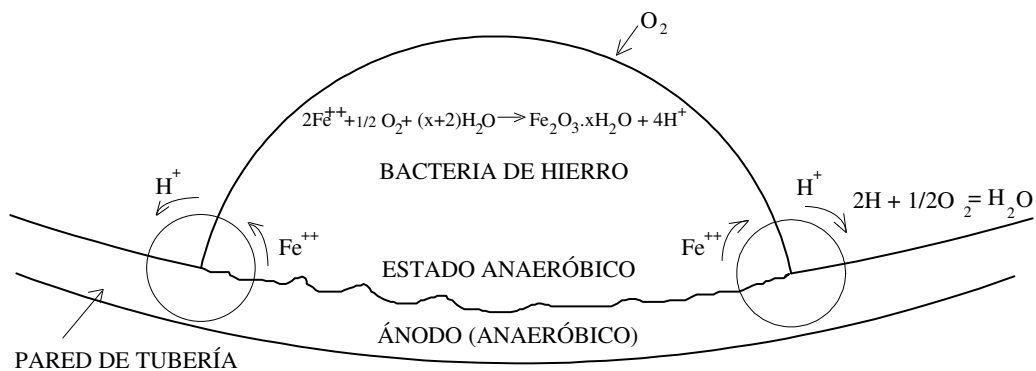


Figura II.13. Mecanismo de corrosión debido a bacteria de hierro.

Para explicar el papel de las SRB, generalmente se proponen tres mecanismos:<sup>(40,41)</sup>

1. Despolarización catódica por la oxidación biológica del hidrógeno formado en una superficie del metal polarizada. 'Oxidación del Hidrógeno Catódico':



2. Estimulación anódica por precipitación de iones ferrosos producidos en el ánodo con azufre biológico



3. Formación de una unión galvánica entre el metal desnudo y el metal cubierto con precipitado de sulfuro de hierro, que actúa como cátodo, acelerando consecuentemente la reacción catódica

De todos estos, el mecanismo “1” parece ser el dominante.

#### II.1.3.4. FOULING POR PRECIPITACIÓN

Este tipo de fouling, como indica su nombre, es la precipitación de sustancias disueltas en la superficie del equipo. Este proceso también se denomina encostramiento o escamación, (término traducido de la palabra inglesa *scaling*) y está asociado a la formación de escamas cuando las sustancias disueltas han invertido las características de temperatura-solubilidad. Esto ocurre en el caso del  $\text{CaCO}_3$  donde la precipitación tiene lugar en una superficie sobrecalentada. El fouling por precipitación puede ocurrir cuando sales disueltas de solubilidad inversa están presentes en el agua. Cuando el agua entra en contacto con la pared del tubo caliente ésta se sobresatura, provocando la precipitación de las sales, tendiendo este precipitado a depositarse sobre la superficie del tubo. Cuando una sal precipita, el depósito que se obtiene es duro y adherente. Por otra parte, cuando una mezcla de sales y sólidos suspendidos precipitan, cosa que ocurre frecuentemente, el depósito es generalmente blando y no está adherido fuertemente a la superficie. En el caso del encostramiento la temperatura de la superficie tiene una gran influencia sobre el valor máximo de resistencia a la transferencia de calor, incrementando generalmente la deposición cuando aumenta la temperatura de la superficie.<sup>(42,43)</sup>

El fouling por precipitación ha sido ampliamente estudiado, pero todavía existen muchas lagunas por resolver. Por ejemplo, todavía no está claro porqué en la formación de precipitación por una sal única y, aparentemente, en condiciones comparables, algunos autores dicen que el crecimiento de la capa que se forma es lineal en el tiempo (como generalmente se espera), y en cambio, otros obtienen un crecimiento asintótico.

El  $\text{CaCO}_3$  es con mucho el depósito más común y cristaliza fuera de las aguas de refrigeración en los intercambiadores de calor, debido como ya se ha dicho, a que decrece su solubilidad con el aumento de la temperatura. Los cristales de  $\text{CaCO}_3$  existen en tres formas, nombradas como aragonita, calcita y vaterita. Las formas de esta sal tienen una solubilidad inversa con la temperatura como se muestra en la figura II.14

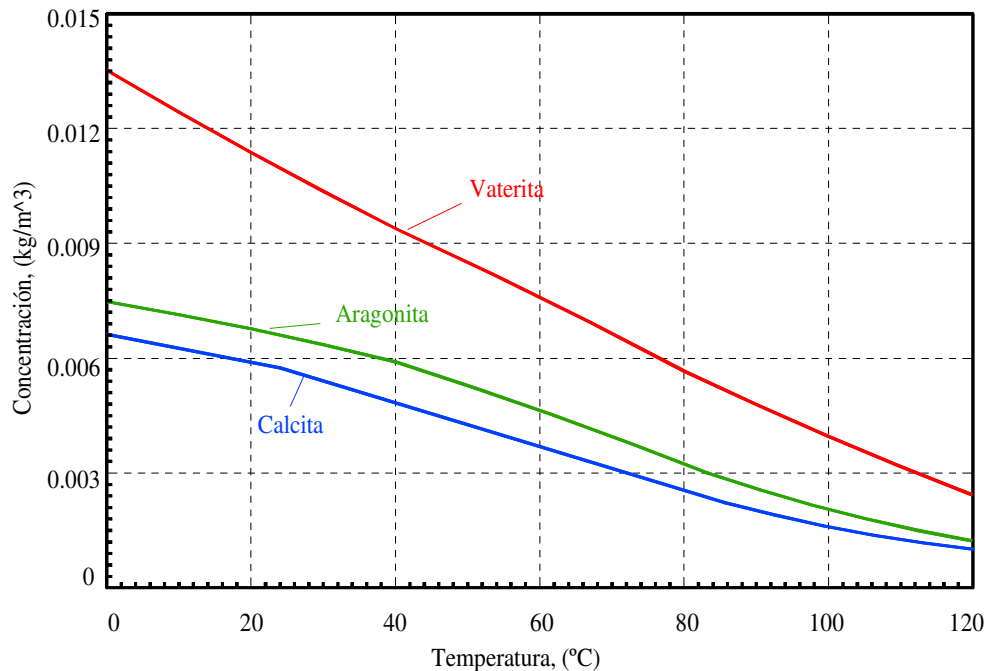


Figura II.14. Solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  en agua en función de la temperatura.<sup>(44)</sup>



La deposición del  $\text{CaSO}_4$  también forma una solución acuosa que aparece en tres formas: yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato de calcio semihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) y sulfato de calcio anhídrido ( $\text{CaSO}_4$ ). Las tres variedades tienen solubilidades negativas en agua a temperaturas aproximadas a  $40^\circ\text{C}$  tal y como muestra la figura II.15.

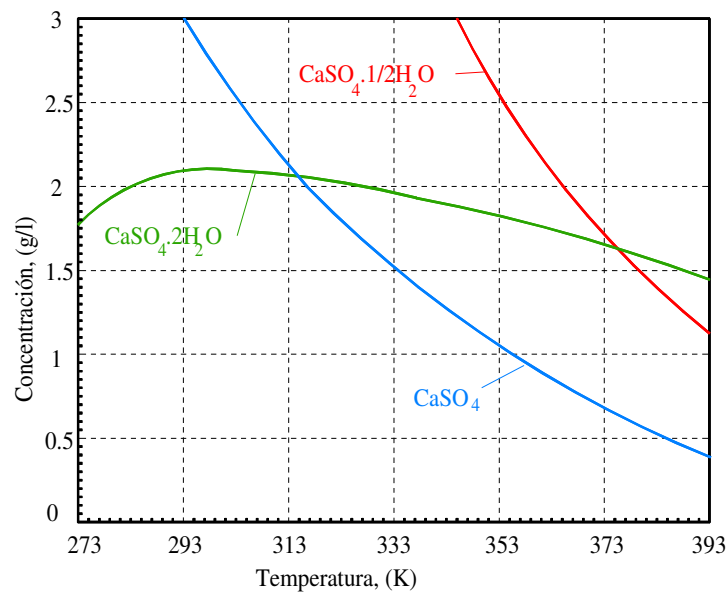


Figura II.15. Solubilidad del  $\text{CaSO}_4$  en agua en función de la temperatura. <sup>(44)</sup>

Existen varios estudios <sup>(45-47)</sup> que intentan aclarar el fenómeno del fouling por el  $\text{CaCO}_3$  bajo un flujo de calor constante. Uno de estos trabajos <sup>(46,47)</sup> estuvo dedicado al estudio isotérmico una vez que se atraviesa el sistema de flujo, y la conclusión más importante fue la identificación de un umbral de sobresaturación, por encima del cual el valor de deposición aumentaba claramente antes de alcanzar un valor casi constante. Este comportamiento se atribuyó al cambio de mecanismo de control. Otra de las conclusiones de estos trabajos es que los valores de fouling negativos, en algunos casos apreciados para valores pequeños de pH durante el periodo de inducción, pudieron ser causados por el aumento de la rugosidad del tubo que tiende a aumentar la transferencia de calor. La idea de formación de una capa de precipitado lineal se asocia con la

cristalización de un depósito bien formado que contiene una sustancia de sal pura. La estructura de estos depósitos se caracteriza por estar fuertemente unida. En este caso, el aumento de la velocidad de flujo aumenta la velocidad de formación de precipitación, por el desarrollo del transporte difusional de la especie que lo forman en las superficies de intercambio de calor.

La temperatura es un parámetro muy a tener en cuenta para establecer la curva de crecimiento de precipitado, para que se de una curva lineal es necesario un temperatura de superficie contante. El crecimiento de una capa de *scale* de una sal pura única debería ser lineal en una superficie calentada por un flujo de calor constante o con un flujo de una solución sobresaturada bajo condiciones isotermas.

Existen muchos estudios que tratan esta curva de precipitado, la tabla II.4 describe las conductas de las curvas de fouling observadas en fouling por cristalización debido a la precipitación de una única sal pura. En todos los casos, la deposición ocurre a un nivel de sobresaturación y una temperatura de superficie constante, debido a un intercambiador de flujo constante de calor.

Los datos sobre el  $\text{CaCO}_3$ , de crecimiento de capa, obtenidos por Hasson et al.<sup>(45,49,50)</sup> y Andritsos et al.<sup>(46,51)</sup> muestran que pasado el período de inducción, las curvas de precipitación eran de tendencia lineal. Por otra parte, los datos de precipitación medidos también en un flujo de calor constante por Bonet et al.<sup>(52,53)</sup> en varios estudios dieron una tendencia asintótica. Sheikholeslami & Watkinson, (1986)<sup>(54)</sup> observaron en su mayor parte fouling con una tendencia lineal en un intercambiador de flujo de calor constante, aunque en alguno de los casos se encontraron con una curva asintótica. En la mayoría de los estudios en los cuales se observa la curva lineal de fouling, el depósito se controla por difusión y un aumento en la velocidad de flujo significa un aumento en la velocidad de formación de precipitación.

Tabla II.4. Naturaleza de la curva de precipitación a una temperatura de superficie constante para varios tipos de sal.<sup>(48)</sup>

AUTORES	SISTEMA	SAL PURA	CURVA	AUMENTO DE VELOCIDAD
Hasson et al., (1986) <sup>(45)</sup>	Intercambiador anular de flujo constante	CaCO <sub>3</sub>	Lineal	Velocidad de precipitación aumenta
Hasson et al., (1981) <sup>(49)</sup> Hasson et al., (1985) <sup>(50)</sup>	Flujo de tubería isotérmico	CaCO <sub>3</sub>	Lineal	Velocidad de precipitación aumenta
Andritsos & Karabelas, (1992) <sup>(51)</sup> Andritsos et al., (1996) <sup>(46)</sup>	Flujo de tubería isotérmico	CaCO <sub>3</sub>	Lineal	Velocidad de precipitación aumenta
Bohnet & Augustin, (1993) <sup>(52)</sup> Augustin & Bohnet, (1995) <sup>(53)</sup>	Intercambiador anular de flujo constante	CaCO <sub>3</sub>	Asintótico	Decrece R <sub>f</sub>
Sheikholeslami & Watkinson, (1986) <sup>(54)</sup>	Intercambiador anular de flujo constante	CaCO <sub>3</sub>	Lineal	Velocidad de precipitación decrece
Ritter, (1981) <sup>(55)</sup>	Intercambiador anular de flujo constante	CaSO <sub>4</sub>	Lineal	Velocidad de precipitación aumenta
Bohnet & Augustin, (1993) <sup>(52)</sup> Bohnet, (1987) <sup>(56)</sup>	Intercambiador anular de flujo constante	CaSO <sub>4</sub>	Asintótico	Decrece R <sub>f</sub>
Mori et al., (1996) <sup>(57)</sup>	Intercambiador anular de flujo constante	CaSO <sub>4</sub>	Asintótico	Decrece R <sub>f</sub>
Andritsos & Karabelas, (1992) <sup>(51)</sup> Andritsos & Karabelas, (1991) <sup>(58)</sup>	Flujo de tubería isotérmico	PbS	Lineal	Velocidad de precipitación aumenta
Andritsos & Karabelas, (1992) <sup>(51)</sup>	Flujo de tubería isotérmico	CdS	Lineal	Velocidad de precipitación aumenta

Los datos medidos por Bohnet et al.<sup>(52,56)</sup> y Mori et al., (1996)<sup>(57)</sup> en un intercambiador de flujo constante de calor, con una sal pura de CaSO<sub>4</sub>, dieron curvas de fouling asintóticas, descendiendo R<sub>f</sub> y aumentando la velocidad. Por otro lado, las mediciones de precipitación obtenidas por Ritter, (1981)<sup>(55)</sup> con un intercambiador de calor por el que circulan soluciones de CaSO<sub>4</sub> y Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mostraban que el fouling seguía

una pendiente constante hasta que no era posible mantener la velocidad de flujo o hasta que la temperatura de la pared del tubo alcanzaba un máximo, aproximadamente 260 °C. La precipitación por  $\text{CaSO}_4$  se controla por transferencia de masa mientras que la precipitación por  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  fue controlado por reacción de la superficie. Finalmente, los estudios de Andritsos et al.<sup>(51,58)</sup> en una formación de depósitos isoterma de capas cristalinas de  $\text{PbS}$  y  $\text{CdS}$ , también mostraban un crecimiento lineal y un aumento en la velocidad de deposición con la velocidad de flujo.

No está claras las razones de las diferencias en la naturaleza de las curvas de precipitación observadas en estos estudios que aparentemente, en sus experimentos, tienen las mismas condiciones. Para tratar de aclarar estas diferencias, es interesante tener en cuenta el hecho de que la precipitación asintótica es mucho menos nociva que la lineal y puede ser mitigado por el aumento de velocidad.<sup>(48)</sup>

Una posible explicación, de un cambio de precipitación lineal a asintótica, es la presencia de impurezas específicas que pueden tener mucha influencia a concentraciones bajas, como es el caso de una dosificación intencionada de anti-precipitado mediante métodos químicos. Este efecto se muestra en la figura II.16, donde se compara la cristalización de una capa de  $\text{CaCO}_3$  con otras en las que se han adicionado impurezas. La impureza dosificada es *Cyanamer P-70*<sup>(59)</sup>. *Cyanamer P-70* es un polímero acrílico en una solución acuosa al 50%. La formación de la capa se estudió con dos tubos idénticos de acero inoxidable, de 1200 mm de longitud y 50 mm de diámetro externo, alimentados con un agua dura, sobresaturada de  $\text{CaCO}_3$ . El flujo era laminar con un número de Reynolds de 350, la resistencia de la pared era de  $2 \text{ N/m}^2$  y la temperatura de agua estaba entre 40 y 50 °C.<sup>(48,59)</sup>

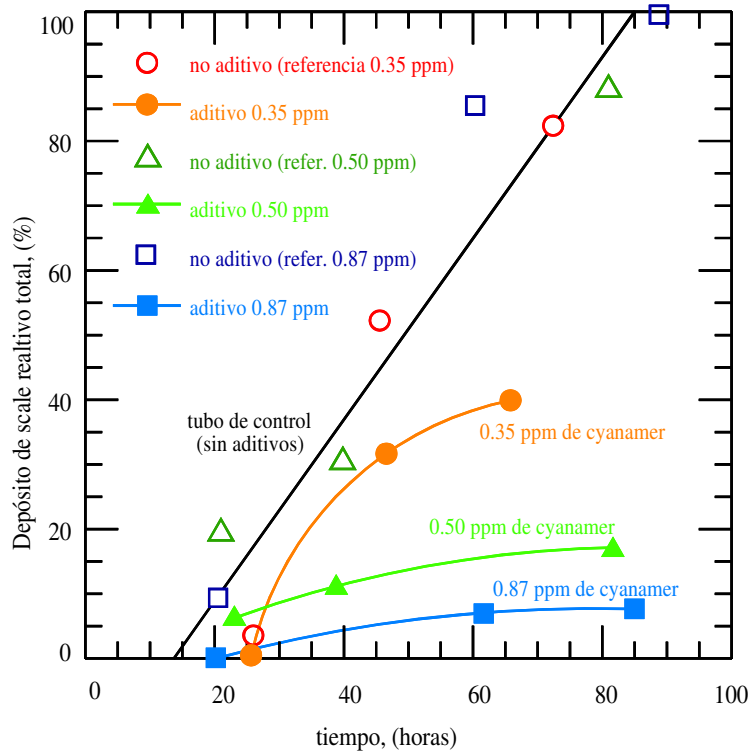


Figura II.16. Transformación de un proceso de precipitación de  $\text{CaCO}_3$  lineal a uno asintótico por la dosificación de un anti-precipitado.<sup>(48)</sup>

La figura II.16 muestra que el tubo de control, sin ninguna dosificación, tiene una tendencia lineal. La dosificación de *Cyanamer* ( $0.35 \text{ g/m}^3$  - solución 50%, ejemplo  $0.18 \text{ g/m}^3$  materia activa) fue suficiente para acusar el descenso de crecimiento de la capa de precipitación. El aumento de dosificación de anti-precipitado a  $0.87 \text{ g/m}^3$  ( $0.44 \text{ g/m}^3$  de materia activa) dio lugar a un curva de precipitación de naturaleza asintótica. El aumento a dosificaciones alrededor de  $1.2 \text{ g/m}^3$  originó que los periodos de inducción fuesen más largos, de tal forma que en una semana, que era la duración de los experimentos, no se notaban cambios en el crecimiento.<sup>(48,59)</sup>

Otra posible explicación podría ser la presencia de partículas. Sin embargo, parece que en los casos más simples de precipitación de una sal única, es bastante complejo el papel de las partículas en el crecimiento de la capa y sus propiedades estructurales.<sup>(48)</sup>

Generalmente, se define el periodo de inducción como el tiempo durante el cual la resistencia al fouling sobre la superficie de transferencia de calor es aproximadamente cero y después de este tiempo, la resistencia al fouling se incrementa rápidamente. Naturalmente, el periodo de inducción del fouling es un microtranscurso durante el cual tienen lugar la nucleación y el crecimiento del núcleo. Son muchos los factores que influyen en el período de inducción, temperatura de la superficie, temperatura del fluido, materiales de la superficie y rugosidad final de la superficie. Debido a su complejidad, el periodo de inducción del fouling es bastante difícil de predecir y no existen buenos modelos para calcularlo. Por esto, se hace necesario investigar sobre estos temas.

Puesto que en el periodo de inducción del fouling tiene lugar una nucleación heterogénea, las investigaciones tienen que ir enfocadas en estos aspectos. Unas investigaciones hablan del efecto de sobresaturación de la solución y velocidad en el tiempo de nucleación. Otras miden el tiempo de nucleación del  $\text{CaCO}_3$  sobre la superficie de distintos materiales, por ejemplo, se ha observado que el tiempo de nucleación en la superficie del cloruro de polivinilo es mucho más corto que en una superficie de acero inoxidable. También se han realizado estudios sobre el acabado de la superficie, o rugosidad, y se ha visto que los depósitos aumentan con la rugosidad de la superficie.<sup>(60)</sup>

Un nuevo estudio para determinar el periodo de inducción del fouling se basa en analizar la microestructura, utilizando la tecnología del microvideo.<sup>(60)</sup> Este experimento pretende revelar y grabar los procesos de formación y crecimiento de los núcleos durante el periodo de inducción del fouling debido al  $\text{CaCO}_3$ . El aparato experimental se muestra esquemáticamente en la figura II.17. El agua dura tenía una concentración fija de componentes de fouling y era renovada en un tanque a temperatura constante donde se circulaba por medio de una bomba haciéndola pasar por un caudalímetro y un analizador de muestras. Se observó, en un microscopio, la formación del fouling sobre la superficie calentada grabándose en vídeo.

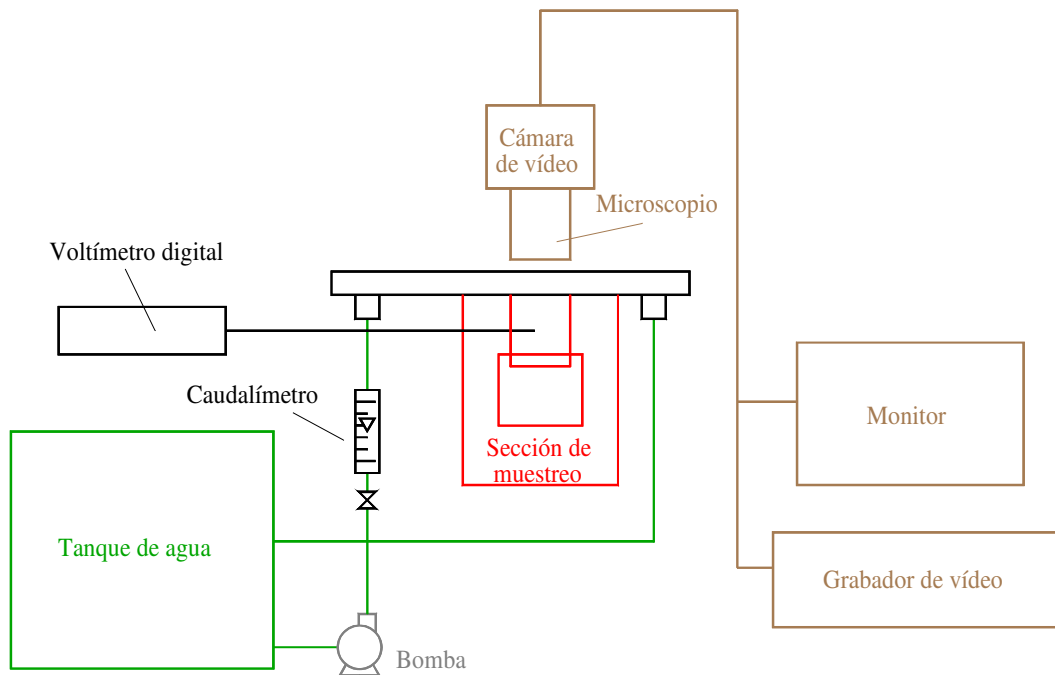


Figura II.17. Aparato experimental para determinar el periodo de inducción del fouling debido al  $\text{CaCO}_3$ .<sup>(60)</sup>

El analizador de muestras se muestra en la figura II.18. La sección por donde pasa el flujo es de forma rectangular de 40 x 3 mm, el lado por donde toca al flujo es de acero inoxidable, y tiene instalado en la parte de arriba un material de cristal. La parte de abajo de la trayectoria del flujo está dotada tres agujeros, dos de ellos son para la entrada y salida de fluido, y el otro, que tiene mecanizado una rosca, sirve para colocar la muestra, la cual se calienta indirectamente por un calentador eléctrico. La distancia de la entrada de fluido a la superficie de la muestra es de 250 mm para que la influencia de entrada se pueda ignorar. El analizador de muestras se aísla del calor con un material de amianto.

Las muestras, de cobre o latón, tienen un diámetro de 25 mm y una altura de 85 mm. Estas muestras tienen dispuestos cuatro agujeros de 1 mm de diámetro para instalar los medidores de temperatura, además, se controla la temperatura de la superficie y la resistencia al fouling.

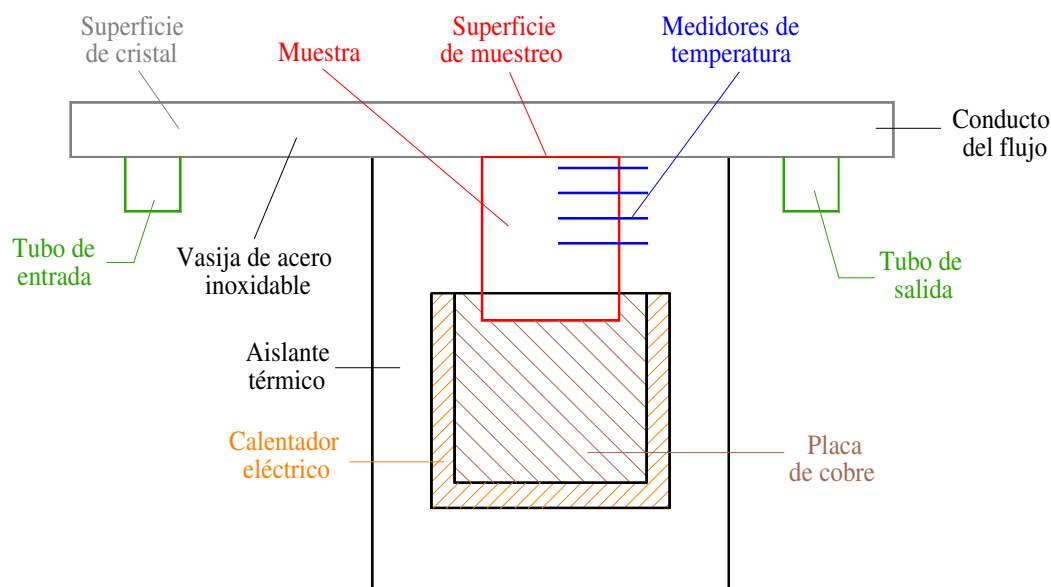


Figura II.18. Analizador de muestras del aparato experimental de la figura II.15.<sup>(60)</sup>

La superficie de la muestra se limpia con ácido clorhídrico diluido, hidróxido de sodio diluido, etanol y agua, antes de cada experimento. El sistema de muestreo necesita cerca de tres horas para ponerse a punto, antes de añadir el cloruro de calcio. Después de la adición, el sistema continua funcionando de media a una hora, luego se añade bicarbonato de sodio, y a partir de aquí, se empieza a grabar. Todos los experimentos se realizan con la misma potencia de calentamiento, velocidad del fluido y temperatura de la solución. Según se iba grabando información de los procesos iniciales de fouling sobre la superficie de prueba, se medía cada cierto tiempo el número y tamaño de las partículas de fouling.

El número y diámetro medio de la partículas iniciales a diferentes concentraciones de sal de  $\text{CaCO}_3$  en una superficie de latón pulida se muestran en las figuras II.19 y 20, respectivamente. Se aprecia claramente que los valores de nucleación del  $\text{CaCO}_3$  y la velocidad de crecimiento de las partículas de  $\text{CaCO}_3$  sobre la superficie de calentamiento aumenta rápidamente con la concentración de reactivos. Además, este experimento muestra que el aumento del diámetro de las partículas con el tiempo tiene una tendencia lineal. Por lo tanto, a mayores concentraciones de los agentes, más



grandes son las fuerzas que dan lugar al fouling sobre la superficie de transferencia de calor, y más corto es el periodo de inducción.

Las condiciones del experimento fueron las siguientes:

Flujo de calor =  $3.06 \cdot 10^5 \text{ W/m}^2$

Velocidad = 0.35 m/s

Temperatura = 42.5 °C

Material de la superficie = latón pulido

Concentración de los agentes:

Símbolo	◇	□	△	×	○
CaCl <sub>2</sub> g/l	0.4	0.4	0.4	0.6	1.0
NaHCO <sub>3</sub> g/l	0.3	0.4	0.5	0.6	1.0

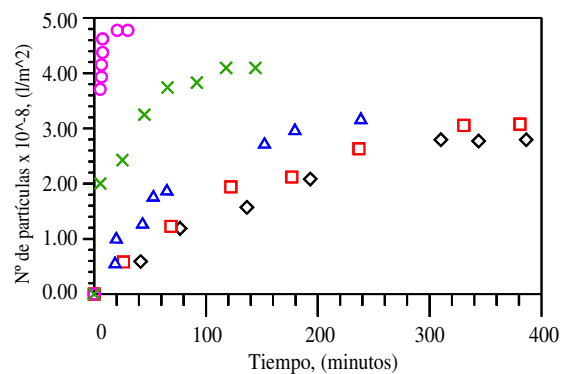


Figura II.19. Influencia de concentración de calcio en el nº de partículas.<sup>(60)</sup>

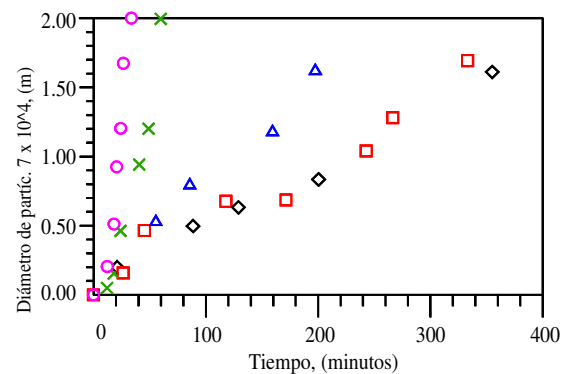


Figura II.20. Influencia de la concentración de calcio en la de las partículas.<sup>(60)</sup>

Respecto a la influencia del acabado de la superficie, se muestran las figuras II.21 y II.22, donde se representan las comparaciones del fouling inicial sobre unas

superficies de latón con distintos acabados, uno pulido mecánicamente y el otro pulido con papel de esmerilado del 700. La velocidad de nucleación de  $\text{CaCO}_3$  sobre la primera superficie es más baja que la pulida con papel de esmeril, pero la situación del tamaño de las partículas es justamente lo contrario. El acabado final de la superficie pulida mecánicamente es mayor que el acabado de una superficie pulida con papel de esmeril, este experimento confirma que en una superficie más pulida, o con mejor acabado de superficie, la velocidad de nucleación de cristalización del fouling es menor. En realidad, en una superficie rugosa hay muchas más oquedades y es más fácil para el fluido que contiene los agentes de fouling estacionarse y depositarse en estas oquedades. Además, estos huecos pueden proporcionar o favorecer más centros de núcleos.<sup>(60)</sup>

Las condiciones del experimento fueron las siguientes:

$$\text{Flujo de calor} = 3.06 \cdot 10^5 \text{ W/m}^2$$

$$\text{Velocidad} = 0.35 \text{ m/s}$$

$$\text{Temperatura} = 42.5 \text{ }^\circ\text{C}$$

Concentración de los agentes:

$$0.4 \text{ g/l de CaCl}_2$$

$$0.4 \text{ g/l NaHCO}_3$$

Acabados de la superficie de latón:

◇ = superficie pulida mecánicamente

□ = superficie pulida con papel de esmeril del 700

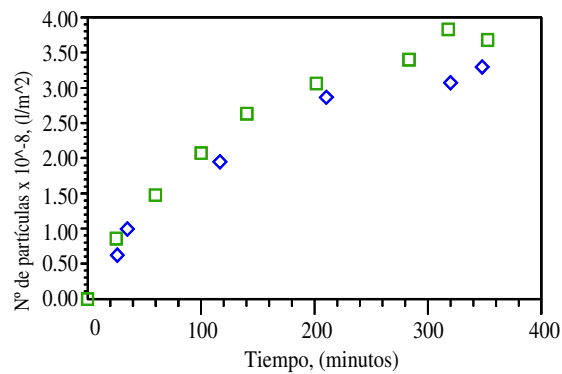


Figura II.21. Comparación del número de partículas sobre la superficie de latón con los dos acabados.<sup>(60)</sup>

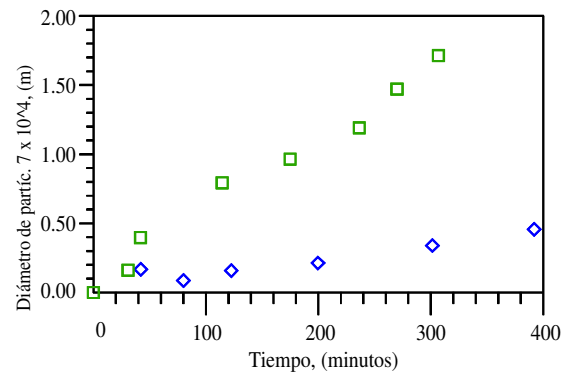


Figura II.22. Comparación del diámetro de las partículas sobre la superficie de latón con los dos acabados.<sup>(60)</sup>

En este estudio de periodo de inducción<sup>(60)</sup> también se ha tenido en cuenta la influencia de la velocidad. Así, el número y diámetro medio de las partículas de fouling iniciales con diferentes velocidades de fluido se muestran en las figuras II.23 y II.24. En este experimento no hay una relación clara entre el número de partículas y la velocidad. En la figura II.24, se puede observar que el diámetro de las partículas decrece con la velocidad. El aumento de velocidad, provoca una tensión cortante del fluido sobre las partículas y esto impide el crecimiento de las partículas de fouling. Todos los experimentos indican que los procesos de fouling inicial se pueden determinar por la reacción de la superficie y no se pueden controlar por transferencia de masa.

Las condiciones del experimento fueron las siguientes:

Flujo de calor =  $3.06 \cdot 10^5 \text{ W/m}^2$

Temperatura = 42.5 °C

Material de la superficie = latón pulido mecánicamente

Concentración de los agentes:

0.6 g/l de  $\text{CaCl}_2$

0.6 g/l NaHCO<sub>3</sub>

Velocidad:

Símbolo	◇	□	△	×	○
Velocidad, (m/s)	0.35	0.47	0.58	0.70	0.93

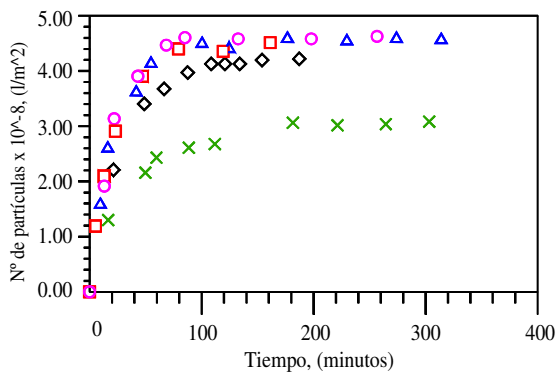


Figura II.23. Efecto de la velocidad sobre el número de partículas.<sup>(60)</sup>

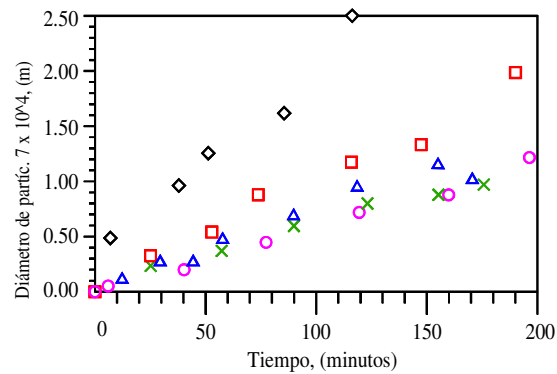


Figura II.24. Efecto de la velocidad sobre el diámetro de las partículas.<sup>(60)</sup>

Respecto a la influencia de la temperatura de la superficie, las figuras II.25 y II.26 representan las comparaciones del número de partículas y el tamaño de éstas en diferentes temperaturas de la superficie. A la vista de estas gráficas, se observa que la velocidad de nucleación y el tamaño de las partículas de CaCO<sub>3</sub> aumentan con la temperatura de la superficie. Como la molécula de CaCO<sub>3</sub> es una sal de solubilidad inversa, la sobresaturación de la solución en la superficie aumenta con la temperatura. De este modo, se forma cristalización y aumenta el fouling.

Las condiciones del experimento fueron las siguientes:

Temperatura = 45 °C

Concentración de los agentes:

0.6 g/l de CaCl<sub>2</sub>

0.6 g/l NaHCO<sub>3</sub>

Velocidad = 0.47 m/s

Material = superficie de cobre pulida mecánicamente

Temperatura de la superficie:

◇ = 60.7 °C

□ = 66.5 °C

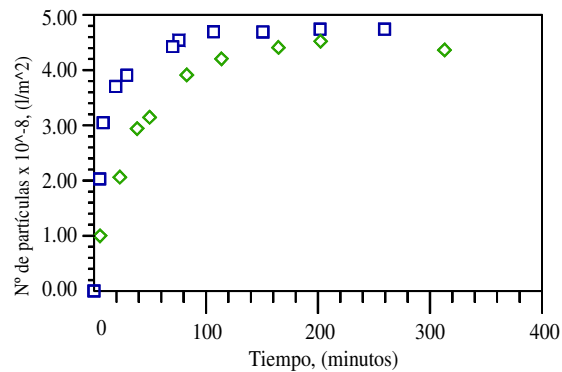


Figura II.25. Efecto de la temperatura de la pared sobre el número de partículas.<sup>(60)</sup>

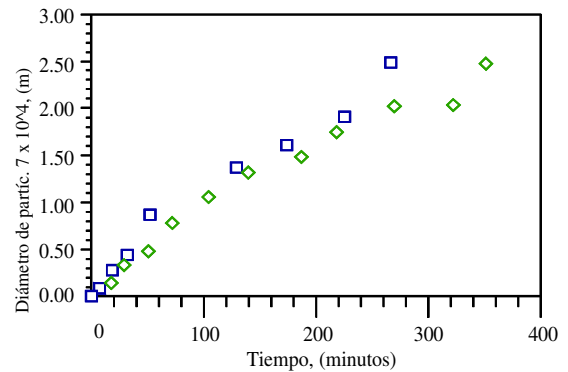


Figura II.26. Efecto de la temperatura de la pared sobre el  $\varnothing$  de las partículas.<sup>(60)</sup>

Por último, la figura II.27 muestra las partículas de fouling en tres materiales con superficies diferentes, un latón pulido mecánicamente, cobre pulido mecánicamente y una superficie de níquel-fósforo-politetrafluoretileno (PTFE), bajo las mismas condiciones de experimento.

Esta claro que el número de partículas de fouling en la superficie del último material es mucho menor que en las otras superficies, además, las partículas relativamente más grandes se desprenden de esta superficie, especialmente después de que la superficie se lave con agua a alta velocidad, así, el número de partículas obviamente se reduce. Sin embargo, en las mismas condiciones, las partículas de las otras dos superficies no se desprenden.

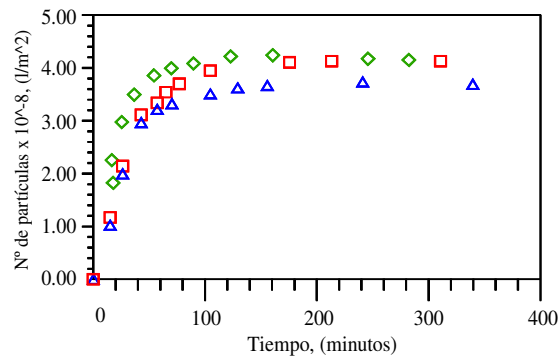


Figura II.27. Efecto de los materiales de la superficie con el número de partículas.<sup>(60)</sup>

Todos estos fenómenos son causados porque el material de níquel-fósforo-PTFE tiene una energía de superficie menor. La disminución de la energía de superficie del material trae consigo, no sólo la caída de la velocidad de nucleación del fouling, sino también la débil combinación entre las partículas de fouling y el material de la superficie. De este modo, estas partículas, después de que adquieren cierto tamaño, se pueden caer de la superficie calentada debido a la acción del esfuerzo cortante del fluido.

Las condiciones del experimento fueron las siguientes:

Flujo de calor =  $3.06 \times 10^5 \text{ W/m}^2$

Temperatura =  $45 \text{ }^\circ\text{C}$

Concentración de los agentes:

0.6 g/l de  $\text{CaCl}_2$

0.6 g/l  $\text{NaHCO}_3$

Velocidad =  $0.47 \text{ m/s}$

Material de la superficie:

◇ = latón pulido mecánicamente

□ = cobre pulido mecánicamente

△ = PTFE

Como ya se ha dicho en este apartado, el fouling en los intercambiadores de calor es a menudo inducido por la cristalización de sales solubles inversas. Debido a este fouling por cristalización, sobre la superficie caliente crece una capa porosa de pequeños cristales. En la mayoría de los casos este proceso se combina con un proceso de desprendimiento debido al esfuerzo cortante entre el flujo del líquido y la capa de fouling, como se muestra en la figura II.28. La resistencia de la capa de fouling es contraria al esfuerzo cortante del líquido. A una resistencia mayor de capa de fouling, más bajo será el porcentaje de desprendimiento de la masa de sólido depositado.

Se han realizado investigaciones de la resistencia de las capas de cristales (capas de fouling) que crecen sobre superficies de transferencia de calor bajo diferentes condiciones de operación (velocidad de flujo, temperatura de la superficie).<sup>(61,62)</sup>

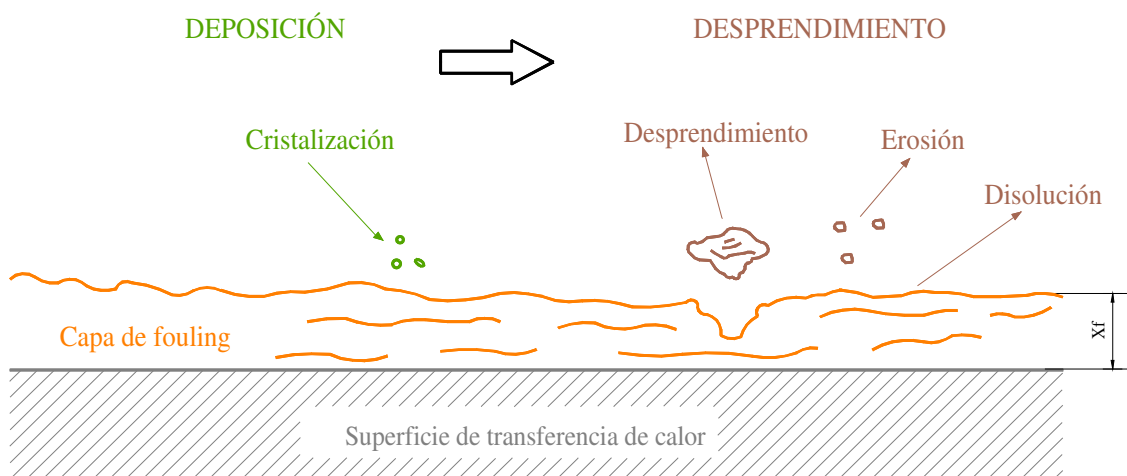


Figura II.28. Procesos de deposición y desprendimiento.<sup>(61)</sup>

Krause, (1993)<sup>(62)</sup> desarrolló un modelo teórico para predecir los procesos de fouling. El modelo consiste en dos términos que describen la deposición y el porcentaje de masa desprendida,  $\dot{m}_d$  y  $\dot{m}_r$ , de depósito.

$$\frac{dm_f}{dt} = \dot{m}_d - \dot{m}_r \quad [\text{II.17}]$$

El término deposición tiene en cuenta la difusión de iones del flujo del líquido a la superficie de la capa de fouling y la reacción de la superficie de los iones dentro del enrejado del cristal. El transporte de masa debido a la difusión se puede calcular usando la siguiente ecuación:

$$\dot{m}_d = \beta (c_F - c_f) \quad [\text{II.18}]$$

donde  $\beta$  es el coeficiente de transferencia de masa,  $c_F$  y  $c_f$  son las concentraciones del fluido y la capa de fouling, respectivamente. El desarrollo de los iones dentro del enrejado del cristal es causado por una reacción de superficie. Puesto que el área “real” donde tiene lugar la reacción de superficie es más grande que la superficie “geométrica”, debido a la rugosidad de la superficie de la capa de fouling, se introduce un factor de corrección  $A_{\text{real}}/A_{\text{geo}}$ .

$$\dot{m}_d = \frac{A_{\text{real}}}{A_{\text{geo}}} K_R (c_F - c_s)^n \quad [\text{II.19}]$$

Para soluciones acuosas de  $\text{CaSO}_4$  el orden de la superficie de la reacción “n” es igual a dos. La constante de la reacción de superficie  $K_R$  se puede calcular usando los datos de otros estudios.<sup>(53)</sup> La concentración de saturación  $c_s$  se puede determinar utilizando un diagrama de fase de equilibrio. La concentración  $c_f$  es desconocida y se puede eliminar por la combinación de las ecuaciones [II.18] y [II.19]. El término de deposición queda como sigue:

$$\dot{m}_d = \beta \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{A_{\text{real}} / A_{\text{geo}} K_R} \right) + (c_F - c_s) - \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{\beta}{A_{\text{real}} / A_{\text{geo}} K_R} \right)^2 + \left( \frac{\beta}{A_{\text{real}} / A_{\text{geo}} K_R} \right) (c_F - c_s)} \right]$$

[II.20]



Para el proceso de desprendimiento de la capa de cristal se supone que la velocidad de caída  $\dot{m}_r$  es proporcional al esfuerzo cortante de la pared del flujo de líquido,  $\tau$ , y la densidad de la capa de fouling,  $\rho_f$ , e inversamente proporcional a la resistencia por cortante,  $\sigma_f$ , con la viscosidad,  $\eta$ , y densidad,  $\rho$ , del fluido.

$$\dot{m}_r = K \frac{\rho_f}{\sigma_f} \left[ \frac{\eta g}{\rho} \right]^{1/3} \quad [\text{II.21}]$$

La resistencia por cortante se obtiene del estudio realizado por Bonnet, (1987)<sup>(56)</sup>.

$$\sigma_f = \frac{P}{N x_f (1 + \kappa \Delta T) d_p} \quad [\text{II.22}]$$

donde P describe la fuerza de cohesión entre los cristales y N es el número de defectos estadísticamente distribuidos en la capa. El número de defectos aumenta con el espesor de la capa de fouling,  $x_f$ . Las tensiones debidas a la temperatura pueden debilitar la resistencia de la capa de fouling. En este estudio,  $\kappa$  es el coeficiente de expansión de temperatura,  $\Delta T$  es el gradiente de temperatura en la capa de fouling y  $d_p$  describe el diámetro medio del cristal.

Es difícil realizar una medida directa de resistencia por cortante en una capa de fouling formada sobre una superficie de transferencia de calor. Las capas son mayoritariamente delgadas y la resistencia por cortante no se distribuye homogéneamente sobre el espesor de la capa. Bohnet et al, (1997)<sup>(61)</sup> proponen un estudio en el que han diseñado un dispositivo experimental donde tratan de relacionar su investigación con el modelo teórico expuesto anteriormente. El dispositivo, mostrado en la figura II.29A consiste en un disco desgastador donde se obtiene una medida alternativa de resistencia por cortante.

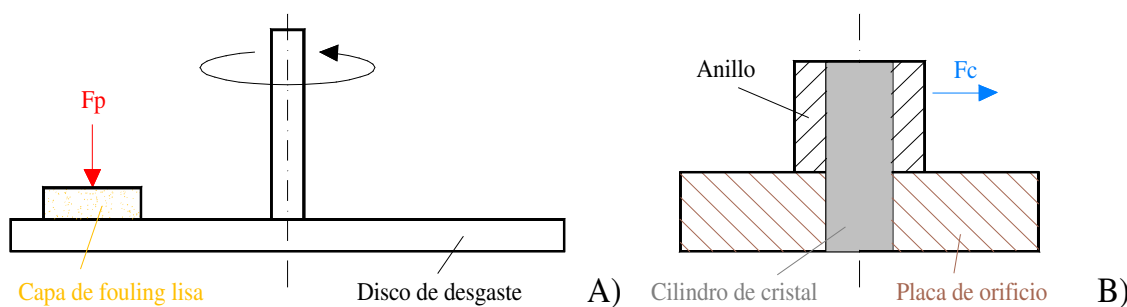


Figura II.29. Disco desgastador y mecanismo de resistencia por cortante.<sup>(61)</sup>

Una capa de fouling lisa, de forma cuadrada, se presiona con una fuerza determinada,  $F_p$ , contra un disco rotativo que gira a un número de vueltas conocido. Antes y después de cada experimento se mide el espesor de la capa de fouling. La densidad de la capa de fouling se puede calcular por medio de la masa de sólido antes y después del experimento del disco de desgaste. El espesor que se ha desgastado no es un parámetro de resistencia absoluto pero depende de los parámetros de desgaste (altura de la fuerza de corte,  $F_c$ , número de vueltas del disco de desgaste, etc.), por esto, se hace necesario calibrar el equipo en cada experimento.

El dispositivo de resistencia por cortante se muestra en la figura II.29B y se utiliza como elemento de medición. El cilindro sólido cristalizado de una solución de  $\text{CaSO}_4$  se inserta en una placa de orificio con un diámetro interior determinado y se acopla un anillo del mismo diámetro. Se va aumentando la fuerza de corte  $F_c$  con una dirección radial hasta que el cristal se rompe. La fuerza en el momento de la rotura del cilindro determina la resistencia por cortante. Para relacionar la resistencia por cortante y el espesor desgastado de ambos aparatos de medida se utiliza el mismo material.

Los experimentos con el disco de desgaste y con el dispositivo de medida de resistencia por cortante muestran que el espesor desgastado de la capa de fouling es inversamente proporcional a la resistencia por cortante. Los resultados de los experimentos también indican que la resistencia por cortante y la densidad de la fase

límite entre la capa de fouling y el fluido descienden con el aumento del espesor de la capa de fouling.

Usando la ecuación del modelo teórico [II.21], teniendo en cuenta el período de inducción  $t_{ind}$  e introduciendo la siguiente relación,

$$\frac{\rho_f}{\sigma_f} = \frac{d(\rho_f / \sigma_f)}{dx_f} x_f \quad [II.23]$$

se obtiene mediante la ecuación diferencial [II.17] el valor de resistencia a la transferencia de calor,  $R_f$ , o resistencia al fouling.

$$R_f = \frac{\dot{m}_d \left( 1 - e^{K \left( \frac{\eta_g}{\rho} \right)^{1/3} \frac{\tau}{\rho_f} \frac{d(\rho_f / \sigma_f)}{dx_f} (t - t_{ind})} \right)}{\lambda_f \tau \frac{d(\rho_f / \sigma_f)}{dx_f} K \left( \frac{\eta_g}{\rho} \right)^{1/3}} \quad [II.24]$$

A la ecuación del modelo teórico de fouling se le asignaron los datos medidos para calcular los parámetros desconocidos  $K$  y  $A_{real}/A_{geo}$  para cada experimento. Se calculó un valor medio para todos los experimentos ( $K = 2.75 \cdot 10^{-3}$ ;  $A_{real}/A_{geo} = 1.95$ ) y se comparó el modelo con los datos experimentales. Los resultados se muestran en la figura II.30. Un aumento de la velocidad de fluido da lugar a un descenso de la resistencia al fouling, y un aumento de la temperatura de la superficie significa un aumento en los valores de resistencia a la transferencia de calor.

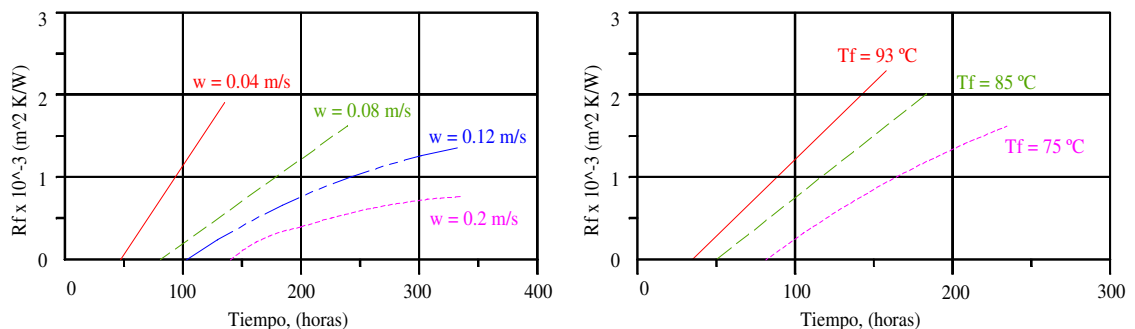


Figura II.30. Resistencia al fouling medida y calculada con el tiempo dependiendo de la velocidad de flujo y de la temperatura de la superficie.<sup>(61)</sup>

Como ya se ha dicho en este apartado, la formación de depósito sobre la superficie de un metal se puede decir que es la interacción entre el depósito y la superficie de transferencia de calor. En general, la adhesión máxima tiene lugar en sistemas que sufren un descenso máximo en la energía de la superficie y por lo tanto, la adhesión más pobre de elementos de fouling debería de ocurrir sobre materiales que tengan energías de superficie bajas.

Los recubrimientos de superficies con polímeros orgánicos como PTFE tienen una energía de superficie muy baja, pero se utilizan principalmente para prevenir los efectos de la corrosión, y además estos materiales proporcionan una resistencia a la transferencia de calor adicional que se debe de tener muy en cuenta.

Un método más idóneo para reducir el fouling es desarrollar superficies de transferencia de calor que no favorezcan al fenómeno fouling y que mantengan o mejoren las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales base. En esta idea se basa un estudio,<sup>(63)</sup> donde presenta un método para preparar superficies de metal bajas al fouling.

El concepto fundamental de este método es preparar aleaciones que poseen una energía de superficie baja debido a la implantación de un ion en una capa de superficie metálica de 1 a 3  $\mu\text{m}$ . La fase inicial de la investigación mostró que implantación de  $\text{SiF}_3^+$  en la superficie de un acero inoxidable reducía considerablemente la formación de depósitos de  $\text{CaSO}_4$ , en comparación con una superficie no tratada.<sup>(64,65)</sup>

La implantación de un ion es la introducción de átomos a la capa de la superficie de un substrato sólido por bombardeo de iones. Durante la implantación del ion se barre toda la superficie con la emisión de iones de aportación de energía estable. Los iones

tienen una velocidad suficientemente alta,  $10^8$  cm/s, para que puedan penetrar en la superficie.

Cuando un ion energético penetra el material del substrato sufrirá una serie de colisiones con el núcleo y electrones, perdiendo su energía y finalmente se estabilizan. La distancia total que recorre el ion se llama campo,  $R$ , y se determina por la velocidad de energía perdida,  $dE/dx$ , a lo largo de la trayectoria del ion:

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{1}{dE/dx} dE \quad [\text{II.25}]$$

Donde  $E_0$  es la energía de incidencia del ion cuando penetra. Para la implantación del ion la parte importante es el campo proyectado  $R_p$ . La figura II.31 muestra la trayectoria total del campo,  $R$ , y el campo proyectado,  $R_p$ .

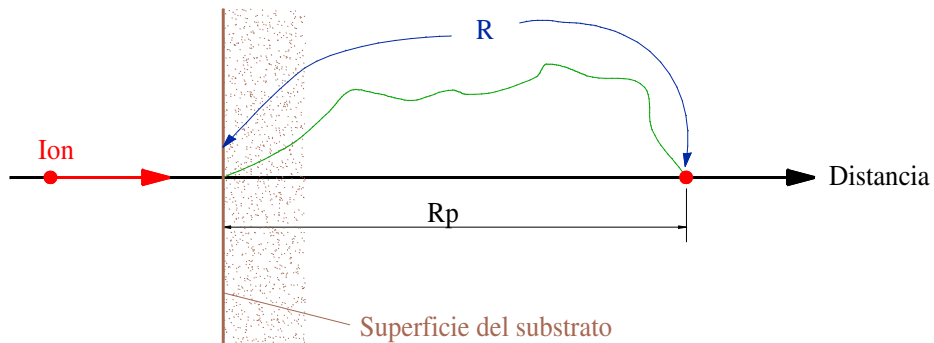


Figura II.31. Trayectoria total del campo,  $R$ , y del campo proyectado,  $R_p$ .<sup>(63)</sup>

La energía libre de superficie,  $\gamma$ , se puede expresar como una función de la energía interna,  $U_s$ , temperatura,  $T$ , y entropía,  $S_s$ .

$$\gamma = U_s - TS_s \quad [\text{II.26}]$$

$S_s$  representa el grado de desorden en la superficie, que aumenta cuando los elementos de fuera se implantan en la superficie. Si los elementos implantados poseen

una energía mayor, la energía de enlace interatómica y por lo tanto,  $U_s$  se reducirá. Así, debido a la ecuación [II.26], la energía de superficie disminuirá debido al aumento de  $S_s$  y el descenso de  $U_s$ .

Para estudiar los efectos de los elementos implantados sobre el fouling térmico, los investigadores<sup>(63)</sup> implantaron a unas varillas calientes de acero inoxidable AISI 304 con flúor, silicio e hidrógeno, respectivamente y se compararon. La profundidad de la penetración, y el campo de disipación las calcularon para 1000 trayectorias por medio de un programa de simulación de implantación y la medición del ángulo de contacto la realizaron con un instrumento adecuado. Los resultados mostraron que los ángulos de contacto promediados se incrementaban hasta aproximadamente 80 grados desde 65.3. La tabla II.5 resume las condiciones de tratamiento de la superficie y los resultados de las medidas de los ángulos de contacto.

El equipo de la cámara de ebullición mostrado en la figura II.32 lo utilizaron para investigar las características de formación del depósito durante la nucleación en la cámara de ebullición. Contiene una sección donde se produce una ebullición, un lazo de flujo cerrado para que se produzca condensación y precalentar las secciones, calentadores con unidades de control de potencia, instrumentación y sistema de adquisición de datos. La sección de ebullición contiene una vasija cilíndrica de acero inoxidable, con un diámetro interno de 304 mm y un visor a cada lado.

Tabla II.5. Condiciones del tratamiento de superficie y resultados de las medidas del ángulo de contacto, para la investigación sobre disminución del fouling mediante el ion de implantación.<sup>(63)</sup>

Varilla calentada	Ion	Energía (keV)	Dosificación (iones/cm <sup>2</sup> )	Campo (nm)	Dispersión (nm)	Ángulo de contacto (°)
Superficie 0	-	-	-	-	-	65.3
Superficie 1	Si	350	$5 \cdot 10^{16}$	239	95	79.6

Superficie 2	F	230	$5 \cdot 10^{16}$	217	86	81.8
Superficie 3	H	40	$5 \cdot 10^{16}$	221	75	80.1

Se puede simular condiciones hidrodinámicas en tres varillas de muestra. El diámetro de cada varilla calentador es de 10 mm de diámetro, y cada una de ellas tiene 400 mm de longitud de las cuales solo se calienta 100 mm. El fouling se caracteriza por el aumento de la temperatura de la pared con el tiempo para un flujo de calor constante. Se puede observar a través del visor el crecimiento de los depósitos así como los cambios en la ebullición.

Los procesos del fouling sobre las varillas calentador se simularon usando una solución de  $\text{CaSO}_4$ . Después la temperatura de superficie del calentador aumentará por la formación de depósitos y se podrá tratar de reducir el fouling ya que es posible medir en coeficiente de transferencia de calor con el tiempo. Todas las pruebas que realizaron estos investigadores<sup>(63)</sup> fueron a presión de 1.0-1.1 bar para una concentración de  $\text{CaSO}_4$  de 1.6 g/l, cuya concentración de saturación es a 100 °C.

Respecto a los resultados de estos experimentos, en primer lugar, se compara el comportamiento de fouling sobre tres superficies una sin ningún tipo de implantación, otra con implantación de flúor y la otra con hidrógeno, para un flujo de calor constante de 200 kW/m<sup>2</sup>.

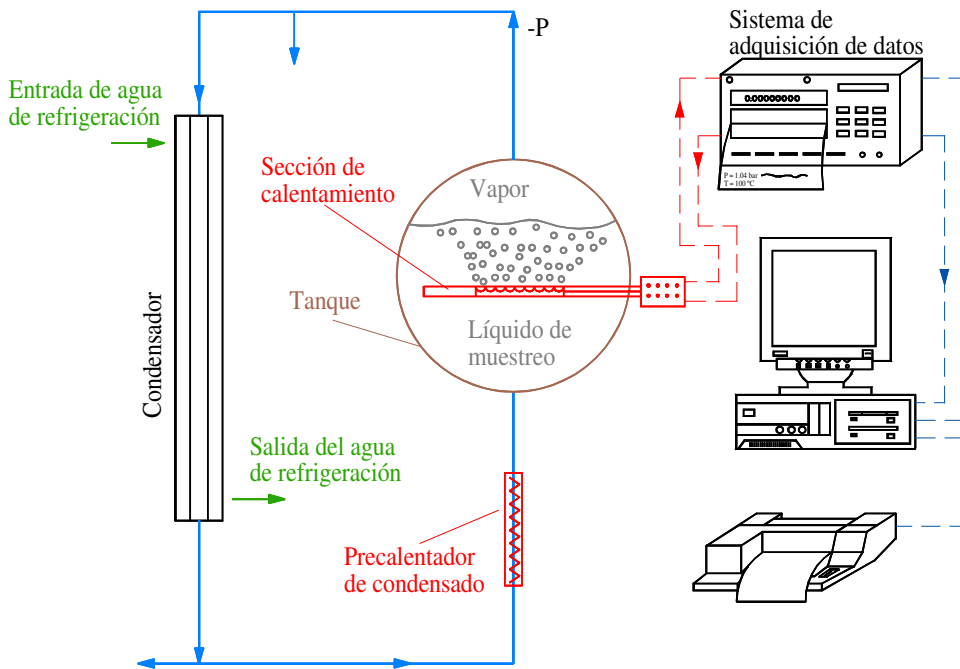


Figura II.32. Equipo de muestreo de cámara de ebullición.<sup>(63)</sup>

Para los dos calentadores implantados, los coeficientes de transferencia de calor con el tiempo muestran un aspecto de serrado puesto que los depósitos sobre las superficies se rompen y desprenden frecuentemente, mientras que para el calentador sin implantación, los coeficientes de transferencia de calor descienden rápidamente en un principio, y luego comienzan una tendencia constante con valores bajos. La superficie implantada con flúor se comporta mejor que la implantada con hidrógeno. La media final de los coeficientes de transferencia de calor de las superficies implantadas con flúor e hidrógeno fueron más altas, de un 120% a 100% respectivamente, que la superficie sin tratar.

En segundo lugar, si se compara el comportamiento de fouling de dos superficies tratadas con Si e H, con otra sin ninguna implantación, a un flujo constante de  $100 \text{ kW/m}^2$ , se tienen unas tendencias similares a la comparación anterior. Además, la superficie implantada con hidrógeno se comporta ligeramente mejor que la superficie implantada con silicio. Los coeficientes de transferencia de calor medios finales de las superficies implantadas fueron un 200% mayor que la superficie sin tratar.



Por último, se analiza una superficie implantada con  $\text{SiF}_3^+$ . Los experimentos preliminares mostraban que la implantación de una superficie de transferencia de calor de acero inoxidable con  $\text{SiF}_3^+$  reducía significativamente la formación de precipitación por  $\text{CaSO}_4$ , pero este efecto descendía considerablemente cuando la concentración de  $\text{CaSO}_4$  aumentaba a condiciones de saturación. Así, es muy favorable, para soluciones de  $\text{CaSO}_4$  saturadas la implantación de F, H o Si sobre las superficies de transferencia de calor de acero inoxidable, así se reduciría la formación de precipitación.

#### II.1.3.5. FOULING POR PARTÍCULAS

El fouling por partículas se puede definir como la acumulación, sobre la superficie de un equipo, de partículas sólidas suspendidas en el fluido procesado. Cuando tiene lugar este tipo de fouling las partículas se depositan sobre la superficie, originando otro tipo de fouling denominado por sedimentación, siendo éste, un término apropiado cuando la gravedad es el mecanismo primario que favorece la formación del depósito.

Este tipo de fouling es el resultado de la presencia de sólidos suspendidos procedentes de varias fuentes. La cantidad y velocidad de acumulación sobre la superficie depende de la naturaleza y tamaño de los sólidos suspendidos así como de las condiciones térmicas e hidráulicas del sistema.

En el caso de un intercambiador de calor, los depósitos correspondientes a los sólidos suspendidos generalmente son blandos y no se adhieren fuertemente a la superficie caliente, pudiendo ser removidos o eliminados de la superficie por incremento de la velocidad del flujo o mediante la inversión de éste, en sistemas que posean la posibilidad de realizar esta operación.

El primer intento real para crear un modelo de fouling fue realizado por Kern & Seaton, (1959)<sup>(66)</sup> en el que obtuvieron un resultado importante al sugerir, por primera vez, que el fouling neto era el resultado de la diferencia entre los valores de deposición y de desprendimiento. Los mayoría de los esfuerzos más recientes para lograr un modelo matemático para los procesos de fouling están basados en el modelo de Kern & Seaton.<sup>(66)</sup>

Epstain, (1983)<sup>(67)</sup> aportó que los mecanismos de este tipo de fouling pueden ser agrupados en las cinco categorías siguientes:

1. iniciación de fouling
2. transporte a la superficie
3. adhesión a la superficie
4. desprendimiento
5. envejecimiento del depósito

Todos los modelos de fouling analíticos están basados en los apartados 2, 3, y 4 y los efectos de 1 y 5, normalmente, no son tenidos en cuenta.

La investigación que se presenta a continuación<sup>(68)</sup> muestra que la iniciación del fouling es diferente a los otros cuatro apartados que gobiernan el proceso de deposición de fouling puesto esta iniciación es solamente un fenómeno de comienzo de acumulación de fouling, controlado también por los otros cuatro apartados. Por esto es razonable quitar este procesos de los apartados anteriores. La iniciación del fouling proviene de la diferencia de las definiciones de la resistencia al fouling,  $R_f$ . En lo que se refiere a transferencia de calor, para un intercambiador tubular se define  $R_f$  como:

$$R_f = \frac{A_0 \ln(d_0 / d_f)}{2\pi\lambda_f l} \quad [\text{II.27}]$$

donde,

$R_f$  = resistencia al fouling, [ $t^3\text{TM}^{-1}$ ]

$A_0$  = superficie exterior del tubo, [L<sup>2</sup>]

$d_0$  = diámetro exterior del tubo, [L]

$d_f$  = diámetro interior del tubo, [L]

$\lambda_f$  = conductividad térmica, [MLt<sup>-3</sup>T<sup>-1</sup>]

$l$  = longitud del tubo, [L]

Pero cuando se habla de un sistema monitorizado, como se trata más adelante en el apartado II.3 de esta Tesis Doctoral en *Medición del Biofouling*, la resistencia al fouling se determina por la ecuación:

$$R_f = \frac{1}{U_s} - \frac{1}{U_L} \quad [\text{II.28}]$$

donde,

$U_L$  = coeficiente de transferencia de calor para el intercambiador limpio, [Mt<sup>-3</sup>T<sup>-1</sup>]

$U_s$  = coeficiente de transferencia de calor para el intercambiador sucio, [Mt<sup>-3</sup>T<sup>-1</sup>]

Cuando la superficie de transferencia de calor esta limpia:

$$\frac{1}{U_L} = (R_1)_L + R_w + (R_2)_L \quad [\text{II.29}]$$

Cuando la superficie de transferencia de calor esta sucia:

$$\frac{1}{U_s} = (R_1)_s + (R_1)_L + R_w + (R_2)_L + (R_2)_s \quad [\text{II.30}]$$

Introduciendo las ecuaciones [II.29] y [II.30] en la [II.28], se obtiene:

$$R_f = [(R_1)_s - (R_1)_L] + [(R_2)_s - (R_2)_L] + R_{1s} + R_{2s} \quad [\text{II.31}]$$

$R_1$  y  $R_2$  no deberían de cambiar con el aumento de los depósitos,  $R_f = R_{1s} + R_{2s}$ . Pero a menudo  $R_1$  y  $R_2$  cambian con la acumulación del fouling, esto es debido a que existe periodo de inducción. Hasta ahora el periodo de inducción se podría definir

como el intervalo de tiempo durante el cual el descenso de  $R_1 + R_2$  causado por la resistencia al fouling es igual a su incremento. Esta definición sugiere un camino para comprender la iniciación del fouling. Para determinar el periodo de inducción, se debe de tener en cuenta al mismo tiempo, la resistencia al fouling y su efecto en la resistencia térmica debido a la transferencia de calor, de lo contrario el resultado es incorrecto.

El modelo de fouling por partículas<sup>(68)</sup> que se expone se basa en la hipótesis de que la naturaleza de los depósitos no cambia con el tiempo, es decir, la etapa “5” (envejecimiento) no contribuye en la acumulación. Las etapas “1” y “3” están combinadas y forman el proceso de deposición que se describe mediante relaciones empíricas basadas en datos experimentales.<sup>(69)</sup>

Cuando en el mecanismo de difusión ocurre que el tiempo de reposo de las partículas,  $t_p^+$ , es menor de 0.2, se tiene que el flujo de transferencia de las partículas,  $V_t^+$ , es:

$$V_t^+ = 0.089Sc^{-2/3} \quad [\text{II.32}]$$

Si en el mecanismo de inercia de difusión  $0.2 < t_p^+ < 20$  se tiene que:

$$V_t^+ = 324 \times 10^{-4} (t_p^+)^2 \quad [\text{II.33}]$$

Si en el mecanismo de inercia  $t_p^+ > 20$  se obtiene que:

$$V_t^+ = 0.18 \quad [\text{II.34}]$$

El desprendimiento de las partículas de la superficie se puede determinar por medio de la teoría de choque turbulento (figura II.33).<sup>(68,70)</sup> Durante el primer periodo medio entre colisiones  $t_b$  ( $= 100v/V^{*2}$ ), las partículas  $n_{tb}$  se dirigen a la pared que inicialmente esta limpia. Mientras tanto, solamente una fracción P de un área dado de la superficie de la pared está afectada por el choque turbulento en el cual las partículas se pueden desprender de la superficie. Después de un tiempo  $t_b$  el número de partículas que

quedan sobre la pared es  $(1-\eta P)n_{tb}$ , donde  $\eta$  es la eficiencia de transferencia. De la misma forma, después de un tiempo  $2t_b$  se tiene que  $(1-\eta P)n_{tb} + (1-\eta P)^2 n_{tb}$  y después de un tiempo  $qt_b$  se obtendrá la siguiente ecuación:

$$n_d(q) = (1-\eta P)n_{tb} + (1-\eta P)^2 n_{tb} + \dots + (1-\eta P)^q n_{tb} \quad [\text{II.35}]$$

donde  $P$  es una constante estática que se puede calcular con la ayuda de otras experimentaciones.<sup>(71,72)</sup>

$$P = \frac{2\pi \left(\frac{20v}{V^*}\right)^2}{4} \div \left(\frac{630v}{V^*} \frac{135v}{V^*}\right) = 0.00235$$

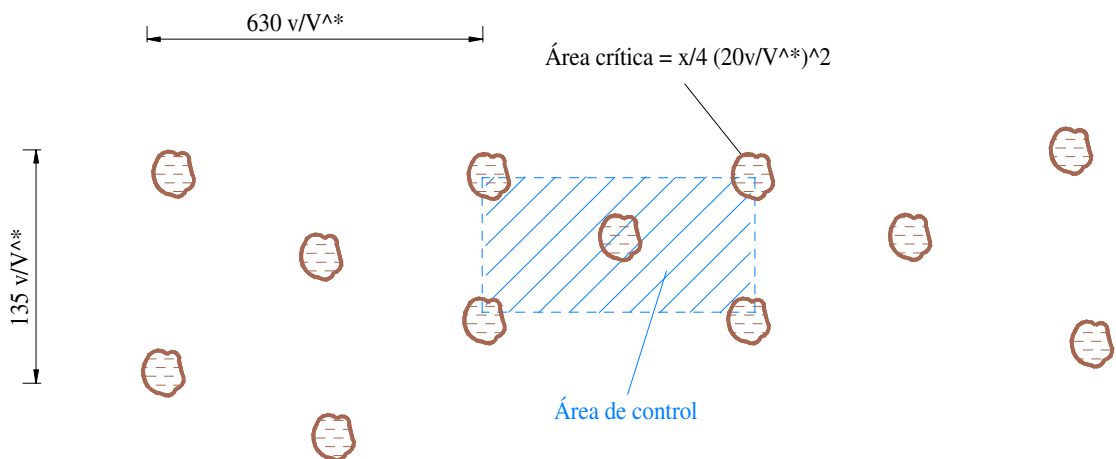


Figura II.33. Representación esquemática de la vista plana de un modelo de choque turbulento.<sup>(68)</sup>

Se sabe de la ecuación [II.35] que durante en tiempo  $t_p$  el número  $n_{db}$  de partículas depositadas en la superficie de la pared son:

$$n_{db}(q) = (1 - \eta P)^q n_{tb} \quad [\text{II.36}]$$

De la necesidad de un flujo de transferencia de partículas adimensional,  $V_t^+$  en  $n_{tb}$  se obtiene que:

$$V_t^+ = \frac{\pi d_p^3 n_{tb}}{6t_b V^*} = \frac{\pi d_p^3 n_{tb} V^*}{600v} \quad [\text{II.37}]$$

$$V_d^+ = \frac{\pi d_p^3 n_{db}}{6t_b V^*} = \frac{\pi d_p^3 n_{db} V^*}{600v} \quad [\text{II.38}]$$

Introduciendo las ecuaciones [II.32, II.33, II.34, II.37 y II.38] en la [II.36] y sabiendo el número de choques,  $q$ ,

$$q = t^+ = \frac{tV^{*2}}{100v}$$

La relación entre  $V_t^+$  y  $V_d^+$  será:

$$V_d^+ = V_t^+ (1 - \eta P)^{t^+} \quad [\text{II.39}]$$

De la definición de resistencia al fouling, la velocidad de crecimiento de fouling se puede expresar como:

$$\frac{dR_f}{dt} = \frac{C_b V^*}{\rho_d \lambda_d} V_d^+ \quad [\text{II.40}]$$

Sustituyendo la ecuación [II.39] en la [II.40] e integrando se obtiene el valor de resistencia al fouling o resistencia a la transferencia de calor,  $R_f$ .

$$R_f = \frac{-100vC_b V_t^+}{V^* \rho_d \lambda_d \ln(1 - \eta P)} \times [1 - (1 - \eta P)^{t^+}] \quad [\text{II.41}]$$

Puesto que  $\eta < 1$  y  $P \ll 1$ , la ecuación [II.39] se puede escribir como una aproximación de la siguiente forma:

$$V_d^+ = V_t^+ e^{(-\eta P t^+)} \quad [\text{II.42}]$$

Así la resistencia a la transferencia de calor se expresa con la siguiente ecuación:

$$R_f = \frac{100vC_b V_t^+}{V^* \rho_d \lambda_d \eta P} \times \left[ 1 - e^{\left( \frac{-\eta P V^{*2}}{100v} t \right)} \right] \quad [\text{II.43}]$$

$R_f^*$ , o resistencia al fouling asintótico, y  $t_c$  se definen de la siguiente forma:

$$R_f^* = \frac{100vC_b V_t^+}{V^* \rho_d \lambda_d \eta P}$$

$$t_c = \frac{100v}{\eta P V^{*2}}$$

De este modo la ecuación [II.43] se puede reescribir como:

$$R_f = R_f^* (1 - e^{-t/t_c}) \quad [\text{II.44}]$$

Puesto que el rendimiento del desprendimiento aumenta con la fuerza de caída de la partículas del depósito, y disminuye con la fuerza de adhesión, o de alojamiento de las partículas a la pared, es razonable considerar que el rendimiento de caída o desprendimiento es proporcional a la fuerza de caída e inversamente proporcional a la fuerza de adhesión.

$$\eta \propto \frac{\text{fuerza de desprendimiento}}{\text{fuerza de adhesión}} \quad [\text{II.45}]$$

Phlips, (1980)<sup>(72)</sup> identificó cuatro tipos de partículas del balance entre las fuerzas de caída y adhesión (tabla II.6). Así la ecuación [II.45] se puede escribir de las siguientes formas:

Partícula grande:

$$\eta = \frac{k_1 F_D}{F_g} \quad [\text{II.46a}]$$

Partícula intermedia:

$$\eta = \frac{k_2 F_L}{F_g} \quad [\text{II.46b}]$$

Partícula pequeña:

$$\eta = \frac{k_3 F_L}{F_a} \quad [\text{II.46c}]$$

Partícula desconocida:

$$\eta = \frac{k_4 F_D}{F_a} \quad [\text{II.46d}]$$

donde  $k_1, k_2, k_3, k_4$ , son constantes.

Tabla II.6. Resumen de fuerzas y regímenes en condiciones de trabajo críticas.<sup>(68)</sup>

Régimen de partícula	Balace de fuerzas	relación $\tau_s - d_p$	Dimensión y forma
Partícula grande	$F_D = F_g$	$\tau_s \propto d_p^1$	$\rho^+ G \propto \text{Re}_p^{*2}$
Intermedia	$F_L = F_g$	$\tau_s \propto d_p^0$	$\rho^+ G \propto \text{Re}_p^{*3}$
Partícula pequeña	$F_L = F_a$	$\tau_s \propto d_p^{-4/3}$	$A_1 \propto \text{Re}_p^{*3}$
Desconocida	$F_D = F_a$	$\tau_s \propto d_p^{-1}$	$A_1 \propto \text{Re}_p^{*2}$

Nota:  $F_a = k_a d_p$ ,  $\rho^+ = \frac{\Delta\rho}{\rho_f}$ ,  $G = \frac{gd_p^3}{v^2}$ ,  $A_1 = \frac{k_1 d_p}{\rho_f v^2}$ ,  $\text{Re}_p^* = \frac{V^* d_p}{v}$

La fuerza de la gravedad neta para un esfera es:

$$F_g = \frac{\pi}{6} d_p^3 (\rho_p - \rho_f) g \quad [\text{II.47}]$$



La fuerza de adhesión se puede expresar como:

$$F_a = F_{a0} e^{\left(-\frac{E}{RT_s}\right)} \quad [\text{II.48}]$$

La fuerza de arrastre,  $F_D$ , ejercida por el fluido sobre las partículas depositadas sobre la pared se define como:

$$F_D = 8\rho v^2 \left( \frac{d_p V^*}{v} \right)^2 \quad [\text{II.49}]$$

La disipación de las partículas sumergidas en la subcapa viscosa viene dada por la siguiente ecuación:

$$F_{Ls} = 0.81\rho v^2 \left( \frac{V^* d_p}{v} \right)^3 \quad [\text{II.50}]$$

Sustituyendo las ecuaciones [II.47, II.48, II.49, II.50] en las ecuaciones [II.46] se obtiene para los diferentes tipos de partículas lo siguiente:

Partícula grande:

$$\eta = \frac{k_1 \text{Re}_p^{*2}}{\rho^+ G} \quad [\text{II.51a}]$$

Intermedia:

$$\eta = \frac{k_2 \text{Re}^{*3}}{\rho^+ G} \quad [\text{II.51b}]$$

Partícula pequeña:

$$\eta = \frac{k_3 \text{Re}^{*3}}{A_2 e^{(-E/RT_s)}} \quad [\text{II.51c}]$$

Desconocida:

$$\eta = \frac{k_4 \text{Re}^{*2}}{A_2 e^{(-E/RT_s)}} \quad [\text{II.51d}]$$

donde,  $A_2 = \frac{F_{a0}}{\rho_f v^2}$ . Sustituyendo  $\eta$  en las ecuaciones [II.41] o [II.46], se puede calcular

la resistencia a la transferencia de calor.

Los procesos que determinan la velocidad y extensión de deposición de partículas son:

1. Transporte de partículas a la superficie
2. Adherencia de partículas sobre la superficie
3. Arrastre de partículas desde la superficie

El transporte y la adherencia al mismo tiempo constituyen el proceso de deposición bruto, así la deposición neta, o el fouling en función del flujo viene dado por:<sup>(73)</sup>

$$\frac{dm_f}{dt} = \Phi_d - \Phi_r \quad [\text{II.52}]$$

donde  $\Phi_d$  y  $\Phi_r$  representan el flujo de deposición bruto y el flujo de arrastre, respectivamente.

A continuación se exponen diferentes teorías sobre adherencia y arrastre de partículas.<sup>(73)</sup>

#### II.1.3.5.1. Adherencia de partículas

Una vez que una partícula llega a una pared tiene la posibilidad de adherirse a ella. Para establecer la probabilidad de partículas o fracción de partículas que se pegan o

adhieren a una pared (antes de cualquier desprendimiento) se define la probabilidad de adherencia,  $S$ .

Si no se tiene en cuenta el asentamiento por gravedad se puede escribir el transporte de partículas desde el flujo a la superficie de deposición como:

$$\Phi_d = K_t(c_b - c_s) = K_d c_b \quad [\text{II.53}]$$

donde la concentración de partículas en suspensión contigua a la superficie de deposición es igual a la concentración de partículas en suspensión adyacente a la pared limpia, es decir,  $c_s = c_w$ , cuando la superficie de deposición esta limpia, por ejemplo libre de adherencia de partículas.

Para calcular el valor de  $S$  se realiza una aproximación en la ecuación [II.53], igualando la concentración de partículas en suspensión contigua a la superficie de deposición,  $c_s$ , a cero, lo que temporalmente puede asimilarse como:

$$\Phi_d = K_t c_b S = K_d c_b \quad [\text{II.54}]$$

De este modo,

$$S = K_d / K_t = (K_d)_{\text{actual}} / (K_d)_{S=1} \quad [\text{II.54a}]$$

La probabilidad de adherencia es una medida eficaz y se obtiene de la tendencia de las partículas a la adhesión. El cálculo de  $S$  se determina de la ecuación [II.54] sabiendo que  $\Phi_d$  y  $c_b$  están comprendidos entre los valores de cero a la unidad. Cuando el valor de  $S$  es mayor de la unidad se introduce el valor de  $K_d$  o coeficiente de deposición, por ejemplo en el caso de asumir una difusión en lugar de un régimen de inercia. Sin embargo, esto da lugar a una pequeña penetración dentro del proceso de adherencia de la partícula, añadiendo al estudio las fuerzas de superficie y fuerzas hidrodinámicas cerca de la pared.

Los coeficientes de deposición medidos para hidrosoles del agua, opuestos a los aerosoles del aire, son uno de los sistemas de magnitud más pequeña en donde se podrían predecir las fuerzas de superficie para  $S = 1$ , por ejemplo, para un transporte puro. Una aproximación fundamental a los procesos de adherencia de partículas en un medio líquido iónico, cuando el transporte es en régimen difusional, requiere consideraciones de las fuerzas de superficie que existen entre una partícula coloidal y una pared. Las dos más importantes son:<sup>(73)</sup>

1. Fuerzas de London-Van der Waals, que surgen de la interacción de los momentos de fluctuación entre dipolos generados por el movimiento de electrones alrededor de núcleo o de los átomos neutros. En un fluido de fase única, las fuerzas resultantes entre partículas y entre una partícula y una superficie son siempre atractivas. Para  $d_p < 100 \mu\text{m}$ , las fuerzas de Van der Waals predominan sobre el efecto de la gravedad.
2. Las fuerzas de interacción entre capas bipolares, que surgen de cargas eléctricas adquiridas comúnmente por partículas o superficies sumergidas en un electrolito, y por la capa de difusión de iones en el líquido adyacente a estas superficies. Si las partículas y la pared tienen cargas opuestas, estas fuerzas son de atracción y si las cargas son iguales, las fuerzas son de repulsión.

Los potenciales de una superficie de capa bipolar se pueden cambiar de positivo a cero y a negativo, por el incremento del pH, así que a valores de pH entre los puntos de carga cero para partículas y pared, respectivamente, dan lugar a grupos de fuerzas atractivas y la adherencia es mayor. A valores de pH bajos o por encima de este rango, las capas de doble polaridad se repelen y la adhesión es mucho más pequeña. Este resultado deseable puede ser efectivo con un control del pH, pero desde el punto de vista de la corrosión puede que este tratamiento no sea factible porque es muy caro para grandes volúmenes de agua. En algunos casos se puede obtener el mismo resultado, de forma más económica, utilizando pequeñas cantidades de productos químicos disueltos en la solución. La adherencia puede también ser reducida por el aumento del espesor de las capas de doble polaridad repelidas.

Para capas de doble polaridad repelidas, la adherencia antes que el transporte controla los procesos de deposición de partículas. La velocidad de adherencia inicial es función de la concentración de las partículas y varía con la temperatura de la pared. Sin embargo, los valores de flujo de deposición inicial estimados desde los primeros principios, a pesar de que muestran tendencias cualitativas correctas, son cuantitativamente de magnitudes más pequeñas que las medidas experimentales. Esta deficiencia se puede atribuir en un principio a fallos de la teoría electrocinética o a heterogeneidades tenidas en cuenta apropiadamente en distribución de cargas y en geometría microscópica de superficies reales.

Para capas dobles atrayentes, sin embargo, el transporte de partículas finas controla la deposición inicial en flujo laminar, pero el transporte y la adherencia deben ser considerados en flujo turbulento. Esto requiere el estudio de fuerzas hidrodinámicas, que juegan un papel muy importante cerca de la pared.<sup>(73)</sup>

Para una partícula esférica que está sobre una superficie plana expuesta a un flujo cortante turbulento, la mayor fuerza hidrodinámica es paralela a la superficie y es directamente proporcional al producto del esfuerzo cortante sobre la pared y al cuadrado del diámetro de las partículas. Esta fuerza tangencial debería tender a mover la partícula lejos de su posición inicial.

Muchos investigadores han anotado la importancia de la primera fuerza de sustentación analizada por Saffman, (1968)<sup>(74)</sup> que afecta, en flujo turbulento, al comportamiento de la partícula próxima a la pared. La fuerza de sustentación es la experimentada por una partícula que tiene una velocidad longitudinal relativa al flujo del fluido viscoso paralelo a la pared. Según el análisis de este investigador<sup>(74)</sup> la fuerza de sustentación está orientada hacia la pared, o está cerca de ella, cuando el movimiento de la partícula local paralelo a la pared es más rápido que el fluido, por ejemplo, un flujo de circulación descendente vertical donde la densidad de la partícula es mucho mayor que la densidad del fluido, es decir,  $\rho_p \gg \rho$ , y lejos de la pared para el caso contrario, ejemplo un flujo ascendente vertical con  $\rho_p \gg \rho$ . El análisis, sin embargo, es

para un flujo cortante ilimitado y debe ser drásticamente modificado en el caso de que se trate del flujo cercano a la pared.<sup>(73)</sup> Así, el efecto de disminución de velocidad de partícula sobre la pared, especialmente cuando el fluido es un líquido (mejor que un gas), puede resultar constante para la fuerza de sustentación neta para un flujo descendente (con  $\rho_p > \rho$ ) orientado lejos de la pared. Esta fuerza es proporcional al cuadrado del diámetro de la partícula para un flujo cortante ilimitado y es proporcional al cubo del diámetro de la partícula cuando ésta está dentro de la subcapa viscosa.

Otra fuerza hidrodinámica cercana a la pared es la ejercida por el fluido de drenaje o la fuerza de interacción viscosa. Cuando una partícula se aproxima a una pared hay un aumento de la resistencia viscosa que afecta al movimiento de la partícula, puesto que la fricción entre el fluido y las dos superficies aproximadas aumenta progresivamente la fuerza requerida para mover el fluido entre la trayectoria de la partícula. El efecto neto de esta fuerza detiene o inhibe la deposición.

Así las fuerzas de drenaje, sustentación y tangenciales, son todas proporcionales al diámetro de la partículas,  $d_p$ , elevado al cuadrado o a más potencia, debido al fenómeno viscosidad. Las fuerzas de drenaje y sustentación se consideran más grandes para un líquido que para un gas. Las fuerzas de drenaje y tangenciales, y en la mayoría de los casos la fuerza de sustentación también (exceptuando cuando se trata de un flujo descendente para un caso de gas-sólido) inhiben el proceso de adherencia de partículas, que se realiza finalmente en virtud de las fuerzas de atracción sobre la superficie. Es razonable considerar que esta inhibición de la adherencia de la partículas es más probable que se venza cuando el tiempo de residencia de la partícula en la capa viscosa es más grande. Esta idea se incorpora al modelo de adherencia en serie con transferencia de masa que a continuación se detalla.<sup>(73)</sup>

Para describir este modelo se considera en un principio en común, el fouling por micro-partículas y el fouling por reacción química. De este modo, en general, el flujo de deposición inicial sobre la pared como resultado de la adherencia viene dado por:

$$\Phi_{do} = K_a c_w^n \quad [\text{II.55}]$$

donde,

$\Phi_{do}$  = flujo de deposición de partículas en tiempo cero, ( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ), [ $\text{ML}^{-2}\text{t}^{-1}$ ]

$K_a$  = coeficiente de adherencia, ( $\text{m}^{3n-2}/\text{kg}^{n-1} \cdot \text{s}$ ), [ $\text{Lt}^{-1}$ ]

$c_w$  = concentración de partículas en suspensión adyacente de la superficie en una pared limpia, ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ), [ $\text{ML}^{-3}$ ]

$n$  = orden del proceso de velocidad de adherencia, (adimensional)

El parámetro  $K_a$ , es proporcional al producto de la constante de velocidad cinética, y se rige por la relación normal de Arrhenius de la temperatura de la superficie y la partícula o el tiempo de residencia del fluido en la cercanía de la superficie. Si se supone flujo turbulento, se tiene que el valor de  $K_a$  es igual a la siguiente ecuación:

$$K_a = e^{-E/RT_s} v / K'' (v^*)^2 \quad [\text{II.56}]$$

Donde la constante de adherencia  $K''$  incluye el factor pre-exponencial y el factor proporcional al tiempo de residencia.

Si la deposición inicial sobre la pared se trata como un proceso en el cual la transferencia de masa es seguida por la adherencia de partículas, las dos etapas ocurren en serie, de aquí se tiene que el flujo de deposición de partículas en tiempo cero es igual a:

$$\Phi_{do} = K_m (c_b - c_w) = K_a c_w^n \quad [\text{II.57}]$$

de donde:

$$\Phi_{do} = \frac{c_b}{\frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_a c_w^{n-1}}} \quad [\text{II.58}]$$

En flujo turbulento, existen estudios teóricos y empíricos que dicen que para partículas finas suspendidas en un fluido,  $K_m$ , o coeficiente de transferencia de masa viene dado por la siguiente ecuación:

$$K_m = v^*/K' Sc^{2/3} \quad [\text{II.59}]$$

donde,

$K'$  = coeficiente adimensional

$Sc$  = número de Schmidt, =  $v/D$ , (adimensional)

En la ecuación [II.58] si sustituimos, el valor de  $K_m$  por el ecuación [II.59], el término  $c_w$  por la ecuación [II.57] y  $K_a$  según [II.56] se obtiene la siguiente igualdad:

$$\Phi_{do} = \frac{c_b}{\frac{K' Sc^{2/3}}{v^*} + \left( \frac{K'' e^{E/RT_s} (v^*)^2}{v \Phi_{do}^{n-1}} \right)^{1/n}} \quad [\text{II.60}]$$

Esta última ecuación en conjunto con:

$$(dR_f / dt)_{t=0} = \dot{R}_{fo} = \Phi_{do} / \lambda_f \rho_f \quad [\text{II.61}]$$

ha dado lugar a algunos resultados relacionados con la velocidad de desarrollo inicial del depósito en el fouling por reacción química, pero en este modelo se puede aplicar también para el fouling por micro-partículas.

Para el caso de deposición inicial de una partícula coloidal bajo condiciones de capas de doble polaridad atractiva, se asume, en semejanza con la situación de capa doble de polaridad repelente, que  $n = 1$ . De este modo, para condiciones isoterma, la ecuación [II.60] se simplifica a:

$$\Phi_{do} = \frac{c_b}{\frac{K' Sc^{2/3}}{v^*} + K'' (v^*)^2} \quad [\text{II.62}]$$



Esta ecuación muestra un máximo en el coeficiente de deposición para tiempo igual a cero,  $K_{do}$  ( $= \Phi_{do}/c_b$ ), con respecto a  $v^*$ , siendo  $v^* = (K'Sc^{2/3} / 2 K'')$ . Este máximo representa el punto en el cual el transporte da lugar a la adherencia siendo el factor principal que afecta a la velocidad de deposición inicial de partículas.

Para el caso de deposición de adherencia controlada, ocurre que  $c_w = c_b$  y la ecuación [II.60] con  $n = 1$  se reduce a:

$$K_{do} = K_a = \frac{\Phi_{do}}{c_b} = \frac{v}{K'' e^{E/RT_s} (v^*)^2} \quad [II.63]$$

Teniendo en cuenta que para un líquido,  $e^{E/RT_s}$ , aumenta más que  $v$  con el descenso de la temperatura de la pared,  $K_{do}$  debería disminuir si  $T_s$  se hace más bajo, por ejemplo, por un aumento de velocidad (en un caso real, por recirculación de una parte del fluido caliente de salida en un intercambiador sin la entrada del agua de refrigeración) o por el uso de algún dispositivo que aumente la transferencia de calor. Sin embargo, aunque sea poco probable que ocurra en control de transporte un aumento de velocidad también produce un descenso de  $K_{do}$  (ecuación [II.63]). El descenso de  $K_{do}$  por un aumento de intensidad de turbulencia cerca de la superficie de transferencia de calor, da lugar a un aumento en la velocidad de desprendimiento en la subcapa viscosa y, por lo tanto, un aumento de la constante de adherencia de primer orden isotérmica,  $K''$ .

Crittenden et al., (1994)<sup>(75)</sup> dedujeron que un aumento de la densidad de la matriz da lugar a una temperatura constante de superficie,  $\dot{R}_{fo}$ , así el fouling por hidrocarburos desciende. Este resultado, que podría ser aplicable también al fouling por micro-partículas, se puede explicar por un nuevo aumento de  $K''$  en virtud de un aumento de la turbulencia.

El gran efecto que tiene un aumento del diámetro de las partículas,  $d_p$ , en el descenso de la adherencia, todavía es objeto de estudio. Este efecto se manifiesta en la

ecuación [II.63] como un aumento de  $K''$ . Así, cualitativamente, un aumento de  $d_p$  tiene el mismo efecto bajo condiciones de control de adherencia que el efecto que tiene un control de transporte difusional, al contrario de lo que ocurre con un control de transporte de inercia.<sup>(73)</sup>

La velocidad declinante de la acumulación de partículas con el tiempo que se observa comúnmente en el fouling por partículas, puede ser atribuida a un descenso de la velocidad de deposición, habitualmente referido a un auto-retardo, y/o a un aumento del re-arrastre de partículas.

Con respecto al auto-retardo, algunos estudios<sup>(73)</sup> han notado la posibilidad de que la disminución del transporte de partículas, en casos de partículas muy finas, es debido a que ocupan las cavidades formadas por la propia rugosidad de la superficie. Los mecanismos más comunes de auto-retardo para el fouling por partículas son tres:<sup>(73)</sup>

1. Se produce un descenso progresivo de la adherencia de partículas sobre la pared u otras partículas cuando la superficie base se cubre con depósito. Esto ocurre de una forma mayor, cuando esferas coloidales, fijadas uniformemente y con cargas altas que retienen su carga después de la deposición, se depositan sobre una superficie lisa cargada opuestamente pero de forma más moderada. Esto da como resultado que la carga sobre la pared se reduce y se cambia eventualmente, todo esto, mientras que la superficie cubierta por una monocapa de esferas nunca excede del 10%, aun cuando se aproxime a condición asintótica. Esta condición ocurre más comúnmente en experimentos de laboratorio controlados estrictamente que en intercambiadores de calor industriales, donde la deposición multi-capas es debida frecuentemente a las condiciones de la partícula y de la superficie, y la deposición monocapa es considerablemente atenuada o simplemente no existe. Se ha sugerido que el retardo de la deposición multi-capas se ayuda del descenso de la adsorción de iones de distinta carga tanto en las partículas depositadas como las que se están depositando, mientras que las capas de las partículas estén creciendo. De este modo se origina un decrecimiento de la neutralización de las cargas de las partículas, así, las partículas

en suspensión en mayor cantidad se repelen por las partículas que ya están depositadas. De esta forma la adherencia de las partículas suspendidas a la superficie expuesta al depósito decrece con el tiempo.

2. En presencia de una pared calentada, cuando el depósito se hace más grueso, ocurre un descenso de la temperatura de interfase depósito-fluido,  $T_s$ . Este mecanismo asume que se permite el descenso de flujo de calor cuando proceda la deposición, este proceso es mejor que mantener una alta temperatura en la pared, consecuentemente  $T_s$  desciende con el tiempo. El primer término en el denominador de la ecuación [II.60] debería aumentar con el tiempo debido al aumento del número de Schmidt,  $Sc$ , del líquido, mientras el segundo término, con  $n = 1$ , también debería aumentar si se considera que  $e^{E/RT_s}$  aumenta más que  $v$ . De este modo, el efecto neto de la disminución en  $T_s$  da lugar a un descenso de la velocidad de deposición de las micro-partículas.
3. Mientras el depósito se haga más grueso, la inhibición aumentada de la adherencia, por el aumento de la velocidad de formación del depósito es debida a la obstrucción de conducto. Este mecanismo depende del aumento suficiente del área de la sección transversal del depósito que ocupa una fracción significativa de la sección transversal del flujo total confinado, y del rendimiento volumétrico de la suspensión siendo mantenido a pesar del aumento de la resistencia al flujo.

El auto-retardo es un fenómeno que ocurre espontáneamente, así que no está bajo el control de diseñadores y operadores.

#### II.1.3.5.2. Re-arrastre de partículas

El fouling por partículas, que difiere de la mayoría de otras categorías de fouling tiene la particularidad de que mientras el depósito se esté formando no se detiene con el tiempo. Lo más habitual es que se produzca en primer lugar una parte de la masa del

depósito de fouling,  $m_f$  (o  $R_f$ ) al cual le sigue una velocidad de caída cuando  $m_f$  o ( $R_f$ ) se aproximan a valores asintóticos,  $m_f^*$  o ( $R_f^*$ ). Este comportamiento asintótico, excepto para casos especiales, se explica normalmente por la suposición de algún re-arrastre de partículas.<sup>(73)</sup>

Esta aceptado por Kern & Seaton, (1959)<sup>(66)</sup> y otros investigadores, que bajo condiciones donde se alcancen valores asintóticos de  $R_f$ , el cambio de depósito en presencia de una deposición constante esta gobernado por la siguiente ecuación:

$$\Phi_r = bm_f \quad [\text{II.64}]$$

Esta ecuación, que implica un depósito de fouling uniformemente homogéneo, ha sido racionalizado teóricamente por la suposición de que las tensiones térmicas en todo el depósito son responsables su deterioro y, por lo tanto, de su desprendimiento, pero la teoría no ha sido demostrada experimentalmente. Si se supone un flujo de fluido libre de partículas, es decir, sólo se tiene en cuenta las partículas inicialmente depositadas, se tiene que:

$$-\frac{dm_f}{dt} = bm_f \quad [\text{II.65}]$$

Integrando la ecuación [II.65] entre los límites ( $m_{f0}$ , 0) y ( $m_f$ , t), el resultado es:

$$\frac{m_f}{m_{f0}} = e^{-bt} \quad [\text{II.66}]$$

Esto se aproxima con los resultados de los datos experimentales para el caso de desprendimiento inicial, pero no cuando el depósito se vuelve a reducir a partículas. Sin embargo, bajo la condiciones actuales de fouling, se evita la reducción del depósito, lo que proporciona una justificación empírica para la ecuación [II.64].

Si se sustituye  $\Phi_r$  de la ecuación [II.52] por la ecuación [II.64] se obtiene la siguiente igualdad:

$$\frac{dm_f}{dt} = \Phi_d - bm_f \quad [\text{II.67}]$$

Siguiendo los pasos de Kern & Seaton, (1959)<sup>(66)</sup> se supone que no ocurre el auto-retardo y, por lo tanto, que  $\Phi_d$  no varía con el tiempo. Integrando la ecuación [II.67] entre los límites (0,0) y (t,  $m_f$ ) se tiene que:

$$m_f = m_f^* (1 - e^{-bt}) \quad [\text{II.68}]$$

donde la masa de depósito asintótico por unidad de superficie,  $m_f^*$ , es igual a  $\Phi_d/b$ . En términos de resistencia a la transferencia de calor:

$$R_f = R_f^* (1 - e^{-t/t_c}) \quad [\text{II.69}]$$

donde,

$$t_c = 1/b$$

$$R_f^* = \dot{R}_{fo} t_c$$

La ecuación [II.69], comúnmente conocida como la de Kern-Seaton, se usa mucho para relacionar los datos de fouling que muestran una tendencia de caída con el comportamiento asintótico.

Algebraicamente, el tiempo constante  $t_c$  se puede interpretar como el cociente entre  $R_f^* / \dot{R}_{fo}$  (o  $m_f^* / \Phi_d$ ), por ejemplo, el tiempo en que se tarda en llegar a una resistencia a la transferencia de calor asintótica,  $R_f^*$  (o a una  $m_f^*$ ) en los valores de fouling iniciales; o el tiempo en conseguir valores de  $(1 - e^{-1}) R_f^*$ , por ejemplo, a  $0.632 R_f^*$  (o  $0.632 m_f^*$ ) en valores de fouling actuales. Físicamente, puesto que  $t_c = 1/b = m_f / \Phi_r$  por la ecuación [II.64], se puede decir que este parámetro es el tiempo de residencia medio de las partículas depositadas sobre la superficie de deposición.

Taborek et al., (1972)<sup>(76)</sup> demostraron que el re-arrastre se ayuda de la tensión cortante hidrodinámica,  $\bar{\tau}_s$ , en la superficie y es obstruido por la resistencia de enlace,  $\Psi$ , del depósito, por lo tanto,  $b \propto \bar{\tau}_s$ , así,

$$t_c \propto \frac{\Psi}{\bar{\tau}_s} \quad [\text{II.70}]$$

Una condición necesaria para el re-arrastre es que  $b$  exceda del valor crítico, es decir,

$$\frac{\bar{\tau}_s}{\Psi} > \left( \frac{\bar{\tau}_s}{\Psi} \right)_{\text{crit.}} \quad [\text{II.71}]$$

Como,  $\bar{\tau}_s = \rho(v^*)^2$ , se deduce que para un flujo estable y un depósito permanente,  $v^*$  debe exceder un poco del valor crítico.

Debería también tenerse en cuenta, que mientras la ecuación original de Kern-Seaton no considera auto-retardo del proceso de deposición, se puede derivar el mismo resultado por la suposición de auto-retardo con o sin re-arrastre de partículas. En derivaciones alternativas, el auto-retardo esta representado por una expresión obtenida de  $\Phi_{do}$  similar a  $bm_f$  o por un factor modificado de  $\Phi_{do}$  similar a  $e^{-bt}$ . La ecuación [II.69] es, por lo tanto, la que más se acerca a una igualdad empírica útil para el ajustado de la curva pero sometida a interpretaciones que dependen del proceso de fouling específico.

La caída del fouling a un valor asintótico de  $m_f^*$  da lugar a una posible operación indeterminada en la condición asintótica. Si  $R_f^*$  ( $=m_f^*/\lambda_f \rho_f$ ) es aceptablemente bajo, esta operación es viable sin limpieza, además,  $R_f^*$  varia con los parámetros de operación como la velocidad del fluido o la temperatura de la superficie.

Adoptando el modelo de re-arrastre de Kern & Seaton, (1959)<sup>(66)</sup> y Taborek et al., (1972)<sup>(76)</sup> que dice que el fouling asintótico es el resultado del re-arrastre de

partículas sin auto-retardo, luego  $\Phi_d = \Phi_{do}$ . Cuando  $R_f^* = \dot{R}_{fo} t_c$ , de la ecuación [II.70] se obtiene que:

$$R_f^* \propto \dot{R}_{fo} \frac{\Psi}{\tau_s} \quad [II.72]$$

Pero  $\dot{R}_{fo}$  se relaciona con  $\Phi_{do}$  por la ecuación [II.61], y  $\bar{\tau}_s = \rho(v^*)^2$  por la ecuación de  $v^*$ . Por lo tanto la ecuación [II.72] se puede escribir como sigue:

$$R_f^* \propto \Phi_{do} \frac{\Psi}{\rho(v^*)^2} \quad [II.73]$$

Se considera primero el fouling por micro-partículas en flujo turbulento bajo control (difusional) de transporte. Luego cuando  $\Phi_{do} = K_{do} c_b = K_t c_b = K_m c_b$ , de las ecuaciones [II.59] y la siguiente obtenida de los estudios de Kramers & Kruyger, (1956)<sup>(77)</sup>:

$$K_m / v^* = 0.5385 / (z^+)^{1/3} Sc^{2/3} \quad [II.74]$$

Se obtiene que:

$$R_f^* \propto (v^*)^{m-2} v^{1-m} / Sc^{2/3} \quad [II.75]$$

donde  $2/3 \leq m \leq 1$ . Además  $R_f^*$  decrece cuando  $v^*$  aumenta y la temperatura disminuye ( $Sc^{2/3}$  aumenta mucho más que  $v^{1-m}$  con el descenso de temperatura). Si se considera ahora el control de adherencia de la partículas iniciales, y se sustituye la ecuación [II.63] en la [II.73] se tiene que:

$$R_f^* \propto \mu e^{-E/RT_s} / \rho^2 (v^*)^4 \quad [II.76]$$

Otra vez  $R_f^*$  decrece cuando  $v^*$  aumenta y  $T_s$  disminuye.

De las ecuaciones [II.59] o [II.74] y [II.75] se deduce que  $\dot{R}_{fo} (= \Phi_{do}/\lambda_f \rho_f)$  crece pero  $R_f^*$  disminuye con el aumento de la velocidad del fluido cuando se esta en condiciones de transporte, tal y como muestra la figura II.34A, donde se cruzan las curvas.

Por otra parte, las ecuaciones [II.63] y [II.76] indican que  $\dot{R}_{fo}$  y  $R_f^*$  decrecen con el aumento de la velocidad del fluido en el caso de adherencia, como muestra la figura II.34B (donde no se cruzan las tendencias).

Estos gráficos son una prueba, de como  $\dot{R}_{fo}$  solo varía con la velocidad, para determinar si es posible el transporte o la adhesión de partículas que dominan el proceso inicial de deposición para un fouling de partículas pequeñas.

Finalmente, la predicción de que  $R_f^*$  para el fouling por micro-partículas cae con un aumento de la velocidad del fluido esta basado en la suposición de que la condición asintótica es causada exclusivamente por el re-arrastre de partículas desde un depósito homogéneo según la ecuación [II.64], ayudado por el auto-retardo de deposición.

Esta hipótesis puede ser cuantitativamente probada por la observación de si  $R_f^*$  se puede reducir por un aumento de la velocidad. Si el resultado es positivo, entonces el efecto de la velocidad puede ser un método de limpieza parcial.<sup>(73)</sup>



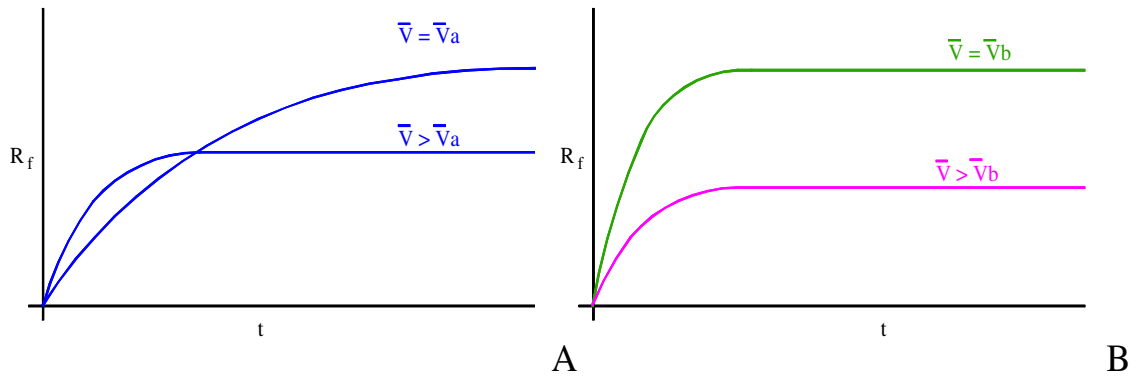


Figura II.34. Resistencia al fouling frente al tiempo en el caso de fouling asintótico debido a re-arrastre con: (A) deposición de transporte difusional controlado y (B) deposición de adherencia controlada.<sup>(73)</sup>

#### II.1.3.6. FOULING HELADO

Es la solidificación de un líquido o de alguno de sus constituyentes con un punto de fusión más alto, en una superficie enfriada.

### II.1.4. CLASIFICACIÓN DEL BIOFOULING

Una clasificación importante del biofouling es la que atiende al tamaño de los organismos que van a formar el depósito, puesto que en una instalación industrial es de vital importancia localizar el tipo de biofouling, así, se divide en:

- Microfouling
- Macrofouling

Los sistemas de refrigeración se ven afectados por la presencia del biofouling sobre la superficie interior y exterior de los tubos, placas, etc. Las especies que causan estos problemas en los sistemas de agua de refrigeración varían de unos lugares a otros y de unas plantas a otras. En un lugar, una determinada especie puede representar un gran problema mientras que en otro su efecto apenas tiene importancia. Generalmente, ninguna de las especies presentes en un determinado tipo de biofouling constituye un problema potencial por sí sola. Muchas veces plantas industriales localizadas en el mismo estuario marino y tomando el suministro de agua de la misma fuente están sujetas a variedades diferentes de fouling.

Para determinar la fuente de los problemas de los condensadores en lo que se refiere al fouling en general, el *Electric Power Research Institute* (EPRI), en 1981, examinó 415 unidades ensuciadas. El reconocimiento dio como resultado que el biofouling en el condensador era la causa dominante de las pérdidas. La figura II.35 representa los organismos relativos de biofouling en el sistema de refrigeración de un condensador, para 356 unidades de planta examinadas.<sup>(78)</sup>

En estudios llevados a cabo por Chow & Kawaratani, (1983)<sup>(79)</sup> con datos suministrados por el EPRI, de Palo Alto en California, se puede comprobar que el punto principal de localización del biofouling en las instalaciones industriales es el condensador (micro y macrofouling) seguido de la estructura del canal de suministro de agua (macrofouling). La tabla II.7 muestra las zonas de localización del biofouling en un sistema de refrigeración.

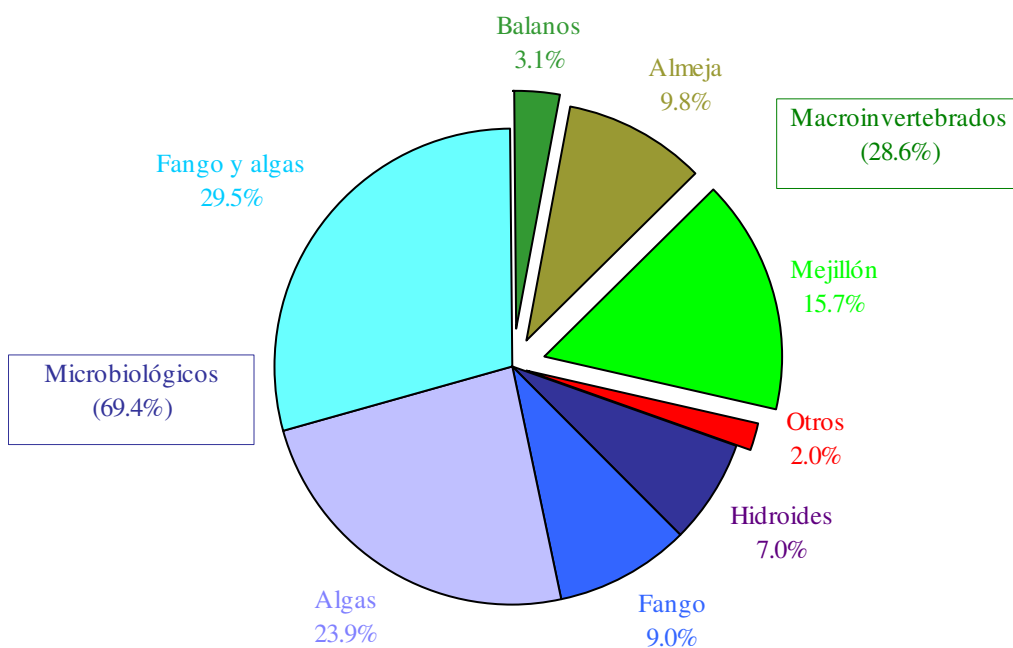


Figura II.35. Organismos de biofouling adheridos a sistemas de refrigeración basándose en el examen de 356 unidades.<sup>(80)</sup>

Tabla II.7. Localización del biofouling en un sistema de agua de refrigeración.<sup>(79)</sup>

LOCALIZACIÓN	Nº DE UNIDADES	% DE UNIDADES
Estructura de entrada	59	16.1
Canal entrada, conductos y tuberías	10	2.7
Cajas de agua	34	9.3
Tubos de condensador	223	60.8
Torres de refrigeración	27	7.3
En todo el sistema	14	3.8
TOTAL	367	100

Es bien conocido que el problema de biofouling se agrava en los meses de verano, debido a que las mayores temperaturas normalmente favorecen los niveles de crecimiento en los procesos biológicos. Sin embargo, existen otros factores que pueden

ser la causa indirecta de que se perciba un crecimiento en la intensidad del biofouling durante el verano. Por ejemplo, la velocidad del agua en los intercambiadores de calor-condensadores de una planta energética terrestre o marina, debe ser aumentada en esta época para proporcionar una mayor capacidad de enfriamiento, contrarrestando la disminución en la transferencia de calor.

Los datos referentes a los períodos de asentamiento y abundancia relativa de organismos contribuyen significativamente a la hora de distribuir el biofouling por áreas geográficas. En general, la mayor producción de biofouling se genera en la cercanía de las áreas costeras y se ve incrementado cerca del Ecuador. También el período del año es un factor determinante de la dependencia geográfica que tienen los problemas de este fenómeno. La presencia de larvas de mejillones, *Mytilus edulis*, proporciona un buen ejemplo de esta relación. En las costas de Nueva Inglaterra en aguas frías, el problema del biofouling debido al mejillón no se manifiesta o disminuye durante el invierno, mientras que en aguas tropicales este problema permanece todo el año. La cantidad de fouling marino tiende a estar indirectamente relacionada con la costa y la profundidad del agua, se ha comprobado que en el Atlántico Norte a una profundidad de aproximadamente 750 m existen zonas totalmente libres de fouling, en definitiva, se ha comprobado que a medida que se incrementa la profundidad el crecimiento del microfouling decrece.<sup>(81)</sup>

La situación de la planta industrial tiene gran importancia, sobre todo en zonas en las que la temperatura varía geográficamente o está fuertemente influenciada por las estaciones anuales como ocurre en USA, en donde es frecuente tener durante todo el año temperaturas bajas de agua de refrigeración en el norte, al contrario de lo que ocurre en la zona sur en la que las temperaturas tienen acusadas diferencias de invierno a verano. El efecto inmediato de estos cambios de temperatura, es el aumento en la contrapresión del vapor que se incrementa debido al descenso del rendimiento del condensador producido al cambiar las condiciones de verano a invierno. El aumento del

nivel de calor para el mismo incremento de la contrapresión, sin embargo, es unas tres veces más alto en el verano que en el invierno.<sup>(82)</sup>

Se dispone de información referente a la mayoría de los organismos que forman el fenómeno no deseable de biofouling, estos son a menudo divididos en dos grupos:

- Inmóviles
- Semi móviles

Se designa como organismo inmóvil a aquel que no es capaz de ejecutar ningún movimiento después de estar adherido. Este tipo de organismos puede ser también dividido a su vez en dos grandes grupos, los que poseen capa dura y los que carecen de ella. Entre los primeros se citan los balanos, moluscos y briozoos, siendo los de sin capa dura los pertenecientes al grupo de las algas marinas, briozoos filamentosos, hidroides y esponjas.

Los organismos semimóviles, generalmente permanecen adheridos en un mismo lugar durante toda su vida pero teniendo la capacidad de movimiento. Estos organismos están representados por las anémonas y los mejillones.

Todos los organismos productores del biofouling entran en los sistemas en su forma microscópica. Para su supervivencia, la mayoría se adhieren a la superficie en un período corto de tiempo, generalmente períodos de minutos u horas. Durante este corto período de tiempo, los organismos son mas sensibles a las condiciones ambientales desfavorables. Los moluscos bivalvos y los balanos forman una capa dura una vez que se han adherido siendo capaces de permanecer largos períodos de tiempo expuestos a procesos químicos que tienen por objetivo el desprendimiento de los mismos. En ocasiones, organismos con capa blanda, tales como briozoos, esponjas, y probablemente algunas bacterias marinas y organismos unicelulares, permanecen insensibles a la química, completando su ciclo de vida.<sup>(81)</sup>

A continuación, se tratan los dos apartados citados al principio de este apartado, que clasifican al biofouling según el tamaño de los organismos: microfouling y macrofouling.

#### II.1.4.1. MICROFOULING

En los intercambiadores de calor el desarrollo de la película microbiana o microfouling, en los tubos y las zonas alrededor de éstos, plantean graves problemas que traen consigo considerables pérdidas económicas. El factor de costo de los problemas relacionados con el microfouling ha adquirido gran importancia y debe ser tenido en cuenta por los diseñadores, siendo generalmente necesario sobredimensionar el equipo, incrementando el área de la superficie de contacto del intercambiador de calor, para aumentar su capacidad, previniendo la posible pérdida de rendimiento de éste.

La experimentación de este trabajo de Tesis Doctoral se centra en el problema de microfouling, puesto que se trata únicamente el biofouling creado en el interior de los tubos de una planta piloto de intercambiadores de calor.

#### II.1.4.2. MACROFOULING

El macrofouling en los sistemas de refrigeración industrial se localiza principalmente en las tuberías de aspiración y descarga canalizadoras del agua de alimentación. Dentro del macrofouling caben destacar, entre otros muchos organismos marinos, las siguientes especies: *Mytilus edulis*, *Pollicipies cornucopia* y *Balanos balanoide*, que se adhieren a las tuberías y filtros, dando lugar a considerables pérdidas de carga.

Un problema grave a considerar en las instalaciones industriales, debido a este fenómeno, es el gasto económico ocasionado por las limpiezas mecánicas periódicas con sus correspondientes paradas imprevistas y tiempos muertos.<sup>(83-85)</sup>

En USA, en determinadas zonas de los lagos Eire y Ontario se han observado poblaciones de mejillones *zebra mussel* que han experimentado un alarmante crecimiento. Este tipo de mejillón originario de Rusia ha causado innumerables pérdidas económicas y ha sido objeto de estudio durante dos décadas, generando más de 600 publicaciones en la Unión Soviética.

Para dar una idea del volumen de este problema se puede decir como ejemplo, que en sistemas de tuberías industriales se han detectado poblaciones de 0.5 millones de individuos/m<sup>2</sup>, formando capas de 1 a 15 cm de espesor y niveles de biomasa de 30 Kg/m<sup>2</sup>. En túneles de suministro de agua, se han calculado poblaciones de 2000 t.<sup>(86-89)</sup>

#### II.1.4.2.1. Características de los sistemas de suministro del agua de refrigeración industriales

De forma general, en todos los sistemas se hace necesario diseñar barreras para su instalación en la zona de entrada para impedir el paso de organismos marinos de gran tamaño, así como de aquellos elementos que puedan flotar en el agua. Estas barreras son sobrepasadas por larvas y organismos bentónicos que posteriormente colonizan los conductos del sistema de refrigeración extendiéndose por las grandes superficies de los mismos haciendo de éstos su hábitat.

Este hábitat artificial creado por ellos mismos contribuye en muchas ocasiones de forma alarmante al crecimiento de estos organismos bentónicos. A menudo, la colonización se produce masivamente, tanto en términos de biomasa como de

diversidad de organismos, constituyendo un medioambiente único para el estudio de una comunidad ecológica.<sup>(5)</sup>

En las centrales térmicas que utilizan agua salada para el circuito de refrigeración se pueden encontrar dos tipos de sistemas a través de los cuales el agua es conducida a la planta.

- Canales abiertos superficiales
- Túneles de suministro

Uno de los sistemas más empleados de canal abierto es un canal subterráneo o subacuático como el túnel utilizado por la *Madras Atomic Power Station* (MAPS), para la conducción del agua salada para sus condensadores. MAPS, esta localizado en Kalpakkam (22° 33' N, 80° 11'E), en la costa este de la India. En este canal de suministro se ha tenido la oportunidad de estudiar la colonización de organismos en este medio ambiente artificial.<sup>(90)</sup>

El sistema de suministro está formado por un único túnel, como muestra la figura II.36, que tiene una longitud de 468 m y un diámetro que varía entre 3.8 y 6.0 m, estando situado en la línea de costa y a una profundidad de 50 m.

Este túnel soporta una colonización masiva de fouling cuya comunidad está formada principalmente por mejillones, balanos y ostras. Los organismos que forman parte del macrofouling existente en el túnel pueden ser fácilmente estudiados mediante muestras, tanto a la entrada como a la salida del túnel.

La posibilidad de acceso a la entrada y salida del túnel facilita la medición de funciones biológicas como consumo de oxígeno, tasa de alimentación y excreción de los organismos.



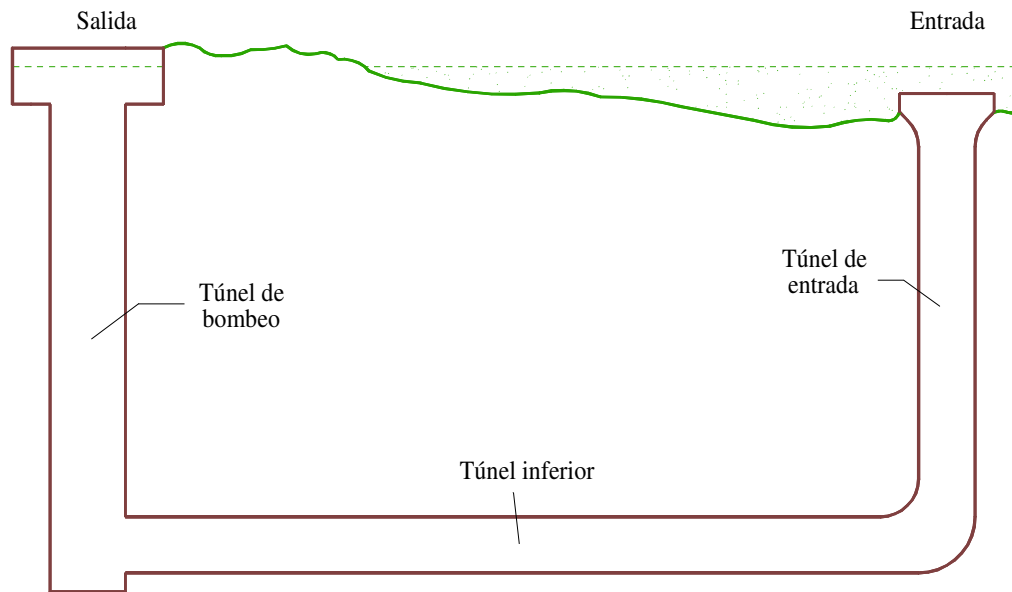


Figura II.36. Esquema del sistema de canalización de agua de refrigeración mediante túnel.<sup>(90)</sup>

El agua de refrigeración entra en el túnel, desciende una profundidad de 48.25 m, para recorrer después 468 m y posteriormente asciende unos 53 metros hasta el punto de toma de la bomba para ser impulsada a través del circuito de refrigeración a los condensadores. Los conductos de entrada y descarga del túnel soportan un gran peso debido al masivo crecimiento de la comunidad bentónica. La cantidad de biomasa almacenada en el túnel ha sido calculada en varias ocasiones con motivo de las inspecciones oportunas, en las que se han realizado tomas de muestras por cuadrantes en diferentes partes del túnel. Se calculó la biomasa total en base a los datos obtenidos. Los mejillones, especie abundantes en la entrada del túnel, fueron recogidos, contados y medidos para determinar su crecimiento. De forma similar, el crecimiento de mejillones fue experimentado en paneles artificiales en las cercanías de la entrada del túnel para así poder comparar la tasa de crecimiento en el túnel con el de las zonas adyacentes.

Los resultados de los estudios realizados en el túnel subacuático mostraron que la fauna asociada a éste constaba de 49 especies diferentes, de las cuales 17 eran moluscos bivalvos. La biomasa total alojada en el túnel se estimó en 578000 kg, siendo dominantes las especies de mejillón *Perna viridis* y *Perna indica* representando el 80%

de la biomasa total presente en el túnel. En la tabla II.8 se muestra la densidad numérica de varios grupos de organismos presentes en los diferentes tramos del túnel.

Tabla II.8. Densidad numérica (número de individuos/m<sup>2</sup>) de varios grupos de organismos en la aspiración del túnel de MAPS.<sup>(90)</sup>

ORGANISMOS	TÚNEL DE ENTRADA	TÚNEL INFERIOR	TÚNEL DE BOMBEO	DENSIDAD MEDIA
<i>Perna viridis</i>	2658	2511	2463	2554
<i>Perna indica</i>	0	1444	675	675
Ostras	98	89	92	92
Lapas	0	0	123	123
<i>Modiolus spp.</i>	14427	10400	13204	13204
<i>Snails</i>	124	533	360	360
<i>Balanos spp.</i>	302	556	370	370
<i>E esponjas</i>	98	0	36	36
<i>Briozoos</i>	18	0	6	6
<i>Gusanos</i>	62	0	95	95
TOTAL	17787	15533	17505	17505

Si se comparan los datos de la tasa de crecimiento de los mejillones en el interior del túnel con el crecimiento experimentado en los paneles artificiales se hace evidente que en el circuito de refrigeración se obtiene un valor de crecimiento mayor (al cabo de un año 21 mm) que el obtenido en el exterior.

El crecimiento que experimentan estos organismos en el interior del túnel para poder alcanzar una densidad numérica del orden de 16600 individuos/m<sup>2</sup> se debe a los

altos flujos de agua de circulación que requieren las condiciones de operación de las centrales térmicas (en muchos casos  $3 \text{ m}^3/\text{s}$ ) lo que asegura el suministro de alimento necesario, además del oxígeno y la renovación metabólica de los desechos generados por esta población.

Uno de los factores que afecta beneficiosamente a estas instalaciones de suministro de agua es que la total oscuridad reinante en su interior impide el crecimiento de algas, la competencia de este organismo, por lo tanto, se ve reducida.

El estudio de las funciones fisiológicas de las comunidades de este tipo en estado natural se ha realizado en escasas ocasiones debido a la dificultad que entraña el proceso de muestreo que se ve afectado por numerosos errores debido a factores desconocidos. Pero en el caso de túneles de suministro el proceso de muestreo se realiza con mayor facilidad obteniéndose datos más fiables al ser un sistema aislado en el que el agua salada entrante y saliente del sistema puede ser caracterizada con respecto a los parámetros que conciernen.

En un sistema de este tipo funciones fisiológicas de la comunidad de organismos como materias en suspensión, consumo de clorofila y respiración se puede usar para estudiar el efecto del movimiento del agua en el metabolismo de la comunidad. En el caso de la materia suspendida, los datos de que se dispone demuestran que sufre un incremento general cuando incrementa el volumen del transporte.

Otro de los factores que resaltan los autores de la investigación<sup>(90)</sup> es el alto consumo de oxígeno experimentado por la comunidad bentónica dominada por los mejillones, en el canal de entrada y salida el consumo de oxígeno está directamente ligado a una serie de parámetros tales como tamaño, suministro de nutrientes, estación, tensión de oxígeno, salinidad, contaminantes, etc. En muchos casos, no está claro el mecanismo exacto responsable del efecto de la corriente sobre la respiración.

En un sistema de este tipo, de forma especial, se debe tener en cuenta la energía de circulación reguladora del metabolismo de los organismos. Se puede afirmar

que en comunidades donde los principales factores limitantes son la energía solar y la materia orgánica que entra al sistema, la circulación física puede actuar como un “factor multiplicador limitante” sobre el metabolismo de la comunidad.

Los datos obtenidos del crecimiento de los mejillones en el interior del circuito de refrigeración muestran claramente la influencia de las corrientes sobre los organismos que se alimentan mediante filtrado como ocurre con los mejillones (figura II.37).

Parece evidente, por lo tanto, que para un mejor conocimiento de los procesos ecológicos de comunidades como la que nos ocupa es necesario llevar a cabo estudios profundos de las relaciones existentes entre velocidad de la corriente, tasa de filtración, concentración de alimento y tasa de respiración.<sup>(90)</sup>

En un sistema de suministro de agua de refrigeración mediante canal abierto superficial, el agua de refrigeración entra en la planta a través del canal de suministro situado a nivel del suelo, pasando primeramente por una serie de rejillas y filtros de diferente tamaño para posteriormente, extenderse a través de todo el sistema abierto del circuito de refrigeración impulsado por bombas circuladoras, que se encargan de llevar agua a los equipos correspondientes de la planta, generalmente intercambiadores de calor, saliendo posteriormente del sistema a través del canal de descarga.

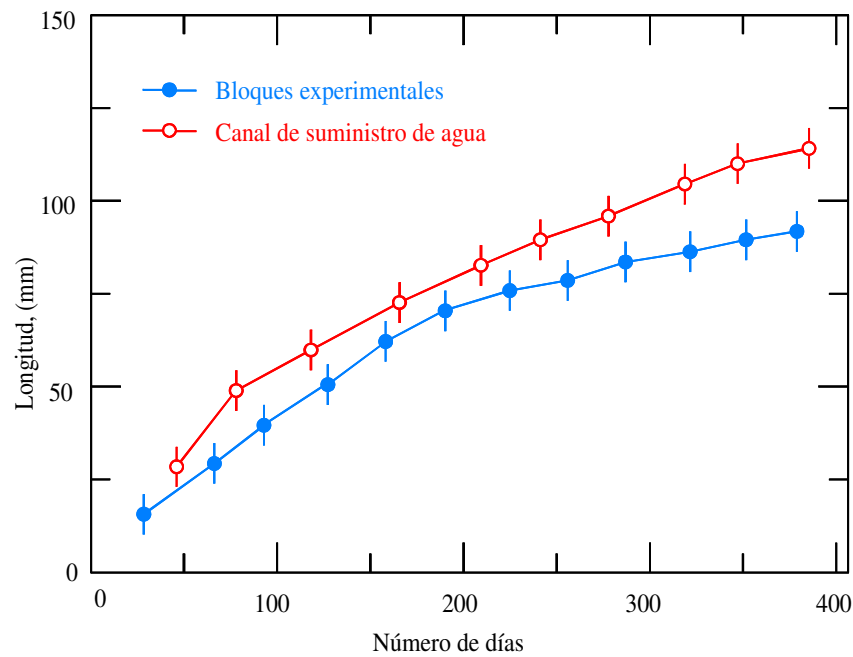


Figura II.37. Velocidades de crecimiento de los mejillones en el canal de suministro de la planta MAPS y sobre bloques experimentales sumergidos en aguas costeras.<sup>(90)</sup>

Una descripción esquemática de un sistema de agua de refrigeración se puede observar en la figura II.38.

En el canal de suministro el agua de refrigeración se encuentra la primera barrera formada por los sistemas fijos de filtrado los cuales se encargan de retener las partículas que flotan o son arrastradas por el flujo de agua. Este sistema consiste en varios paneles de barras de acero galvanizado que se encargan de retener la basura de mayor tamaño. Estos elementos de acero están sujetos a procesos de erosión y corrosión.

El sistema utilizado comúnmente para la protección de esta parte del circuito, es la protección catódica que ha demostrado ser eficiente en la protección de las parrillas de filtrado sumergidas, sin embargo, la parte de ellas que está parcialmente sumergida o es humedecida por las salpicaduras es más propensa a la erosión corrosión.

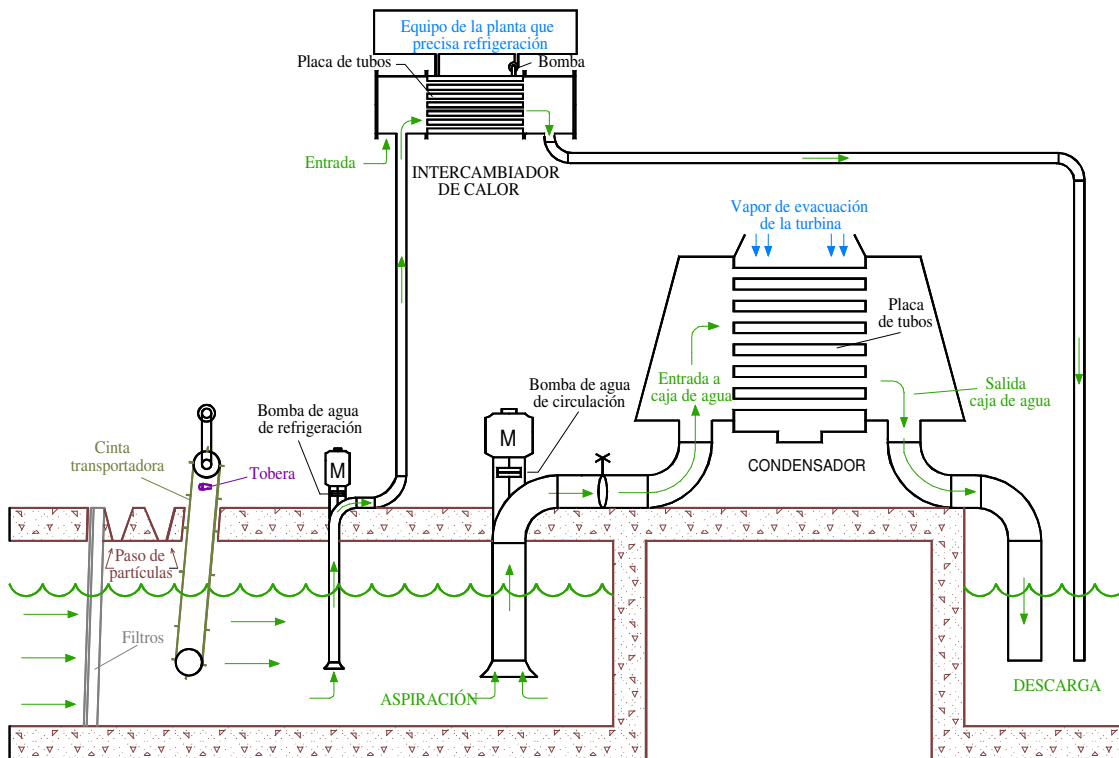


Figura II.38. Diagrama esquemático de un sistema de refrigeración.<sup>(84)</sup>

La vida media de estos elementos se estima en 15 años en los que los filtros deberán ser objeto al menos de un bajo mantenimiento, además, la zona superior de la estructura de filtrado que está expuesta a la acción de abrasión debe ser protegida con pinturas siendo las de uso más frecuente las epoxy y otros tipos que presenten una buena resistencia al impacto.

Una vez que el agua de refrigeración supera esta barrera debe pasar a través de el sistema de filtrado principal, en este sistema se deben eliminar del agua las partículas que sin duda han pasado a lo largo de los espacios entre barras del filtro grueso de entrada. El sistema principal de filtrado es generalmente un sistema de maya fina autolimpiable de manera que estos elementos, frecuentemente, son filtros de cinta accionados por motores que accionan cadenas de transmisión.

En la parte superior, el sistema de cinta está provisto de unas toberas pulverizadoras de agua que desprenden las basuras desde dentro hacia afuera de la cinta

para que éstas sean recogidas en contenedores para su eliminación posterior. El material de estos elementos de filtrado es de acero galvanizado y tiene una vida media entre 10 y 20 años. Los tipos de protección utilizados en este sistema que permanece sumergido variablemente en sus dos terceras partes son las pinturas con componente de cinc y sobre todo el empleo del sistema de protección catódica.<sup>(84)</sup>

Otra de las zonas a diferenciar en cuanto a tratamiento y protección de un canal de suministro de agua de refrigeración es la correspondiente a paredes fondo y pilares, en esta estructura los materiales que están involucrados son el hormigón y el acero que son colonizados por el biofouling.

Los sistemas de filtrado no son capaces de eliminar las larvas de los organismos marinos de forma que éstos y la estructura de hormigón son el soporte para el crecimiento del fouling. Ostras, lapas, gusanos y balanos pasan a través de los filtros atacando sus larvas a los elementos de la estructura creciendo también en la tubería de aspiración de las bombas circuladoras, pudiendo ser arrastrados hacia los intercambiadores de calor y condensadores de la planta, taponando y reduciendo el flujo de agua de circulación en los tubos de estos elementos.

Las pinturas tóxicas antifouling han sido efectivas para el control del crecimiento de organismos marinos en el pasado, en la actualidad se tiende a disminuir al máximo la utilización de estos productos debido principalmente a las legislaciones estatales en cuanto a regulaciones en la descarga de productos tóxicos, encaminándose las investigaciones hacia la búsqueda de nuevos biocidas no tóxicos.<sup>(91)</sup>

Los elementos canalizadores del agua de refrigeración en un sistema de suministro de agua son conductos generalmente de hormigón y de gran diámetro. En este tipo de elementos no se conocen muchos casos de aparición de problemas de corrosión, por lo tanto, las medidas tomadas en ellos son las mínimas para garantizar su mantenimiento.

Las tuberías de canalizadoras del sistema de refrigeración de circuito abierto son normalmente de hierro fundido y su diámetro oscila entre 40 y 60 cm. Están tratadas con pinturas por su parte interior y exterior, normalmente se encuentran enterradas, por lo que experimentan severos fenómenos de corrosión tanto interna como externamente, su duración media es de unos 15 a 20 años de servicio. Cuando se manifiesta la aparición de pérdidas en un determinado tramo de la tubería se levanta para su inspección o reemplazo.

En la actualidad, las tuberías de hierro fundido que deben ser reemplazadas lo son por tuberías de hierro dulce revestidas interiormente con una capa de polietileno de 1mm de espesor y tratada exteriormente con pinturas con base de alquitrán.

En este tipo de tuberías se han detectado, en algunos casos, desprendimientos de el revestimiento interior después de unos seis meses de operación taponando estos residuos de polietileno, los tubos de los intercambiadores de calor. Los desprendimientos se han atribuido a defectos en la preparación de las superficies y problemas de adherencia del material en las zonas de los bordes del conducto.<sup>(84)</sup>

En la actualidad se está avanzando en el diseño de nuevos canales de suministro de agua de alimentación de forma que se incorporen en ellos nuevas tecnologías de acuerdo con el ACI (*American Concrete Institute*).

Las estructuras existentes son reparadas cambiando los pilares de hormigón, limpiando y reforzando el acero, inyectando en las grietas estructurales adhesivos epoxy y mediante la aplicación de morteros y epoxys especiales para la reparación de este tipo de estructuras.



## II.2. PROCESOS QUE INTERVIENEN EN LA FORMACIÓN DE LA BIOPELÍCULA

Como ya se ha planteado, el proceso de acumulación de biopelícula sobre una superficie es el resultado de la combinación de los siguientes procesos:<sup>(10,92)</sup>

1. Transporte de componentes solubles y partículas al soporte húmedo
2. Adsorción de células por el soporte húmedo
3. Reacción química o microbiana en el soporte o dentro del depósito, crecimiento y otros procesos metabólicos
4. Separación, desprendimiento o fraccionamiento de porciones del depósito

Si todos estos procesos se realizan en serie, la etapa más lenta de la secuencia puede ejercer la máxima influencia y limitar el valor del proceso total. Esta etapa se llamada “etapa de valor determinante o etapa de valor limitante”.

Si el proceso total está compuesto de un número de procesos paralelos y procesos en serie-paralelo, el proceso más lento se convierte entonces en el “valor controlante de etapa”. La identificación del valor controlante y valor limitante de etapa es crítico para sucesivos procedimientos de crecimiento progresivo. La determinación de estos valores contribuye significativamente a la interpretación de los resultados experimentales. Los procesos de análisis, permiten la determinación del valor límite o valor controlante de etapa en el conjunto del procesos totales en diferentes ambientes, regímenes de operación y condiciones fisiológicas.

Las bacterias son cuerpos que están cargados en superficie con potencial negativo, son hidrófobas y, respecto a su comportamiento en las superficies donde se asientan, se pueden considerar partículas coloidales vivientes. De esta forma los procesos de adhesión se consideran en términos de:

1. Proximidad a una superficie
2. Efectos de las fuerzas de corto y largo alcance
3. Interacciones entre las propiedades superficiales del soporte y de la célula

Las bacterias en grupo son capaces de metabolizar los sustratos ligados a la superficie, comenzando su crecimiento y reproducción. Las distintas especies muestran diversos modos de división celular y diferentes modos de desprendimiento de las células hijas. En sistemas de flujo, donde las bacterias inmóviles reciben un continuo suministro de nutrientes, la rápida multiplicación y la captación de nuevas bacterias del seno del fluido, da por resultado el desarrollo de la biopelícula.<sup>(92,93)</sup>

El conjunto de los procesos mencionados se puede observar en la figura II.39.

En el comportamiento “A” de la figura II.39, se presenta una superficie inicialmente limpia expuesta a un flujo turbulento de fluido que contiene microorganismos, nutrientes y macromoléculas orgánicas. En pocos minutos se produce la adsorción en el soporte de un monocapa orgánica.

Cualquier superficie sólida se puede caracterizar por su carga, energía libre y rugosidad superficial. El balance entre el número de las cargas positivas y negativas de la superficie sólida determina el signo de la misma. La energía libre superficial depende, en parte, del grado relativo de hidrofobicidad o hidrofiliidad de sus componentes.

La rugosidad superficial variará considerablemente en diferentes materiales de soporte, pudiendo, incluso superficies aparentemente lisas, poseer ondulaciones con una amplitud que excede de 1.0  $\mu\text{m}$ , suficiente para proporcionar protección a pequeñas bacterias en los sistemas de flujo turbulento. Las propiedades del soporte influyen en la rapidez del proceso.

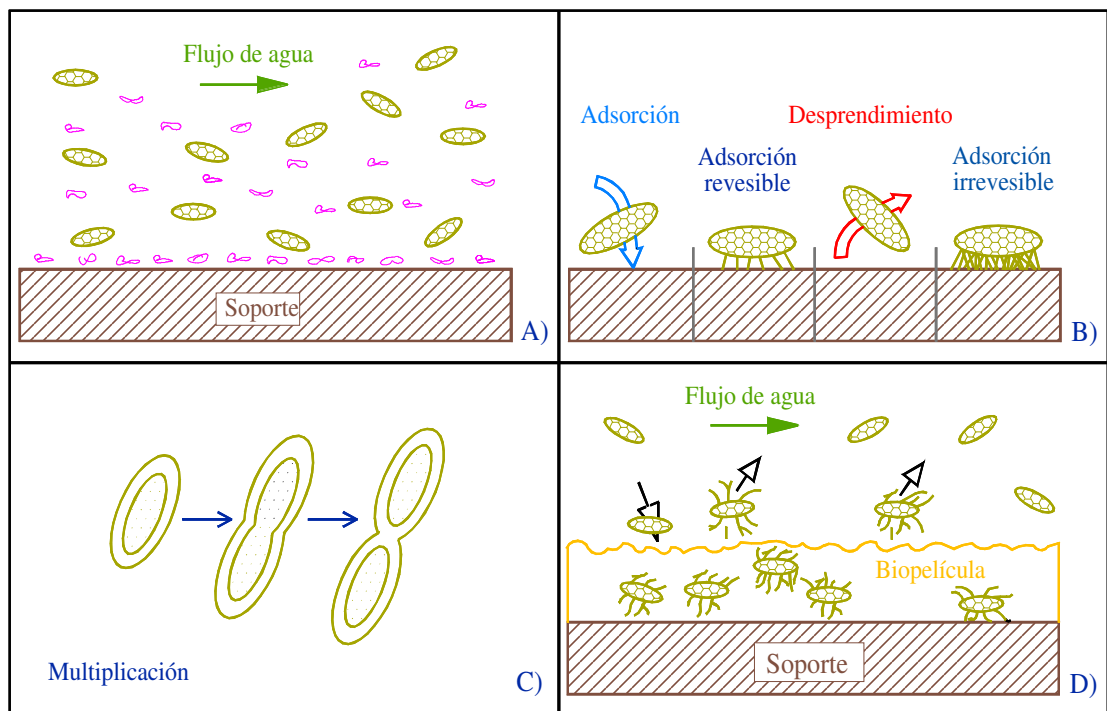


Figura II.39. Desarrollo de acumulación de biopelícula según Characklis.<sup>(92)</sup>

La carga superficial y la energía libre de un soporte, se alteran al sumergirlo en un hábitat natural, como resultado de la adsorción espontánea de macromoléculas y moléculas hidrófobas más pequeñas en la interfase sólido-líquido.

La modificación de las propiedades superficiales del soporte por las películas de acondicionamiento, alteran el grado de adhesión bacteriana a tales superficies. Además, las moléculas orgánicas adsorbidas, frecuentemente, sirven como sustrato para el metabolismo y crecimiento bacteriano inmediatamente posterior.

Por otra parte, el flujo de partículas hacia una superficie se incrementa con la velocidad del fluido y la concentración de partículas. Este flujo está fuertemente ligado a las propiedades físicas de las partículas, por ejemplo, su tamaño, forma y densidad. Al final de esta etapa se tiene un soporte condicionado.<sup>(93)</sup>

En la figura II.39B se representa el transporte de células microbianas hacia el soporte condicionado. Las principales causas por las que las bacterias suspendidas en el fluido se transporten a la superficie del soporte son las siguientes:<sup>(94)</sup>

1. Fuerzas dinámicas de los fluidos
2. Sedimentación
3. Quimiotaxia
4. Movimiento Browniano

En la primera las corrientes en las capas de agua proporcionan el principal mecanismo para el transporte de bacterias a largas distancias. La difusión turbulenta en sistemas de flujo tienden a dispersar las bacterias, dando como resultado una concentración uniforme en el seno del fluido.

La sedimentación bacteriana es de gran importancia en sistemas de fluidos en reposo. En general, las bacterias forman suspensiones estables y únicamente sedimentan cuando la suspensión se desestabiliza permitiendo la agregación bacteriana (flóculos o coágulos) por distintos mecanismos.

En lo que se refiere a quimiotaxia una respuesta quimiotáctica, para cualquier gradiente de nutrientes que se encuentre cerca de la superficie, obviamente sólo puede ser posible si las bacterias son móviles. En condiciones de flujo turbulento es improbable que se establezca un gradiente de nutrientes en el seno del fluido, pero en la capa viscosa o límite, pueden existir tales gradientes. Entonces, en función de los condicionantes expuestos, las bacterias con movimiento se aproximan a la superficie en la dirección del gradiente de nutrientes.

Respecto al movimiento Browniano en condiciones de flujo laminar, las partículas se transportan por difusión perpendicular al flujo. Los microorganismos no móviles con un tamaño de 1 a  $4\mu\text{m}^3$  disponen de un movimiento Browniano pequeño y por esto tienen una difusividad Browniana. La ecuación de Stokes-Einstein describe el

coeficiente de difusión para células esféricas para las cuales la condición de no deslizamiento se aplica en la interfase célula-agua:

$$D_{XB} = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_C} \quad [\text{II.77}]$$

donde,

$D_{XB}$  = coeficiente de difusión Browniana para células, [ $\text{L}^2\text{t}^{-1}$ ]

$k_B$  = constante de Boltzmann,  $1.3805 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , [ $\text{ML}^2\text{t}^{-2}\text{T}^{-1}$ ]

$d_C$  = diámetro de la célula, [L]

T = temperatura absoluta, [T]

Cuando no hay movilidad, la célula microbiana esférica con un diámetro menor a  $1.0 \mu\text{m}$ , tiene un coeficiente de difusión Browniana,  $D_{XB} = 5.5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esta movilidad muchas veces se puede despreciar, pero puede afectar significativamente en los valores de transporte e incluso tal movimiento pudiera justificar los contactos fortuitos de las bacterias con los soportes cuando el fluido está en reposo.<sup>(94,95)</sup>

Existen dos etapas en el proceso de adhesión al soporte:

- Adhesión reversible
- Adhesión irreversibile

Algunas células se adhieren a soporte por un tiempo limitado, desprendiéndose a continuación, este fenómeno de adhesión y desprendimiento se conoce con el nombre de adhesión reversible. Marshall et al. (1971)<sup>(96)</sup> definieron la adhesión reversible como una atracción instantánea de bacterias a una superficie, de tal manera que las bacterias continúan exhibiendo movimiento Browniano, y pueden ser desprendidas del soporte por una moderada fuerza de arrastre.

La adhesión irreversible se puede definir como una adhesión firme, dependiendo del tiempo, según el cual, las bacterias no muestran movimiento Browniano y no es

posible separarlas del soporte por medio de una moderada fuerza cortante. Existe una dependencia del tiempo, o un tiempo límite para la adhesión firme, que se entiende como el tiempo requerido por la bacteria para responder fisiológicamente produciendo polímeros de conexión con el soporte.<sup>(94,96)</sup>

Existen también otra serie de mecanismos que gobiernan la adhesión inicial, que en función del tiempo, dan lugar a la adhesión irreversible. Los polímeros extracelulares de las bacterias poseen un radio de curvatura pequeño y, consecuentemente, pueden superar las fuerzas de repulsión de la superficie del soporte y llegar hasta una distancia mínima. En este momento, estarán sometidas a una variedad de fuerzas de atracción de corto alcance, como son los enlaces químicos, interacciones dipolares e interacciones hidrófobas. Los diferentes mecanismos de adhesión exhibidos por una bacteria sobre distintos soportes, pueden ser debidos a la producción de diferentes polímeros, o a la adaptación de la configuración de un único polímero a las diferentes superficies soporte, dando como resultado el que actúen diversas combinaciones de fuerzas de corto alcance.<sup>(94)</sup>

En la figura II.39C se observa el crecimiento y multiplicación de células microbianas en el soporte a expensas del soporte en el agua. Todos los microorganismos presentes en el sistema asimilan los nutrientes, sintetizan nueva biomasa y producen polímeros extracelulares. La producción de biomasa es el resultado neto de la reproducción celular y la producción de exopolisacáridos.

Por último, en la figura II.39D se representa la adhesión y desprendimiento de células y otras partículas de la biopelícula. El desprendimiento de bacterias de las superficies de los soportes se debe a varias causas, como son: cambios de las propiedades superficiales bacterianas, cambios en las propiedades superficiales del soporte, estado metabólico de las bacterias, liberación de células hijas (las bacterias que se adhieren perpendicularmente a la superficie del soporte liberan las células hijas directamente a la fase acuosa), y ruptura de los polímeros de anclaje.<sup>(94)</sup>

Otra forma de explicar gráficamente el proceso anterior se muestra en la figura II.40. En esta descripción la acumulación de biopelícula se detalla de forma continua en vez de el desarrollo por etapas descrito.<sup>(97,98)</sup>

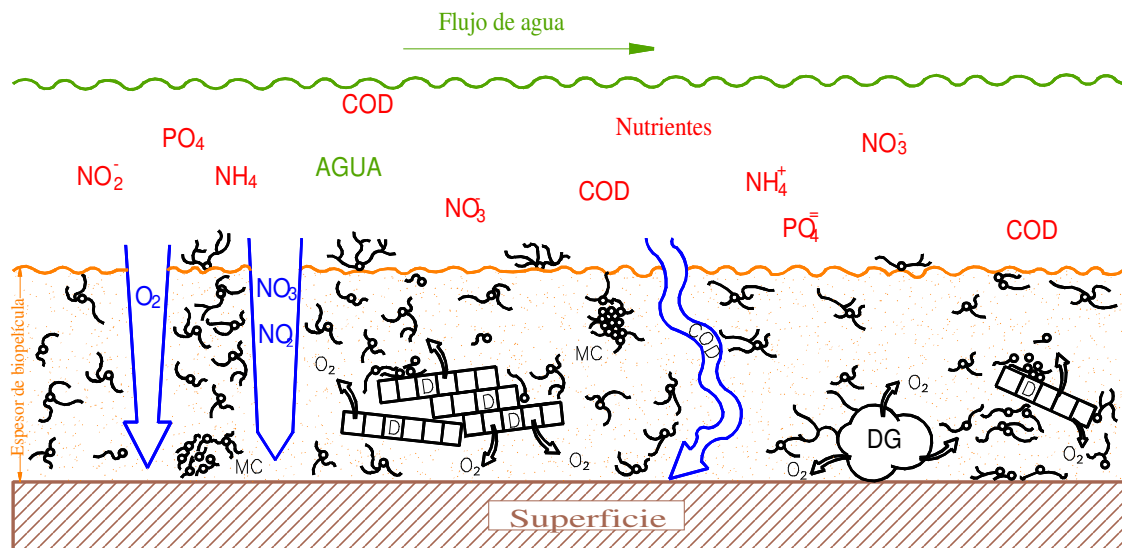


Figura II.40. Desarrollo de la acumulación de biopelícula de forma continua.<sup>(98)</sup>

Existen muchas teorías que describen las fases de desarrollo de biopelícula. Está generalizado la división de la curva en tres etapas, como se aprecia en la figura II.41. Hay autores que dividen la evolución de la biopelícula en cuatro, como se observa en la figura II.42. Otros investigadores sugieren la división de la curva en seis etapas.<sup>(99)</sup>

Si se toma como referencia la división de tres fases se puede apreciar que la curva representada en la figura II.41 toma la forma de una curva sigmoideal. Las tres divisiones de la curva son:

1. Crecimiento inicial o fase inducción
2. Acumulación exponencial o crecimiento logarítmico
3. Aplanamiento o fase de estabilización

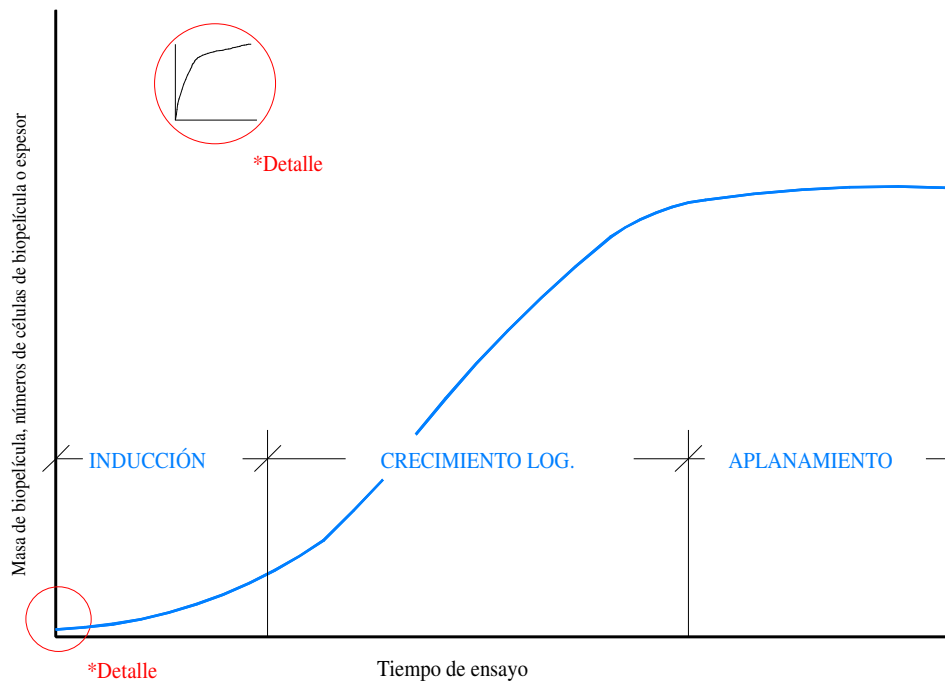


Figura II.41. Evolución de la biopelícula a lo largo del tiempo, en la que se aprecian las tres fases de inducción, incremento logarítmico y aplanamiento.<sup>(92)</sup>

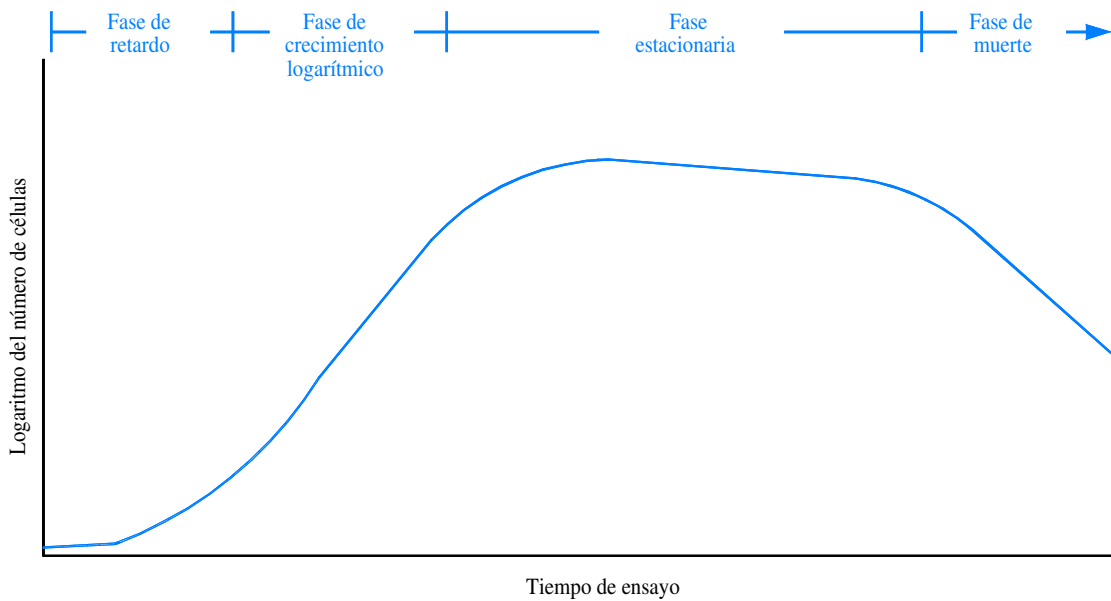


Figura II.42. Evolución de la biopelícula a lo largo del tiempo, detallando las cuatro fases denominadas: de retardo, crecimiento logarítmico, fase estacionaria y fase de muerte o lisis.<sup>(100)</sup>



### **II.3. MEDICIÓN DEL BIOFOULING EN SUPERFICIES DE INTERCAMBIO DE CALOR**

El biofouling es uno de los problemas más graves con que se enfrentan numerosos procesos industriales. Antes de combatir el problema, por métodos físicos o químicos, como se trata más adelante en este trabajo, se hace necesario, en primer lugar, conocer la magnitud de las pérdidas ocasionadas por este fenómeno, y en segundo lugar, encontrar sistemas de medición de biofouling para que su eliminación sea más efectiva.

El intercambio de calor en un condensador se realiza mediante el flujo de agua que pasa a través de los haces tubulares y que es bombeada a la velocidad requerida para mantener las óptimas condiciones de transferencia de calor. El vapor, una vez realizado su trabajo en la turbina, ingresa en el condensador entrando en contacto con la superficie externa de los tubos de éste, donde se le extrae el calor latente de vaporización. El vapor condensado en fase líquida es devuelto a la caldera como agua de alimentación, para ser nuevamente utilizada en el ciclo. Otra función importante del condensador en el ciclo de vapor es mantener lo más estable posible el vacío en el interior del mismo.

Es de sobra conocido que los depósitos biológicos adheridos en la superficie interior de los tubos de un intercambiador de calor-condensador suponen un gran problema en la industria, tanto terrestre como naval, puesto que disminuyen la transferencia de calor, causando pérdidas de presión de vacío, y la consiguiente disminución del rendimiento térmico del ciclo. La importancia del control de este fenómeno radica en los problemas que plantea en estas instalaciones al final del ciclo de vapor, cuando grandes cantidades de calor deben ser disipadas por medio del fluido refrigerante.

### II.3.1. PROBLEMAS Y PÉRDIDAS RELACIONADAS CON EL BIOFOULING

El agua utilizada como medio refrigerante (agua de mar, ríos, lagos, etc.) posee una gran riqueza biológica que influye adversamente al rendimiento térmico de los equipos de transferencia de calor utilizados en los sistemas de refrigeración industriales. Las pérdidas de rendimiento sufridas por el equipo y los efectos ecológicos derivados del proceso y que pueden afectar directamente al agua deben ser sopesados para conseguir tratamientos eficientes, que resuelvan el problema industrial causado por el biofouling respetando al mismo tiempo el medio natural.

Los intercambiadores de calor son los elementos industriales sobre los que se están dirigiendo mayores esfuerzos para obtener una mejor utilización de la energía suministrada por el combustible. La creciente demanda de energía, el costo del combustible, la presión medioambiental y la disponibilidad del medio refrigerante son factores a tener en cuenta y que afectan al rendimiento de los equipos de intercambio de calor.

Otro factor que crea dificultades es el creciente aumento de tamaño y la complejidad de estas unidades. En los condensadores de las centrales térmicas frecuentemente se recurre al aumento de la superficie de los equipos. A menudo, se diseñan instalaciones con recalentamientos intermedios, recalentamientos regenerativos, unidades multipresión, *by-pass* de vapor, etc. que aumentan la complejidad del condensador. Todas estas innovaciones en el diseño de estos equipos no deben restar operatividad ni tampoco afectar negativamente al rendimiento de la instalación.<sup>(101,102)</sup>

Las formaciones resultantes de la acumulación de biofouling perjudican el rendimiento de los equipos, puesto que se pueden formar en cualquier superficie en contacto con un fluido procesado. La principal razón de interés por el biofouling en la

actividad industrial radica en las consecuencias económicas perjudiciales que este origina sobre los equipos en funcionamiento repercutiendo finalmente en el proceso.

En los últimos años, la industria generadora de energía eléctrica se ha esforzado en desarrollar investigaciones encaminadas a la eliminación del problema del biofouling. El motivo es que la mayor parte de estas centrales utilizan el ciclo de vapor para la generación de electricidad y, por lo tanto, sufren las consecuencias directas del fenómeno en sus equipos de condensación e intercambio de calor.

En un informe llevado a cabo por el EPRI<sup>(83)</sup>, donde se examinaron 415 plantas que consumían combustibles fósiles, como el fuel-oil, y cuyas potencias eran superiores a 600 MW, se comprobó que las pérdidas económicas atribuidas al condensador alcanzaban el 3.8% de las cuales el 3% eran debidas al fenómeno biofouling. Otros estudios han contrastado los mismos porcentajes para plantas de energía nuclear.

Para instalaciones con carga el aumento de contrapresión debido al microfouling reduce la generación de potencia y conduce a unos altos costos de restablecimiento de energía (figura II.43). Se han realizado estudios que estiman las pérdidas ocasionadas por este problema. En una instalación de 600 MW de potencia, con un factor de capacidad de 0.65 que utiliza como combustible carbón, un aumento de la contrapresión de 17.8 mm Hg significa un costo anual de 500,000 dólares; y para un central nuclear de 1150 MW de factor de capacidad 75% la pérdida es de aproximadamente 2 millones de dólares.<sup>(83)</sup>

Una de las maneras más efectivas de mejorar el ciclo de vapor es aumentar el rendimiento de la turbina y para conseguir esto es necesario mantener la presión de vacío dentro de los valores de diseño, siendo la presión de vacío función a su vez de la eficacia del condensador. El biofouling adherido en la superficie interior de los tubos, disminuye la transferencia de calor, causando pérdidas de presión, y la consiguiente disminución del rendimiento térmico del ciclo.

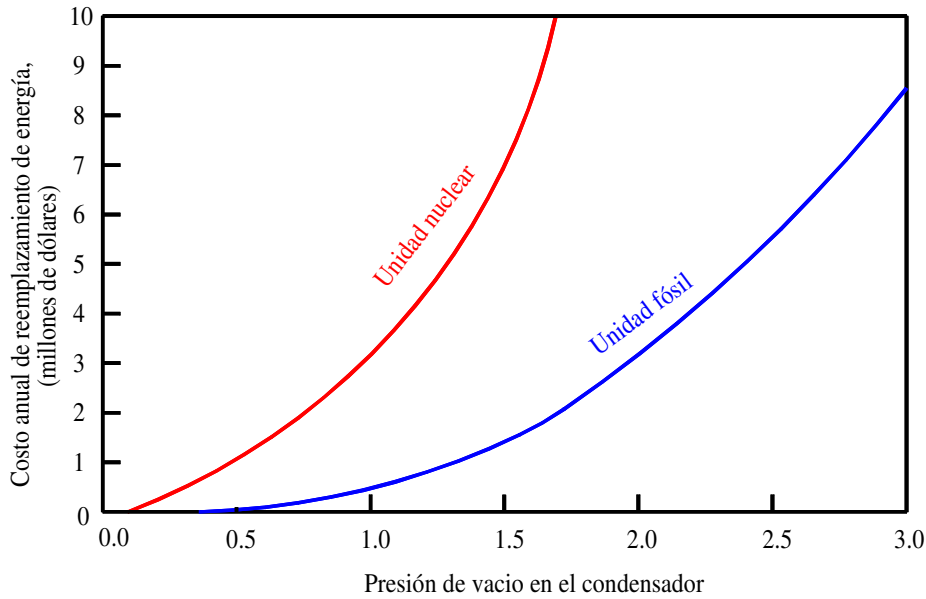


Figura II.43. Costo anual para el restablecimiento del rendimiento máximo en el caso de una central nuclear y una planta que utilice combustible fósil (carbón o fuel-oil).<sup>(83)</sup>

Como se ha mencionado anteriormente, las grandes potencias generadas en las plantas actuales se han conseguido aumentando el tamaño de las unidades, siendo la tendencia actual elevar la temperatura del vapor así como la presión. Al mismo tiempo, se han incrementado los requerimientos de pureza y ausencia de contaminación del agua de alimentación y características constructivas de las calderas. En equipos turboalternadores se han pasado de las unidades típicas en el año 1952 de 60 MW a unidades en los años recientes que alcanzan los 660 MW. En plantas generadoras la potencia actual es del orden de 1000 a 2000 MW.<sup>(8,82)</sup>

El costo de bombeo en tuberías de agua a causa del incremento en la resistencia friccional debida al fouling ha representado siempre un problema objeto de numerosos estudios.<sup>(2,84,103)</sup>

Para valorar la importancia del problema del biofouling, hay que considerar las pérdidas económicas y energéticas surgidas del funcionamiento de los equipos

afectados. A continuación se detallan las pérdidas y problemas ocasionadas por este fenómeno.

Entre los efectos nocivos causados por el biofouling se pueden citar los siguientes:

- Pérdidas de energía
- Incremento del costo inicial
- Incremento del costo final
- Paradas imprevistas o tiempos muertos
- Problemas en el control de calidad
- Problemas de seguridad y medioambientales

#### Pérdidas de energía

Son debidas al incremento de la resistencia friccional de un fluido como es el caso de tuberías, en cascos y hélices de buques, estructuras *offshore* y medios porosos, tales como pozos de aceite y agua o filtros. También se manifiestan estas pérdidas por el incremento de la resistencia a la transmisión del calor en condensadores de plantas energéticas y actividades industriales que requieran procesos de refrigeración.

Zelver, (1984)<sup>(104)</sup> en uno de sus trabajos investigó la presencia del biofouling en una planta de energía nuclear en la que los valores de transmisión de calor en un enfriador por ventilación forzada decrecieron, en un período de 30 días, un 30% debido al biofouling.

#### Incremento de costo inicial

Este incremento se debe al aumento de capacidad del equipo, teniéndose que aumentar el área de la superficie de intercambio de calor en función de la disminución del área sufrida por el efecto del biofouling. En estudios realizados en una planta energética canadiense, el biofouling disminuyó la transmisión de calor de un condensador un 30% en un período de dos meses. El diseño de la planta estaba previsto para una disminución del rendimiento en un 15% debido al biofouling.<sup>(10)</sup>

Se han realizado muchas otras investigaciones sobre condensadores de plantas energéticas intentando prever y contrarrestar la pérdida de rendimiento provocada por el aumento de la presión de vacío como consecuencia de la aparición del biofouling.<sup>(79,80,83,105)</sup>

#### Incremento de costo final

Se debe a la necesidad de reemplazar prematuramente el equipo, debido a que éste ha experimentado una fuerte corrosión bajo el depósito del biofouling. En 1991, en una planta de energía nuclear en USA, se tuvo que reemplazar un condensador después de aproximadamente 6 años de funcionamiento, debido a una fuerte corrosión atribuida parcialmente a la actividad microbiana. El condensador había sido diseñado para funcionar durante aproximadamente 20 años.<sup>(10)</sup>

#### Paradas imprevistas o tiempos muertos

Estos períodos representan una pérdida de productividad, al tener que limpiar el equipo que ha fallado en un momento inesperado. Los tiempos muertos pueden representar en una planta energética pérdidas del orden de 1 millón de dólares al día, porque el servicio debe adquirir la energía de otra fuente para el suministro final. En la producción de crudos y aceites, los tiempos muertos están relacionados directamente

con el coste del producto que se elabora, pudiendo sumar las pérdidas hasta 10 millones de dólares al día.

### Problemas en el control de calidad

Estos problemas resultan del fouling existente en los equipos de intercambio de calor o de la incrustación en las cadenas de producción, como es el caso de adelgazamiento del papel o del acero en bobinas.

### Problemas de seguridad y medioambientales

La presencia de biofouling en los sistemas de agua de servicio de las centrales nucleares es uno de los grandes problemas existentes en las instalaciones, debido a que reduce la capacidad de transmisión de calor disponible durante una emergencia o durante un accidente. El fouling en sistemas de distribución de agua dulce puede conducir a altas concentraciones microbiológicas en el agua potable, lo que puede afectar a la salud pública.<sup>(2,10,35)</sup>

## **II.3.2. SISTEMAS MEDICIÓN DEL BIOFOULING**

De una forma generalizada, se puede decir que hay dos métodos de controlar el biofouling depositado en el interior de los tubos de un intercambiador de calor-condensador y son:

- Medidas directas
- Medidas indirectas

Las medidas directas utilizan el espesor y la masa de la biopelícula, para determinar la cantidad de biofouling adherido a la superficie de transferencia de calor. Este tipo de medidas presenta gran dificultad práctica, puesto que al ser superficies de transferencia de calor tubulares los sistemas de medición tienen que ser adaptados a los tubos. Estos métodos se pueden utilizar en prototipos de investigación, pero difícilmente se pueden aplicar a una planta real.

Las medidas indirectas se utilizan en las plantas industriales y de laboratorio en las cuales no se pueden aplicar medidas directas, como por ejemplo en intercambiadores de calor-condensadores; en este tipo de técnicas encaja perfectamente el término de monitorización.

La tabla II.9 recopila varios métodos de medición de acumulación biopelícula.

### II.3.2.1. MEDIDAS DIRECTAS

La medida directa de la obtención de cantidad de biopelícula es una tarea complicada, en especial, cuando el soporte presenta difícil acceso para su manipulación como ocurre en los tubos de un intercambiador de calor, aumentando la dificultad a medida que el diámetro del tubo disminuye. Las medidas directas que se pueden llevar a cabo sobre la biopelícula son dos: espesor y masa.

Estos dos parámetros son determinados por la densidad.

$$\partial_f = \frac{X_f}{L_f} \quad [\text{II.78}]$$

donde,

$X_f$  = masa de la biopelícula por unidad de área del substrato,  $[\text{ML}^{-2}]$

$L_f$  = espesor de la biopelícula,  $[\text{L}]$



$\rho_f$  = densidad de la biopelícula, [ML<sup>-3</sup>]

Tabla II.9. Métodos variados de medición de acumulación de biopelícula.

CLASIFICACIÓN	MÉTODO ANALÍTICO	REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA
Medida directa de cantidad de biopelícula	Espesor de biopelícula	Trulear & Characklis, (1982) <sup>(106)</sup> Bryers & Characklis, (1980) <sup>(107)</sup> Hoehn & Ray, (1973) <sup>(108)</sup> Trulear, (1983) <sup>(109)</sup>
	Masa de biopelícula	Trulear & Characklis, (1982) <sup>(106)</sup> Picologlou et al., (1980) <sup>(110)</sup> Zelver, (1979) <sup>(111)</sup>
Medida indirecta de cantidad de biofouling: constituyente específico de biopelícula	Polisacárido	Bryers & Characklis, (1980) <sup>(107)</sup>
	Carbono orgánico total	Bakke et al., (1984) <sup>(112)</sup> Little & Lavoie, (1979) <sup>(113)</sup>
	Demanda química de oxígeno	Bryers & Characklis, (1980) <sup>(107)</sup>
	Proteína	Bryers & Characklis, (1980) <sup>(107)</sup> McCoy, (1979) <sup>(114)</sup>
Medida indirecta de cantidad de biopelícula: actividad microbiana dentro de la biopelícula	Recuento de células viables	Costerton & Colwell, (1979) <sup>(115)</sup> Corpe, (1973) <sup>(116)</sup> Gerchakov et al., (1977) <sup>(117)</sup>
	Microscopía epifluorescente	Bakke et al., (1984) <sup>(112)</sup> Geesey et al., (1978) <sup>(118)</sup>
	ATP	LaMotta, (1974) <sup>(119)</sup> Little & Lavoie, (1979) <sup>(113)</sup> Bobbie et al., (1979) <sup>(120)</sup>
	Valor de deposición	Costerton & Colwell, (1979) <sup>(115)</sup> Trulear & Characklis, (1982) <sup>(106)</sup>

		Bakke et al., (1984) <sup>(112)</sup>
Medida indirecta de cantidad de biopelícula: efectos de la biopelícula sobre las propiedades de transporte	Resistencia friccional al fluido	Trulear & Characklis, (1982) <sup>(106)</sup> Picologlou et al., (1980) <sup>(110)</sup> Norrman et al., (1977) <sup>(121)</sup>
	Resistencia a la transferencia de calor	Characklis et al., (1981) <sup>(122)</sup> Fetkovich et al., (1977) <sup>(123)</sup> Knudsen, (1980) <sup>(124)</sup>

La medida de la masa y el espesor en los equipos de intercambio de calor no se realiza normalmente durante el proceso de funcionamiento del equipo, puesto que no se tiene acceso al interior del mismo y en ningún caso al interior de los tubos. Estas medidas pueden ser tomadas al final de los procesos de experimentación, o en tiempos previamente determinados, si el equipo es de laboratorio o en las paradas previstas de mantenimiento si la instalación es industrial; aún en este caso la dificultad de obtención de muestras de la capa de biofouling es grande a no ser que se disponga de probetas colocadas para tal fin.

A continuación, se pasa a describir las técnicas más frecuentes de medición de acumulación de biopelícula utilizadas en equipos de laboratorio a pequeña escala, que son:

- Masa de biopelícula
- Espesor de biopelícula

#### II.3.2.1.1. Masa de la biopelícula

En un reactor de laboratorio tubular la masa de biofouling se puede obtener mediante rascado de la superficie de los tubos de muestra y secado hasta alcanzar un peso constante a una temperatura de 105 a 110°C. Para que el sustrato no sea afectado por el calor, el biofouling se deja sobre el mismo y su sección total se coloca en la estufa, después de secado se obtiene el peso combinado de la biopelícula y del sustrato.

A continuación, el substrato se limpia, seca y pesa de nuevo. La diferencia entre las dos medidas es la masa de biofouling seca. La superficie disponible para el crecimiento del fenómeno se puede en algunos casos llegar a conocer, de modo que se puede determinar una densidad superficial de la masa.

Si se ha medido el volumen o el espesor de la biopelícula la densidad volumétrica de ésta puede determinarse teniendo unidades de masa seca por unidad de volumen húmedo. La densidad superficial de la biopelícula, tiene unidades de masa seca por unidad de superficie del substrato.<sup>(125)</sup>

#### II.3.2.1.2. Espesor de la biopelícula

Cuando se emplea un reactor anular rotativo el espesor de la biopelícula se determina utilizando varios métodos que diferencialmente localizan las interfases biopelícula-fluido y biopelícula-substrato.

Trulear & Characklis, (1982)<sup>(106)</sup> utilizaron un método basado en un microscopio óptico para determinar el espesor aparente en un reactor de este tipo.

Esta técnica fue adoptada de los estudios de Sanders, (1966)<sup>(126)</sup> y requiere el cultivo de la biopelícula sobre una plancha de plástico acrílico que forma una parte integral de la pared del reactor, la plancha se extrae de éste y se coloca en el microscopio. El objetivo del microscopio se baja hasta la superficie de la biopelícula hasta que se enfoca, registrando cuidadosamente el ajuste del micrómetro. Posteriormente, el objetivo se baja hasta enfocar la superficie del soporte en contacto con la biopelícula (figura II.44).

La diferencia en los puntos de ajuste fino se compara con la curva de calibración que es generalmente lineal, y se obtiene el espesor. La desviación estándar de la medida de la muestra es aproximadamente de 10-12  $\mu\text{m}$  en rangos de biopelícula de entre 11 y

130  $\mu\text{m}$  de espesores medios, la variación incluye irregularidades en la biopelícula. Los resultados del método deben ser corregidos por el índice de refracción de la película húmeda que es del orden de 1.3 de aquí que se le aplique el término de espesor de biopelícula aparente.

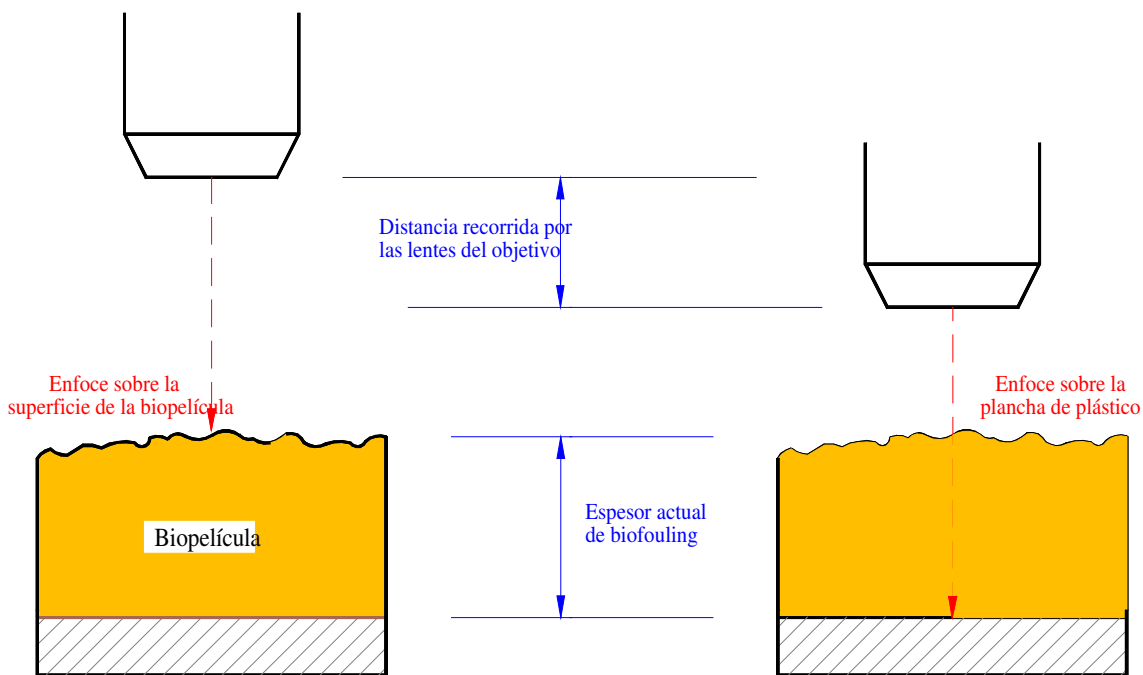


Figura II.44. Determinación del espesor de biopelícula húmeda mediante un microscopio óptico.<sup>(125)</sup>

En el caso de reactores tubulares existe un método para la determinación del espesor de la biopelícula y al mismo tiempo el índice de refracción en un tubo rectangular transparente. El espesor aparente se determina microscópicamente al observar la biopelícula en vista superior (por ejemplo por arriba) como se describió anteriormente para el reactor anular rotativo. Después se hace otra medida del espesor con el microscopio de lado, a través de un tubo rectangular. Con este sistema se puede determinar una biopelícula de 5  $\mu\text{m}$  de espesor.

Otro método para determinar el espesor de la biopelícula en reactores tubulares es el método de desplazamiento, el funcionamiento es el siguiente: pequeños tubos de muestra (12.7 mm de diámetro interior y 50 mm de longitud) se introdujeron como una parte integral del reactor tubular, estos tubos de muestra se insertan uno tras otro, estando separados por secciones de muestra de un material acrílico plástico de (19 mm de diámetro interior y 760 mm de longitud) como muestra la figura II.45.

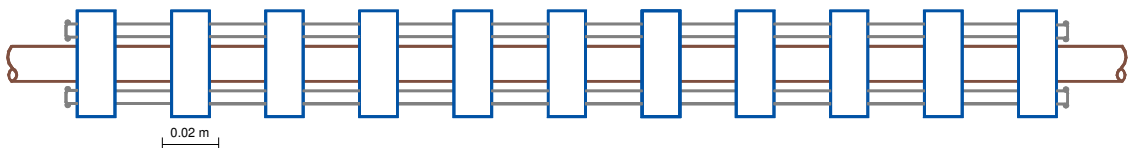


Figura II.45. Sección de muestreo tubular consistente en numerosas secciones de tubo que pueden retirarse para efectuar el muestreo.<sup>(127)</sup>

Una variación de este sistema se ha utilizado para el estudio de los efectos de la rugosidad sobre las incrustaciones biológicas.<sup>(127)</sup> La sección de muestra está conectada a un sistema de circulación con las uniones correspondientes para su fácil desmontaje y acceso. En intervalos fijados de antemano, se retira un tubo de muestra del reactor insertándose un tubo limpio en su lugar. El tubo de muestra con biopelícula es entonces drenado para reducir el exceso de agua de la misma. La cantidad de biopelícula se calcula mediante el desplazamiento volumétrico utilizando una célula de desplazamiento como la de la figura II.46.

El contenedor en el que se va a introducir el tubo de muestra se llena con una solución de agua sulfatada al 0.3%. El nivel inicial del líquido antes de sumergir el tubo de muestra se mide al bajar el electrodo conductivo con un manipulador hasta tomar contacto con la superficie del agua. El contacto es visualizado por observación o por deflexión de un amperímetro conectado en serie con la célula y una fuente de

alimentación de 1.5 V. Un tubo de muestra con biopelícula se sumerge entonces en la célula, determinándose el nuevo nivel de líquido y de aquí el desplazamiento equivalente al volumen desalojado por el tubo de muestra y la biopelícula. El tubo de muestra posteriormente se limpia y se determina su desplazamiento volumétrico de la misma forma. La diferencia entre desplazamientos de los dos tubos de muestra con biopelícula y limpio es el volumen de la biopelícula. El espesor de la biopelícula se determina al dividir el volumen de la biopelícula por el área de la superficie interna del tubo de muestra. La desviación media estándar de la mezcla con este método de determinación del espesor es de aproximadamente  $10\ \mu\text{m}$  basadas en 5 medidas repetidas sobre 73 muestras con espesores medios comprendidos entre  $50$  y  $300\ \mu\text{m}$ .

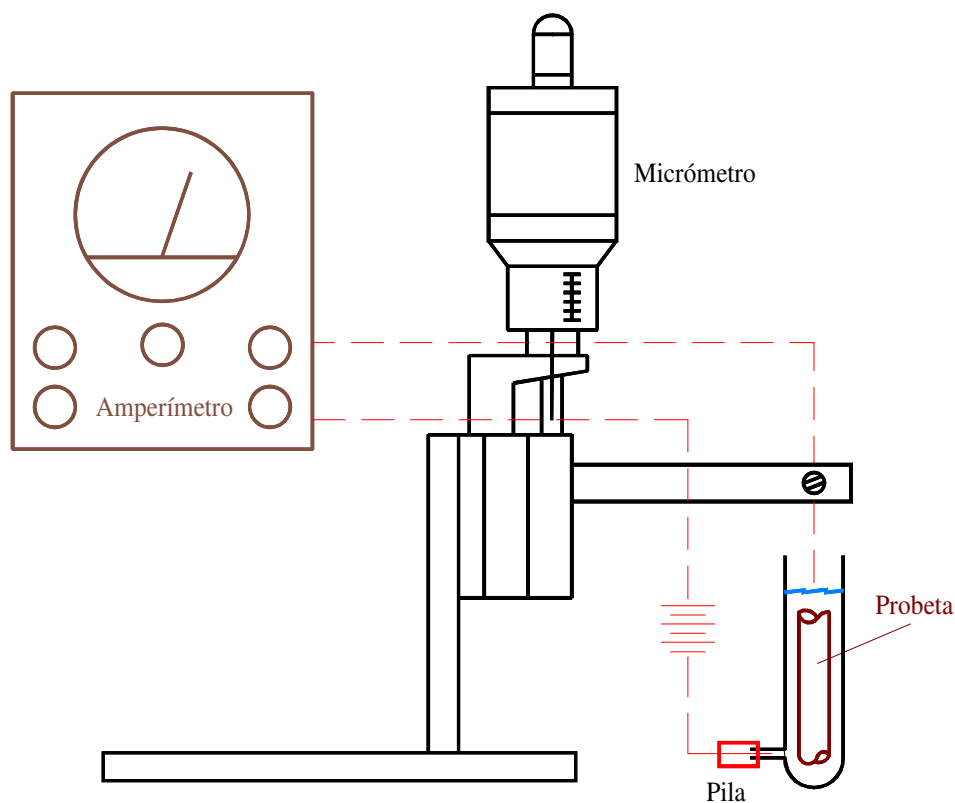


Figura II.46. Equipo para la medición del volumen húmedo de la biopelícula.<sup>(111)</sup>

Norman et al., (1977)<sup>(121)</sup> localizaron la interfase biopelícula-fluido y biopelícula-substrato en un reactor tubular por medio de conductancia eléctrica usando una técnica que emplea un aparato consistente en una aguja de acero montada sobre un micrómetro. Un dispositivo de muestra de sección cilíndrica, con una forma determinada para medir el espesor, sirve de sustrato para la acumulación de la biopelícula.

El dispositivo no metálico contiene seis puntos de medida o seis secciones de muestreo, cada uno de acero inoxidable (3 mm de diámetro exterior) montado en la pared interior del tubo. En frente de cada vástago hay un agujero roscado, que puede ser sellado con un tornillo y un anillo de goma. El espesor de la biopelícula sobre la superficie del vástago de acero inoxidable se mide utilizando un electrodo conductivo, representado en la figura II.47.

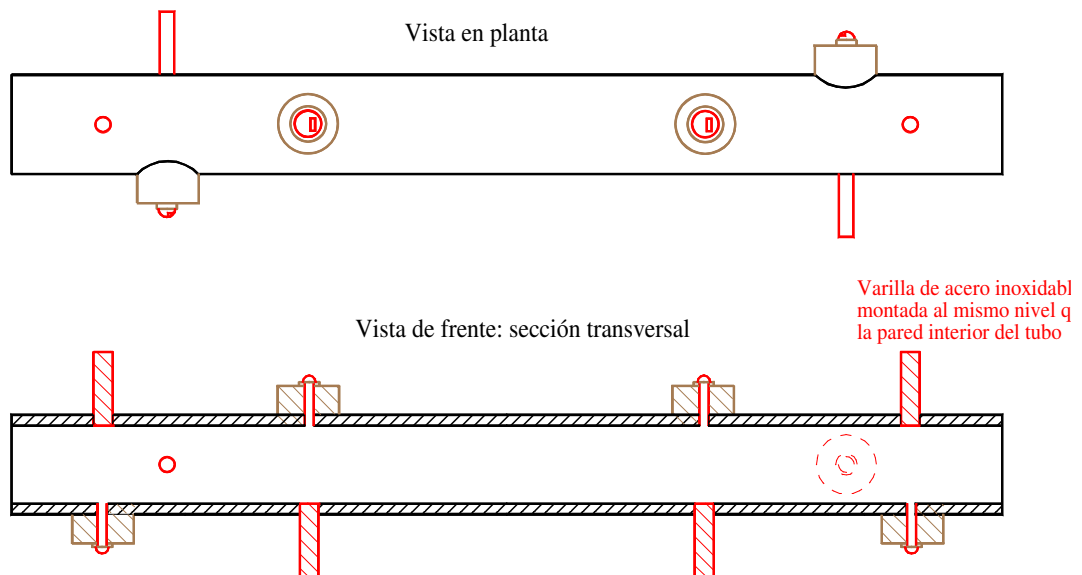


Figura II.47. Vista de la sección tubular utilizada para la medición del espesor de la biopelícula húmeda mediante conductancia eléctrica.<sup>(121)</sup>

El dispositivo para la medición del espesor de la biopelícula por conductancia eléctrica consiste en un tornillo micrométrico que permite medir el descenso de una aguja conductiva a través de los agujeros de la sección de prueba de la figura II.48. El tubo debe ser drenado antes de la medición durante un intervalo de tiempo determinado. La aguja se aproxima hasta que hace contacto con la biopelícula, dando como resultado la indicación de una corriente de retorno, en este momento se anota también la lectura del tornillo micrométrico y mediante el sistema de translación se mueve la aguja hacia abajo hasta que contacta con el vástago tope de acero inoxidable, en este punto se anota de nuevo la lectura de la corriente de retorno y la medición micrométrica. La diferencia de lecturas del micrómetro es el espesor de la biopelícula.<sup>(121)</sup>

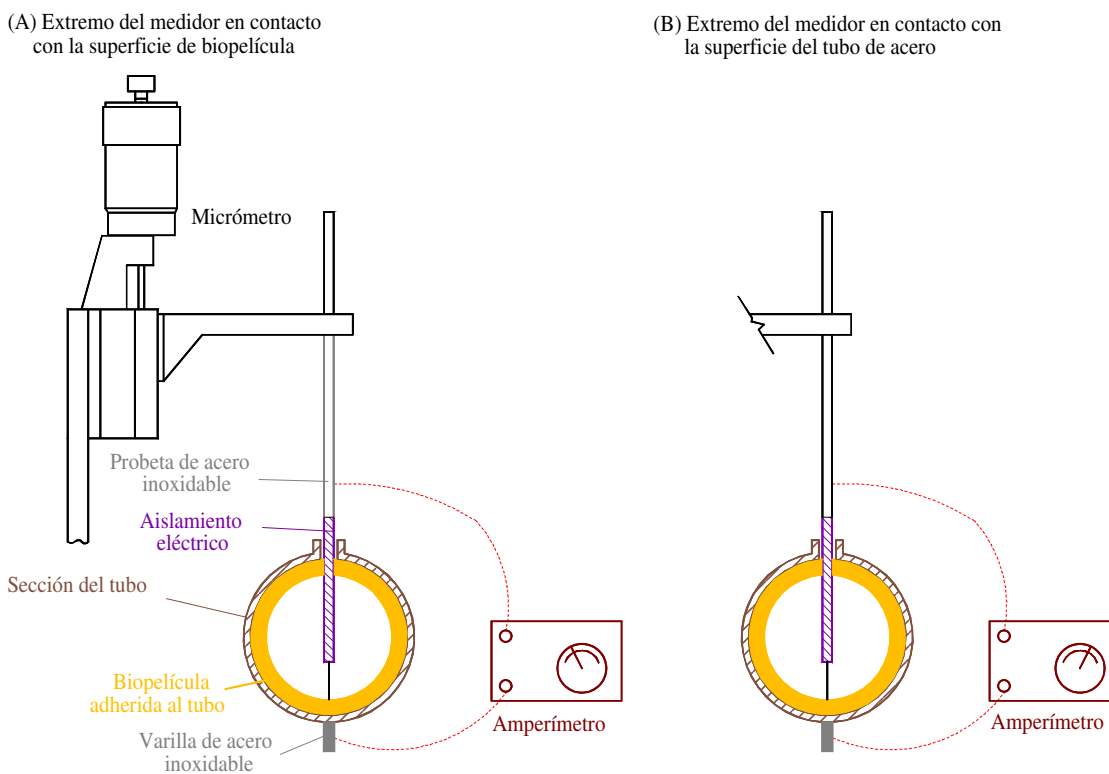


Figura II.48. Dispositivo para la medición de la biopelícula mediante conductancia eléctrica.<sup>(121)</sup>

Girón, (1997)<sup>(1)</sup> en su Tesis Doctoral experimenta con dos técnicas de medición de biofouling mediante el sistema directo. La primera es un dispositivo denominado



“tornillo muestra”, donde se pueden recoger muestras de biofouling de dentro del intercambiador de calor, ya que están instalados en la entrada del tubo de refrigeración.

Las mediciones se realizan a la biopelícula adherida en una superficie conocida del mismo material que los tubos del intercambiador de calor, como se aprecia en la figura II.49.

La superficie sobre la que se deposita el biofouling es de  $23.76 \text{ mm}^2$  y debido a la disposición de estos tornillos es posible tomar muestras de la biopelícula cada cierto tiempo sin interrumpir el suministro de agua. Así, por medidas gravimétricas se obtiene la evolución del espesor de la biopelícula adherida, a lo largo de todo el ensayo.

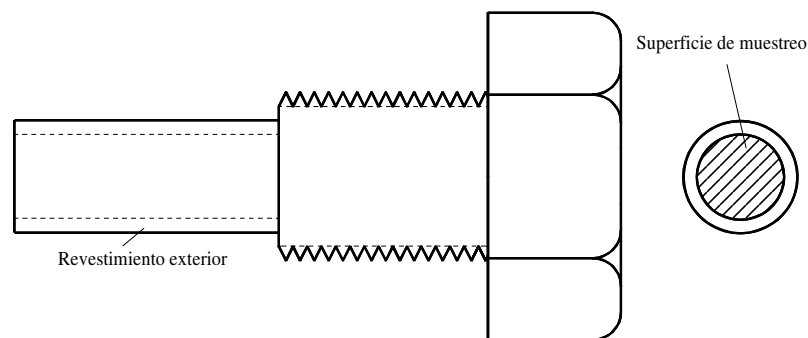


Figura II.49. Tornillo muestra para la medición directa del biofouling depositado.<sup>(1)</sup>

El otro sistema de medición directa es el denominado “sistema portaprobetas”. Al final de cada uno de los tubos del intercambiador de calor se instalan unas probetas (figura II.50), del mismo material de los tubos, que son fácilmente extraíbles una vez que se para el suministro de agua de refrigeración.

La probeta sobre la que se realizan las mediciones tiene una longitud de 64 mm, y un diámetro interno de 10.2 mm, de esta manera se puede calcular la superficie sobre la que se puede adherir la biopelícula y así, mediante la ecuación [II.79] obtener de una

forma aproximada su espesor, teniendo en cuenta que el desarrollo  $2 \cdot \pi \cdot r$  no representa un gran error puesto que el espesor de biopelícula es del orden de micras.

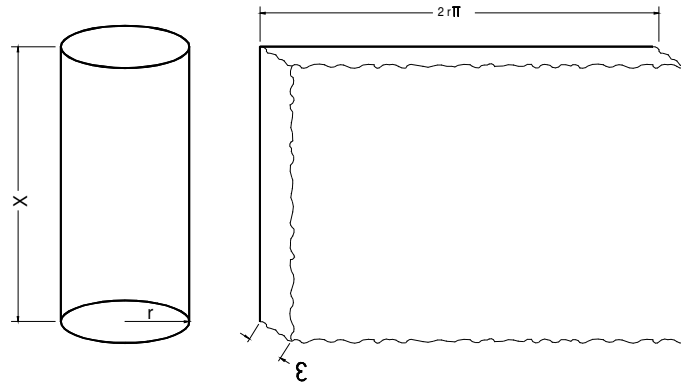


Figura II.50. Probeta utilizada para la medición de acumulación de biopelícula adherida a la superficie interior del tubo.<sup>(1)</sup>

$$\varepsilon = \frac{\Delta M}{2\pi r_i X \delta} \cdot 10^4 \quad [\text{II.79}]$$

donde,

$\varepsilon$  = espesor de biopelícula adherida, [L]

$\Delta M$  = masa de biopelícula,  $P_0 - P_3$ , [M]

$\delta$  = densidad de biopelícula,  $[\text{ML}^{-3}]$

$X$  = longitud de probeta, [L]

$r_i$  = radio interior de probeta, [L]

El parámetro que queda por determinar para obtener el espesor es la masa de la biopelícula,  $M$ , adherida a la superficie interior de la probeta; este dato se obtiene por medio de técnicas gravimétricas, como sigue:

1. Tara inicial de probeta limpia al comienzo del ensayo, ( $P_0$ )

2. Concluido el ensayo se sacan del portaprobetas y se pesan obteniendo el valor de la biopelícula húmeda, (P1)
3. Se introducen en la estufa a 105 °C hasta peso constante, obteniendo los sólidos totales, (P2)
4. La probeta se introduce en el horno-mufla aumentando por etapas la temperatura hasta alcanzar los 600 °C, hasta peso constante, obteniendo la última pesada (P3), que es la que indica los sólidos fijos totales adheridos.

### II.3.2.2. MEDIDAS INDIRECTAS

En este apartado se tratan las diferentes técnicas y medios utilizados para la medición indirecta de biofouling. Las técnicas indirectas se basan en la supervisión de determinados parámetros o propiedades que definen indirectamente el biofouling adherido a la superficie de intercambio de calor. Como se indica en la tabla II.9 existen varios métodos de medición de biofouling mediante el sistema indirecto, estos son:

- Según el constituyente específico de la biopelícula
- Según actividad microbiana dentro de la biopelícula
- Medidas basadas en las propiedades de transporte

#### II.3.2.2.1. Medidas basadas en el constituyente específico de biopelícula

A lo largo del tiempo se han utilizado varios de constituyentes elementales específicos o moleculares de la biopelícula para monitorizar la evolución de ésta, debido a que las medidas de la masa no son sensibles a otras técnicas.

Se pueden utilizar dos procedimientos químicos para realizar una medida indirecta de la formación de la biopelícula:

1. Carbono orgánico total en la biopelícula o demanda química de oxígeno
2. Polisacáridos totales en la biopelícula

### Carbono orgánico o demanda química de oxígeno

Se puede realizar una cuantificación indirecta de la biopelícula mediante la medición de la materia orgánica oxidable de ésta que contiene una cantidad considerable de carbono orgánico. Un análisis de la demanda bioquímica de oxígeno en el caso de un reactor tubular proporciona una buena sensibilidad y precisión. También se ha monitorizado la biopelícula en un reactor anular rotativo utilizando el carbono orgánico total obteniéndose buenos resultados en cuanto a sensibilidad y precisión.

El carbono orgánico en la biopelícula puede ser segregado en forma de polímeros extracelulares, EPS, especialmente en biopelículas monopobladas. El tamaño de las células determina el valor del carbono celular que se sustrae del carbono orgánico total, COT, de la biopelícula para dar carbono extracelular.

En primer lugar, la muestra de la biopelícula se dispersa por homogeneización, determinándose el COT. Una parte de la muestra homogeneizada se filtra y se determina el número y volumen de las células en la materia filtrada. La masa celular se obtiene de los datos de la densidad celular, calculándose a partir de ella el carbono celular en la biopelícula  $X_f$ . La diferencia entre el COT y el carbono celular es el carbono en la biopelícula,  $P_f$ , tal y como se muestra en la figura II.51.

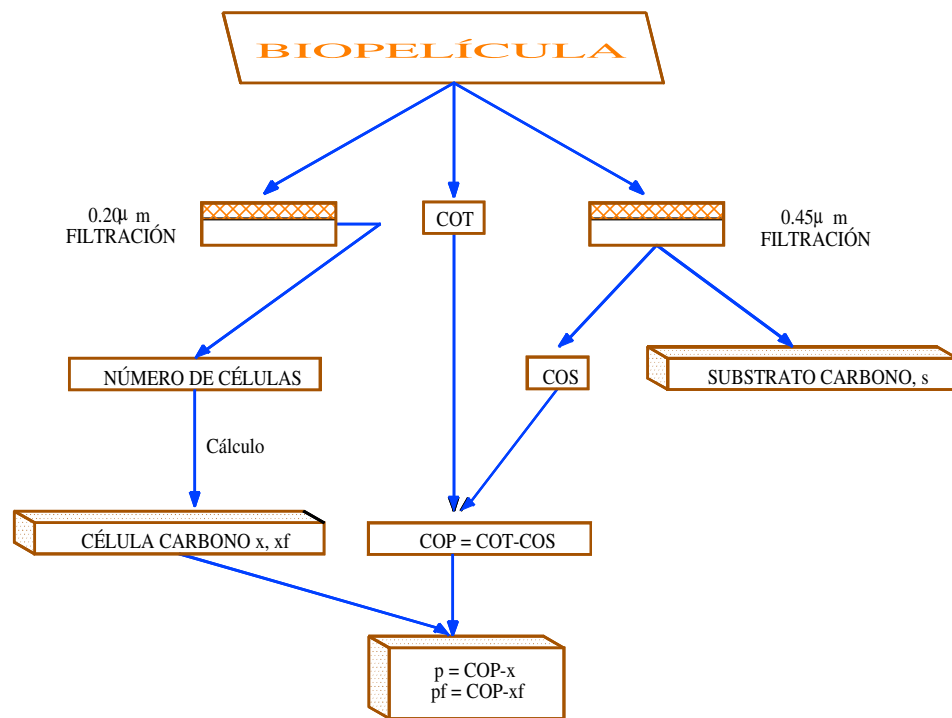


Figura II.51. Gráfico representativo del proceso de análisis del carbono en una muestra de biopelícula. <sup>(125)</sup>

### Polisacáridos totales

Las biopelículas contienen una gran cantidad de polisacáridos. Un método para la medida de la concentración de polisacáridos se basa en la reacción del carbohidrato que se reduce al final (cetonas y aldehidos) con fuerte ácido monoxidante al campo del hidroximetil fosforal más otros productos. La condensación entre estos aldehidos y los compuestos fenólicos como resorcinoil, naphtol, antrove o fenol permite la formación de compuestos coloreados como una función directa de la concentración de polisacárido.

El método del fenol- $\text{H}_2\text{SO}_4$  se ha utilizado como ensayo indirecto para la biopelícula durante los primeros estados de su desarrollo. El incremento en polisacárido adherido con el tiempo en un reactor tubular se demuestra en la figura II.52. El único

problema que presenta este método es que los EPS pueden contener muchos y diferentes residuos de azúcares, esto puede inducir a errores en determinados valores.<sup>(125,128)</sup>

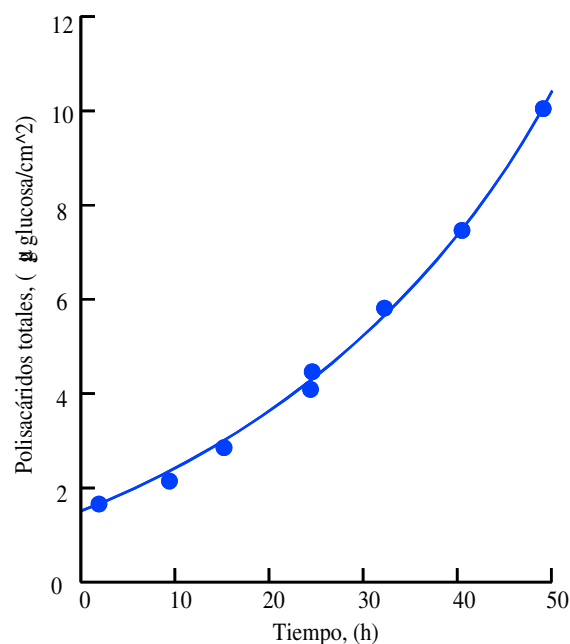


Figura II.52. Incremento del contenido de polisacárido de la biopelícula durante un experimento en un reactor tubular. El contenido de polisacárido está basado sobre una curva standard de glucosa.<sup>(128)</sup>

### Otros métodos

Existen otros métodos indirectos basados en la luz infrarroja absorbida por los compuestos bioquímicos de la biopelícula, estas pruebas se han llevado a cabo sobre reactores anulares rotativos, utilizando un sistema de emisor-receptor de luz en el que la corriente diferencial establecida entre el emisor y el receptor representa la medida indirecta de la acumulación de biopelícula, de esta manera, el proceso de experimentación puede ser seguido de forma continua obteniéndose los datos simultáneamente, siendo además un método no destructivo. Otro método de medición se

basa en la utilización de ondas de sonido, donde se trata de medir la velocidad del sonido en la biopelícula. De los sistemas descritos, los basados en técnicas de luz sensitivas son los que se encuentran actualmente en pleno desarrollo debido a los avances experimentados en la utilización de fibra óptica.<sup>(125)</sup>

#### II.3.2.2.2. Medidas basadas en la actividad microbiana dentro de la biopelícula

Existen técnicas bioquímicas que utilizan la actividad microbiana de la biopelícula para el seguimiento de la formación de ésta. Se han utilizado técnicas convencionales para la enumeración de las células viables por unidad de área de la biopelícula, estos valores se han empleado para monitorizar el desarrollo de biopelícula sobre una variedad de superficies metálicas expuestas al agua de mar, estos resultados indican un incremento exponencial en los valores de las células viables en relación al tiempo de exposición de todos los materiales.

Las técnicas epifluorescentes se llevan a cabo recubriendo las células bacterianas mediante filtración con un colorante fluorescente (acridina naranja) y posteriormente contándolas directamente por microscopía epifluorescente.

Las medidas de adenosin trifosfato, ATP, que contienen las biopelículas se han empleado como un ensayo químico para determinar la actividad de la biopelícula. La actividad del ATP aparece limitada a las capas más altas de la biopelícula, se han observado incrementos en el contenido de ATP con espesores de biopelícula por encima de 320  $\mu\text{m}$  en sistemas de reactores anulares rotativos apareciendo, sin embargo, constante para espesores menores de 32  $\mu\text{m}$ .

La actividad microbiana dentro de la biopelícula puede determinarse con la medición del grado de eliminación de un substrato particular, nutriente o aceptador de electrones. Observándose incrementos en el grado de eliminación de glucosa con

aumento de la acumulación de la biopelícula por encima del espesor crítico de ésta. El espesor activo es la medida aproximada de la profundidad de penetración del sustrato, nutriente, o aceptor de electrones antes de ser expulsado.

El potencial heterotrófico es una prueba similar desarrollada para medir la actividad microbiana en aguas naturales. La prueba, esencialmente, mide la eliminación del ácido glutamínico debido a la actividad microbiana en la muestra. Esta prueba del potencial heterotrófico puede suministrar resultados erróneos, puesto que la muestra está sujeta a cambios medioambientales posteriores durante el muestreo y proceso. La eliminación del sustrato puede ser especificada de diferentes formas, pudiéndose incluir las siguientes:<sup>(125)</sup>

$$M_s = \frac{Q \cdot (S_i - S)}{A} \quad [\text{II.80}]$$

$$M_v = \frac{Q \cdot (S_i - S)}{A L_f} \quad [\text{II.81}]$$

$$M_m = \frac{Q \cdot (S_i - S)}{A X_f} \quad [\text{II.82}]$$

$$M_c = \frac{Q \cdot (S_i - S)}{A n_f} \quad [\text{II.83}]$$

donde,

$M_s$  = masa de sustrato eliminada por unidad de superficie humedecida,  $[\text{ML}^{-2}]$

$M_v$  = masa de sustrato eliminada por unidad de volumen de biopelícula,  $[\text{ML}^{-3}]$

$M_m$  = sustrato eliminado por unidad de masa de biopelícula,  $[\text{MM}^{-1}]$

$M_c$  = sustrato eliminado por unidad de célula de biopelícula,  $[\text{M}\#^{-1}]$

$Q(S_i - S)$  = grado de eliminación del sustrato,  $[\text{L}^2\text{M}]$

$A$  = área del sustrato,  $[\text{L}^2]$

$L_f$  = espesor de la biopelícula,  $[\text{L}]$



$X_f''$  = masa de la biopelícula, [M]

$n_f''$  = número de células en la biopelícula, [#]

Las cantidades son consideradas en función del espesor y células de la biopelícula, densidad y densidad media de ésta, cumpliéndose la relación siguiente:<sup>(125)</sup>

$$X_f'' \cdot A = \frac{\rho_f}{L_f} \quad [\text{II.84}]$$

#### II.3.2.2.3. Medidas basadas en las propiedades de transporte

El método de medición de biofouling, basado en propiedades de transporte del fluido, consiste en controlar a éste por medio de sensores, como son medidores de caudal, transmisores de presión diferencial y termorresistencias, que mediante cálculos matemáticos supervisen los dos parámetros que definen indirectamente el biofouling adherido a la superficie interior de un tubo:

- Resistencia friccional a un fluido o factor de fricción (f)
- Resistencia a la transferencia de calor (Rf)

La evolución del biofouling a lo largo del tiempo medido mediante una técnica directa (masa de biofouling), y mediante las mediciones indirectas de resistencia a la transferencia de calor y factor de fricción, dan como resultado una curva sigmoideal (figura II.53), donde se aprecian las tres fases de inducción, incremento exponencial y aplanamiento, descritas en el apartado II.2 de esta Tesis Doctoral (figura II.41).

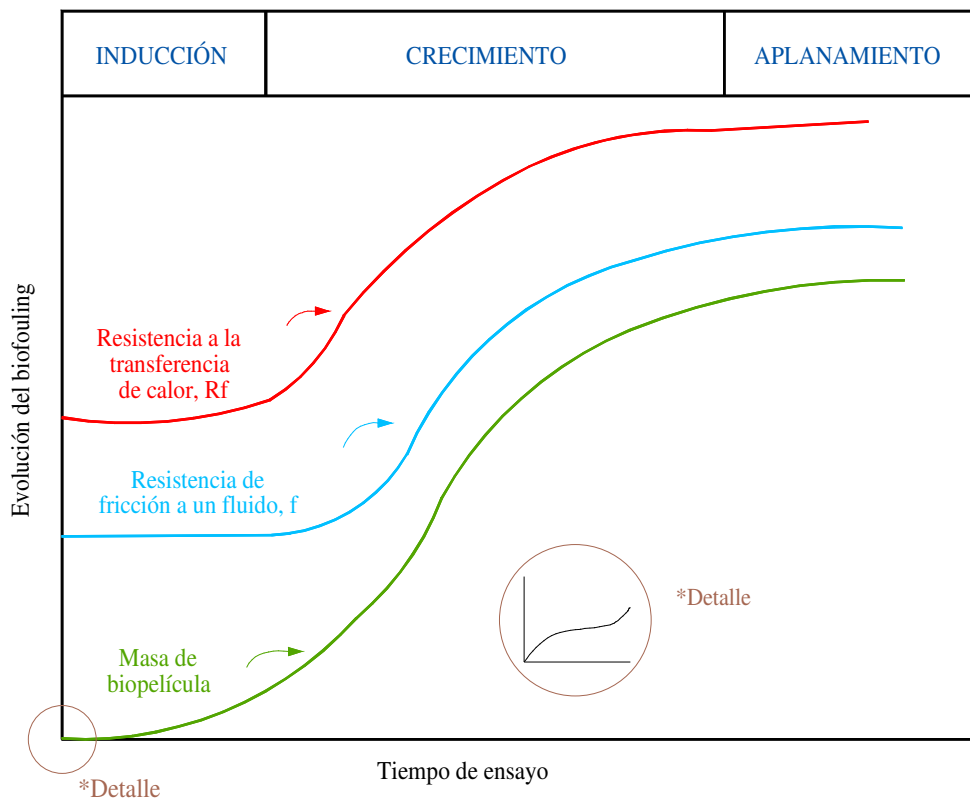


Figura II.53. Evolución del biofouling, a lo largo del tiempo, representado a través de los parámetros de resistencia a la transferencia de calor, resistencia friccional a un fluido y masa de la biopelícula.<sup>(10)</sup>

### Resistencia friccional a un fluido

Los depósitos de biofouling incrementan la resistencia friccional de un fluido o lo que es lo mismo el factor de fricción, al disminuir el diámetro efectivo de los tubos y al aumentar la rugosidad efectiva del soporte.

En algunos casos, las mediciones de la resistencia friccional por si solas son de un valor limitado e incluso engañosas, esto ocurre en los siguientes casos:

1. Las mediciones de la resistencia friccional en flujo turbulento son relativamente inexactas hasta que el grosor del depósito de la incrustación excede de determinado valor; aproximadamente el grosor de la capa límite. El grosor de esta capa es inversamente proporcional a la velocidad del fluido para una geometría dada.
2. Algunos depósitos tales como escamas de  $\text{CaCO}_3$  tienen una rugosidad relativamente baja y una pequeña conductividad térmica, por tanto, su resistencia friccional será baja aunque la resistencia térmica sea importante.
3. En ocasiones, la resistencia friccional no es el parámetro de mayor interés, es el caso de los intercambiadores de calor y condensadores donde el parámetro que adquiere mayor importancia es la conductividad térmica.

El factor de fricción, en el caso que nos ocupa, que es en el intercambiador de calor, está directamente relacionado con las condiciones hidráulicas de los conductos, estas condiciones son:

- Velocidad del flujo de fluido,  $V_f$
- Caída de presión,  $\Delta P$

La velocidad del flujo en conductos está directamente relacionada con la capacidad de flujo (nivel del volumen de flujo), que es el producto de la  $V_f$  y el área transversal del conducto.

La caída de presión a lo largo de la sección de un conducto a través del cual fluye un fluido está relacionada con la pérdida de energía de éste. Factores como el incremento de la rugosidad, reducción en el diámetro del conducto y otras causas pueden incrementar la caída de presión, de igual forma que la turbulencia también disipa la energía hidráulica. Cuando en un sistema tubular se mantiene constante la velocidad

del fluido, la caída de presión puede verse incrementada por la acumulación de biopelícula. Este incremento en la presión diferencial trae como resultado incrementos en el costo de bombeo en los sistemas de abastecimiento de fluido.

Picologlou et al., (1980) en uno de sus experimentos estudian la evolución de la caída de presión en un tubo circular de 12.5 mm de diámetro interior debido a la acumulación de biofouling para una velocidad constante de 1.5 m/s, los resultados de estos estudios se presentan en la figura II.54.

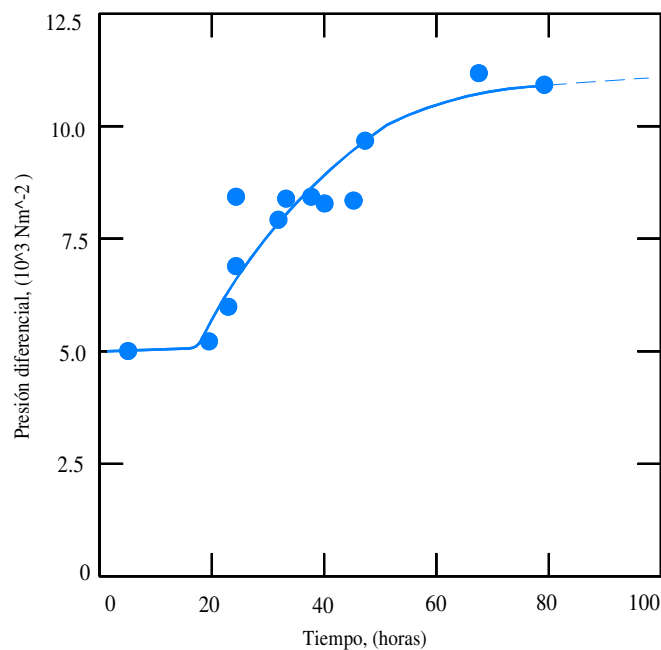


Figura II.54. Progresión de la caída de presión debida a la acumulación de biopelícula.<sup>(110)</sup>

En los conductos se experimentan incrementos en la presión diferencial con el incremento del espesor de biopelícula, esta caída de presión es debida a la disminución del diámetro interior del tubo como resultado de la acumulación de biofouling.

El diagrama de factor de fricción de *Fanning* describe la influencia del número de Reynolds,  $Re$ , sobre el factor de fricción. El factor de fricción en flujo turbulento ( $Re > 2100$ ), es una función débil de  $Re$ , tal y como indica la figura II.55. Para tubo liso, la

relación entre el factor de fricción y Re está descrita por la ecuación de Blasius [II.85], para  $2100 < Re < 100000$ .<sup>(95)</sup>

$$f = \frac{0.0791}{Re^{0.25}} \quad [\text{II.85}]$$

El factor de fricción de *Fanning* se utilizó en un principio en la ingeniería química. Los ingenieros civiles utilizaron un factor de fricción más grande, del orden de cuatro veces mayor ( $f = 0.316/Re^{0.25}$ ). En flujo turbulento,  $f$  no está muy influenciado por Re. Sin embargo, la rugosidad de la tubería ejerce un efecto grande sobre este factor de fricción. Si la tubería es rugosa, entonces la presión diferencial aumenta con lo que se necesita un velocidad de flujo mayor y por tanto el costo de bombeo se hace más elevado que para una tubería lisa. Así, la rugosidad relativa,  $e/d$ , (donde “e” es la altura de los elementos rugosos), es un parámetro de entrada en la relación  $f$ -Re (figura II.55). La relación entre el factor de fricción con la rugosidad se puede describir mediante la ecuación de Colebrook siguiente:

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -4.0 \log \left[ \frac{e}{d} + \frac{4.67}{Re \sqrt{f}} \right] + 2.28 \quad [\text{II.86}]$$

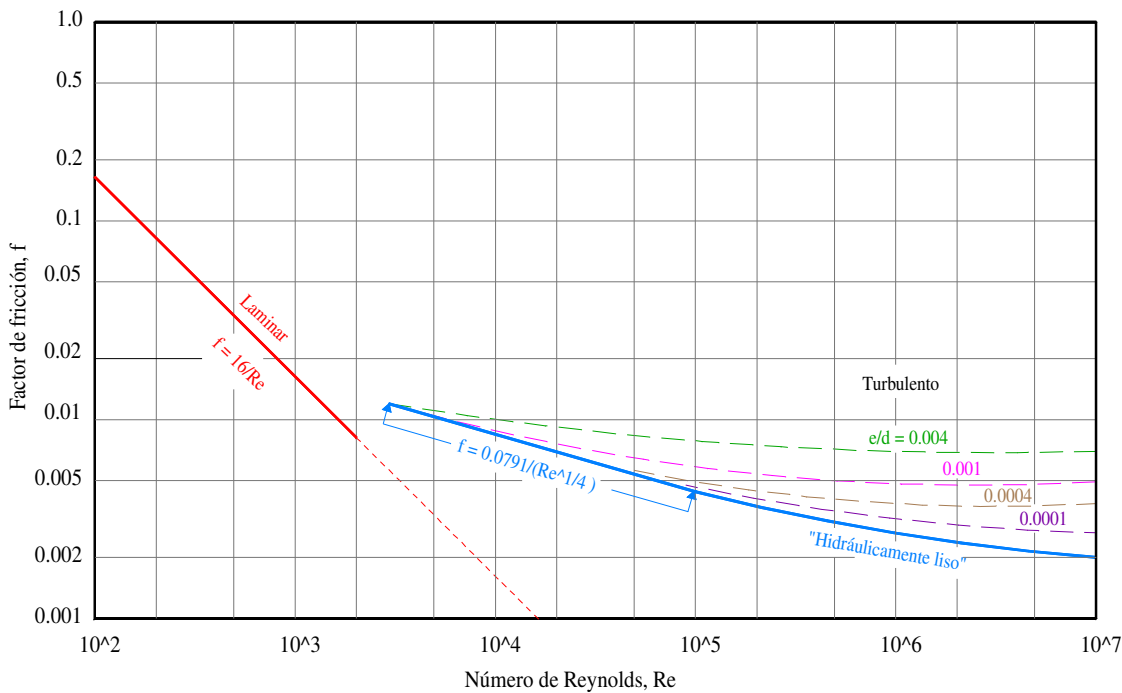


Figura II.55. Factores de fricción de *Fanning* en un tubo con variación de número de Reynolds y la rugosidad del tubo.<sup>(95)</sup>

Cuando la rugosidad de la superficie de la pared interior del tubo es lo suficientemente grande, se desarrollan corrientes turbulentas que dan como resultado pérdidas de energía. Este aspecto ha sido ampliamente estudiado por Nikuradse, (1933)<sup>(129)</sup> utilizando granos de arena de tamaño conocido fijados en el interior del conducto de experimentación. El factor de fricción está relacionado con Reynolds y la rugosidad de grano de arena equivalente,  $K_s$ , a través de la fórmula empírica de Colebrook-White. Esta ecuación establece una correlación entre el factor de fricción y el número de Reynolds para la rugosidad comercial que se encuentra en los tubos disponibles en el mercado:<sup>(95)</sup>

$$K_s = \frac{d}{2} \left[ 10^{(0.87-0.50\sqrt{f})} - \frac{18.7}{Re\sqrt{f}} \right] \quad [\text{II.87}]$$

donde,

$K_s$  = rugosidad de grano de arena equivalente, [L]

Esta ecuación se utiliza en tubos con biofouling cuando es necesario calcular una rugosidad de grano de arena equivalente de la biopelícula a partir de la medición del valor del flujo y la caída de presión. La progresión de  $K_s$  durante el proceso de acumulación de la biopelícula se presenta en la gráfica de la figura II.56.

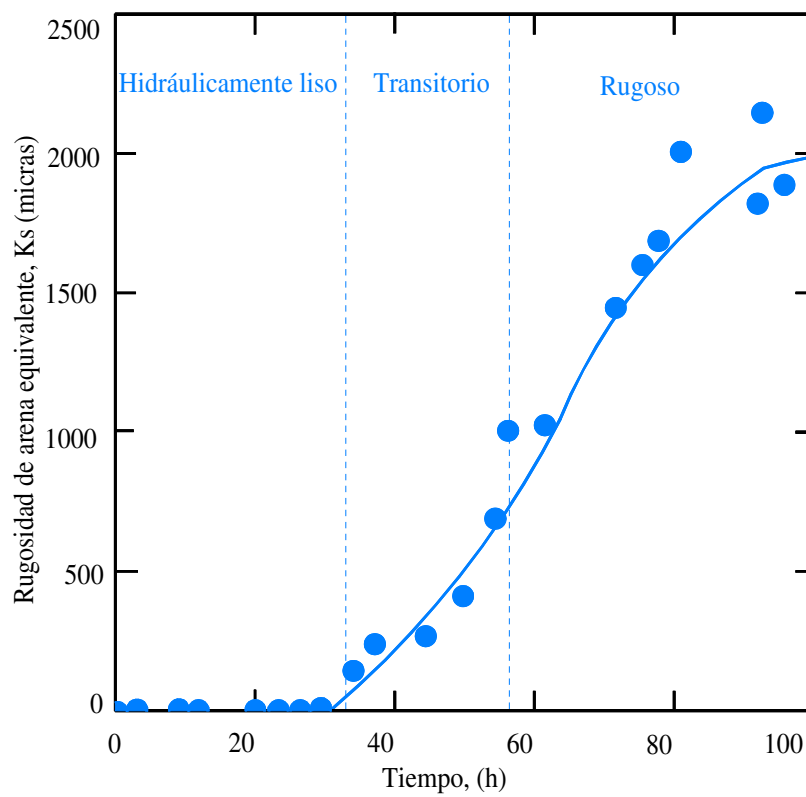


Figura II.56. Progresión de la rugosidad de arena equivalente,  $K_s$ , como resultado de la acumulación de la biopelícula.<sup>(110)</sup>

El régimen de flujo (liso o suave, transitorio o totalmente rugoso) depende de la magnitud de  $K_s$  en relación con el tamaño de la subcapa viscosa ( $\delta_v$ ) dada por Schlichting, (1968)<sup>(130)</sup>:

$$\delta_v = \frac{10d}{Re} \left( \frac{f}{2} \right)^{-0.5} \quad [\text{II.88}]$$

Basándose en esta relación, se pueden realizar las siguientes consideraciones (figura II.56):

Si  $K_s > \delta_v$  el tubo es hidráulicamente liso

Si  $14\delta_v > K_s > \delta_v$  el flujo está en régimen transitorio

Si  $K_s > 14\delta_v$  el flujo está totalmente dentro del régimen turbulento

El factor de fricción en un tubo con biopelícula varía con  $Re$ , de la misma forma que lo hace para la rugosidad en los amplios rangos de Reynolds estudiados (5000-48000). El factor de fricción es dependiente del espesor de la capa de biopelícula sólo después de sobrepasarse el espesor crítico de ésta. Este espesor es aproximadamente igual al espesor crítico de la subcapa viscosa.

Mientras el espesor crítico se mantiene, las crestas de la rugosidad son más pequeñas que el espesor de la subcapa viscosa no experimentándose incrementos en el factor de fricción, cuando esto ocurre se puede considerar al tubo hidráulicamente liso. El espesor crítico de la biopelícula corresponde, por lo tanto, a la etapa de desarrollo de la biopelícula en la cual las irregularidades superficiales sobresalen a través de la subcapa viscosa. Hasta esta etapa la biopelícula permanece completamente dentro de la subcapa viscosa  $K_s < \delta_v$  no experimentando aumento el factor de fricción.

El cambio del factor de fricción con el espesor de la biopelícula en un tubo circular se representa en la figura II.57. Como se observa en el gráfico, el espesor crítico de biopelícula cuando empieza a aumentar el factor de fricción es de 30 a 35  $\mu\text{m}$ , siendo el diámetro interior del tubo 12.7 mm, la velocidad de flujo 1.8 m/s y la temperatura 30 °C.



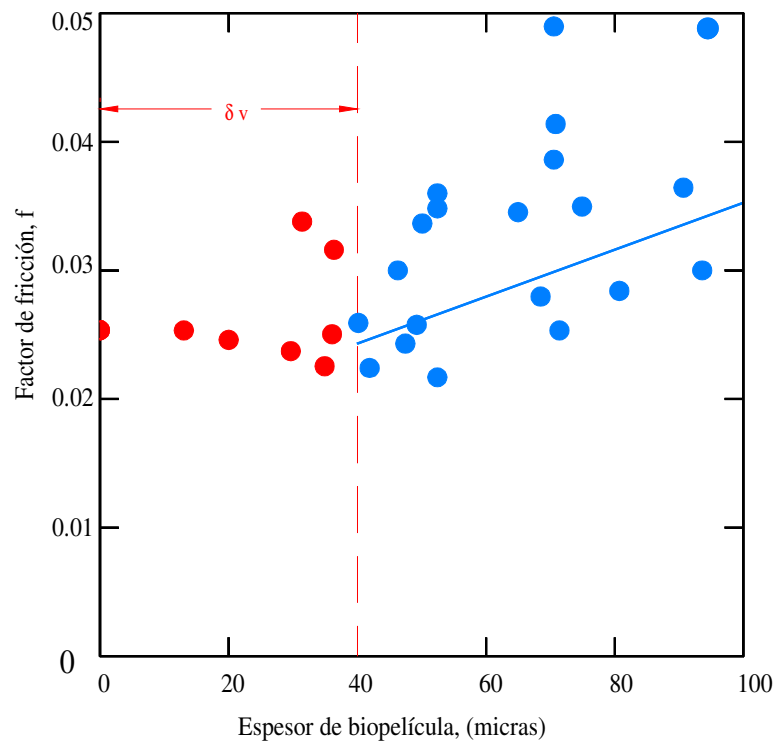


Figura II.57. Variación del factor de fricción con el espesor de la biopelícula en un tubo.<sup>(111)</sup>

La rugosidad del tubo limpio puede influir en la progresión de pérdida de energía durante la acumulación de biopelícula. Zilver, (1979)<sup>(111)</sup> basándose en estos datos realizó experimentos con dos tuberías, una inicialmente con comportamiento hidráulicamente liso ( $K_s/\delta v = 0.20$ ) y la otra con condición inicial enteramente rugosa ( $K_s/\delta v = 36$ ). La condición de rugosidad fue debida a granos de arena (diámetro medio  $220 \mu\text{m}$ ) inmovilizados sobre la superficie interior. En los ensayos la velocidad del fluido en ambos tubos era de  $1.8 \text{ m/s}$ , la tensión de corte fue  $7.9 \text{ N/m}^2$ , la relación de carga de glucosa era de  $0.86 \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  y la temperatura se mantuvo a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . De estos estudios se obtuvieron los siguientes resultados (figura II.58):

1. El factor de fricción inicial (condición de tubo limpio) fue mayor en el tubo rugoso, y la resistencia friccional se mantuvo más elevada durante todo el experimento.

2. En el tubo rugoso la resistencia friccional al fluido se redujo ligeramente durante las primeras treinta horas.

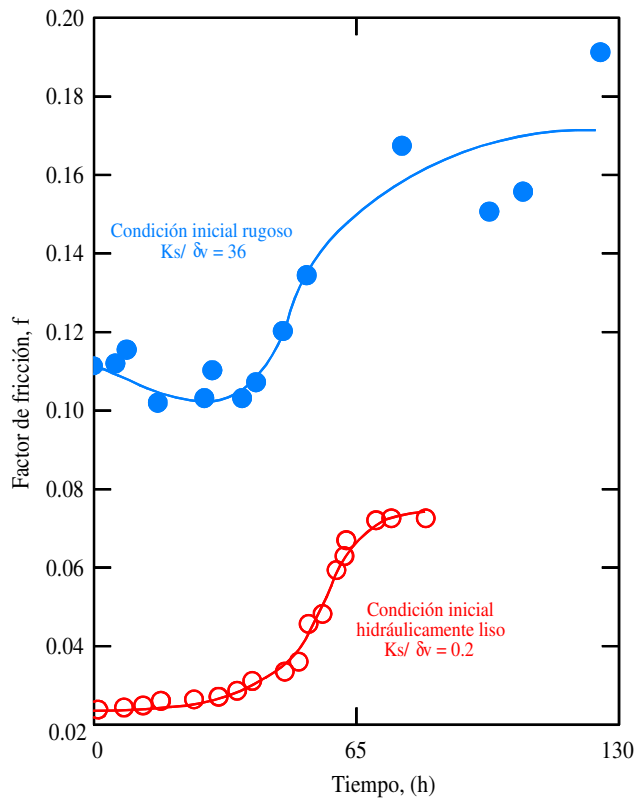


Figura II.58. Comparación de la progresión del factor de fricción en un tubo rugoso inicialmente y un tubo liso.<sup>(111)</sup>

El descenso inicial en la resistencia friccional en el tubo rugoso sugiere que la biopelícula se desarrolla entre los granos de arena y la superficie rugosa “alisada” durante aproximadamente las 30 primeras horas. Así, la evolución de la biopelícula desde la superficie rugosa no puede ser significativa hasta que la biopelícula acumulada sobrepase los elementos rugosos.

Aunque los efectos de la resistencia friccional de la biopelícula pueden ser adecuadamente descritos mediante fórmulas empleadas para superficies fuertemente rugosas, no debería sacarse en conclusión que la biopelícula presenta una superficie

fuertemente rugosa al flujo. Tal conclusión es una simplificación y no responde a todas las observaciones experimentales.<sup>(95)</sup>

### Resistencia a la transferencia de calor

La resistencia a la transmisión del calor es la suma total de la resistencia a la transmisión del calor por conducción y convección.

La transferencia de calor por convección es el resultado del transporte de calor provocado por el movimiento del fluido estando relacionado con el transporte en la interfase, disminuyendo normalmente, con la acumulación del depósito de fouling, ya que la rugosidad de éste aumenta las turbulencias en la zona interfacial, cerca de la superficie de la pared del tubo.

La resistencia a la transmisión del calor por conducción es el resultado del transporte de calor desde una alta temperatura a una baja temperatura dentro de una fase líquida o sólida debido al movimiento de las moléculas y electrones. Este proceso se ve influenciado negativamente por la acumulación de capas aislantes formadas por los depósitos, que aumentan a medida que se acumulan éstos sobre la superficie del tubo.

Los cambios relativos en la resistencia a la transmisión del calor por conducción y convección dependen de los siguientes parámetros:

- Grosor, rugosidad y conductividad térmica del depósito
- Tipo de flujo
- Gradiente de temperatura radial en el tubo

La resistencia por conducción a la transmisión de calor se incrementa por la aparición de una capa aislante formada por el biofouling acumulado. Entonces, la resistencia total por conducción,  $R_{tc}$ , se puede definir como la diferencia entre la resistencia total a la transmisión de calor,  $R_f$ , y la resistencia debida a la convección,

$R_{tcv}$ , y se puede calcular si se conoce el espesor del biofouling y su conductividad térmica.

$$R_f = R_{tc} + R_{tcv} = U^{-1} = h^{-1} + U_c^{-1} \quad [\text{II.89}]$$

donde,

$U$  = coeficiente total de transferencia de calor,  $[\text{Mt}^{-3}\text{T}^{-1}]$

$h$  = coeficiente de transferencia de calor por convección,  $[\text{Mt}^{-3}\text{T}^{-1}]$

$U_c$  = coeficiente de transferencia de calor por conducción,  $[\text{Mt}^{-3}\text{T}^{-1}]$

La resistencia por convección, generalmente decrece cuando se acumula biopelícula, ya que la rugosidad de la misma incrementa la turbulencia en la región interfacial.

Otra forma de presentar la resistencia a la transferencia de calor por la presencia de biofouling para un intercambiador de calor tubular viene dado por la ecuación [II.28], descrita en el apartado II.1.3.1 de esta Tesis Doctoral. El uso de esta ecuación debe hacerse con precaución debido a las condiciones termohidráulicas necesarias para la determinación de  $U_L$ , muy diferentes a las utilizadas para el cálculo de  $U_S$ .

Generalmente, es preciso realizar correcciones de  $U_S$  basadas en los cambios experimentados en las condiciones termohidráulicas entre los espacios temporales existentes entre la determinación de  $U_L$  y  $U_S$ . Sin embargo, con los ordenadores actuales es posible desarrollar programas mediante los cuales se puede efectuar el seguimiento del biofouling durante el período de operación del intercambiador, disponiendo siempre de la instrumentación necesaria para una adquisición de datos fiables y precisos.

La resistencia a la transferencia de calor global determina la influencia de la biopelícula sobre el rendimiento de los intercambiadores de calor. Sin embargo, la resistencia a la transferencia de calor por conducción y convección puede provocar diferencias importantes en las propiedades del depósito (rugosidad aparente y

conductividad térmica) dando como resultado importantes diferencias en la contribución de los procesos de conducción y convección en la resistencia a la transferencia de calor global.

En la figura II.59 se pueden observar los cambios experimentados en la transferencia de calor respecto al tiempo como resultado del desarrollo de la biopelícula; esta gráfica describe uno de los experimentos típicos desarrollados sobre un reactor tubular en el que se pueden apreciar los efectos relativos de la resistencia a la transferencia de calor por conducción y convección sobre la resistencia a la transferencia de calor total.

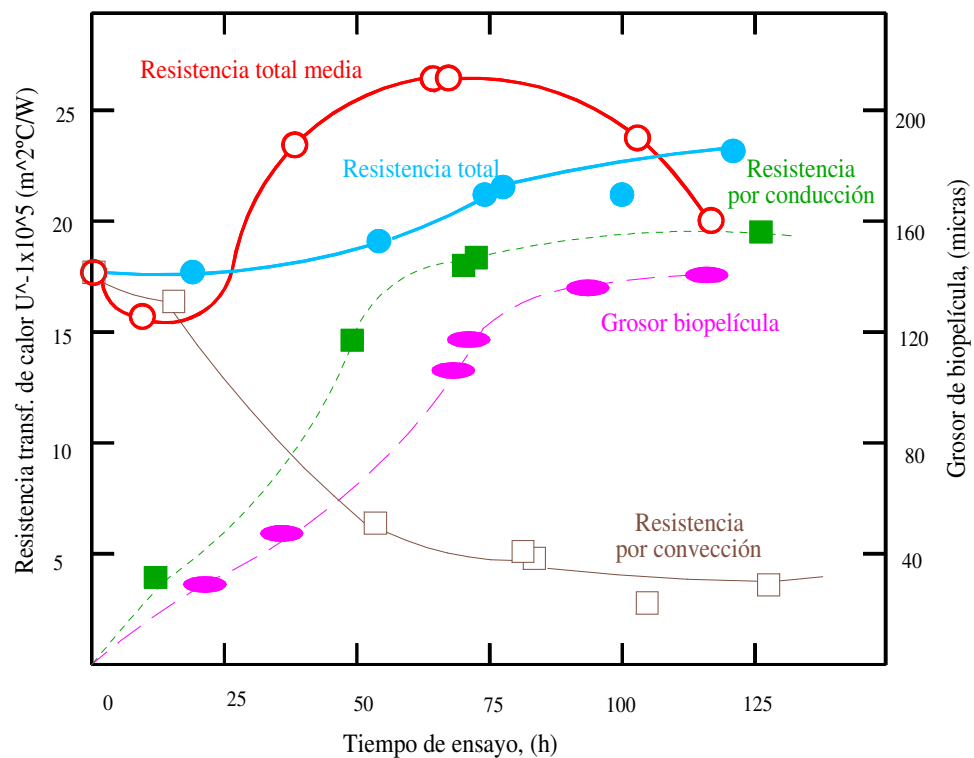


Figura II.59. Cambios experimentados en la resistencia a la transferencia de calor en el tiempo como resultado del desarrollo de la biopelícula.<sup>(131)</sup>

Asumiendo que la conductividad térmica de la biopelícula es igual a la del agua, el efecto térmico de la biopelícula debería ser igual al de una película de agua inmóvil del mismo espesor. Simultáneamente, el desarrollo de la biopelícula aumenta la rugosidad de la superficie. Mientras que el espesor de la biopelícula es menor que el de la subcapa viscosa los cambios en la transferencia de calor por convección no van acompañados por cambios en el factor de fricción. Cuando los elementos rugosos son lo suficientemente altos para proyectarse más allá de la subcapa viscosa y dentro de la zona de turbulencia, se forman estelas detrás de cada protuberancia. Estas estelas se convierten en turbulentos remolinos aumentando el factor de fricción y el valor de la transferencia de calor por convección.<sup>(95)</sup>

El factor  $R_f$ , expresado en la ecuación [II.28], frecuentemente se emplea incorrectamente a pesar de que esconde una información valiosa para el diagnóstico; esto se debe principalmente a las siguientes causas:

1. La influencia del biofouling en los valores de intercambio de calor en los diseños de ingeniería normalmente se expresa como la resistencia térmica por conducción del depósito. De hecho, la medición de  $R_f$  representa el incremento neto en la resistencia a la transmisión de calor (resistencia a la conducción más convección), y no en la resistencia a la transferencia de calor por conducción del depósito.
2. La resistencia a la conducción del depósito, en la mayoría de los casos, será mayor que  $R_f$ . La magnitud de este valor dependerá de la rugosidad del depósito acumulado en la superficie de transmisión de calor. Se ha observado en pruebas de laboratorio que la progresión de la resistencia a la transmisión de calor debido a la acumulación de la biopelícula es sigmoidal.
3. Los valores de diseño en un intercambiador de calor en términos de  $R_f$  son normalmente extraídos de tablas de cuestionable exactitud<sup>(13)</sup> con una información muy vaga sobre las condiciones de funcionamiento, tales como corriente o flujo de

arrastre y el tipo de depósito (escamas, biopelícula, etc.) por los que se han determinado los valores de  $R_f$ .

4. El cálculo de  $R_f$  está relacionado directamente con la resistencia a la transmisión de calor global, es decir, resistencia a la convección en condiciones de limpieza. Pero la velocidad del agua también influye en la resistencia a la convección en condiciones de limpieza y, consecuentemente, en el cálculo de  $R_f$ . Por este motivo, los valores de  $R_f$  en dos velocidades diferentes son difíciles de comparar.

Characklis et al., (1981)<sup>(122)</sup> publican un estudio sobre la influencia de las biopelículas sobre la transferencia de calor, en él se describen algunos experimentos para cuantificar la influencia de la biomasa incrustada sobre la resistencia a la transferencia de calor bajo condiciones de laboratorio controladas. Los resultados experimentales se comparan bien con modelo matemático simple que emplea como variables de entrada el factor de fricción, el espesor de biopelícula, la temperatura de las paredes, la temperatura neta y las propiedades del fluido.

El objetivo de este estudio fue determinar la influencia del desarrollo de la biopelícula sobre la transferencia de calor en flujo turbulento. El modelo propuesto proporciona una base sistemática para interpretar los resultados del estudio.

En la figura II.60 se muestra un tubo circular calentado uniformemente. La biopelícula se está desarrollando en la parte interior de las paredes del tubo. El valor del flujo de calor desde el tubo hasta el seno del líquido se expresa de la siguiente forma:

$$dQ = U (2\pi r_1 dZ)(T_i - T_b) \quad [\text{II.90}]$$

donde,

$r_1$  = distancia radial de la biopelícula, [L]

$T_i$  = temperatura en la pared del tubo en  $r_1$ , [T]

$T_b$  = temperatura del fluido al lado de la biopelícula, [T]

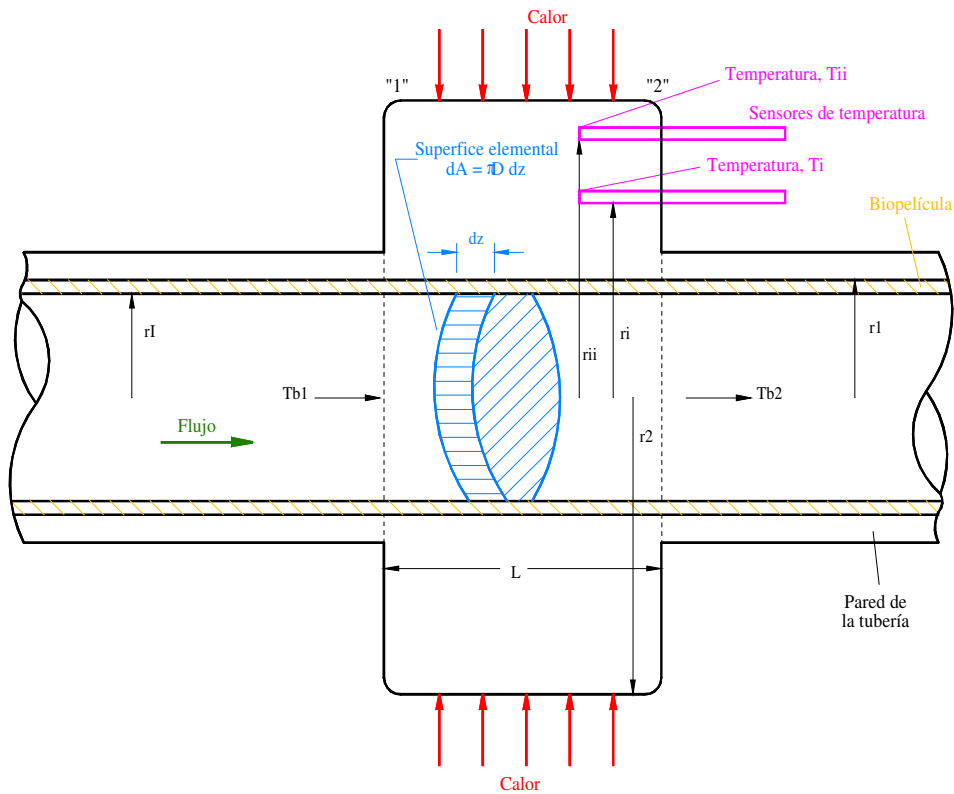


Figura II.60. Esquema para el modelo de transferencia de calor en un tubo circular con biofouling.<sup>(122)</sup>

El coeficiente total de transferencia de calor,  $U$  se define como sigue:

$$U = \left[ \frac{1}{h} + \frac{r_1 \ln(r_1 / r_i)}{k_B} + \frac{r_1 \ln(r_i / r_1)}{k_{\text{tubo}}} \right]^{-1} \quad [\text{II.91}]$$

donde,

$h$  = coeficiente de transferencia de calor por convección en  $r_1$ , [ $\text{Mt}^{-3}\text{T}^{-1}$ ]

$r_i$  = distancia radial al sensor de temperatura interior, [L]

$r_1$  = radio interior del tubo, [L]

$k_B$  = conductividad térmica aparente de la biopelícula, [ $\text{MLt}^{-3}\text{T}^{-1}$ ]

$k_{\text{tubo}}$  = conductividad térmica del material del tubo, [ $\text{MLt}^{-3}\text{T}^{-1}$ ]

$T_i$  = temperatura en la pared del tubo en  $r_i$ , [T]



El coeficiente de transferencia de calor por convección se define como:

$$h = \frac{dQ}{2\pi r_1 (T_i - T_b) dz} \quad [\text{II.92}]$$

donde,

$$T_i = \text{temperatura en } r_1, [\text{T}]$$

En un sistema limpio (por ejemplo, sin biopelícula), el segundo término de la ecuación [II.91] se convierte en cero. A medida que la biopelícula se desarrolla, el coeficiente general de transferencia de calor cambia. Si el cambio en el intervalo  $T_i - T_b$  es insignificante comparado con la distancia longitudinal,  $L$ , la integración de la ecuación [II.90] sobre la longitud de la sección calentada queda de la siguiente forma:

$$\frac{Q}{A_I} = \left[ \frac{1}{h} + \frac{r_1 \ln(r_1 / r_i)}{k_B} + \frac{r_1 \ln(r_1 / r_i)}{k_{\text{tubo}}} \right]^{-1} \cdot (T_i - T_b) \quad [\text{II.93}]$$

donde,

$$A_I = 2\pi r_1 L, [\text{L}^2]$$

$$L = \text{longitud del tubo intercambiador de calor, [L]}$$

La conductividad térmica de la biopelícula,  $k_B$ , se puede determinar midiendo el coeficiente general de transferencia de calor,  $U$ , a un flujo de calor constante si  $k_{\text{tubo}}$  y  $h$  han sido determinadas.

El coeficiente de transferencia de calor por convección se puede determinar midiendo el diferencial de temperatura entre la interfase biopelícula-fluido y el seno del líquido. Tal esfuerzo es hoy impracticable, debido a las dificultades que supone realizar mediciones precisas y no disruptivas de temperatura en esta interfase. Sin embargo, la relación que existe entre el momento de transferencia y la transferencia de calor en el flujo turbulento proporciona una alternativa para determinar el coeficiente de transferencia de calor por convección.

Colburn, (1933)<sup>(132)</sup> analizó los resultados que relacionaban la transferencia de calor por convección y la caída de presión a partir de un gran número de experimentos y encontró que era posible predecir el coeficiente de transferencia de calor a partir del factor de fricción. Expresado en términos del número de Stanton, la relación de Colburn queda como:

$$St_b Pr_f^{2/3} = \frac{f}{8} \quad [II.94]$$

El número de Stanton,  $St_b$ , se basa en las propiedades del fluido a la temperatura del seno del líquido mientras que el número de Prandtl y el factor de fricción están basados en las propiedades evaluadas en la media aritmética de la temperatura del seno del líquido y la temperatura de la interfase sólido-fluido. El sólido puede ser la superficie del tubo limpia o la biopelícula. Las relaciones de Colburn se adaptan a flujos con números de Reynolds por encima de 10000, y se pueden aplicar como una aproximación en tuberías hidráulicamente rugosas.<sup>(133)</sup> De manera que la ecuación [II.94] puede ser reordenada como sigue:

$$h = 0.125 f C_p^{0.33} \mu^{-0.67} k^{0.67} \rho V_m \quad [II.95]$$

donde,

$C_p$  = calor específico del líquido,  $[ML^2t^{-2}mol^{-1}T^{-1}]$

$\mu$  = viscosidad del fluido,  $[t^3molTM^{-2}L^{-1}]$

$k$  = conductividad térmica del fluido,  $[MLt^{-3}T^{-1}]$

$\rho$  = densidad del fluido,  $[ML^{-3}]$

$V_m$  = velocidad media del fluido,  $[Lt^{-1}]$

Consecuentemente, el coeficiente de transferencia de calor por convección,  $h$ , se puede determinar a partir de las propiedades del fluido, la velocidad del fluido y los valores de factor de fricción.

Para el cálculo del coeficiente general de la transferencia de calor se realiza un balance de calor en estado estacionario sobre un elemento diferencial de la tubería calentada de la figura II.60, dando lugar a la siguiente expresión:

$$\frac{d(rq_r)}{dr} = 0 \quad [\text{II.96}]$$

donde,

$r$  = distancia radial, [L]

$q_r = \frac{dQ}{dA}$  = flujo de calor en dirección del radio  $r$ , [ $\text{Mt}^{-3}$ ]

La ecuación [II.96] se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{d}{dr} \left( rk_{\text{tubo}} \frac{dT}{dr} \right) = 0 \quad [\text{II.97}]$$

Y las condiciones en el límite son las siguientes:

Cuando  $r = r_2$  ocurre que  $q_2 = k_{\text{tubo}} \cdot dT/dr$

Cuando  $r = r_1$  ocurre que  $T = T_1$

La solución de la ecuación [II.97] con las condiciones límite da como resultado la siguiente expresión:

$$T - T_1 = \frac{r_2 q_2}{k_{\text{tubo}}} \ln \frac{r}{r_1} \quad [\text{II.98}]$$

donde,

$r_2$  = radio exterior del tubo, [L]

$q_2$  = flujo de calor en  $r_2$ , [ $\text{Mt}^{-3}$ ]

La temperatura de las paredes del tubo  $T_1$  es difícil de medir, pero está relacionada con la temperatura del seno del líquido de la siguiente forma:

$$k \frac{dT}{dr} \Big|_{r=r_1} = U_{\text{medida}} (T_1 - T_b) = q_2 \quad [\text{II.99}]$$

como,

$$2 \pi r_2 L q_2 = 2 \pi r_1 L (T_1 - T_b) U_{\text{medida}}$$

entonces,

$$T_1 = \frac{q_2 r_2}{U_{\text{medida}} r_1} + T_b \quad [\text{II.100}]$$

Combinando las ecuaciones [II.100] y [II.98], se obtiene que:

$$T - T_b = r_2 q_2 \left[ \frac{1}{k_{\text{tubo}}} \ln \frac{r}{r_1} + \frac{1}{U_{\text{medida}} r_1} \right] \quad [\text{II.101}]$$

De esta forma, midiendo las temperaturas en dos posiciones radiales dentro de las paredes del tubo ( $r_i$  y  $r_{ii}$ ), el flujo de calor efectivo,  $q_2$ , en el radio externo del tubo ( $r_2$ ) se puede obtener de la siguiente expresión:

$$q_2 = \frac{k_{\text{tubo}} (T_{ii} - T_i)}{r_2 \ln(r_i / r_{ii})} \quad [\text{II.102}]$$

Una vez obtenido el flujo de calor  $q_2$ , el coeficiente general de transferencia de calor  $U$  se puede determinar midiendo la temperatura del seno del líquido  $T_b$  y también  $T_i$  o  $T_{ii}$ . Resolviendo la ecuación [II.101] para  $U_{\text{medida}}$ ,

$$U_{\text{medida}}^{-1} = \left[ (T_i - T_b) - \frac{r_2 q_2}{k_{\text{tubo}}} \ln \frac{r_i}{r_1} \right] \frac{r_1}{r_2 q_2} \quad [\text{II.103}]$$

Los cambios en la  $U_{\text{medida}}$  se pueden determinar a medida que la biopelícula se desarrolla, registrando los valores de  $T_i$ ,  $T_{ii}$ , y  $T_b$  y manteniendo un flujo de calor constante.

Este procedimiento fue utilizado experimentalmente para verificar el modelo y para describir los cambios en la transferencia de calor debido al desarrollo de biopelícula.<sup>(122)</sup>

### II.3.2.3. MONITORES DE SEGUIMIENTO DE BIOFOULING

La mitigación del fouling en un sistema de refrigeración de una planta de intercambiadores de calor es más fácil de llevarla a cabo si se conocen las características del agua de refrigeración. Esto se puede lograr por medio de monitores portátiles que pueden operar en paralelo con la planta real utilizando el mismo agua de refrigeración. El objetivo es simular en el monitor de biofouling, las condiciones hidráulico térmicas que operan en el intercambiador de calor. Puede ocurrir que el ensuciamiento del intercambiador de calor solamente se produzca en una parte localizada del equipo, por ejemplo, es normal que suceda esto al final del intercambiador cuando el agua de refrigeración este expuesta a temperaturas más altas.

Con la utilización de los monitores de biofouling se pueden obtener datos sobre las características del éste cuando comienza a trabajar el equipo y además puede ser de mucha ayuda para las medidas específicas de mitigación en el intercambiador de calor. Las medidas de mitigación no solo incluyen los tratamientos químicos sino que son de vital importancia las condiciones de operación, principalmente la temperatura de superficie y la velocidad de flujo.

Characklis et al., (1981)<sup>(122)</sup> diseñaron un equipo experimental para estudiar la influencia de la biopelícula sobre la transferencia de calor. El esquema del sistema experimental se presenta en la figura II.61.

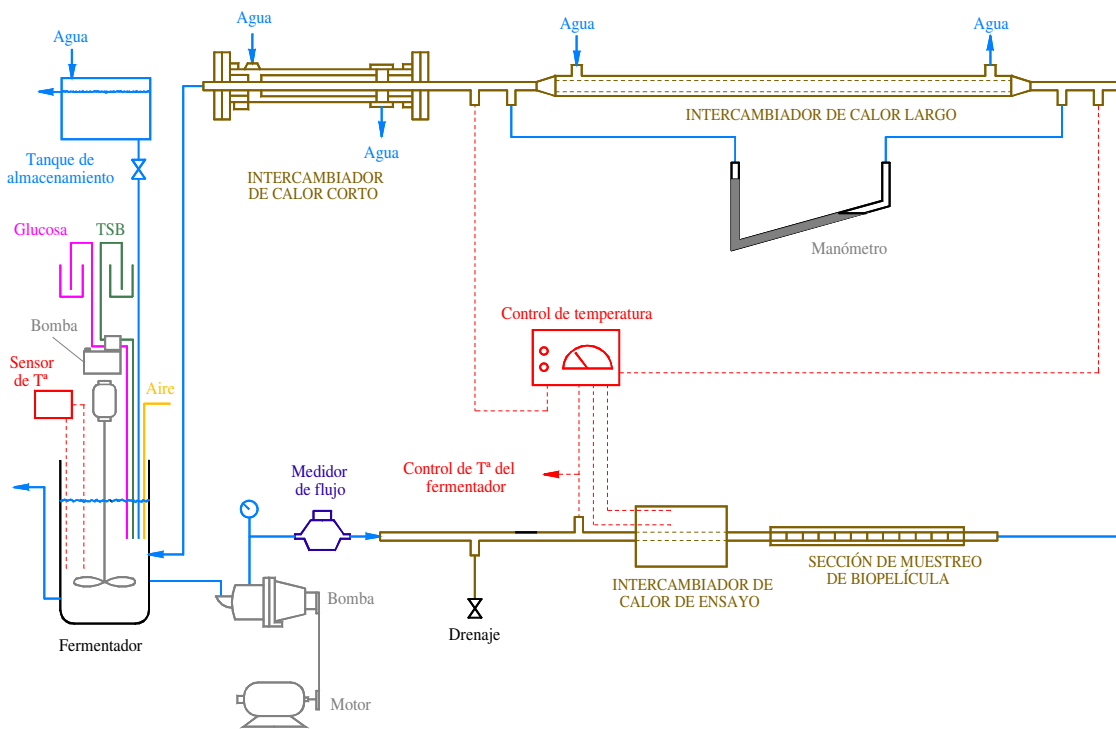


Figura II.61. Esquema experimental de monitorización de biopelícula.<sup>(122)</sup>

El sistema consiste de un fermentador continuo (quimiostato) y un circuito tubular externo de recirculación. El flujo de dilución a través del quimiostato,  $F_D$ , es mucho más pequeño que el flujo de recirculación,  $F_R$  ( $F_D \ll F_R$ ). Las ventajas de este sistema para el trabajo experimental en el laboratorio son las siguientes:

1. Cuando se emplean altas tasas de recirculación, no existen gradientes de concentración longitudinal en el circuito de recirculación tubular. El sistema entero es un tanque reactor agitado continuamente (TRAC). Esto simplifica los muestreos y los cálculos matemáticos utilizados en la interpretación de datos. También se reducen al mínimo el consumo de agua y de nutrientes necesarios para la actividad microbiana.
2. Se puede mantener un tiempo de residencia medio muy corto, lo cual disminuye la actividad de la biomasa en el seno del líquido. Así, la actividad microbiana queda restringida a la superficie del reactor.

3. La tensión de corte del fluido y la transferencia de calor por convección en las paredes son independientes del tiempo de residencia medio en el reactor.

Otros investigadores han empleado un sistema similar pero sin incorporar los procesos de transferencia de calor.<sup>(110)</sup>

El sistema completo se opera como un TRAC o un quimiostato. La glucosa estéril y el caldo de soja tripticasa (TSB) en una relación de peso 1:1 se alimentan en el reactor a partir de una solución madre. Continuamente se suministra aire dentro del fermentador. Los nutrientes se diluyen con agua del grifo que fluye desde un tanque por gravedad. Los experimentos se iniciaron inoculando el reactor con un inóculo microbiano heterogéneo y operando de forma intermitente durante 6 a 8 horas. La concentración inicial de nutrientes para este periodo era de 100 mg/l (relación en peso 1:1 de glucosa y TSB).

El sistema experimental ilustrado en la figura II.61 esta dotado de cinco componentes principales:

1. Fermentador
2. Intercambiador de calor de ensayo
3. Sección de muestreo de biopelícula
4. Intercambiador de calor largo, donde se mide presión diferencial para el cálculo de factor de fricción
5. Intercambiador de calor corto

Las características y las dimensiones mas importantes de estos componentes se presentan resumidos en la tabla II.10. En el intercambiador de calor de ensayo se mide el cambio de la resistencia a la transferencia de calor debido al desarrollo de biopelícula. El calor se suministra mediante un calentador eléctrico de goma de silicona conectado a la superficie exterior. La temperatura se mide mediante dos sensores de temperatura (medición indirecta). Todo el intercambiador está aislado térmicamente.

Tabla II.10. Características y dimensiones principales del sistema experimental de monitorización de biopelícula.<sup>(122)</sup>

CARACTERÍSTICAS	DIMENSIONES
Sistema General	
Volumen de operación	5670 cm <sup>3</sup>
Área de superficie húmeda	6950 cm <sup>2</sup>
Fermentador	
Material de construcción	Vidrio
Volumen de operación	2572 cm <sup>3</sup>
Área de superficie húmeda	746 cm <sup>2</sup>
Intercambiador de calor de ensayo	
Material de construcción	6061-T6 aluminio
Longitud	13.1 cm
Diámetro interior	1.31 cm
Diámetro exterior	13.97 cm
Sección de muestreo de biopelícula	
Material de construcción	Acero inoxidable AISI 304
Longitud	39.4 cm
Diámetro interior	1.98 cm
Diámetro exterior	2.22 cm
Tubos muestra dentro de la sección de muestreo	
Material de construcción	Acero inoxidable AISI 304
Número de muestras	8
Longitud	5.1 cm
Diámetro interior	1.66 cm
Diámetro exterior	1.91 cm
Intercambiador de calor largo	
Material de construcción	Acero inoxidable AISI 304
Longitud	329 cm
Diámetro interior	1.66 cm
Diámetro exterior	1.91 cm
Longitud entre las tomas de presión	310 cm
Intercambiador de calor corto	
Material de construcción	Acero inoxidable AISI 304
Longitud	99 cm
Diámetro interior	1.66 cm
Diámetro exterior	1.91 cm



La sección de muestreo de biopelícula contiene pequeños tubos extraíbles utilizados para determinar el espesor de la misma (medición directa). La sección de muestreo se calienta de tal forma que la temperatura superficial interior dentro de los tubos de muestreo es igual a la que tiene el intercambiador de calor de ensayo.

En el intercambiador de calor largo, donde se mide la presión diferencial para obtener el parámetro de factor de fricción (medición indirecta) se aporta calor sobre la carcasa con agua caliente para mantener una temperatura superficial interior dentro del tubo igual que en los dos intercambiadores anteriores. La presión diferencial se mide por medio de un manómetro de mercurio.

El intercambiador de calor corto se utiliza para refrigeración, siempre que sea necesario, para mantener la temperatura en el seno del fluido constante.

Las medidas de espesor y densidad de biopelícula en estos experimentos se determina a través del volumen y masa de biopelícula. El volumen se establece mediante un sistema similar al indicado en la figura II.46 de esta Tesis Doctoral. Como se conoce el área superficial de las probetas se puede calcular el espesor de la biopelícula. La precisión estimada de la medición del espesor en este estudio es de  $\pm 15\mu\text{m}$ . Una vez medido el volumen, la probeta con biopelícula acumulada se seca a una temperatura determinada y se mide el peso. Una vez realizada la medida se procede a limpiar la probeta, se seca y se pesa de nuevo, para determinar la masa de biopelícula. Una vez conocido la masa y el volumen se calcula la densidad de biopelícula.

Respecto al crecimiento de biopelícula, Characklis et al., (1981)<sup>(122)</sup> obtuvieron un crecimiento de biopelícula sigmoidal en la sección de muestreo de la biopelícula (figura II.61). El rango de espesor de biopelícula en la zona de aplanamiento fue de 94 a 300  $\mu\text{m}$ . La tasa de desarrollo de la biopelícula crece como es natural, con el aumento de la concentración y el flujo másico de glucosa.

Respecto a las propiedades de la biopelícula se tiene que la densidad de la biopelícula varió en un rango entre 15 a 40 mg/cm<sup>3</sup>, y a una mayor carga de sustrato la densidad de la biopelícula aumenta. La conductividad térmica de la biopelícula se puede derivar mediante el reordenamiento de la ecuación [II.91] en la cual “U” se sustituye por U<sub>medida</sub>, obteniendo así el valor de la conductividad térmica de la biopelícula, k<sub>B</sub>.

$$k_B = \left[ \frac{hk_{\text{tubo}} - U_{\text{med}}k_{\text{tubo}} - U_{\text{med}}hr_1 \ln(r_i / r_1)}{U_{\text{medida}}hk_{\text{tubo}}r_1 \ln(r_i / r_1)} \right] \quad [\text{II.104}]$$

Si se mide espesor de la biopelícula (r<sub>1</sub> - r<sub>i</sub>) (figura II.60), se puede determinar el coeficiente general de transferencia de calor y el factor de fricción. En la tabla II.11 se presentan los resultados de las determinaciones de k<sub>B</sub>, que indican que no es significativamente diferente de la conductividad térmica del agua. No se encuentra una correlación significativa entre k<sub>B</sub> y la densidad de la biopelícula.

Tabla II.11. Conductividad térmica de biopelícula.<sup>(122)</sup>

Nº de experimento	Conductividad Térmica de la Biopelícula k <sub>B</sub> , (W/m <sup>-1</sup> °C)	T <sup>a</sup> del seno del Líquido T <sub>b</sub> , (°C)
1	0.7 ± 0.4 (3) <sup>*</sup>	31.9 ± 0.50
2	0.7 ± 0.1 (3) <sup>*</sup>	31.50 ± 0.03
6	0.7 ± 0.2 (5) <sup>*</sup>	28.30 ± 0.03
7	0.5 ± 0.2 (3) <sup>*</sup>	26.70 ± 0.03
8	0.7 ± 0.4 (5) <sup>*</sup>	26.70 ± 0.03
9	0.6 ± 0.1 (5) <sup>*</sup>	28.30 ± 0.03
Media Total	0.6 ± 0.2 (24) <sup>*</sup>	
Agua <sup>(134)</sup>	0.61	26.7
	0.62	32.2

nota: Las cifras entre paréntesis y con <sup>\*</sup> indican el número de determinaciones.

La resistencia debida a la fricción se expresa como un factor de fricción adimensional,  $f$ , y se mide en el intercambiador de calor largo, representado en la figura II.61. En estos experimentos,  $V_m$  se mantuvo en 0.8 m/s y la  $\Delta P$  se monitoriza a través de los 329 cm de longitud del tubo intercambiador. Después de un período inicial donde no se apreciaron cambios, el factor de fricción aumentó a medida que se incrementaba el espesor de la biopelícula. La causa del aumento de “ $f$ ” ha sido discutida en detalle por Picologlou et al., (1980)<sup>(110)</sup>. El factor de fricción aumenta más rápidamente a medida que aumentan la concentración y el flujo másico de glucosa. En los experimentos con alta carga de glucosa se ha podido observar que a veces al aumento del factor “ $f$ ” le sigue una brusca disminución.

La resistencia a la transferencia de calor total se expresa convenientemente como el recíproco del coeficiente de transferencia general de calor,  $U^{-1}_{medida}$ , definida por la ecuación [II.103]. La  $U_{medida}$  se determinó a partir de las mediciones de  $T_i$ ,  $T_b$ , y de la energía suministrada. La energía suministrada se mantuvo constante para todos los experimentos a 350 W, de modo que el flujo de calor hacia las paredes exteriores fue aproximadamente de 4.86 kW/m<sup>2</sup>.

Durante los estados iniciales de casi todos los experimentos, se observó una disminución de la resistencia a la transferencia de calor. Posteriormente a este período, la resistencia a la transferencia de calor aumentó sustancialmente con el espesor de la biopelícula. La resistencia a la transferencia de calor aumentó más rápidamente en los experimentos con mayor flujo másico de glucosa. La resistencia a la transferencia de calor mostró la misma disminución brusca que fue observada con el factor de fricción en ciertos experimentos.<sup>(122)</sup>

Estos experimentos tienen una serie de limitaciones si se quiere comparar con una planta real, cuando se trate de aplicar estos resultados a la biopelícula formada en intercambiadores de calor-condensadores:<sup>(122)</sup>

1. Se utilizó como fuente de energía para el crecimiento microbiano un sustrato soluble compuesto por un solo producto (glucosa). La mayoría de las aguas de refrigeración contienen compuestos más complejos carbonados y varias fuentes de energía. En consecuencia, los procesos de crecimiento microbiano en los sistemas reales probablemente serán más lentos. Además, las fuentes de carbono y energía serán específicas de cada lugar.
2. Para todos los experimentos de laboratorio el inóculo microbiano empleado estaba compuesto de una variedad de especies. Sin embargo, el uso de un solo sustrato esencialmente presupone el mantenimiento de una población mixta pero estable. Por lo tanto, a medida que en un experimento avanza la población microbiana es dominada probablemente por unas pocas especies capaces de competir por los nutrientes disponibles bajo las condiciones experimentales impuestas. La diversidad de la población microbiana en las aguas de refrigeración serán específicas de cada lugar.
3. En esta investigación el agua de alimentación contenía menos de 1 mg/l de sólidos suspendidos inertes. En las aguas de refrigeración los sólidos suspendidos pueden aumentar o disminuir su deposición en tubos calentados. Por lo tanto, el fenómeno real es mucho más complejo que lo presentado en el laboratorio.
4. Como parte del aparato experimental, se empleó un tubo de acero inoxidable para medir la caída de presión y tomar muestras de biopelícula, mientras que el intercambiador de calor de ensayo era de aluminio.

Taborek et al., (1972)<sup>(76)</sup> diseñaron un equipo tubular para la medición de fouling. Este equipo está representado esquemáticamente en la figura II.62.

El equipo está dotado de un tubo exterior de cristal y otro concéntrico a él donde se va a depositar por su exterior el fouling. El agua de refrigeración, el mismo que el de la planta real, pasa entre estos dos tubos. El tubo interior es de metal y está diseñado

para que se pueda desmontar en tubos cortos de muestreo, de tal forma, que cada uno de estos tubos lleva alojado en su interior una resistencia eléctrica sumergida, para simular un proceso de intercambio de calor con el fluido de refrigeración. La figura II.62 muestra un sección transversal esquemática del fundamento de estos monitores.

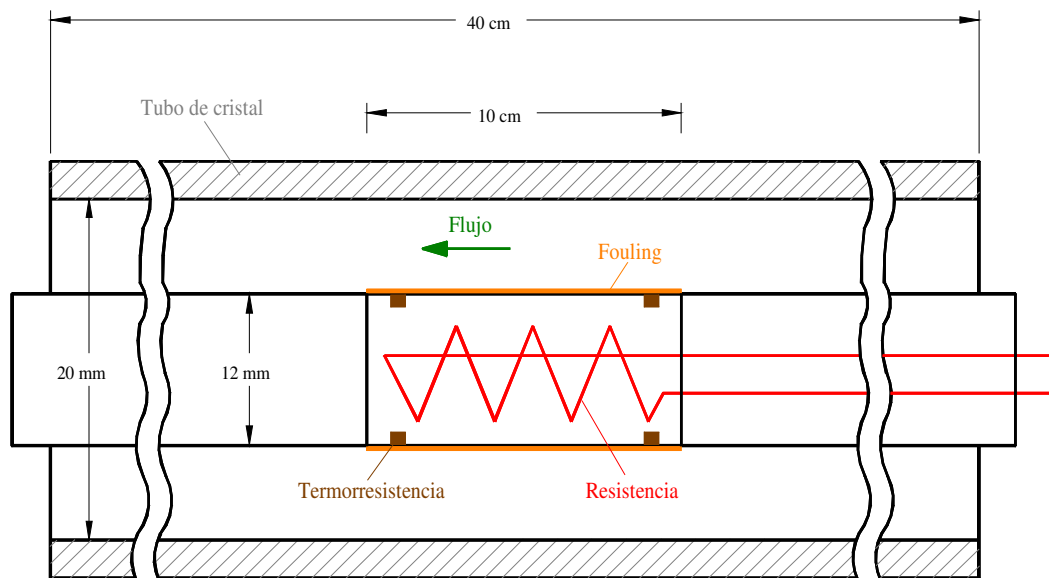


Figura II.62. Sección transversal esquemática de un monitor de fouling anular.<sup>(135,136)</sup>

Las dimensiones y características típicas de los componentes del monitor se detallan a continuación. El tubo de cristal exterior tiene un diámetro interior de 20 a 30 mm, el tubo de metal que actúa como núcleo central tiene un diámetro de 10 a 13 mm. La resistencia eléctrica tiene una longitud de 100 a 150 mm de longitud y está alojada en el interior del tubo de metal a lo largo de todo el tubo de muestreo. La longitud total de todo el aparato es de unos 400 mm. Las cuatro termorresistencias están localizadas en sitios estratégicos en el interior del tubo para detectar el mínimo cambio de temperatura.

La cuestión más importante es saber si se puede simular fielmente a lo largo de todo el tubo del intercambiador de calor las condiciones térmicas e hidráulicas, a través de los tubos cortos de muestreo. Knudsen & Hays, (1997)<sup>(135)</sup> tuvieron en cuenta los

estudios de otros investigadores<sup>(137,138)</sup> que trabajaron en las características de flujo y transferencia de calor en secciones de muestreo anulares.

Los resultados de los estudios de estos investigadores<sup>(137,138)</sup> indican que el coeficiente de transferencia de calor se puede predecir a través de la ecuación de Monrad & Pelton, (1942)<sup>(139)</sup> para tuberías lisas. La ecuación es una relación que está normalmente aceptada para predecir coeficientes de transferencia de calor en tuberías lisas. Con estos resultados se podría afirmar que las condiciones hidráulico térmicas en las secciones pequeñas de muestra de fouling medidos con las termorresistencias se pueden comparar con tubos lisos de mayor longitud. Knudsen, (1981)<sup>(140)</sup> aportó que la temperatura de superficie del tubo interior era muy similar a la obtenida de las termorresistencias. Estos resultados se muestran en la figura II.63.

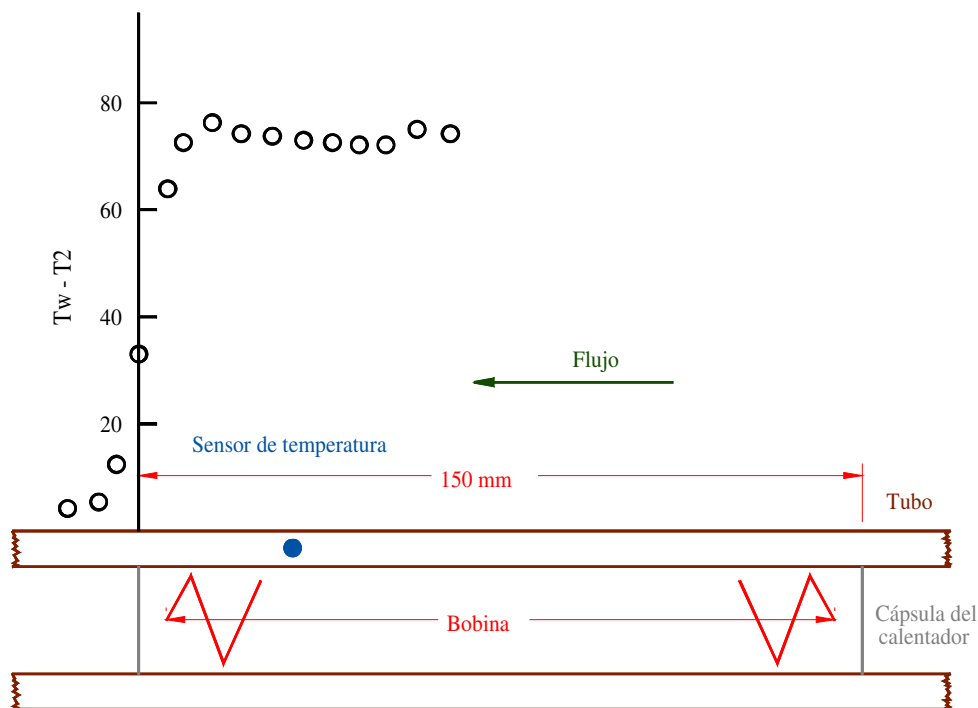


Figura II.63. Perfil de la temperatura de la superficie del tubo en la cercanía del sensor de temperatura.<sup>(135)</sup>

Para un resistencia eléctrica de 150 mm, la temperatura de superficie es prácticamente constante, al menos en 25 mm a ambos lados del sensor de temperatura. Esto daría como resultado que el coeficiente local de transferencia de calor es constante. El perfil de velocidad no puede ser completamente desarrollado pero la tensión tangencial local y el coeficiente de transferencia de calor local son constantes.

Cuando aparece el problema del fouling sobre la porción calentada del tubo interior, la resistencia al fouling se calcula de una forma más sencilla utilizando los términos definidos en la figura II.64.

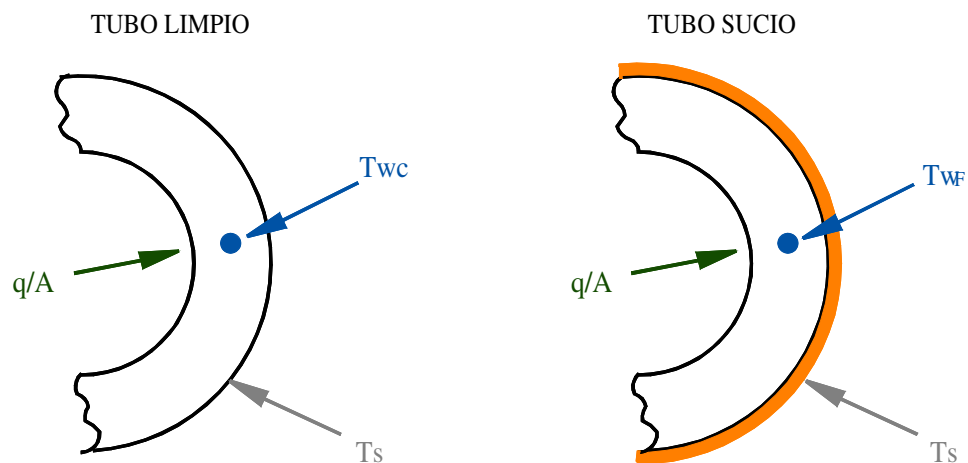


Figura II.64. Definición de los términos para el cálculo de la resistencia al fouling.<sup>(135)</sup>

La muestra de fouling esta en función de la entrada de potencia en forma de calor, por lo tanto, el flujo de calor,  $q/A$ , es constante. Si una capa relativamente delgada de depósito se forma sobre la superficie y la velocidad de flujo y la temperatura neta del fluido permanece constante, la temperatura de la superficie (en la interfase fluido-sólido),  $T_s$ , se mantiene constante. De este modo, la resistencia al fouling de la capa acumulada de depósito se obtiene por la siguiente ecuación:

$$R_f = \frac{T_{WF} - T_{WC}}{q / A} \quad [\text{II.105}]$$

donde,

$R_f$  = resistencia al fouling, [ $\text{t}^3\text{TM}^{-1}$ ]

$T_{WC}$  =  $T^a$  pared medida bajo condiciones de tubo limpio al comienzo del ensayo, [T]

$T_{WF}$  =  $T^a$  de la pared medida durante un tiempo determinado en el ensayo, [T]

No se hace necesario conocer la temperatura de superficie del tubo para calcular la resistencia al fouling. Sin embargo, la temperatura de la superficie es un parámetro muy importante en el fouling. Esta temperatura sólo se puede determinar si se conoce la resistencia térmica de la pared del tubo entre el sensor de temperatura y la superficie del tubo. La resistencia térmica también se puede calcular. Para un tubo limpio con flujo de agua que pasa a una temperatura  $T_B$  y una velocidad  $V$ , el coeficiente total de transferencia de calor,  $U$ , viene dado por la siguiente ecuación:

$$U = \frac{q / A}{T_{WC} - T_B} \quad [\text{II.106}]$$

Sin embargo, en este caso, el coeficiente total se obtiene de dos resistencias térmicas, la de la pared del tubo,  $R_w$ , y la del fluido,  $1/h$ , donde  $h$  es el coeficiente de transferencia de calor que es proporcional a la velocidad del fluido.

Por lo tanto, varios ensayos sobre tubo limpio a varias velocidades pueden determinar los valores desconocidos de  $C$  y  $R_w$  de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{U} = R_w + \frac{C}{V^n} \quad [\text{II.107}]$$

Hays & Knudsen, (1997)<sup>(135)</sup> proponen tres tipos de monitores de seguimiento del fouling, dos de ellos son portátiles y se pueden acoplar a la planta real. El otro es un



monitor a nivel de laboratorio, que se utiliza con un agua específica para determinar el efecto de la velocidad de flujo y de crecimiento de fouling, además de calcular la efectividad de potencial de varios tratamientos químicos.

Los dos monitores portátiles se basan en los estudios de Taborek et al., (1972)<sup>(76)</sup>. Uno de ellos se denomina “P-U-L-S-E<sup>TM</sup>” y el otro “ONGUARD CFM 1000<sup>TM</sup>”.

El analizador P-U-L-S-E<sup>TM</sup> es un sofisticado monitor de fouling utilizado por la *Drew Industrial Division* de la *Ashland Chemical Company*. El prototipo original estaba dotado con una sección de muestreo tubular similar a la mostrada en la figura II.62. Además, estaba equipado con instrumentación para medir pH, conductividad y velocidad de corrosión, permitiendo la determinación de estos parámetros además de la resistencia al fouling en tiempo real. El sistema de adquisición de datos original era un sistema analógico donde se obtenían los datos en soporte papel.

El prototipo original se modernizó aunque la sección de muestreo básica ha permanecido esencialmente igual, midiéndose los mismos parámetros, con la diferencia que la instrumentación es más moderna, y cuenta con un sistema de adquisición de datos portátil y un ordenador. Esto permite almacenar los datos además de imprimirlos en función del tiempo. Los datos también se pueden transmitir a un banco de datos central. El ordenador contiene un programa de software para simular las condiciones de la planta real de intercambiadores de calor.

El monitor está instalado en la misma planta de intercambiadores de calor que se quiere estudiar y, por lo tanto, se alimenta con el mismo agua de refrigeración. Los datos sobre dimensiones del intercambiador y condiciones de operación, tales como velocidad del flujo de agua y temperaturas, son variables de entrada en el ordenador. El programa de software proporciona la potencia y velocidad de flujo específicas que debe de utilizar el monitor. La potencia y la velocidad de flujo definidos por el programa corresponderán

con la temperatura de superficie del tubo y la tensión tangencial de la pared del tubo que tiene el intercambiador de calor real.

La aparición del fouling en la sección de muestreo causa variaciones en la pared del tubo, estas variaciones se traducen en aumentos y disminuciones de los parámetros básicos, los que da lugar al cálculo de la resistencia al fouling. Existen otros factores que pueden causar un cambio en la temperatura de la pared, como son las variaciones en el suministro de potencia al calentador, cambios en la temperatura del agua de refrigeración y en la velocidad de flujo a través de la sección de muestreo.

Se han dedicado muchos estudios centrándose en la sección de muestreo del analizador P-U-L-S-E<sup>TM</sup> variando las condiciones de suministro de potencia, temperatura y velocidad de flujo. Esto ha dado lugar a la obtención de factores de corrección para que se pueda determinar una resistencia al fouling verdadera, aunque hayan variado las condiciones de entrada. La variación de estos parámetros en la entrada es casi inevitable.

El núcleo central calentado en la sección de muestreo puede ser de varios metales. Metales en los que se encuentra incluido el acero inoxidable, acero al carbono, cobre, latón y titanio. Los experimentos son de varios días, a menudo, son suficientes ensayos de 3 a 6 días para determinar la tendencia del fouling y conseguir un tratamiento efectivo. Ocasionalmente, se realizan ensayos de más duración para obtener la curva completa de resistencia al fouling en función del tiempo la cual se aproxima a una asíntota.<sup>(135)</sup>

El ONGUARD CFM 1000<sup>TM</sup> es un monitor de fouling simple recientemente introducido por la *Drew Industrial Division* de la *Ashland Chemical Company*.<sup>(135)</sup> Consiste en una sección de muestro anular única (similar a la de la figura II.62), de 300 mm de longitud y un diámetro interior del tubo de cristal de 19 mm, y un diámetro exterior del tubo calentado de 10 mm. Este monitor no está equipado con la instrumentación necesaria para medir pH, conductividad y corrosión. Esta dotado de un

medidor de flujo y un suministrador de potencia además de una unidad de adquisición de datos y un ordenador.

El ordenador está provisto de un programa de software para que se pueda introducir las condiciones de operación y datos del intercambiador de calor para que se pueda simular correctamente los parámetros necesarios en el monitor. El programa de software también incluye correcciones para las posibles variaciones en el suministro de potencia, velocidad de flujo y temperatura durante la realización del experimento.

Durante los ensayos se calcula la resistencia al fouling periódicamente pudiendo ser determinada la frecuencia por el operador. Los datos obtenidos son almacenados en el ordenador y también se pueden imprimir en soporte papel. Los parámetros grabados son tiempo, velocidad de flujo, temperatura del agua, temperatura de la superficie, potencia y resistencia al fouling. El otro monitor detallado por Hays & Knudsen, (1997)<sup>(135)</sup> es un monitor de laboratorio y se denomina “KI Rig” (figura II.65).

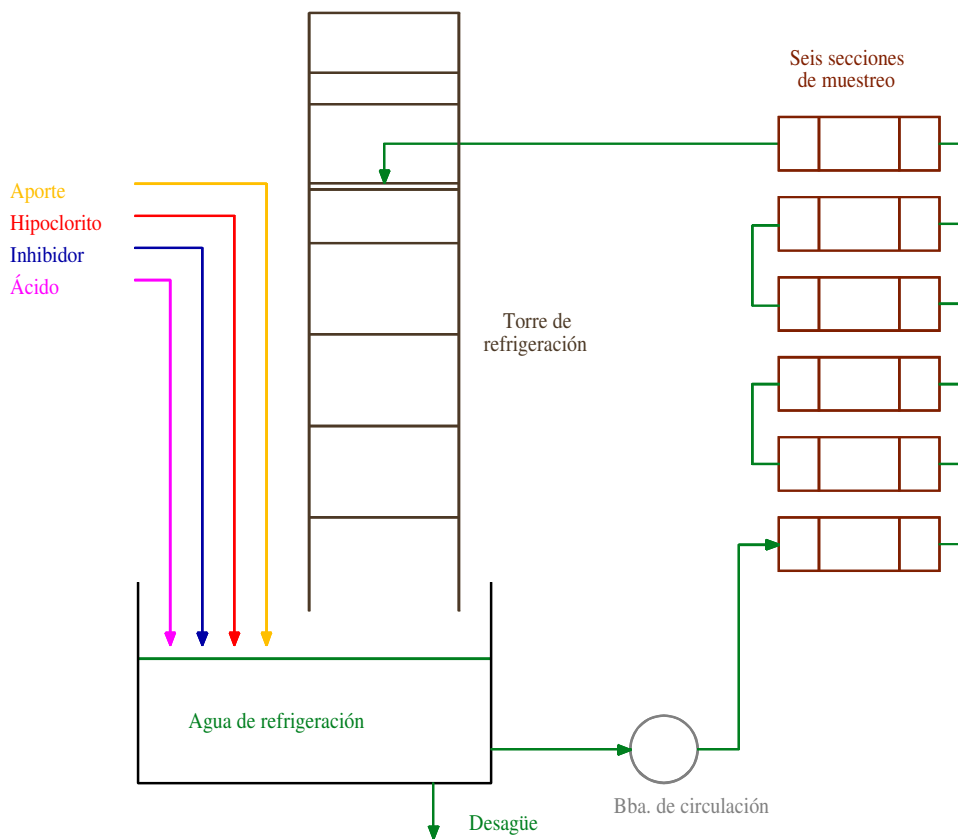


Figura II.65. Esquema de flujo del monitor KI Rig.<sup>(135)</sup>

Fue desarrollado por el instituto *Nederlands Normalisatie* como un medio de establecer un tratamiento normalizado del agua de refrigeración. El aparato es un dispositivo de laboratorio no portátil que contiene una torre de refrigeración y agua de refrigeración.

Como indica la figura el aparato está dotado de seis secciones de muestreo tubulares dispuestas en serie. La sección transversal de una de estas secciones se muestra en la figura II.66.

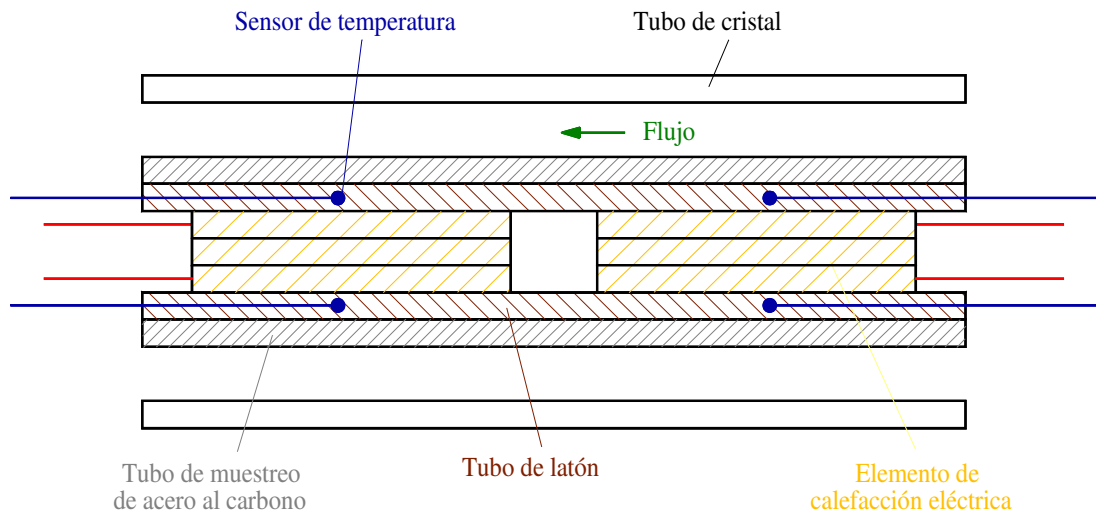


Figura II.66. Sección transversal de una sección de muestreo del monitor de fouling KI Rig.<sup>(135)</sup>

El tubo exterior de cristal tiene un diámetro interior de 25 mm. El tubo de muestreo sobre el que se va a depositar el fouling es de acero al carbono y tiene de diámetro exterior 14 mm y de interior 10 mm, con una longitud de 1000 mm. En el interior del tubo de acero al carbono está encajado un tubo de latón de diámetro exterior 10 mm y de interior 6.5 mm. Dentro del tubo de latón se alojan dos elementos de calefacción eléctrica de 180 mm de longitud, que están en la posición central del tubo de latón separados 10 mm. En el punto central de cada elemento de calefacción están acoplados los sensores de temperatura, en la parte de arriba y de abajo, en la pared del tubo de latón. Todo el sistema de calefacción está untado con grasa de silicona para facilitar la transferencia de calor. El principal propósito de este equipo y de los ensayos realizados es desarrollar tratamientos normalizados para el agua de refrigeración.<sup>(135)</sup>

De los experimentos realizados por Girón, (1997)<sup>(1)</sup> en su tesis Doctoral, se publicaron dos artículos científicos en los cuales se trata de monitorizar el biofouling en una planta real.

El primer prototipo para supervisión de plantas reales propuesto<sup>(141)</sup> (figura II.67) está diseñado en base a los sistemas de instrumentación y adquisición de datos

empleados en una planta piloto de intercambiadores de calor-condensadores de laboratorio.<sup>(142-149)</sup>

El equipo propuesto consta básicamente de los siguientes componentes, adaptados adecuadamente en la planta real:

- 2 Termorresistencias para entrada y salida del agua de refrigeración
- 2 Termorresistencias para el fluido que cede calor
- 1 Transmisor de presión diferencial
- 1 Medidor de flujo de agua de refrigeración
- 1 Medidor de flujo para el fluido a enfriar
- 1 Sistema de adquisición de datos
- 1 Programa de software
- 1 Equipo dosificador de reactivos

Con esta instrumentación y a través del sistema de adquisición de datos se obtiene en continuo los parámetros que definen indirectamente el biofouling depositado en el interior de los tubos, la resistencia a la transferencia de calor y el factor de fricción. Con el seguimiento de estos parámetros se trata de minimizar la utilización de productos químicos para la eliminación de biofouling, de forma que todo el producto sea consumido en la propia instalación evitando en todo momento la contaminación del medio a través del efluente.

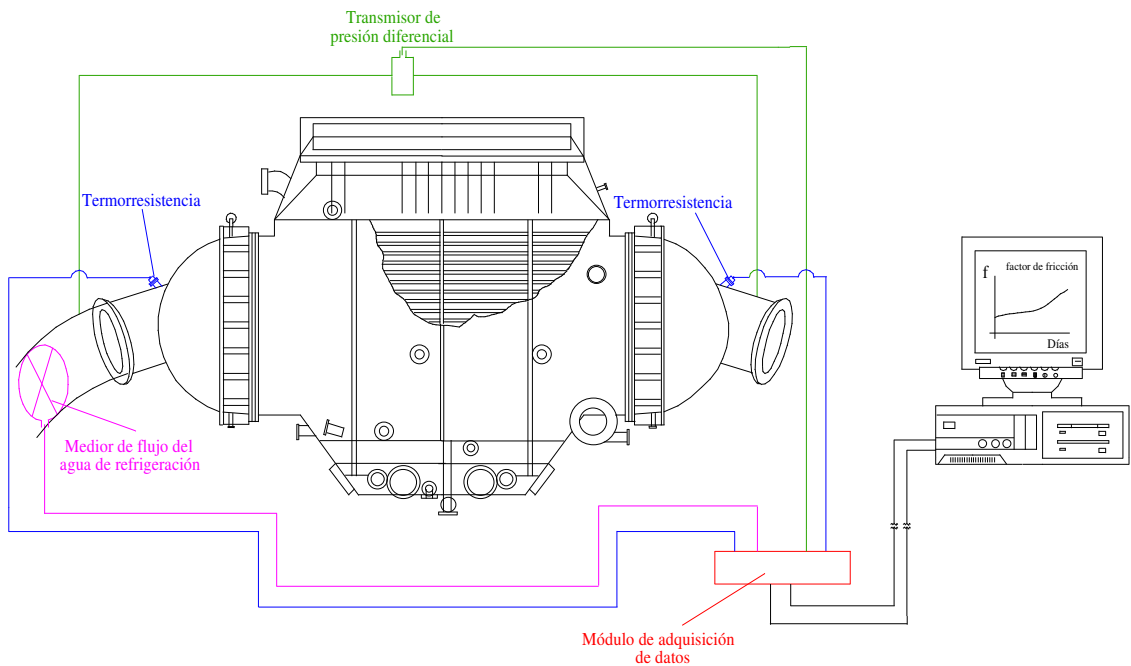


Figura II.67. Instalación propuesta para monitorización de plantas reales.<sup>(141)</sup>

El objetivo del otro sistema de monitorización para plantas reales basado en los experimentos de Girón, (1997)<sup>(1)</sup> es obtener un buen seguimiento de los parámetros que están implicados en el proceso de crecimiento de biofouling (figura II.68).

El prototipo propuesto (figura II.68) solamente precisa de 4 termorresistencias (Pt100), 1 medidor de caudal, 1 caudalímetro, un sistema de calefacción que simule la temperatura del intercambiador real y una bomba dosificadora de reactivos. Así, analizando la evolución del biofouling en cuanto a crecimiento y dosificación en este prototipo, se actuaría en consecuencia, en la instalación real, optimizando la dosificación y controlando en todo momento la descarga de biocida. Con esta forma de trabajo, además de economizar el gasto de biocida, se adaptaría a las legislaciones mediambientales más restrictivas.

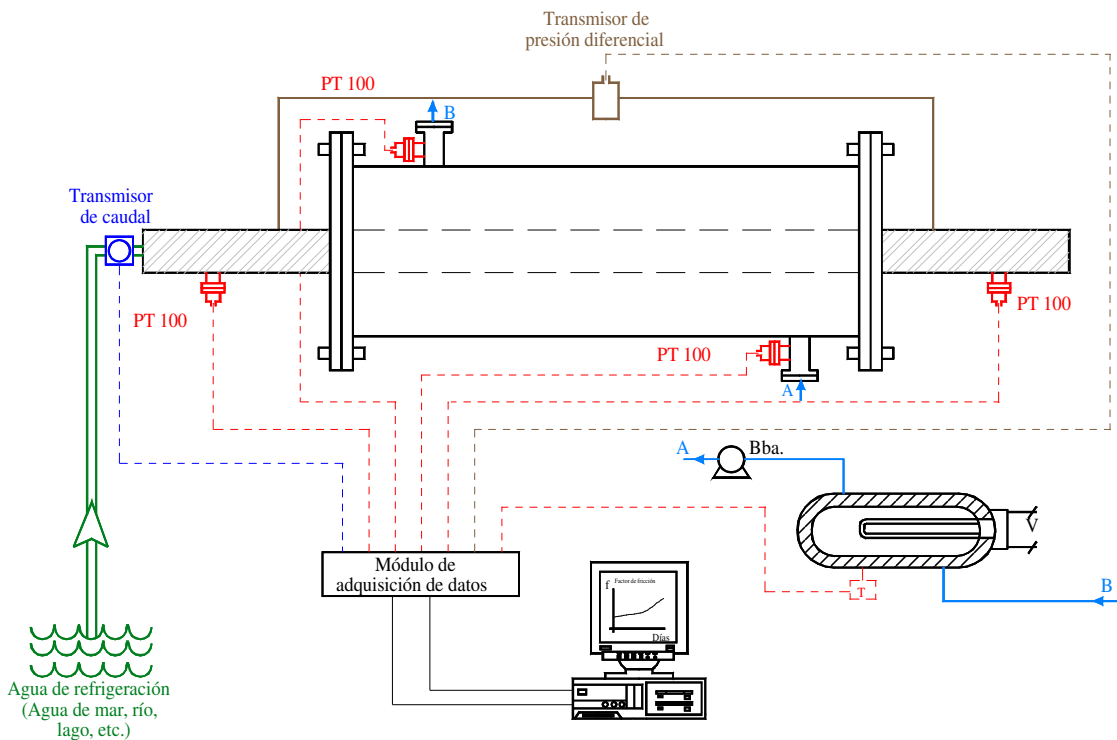


Figura II.68. Prototipo propuesto de intercambio de calor para monitorización del biofouling en plantas reales.<sup>(145)</sup>

Como conclusiones a estos trabajos se tiene:

1. El sistema propuesto (figura II.67) para la instalación en una planta real responderá del mismo modo que la planta de intercambiadores de calor-condensadores sobre la que se han realizado los experimentos a nivel de laboratorio.<sup>(142-149)</sup>
2. Es necesario monitorizar las plantas industriales, bien *in situ* en la propia instalación, o con equipos a pequeña escala que simulen fielmente el equipo real, y así controlar en todo momento los parámetros que definen el comportamiento de la biopelícula, dando a conocer el modelo y la técnica más adecuada de tratamiento.

Panchal, (1985)<sup>(150)</sup> ha desarrollado un sistema supervisor de transferencia de calor denominado *Heat-Transfer Monitor* (HTM), representado en la figura II.69, que demuestra ser una herramienta sensible para la cuantificación del biofouling en la superficie de los intercambiadores de calor en términos de la variación experimentada



en el coeficiente de transferencia de calor a medida que el biofouling va progresando en su acumulación. Los intercambiadores de calor-condensadores de las instalaciones industriales productoras de energía, tienen una resistencia razonable al biofouling que oscila entre 0.09 y 0.18 m<sup>2</sup>K/kW.

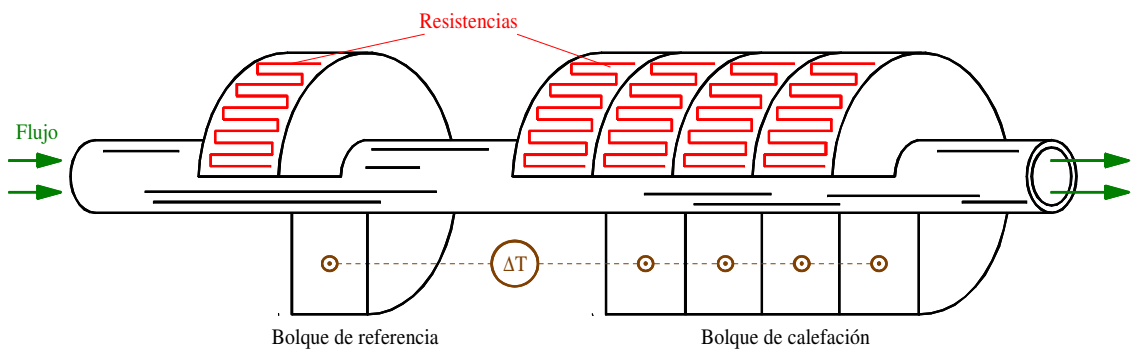


Figura II.69. Diagrama esquemático de un monitor de transferencia de calor, (HTM).<sup>(150)</sup>

El mantenimiento de estos valores requiere el desarrollo de sistemas precisos de supervisión que permitan mantener durante largo tiempo la efectividad de las plantas de acuerdo con el tratamiento de limpieza escogido de antemano. Este monitor de biofouling fue desarrollado por *Carnegie-Mellon University* siendo posteriormente modificado por el *Argonne National Laboratory* y utilizado en numerosas investigaciones para el seguimiento de los parámetros de diversas instalaciones de intercambiadores de calor para monitorizar el resultado de diferentes técnicas de tratamiento.

El sistema de supervisión consta de un bloque de referencia que posee un sistema eléctrico de calefacción y una termorresistencia como sensor de temperatura. El bloque de calefacción consta de cuatro cilindros con su correspondiente sistema de calefacción y sus sensores de temperatura.

El sistema también está dotado de sensores de temperatura para el aire y el agua. Todas estas señales son llevadas a un circuito impreso encargado del acondicionamiento de la señal. El sistema completo está introducido dentro de un tubo de PVC. Los datos obtenidos mediante la instrumentación descrita son tratados por un programa de software en una CPU que se encarga de almacenar y analizar los datos. Con el sistema se obtiene una precisión de  $0.0035 \text{ m}^2 \text{ K/kW}$ .

El funcionamiento del equipo está basado en el principio de la transferencia de calor. La temperatura del bloque calefactor se eleva entre 2 y 4 °C por encima de la del bloque de referencia que detecta la temperatura de la masa de fluido que circula. Cuando las temperaturas del sistema se estabilizan, la calefacción del bloque calefactor se interrumpe.

Tanto el proceso de calentamiento como el de enfriamiento se supervisa por los sensores de temperatura a lo largo del tiempo que dura la experimentación. El resultado del ensayo es la curva típica de fouling representada en la figura II.70.

Hasta que se desconecta la calefacción la curva es de forma exponencial para posteriormente retornar a la temperatura inicial, lo que indica que en este momento el calor del bloque de calefacción se ha disipado. El sistema está permanentemente haciendo el ciclo descrito de forma continua durante todo el proceso de supervisión.<sup>(150)</sup>

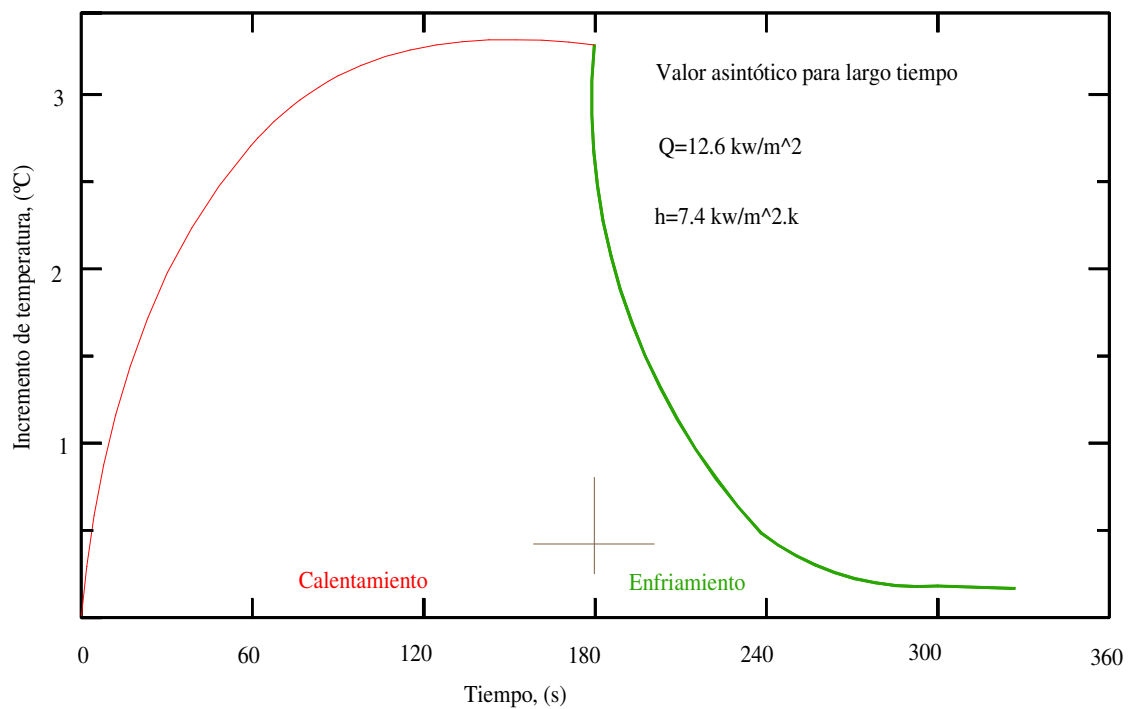


Figura II.70. Curva típica de fouling a lo largo del tiempo obtenida mediante un HTM.<sup>(150)</sup>

Licina et al., (1994)<sup>(151)</sup> han desarrollado un método para la monitorización continua de la actividad del biofouling en el agua de refrigeración. Los métodos de monitorización tienen como objetivo alertar a los operadores de las plantas de la formación de la biopelícula sobre el tubo o componentes del sistema, permitiendo de esta forma al operador iniciar la acción mitigadora correspondiente antes de que la corrosión microbológica, MIC, tenga lugar. El monitor de biofouling propuesto por estos investigadores tienen la característica de detectar los cambios en las reacciones electroquímicas producidas por la biopelícula sobre unos electrodos de acero inoxidable.

Consiste en dos electrodos idénticos, estando cada uno fabricado con discos de acero inoxidable de las mismas características, montados en un cuerpo de acero, y un sistema simple de adquisición de datos. La intensidad de corriente y el potencial son supervisados continuamente. Los depósitos de biofouling producen un incremento en la corriente requerida para mantener el potencial adecuado entre los electrodos, de tal forma que la biopelícula puede ser detectada mediante la monitorización de la corriente

que fluye durante el ciclo de polarización. Ejemplo de ello son las biopelículas que catalizan la reducción del oxígeno al disminuir la velocidad de corrosión en medioambientes aireados o también produciendo reacciones catódicas alternativas como en el caso de las SRB.<sup>(151)</sup>

Nosetani et al., (1990)<sup>(152)</sup> realizaron estudios en una planta energética japonesa. El objeto del estudio fue comprobar la mejora de rendimiento en el proceso de condensación de dos tipos de tubos para un condensador, ambos de bronce-aluminio, pero geoméricamente diferentes: uno plano (SC907) y el otro aleteado.

En las instalaciones Japonesas está extendido el uso de tubos de condensador de aluminio-bronce tratados mediante la inyección de iones ferrosos dentro del circuito de agua salada de refrigeración para la protección del ataque del fouling.

El proceso de experimentación se llevó a cabo en una unidad con una capacidad de 500 Mw. El condensador de esta unidad tiene cuatro cajas de agua designadas de la "A" a la "D". Cada condensador contiene 5916 tubos de bronce-aluminio de 25.4 mm de diámetro exterior, 1.245 mm de espesor y 13 m de longitud, combinados con 449 tubos de titanio soldados de 25.4 mm de diámetro exterior y 0.5 mm de espesor en la zona de renovación de aire.

En Abril de 1987, 35 tubos aleteados y el mismo número de tubos planos se instalaron en el condensador "A" de la planta. También se colocaron sensores de temperatura en zonas determinadas para obtener la temperatura del vapor. Los tubos se instalaron en zonas que estaban afectadas por tres flujos diferentes del vapor, zona superior, media y baja. En la zona media, los tubos aleteados se dispusieron debajo de los tubos planos para evaluar el efecto de la inundación. Una vez adaptados los tubos se efectuaron medidas encaminadas a determinar el espesor y estado de la superficie interior de los tubos.

Con la planta en funcionamiento se tomaron las siguientes medidas:

- Presión del condensador
- Temperatura de exhaustación turbina de baja presión
- Vacío del condensador
- Flujo de condensación
- Distribución de la temperatura del vapor
- Temperatura de entrada del agua refrigeración
- Temperatura de salida del agua de refrigeración en cada tubo
- Velocidad del caudal refrigerante de cada tubo

Muchas de las medidas se tomaron con la instrumentación de la propia central, sin embargo, parte de ellas se debieron tomar con el equipo instalado para la experimentación.

La instrumentación para la medición de la velocidad y la temperatura del agua de refrigeración de cada tubo se representa en la figura II.71.

La medición de la velocidad se realiza en cada tubo mediante un tubo de Pitot que se introduce en su interior, y la de temperatura a través termorresistencias, Pt100, de 3.5 mm de diámetro y 150 mm de longitud.

La instalación de esta instrumentación en el interior de los tubos aleteados y planos trae como consecuencia un incremento en la caída de presión cercano a 0.09 bar a una velocidad comprendida entre 1.5 y 2 m/s; esto representa un porcentaje del 3 % de la caída de presión total de 0.279 bar para la longitud del tubo de 13 m a una velocidad de 2 m/s. Los sistemas de medición se conectan mediante cables de pequeño tamaño al sistema de adquisición de datos y a los manómetros correspondientes.

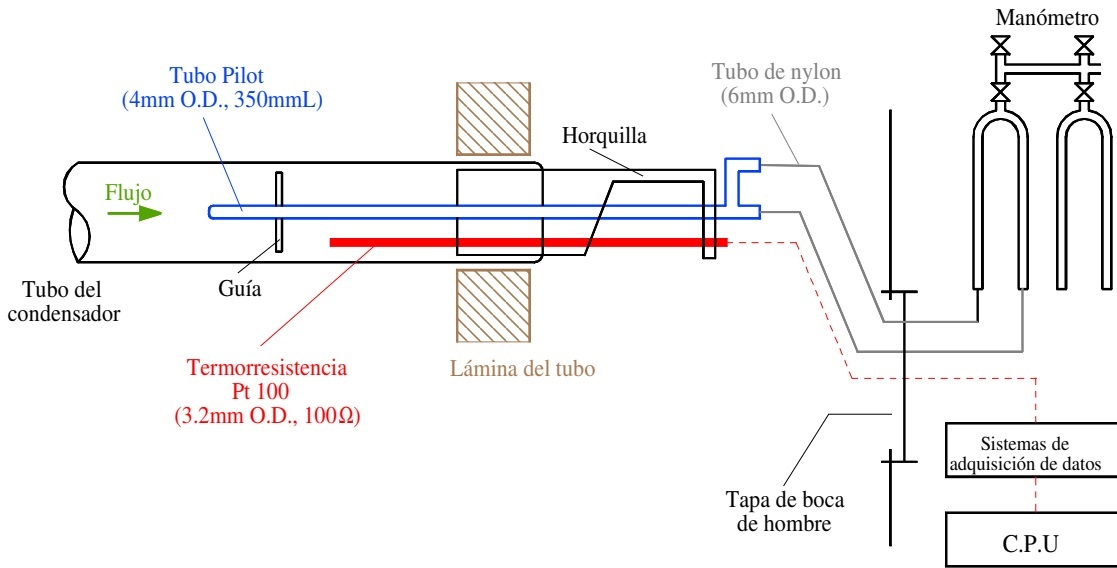


Figura II.71. Sensores para la medida de temperatura y velocidad del agua.<sup>(152)</sup>

Los ensayos preliminares permiten establecer la ecuación [II.108] relacionando la presión diferencial obtenida y la velocidad media del agua, esta ecuación está muy condicionada por el diámetro interior del tubo:

$$v = 0.0321 \cdot (\Delta P)^{0.507} \quad [\text{II.108}]$$

donde,

$$v = \text{Velocidad media, [Lt}^{-1}\text{]}$$

$$\Delta P = \text{Presión diferencial, [Mt}^{-2}\text{L}^{-1}\text{]}$$

La temperatura del vapor se estima como la que existe en la pared interior del tubo del condensador cuando el agua de refrigeración no pasa a través de él. El sensor para medir esta temperatura del vapor se representa en la figura II.72 y está compuesto por dos acoplamientos o láminas térmicas acopladas a un termopar y aisladas mediante casquillos de nylon. La superficie de los tubos donde van a instalarse las láminas del sensor se lijan con especial cuidado para que se realice un buen contacto entre las láminas y la superficie interior del tubo, siendo su precisión del 0.3 %.

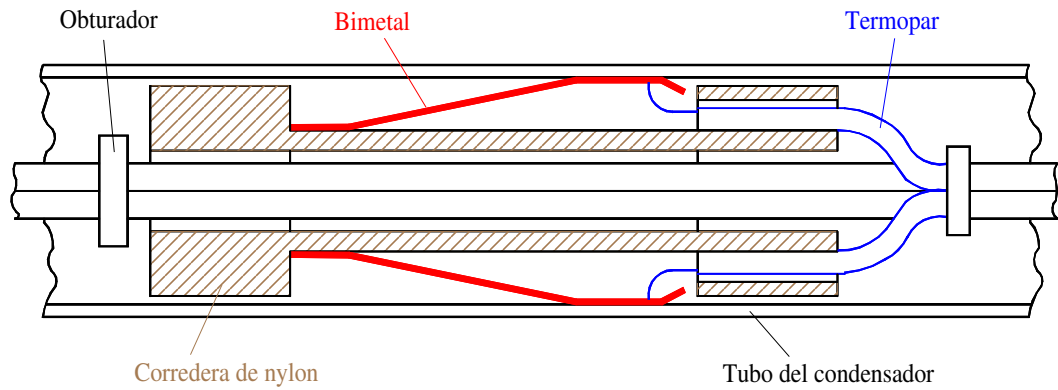


Figura II.72. Sensor para la medida de la temperatura del vapor instalado en un tubo a través del cual no fluye agua de refrigeración.<sup>(152)</sup>

La cantidad de calor y el coeficiente de transferencia de inicial son definidos de la siguiente forma:

$$Q = G \cdot \rho \cdot C_p \cdot (T_0 - T_i) \quad [\text{II.109}]$$

$$U = \frac{Q}{A \cdot \Delta T} \quad [\text{II.110}]$$

donde,

$$\Delta T = \text{diferencia de temperatura media logarítmica} = \frac{(T_o - T_i)}{\ln \left[ \frac{T_s - T_i}{T_s - T_o} \right]}, [\text{T}]$$

$$A = \text{superficie de transferencia de calor} = \pi L d_o, [\text{L}^2]$$

$$d_o = \text{diámetro exterior}, [\text{L}]$$

$$G = \text{velocidad del flujo de agua de refrigeración} = 3600 (\pi d_i^2 / 4) v, [\text{L}^3 \text{t}^{-1}]$$

$$d_{i, \text{ Tubo aleteado}} = \text{diámetro interior}, 21.73 \text{ mm}, [\text{L}]$$

$$d_{i, \text{ Tubo plano}} = \text{diámetro interior}, 22.7 \text{ mm}, [\text{L}]$$

En las expresiones anteriores,  $T_s$ , es el valor promedio de la temperatura del vapor medido por unos sensores situados en la parte superior del condensador cercano a

la descarga de la turbina. Durante el proceso de experimentación, la potencia de la planta es aproximadamente de 497 Mw y las bombas de circulación de agua de refrigeración se mantienen con su descarga dentro de los valores de diseño. Las medidas se realizan a intervalos de 30 minutos cuando la temperatura del vapor ya se ha estabilizado después de 3 ó 4 horas de operación. En el primer día se tomaron las medidas correspondientes a la planta en condiciones de tubo sucio o con fouling; finalmente, se repitieron las medidas una vez que se hubieron limpiado los tubos mediante técnicas manuales, en concreto con escobillas de nylon.

Las medidas del depósito interior se llevaron a cabo como sigue: en principio se pasaba una escobilla de nylon desde un extremo a otro del tubo mediante agua a alta presión. El agua junto con el depósito removido por la escobilla se recogía en una bolsa en el otro extremo del tubo; posteriormente el líquido se vertía en un recipiente de vidrio donde se le dejaba precipitar durante aproximadamente 4 horas. El volumen del sedimento obtenido con este tratamiento se denomina como “volumen húmedo” del depósito interior.

El promedio de la velocidad en los tubos corrugados y en los planos, medido por primera vez a los 6 meses de operación fue de 2.02 y 2.04 m/s con una variación de 0.07 m/s. La segunda medida efectuada después de un año de operación fue de 2.13 y 2.17 m/s respectivamente. Estos resultados comparativos así como los ensayos preliminares llevados a cabo en el laboratorio, revelan que a causa de la reducción interior del diámetro del tubo la velocidad del agua de los tubos corrugados es entre 1 y 2 % menor que en los tubos planos en las mismas condiciones de flujo del agua de refrigeración.

La diferencia en cantidad de calor entre los tubos sucios, es decir, antes de pasar la escobilla limpiadora de nylon y los tubos limpios, después de pasar la escobilla, fue de un 5 %. Sin embargo, las diferencias más acusadas fueron detectadas entre las diferentes localizaciones de los tubos dentro del haz tubular. En la zona superior del paquete de tubos las cargas de calor fueron prácticamente iguales para los dos tipos de



tubos planos y corrugados. Se presentan diferencias entre los tubos corrugados y planos en cantidad de calor en los tubos que se encuentran en la zona interior del paquete y el efecto de la inundación y de la velocidad del vapor aparece menor para los tubos planos en las dos medidas efectuadas. Cuando se penetra en el interior del haz tubular la carga de calor desciende, en especial para los tubos planos, y esto no solo se debe a la inundación sino también al decrecimiento de la velocidad local del vapor.

Los resultados finales del proceso de experimentación real demostraron que los tubos de aluminio-bronce corrugados SC907 se comportaron durante un año satisfactoriamente sin ninguna indicación de desgaste superficial tanto en las placas de tubos como en los baffles intermedios. Este tipo de tubos demostró ser menos susceptible a la inundación por condensado que los tubos planos tanto en los ensayos reales realizados como en las pruebas de laboratorio. Los resultados obtenidos con los tubos corrugados en cuanto a cantidad de calor representan un incremento en este factor del 7 al 25 % con respecto a los tubos planos.<sup>(152)</sup>

## II.4. CONTROL Y ELIMINACIÓN DEL BIOFOULING

Uno de los objetivos primordiales en la mayoría de las plantas industriales que refrigeren sus equipos con agua de mar, es la reducción, prevención y eliminación de la acumulación de biofouling. Los problemas asociados con el tratamiento de los efectos perjudiciales causados por el biofouling pueden ser clasificados en el orden siguiente:<sup>(2)</sup>

1. Detección de la biopelículas
2. Saneamiento del sistema colonizado por el biofouling
3. Prevención del biofouling
4. Mantenimiento de la acumulación de la biopelícula por debajo de su límite de acción

En el apartado II.1.4 de esta Tesis Doctoral, donde se realiza una clasificación del biofouling atendiendo el tamaño de los organismos, se dice que el punto principal de localización del biofouling en las instalaciones industriales es el condensador (micro y macrofouling) seguido de la estructura del canal de suministro de agua (macrofouling), además, en la tabla II.7 se muestra la localización del biofouling en un sistema de agua de refrigeración.

Las técnicas empleadas para la eliminación del biofouling se pueden agrupar dentro de dos grandes grupos:

- Métodos químicos
- Métodos físicos

La utilización de una u otra técnica depende de numerosos factores. En una superficie a la que se puede acceder fácilmente, la técnica más recomendable para la prevención del biofouling es el pintado o revestimiento con aditivos tóxicos o no tóxicos. Dentro de una tubería de fácil accesibilidad el método más empleado es

también el revestimiento con algún tipo de resina o materia plástica; en las tuberías de difícil acceso por su reducido diámetro se hace complicado adoptar algún tipo de medida de prevención ante del biofouling.

En algunos sistemas de tubería como las de suministro de agua industrial o redes de abastecimiento de agua se adicionan productos químicos al agua para prevenir la aparición del biofouling. Este tipo de tratamientos se ha venido efectuando durante mucho tiempo en forma de dosis de choque, tendiendo a ser caros, medioambientalmente agresivos y causando problemas de almacenamiento.

Si se decide atajar el problema del biofouling mediante métodos químicos la mejor estrategia sería tener en cuenta la cantidad de organismos biológicos que están presentes en éste, empleando para su eliminación dosis en forma continua o intermitente a niveles bajos de forma que se mantenga la normativa medioambiental vigente. Parece evidente que ésta es la forma más sensata de mantener el problema en niveles bajos aceptables.

De forma general, la tabla II.12 presenta recomendaciones de diferentes métodos para la prevención del asentamiento y reducción y control del crecimiento de biofouling, en una instalación industrial con intercambiadores de calor-condensadores y con agua como sistema de refrigeración.

Para el estudio de control y eliminación del biofouling, en este trabajo de Tesis Doctoral, se va a diferenciar entre la parte del suministro de agua, o canal de suministro, que como ya se sabe el problema principal es el de macrofouling, y por otra parte, se centrará el estudio en la parte del intercambiador de calor, más concretamente se tratará la eliminación en la parte interna de los tubos.

Tabla II.12. Métodos recomendados para el control del biofouling.<sup>(154)</sup>

MÉTODO	CONTROL			VENTAJAS	DESVENTAJAS
	Tubos del condensador	Circuitos auxiliares	Macrofouling		
<b>FÍSICO</b>					
Calor	No	Aplicación limitada	Si	1.- Para todo tipo de biofouling si la Tª es suficientemente alta. 2.- Descarga no continua de sustancias tóxicas. 3.- Bien configurado tiene el 100% de eficiencia.	1.- Necesita diseño previo del sistema de refrigeración. 2.- Descarga a la Tª especificada en regulaciones. 3.- Dificultad para retroadaptarse.
Recirculación			Tratamiento regular cada 6 semanas y un tratamiento inicial en primavera		4.- Los circuitos auxiliares y condensores requieren tratamientos separados.
Inversión de flujo					
<b>Mecánico</b>					
Tratamiento continuo (ej.: bolas de esponja)	Si	No	No	1.- Descarga no tóxica y limpieza continua. 2.- Rto. máximo en el condensador.	1.- Alto costo de instalación. 2.- Alto costo en reposición de bolas. 3.- Puede necesitar tto. químico adicional u otra limpieza mecánica.
Limpieza manual	No	No	Si	1.- Barato 2.- Parada de la planta solamente en la reparación anual. 3.- Aplicable a pequeños circuitos. 4.- Descarga no tóxica.	1.- Labor intensa. 2.- Requiere una monitorización cuidadosa para prevenir crecimientos bruscos. 3.- El sistema debe ser desaguado. 4.- Descomposición de desechos causados por problemas de ventilación para los trabajadores.
<b>QUÍMICO</b>					
Cloro (gas, hipoclorito, y fuentes electrolíticas).	Si	Si		1.- Muy efectivo. 2.- Facilidad de adaptación para los condensadores y conductos. 3.- Pérdida rápida de toxicidad dentro de la planta. 4.- Fácil medida de TRO. 5.- Costo aceptable. 6.- Puede trabajar en cualquier tipo o edad de planta.	1.- Problemas de seguridad con el transporte y almacenamiento del cloro gas licuado. 2.- Produce compuestos orgánicos halógenos por la reacción con la matriz orgánica disuelta. 3.- Relativa eficiencia de costo con la calidad de agua. 4.- Variaciones en la demanda de cloro para mantener en la descarga el nivel de TRO dentro de los límites. 5.- Efecto tóxico en el plancton dentro de la planta.
Pinturas tóxicas y recubrimientos	No	No aplicable	Si, pero con límite de aplicación	1.- Muy útil en conductos de admisión no protegidos con calor o cloro. 2.- Debe tener una vida de 5 o más años.	1.- Renovación frecuente, intervalos de dos años después de una limpieza manual. 2.- Algunas pinturas son tóxicas.

#### **II.4.1. MÉTODOS DE CONTROL Y ELIMINACIÓN DEL BIOFOULING EN CONDUCTOS DE REFRIGERACIÓN**

En general, los sistemas de eliminación del biofouling en los conductos de suministro de agua de refrigeración, se dividen en dos grandes grupos, los métodos químicos y los métodos físicos presentados a continuación:

- Métodos químicos
  - Cloración
  - Cloro-bromo
  - Ozonización
  - Peróxido de hidrógeno con ion ferroso
  - Biocidas no-oxidantes
  - Productos químicos sinérgicos
  - Asfixia
  - Tratamientos químicos de inyección múltiple
  - Pinturas antifouling
  - Revestimientos no tóxicos
- Métodos físicos
  - Tratamiento térmico
  - Limpiezas mecánicas
  - Sistemas de filtrado
  - Inyección de agua dulce en el sistema
  - Energía acústica
  - Tratamiento ultravioleta

- Variación de velocidad
- Campos eléctricos

#### II.4.1.1. MÉTODOS QUÍMICOS

Un remedio eficaz que elimine todas las formas de biofouling (microfouling en el condensador y macrofouling en los circuitos auxiliares), se podría decir que es la aplicación de productos químicos. Estos productos en forma líquida son fáciles de dosificar y controlar para dar la concentración de biocida que se requiera en el momento indicado.

Las técnicas más comunes de control químicas para los canales de suministro de agua de refrigeración para combatir el macrofouling consisten en biocidas (oxidantes y no-oxidantes), productos químicos sinérgicos, asfixia, pinturas antifouling y recubrimientos no tóxicos.

Entre las técnicas biocidas oxidantes para combatir este tipo de macrofouling caben destacar la cloración, la combinación cloro-bromo, dióxido de cloro, ozonización y peróxido de hidrógeno con ion ferroso.

##### II.4.1.1.1. Cloración

El método de cloración se utiliza tanto para controlar el micro como el macrofouling. En este punto se recopilarán las investigaciones encaminadas al control de macrofouling, y en el apartado II.4.2 de esta Tesis Doctoral titulado, *Control y Eliminación del Biofouling en un Intercambiador de Calor*, se centrará el estudio en el control del microfouling, o biofouling dentro del propio intercambiador.

En Europa, se ha propuesto que una cloración continua de 0.5 ppm debería ser efectiva para controlar los *zebra mussel*. En Estados Unidos, el nivel más bajo

establecido por la EPA es una concentración de cloro de 0.2 ppm durante 2 horas diarias dos veces al día, que no es suficiente para eliminar los *zebra mussel*. Solamente en algunos casos donde el problema del fouling se hace muy serio es posible utilizar técnicas continuas de cloración para los servicios de abastecimiento de agua.<sup>(153)</sup>

El cloro en todas sus formas, cloro líquido, cloro gas, NaClO en disoluciones y hipoclorito cálcico ( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ) sólido o generación de hipoclorito por electrólisis, es el producto más usado y el que mejor responde a la hora de eliminar el macrofouling.<sup>(26)</sup>

El  $\text{Cl}_2$  se encuentra en la naturaleza en estado combinado, principalmente con Na y NaCl. En condiciones normales, el  $\text{Cl}_2$  es un gas amarillo grisáceo de densidad relativa dos veces y media más pesado que el aire.

El cloro en forma líquida es una vez y media más pesado que el agua. Cuando el  $\text{Cl}_2$  debe ser confinado en un recipiente para ser transportado, como ocurre en el caso de un contenedor naval, existe la posibilidad de transportarlo en forma líquida, gaseosa o ambos.

El cloro gas es un fuerte agente oxidante que puede reaccionar con violencia explosiva ante gases comprimidos como amonio y materias inflamables. El cloro disuelto en el agua entre 96 °C y 100 °C forma una mezcla corrosiva de HClO y  $\text{HClO}_3$  que crea problemas de almacenamiento. El cloro húmedo es corrosivo para todos los metales comunes excepto el oro, la plata, el platino, titanio y algunas aleaciones especiales, también se comportan bien los materiales como goma y PVC.

El cloro gas presenta solamente una ligera solubilidad en el agua bajo condiciones atmosféricas normales. A 20°C y 30°C la solubilidad del cloro es 7.2 g/l y 5.7 g/l, respectivamente.

Los  $\text{ClO}^-$  están presentes en sales de HClO. El  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  está preferentemente en forma anhídrica, y el NaClO se presenta únicamente disuelta. El  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  contiene

aproximadamente el 70% de cloro disponible, siendo 1 Kg equivalente a 0.7 Kg de Cl<sub>2</sub>. Su solubilidad en el agua varía desde 21.9 g/100 ml a 0 °C a 23.4 g/100 ml a 40 °C.

El NaClO está disponible comercialmente en concentraciones comprendidas entre el 5 y el 15% en peso de cloro. Estas soluciones son claras, ligeramente amarillentas, fuertemente alcalinas y corrosivas, y desprenden un fuerte olor a cloro. Al igual que Cl<sub>2</sub>, los ClO<sup>-</sup> son fuertemente oxidantes. La forma seca es poco estable bajo condiciones atmosféricas normales. Los factores como el calor y la luz pueden acelerar su degradación, siendo su vida media en condiciones ambientales de 100 días.

Cuando el organismo principal del problema implicado en la formación de macrofouling es el mejillón común o el comestible, no es apropiado, para su control, una técnica de cloración intermitente, puesto que éste se puede aislar por si mismo de su ambiente por periodos prolongados. Los residuos de cloro se consideran tóxicos con descargas entre 1 y 10 ppm, y el tiempo de contacto requerido para matar los animales es del orden de 2 a 20 días dependiendo de la temperatura.

Si se realiza una técnica de cloración con niveles bajos de biocida, y para que las descargas se mantengan a un nivel mínimo, el tiempo en días requerido para matar el 100% de mejillones, como una función de la temperatura del agua (°C) y los oxidantes residuales totales (TRO) se puede definir como:<sup>(154)</sup>

$$\log_{10} \text{ días} = 3.1098 - 0.068353 (\text{T}^{\circ}\text{C}) - 0.77859 (\log_{10} \text{ TRO}) \quad [\text{II.111}]$$

En la figura II.73 se representa la función anterior. En la forma aritmética de esta ecuación se puede observar que hay un efecto multiplicativo entre la temperatura y la cantidad de residuo. Cuando el TRO está por debajo de 1.0 mg·l<sup>-1</sup> la temperatura se convierte en el parámetro principal y la relación de la temperatura del agua de mar natural con los días que tardan los mejillones en alcanzar el 100% de mortandad es para: 10°C = 788, 15°C = 382, 20 °C = 184, 25 °C = 81.



La mayoría de los organismos que crean el problema del biofouling tienen una fase de colonización en su ciclo de vida, en el caso del mejillón es el estado postlarval o etapa plantígrado. Con la aplicación de productos químicos se puede prevenir la colonización. En el caso del cloro, no ha sido posible probarlo, puesto que los asentamientos tienen lugar bajo condiciones de dosificación continuas e intermitentes. Sin embargo, por medio de un monitor si es posible detectar cuando ocurre el asentamiento, o en el peor de los casos, inmediatamente después que suceda. De este modo, puede determinarse con precisión las cantidad de biocida y se puede establecer un régimen de seguimiento al tratamiento. Esto ofrece la posibilidad de reducir las cantidades de biocida a utilizar para el control del macrofouling.<sup>(154)</sup>

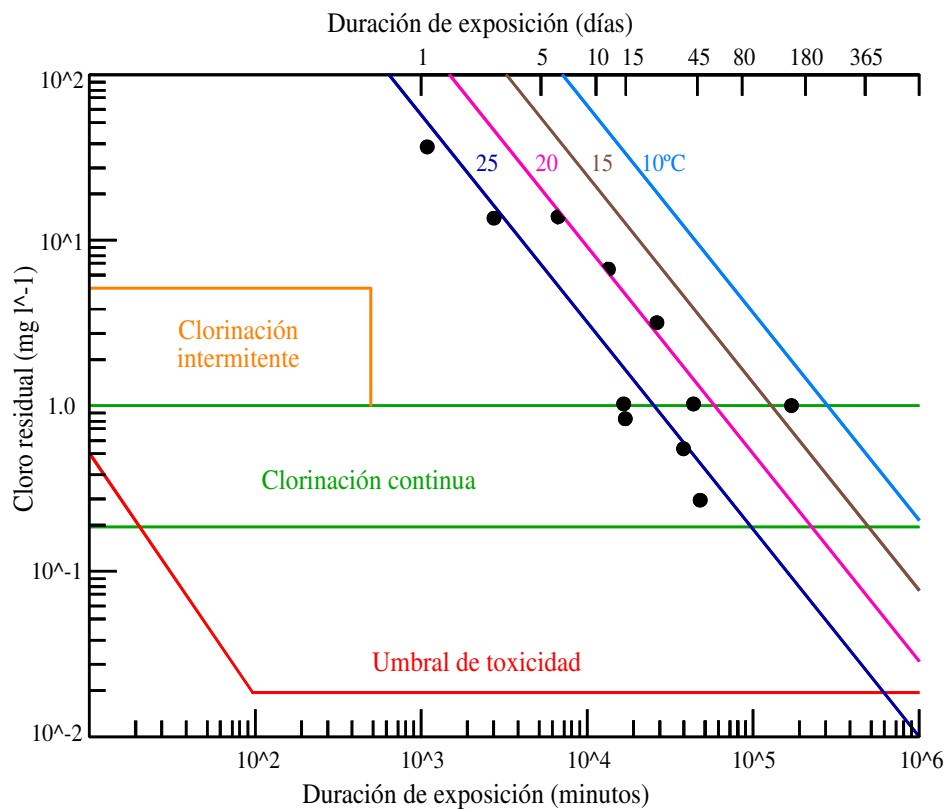


Figura II.73. Tiempo de muerte de mejillones utilizando una cloración continua de bajo nivel basado en datos de América del Norte y Europa.<sup>(154)</sup>

A modo de resumen, se puede decir que existen cuatro fuentes mediante las que se puede disponer de cloro, estas son:

- $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  sólido (polvo o pastillas)
- $\text{Cl}_2$  licuado o gas
- $\text{NaClO}$  en disolución
- Generadores de  $\text{NaClO}$  por electrólisis del agua de mar

### Hipoclorito cálcico

De todos estos compuestos el menos utilizado en cuanto a cantidad de producto se refiere es el  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  en forma sólida debido a que debe disolverse antes de la inyección.

El  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  está normalmente de forma anhidra. Posee un 70% en peso de cloro disponible. Su solubilidad varía de 21.9 g/100 ml a 0°C a 23.4 g/100 ml a 40°C.<sup>(155)</sup>

### Cloro licuado o gas

El cloro en forma líquida y gas ha sido frecuentemente utilizado debido a su razonable costo y su fácil disponibilidad en los equipos de inyección de producto. Cuando se utiliza el cloro gas se corren riesgos en su almacenamiento y uso, es irritante atacando las membranas mucosas, el aparato respiratorio y los ojos. La menor pérdida en el equipo debe ser seriamente sopesada, necesitando grandes depósitos de almacenamiento para atender la demanda de producto de las plantas industriales que lo utilizan.

En condiciones ambientales, el cloro es un gas amarillo grisáceo, su densidad relativa es dos veces y media la del aire. Es un fuerte agente oxidante que puede

reaccionar explosivamente con gases comprimidos como amoníaco y otros materiales inflamables.

El cloro líquido tiene una densidad de 1.5 g/ml.

El cloro disuelto en el agua entre 96°C y 100°C forma una mezcla corrosiva de ácido hipocloroso (HClO) y ácido clórico (HClO<sub>3</sub>) que es problemático de almacenar. El cloro húmedo es corrosivo con todos los metales a excepción del oro, plata, platino, titanio y algunas aleaciones especiales, tampoco corroe a la goma ni al PVC.

El cloro gas es poco soluble en el agua (en condiciones atmosféricas, a 20°C es de 7.2 g/l y a 30°C de 5.7 g/l).

Son utilizados por su razonable costo y por su fácil disponibilidad en los equipos de inyección del producto.

El cloro gas produce riesgos en su almacenamiento y uso. Es irritante, atacando las mucosas, el aparato respiratorio y los ojos. Se debe tener mucho cuidado con las pérdidas. Los depósitos deben ser grandes en función de la demanda de la planta.<sup>(155)</sup>

### Hipoclorito sódico

Debido a los problemas de almacenamiento y uso del Cl<sub>2</sub> líquido, una opción viable es el uso de NaClO, este producto no requiere una reglamentación tan rigurosa para su transporte, almacenamiento y uso, en comparación con la regulación para el transporte y manejo de Cl<sub>2</sub> líquido. Si se tiene en cuenta el aspecto económico, el NaClO resulta más caro que el Cl<sub>2</sub> líquido, y como éste se presenta generalmente en disolución al 15%, las cantidades a utilizar por las plantas industriales son mucho mayores lo que representa al final grandes gastos de almacenamiento y transporte. Una desventaja común para ambos productos son las interrupciones en el suministro debidas

a factores externos de transporte, no siendo aconsejable el almacenamiento de grandes cantidades de producto para no depender directamente de la fuente de suministro.

Por ejemplo, el volumen de producto empleado en una instalación que requiera la cloración de 48448 m<sup>3</sup> de agua de refrigeración manteniendo un nivel de Cl<sub>2</sub> total en el efluente que no exceda de 0.2 mg/l se necesitan 93 m<sup>3</sup> de NaClO al 15%.<sup>(81)</sup>

El NaClO se vende comercialmente en disoluciones entre el 5% y el 15% en peso de cloro. Son soluciones claras ligeramente amarillentas, fuertemente alcalinas y corrosivas y desprenden un fuerte olor a cloro. El ClO<sup>-</sup> es muy oxidable, al igual que el cloro. El calor y la luz aceleran su degradación siendo su vida media en condiciones ambientales de 100 días.

#### Generadores de hipoclorito en agua de mar

Debido a los motivos que se han expuesto anteriormente una opción posible y que se ha adoptado muchas veces en las instalaciones son los equipos generadores de NaClO, estos equipos funcionan produciendo NaClO mediante la utilización de agua salada y energía eléctrica. Cuando se hace pasar electricidad a través del agua de mar tiene lugar las siguientes reacciones:



El Cl<sub>2</sub> gas, descargado en el ánodo, se hidroliza con el agua para producir HClO y ClO<sup>-</sup>. La concentración de cada uno depende de las condiciones del pH y la temperatura. La sal contenida en el agua después del proceso de cloración puede verse ligeramente reducida.

El uso cada vez más frecuente de los generadores de NaClO se debe principalmente a que se eliminan los problemas de transporte y almacenamiento

descritos anteriormente para los otros productos y además su costo resulta mucho menor que los gastos totales ocasionados por el uso de las otras fuentes de  $\text{Cl}_2$ .<sup>(81)</sup>

Los dispositivos para la generación de  $\text{NaClO}$  en el agua pueden encontrarse comercialmente al igual que los generadores de ozono. Un dispositivo de este tipo es el denominado “*chloromar*”<sup>(156)</sup> representado en la figura II.74, cuyo funcionamiento está basado en el proceso de electrólisis del agua de mar y se describe a continuación.

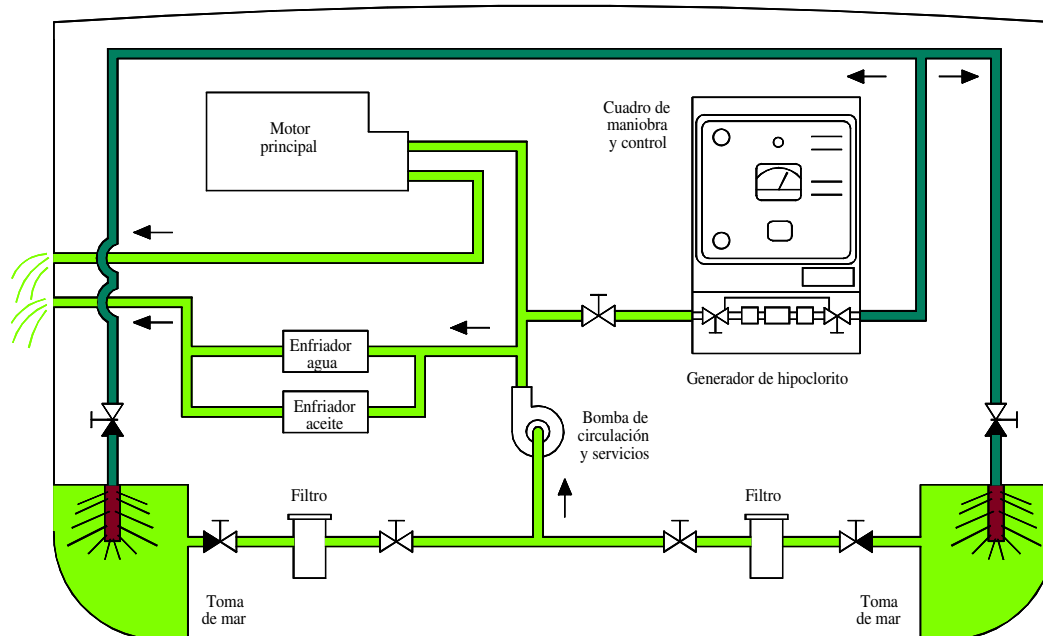


Figura II.74. Esquema de la instalación de un generador de hipoclorito para la eliminación de macro y microfouling.<sup>(156)</sup>

Aunque tiene restringido su ámbito de aplicación a los buques, su principio de funcionamiento es semejante al utilizado en las instalaciones industriales. El generador está constituido esencialmente, por dos electrodos circulares de titanio, recubiertos de platino en su cara anódica, y reciben la corriente de un sistema de rectificación con sus correspondientes controles. Al pasar el agua de mar por estos electrodos se produce la

descomposición por electrólisis del NaCl, generándose Cl<sub>2</sub> en principio y NaClO después, que es arrastrado en forma disuelta a los puntos de dosificación.

Este proceso se efectúa cuando una corriente de bajo voltaje y alta intensidad pasa a través de una disolución con electrolitos. Las sales quedan descompuestas en sus elementos constituyentes de acuerdo con la Ley de Faraday. La cantidad de NaClO formado en la célula es directamente proporcional a la intensidad de la corriente continua que pasa a través de la disolución. Desprendiéndose un equivalente electrolito por cada Faraday de corriente que pasa a través de él. En el caso del cloro se desprenden 35.5 g/Faraday (es decir 96500 Culombios). Como ejemplo, todo este proceso da como resultado la generación de 453 g de Cl<sub>2</sub> por cada 342 A/h de corriente al 100% de efectividad. En la práctica el generador de Cl<sub>2</sub> producirá 0.5 kg/h de cloro en su forma de NaClO por cada 220 A (el NaClO es prácticamente equivalente en términos de efectividad al Cl<sub>2</sub>, y por tanto, en estos términos, pueden ser intercambiados).<sup>(156)</sup>

Los equipos generadores de NaClO tienen una vida media de unos 5 años en lo que respecta a los electrodos, cuando éstos están recubiertos de platino. Una vez transcurrido este tiempo los electrodos deben ser replatinizados en fábrica. Se estima, por lo tanto, la duración de una célula en cinco años supuesto que ésta trabaja continuamente y al máximo de capacidad. Sin embargo, este período puede verse negativamente afectado cuando se introducen sólidos no disueltos en el agua de mar refrigerante utilizada para la alimentación del generador. Para evitar estos problemas causantes del deterioro de los equipos, por funcionamiento defectuoso, se recomienda hacer un seguimiento diario del equipo tomando el correspondiente parte de funcionamiento.

Un aspecto interesante e importante del proceso de cloración en agua de mar es la formación de un residuo marrón sobre las superficies. Éstos contienen, principalmente, SiO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub><sup>-</sup> y MnO<sub>2</sub>. Los organismos que forman el macrofouling de los sistemas de refrigeración como son los mejillones no se asientan generalmente sobre

estas áreas cubiertas por este residuo, por lo tanto, el residuo en algún caso puede prevenir el fouling, pero esta capa a su vez puede representar una pérdida de la transferencia de calor en los intercambiadores. Este residuo marrón ha sido observado por numerosos autores<sup>(81,157-160)</sup> y sobre diferentes materiales, acero inoxidable, titanio, etc. Sin embargo, en la mayoría de los casos, el flujo de agua salada se encarga de remover continuamente esta película superficial.

#### II.4.1.1.2. Cloro-bromo

La combinación cloro-bromo también se puede utilizar para el control de los *zebra mussels*, especialmente en aguas alcalinas con un pH superior a 8 ó con concentraciones de amoníaco que exceden de 1 ppm. Cuando el cloro y el bromo se añaden al agua, un cierto porcentaje se transforma en HClO y HBrO mientras que lo restante se disocia en forma de NaClO e iones BrO<sup>-</sup>. Los aniones son unas 40 veces menos efectivos que los ácidos como biocidas, aumentando su degradación con el pH. El HClO se disocia más que el HBrO a pH altos.

En sistemas de refrigeración con altas concentraciones de NH<sub>4</sub>, el HClO y el HBrO reaccionan lentamente con él para formar cloraminas, las cuales son menos efectivas como biocidas que el ClO<sup>-</sup>. En otros casos, el bromo reacciona de forma similar para formar bromaminas, pero las bromaminas son mejores biocidas que las cloraminas. Bajo estas condiciones, la adición de NaBr y la aplicación de Cl<sub>2</sub> puede incrementar la efectividad biocida al mismo tiempo que se reduce la cantidad total de agentes oxidantes añadidos. De tal forma, que la cantidad total de Br<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub> empleada cuando se aplica un programa de adición del compuesto BrCl deberá ser menor que la cantidad total utilizada en un programa sólo de cloración y además deberá tener la misma o más efectividad.

Otra de las ventajas del uso del bromo es la rápida eliminación del bromo y las bromaminas en las aguas receptoras, minimizando, por lo tanto, el impacto ambiental. Por estos motivos el NaBr es un producto utilizado con frecuencia como biocida en numerosas centrales térmicas e instalaciones industriales.<sup>(153)</sup>

Zhang & Matson, (1989)<sup>(161)</sup> han llevado a cabo investigaciones sobre la efectividad en la desinfección en los sistemas de refrigeración para estabilizadores halógenos orgánicos tales como el 1-bromo, 3-cloro, 5.5-dimethylhy-dantoin (BCDMH), siendo el efecto de este compuesto a menudo contradictorio y confuso. Los autores han investigado la eficiencia en la desinfección y el mecanismo de actuación comparando los resultados con otros desinfectantes orgánicos e inorgánicos y en particular con mezcla de iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$ .

1. El compuesto BCDMH, es un desinfectante desarrollado en los años 50. Fue introducido, por primera vez, en los sistemas de agua de refrigeración bajo la marca comercial de *bromi-cide*. Los resultados de la investigación demostraron que a bajos valores de pH (< 6.5) el BCDMH posee una eficacia desinfectante ligeramente menor que el cloro. En ocasiones, con pH altos, (> 8.5) el BCDMH fue más eficiente que el cloro en la eliminación de los cuatro tipos de microorganismos empleados en la experimentación. Los ensayos también demostraron que la mezcla inorgánica de cloro y bromo en relación molar de 1:1 exhibieron una eficacia en la desinfección similar a la alcanzada por el BCDMH con un pH de 6.5.
2. En presencia de sales de amonio y con un pH de 7.0, el BCDMH resultó ser un desinfectante superior si se le compara con el  $\text{Cl}_2$ . El  $\text{Br}_2$  tiene mejor potencia desinfectante que el BCDMH en presencia de  $\text{NH}_4$ . Otro dato a tener en cuenta es que la adición de los iones  $\text{Br}^-$  sobre un sistema con cloración mejora la eficacia desinfectante del  $\text{Cl}_2$ . La mezcla de  $\text{Cl}_2$  y NaBr a igual relación molar fue más efectiva que el bromo para valores altos de pH y en presencia de  $\text{NH}_4$ . Los resultados revelan, por lo tanto, que el poder desinfectante del BCDMH se debe principalmente



a sus productos de hidrólisis. Durante los procesos de hidrólisis el BCDMH libera bromo antes que el cloro.

#### II.4.1.1.3. Ozonización

La ozonización es otra variante a utilizar en los sistemas de refrigeración industriales para la eliminación de macrofouling. La fiabilidad del uso del  $O_3$  como biocida en los sistemas de agua municipales y el tratamiento de los sistemas de aguas residuales se ha estudiado frecuentemente. Esto ha permitido la comercialización de diversos sistemas de adición de  $O_3$  para las instalaciones industriales.

El proceso de ozonización resulta más costoso que otras técnicas de tratamiento como, por ejemplo, la cloración. El  $O_3$ , sin embargo, tiene diversas ventajas siendo una de ellas la de ser un oxidante mucho más energético que el cloro descomponiéndose, cuando se combina con hidrógeno, rápidamente en  $O_2$  y  $H_2O$ , además se puede generar en la propia planta y no produce contaminación del medio ni del entorno.<sup>(153)</sup>

El EPRI<sup>(153)</sup> ha realizado investigaciones en equipos a pequeña escala en el año 1980 para comparar la efectividad en el tratamiento para el control del biofouling utilizando dos compuestos diferentes: el  $O_3$  y el  $Cl_2$ . En el caso del  $Cl_2$  se conseguía controlar el biofouling mediante la aplicación, durante dos horas diarias de niveles comprendidos entre 0.1 y 0.5 ppm, se obtenían los mismos resultados con dosis de  $O_3$  de 0.5 ppm aplicadas de la misma forma. Como ocurre frecuentemente en este tipo de investigaciones los resultados se vieron influenciados por la calidad del agua utilizada y los factores medioambientales de la zona. La calidad del agua tiene una gran influencia, particularmente sobre el  $O_3$ , debido a que el  $O_3$  es un desinfectante y oxidante mucho más fuerte que el  $Cl_2$ . El  $O_3$  se consume más rápido actuando sobre los contaminantes del agua de refrigeración.

En los sistemas de refrigeración con agua salada, son muchas las sustancias contenidas en ella que pueden ser oxidadas por el  $O_3$ , no pudiéndose emplear el mismo sistema de tratamiento que en agua dulce. A menudo, en estos sistemas, el tratamiento es sustituido por el del  $O_3$  conteniendo aire de forma intermitente y una vez por semana; de esta forma, la adhesión de organismos tales como mejillones y balanos sobre la tubería se puede prevenir.

En los sistemas de agua de refrigeración de las industrias químicas y generadoras de energía eléctrica, el control sobre el agua refrigerante tiene como fin prevenir la corrosión de las tuberías del sistema, la formación biofouling y la escamación de la superficie. Los problemas principales provocados por el biofouling son el crecimiento de limos o fangos biológicos en el interior de la tubería para los sistemas que utilizan agua dulce y la adhesión y crecimiento del macrofouling (mejillones y balanos principalmente) dentro de las tuberías de los sistemas que utilizan agua salada. Este fenómeno provoca las siguientes consecuencias:

- Menor eficacia en los procesos de intercambio de calor
- Reducción del caudal del fluido refrigerante
- Obstrucciones de la tubería
- Corrosión por picadura del metal

La utilización del  $O_3$  como método de eliminación de los organismos causantes de los problemas anteriormente citados en el agua se debe a: su baja toxicidad, sus altas propiedades de esterilización y que sus propiedades oxidantes son más elevadas que las de otros productos químicos empleados.

Otra de las formas de prevención del biofouling en los sistemas de refrigeración con agua de mar, es la inyección de agua ozonizada en los circuitos de circulación. Mangum & McIlhenny, (1970)<sup>(162)</sup> aportaron que se hace necesario que el agua de mar ozonizada tenga que fluir durante el 85% del tiempo de funcionamiento, es decir,

durante un día de operación de la planta se tiene que hacer fluir por la tubería agua ozonizada durante 20 horas y 24 minutos. Se cree que es posible que el ion bromo del agua de mar consuma el ozono.

De esta forma Kaiga et al., (1989)<sup>(163)</sup> investigaron la efectividad del ozono para la prevención del biofouling reemplazando el agua de mar ozonizada por aire ozonizado, es decir, inyectando aire con ozono al agua de mar. Ya se ha dicho anteriormente que los organismos típicos de fouling en los conductos de refrigeración son el balano (*barnacle*) y el mejillón (*mussel*). Estas larvas son el plancton que flota en el agua de mar, que tienen una longitud aproximada de 0.5 mm. Ellas segregan unas materias gelatinosas que se adhieren a otros cuerpos sólidos y absorben calcio del agua de mar para formar una adhesión dura. La figura II.75 muestra un diagrama esquemático de un equipo experimental utilizado en un sistema de refrigeración con agua de mar. Este equipo está montado en una instalación con turbina en la bahía de Tokio.<sup>(163)</sup>

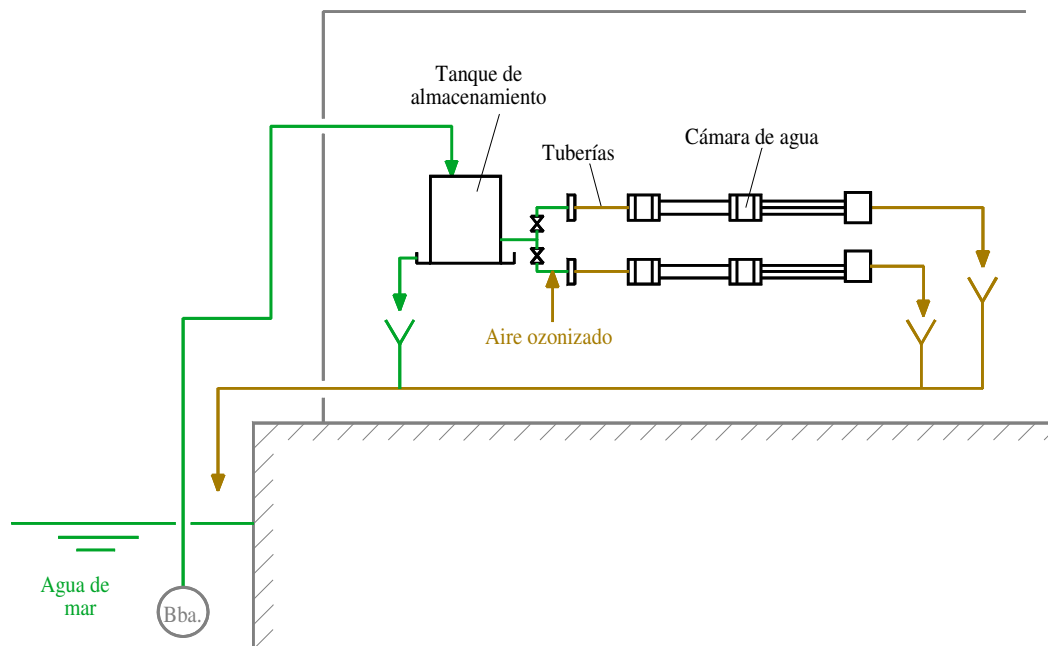


Figura II.75. Equipo experimental con tratamiento de aire ozonizado para un sistema de refrigeración con agua de mar.<sup>(163)</sup>

Los experimentos se realizaron para tuberías de titanio no calentadas. El agua de mar se bombeaba a los conductos a una velocidad inicial de 0.7, 1.0 y 2.0 m/s. La duración del ensayo fue de 58 días. El tratamiento biocida era a base de aire con un contenido de ozono (1 % en peso de ozono) y se pasaba una vez por semana a una velocidad de flujo de 1 L/min durante cinco horas. Las variaciones de velocidad en la tubería se muestran en la figura II.76. En el caso de una tubería no tratada la velocidad decrece gradualmente con el tiempo; sin embargo, en el caso del conducto ozonizado la velocidad permanece constante.

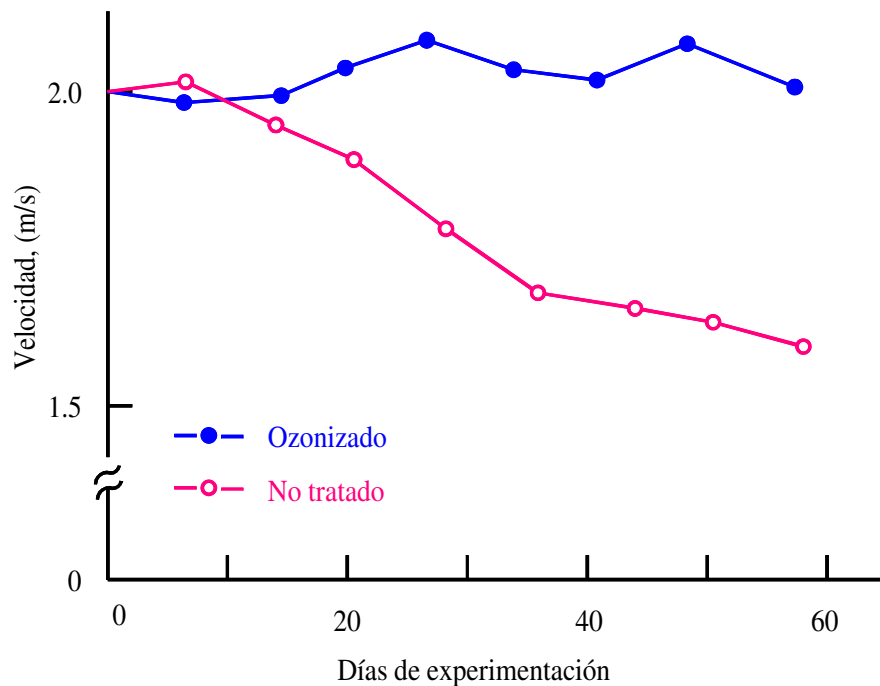


Figura II.76. Variaciones de velocidad de flujo de agua de mar debido al paso de aire ozonizado.<sup>(163)</sup>

Una vez finalizado el experimento se realizaron cortes en las tuberías de titanio no calentadas, (tratadas y no tratadas) dividiéndolas en dos partes para estudiar el interior de la tubería. Se observaron muchos organismos adheridos en la superficie interior de las tuberías, pero se encontraron muchas diferencias entre las superficies de

control (no tratadas) y las tratadas con biocida. La tabla II.13 muestra el recuento de la adhesión de organismos sobre los tubos.

Cuando el agua de mar consume una gran cantidad de ozono, este biocida no puede matar los organismos que forman el biofouling. Los organismos en el agua de mar sobreviven a no ser que entren en contacto directo con el aire ozonizado. De este modo, se considera que un tratamiento parcial de ozono sistemático no es considerado un problema serio de contaminación. El tratamiento óptimo con aire ozonizado para un sistema de refrigeración con agua de mar, debería tener en cuenta parámetros como concentración de ozono, tiempo de contacto, intervalos de tratamiento, condición estacional y detalles de corrosión.<sup>(163)</sup>

Tabla II.13. Adhesión de organismos sobre tubos de titanio no calentados ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ).<sup>(163)</sup>

Modelo de tubería	Velocidad (m/s)		
	0.7	1.0	2.0
No tratada	13.70	8.43	3.74
Ozonizada	2.12	1.55	0.16

Toner & Brooks, (1977)<sup>(164)</sup> realizaron investigaciones sobre el efecto producido por el  $\text{O}_3$  sobre las larvas y los ejemplares jóvenes de mejillones *zebra mussell*. Los ensayos llevaron a cabo en el *Inc. Marine Research de Massachusetts* en 1973 (siendo patrocinados por la *New England Power Company*). Como ya es sabido los mejillones *zebra mussell* se pueden acumular en los túneles de suministro de las centrales térmicas, formando extensas poblaciones de macrofouling que en muchos casos alcanzan toneladas de individuos.

El objeto de la investigación fue comprobar la eficacia de este compuesto ( $\text{O}_3$ ) menos agresivo medioambientalmente que las técnicas de tratamiento químico

empleadas hasta entonces en la central. Los autores llegaron a la conclusión de que las larvas de mayor tamaño tienen mayor resistencia al O<sub>3</sub> que las larvas más jóvenes. No se conoce exactamente el motivo, pero barajaron dos posibilidades: una de ellas es que las larvas jóvenes disponen, debido a su juventud, de un tiempo menor para adaptarse a las condiciones medioambientales, y por lo tanto, son menos susceptibles a la exposición al O<sub>3</sub>. Otra posible causa es que la transferencia de O<sub>3</sub> a través de la membrana celular puede favorecer a las larvas de mayor tamaño; puesto que, comparativamente, tienen una menor relación entre la superficie de la membrana y la biomasa. Otro de los aspectos a resaltar de los ensayos realizados es que las pequeñas larvas son mucho más sensibles al tratamiento de O<sub>3</sub> cuando la temperatura aumenta, por ejemplo, aumentando de 13 °C a 23 °C la muerte de los individuos aumenta con el mismo tratamiento, a 13 °C sobreviven el 78% de los individuos, mientras que a 23 °C sólo sobrevive el 43%. Posiblemente, esto se deba al aumento del metabolismo experimentado con el cambio de temperatura, resultando finalmente un incremento en la eficacia del O<sub>3</sub>. La tabla II.14 muestra la supervivencia de las larvas de *zebra mussel* expuestas a varias concentraciones de ozono a diferentes temperaturas.<sup>(164)</sup>

Tabla II.14. Supervivencia de las larvas *zebra mussel* expuestas a varias concentraciones de O<sub>3</sub> a tres T<sup>a</sup> diferentes.<sup>(164)</sup>

Edad (días)	Tamaño (μ)	Temperatura (°C)	Concentración de ozono residual (ppm)	Duración (minutos)	Número medio de larvas	% medio de supervivencia	
						Control	Tratamiento
3	75	13	0.6 - 0.8	5	1133	85	78
		17	0.7	5	1552	88	52
		23	0.5 - 0.8	5	819	87	43
20	151	13	0.7-1.2	5	2580	100	94
		17	1.0	5	4777	100	100

		23	0.5-1.5	5	4048	100	98
--	--	----	---------	---	------	-----	----

#### II.4.1.1.4. Peróxido de hidrógeno con ion ferroso peróxido de hidrógeno con ion ferroso

Otro método estudiado como controlador de biofouling para un sistema de refrigeración marino es el peróxido de hidrógeno con ion ferroso.<sup>(165)</sup> La reacción de estos dos componentes, afecta a la adherencia y subsecuente crecimiento de las larvas sedentarias de los animales marinos.

El peróxido de hidrógeno ha sido muy utilizado como desinfectante y agente blanqueante. Cuando se añade al agua de mar se descompone fácilmente en oxígeno y agua y no se acumula en el agua de mar. Las mejoras a lo largo del tiempo en el proceso de manufactura aseguran una producción a bajo costo. Si embargo, su uso a sido dirigido hacia tratamientos de aguas residuales y desinfección. Existen pocos estudios que encaminen sus pasos a la prevención del biofouling con este producto.

Uno de estos estudios examinó el efecto del peróxido de hidrógeno sobre los procesos de asentamiento larval por medio de un modelo de canal experimental. Este aparato de colonización experimental consistía en un tubo opaco acrílico, de 65 mm de diámetro interior y 500 mm de longitud, y dos colectores tubulares acrílicos separados, de diámetro interior 64 mm y longitud 450 mm, situados en el interior del tubo y revestido interiormente por una malla (donde se depositan los organismos). El número de organismos depositados se medía por medio del medidas gravimétricas de los colectores tubulares después de una inmersión en agua de mar de 90 días. Además, escogiendo un área de 100 cm<sup>2</sup> se contaban los organismos colonizados sobre ella. El flujo medio de agua de mar a través de los colectores se fijaba en 0.1m/s para favorecer la colonización de los organismos.

En las experimentaciones realizadas se utilizaron dos tipos de reactivos para la eliminación del biofouling. El primero de ellos era peróxido de hidrógeno en una solución al 35%, denominado biocida A; y el segundo se basaba en una solución del biocida A más sulfato ferroso,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , denominado biocida B.

De los resultados obtenidos<sup>(165)</sup> de los organismos colonizados en 90 días se tiene que una especie de briozoa, *Bugula dentate*, ocupaba casi toda la superficie neta, contabilizando el 48% del peso total de todos los organismos colonizados controlados, seguido de las colonias de los tunicados, el mejillón *Mytilus galloprovincialis* y crustáceos y poliquetos tubulares. Las especies menos abundantes eran los balanos, *Balanus amphitrite*, los poliquetos *Hydroides norvegicus*, *Dexiospera foraminosa*, el hidroide *Obelia*, y un pequeño número de anfípodos y esponjas. En todos los casos, la colonización de organismos se reparten uniformemente sobre toda la superficie neta.

Por la adición de 0.7 a 1 ppm de biocida A al agua de mar, los organismos predominantes tales como el briozoo, *Bugula dentate*, tunicados y mejillones *Mytilus galloprovincialis*, sobre el control neto, eran casi completamente inhibidos de colonizar. Sin embargo, estas concentraciones de biocida A eran incapaces de inhibir la *Obelia*, poliquetos tubulares y el balano, *Balanus amphitrite*, entre otros. Una única dosificación de biocida A una concentración de 0.7 a 1 ppm aumentaba los valores de inhibición en un 90%.

El uso combinado de biocidas A y B a concentraciones de 0.25 ppm, inhibían la colonización a porcentajes por encima del 93%. Los organismos que formaban el biofouling fueron completamente inhibidos, excepto el balano, *Balanus amphitrite* y el poliqueto tubular.

En otro de los experimentos, se colocó el modelo experimental en unos canales de prueba de cloruro de polivinilo de 60 m de longitud y diámetro interior 65 mm. La retención del agua en los canales se fijó en 10 minutos para simular el periodo de tiempo



que tarda en fluir el agua desde la aspiración a la descarga en una planta termoeléctrica convencional. Cada canal se trató con una dosificación diferente, uno de ellos con 1 ppm de biocida A, y el otro con 0.25 ppm de biocida B.

El modelo experimental se colocó a 10 m de distancia después del lugar de inyección de los biocidas midiendo periódicamente durante los experimentos el residuo de producto químico en el efluente. La concentración de biocida B, se determinaba como en función del hierro total (Fe) en lugar del ion ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Los experimentos sobre el tratamiento químico y la efectividad de duración del biocida se llevaron a cabo en periodos de 90 días. Se midieron las características del agua de mar y la abundancia de organismos flotantes (tabla II.15), donde observaron que eran valores parecidos a la media anual.

Tabla II.15. Resultados de los análisis de agua de mar y abundancia de los organismos más extendidos de zooplacton larval.<sup>(165)</sup>

PARÁMETRO	MÁXIMO	MÍNIMO	MEDIA
Temperatura del agua, (°C)	26.0	13.6	19.4
pH	8.5	8.0	8.2
Conductividad, ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	41 400	33 600	39 500
Hierro, (mg Fe/l)	0.41	<0.02	0.06
Sólidos suspendidos, (mg/l)	15.5	7.0	10.0
Oxígeno disuelto, (mg/l)	10.98	8.14	9.35
Salinidad, (‰)	33.8	31.5	33.1
Gravedad específica, (a 25 °C)	1.0251	1.0233	1.0244
Plancton larval (nº de individuos/100l)			
Bivalvos	252	1	62
Balanos	888	3	150
Poliquetos	348	0	90

Tunicados	214	0	39
-----------	-----	---	----

El experimentó indicó que las concentraciones iniciales de los biocidas A y B decrecían con el tiempo. El último valor fue calculado con referencia al valor analítico del hierro total contenido. La biomasa en el control de aspiración alcanzó un valor máximo de 133 g en 450 cm<sup>2</sup>, en un peso húmedo y constante de 25 a 35 g en 450 cm<sup>2</sup>. Cuando se dosificaba los productos químicos, la biomasa era de 10 a 15 g en 450 cm<sup>2</sup>.<sup>(165)</sup>

Nishimura et al., (1988)<sup>(165)</sup> resaltan las ventajas del peróxido de hidrógeno frente al cloro y el ozono, puesto que estos últimos producen compuestos de cloro orgánicos y trihaluros de metano derivados del ozono oxidado que reacciona con el Br<sup>-</sup> del agua de mar. Además, estos biocidas si no se controlan pueden producir una contaminación al medio ambiente.

El peróxido de hidrógeno utilizado en la experimentación expuesta, esta contenido en el agua de lluvia, en el agua subterránea y en el agua de mar, pero difícilmente pueden afectar a organismos vivientes, puesto que no produce trihaluros de metano en el agua de mar. La investigación confirma, que la adición conjunta de los biocidas A y B, con una concentración de 0.25 ppm, respectivamente, inhiben el asentamiento del biofouling en más de un 90%. En el caso de utilizar un único biocida el A, se necesita una dosificación de 1.0 ppm o más, para producir el mismo efecto inhibitor que en el caso anterior. La dosificación del biocida B añadido al A, puede reducirse hasta ¼ comparado con una dosificación única de peróxido de hidrógeno. Esto es debido, a que el peróxido de hidrógeno, produce varias formas de radical de oxígeno activo en el agua de mar, mientras que el biocida B, ion ferroso Fe<sup>2+</sup>, actúa como catalizador que acelera la reacción.<sup>(165)</sup>

#### II.4.1.1.5. Biocidas no-oxidantes

Los biocidas no-oxidantes tales como el dodecil hidrocloreto guanidina (DGH), QUAT, compuestos de amonio policuaternarios, y TCMTB son compuestos efectivos para controlar la almeja Asiática, *Corbicula* y los *zebra mussel*. Las dosificaciones más comunes son tratamientos intermitentes de 15 ppm para el DGH/QUAT, dosificaciones continuas de 0.3 a 4.8 ppm de compuestos de amonio policuaternarios, y 0.15 a 1.2 ppm de TCMTB.

Estos biocidas son más persistentes con un tiempo de vida mayor que el cloro. Aunque son compuestos tóxicos, las absorciones por las partículas contenidas en el flujo reducen la toxicidad en el efluente.<sup>(153)</sup>

#### II.4.1.1.6. Productos químicos sinérgicos

Se han realizado estudios en UK, EEUU y Japón, sobre aquellos productos químicos que trabajan en base al principio de acción sinergia de iones metálicos. La técnica cloro/cobre resulta una mejora para el control de micro y macrofouling ya que el consumo de cloro es mucho menor. Los niveles de tratamiento son de 20 ppb de cloro y 3 ppb de cobre aplicados de forma intermitente (cada dos horas).<sup>(166)</sup>

En Japón una aplicación continua de una solución sinergia de peróxido de hidrógeno/sulfato ferroso es una buena solución para el control del macrofouling. El efecto de los iones hierro es para generar radicales de oxígeno que tienen unas buenas características de desinfección. Este tratamiento sinérgico no produce trihalometanos (THMs) y es menos tóxico que el cloro, pero requiere una aplicación continua.<sup>(167)</sup>

En Europa y Medio Este se introdujo un biocida/inhibidor basado en un acetato de propilendiamina pues era una alternativa barata a la cloración. Este compuesto es efectivo contra los mejillones, balanos y fango, pero microbiológicamente induce a la corrosión microbiana (MIC). Los niveles de tratamiento son de 1 hora cada tres días. El biocida es menos corrosivo y tóxico que el cloro.<sup>(153)</sup>

#### II.4.1.1.7. Asfixia

Para matar mejillones se utilizan algunas veces limpiezas basadas en la falta de oxígeno, reduciendo éste en la entrada al sistema. La aplicación requiere la parada del equipo durante unos días. El mayor problema de esta técnica es la corrosión de los materiales del equipo. Se ha utilizado en EEUU para controlar las almejas Asiáticas y se pueden utilizar también para el control de los *zebra mussel*.<sup>(153)</sup>

#### II.4.1.1.8. Tratamientos químicos de inyección múltiple

La inyección múltiple de productos químicos a través de los sistemas de abastecimiento de agua o a través de los difusores a lo largo de las paredes de los conductos puede reducir la cantidad de aditivos químicos necesarios para el control del biofouling. La figura II.77 muestra un esquema de sistema de inyección múltiple.

Este sistema podría ser de utilidad para probar técnicas de tratamiento de productos químicos ya nombrados que se ajusten más a las regulaciones medioambientales más restrictivas reduciendo las descargas de oxidantes residuales totales (TRO) y al mismo tiempo manteniendo los tratamientos de dosificación más altos.

La decloración/destoxificación requiere dosificaciones o duraciones que exceden de los límites de la EPA. La decloración implica el cambio de todo o parte del cloro residual combinado total que permanece después de la cloración. Normalmente se realiza este proceso por la adición de compuesto con carga de sulfuro tales como el dióxido de sulfuro, sulfito de sodio, metabisulfito de sodio o tiosulfato de sodio. Estos

productos químicos pueden también utilizarse para reducir otros oxidantes, por ejemplo el bromo.

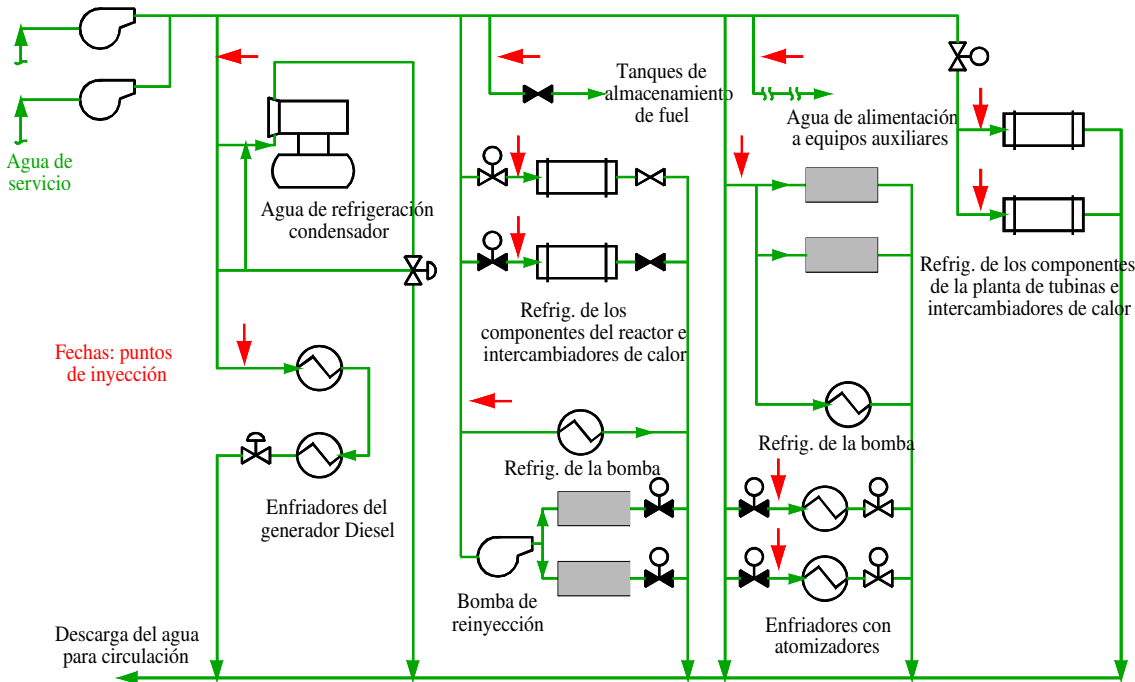


Figura II.77. Técnicas de inyección múltiple de biocida para servicios de abastecimiento de agua.<sup>(153)</sup>

El  $\text{SO}_2$  es un gas incoloro y se puede almacenar como líquido bajo presión. La estequiometría indica que se necesita 0.9 ppm de  $\text{SO}_2$  para dechlorar 1 ppm de cloro. El equipo para sulfurar es similar al equipo de cloración puesto que son productos químicos con características similares a la hora de bombearlos. El equipo de cloración puede, de esta forma, intercambiarse con otros aditivos como el  $\text{Cl}_2$  o el mismo  $\text{SO}_2$ , sin que tenga que sufrir muchas modificaciones. Para aplicaciones más de bajas de dechloración, el sulfito de sodio, el tiosulfato de sodio o el metasulfato de sodio, pueden utilizarse como sólidos formando parte de la solución. Las soluciones de sulfito se pueden aplicar a través de bombas dosificadoras.<sup>(153)</sup>

Birn, (1997)<sup>(168)</sup> presenta una investigación sobre macro y microfouling en una instalación que simula el sistema de refrigeración de un barco. La cantidad de sedimentación de macro y microorganismos en la instalación lo determinaba y comparaba con la sedimentación en un lugar de agua natural del Mar Báltico.

Esta investigación se realizó a nivel laboratorio. El laboratorio estaba equipado con un pequeño barco y con los medios adecuados para simular las instalaciones de refrigeración de agua de mar de un barco. El agua de mar una vez que pasaba por el equipo experimental era descargada al exterior. Estas condiciones causaban el crecimiento de macro y microorganismos en el equipo, similares a los que se podrían causar en los barcos navegando al sur de las aguas del Mar Báltico. El equipo experimental estaba dotado con dispositivos para el control y regulación de parámetros como: velocidad de flujo de agua, temperatura y equipo dosificador de reactivos.

El flujo de agua de mar lo mantenían en una velocidad baja, alrededor de 0.05 m/s, para adaptarse a las condiciones más favorables de crecimiento de biofouling. Este flujo bajo, puede ocurrir en algunos puntos de la instalación de refrigeración donde el biofouling puede ser especialmente intenso. Se instalaron muestras fuera del laboratorio en aguas del Mar báltico para comparar las condiciones de laboratorio con las reales. Los resultados de esta investigación se muestran en la tabla II.16.<sup>(168)</sup>

Tabla II.16. Comparación de los resultados cuantitativos relativos a macrofouling sobre muestras localizadas dentro de un sistema de refrigeración de agua de mar simulado y en un lugar fuera del laboratorio.<sup>(168)</sup>

Localización de muestreo	Invierno	Primavera	Verano	Otoño
Fuera de laboratorio	0.010	0.077	3.729	5.491
Dentro de la instalación experimental de refrigeración por agua de mar	0.211	0.063	0.291	0.656

Relación de porcentaje de la sedimentación dentro de la instalación y fuera de ella	2110	82	8	12
---	------	----	---	----

Material de muestreo: cristal orgánico (polimetacrilato de metilo)

Parámetro medido: masa de fouling seco ( $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{año}$ )

Durante el periodo de fouling más intenso (verano y otoño), la composición cualitativa de la capa de fouling era menos diversa. Los balanos y algunas plantas de la clase *Chlorophyta* casi eran las únicas especies encontradas sobre las muestras. Durante todos los periodos se encontró fango. Los resultados cuantitativos de sedimentación de microorganismos se observan en la tabla II.17.<sup>(168)</sup>

Tabla II.17. Comparación de los resultados cuantitativos relativos a microfouling sobre muestras localizadas dentro de un sistema de refrigeración de agua de mar simulado y en un lugar fuera del laboratorio.<sup>(168)</sup>

Localización de muestreo	Número de bacterias sedimentadas sobre el área de muestreo, (mln)
Fuera de laboratorio	0.08
Dentro de la instalación experimental de refrigeración por agua de mar	0.07
Relación de porcentaje entre el número de bacterias sedimentadas dentro de la instalación y fuera de ella	87

Material de muestreo: Acero St3S

Área de muestreo:  $60 \text{ cm}^2$

De la tabla II.16 y II.17 se revela que la cantidad de macro y microorganismos es, en casi todos los casos, más baja dentro del equipo experimental que en el muestreo fuera del laboratorio, en aguas del Mar Báltico. Los organismos tienen unas condiciones menos favorables para crecer dentro del sistema de refrigeración que en aguas naturales.

Para el control del macro y microfouling en esta investigación, el sistema está dotado con un equipo dosificador de reactivos de inyección o múltiple. El esquema de la instalación se muestra en la figura II.78. El sistema cuenta con cinco biocidas diferentes, el cloro, cloro con iones Cu, biocidas comerciales denominados biocida A y biocida B e iones de Cu y Al.

Como se observa en la figura los biocidas en estado líquido (cloro y biocidas A y B) están almacenados en tanques de almacenamiento, y para los otros tratamientos se utilizan electrodos de cobre y aluminio alimentados con una batería. El sistema está dotado con unas probetas muestras extraíbles para facilitar el estudio una vez acabado el tratamiento de dosificación.

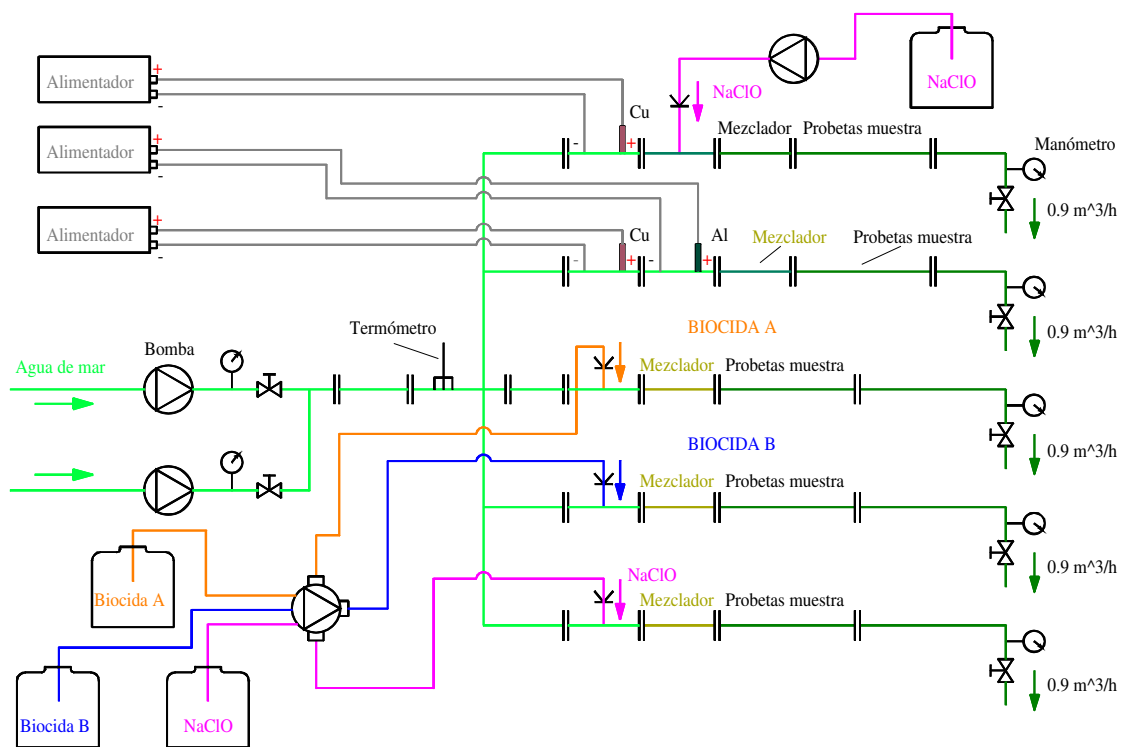


Figura II.78. Esquema de un sistema dosificador de reactivos múltiple para el control del biofouling.<sup>(168)</sup>



Los resultados de la investigación se muestran en la tabla II.18, donde se observa que los resultados más favorable en cuanto al control de macro y microfouling, se obtienen con la dosificación simultánea de cloro e iones cobre. Según Birn, (1997)<sup>(168)</sup> este tratamiento además de ser el más favorable en cuanto a control de biofouling es un buen inhibidor de la corrosión por microorganismos. En este artículo<sup>(168)</sup> no se ha tratado en ningún momento de la legislación mediambiental, tema fundamental a considerar cuando se tratan biocidas como el cobre y el cloro.

Tabla II.18. Resultados experimentales sobre diferentes biocidas aplicados en una planta de inyección múltiple de biocida.<sup>(168)</sup>

Biocida	Concentración	Método de dosificación	% de efectividad de prevención	
			Incremento del macrofouling medido en masa seca	Sedimentación de microorganismos (nº de bacterias por área)
Cloro	0.3 ... 0.5 mg/l	continua	99.69	91.2
Cloro + iones Cu	Cl <sub>2</sub> : 0.1 ... 0.2 mg/l Cu <sup>+</sup> : 2 ... 2.5 µg/l	continua	99.17	94.2
Biocida A	6 ml/m <sup>3</sup>	1 h cada 3 días	33.42	39.4
Biocida B	6 ml/m <sup>3</sup>	1 h cada 3 días	95.63	89.0
iones Cu y Al	Cu <sup>+</sup> : 2 ... 5 µg/l Al <sup>3+</sup> : 0.7 ... 0.8 µg/l	continua	94.69	75.9

Material de la probeta: acero 00H17AN14M3

Knox-Holmes, (1992)<sup>(6)</sup> describió una nueva técnica para el control del biofouling mediante el uso de bajos niveles de cobre y cloro en intercambiadores de calor y tuberías en instalaciones navales, plataformas *off-shore* y conductos en centrales térmicas. Esta técnica consiste en el empleo de concentraciones de cobre 5 µg/l y de

cloro 20  $\mu\text{g/l}$ , para impedir el crecimiento de los organismos responsables del micro y macrofouling. El efecto biocida del cobre y el cloro en muy bajos niveles puede ejercer su acción de muy diversas formas. La adherencia sobre las superficies de algunos organismos característicos del macrofouling, como es el caso de los mejillones, está influenciado de forma directa por la naturaleza de la comunidad de fouling existente en el lugar de asentamiento. Al impedir el desarrollo de la comunidad de microfouling con la adición de bajos niveles de cobre y cloro, en cierta manera también se está actuando sobre la cadena trófica y por lo tanto, reduciendo el asentamiento de macrofouling. El cobre y cloro son producidos por generadores mediante electrólisis, siendo el tamaño de las plantas generadoras reducido y de bajo costo. La técnica de dosificación de bajos niveles origina que una menor cantidad de estos productos afecte a las aguas receptoras causando un menor impacto medioambiental. Ambos, cobre y cloro, se transforman dentro del agua de mar, el cloro pierde su capacidad mediante oxidación y el cobre se transforma principalmente en moléculas orgánicas antes de precipitarse. La figura II.79 muestra la instalación del sistema de refrigeración de agua de mar en un barco para un sistema de tratamiento de biofouling mediante la inyección de cobre y cloro.<sup>(6)</sup>

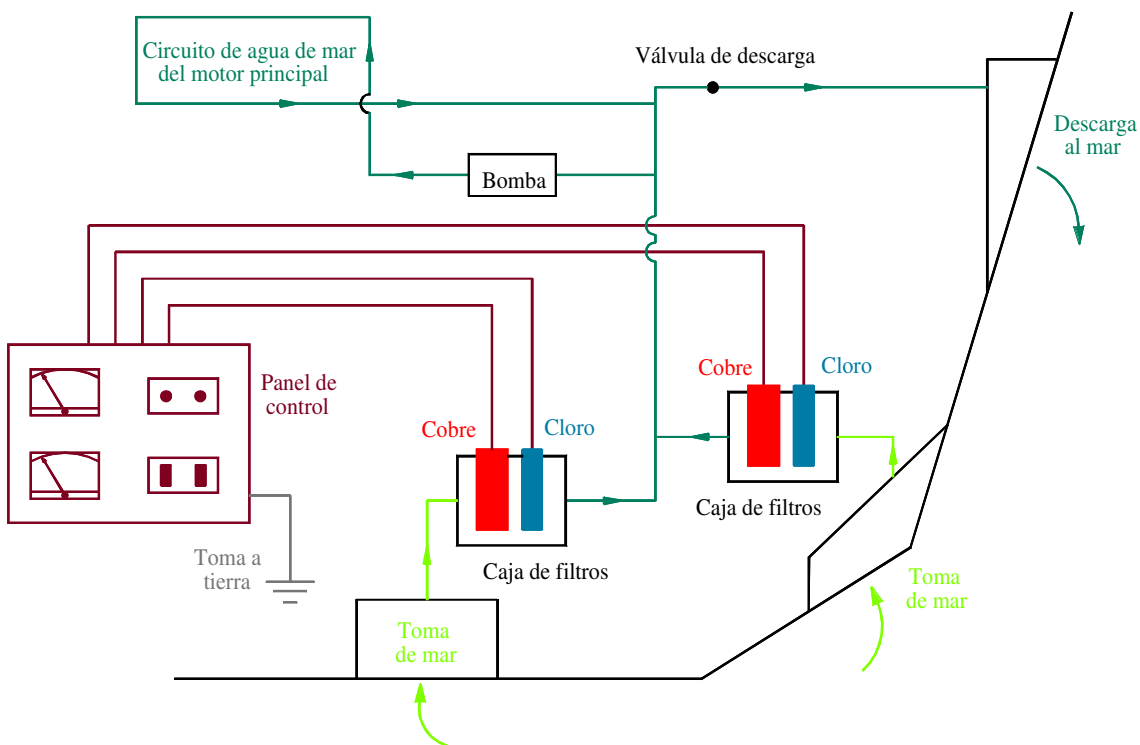


Figura II.79. Instalación del sistema de refrigeración de un barco para un sistema de tratamiento de biofouling mediante la inyección de cobre y cloro.<sup>(6)</sup>

Se ha observado que la combinación del cloro y cobre tiene un acción sinergia sobre la adherencia de los mejillones, *Mytilus edulis*. Se han realizado investigaciones<sup>(6)</sup> en la que se estudia la eficiencia de eliminación del macrofouling, comparando distintas técnicas de tratamiento: cloración convencional, dosificación con cobre, tratamiento de cobre y aluminio, y el con el sistema de cloro/cobre.

Estos experimentos fueron llevados a cabo en laboratorios, con toma de agua de mar. La instalación estaba dotada de doce tubos largos de acero dulce de 50.8 mm de diámetro, cada uno dividido en tres secciones para los diferentes muestreos. El flujo de agua de mar por el interior de los tubos era de 2 m/s. Los dosificaciones realizadas fueron las siguientes:

- Dosificación de 35 ppb de cobre en el tratamiento cobre/aluminio
- 200 µg/l de cloro residual total

- 5 µg/l de cobre y 20 µg/l en el tratamiento cobre/cloro
- Tubos de control, sin ningún tipo de dosificación

Al final de cada experimento las secciones de tubería se secaban y calentaban a 100 °C, a continuación, se rascaban interiormente y se pesaba el residuo obtenido. Los resultados obtenidos se muestran en la figura II.80.

#### II.4.1.1.9. Pinturas antifouling

Las pinturas antifouling, utilizan varios productos químicos (por ejemplo el cobre o el óxido de tributilestaño), y han sido muy empleadas para los fondos de los buques. La aplicación de estas pinturas ha estado más limitada en la industria generadora de energía eléctrica. UK, Japón y EEUU han evaluado la posibilidad de utilizar las pinturas antifouling en los sistemas de refrigeración. Las primeras limitaciones han sido relativas a restricciones medioambientales y a la expectativa del servicio de vida. Particularmente, en el caso de sistemas de refrigeración con conductos de admisión largos, el mayor problema es el que concierne a la expectativa de vida de la pintura.<sup>(79)</sup>

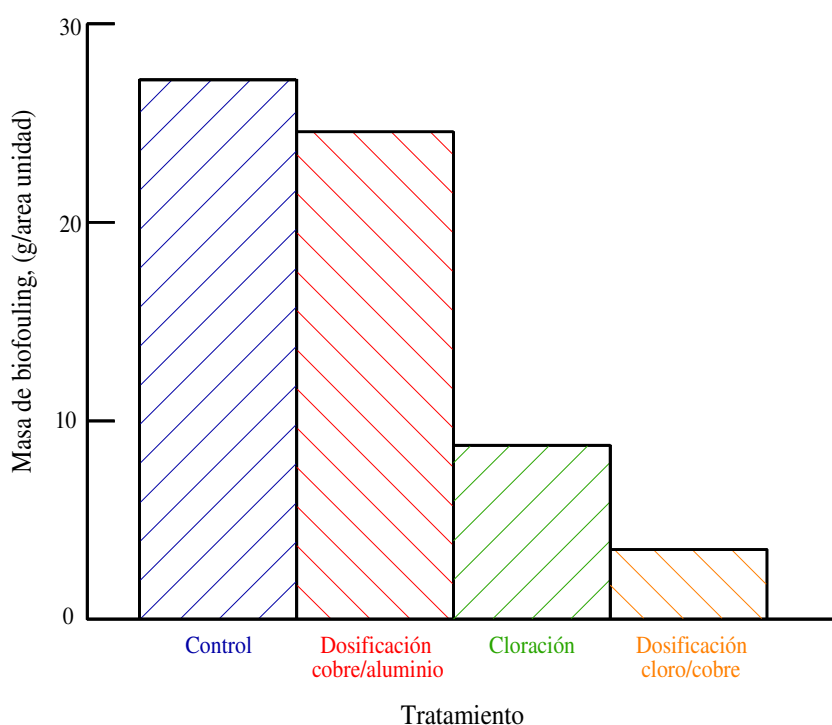


Figura II.80. Resultados de un experimento en donde se comparan diferentes biocidas para el control del macrofouling.<sup>(6)</sup>

Readman et al., (1993)<sup>(169)</sup> realizaron trabajos de investigación encaminados a evaluar los efectos medioambientales provocados sobre la fauna marina por los biocidas añadidos a las pinturas, en especial, del agente antifouling tributilestaño (TBT), comprobándose que este compuesto es un buen inhibidor del crecimiento de las algas sobre las estructuras navales en el medio marino, encontrando al mismo tiempo concentraciones que alcanzaban los 1700 ng/l en las muestras tomadas en las estructuras, evidenciando la dispersión del herbicida en las áreas costeras adyacentes.

#### II.4.1.1.10. Revestimientos no tóxicos

El tratamiento de la superficie para la prevención del macrofouling es una técnica de amplia aplicación, principalmente en plataformas *off-shore*, sistemas de tuberías y canales de suministro de agua de refrigeración. Entre las pinturas hay que

distinguir las que contienen sustancias tóxicas y las que no tienen este tipo de aditivos. En unos estudios realizados por el EPRI se evaluaron 30 recubrimientos no tóxicos en seis lugares de EEUU, la tabla II.19 muestra el listado de la descripción genérica éstos e incluye los siete recubrimientos no tóxicos basados en silicona y flúor muestreados en los conductos de admisión de siete plantas industriales.<sup>(170)</sup>

Los ensayos se realizaron utilizando paneles muestra, o probetas, de diferentes materiales (de 152.4 mm ×304.8 mm), colocados en las inmediaciones de los canales de suministro de agua y descarga de diversas centrales térmicas.

Los resultados de las pruebas demostraron que para todos los valores de condiciones medioambientales y los diversos tipos de organismos del fouling ensayados, sólo tres de los revestimientos con contenido no tóxico presentaron un rendimiento satisfactorio después de dos años de exposición. Todas las probetas exhibieron fouling al final del período establecido. El rendimiento de todas ellas fue mucho mejor sobre la superficie de acero que sobre la de hormigón.

En las pruebas realizadas no se encontró ninguna referencia importante que relacionase el rendimiento y el resultado final del ensayo, con un revestimiento específico y la especie de fouling presente en la zona. Los organismos de fouling presentes en la zona abarcaban las siguientes especies: mejillones, hidroides, tunicados, percebes y briozoos.

Los tres revestimientos que alcanzaron un comportamiento mejor dentro de los no tóxicos fueron recubrimientos con componente de silicona que también exhibieron un excelente comportamiento en tuberías de entre 0.10 y 0.15 m de diámetro con velocidades de flujo comprendidas entre 1 y 1.5 m/s.

Tabla II.19. Revestimientos no tóxicos probados para el control del macrofouling.<sup>(170)</sup>

BASE DEL REVESTIMIENTO	DESCRIPCIÓN
Silicona	Resina de silicona modificada
	Silicona acrílica
	Resina orgánica de polisiloxano
	Co-polímero acrílico de silicona
	Elastómero de silicona
	Resinas orgánicas de poli DX
	Formulación de silicona
Flúor	Fluoretano
	Resina fenólica con PTFE
	Epoxy con fluorpolímero
	Resina termoplástica con PTFE
	Resina con una combinación de fluorocarburo
	Polímero de fluorocarburo
	Revestimiento de PTFE
Epoxy	100% sólidos epoxy multifuncionales
	100% sólidos epoxy con dos componentes
	Dos componentes epoxy
Otras tecnologías	Polímeros naturales
	100% sólidos de uretano elastómeros
	Co-polímero hidrófilo
Materiales tóxicos	Revestimiento de PTFE con aditivo antibiótico
	Chapa de aleación Cu/Ni C722
	Aleación Cu/Ni C706
	Co-polímero de cobre

Lindner, (1992)<sup>(171)</sup> asegura que muchos de los organismos adheridos permanentemente a la superficie sólida lo hacen mediante la secreción de un líquido adhesivo. Es bien conocido que uno de los primeros sistemas de protección antifouling se consiguió en base a compuestos de cobre, empleándose posteriormente otros compuestos organometálicos. En la actualidad la tendencia es desarrollar nuevos conceptos de antifouling no tóxicos naturales. La mayor parte de las investigaciones van encaminadas a manipular los parámetros de la energía libre de la superficie que es la que gobierna el mecanismo de adhesión.

El trabajo de adhesión es el requerido para separar un líquido de un sólido, y es igual a la suma de la energía libre superficial del sólido y la tensión superficial del líquido ( $\gamma_s + \gamma_l$ ) menos la tensión interfacial entre el sólido y el líquido  $\gamma_{sl}$ .<sup>(172)</sup>

$$W_a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad [\text{II.113}]$$

donde,

$$W_a = \text{trabajo de adhesión, } [\text{ML}^2\text{t}^{-2}]$$

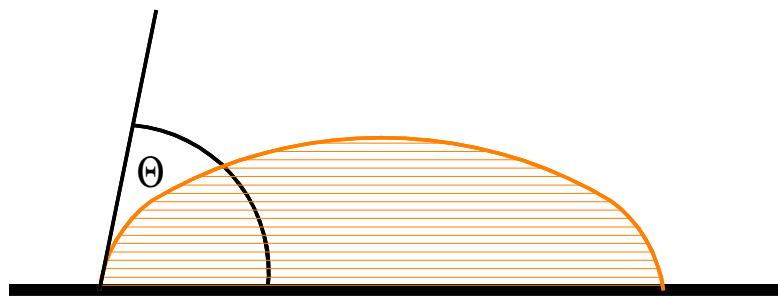
$$\gamma_s = \text{energía de superficie libre del sólido, } [\text{ML}^2\text{t}^{-2}]$$

$$\gamma_l = \text{tensión superficial del líquido, } [\text{ML}^2\text{t}^{-2}]$$

$$\gamma_{sl} = \text{tensión interfacial entre el sólido y el líquido, } [\text{ML}^2\text{t}^{-2}]$$

De esta ecuación se obtiene claramente, que cuanto más baja sea la energía de superficie libre del sólido,  $\gamma_s$ , tanto más débil es la adhesión.  $\gamma_s$  y la tensión interfacial,  $\gamma_{sl}$  son difíciles de determinar. Sin embargo, los líquidos forman pequeñas gotas, en vez de expandirse sobre las superficies que tienen una energía libre más baja que la tensión de superficie del líquido. Un ángulo de contacto,  $\Theta$ , más grande indica una energía de superficie libre del sólido más baja (figura II.81). Se han realizado investigaciones<sup>(173,174)</sup> sobre los ángulos de contacto de varios líquidos sobre un sólido, calculando la tensión crítica de superficie del sólido,  $\gamma_c$ , la cual es igual a la energía de superficie libre del sólido en sistemas ideales.





$$\gamma_s - \gamma_{sl} = \gamma_l \cos \Theta$$

$$\gamma_c = \gamma_s - \gamma_{sl} - \gamma_l \quad (\text{donde } \cos \Theta = 1)$$

Figura II.81. Medida del ángulo de contacto como una herramienta para determinar la tensión de superficie crítica.<sup>(171)</sup>

Por definición la tensión crítica de superficie de un sólido es igual a la tensión de superficie de un líquido cuyo ángulo de contacto es cero.

$$\gamma_c = \gamma_l \quad [\text{II.114}]$$

Lidner et al., (1988)<sup>(175)</sup> dedujeron de la curvatura de las pequeñas gotas adheridas solidificadas a la superficie, la tensión de adhesión del líquido del balano en agua de mar que era de aproximadamente 12 dinas/cm. Puesto que la tensión de superficie del líquido del balano adherido es más baja que la tensión de superficie crítica del PTFE, los balanos pueden adherirse a ella, también realizaron experimentos en donde comprobaron que se verificaba la teoría. Para prevenir la adherencia del balano, se necesitan revestimientos con energías de superficie más bajas de 12 dinas/cm.

Los materiales con energía de superficie baja son compuestos no polares como hidrocarburos y fluorocarburos. Los compuestos perfluorados, en los cuales todos los átomos de hidrógeno son reemplazados por átomos de flúor, tienen las más bajas energías de superficie libre. El número de átomos de flúor sobre el átomo de carbono en la superficie es el factor más importante para la energía de superficie libre.

Lidner, (1992)<sup>(171)</sup> trabajó en sus experimentos con varios polímeros como el polihidrometilsiloxano del que dedujo que tiene unas buenas características antifouling; en sus ensayos realizados sobre paneles comprobó que después de dos meses de exposición las superficies de los paneles de muestra que no estaban revestidas habían colonizado mucho fouling, mientras que las zonas del panel que habían sido tratadas con el polímero estaban libres de cualquier tipo de fouling (mejillón, alga o película de limo).

En los paneles se podía observar que la zona periférica donde se había aplicado el polímero estaba mucho más densamente poblada que el resto del panel. Esto indica que las larvas exploran la zona revestida, pero no depositan sus huevos sobre la superficie protegida con el polímero, situándolos solamente en la zona no tratada que es el único sitio en el que posteriormente podrán adherirse. Los ensayos demostraron que manteniendo en un bajo nivel la energía libre superficial se puede ejercer un control sobre el biofouling marino mediante revestimientos sin agentes contaminantes ni tóxicos.<sup>(171)</sup>

#### II.4.1.2. MÉTODOS FÍSICOS

En este apartado se recopilan los estudios realizados sobre los tratamientos físicos para la eliminación del biofouling en los conductos y sistemas de refrigeración. Los tratamientos referidos son los siguientes: tratamiento térmico, limpiezas mecánicas, sistemas de filtrado, inyección de agua dulce en el sistema, energía acústica, tratamiento ultravioleta, variación de velocidad y campos eléctricos.

##### II.4.1.2.1. Tratamiento térmico

La recirculación térmica, o tratamiento de calor, es un método muy efectivo para controlar el macrofouling en conductos de agua. Según Mussalli, (1990)<sup>(153)</sup> no tiene

impacto sobre el fango del condensador pero si lo tiene sobre la mayoría de las especies de mejillones y balanos.

El tratamiento térmico es una de las técnicas más usadas para el control de macroinvertebrados, y se aplica corrientemente en EEUU a 109 unidades que representan una capacidad de 27117 MW. La instalación debe ser diseñada inicialmente con la planta aunque no se descarta su instalación posterior. En principio es costosa y requiere un sistema especial de tubería y válvulas para permitir que el flujo de agua sea invertido y recirculado elevando de esta forma la temperatura hasta 38 ó 40 °C en el interior de las cajas de agua y tubería en períodos de una o dos horas (figura II.82). Este tratamiento presenta dificultades cuando debe llevarse a cabo en instalaciones auxiliares del sistema de agua de refrigeración.<sup>(153)</sup>

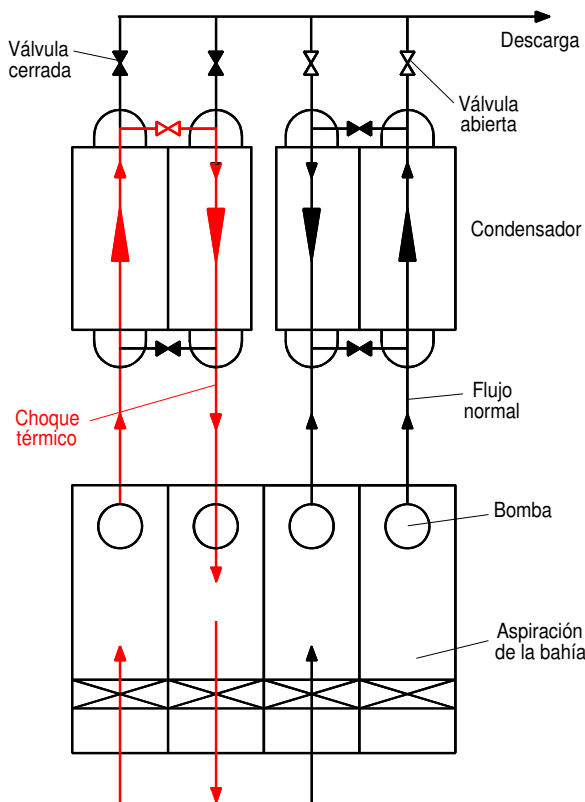


Figura II.82. Esquema de un sistema circulación de agua para el control del macrofouling de una planta nuclear con un tratamiento de choque térmico.<sup>(153)</sup>

Una variante de este tratamiento es el utilizado en Japón que consiste en el drenaje del agua de la tubería y posterior inyección de aire caliente para la eliminación de macrofouling. El tratamiento se realiza durante períodos de una a tres horas alcanzándose una temperatura de 38 a 60 °C obteniéndose con este sistema resultados similares a los obtenidos con los tratamientos térmicos en Estados Unidos.<sup>(176)</sup>

En el sur de California se localizan siete plantas generadoras de energía eléctrica que reciben el nombre de *Seven of Southern California Edison* (SCE). Estas siete plantas al estar localizadas en la costa utilizan como sistema de refrigeración el agua de mar, por lo tanto, sufren el problema de macrofouling en los conductos de refrigeración. Uno de los estudios se realizó sobre una de estas siete plantas, en *San Onofre Nuclear Generation Station* (SONGS). Uno de los tratamientos en esta planta se realizaba en los tubos del condensador mediante la inyección de hipoclorito sódico tres veces al día durante 15 minutos con una concentración no superior a 0.5ppm a la salida del condensador. El cloro se descargaba con el agua a temperatura elevada solamente durante la operación normal del equipo.

Durante la operación normal, en los conductos de admisión y en la caja de aguas del condensador, el agua de mar esta a temperatura ambiente. La temperatura ambiente en San Onofre se encuentra en un rango durante el año de 12°C a 22°C. La temperatura en la descarga del condensador aumenta aproximadamente de 6 a 8 °C sobre la temperatura ambiente cuando la planta esta trabajando a con carga máxima. Por ejemplo, si la temperatura del agua de mar es de 18 °C, el agua de refrigeración que pasa a través del condensador podría alcanzar una variación de temperatura de 7 °C y descargarse aproximadamente a 29.5 °C (figura II.83).

Todo el sistema de circulación de agua esta sujeto al fouling marino durante los periodos de operación normal. Por lo tanto, en un intervalo de cinco a seis semanas, el sistema se trata con calor, con una recirculación aproximadamente de dos a tres veces el

volumen total de descarga, que es cuando se considera que alcanza la temperatura del tratamiento.

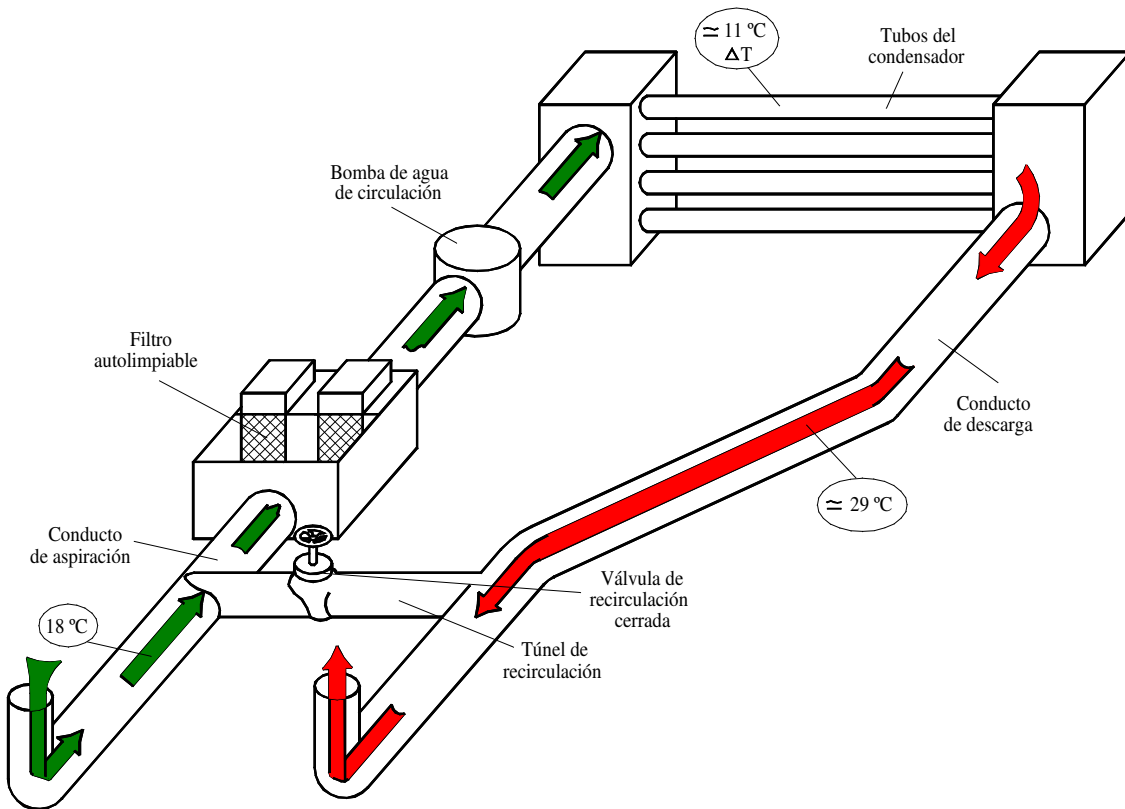


Figura II.83. Diagrama esquemático de un sistema de circulación de agua durante una operación normal.<sup>(177)</sup>

La forma de tratamiento de esta planta se basaron en estudios de laboratorio realizados por Fox & Corcoran, (1957)<sup>(178)</sup> y en la propia experiencia de operación. El modelo de operación era de dos horas de tratamiento de calor una vez que se hubiese alcanzado aproximadamente  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La forma de tratamiento y las temperaturas se muestran en la figura II.84. Para mantener un mínimo de  $40.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  en los filtros, el agua de mar a temperatura más alta se recircula y se mezcla con el agua de mar a temperatura ambiente. Esto da como resultado que la temperatura en la descarga sea aproximadamente de  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

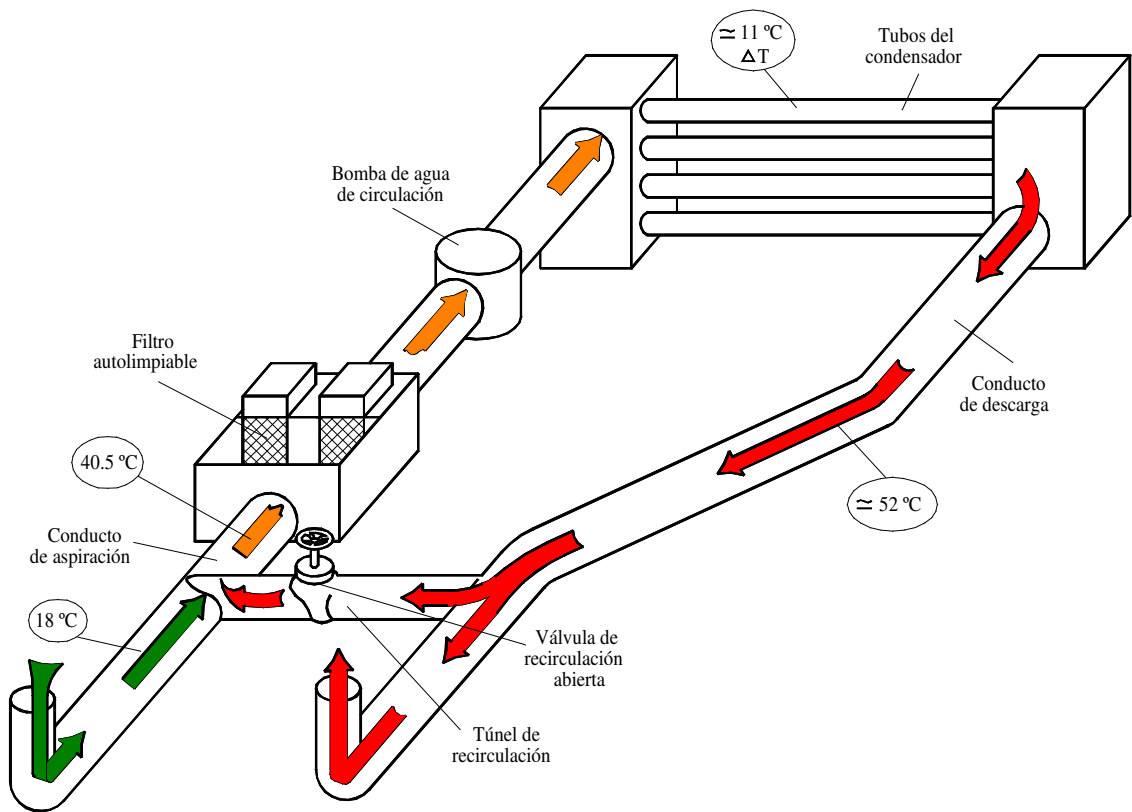


Figura II.84. Diagrama esquemático de un sistema de circulación de agua durante un proceso de tratamiento de calor.<sup>(177)</sup>

Las desviaciones y cruces entre cada conducto y los filtros están provistos por medios para que se pueda invertir el flujo en caso de que se precise realizar algún tipo de tratamiento, como se representa en la figura II.85.

La tabla II.20 presenta la explicación paso a paso del procedimiento del tratamiento térmico con las temperaturas de agua correspondientes a los conductos y a los filtros. La temperatura de agua en los filtros para todo el ciclo del tratamiento térmico se representa en la figura II.86. Es importante resaltar que la temperatura aumenta aproximadamente 17 °C por minuto hasta que la temperatura del tratamiento térmico alcanza 40.5 °C en los filtros. Esta temperatura en los filtros se mantiene dos horas mientras que se está tratando el conducto de descarga. Para cambiar el tratamiento

al conducto de aspiración, de igual forma, se mantiene durante dos horas la temperatura en los filtros a 40.5 °C.

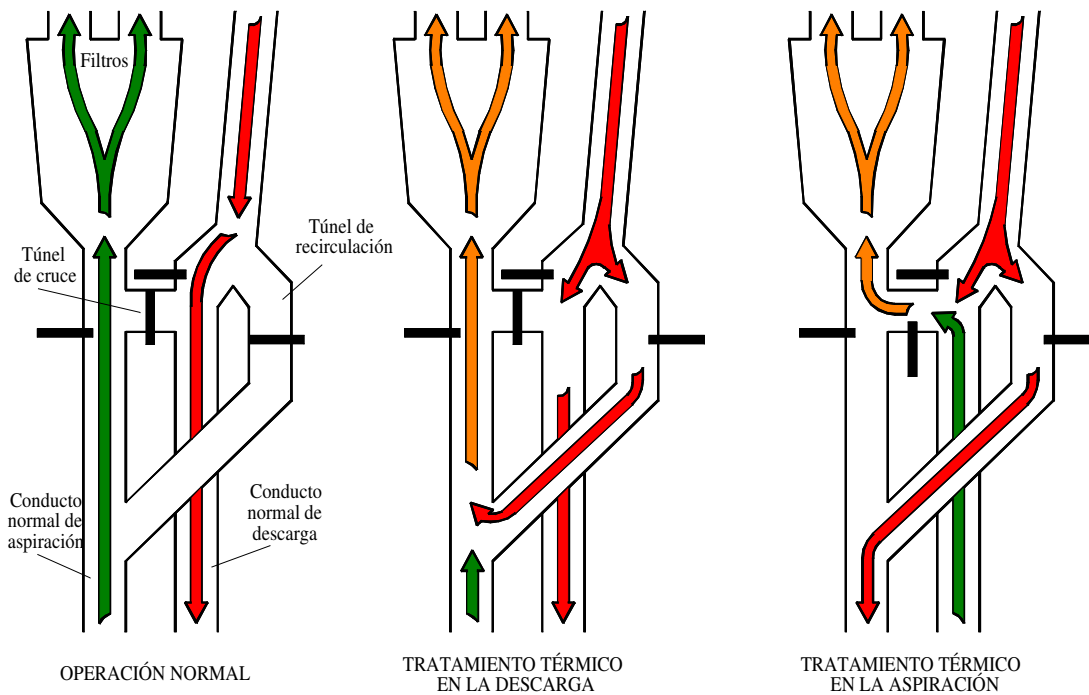


Figura II.85. Esquema de una instalación durante el funcionamiento normal y durante tratamiento térmico en los conductos de aspiración y descarga para una planta generadora de energía eléctrica refrigerada con agua de mar.<sup>(177)</sup>

Debería notarse en la figura II.86 que hay dos puntos en el ciclo de tratamiento de calor cuando se cambian los conductos objeto de tratamiento. Los resultados de cambio de túnel en la temperatura de los filtros hace que se eleve 7 °C por encima de la temperatura ambiente. La duración de una operación de tratamiento de calor como la que se ha presentado es de aproximadamente ocho horas.

Tabla II.20. Procedimiento del tratamiento térmico en los conductos de refrigeración de la planta generadora de energía eléctrica de San Onofre.<sup>(177)</sup>

Tiempo aprox.	T <sup>a</sup> en los filtros	T <sup>a</sup> en la descarga	Descripción del procedimiento
0	19 °C*	29.5 °C	Compuertas en posición normal; comienzo de recirculación de agua; mantenimiento de la T <sup>a</sup> elevando 17 °C por minuto.
40 min	40.5 °C	51 °C	Aumento de T <sup>a</sup> ; comienzo del tratamiento térmico en el conducto de descarga durante 2 horas.
2 h 40 min	40.5 °C	51 °C	Tratamiento térmico completado; descenso de T <sup>a</sup> en los filtros; descenso no superior a 17 °C por minuto.
3 h 10 min	19 °C	29.5 °C	Compuertas en posición normal; 30 minutos de espera para que el agua caliente en la descarga sea reemplazada.
3 h 40 min	19 °C	29.5 °C	Inicio del procedimiento del cambio de flujo.
3 h 45 min	29.5 °C	40 °C	Cambio de posición de compuertas; el agua caliente de la descarga está preparada para pasar a través del sistema.
3 h	19 °C	29.5 °C	Comienzo de recirculación de agua; mantenimiento de la T <sup>a</sup> elevando 17 °C por minuto.
4 h 35 min	40.5 °C	51 °C	Alcance de T <sup>a</sup> adecuada; comienzo de tratamiento térmico en el conducto de aspiración durante dos horas.
6 h 35 min	40.5 °C	51 °C	Tratamiento térmico acabado; descenso de T <sup>a</sup> en los filtros; descenso no superior a 17 °C por minuto.
7 h 5 min	19 °C	29.5 °C	Cambio de compuertas a posición de flujo normal; 30 minutos de espera para que el agua caliente en el conducto de aspiración sea reemplazada.
7 h 35 min	19 °C	29.5 °C	Inicio del procedimiento del flujo normal.
7 h 40 min	29.5 °C	40 °C	Compuertas en posición normal; el agua caliente del conducto de aspiración comienza a pasarse a través del sistema.
7 h 50 min	19 °C	29.5 °C	El agua caliente del conducto de aspiración ha sido pasada a través del sistema; tratamiento térmico completado. La unidad está ahora en posición normal de funcionamiento.

\* temperatura ambiente del agua de mar.



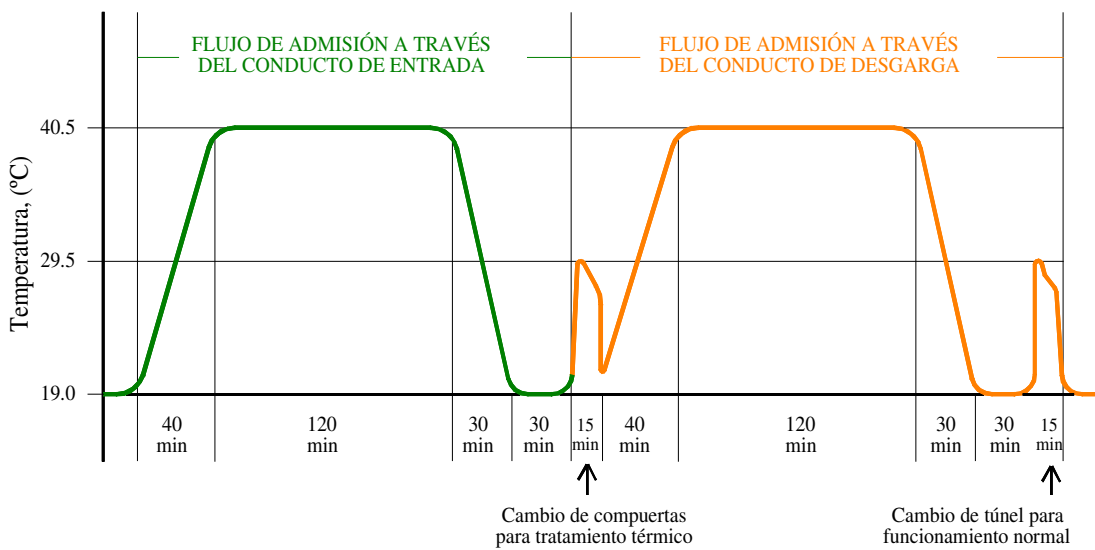


Figura II.86. Curva de temperatura de un tratamiento térmico a un sistema de refrigeración con agua de mar.<sup>(177)</sup>

En las plantas energéticas es habitual utilizar el método del calor para el control del macrofouling. El *State Regional Water Quality Control Boards of California*<sup>(177)</sup> desarrolló en 1973 una investigación que tenía por objetivo diseñar un sistema térmico para el tratamiento de dos nuevas centrales, evaluando al mismo tiempo el impacto del tratamiento de calor sobre los peces y el plancton marino, comprobando también la efectividad de diferentes formas de tratamiento (temperatura, duración y frecuencia) en el control del biofouling marino. La investigación intentaba también suministrar información acerca de los límites precisos en cuanto a frecuencia, grados de temperatura, duración del tratamiento térmico e impacto ambiental.

La primera fase de la investigación que duró cuatro años fue establecer la tolerancia térmica de tres organismos que están implicados en el proceso de macrofouling, que son: mejillones de bahía (*Mytilus edulis*); balanos (*Balanus tintinnabulum*) y los hidroides (*Syncoryne eximia*). Estos organismos son los principales responsables de la mayor parte de la biomasa presente en el circuito de agua de refrigeración, pudiendo llegar en muchos casos a alcanzar gran tamaño.

Para la realización de los ensayos de tolerancia térmica se escogieron dos tamaños diferentes de mejillón comprendidos entre los de pequeño tamaño que pueden atravesar los filtros (5-30 mm) y los de gran tamaño que alcanzan de 40 a 70 mm. El ensayo se efectuó con un número determinado de individuos, 7060 mejillones, 4545 balanos y 2000 hidroides. Se controla para las diferentes especies la respuesta de estos organismos al aumento de temperatura en función del tiempo necesario de exposición para obtener el 95% de mortandad. En el caso de mejillones de gran tamaño se requiere un 16% más de temperatura para alcanzar una efectividad del 95%, de forma general se podría decir para los tamaños estudiados de mejillón que la tolerancia térmica aumenta con el tamaño no encontrándose, sin embargo, relación entre el tamaño (edad) y la tolerancia térmica en el caso de balanos.

El efecto del aumento de la temperatura es doble, por un lado el aumento de 15 °C por minuto intensifica el choque térmico mientras que el incremento de 17 °C por minuto aumenta la duración de la exposición a temperatura elevada. Según Hutchins, (1947)<sup>(179)</sup> el mejillón de bahía soporta una temperatura de 27 °C.

Tres factores diferentes relacionados con la temperatura pueden afectar a la mortalidad del mejillón:

- El choque térmico debido a un aumento rápido de la temperatura
- El tiempo que tarda en morir el mejillón por encima de una temperatura crítica
- La temperatura objetiva actual

La temperatura objetiva parece ser el factor dominante que determina la tolerancia térmica, mientras que el efecto del choque y el tiempo total de exposición por encima de la temperatura crítica parecen ser menos importantes.

La figura II.87 presenta un gráfico donde se observa la duración de exposición con la temperatura objetiva para los mejillones de bahía, balanos e hidroides para una

mortalidad del 95%. Del gráfico se desprende que de las tres especies estudiadas el mejillón de bahía es el más resistente, y el que tiene menos tolerancia a la temperatura es el hidroide. Las pendientes de las tendencias para las tres especies son similares. Los datos de esta experimentación indican que el balano y el hidroide se podrán controlar por un tratamiento que sea efectivo para el mejillón de bahía.

En base a esta figura II.86, la tabla II.21 muestra las horas necesarias para alcanzar una mortandad del 95%.<sup>(177)</sup>

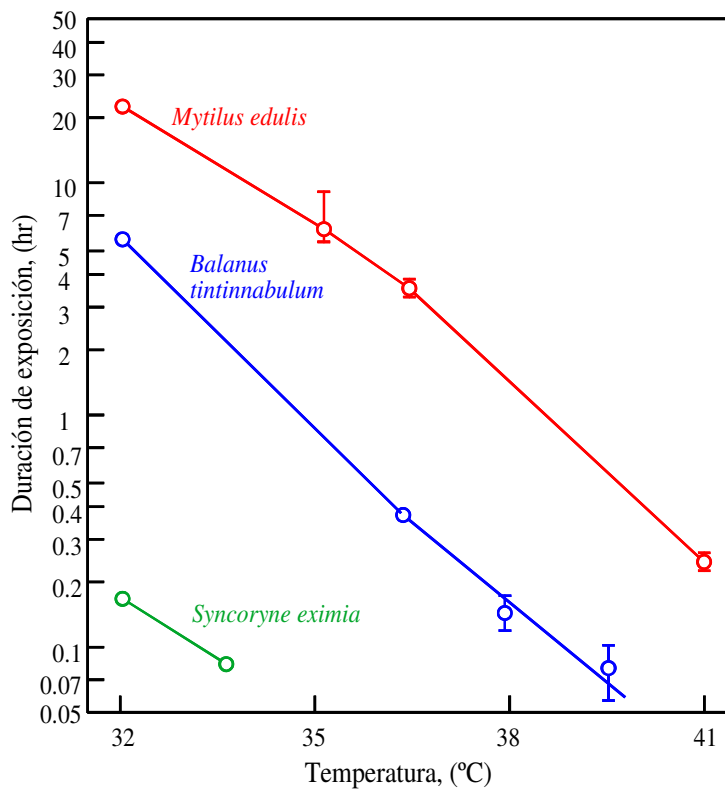


Figura II.87. Comparación de las tolerancias y límites de seguridad entre los mejillones de bahía (*Mytilus edulis*), balanos (*Balanus tintinnabulum*) e hidroideos (*Syncoryne eximia*).<sup>(177)</sup>

Tabla II.21. Horas necesarias para alcanzar una mortandad del 95%.<sup>(177)</sup>

TEMPERATURA, (°C)	MEJILLONES	BALANOS	HIDROIDES
32	22.3	5.6	0.2
36	2.7	0.4	*
40.5	0.2	*	*

\* Mortandad inmediata a la temperatura especificada.

El tratamiento de calor es un buen método de control del biofouling para tuberías de gran diámetro (1-3 m). El agua se hace pasar por las tuberías a una temperatura de 40 °C en un periodo de 24 a 36 horas y se mantiene a la temperatura requerida durante una hora. Este tratamiento matará de forma eficaz el macrofouling encontrado en las aguas de Norte de Europa. Este tipo de tratamiento requiere una instrumentación conectada al sistema de agua principal para que se puedan obtener resultados de la velocidad de colonización y crecimiento, y de esta forma, determinar el tiempo óptimo de tratamiento. La figura II.88 muestra un sistema de tratamiento térmico para la eliminación de macrofouling.

#### II.4.1.2.2. limpiezas mecánicas

En general, los métodos de limpieza mecánicos se utilizan cuando las otras técnicas de control fallan o cuando los valores de biofouling son tan bajos que solamente necesiten de las paradas de limpieza programadas.

Algunas plantas industriales Japonesas están equipadas con unos dispositivos especiales, llamados filtros de mejillones, para impedir que pasen conchas y otros desechos que puedan entrar en la caja de aguas del condensador evitando la obstrucción del condensador.<sup>(79)</sup>

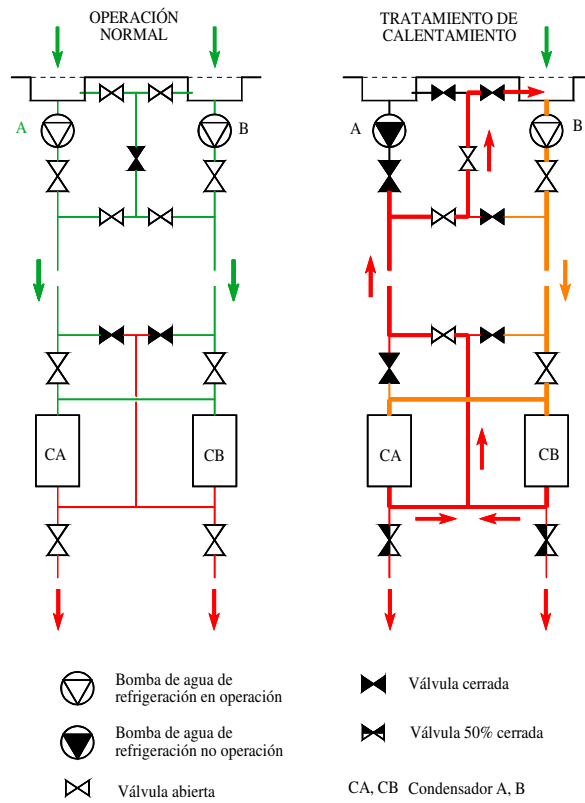


Figura II.88. Instalación de un sistema de refrigeración de agua mostrando las válvulas y conductos de conexión necesarios para el control del macrofouling mediante un sistema térmico.<sup>(154)</sup>

Las pequeñas tuberías comprendidas entre 7 y 15 cm de diámetro son difíciles de aplicarlas algún tipo de revestimiento para impedir la colonización del biofouling. Sin embargo, a partir de diámetros superiores a 15 cm los conductos pueden ser tratados con revestimientos, siendo necesario para la aplicación de éstas proceder a la limpieza de la superficie antes de efectuar el recubrimiento.

Para conductos de gran diámetro una buena opción para realizar las limpiezas mecánicas son los robots. Estos sistemas pueden ir equipados con diferentes accesorios para la limpieza de la superficie, chorros de alta presión, escobillas limpiadoras, cuchillas, etc. El método de limpieza deberá ser escogido de acuerdo con el tratamiento interior que posea el conducto (pintura o revestimiento) para que este no resulte dañado.

Un sistema de este tipo se muestra en la figura II.89, donde se observa el vehículo dotado de arrastre eléctrico y una lanza giratoria que facilita la incidencia del chorro de agua sobre la pared interior de la tubería, a medida que el vehículo avanza. De esta forma, el chorro de agua desprende los organismos biológicos adheridos al conducto. El sistema de suministro de agua, normalmente dulce pudiendo ser tratada químicamente para facilitar el desprendimiento, se encuentra en la parte exterior de la tubería realizándose la presurización del circuito mediante un sistema de bombeo. El sistema requiere de dos operarios, uno para controlar el movimiento del vehículo de arrastre, y el otro, encargado del funcionamiento de la lanza.<sup>(153,170)</sup>

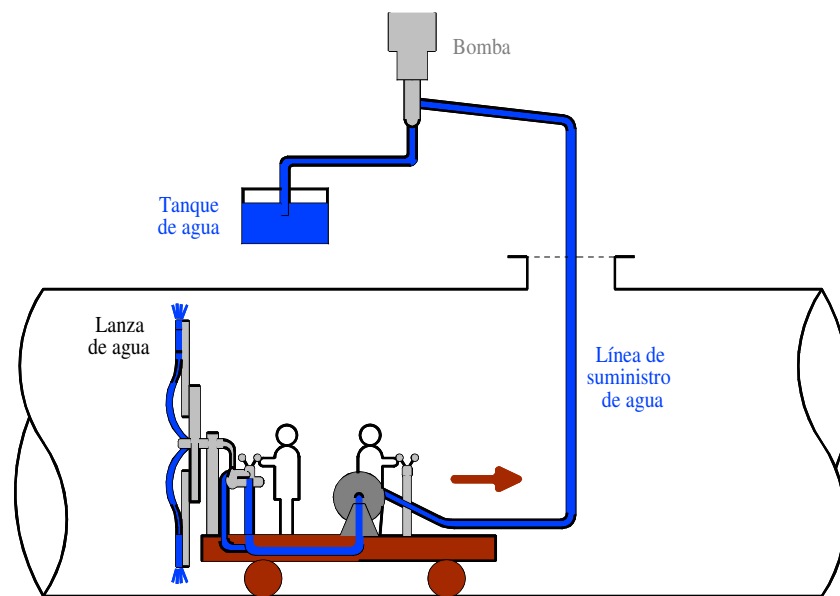


Figura II.89. Vehículo utilizado para eliminación del biofouling en tuberías de gran diámetro.<sup>(153,170)</sup>

Otro de los sistemas, presentado en los trabajos de Mussalli & Tsou, (1989)<sup>(170)</sup> y Mussalli, (1990)<sup>(153)</sup> están instalados en varias plantas generadoras de energía eléctrica con sistema de refrigeración mediante agua salobre en Japón. El sistema, mostrado en la figura II.90, consta de cuatro elementos:

- Robot de limpieza o vehículo subacuático

- Unidad de control
- Equipo termoeléctrico mediante motor de combustión interna
- Vehículo donde se realiza el control remoto

El robot de limpieza está dotado de unos rodillos limpiadores mediante los cuales se elimina el macrofouling depositado en las paredes del canal. Este robot está comunicado con la unidad de control por medio de una tubería, a través de la cual se aspira el macrofouling eliminado. Este residuo no deseable es trasladado a un recipiente flotante que se encuentra en la superficie del canal donde es almacenado. Las señales entre la unidad de control y el robot de arrastre se transmiten por un cable de unión entre ambos, mientras que las señales de posicionamiento de todo el conjunto se transmiten mediante ondas de radio desde el vehículo de control remoto. El diseño del canal al estar cerrado cuenta con unas planchas de hormigón para soportar esfuerzos.

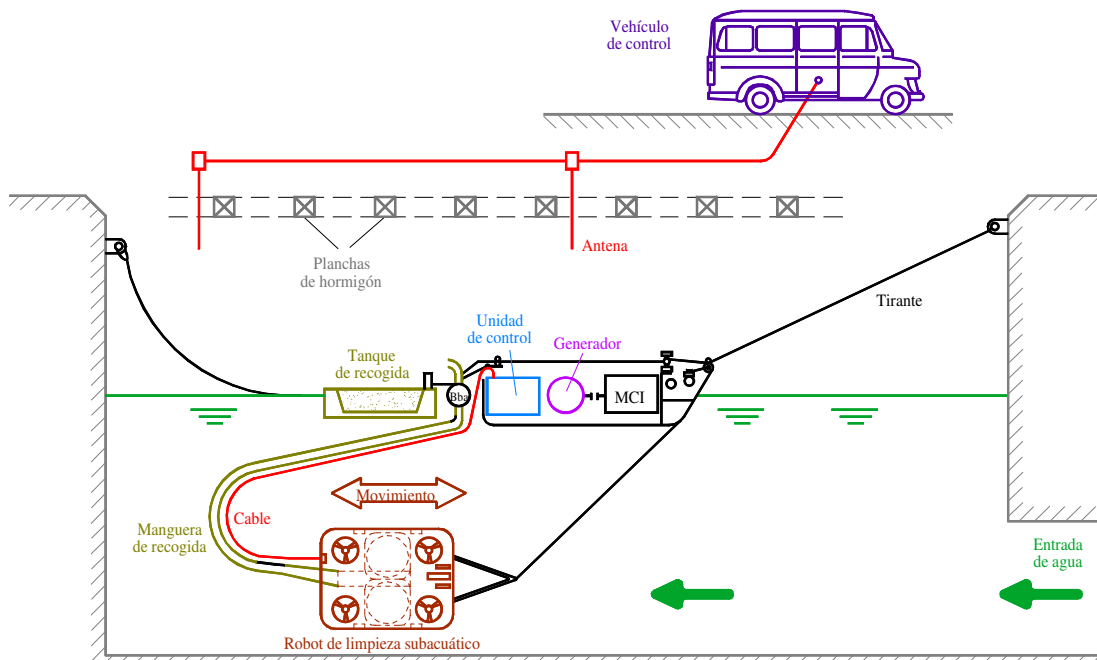


Figura II.90. Robot de limpieza subacuático para la eliminación de macrofouling. <sup>(153,170)</sup>

#### II.4.1.2.3. Sistemas de filtrado

El sistema de filtración es uno de los métodos indispensables en toda instalación industrial para la eliminación del fouling. La filtración elimina los huevos y larvas de los organismos reduciendo la adherencia y el asentamiento del biofouling en los sistemas de tuberías.

Un sistema de filtrado con una malla de 50 micras con posibilidad de autolimpieza es suficiente para prevenir el asentamiento del fouling, pero presenta el inconveniente de que sólo es utilizable en instalaciones con una velocidad de fluido baja y además pueden causar excesivas caídas de presión en los conductos. Los sistemas de pantallas y filtros se deben complementar por otras técnicas de control, y deben ser integrados dentro de la estrategia global del mantenimiento de la planta.

La filtración sería un sistema de tratamiento óptimo de un sistema de refrigeración, puesto que con el tamiz adecuado se eliminarían todos los huevos de larvas de los mejillones con la consiguiente reducción en la adherencia y asentamiento de estos organismos en el sistema de refrigeración. Sin embargo, esto es imposible puesto que los sistemas de filtrado solo pueden utilizarse en procesos que requieran poco flujo y en los que la caída de presión debida a los filtros no represente un gran problema. Para flujos bajos se pueden utilizar los filtros de arena, para la separación del agua. Estos tipos de admisiones se usan normalmente en instalaciones que están situadas cerca de un río o un lago. Las instalaciones requieren un buen acuífero y un material de filtro graduado para minimizar pérdidas e impedir obstrucciones en los conductos.<sup>(153,154,170)</sup>

#### II.4.1.2.4. Inyección de agua dulce en el sistema

Se han realizado investigaciones en donde se ha experimentado con la técnica de inyección de agua dulce en el sistema para matar aquellos organismos de fouling que se forman debido al agua de mar.<sup>(178)</sup>



Estos organismos deben de estar expuestos durante largos períodos al agua dulce, en el caso de mejillones 48 horas para los procedentes de océano abierto y 63 horas para los procedentes de aguas salobres. Este método se suele utilizar en las plantas de energía eléctrica de Estados Unidos en los sistemas de tuberías generales y en los sistemas de emergencia, donde el agua salada se puede drenar periódicamente y el agua dulce se puede inyectar con cierta facilidad en el interior del sistema. Esta técnica también se utiliza mucho en instalaciones industriales japonesas.<sup>(170)</sup>

#### II.4.1.2.5. Energía acústica

Es muy necesario encontrar un método práctico y económico para reducir la colonización del *zebra mussel* sin que implique efectos secundarios dañinos, como ocurre, por ejemplo, con el empleo de biocidas tóxicos. Un método ideal es aquel que puede estar instalado cerca de la aspiración del agua de refrigeración y los conductos. Debe de tener un efecto conocido sobre el área definida y debería tener efectos óptimos sobre la especie a eliminar concreta, y preferiblemente tener un costo de ciclo más bajo que los métodos alternativos corrientes (limpiezas mecánicas) en los que se refiere a control y mantenimiento. El sonido subacuático podría ser una buena solución si resulta ser una medida de control efectiva para los *zebra mussel*. Aunque el término sonido se aplica la mayoría de las veces específicamente a energía acústica que es audible para los humanos, 20 Hz a 20 kHz, aquí se usará este término “sonido” y “acústico” para energía acústica entre 100 Hz y 100 MHz.

Gaucher et al., (1992)<sup>(180)</sup> investigaron y desarrollaron un sistema basado en el uso de energía acústica con objeto de estudiar el efecto producido por este tipo de ondas sobre las diferentes etapas de crecimiento de los mejillones *zebra mussel*. Los experimentos fueron llevados a cabo en el año 1990 para la *Empire State Electric Energy Research Corporation* (ESEERCO) para investigar el efecto subacuático producido por las ondas de sonido sobre el estado larval y postlarval de los mejillones

*zebra mussels*. La energía acústica podía ser generada electromagnéticamente en la banda de frecuencias de 155 Hz a 1055 MHz, demostrándose después de las pruebas que las frecuencias comprendidas entre 20 y 42 kHz resultaban letales durante el estado larval de los *zebra mussels*.

En el método citado de limpieza mediante ultrasonidos, el transductor se encarga de convertir la energía eléctrica de alta frecuencia suministrada por un generador de ultrasonidos en ondas mecánicas de sonido, estas ondas mecánicas de sonido provocan la vibración del transductor. Este movimiento se transfiere al líquido como ondas de presión, estas ondas de presión actúan de forma continua comprimiendo y descomprimiendo la solución, causando burbujas microscópicas que impactan con gran violencia, esta reacción se denomina cavitación. La cavitación ultrasónica es un proceso de limpieza que se ha usado con frecuencia en procesos industriales.

Este tipo de tratamiento ha demostrado su efectividad en la eliminación de mejillones durante el período de 24 horas de duración del ensayo para un tamaño de individuos comprendido entre 12 y 21 mm. Se han establecido diferencias de acuerdo con la frecuencia empleada en el tratamiento, la de 40 kHz ha demostrado ser más eficiente en la eliminación de las colonias de la superficie en estado larval. La conclusión final obtenida con las investigaciones es que el sonido puede emplearse de una manera eficiente en cortas dosis para la reducción del número de larvas viables, y para la eliminación de los mejillones adultos fijados en la superficie del substrato.<sup>(153,180)</sup>

#### II.4.1.2.6. Tratamiento ultravioleta

El tratamiento ultravioleta no es efectivo para organismos como el mejillón en estado adulto puesto que ya tienen formados sus cáscaras y les sirven como elementos protectores frente estos rayos. Sin embargo, este sistema ejerce un buen control de los individuos cuando se encuentran en estado larval. Se han obtenido resultados

satisfactorios empleando este sistema para el tratamiento de flujos de agua de hasta 2 m<sup>3</sup>/s. El sistema presenta también los siguientes inconvenientes.<sup>(153)</sup>

- La vida de las lámparas ultravioletas es limitada, aproximadamente de ocho meses
- Requiere aguas con baja turbidez
- Es costoso en operación y mantenimiento y requiere una potencia eléctrica alta, aproximadamente de 25 kWh/m
- No existe un tratamiento residual efectivo de las lámparas ultravioletas
- La estanqueidad necesaria en las lámparas incrementa el calor generado

El tratamiento ultravioleta no provoca impacto medioambiental como pueden provocar los tratamientos químicos en el efluente, sin embargo, este tratamiento puede matar especies que no se desean eliminar. Los rayos ultravioletas no se utilizan normalmente en instalaciones industriales, sin embargo, estas aplicaciones se deberían considerar para sistemas de servicio de agua y para sistemas que requieran poco flujo (tales como, sistemas de desulfuración para conductos de gas, sistemas contraincendios, aguas desmineralizadas, etc.) debido a que el coste puede ser efectivo.<sup>(176)</sup>

#### II.4.1.2.7. Variación de velocidad del agua de refrigeración

Existen investigaciones en las que se aumenta el flujo de agua que esta en contacto con la superficie que va a sufrir el problema de biofouling, para prevenir el asentamiento y crecimiento no deseable.<sup>(154,170,181)</sup> El concepto de alta velocidad del agua es bien conocido sobre todo en la industria naval y en especial en el campo de la construcción naval, puesto que se ha comprobado que los cascos de los buques en movimiento son notablemente menos propensos al biofouling que los cascos de los buques que permanecen amarrados o fondeados.

Las velocidades de movimiento del agua de mar generalmente varían desde cero, en superficies quietas o en movimiento recubiertas de biofouling, depósitos calcáreos, etc., a valores superiores a los 30 m/s en hélices de buques, impulsores de bombas, *hidrofoils*, etc. En agua de mar, a velocidades superiores a 1 m/s, los organismos que tienden a adherirse a las superficies encuentran mayores dificultades para fijarse a ella a menos que se hayan fijado previamente.<sup>(34)</sup>

La fuerza de la corriente hidrodinámica influye en el transporte por convección, en los fenómenos de transferencia interfacial y en las reacciones. La fuerza de la corriente es importante en los entornos donde se ha depositado biofouling, ya que afecta grandemente a los valores de transporte y desprendimiento. La fuerza de la corriente generalmente está relacionada con el valor del flujo a través del sistema (excepto en los sistemas de flujo reciclado). Como resultado, el nivel de carga del soporte también depende de la fuerza de la corriente. Debido a que el nivel de carga del soporte también depende de la relación entre el área de la superficie y el volumen en el reactor, puede haber una fuerte influencia interactiva en el desarrollo del biofouling entre la concentración de carbono orgánico, la velocidad del agua y el área de la superficie disponible.<sup>(11)</sup>

Experiencias llevadas a cabo por Characklis, (1980)<sup>(182)</sup> demuestran que la velocidad del fluido influye a los procesos de biofouling, y afirma lo siguiente:

1. La transferencia de masa aumenta con el incremento de la velocidad del fluido.
2. El nivel de desprendimiento de la biopelícula aumenta con el incremento de la velocidad

Los resultados sugieren que para velocidades bajas, la transferencia de masa de los nutrientes al depósito es el proceso dominante en la acumulación de biopelícula, puesto que aumentando la velocidad se incrementa el nivel de acumulación. En la zona

de alta velocidad, el desprendimiento controla la acumulación de biopelícula, de manera que aumentando la velocidad, disminuye la consolidación logarítmica del biofouling. El resultado combinado es la velocidad óptima para la prevención en la formación de biofouling.

Se puede decir que la velocidad del agua influye en los valores de transferencia de masa desde el agua a la biopelícula y en los niveles de desprendimiento de material del depósito.

Un informe de la EPRI, aconseja que los valores de la velocidad de agua comprendidos entre 0.7 a 1.2 m/s sobre superficies lisas y de 1.2 a 1.85 m/s para superficies rugosas son los más convenientes o necesarios para prevenir el asentamiento de los organismos productores del fouling.<sup>(153)</sup>

El efecto combinado de la fuerza hidrodinámica y el nivel de carga del soporte en la extensión del biofouling (a través de las mediciones del máximo grosor de la biopelícula) ha sido demostrado por Characklis, (1980)<sup>(182)</sup>. A medida que la biopelícula se va acumulando la fuerza del fluido va eliminando más células, hasta que la producción de la biopelícula se iguala con nivel de desprendimiento provocado por la fuerza del fluido y se establece un estado pseudoestable. La fuerza del fluido tiene un efecto importante sobre la extensión de la acumulación de biopelícula para valores altos de nutrientes. Sin embargo, a medida que el nivel de nutrientes disminuye alcanzando niveles más bajos, la fuerza de la corriente tiene un menor efecto en el máximo grosor de la biopelícula, ya que el sistema está regido o limitado por los nutrientes.

La extensión de la acumulación depende tanto del nivel de carbono orgánico como de la velocidad del agua. La energía química (carbono orgánico) mantiene la producción de la capa de biofouling, mientras que la energía mecánica (velocidad del agua) elimina partes del depósito de incrustación.

Se ha observado un importante aumento en el nivel de biofouling en el agua de mar cuando la velocidad del agua aumentaba de 0.005 a 0.15 m/s. Para estas bajas velocidades, es probable que el proceso de formación de biofouling esté regido por la transferencia de masa en el medio soporte, y un aumento en la velocidad podría aumentar el nivel de biofouling.

Aprosi, (1988)<sup>(103)</sup> llevó a cabo investigaciones sobre el efecto de la velocidad del agua en el circuito auxiliar de refrigeración de una planta de energía nuclear, (*Chinon Power Plant*). El objetivo del ensayo era comprobar la influencia de la velocidad del agua sobre el crecimiento de colonias de briozoos (*Plumatella fungosa*) en los conductos del circuito de refrigeración. El circuito fue examinado introduciendo en la tubería del circuito auxiliar probetas de cristal. Éstas recibían agua refrigerante del circuito de retorno de la torre de refrigeración en su camino hacia el condensador. Durante el proceso de experimentación fueron ensayadas a tres velocidades: 0.2, 0.6, y 0.9 m/s.

Se comprobó que los briozoos proliferan más fácilmente en aguas quietas que en la corriente. El experimento demostró que hay actividad y asentamiento cuando la velocidad es menor de 0.2 m/s. Resultados experimentales llevados a cabo en una tubería de 1 cm de diámetro revelan que se produce una inhibición del crecimiento a 0.6 m/s y que las colonias sufren procesos de desprendimiento a partir de 0.9 m/s.

Este sistema de alta velocidad de agua se empleó con éxito en las instalaciones de la *Boston Edison Company's Mystic Station*, para minimizar el macrofouling, consiguiendo mantener el sistema limpio por medio de la elevación del agua de refrigeración a 2.5 m/s. Este sistema se combina con el drenaje de fluido de las tuberías en los procesos de parada. Estos resultados contrastan con los obtenidos por la misma compañía en otras instalaciones que no utilizan este sistema en las cuales se deben efectuar como mínimo dos limpiezas mecánicas manuales a lo largo del período anual de funcionamiento.<sup>(170)</sup>

Caolo y Spotte, (1990)<sup>(181)</sup> diseñaron un sistema basado en el flujo rápido de agua de mar de suministro a laboratorios para prevenir el asentamiento de biofouling en los conductos de admisión. El sistema fue experimentado en los laboratorios de la universidad de *Connecticut's Marine Laboratory at Noank*. Este sistema posee la ventaja ante el convencional de que no requiere duplicidad de instalación, su mantenimiento se realiza fácilmente y resulta más económico puesto que se puede llevar a cabo con tubería de menor diámetro con lo que el espacio dentro del laboratorio se reduce considerablemente.

La velocidad aproximada de agua de mar para prevenir la adherencia de la mayoría de los organismos es de 1.03 m/s. Duplicando esta velocidad se interrumpe el crecimiento del desarrollo de los balanos impidiendo la adherencia de las larvas a la superficie.<sup>(183)</sup>

La velocidad seleccionada para la experimentación es de 2.5 m/s. La estación de bombeo, representada en la figura II.91 está localizada al final del puerto.

El agua de mar de *Long Island Sound* pasa a través de dos tuberías de aspiración (de 0.076 m de diámetro interior), estando la aspiración a 1.5 m por debajo del nivel del agua. Esta tubería se bifurca en otras tres de 0.051 m de diámetro interior y dotadas cada una de ellas de unos filtros de malla gruesa. Esta disposición permite realizar adecuadamente los trabajos de mantenimiento y limpieza de filtros.

El flujo de agua de mar se regula a través de unas válvulas de bola. La disposición del laboratorio se muestra en la figura II.92. El agua pasa a través de unas tablas húmedas (pueden ser de madera) para que ésta se desgasifique y haga su servicio en el laboratorio. Las tuberías se reducen en cada tramo para mantener el valor de velocidad de diseño de la instalación de 2.5 m/s. Para observar la cantidad de biofouling depositado se desmontan tramos de tubería elegidos estratégicamente al principio de la realización del experimento.

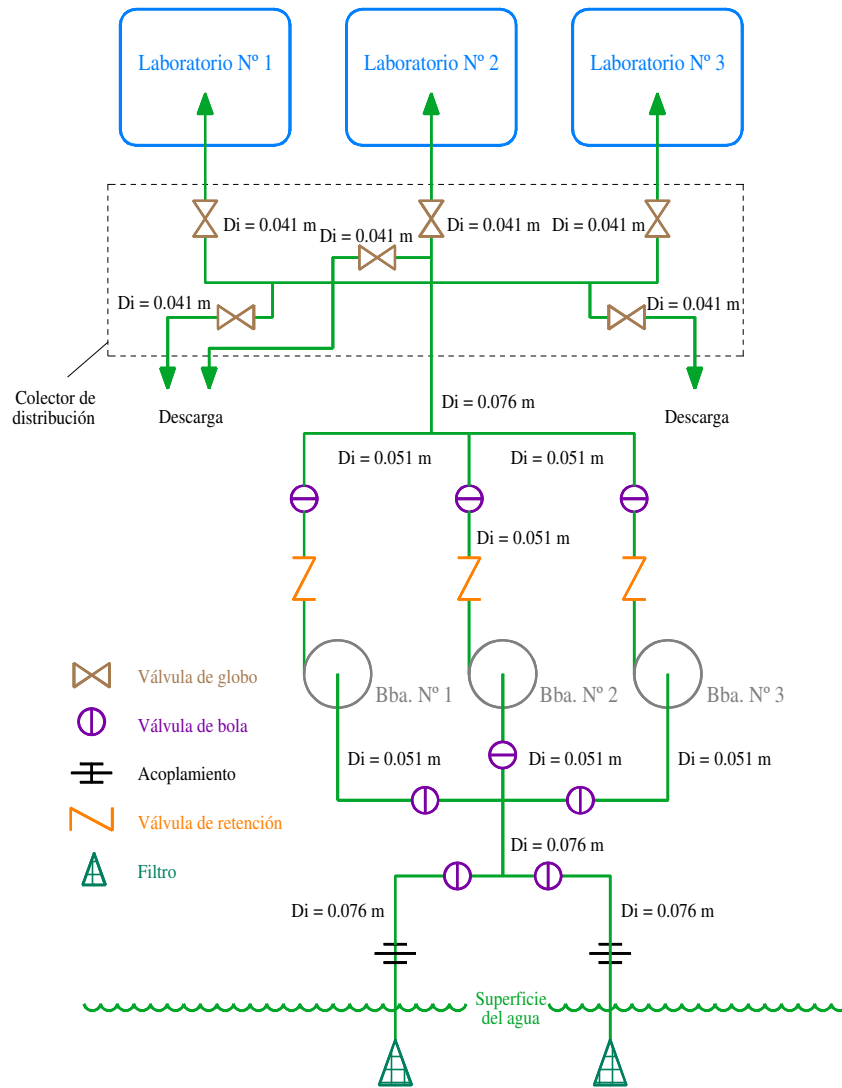


Figura II.91. Estación de bombeo para una experimentación de control de biofouling mediante el aumento de velocidad del agua de mar.<sup>(181)</sup>



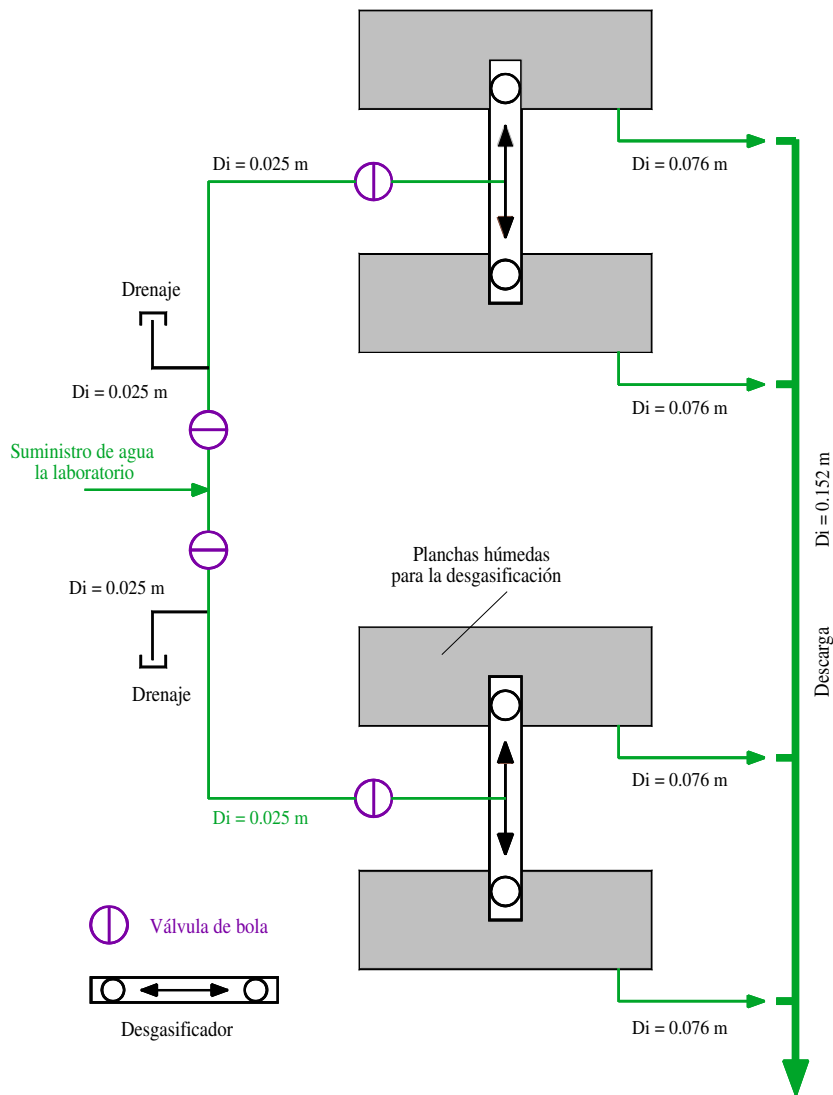


Figura II.92. Disposición del laboratorio mostrando las líneas de descarga, para un instalación que permite la variación de velocidad del agua de mar para el control de biofouling.<sup>(181)</sup>

Este sistema de flujo rápido, aunque pueda mantener unos buenos niveles en lo que se refiere a biofouling, posee una serie de inconvenientes que se deben de tener en cuenta. En primer lugar, se exige a las bombas una gran demanda de agua por lo que a la larga pueden dar problemas de mantenimiento. En segundo lugar, el flujo rápido no evita la formación de lodos o capas de fango en determinadas zonas del interior del tubo y en ocasiones tampoco evita el excesivo crecimiento de algas.<sup>(181)</sup>

#### II.4.1.2.8. Campos eléctricos

En la Unión Soviética se han realizado estudios experimentales con la técnica de aplicación de carga eléctrica. Como resultados se han obtenido que corrientes de elevado voltaje 225-400 V/cm en 0.02-0.1 segundos o una exposición de 7-8 V/cm en 27-31 horas, son efectivas para matar las larvas del mejillón.

Estas cargas eléctricas se realizan a través de unas parrillas electrostáticas, pantallas o filtros metálicos, donde se depositan los organismos contenidos en el agua de mar. En los tiempos estipulados se aplica la carga eléctrica con lo que se matan y se desprenden estos organismos de los soportes metálicos. Estos soportes están aislados adecuadamente para prevenir descargas eléctricas a los operarios.<sup>(153)</sup>

### II.4.2. CONTROL Y ELIMINACIÓN DEL BIOFOULING EN UN INTERCAMBIADOR DE CALOR

El método de eliminación conlleva la destrucción de los microorganismos implicados en el proceso de acumulación de biofouling. La destrucción o inactivación (descenso en su producción) de los organismos patógenos en el seno de un fluido implica la adición de productos químicos o métodos mecánicos que actúen violentamente sobre el depósito adherido a la superficie.

Las formas más idóneas para controlar el biofouling en un intercambiador de calor-condensador según Chow & Kawaratani, (1983)<sup>(79)</sup> son tres:

1. Tratamientos químicos (cloración)
2. Limpiezas mecánicas durante el proceso (bolas de esponjas abrasivas)
3. Limpiezas mecánicas en paradas programadas

De forma general, la eliminación y control de biofouling, se puede agrupar en tres grupos que son:

- Métodos químicos
- Métodos físicos
- Control biológico

Dentro de los primeros, además del método de cloración, se incluirán el ozono y el cloro-bromo, entre otros, también utilizados en el control del macrofouling en los conductos de refrigeración tratados anteriormente en este trabajo. También en este apartado, se incluye un estudio, sobre el ácido peracético (APA), que es el nuevo biocida utilizado en la realización de los experimentos de este trabajo de Tesis Doctoral.

En los métodos físicos, además de tratar sobre las limpiezas mecánicas *on-line*, realizadas durante el proceso de funcionamiento de la instalación, y *off-line*, realizadas en paradas programadas de la planta, también se realizará un estudio sobre métodos físicos de inversión de flujo, variación de velocidad del agua de refrigeración y tratamientos térmicos (utilizados los dos últimos en conductos de refrigeración). Este tipo de tratamientos se utilizan en los experimentos realizados en esta Tesis Doctoral.

El control biológico es un nuevo método que esta en vías de experimentación y no se tiene todavía ningún resultado en lo que se refiere a eliminación del biofouling en un intercambiador de calor.

#### II.4.2.1. MÉTODOS QUÍMICOS

Como se ha dicho anteriormente la adición de productos químicos es un proceso de desinfección, denominándose a los productos utilizados biocidas. Muchos de estos biocidas son capaces de oxidarse reaccionando con los compuestos orgánicos. De todos los desinfectantes químicos, el cloro es hasta el momento el más usado tanto en el

tratamiento de aguas de refrigeración industrial como en los intercambiadores de calor. Este desinfectante se emplea en las plantas generadoras de energía eléctrica y en otras actividades industriales para el control del biofouling.<sup>(8)</sup>

De las plantas industriales que utilizan como sistema de refrigeración agua, el 73% usan el cloro como biocida.<sup>(184)</sup>

El sistema de cloración intermitente ha sido el método de aplicación más empleado para el tratamiento en plantas industriales de los Estados Unidos. Estudios llevados a cabo sobre 704 plantas dieron como resultado que 683 de ellas utilizaban cloro de forma intermitente. Las unidades restantes (21 unidades) utilizaban este biocida de forma continua. Debido a la creciente demanda de grandes caudales de agua refrigerante en la industria, los efectos ecológicos sobre las aguas de estos tratamientos químicos deben ser tenidos en cuenta. Esto ha hecho que la EPA estableciera una regulación en 1982, que limita la máxima descarga a 0.2 mg/l de cloro residual total (CRT) por un período que no exceda de 2 horas al día por unidad de planta.<sup>(8)</sup>

Consultas realizadas por el equipo investigador que colabora en la realización de esta Tesis Doctoral, a la Delegación de Medio Ambiente, de la Diputación Regional de Cantabria, en fechas recientes, revelaron que en nuestro país no existe una legislación específica sobre la cantidad de cloro residual total en el efluente en las instalaciones industriales.

Los aspectos del uso del cloro descritos anteriormente apoyan la creciente preocupación de los investigadores por reducir en lo posible el nivel de cloro en el efluente del agua de refrigeración de las plantas industriales. Este objetivo implica la minimización del uso del cloro en estas instalaciones de manera que todo el desinfectante reaccione en la planta siendo mínima la emisión al medioambiente y por lo tanto cumpliendo con las normativas más estrictas.

La fuente más abundante de fouling es la adherencia de microorganismos sobre la superficie de los tubos del condensador y su posterior crecimiento. Una de las formas más efectivas de controlar el proceso de biofouling es mediante el uso de desinfectantes, para inactivar tanto las bacterias suspendidas en el agua de refrigeración como las adheridas sobre la pared del tubo dentro de la película biológica.

Los altos niveles de concentración de desinfectantes utilizados a menudo para controlar el biofouling provocan con frecuencia problemas medioambientales, por esto la EPA encamina sus esfuerzos al cumplimiento de la normativa reguladora de descargas mencionada. El problema se agrava cuando los niveles de descarga permitidos por la administración no son suficientes para mantener el control del biofouling en los tubos de los equipos de intercambio de calor.

Por los motivos anteriormente expuestos numerosos estudios han tenido y tienen en la actualidad como objetivo, la minimización del empleo de cloro en la actividad industrial a fin de determinar el óptimo tratamiento desinfectante del agua de refrigeración, que a su vez mantenga en unos niveles aceptables el biofouling del equipo.

La dosis, el tiempo de contacto y la periodicidad son factores muy a tener en cuenta en el proceso de control del biofouling; cada planta tiene una combinación precisa de estos factores que consigue mantener la limpieza del condensador dentro de unos niveles aceptables cumpliendo al mismo tiempo con la legislación.<sup>(8)</sup>

Las dos principales sustancias utilizadas para el control del biofouling han sido el cobre y el cloro. Para el control interno del biofouling el cobre se genera usualmente dentro del propio fluido mediante generadores electrostáticos y una corriente impresa sobre un ánodo del metal, el cual se disuelve.

El cloro es utilizado, a menudo, de forma directa sobre el fluido en especial cuando se utiliza NaClO o Cl<sub>2</sub> gas pudiendo obtenerse también con el uso de generadores de cloro en sistemas que trabajan con agua salada.<sup>(6)</sup>

En la tabla II.22 se especifican los biocidas más empleados en intercambiadores de calor para contrarrestar el biofouling, según los estudios realizados por según Chow & Kawaratani, (1983).<sup>(79)</sup>

Tabla II.22. Tipos de biocidas químicos empleados para el control del biofouling según Chow & Kawaratani, (1983).<sup>(79)</sup>

TIPO PRODUCTO EMPLEADO	Nº DE INSTALACIONES	% DE INSTALACIONES
Cloro-gas	357	47.7
Cloro-NaClO	149	19.9
Generador de NaClO	47	6.3
Cloro sin especificar	170	22.7
Dióxido de cloro	2	0.3
Otras químicas	23	3.1
Subtotal	748 (73%)	100
No utilizan química	281 (27%)	
TOTAL	1029	

En las tablas II.23 y II.24 se indican las principales características de los productos más empleados en instalaciones industriales para el control del biofouling según un laboratorio especializado en la fabricación de productos biocidas.<sup>(185)</sup>

Tabla II.23. Parámetros de aplicación de diferentes antimicrobianos, según un laboratorio de fabricación de biocidas.<sup>(185)</sup>

ANTIMICROBIANOS	CARÁCTER IÓNICO	pH ÓPTIMO	ACTIVIDAD
Cl <sub>2</sub> gas	No	5 - 7.5	A, B
NaClO	Aniónico	7 - 8.5	A, B
Br	No	5 - 9	A, B
ClO <sub>2</sub>	No	6 - 10	A, B, H, S
Clorofenoles	Aniónicos	5 - 8	A, B; H
Sales de NH <sub>4</sub>	Catiónicos	7 - 9.5	A, B
Órgano azufrados	Aniónicos	5 - 7.5	B, H
Órgano bromados	No iónicos	5 - 8	A, B, H, S
Isotiazolones	No iónicos	5 - 8.5	A, B, H, S, FB
Glutaraldeido	No	5 - 8.5	A, B, S, FB

A = Algas, B = Bacterias, H = Hongos, S = Bacterias sulfato reductoras, FB = Bacterias formadoras de biopelícula

Otra forma de controlar los métodos de eliminación del fouling, propuesta por Roe & Characklis, (1983)<sup>(186)</sup>, es según los efectos sobre los procesos fundamentales que contribuyen a la acumulación del fouling (tabla II.25).

Tabla II.24. Características de diferentes biocidas actuando sobre distintos organismos.<sup>(185)</sup>

Antimicrobianos	A	B	C	D	Hongos	Algas	Comentarios
Cloro	Muy bueno	Débil	Muy bueno	No activo	Débil	Muy bueno	Oxidantes pueden ser corrosivos. Pierden efectividad según pH
Hipoclorito	Muy bueno	Débil	Muy bueno	No activo	Débil	Muy bueno	Oxidantes pueden ser corrosivos. Pierden efectividad según pH
Acroleína	Muy bueno	Bueno	Bueno	Débil	Bueno	Débil	—
Cloro-fenol	Débil	Débil	Débil	Débil	Muy bueno	Bueno	Aniónicos pH 6 - 7.5
Aminas	Bueno	Bueno	Bueno	Débil	Débil	Débil	—
Amonios cuaternarios	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Bueno	Débil	Bueno	Catiónicos, problemas de espuma
Organo azufrados	Muy bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	No activo	—
Halosulfonas	Muy bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Débil	—
Bistiocianatos	Muy bueno	Muy bueno	Bueno	Bueno	Débil	Débil	—
Organo estánnico	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Bueno	Muy Bueno	—
Organo bromado	Bueno	Bueno	Muy bueno	Muy bueno	Bueno	Bueno	No iónico
TCMTB	Bueno	—	—	—	Muy bueno	—	—
Isotiazolinas	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Bueno	Bueno	No iónico

A = Bacterias no esporuladas formadoras de limos. B = Bacterias esporuladas formadoras de limos.

C = Bacterias férricas. D = Bacterias corrosivas.



Tabla II.25. Métodos comunes de control del fouling según los efectos sobre los procesos fundamentales que contribuyen a la acumulación del fouling.<sup>(186)</sup>

Procesos fundamentales	Métodos de control		
	Biofouling	Scaling	Corrosión
Transporte en la fase agua	Filtración	Reblandecimiento del agua	Desaereación
Interacciones agua-substrato	Biodispersantes	Dispresantes	Revestimientos y tratamientos de superficie
Transformaciones en el depósito	Biocidas y revestimientos biocidas	Inhibidores del crecimiento del cristal	Revestimientos, aleaciones (Cu), Protección electrolítica
Desprendimiento	Biocidas y métodos mecánicos	Ácidos inhibidores	—

Antes de pasar a la descripción de los productos más importantes, relacionados con el trabajo de experimentación de esta Tesis Doctoral, es importante señalar que en el momento de seleccionar el inhibidor adecuado para un sistema determinado deben tenerse en cuenta una serie de aspectos, entre los que cabe destacar:

- Características del agua de refrigeración que utiliza el circuito
- Características físicas del sistema a tratar (temperatura máxima del agua, velocidad del agua de refrigeración, zona de paso del agua y tiempo de retención hidráulico)
- Materiales de que está compuesto el sistema y equipos de intercambio térmico
- Disponibilidad del agua
- Estado del circuito antes de iniciar el tratamiento
- Posibilidades de control y equipos de medida de los que se dispone
- Límites de toxicidad en los vertidos

- Coste económico del tratamiento en función de las previsibles condiciones de operación

A continuación, se exponen los productos químicos más utilizados que solos, o como se utilizan normalmente, en combinaciones sinérgicas, forman parte de los llamados tratamientos químicos de las aguas de refrigeración, con objeto de evitar, o cuando menos aminorar, los efectos perjudiciales que las aguas sin tratar generan en los sistemas de intercambio térmico. En primer lugar se trata el dispersante, que si bien, no son propiamente biocidas, ayudan a éstos en su labor eliminadora. Los productos tratados son los siguientes:

- Dispersante
- Compuestos clorados
- Ozono
- Ácido peracético

Una vez realizada la recopilación bibliográfica se trata de estudiar el efecto de éstos sobre el efluente en cuanto al impacto medioambiental que pueden causar.

#### II.4.2.1.1. Los dispersantes como mejoradores de la acción del biocida

Los dispersantes son compuestos que se usan de forma combinada con los agentes biocidas para el control y la eliminación del biofouling. Estos productos orgánicos, que no presentan demanda de cloro, son excelentes elementos auxiliares de los tratamientos biocidas, para mantener los sistemas limpios y tienen carácter no iónico.

Los biodispersantes interfieren los mecanismos de aglomeración de grupos bacterianos, protagonizados por los polisacáridos escrotados por las bacterias, que tienen

capacidad floculante, tendiendo a formar una barrera de biofouling sobre las superficies de intercambio.

Los biodispersantes se encargan de mantener las superficies exentas de limos bacterianos mejorando notablemente el rendimiento de los tratamiento biocidas e inhibidores de la corrosión, evitando la corrosión bajo depósito.

La dosificación habitual se puede hacer de diferentes formas: diaria, alterna, semanal o quincenal una vez controlado el problema. Las dosis deben estar en consonancia con el problema a tratar, con el tipo de instalación, con la clase de producto y su contenido en materia activa.

Los tratamientos se efectuarán preferiblemente en dosis de choque periódicas, dependiendo la frecuencia de las mismas, del grado de contaminación y de si se efectúa algún otro tipo de tratamiento bactericida, ya sea con  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{ClO}_2$ , o biocidas de síntesis, incluso biodispersantes.

En sistemas en los que se efectúa tratamiento diario con  $\text{Cl}_2$  o  $\text{NaClO}$ , deberá ser suficiente la adición en dosis quincenales de 50 a 75 ppm de biocida. En aquellos sistemas de elevados tiempos de residencia, y por lo tanto, con mayor incidencia de la contaminación bacteriana, es posible que se deban acortar los periodos a una semana. En otras instalaciones en las que se aprecia contaminación orgánica, se deberá combinar el tratamiento biocida habitual, con un tratamiento específico contra las bacterias en los que se incluirían los bactericidas y biodispersantes.<sup>(185)</sup>

#### II.4.2.1.2. El cloro como controlador del biofouling en un intercambiador de calor

El  $\text{Cl}_2$  es uno de los elementos más empleados en las instalaciones industriales como agente biocida para el tratamiento y eliminación del biofouling, tanto en

conductos de refrigeración como en el interior del intercambiador de calor, también se utiliza en la desinfección del agua potable y en aguas residuales.

El comportamiento de este compuesto es diferente dependiendo del tipo de agua sobre el que actúe, agua dulce o agua salobre. Se dispone de amplia información en lo que se refiere al comportamiento del cloro en agua dulce, sin embargo, el comportamiento de éste en agua salada no es entendido aún del todo.

El cloro, cuyo poder oxidante es muy importante, puede emplearse directamente en forma de cloro gas, de  $\text{ClO}_2$ , de  $\text{NaClO}$  e incluso se puede producir *in situ* por electrólisis de soluciones salinas, como se ha descrito en el apartado II.4.1.1.1, de este trabajo, referente a la cloración en conductos de refrigeración.

El proceso de transporte y reacción del cloro en un sistema tubular con régimen turbulento se puede considerar como el resultado de los procesos descritos en la figura II.93. Las fases de la figura se corresponden con las siguientes secuencias:

1. Los elementos del cloro penetran en el sistema reaccionando con los componentes del mismo que demandan cloro: células, superficies del equipo y compuestos químicos reductores en el seno del fluido
2. Los elementos del cloro son transportados a través del seno del fluido a la interfase biopelícula-agua
3. Los elementos del cloro se difunden, reaccionando dentro de la capa de biofouling
4. El cloro reacciona con el substrato

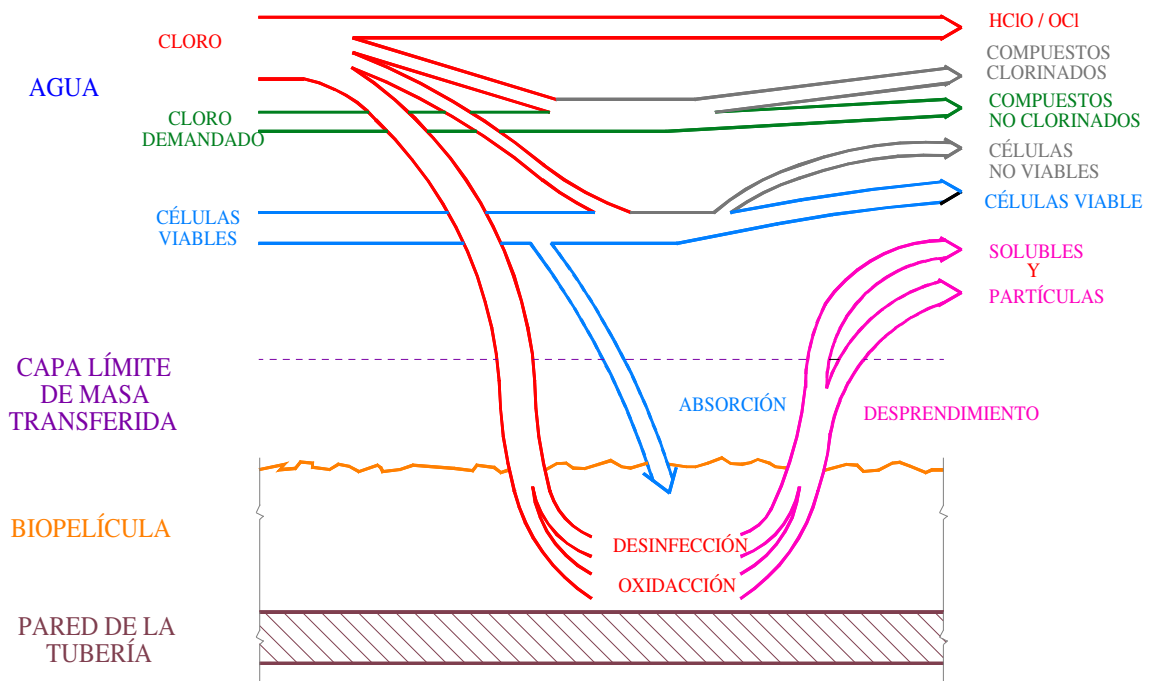


Figura II.93. Representación esquemática de los procesos que tienen lugar cuando una capa de biofouling en un sistema tubular se trata con cloro.<sup>(187)</sup>

La velocidad con la que el cloro se transfiere a través de la fase agua-biopelícula depende de la concentración de cloro en el agua y de la turbulencia entre otros factores. La concentración de cloro en el agua es el resultado neto de la tasa de adición del cloro menos la cantidad de cloro demandado por el agua. La concentración de cloro en la interfase agua-biopelícula conduce las relaciones del cloro dentro de ésta. Cuando el cloro reacciona rápidamente con la capa de biofouling la concentración en la interfase puede alcanzar valores bajos.

Cuando se incrementa el valor de la turbulencia mediante el incremento del flujo, tanto la velocidad del transporte dentro del agua como la concentración en la interfase agua-biopelícula pueden verse aumentadas. Esto es debido a que en el seno del agua, el cloro es transportado, principalmente, por un mecanismo de difusión.

Investigadores como Characklis, (1990)<sup>(11)</sup> y Norman et al., (1977)<sup>(121)</sup> han observado que cuando aumenta la turbulencia se produce una mayor reacción del cloro

con la capa de biofouling. Al estar compuesta ésta en un 96-99 % de agua, la difusión del cloro se lleva a cabo con las mismas características que lo haría en el agua. En el caso de biopelículas de alta densidad y en las que contengan materia microbiana asociada con EPS, tubérculos y sedimentos la difusión del cloro puede ser relativamente lenta.

La reacción del cloro en el seno del agua está relacionada, generalmente con la demanda de cloro experimentada. La cantidad de cloro demandada por el agua se debe a los compuestos inorgánicos oxidables solubles, compuestos orgánicos solubles, células microbianas, substrato y otras partículas presentes en el agua. Estos elementos oxidables compiten con la biopelícula demandando cloro y reduciendo, a menudo, la efectividad de este biocida en el control del biofouling.

El cloro, en el seno del agua, puede también inactivar las células microbianas (desinfectando) y oxidando los nutrientes microbianos reduciendo, por lo tanto, su valor nutritivo.

Los resultados experimentales llevados a cabo por Characklis, (1990)<sup>(187)</sup> han confirmado que los resultados de la reacción del cloro con la capa de biofouling, basados en análisis gravimétricos de la biomasa residual, establecen una relación estequiométrica de aproximadamente 1:1 de modo que un gramo de biomasa es destruida por un gramo de cloro que reacciona como se representa en la figura II.94.

Se puede considerar que la dosis óptima de cloro es la cantidad mínima de este biocida que debe dosificarse al equipo para mantener la resistencia al fouling dentro de unos niveles aceptables. En la dosificación del producto se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- Concentración de tratamiento químico
- Duración del tratamiento
- Período entre tratamientos (frecuencia de los mismos)

Estas variables no sólo pueden aplicarse al tratamiento de cloro, sino también, a cualquier otro biocida e incluso a tratamientos mecánicos.

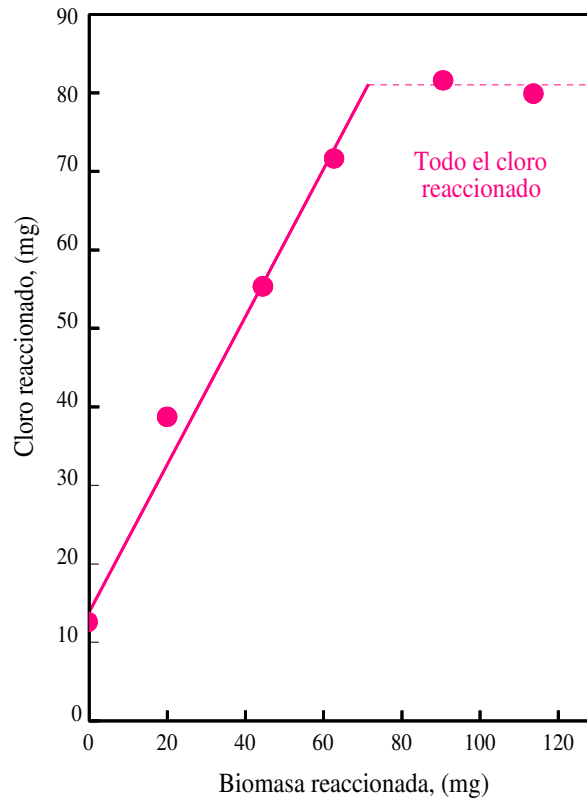
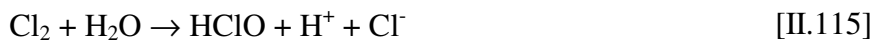


Figura II.94. Resultados de la reacción del cloro dentro de la capa de biofouling.<sup>(187)</sup>

En lo que se refiere al agua dulce, cuando se adiciona cloro gas se hidroliza en pocos segundos de acuerdo con la siguiente relación:



A temperatura ambiente y valores de pH mayores de 3.0, no queda ninguna cantidad apreciable de  $\text{Cl}_2$  después de esta reacción. Todo el  $\text{Cl}_2$  está en forma de  $\text{HClO}$ . Este ácido es un ácido débil que ioniza en agua de acuerdo con la siguiente reacción:



Las cantidades de HClO y de ClO<sup>-</sup> presentes son muy dependientes del pH y de la temperatura. En el caso de valores de pH comprendidos entre 5 y 10, concretamente con un pH de valor 7, sobre el 70% del Cl<sub>2</sub> esta en la forma de HClO, pero para pH 8, sólo el 30% del Cl<sub>2</sub> permanece en esta forma para temperaturas entre 0 y 20 °C.

Productos como el NaClO y Ca(ClO)<sub>2</sub> cuando entran en contacto con el agua pueden ionizarse inmediatamente para dar ClO<sup>-</sup> como se expresa a continuación:



El ClO<sup>-</sup> reacciona con los H<sup>+</sup> del agua resultando el equilibrio [II.116].

El HClO puede reaccionar con el NH<sub>4</sub> y con complejos amoniacales para producir compuestos conocidos bajo la denominación de cloraminas. La cantidad de cloraminas depende del pH, temperatura y tiempo de contacto. Las tres posibles cloraminas son:

Monocloramina



Dicloramina



Tricloruro de nitrógeno



En la mayoría de las aguas sólo las NH<sub>2</sub>Cl y NHCl<sub>2</sub> aparecen mientras que el NCl<sub>3</sub> generalmente se manifiesta para valores de pH menores de 4.4.

En lo que concierne a la química del cloro en agua salada, debido a la presencia de Br<sup>-</sup>, los compuestos producidos por la cloración del agua difieren de los obtenidos en



agua dulce. El agua salada contiene aproximadamente 65 mg/l de  $\text{Br}^-$ , el cual es oxidado por el  $\text{NaClO}$  produciendo una serie de compuestos bromados análogos a los compuestos clorados producidos en aguas dulces, como  $\text{BrOH}$  y  $\text{BrO}^-$ .

En agua salada libre de nitrógeno amoniacal, el 99% de  $\text{HClO}$  puede ser convertido en  $\text{HBrO}$  en un período de 10 segundos. El agua salada conteniendo  $\text{NH}_4$ , se pueden producir inicialmente  $\text{HBrO}$  y cloraminas. Cuando el tiempo de contacto se incrementa, las cloraminas pueden reaccionar con el  $\text{Br}^-$  para formar compuestos libres y combinados de bromo como bromaminas. Se ha comprobado que el  $\text{NaClO}$  reacciona rápidamente con los  $\text{Br}^-$  para formar  $\text{HBrO}$  y  $\text{HBrO}_2$ . Cuando se llevan a cabo dosis de cloro cercanas a 1.0 mg/l en aguas de baja salinidad, el cloro libre y las bromaminas predominan sobre los compuestos de cloro.

Ya se ha dicho, que la técnica de cloración, como medio de control del biofouling, en las plantas industriales es uno de los métodos más extensamente utilizados, esto hace que sean numerosos los estudios llevados a cabo sobre este proceso. Cuando la temperatura del agua supera los 40 °C en la mayoría de los casos no se necesita ningún tipo de cloración para mantener al sistema exento de biofouling. Para temperaturas inferiores a 40 °C la práctica más común es la cloración del sistema, bien sea de forma continua o intermitentemente.

En general, el método de la cloración con una cantidad de cloro libre en el efluente, en un equipo de condensación, comprendida entre 0.25 y 0.50 mg/l previene a éste del crecimiento del biofouling. Los sistemas de cloración varían de unas plantas a otras dependiendo de los siguientes factores:

- Organismos predominantes
- Tasa de crecimiento
- Período de reproducción (variable con la situación)
- Variaciones estacionales

– Temperatura

También las diferencias que se establecen en los métodos de cloración pueden deberse a variación en la tolerancia al cloro de los diferentes organismos presentes en el biofouling. De forma general, se puede decir que los organismos microscópicos pueden ser controlados mediante cloración intermitente de 1.0 mg/l de cloro residual libre durante un período de 1 hora tres veces al día.<sup>(150)</sup>

Fava & Thomas, (1978)<sup>(81)</sup> en sus investigaciones referentes a la aplicación del cloro como controlador del biofouling llegaron a las siguientes conclusiones:

- a) Se puede afirmar que la cantidad de cloro que permanece en el agua salada después de efectuado el proceso de cloración, así como muchos de sus efectos son aún desconocidos. Se sabe que el cloro oxida los iones  $\text{Br}^-$  para formar compuestos de bromo análogos a los compuestos de cloro en el agua dulce, como  $\text{BrO}^-$ . También hay que decir que los métodos normales para el cálculo del cloro residual en agua dulce desestiman el oxidante residual en agua salada. La determinación exacta de los compuestos químicos presentes y la metodología empleada para determinar las concentraciones de cloro no presentan diferencias a la hora de evaluar la efectividad del cloro para el control del biofouling.
- b) Los parámetros de calidad del agua tienen una gran influencia sobre la efectividad y cantidad de cloro requerido, así como, la temperatura, salinidad, pH, oxígeno disuelto, nitrógeno amoniacal y orgánico y la demanda de cloro.
- c) Si se tienen en cuenta aspectos como la disponibilidad, costo, transporte, almacenamiento y condiciones de seguridad, los generadores de  $\text{NaClO}$  deberían ser los métodos preferidos para efectuar la cloración de las instalaciones.
- d) El efecto del cloro sobre los procesos de corrosión de las líneas de tuberías depende principalmente de la velocidad del agua, tipo de metal y concentración de cloro. El tipo de metal y la velocidad son, sin embargo, los factores predominantes en este

proceso. También puede aparecer en los conductos una fina capa de residuo marrón debido al proceso de cloración, cuyo efecto es aún desconocido, atribuyéndosele únicamente pérdidas por transferencia de calor.

- e) Se considera que el cloro es un producto que previene el asentamiento de micro y macrofouling en las instalaciones de refrigeración. El proceso por el cual el cloro, aisladamente o combinado con otros métodos origina el desprendimiento del biofouling no es del todo conocido. La cloración de forma continua es efectiva, a menudo, sobre los organismos de membranas duras y blandas, mientras que la cloración intermitente ha manifestado ser más efectiva sobre los organismos de membranas blandas.
- f) Los sistemas de condensación y evaporación pueden ser clorados con diferentes esquemas debido a su localización en la columna de agua. Es necesario, efectuar experimentaciones fiables que permitan establecer la dosis y los ciclos de cloración necesarios para cada planta. Los datos de que se dispone indican, claramente, que el uso del cloro es una práctica de tratamiento económicamente fiable para el control del biofouling en los intercambiadores de calor-condensadores.

Draley, (1977)<sup>(188)</sup> ha estudiado el uso de cloro para sistemas cerrados de refrigeración (torres de enfriamiento industriales) donde se adicionan altos niveles de cloro en períodos diarios de 10 minutos. Este tratamiento es suficiente para mantener los niveles de eficiencia del condensador en valores altos, pero con el paso del tiempo se pueden producir pérdidas de eficiencia en el rendimiento de la torre debidas a la formación de un limo biológico sobre la superficie refrigerante. Hasta el momento no se conoce exactamente el mecanismo por el cual se consume el cloro residual en el sistema. La posibilidad más probable según el autor es que pueda reaccionar con los depósitos de las paredes y la superficie refrigerante de la torre y el proceso de evaporación de la cloramina formada en la torre.

Cole, (1977)<sup>(189)</sup> ha sido otro de los numerosos investigadores que ha estudiado los efectos y las características del cloro como biocida, tanto en el control del biofouling en los sistemas de refrigeración de las plantas generadoras desde sus inicios, como producto de control del biofouling en la compañía *Edison Company's* de Chicago en 1924. Las numerosas décadas de experiencia en el uso del cloro en los sistemas de refrigeración industrial han demostrado que este sistema es un método eficiente y económico para el control del fouling en las plantas. Sin embargo, es evidente que su uso debe llevarse a cabo con estrictas restricciones de forma que la fauna y flora de la zona estén suficientemente protegidas. Por lo tanto, las medidas encaminadas a la minimización del uso del cloro de un sistema de suministro de agua de refrigeración deben llevarse a cabo, mediante la realización de experimentaciones previas *in situ*, que puedan determinar el esquema de tratamiento a emplear y los niveles de cloro residual necesarios para mantener la eficacia de los condensadores y al mismo tiempo dañar mínimamente el medio ambiente. Este objetivo es difícil de alcanzar en el proceso puesto que hasta el momento el tratamiento del control del biofouling no es una ciencia exacta.

Hassan & Oh, (1989)<sup>(190)</sup> han investigado la eficacia de compuestos de cloro en relación a factores como el tipo, concentración y modo de aplicación del mismo. Los estudios fueron llevados a cabo usando un compuesto denominado *clorox* que contenía un 5.25% de ingrediente activo en forma de NaClO y un 94.75% de materia inerte. El compuesto no contenía ningún fosfato ni otro nutriente que pueda favorecer el crecimiento de biopelícula. Los estudios, que tenían por objeto controlar el desarrollo de la biopelícula se realizaron en laboratorio con reactores a pequeña escala. Los reactores funcionaron durante 10 días de retención hidráulica a una temperatura de 28°C, con una velocidad de mezcla de 500 rpm, fueron inicialmente inoculados con fluido procedente de una torre de refrigeración.

La figura II.95 muestra el efecto sobre el espesor de biopelícula cuando se aplican diferentes concentraciones de biocida únicamente al comienzo de su formación

(inicio del experimento). Aumentando la concentración de biocida el espesor de biopelícula es menor, tal y como se aprecia en la fase estacionaria de la curva de crecimiento de biopelícula. Es interesante observar que a concentraciones altas de *clorox*, (3.2 mg/l y 6.4 mg/l) resulta un rápido crecimiento de biopelícula en los dos primeros días.

En otra experimentación, similar a la anterior, estudiando también la fase inicial de crecimiento, se realiza una dosificación diaria con la décima parte del biocida *clorox* que se utilizó en el otro experimento, resultando en el computo de los días la misma cantidad de biocida que en el experimento previo. Los resultados se muestran en la figura II.96. Se observa que para todas las concentraciones de biocida la biopelícula es más gruesa, comparada con la investigación representada en la figura II.95, donde se realiza una única dosificación al comienzo de la formación de la biopelícula.

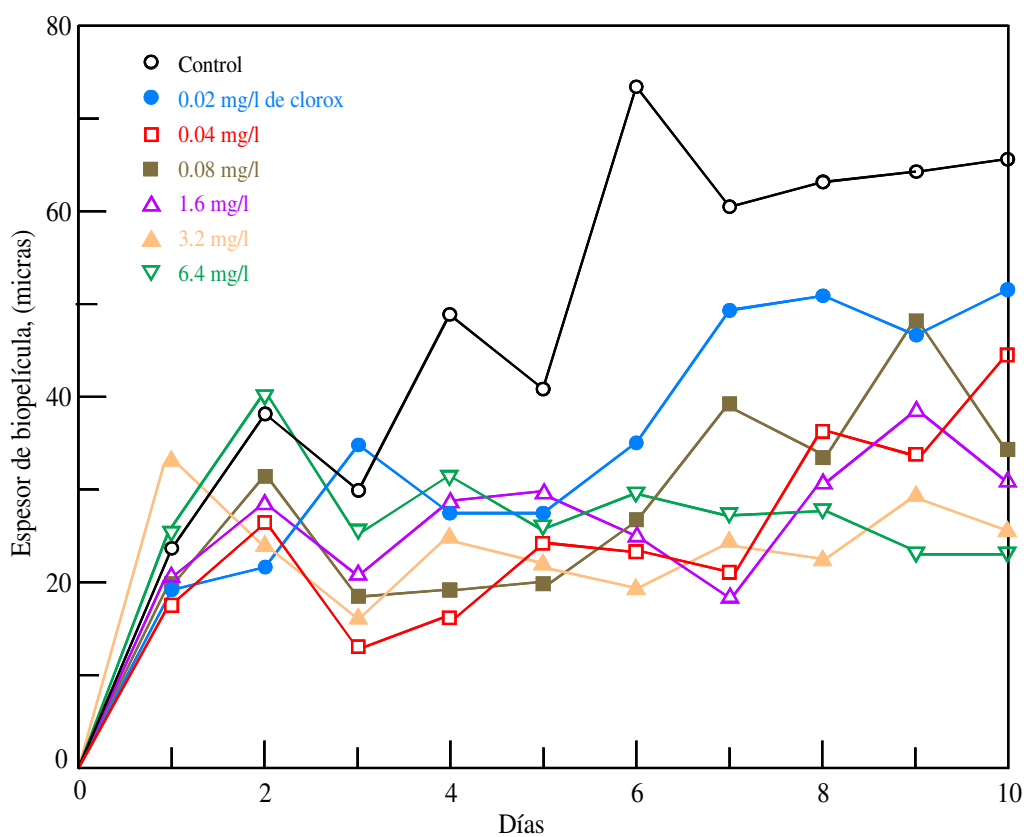


Figura II.95. Efecto de diferentes concentraciones de *clorox* sobre el espesor de biopelícula cuando se dosifica al inicio del experimento.<sup>(190)</sup>

El uso de la variación de biocida en el control de biofouling esta ampliamente aceptado. La concentración del biocida usado determina si funciona como un eliminador estático (bacteriostático) o como un bactericida. Es decir, una baja concentración de un producto puede inhibir solamente la multiplicación bacterial (efecto bacteriostático), mientras que una alta concentración mata completamente la bacteria. La muestra de la disminución del espesor de las películas cuando se aumenta la concentración del biocida (figura II.95), esta en concordancia con los estudios de Trueman, (1971)<sup>(191)</sup> y Nesaratnam & Bott, (1984)<sup>(192)</sup>. La eficacia de la concentraciones más altas de biocida en el control de la biopelículas se puede atribuir a una mejor capacidad, por parte del biocida, para atacar y penetrar la barrera debida a la productos extracelulares. Se podrían permitir concentraciones más altas de NaClO para compensar el cloro usado en romper o reaccionar con los productos extracelulares.<sup>(191)</sup>

El rápido crecimiento de las biopelículas observado en los dos primeros días se podría atribuir a la producción de más polímeros extracelulares, cuando los microorganismos reaccionan al NaClO, en vez de producirse un aumento en el crecimiento bacterial.<sup>(193,194)</sup>

Bryers, (1978)<sup>(195)</sup> puntualizó que la capa de polímeros extracelulares no es una matriz pasiva, sino que presenta respuesta física, química y eléctrica a varios estímulos ambientales.

Nesaratnam & Bott, (1984)<sup>(192)</sup> en sus publicaciones aporta dos métodos comunes de dosificación de biocida para el control del fouling. Afirma que una dosificación continua a nivel bajo es lo más efectiva para la prevención del fouling

biológico, mientras que un alto nivel de biocida en una de corta duración (tratamiento de choque) es más apropiado para desestabilizar las películas.

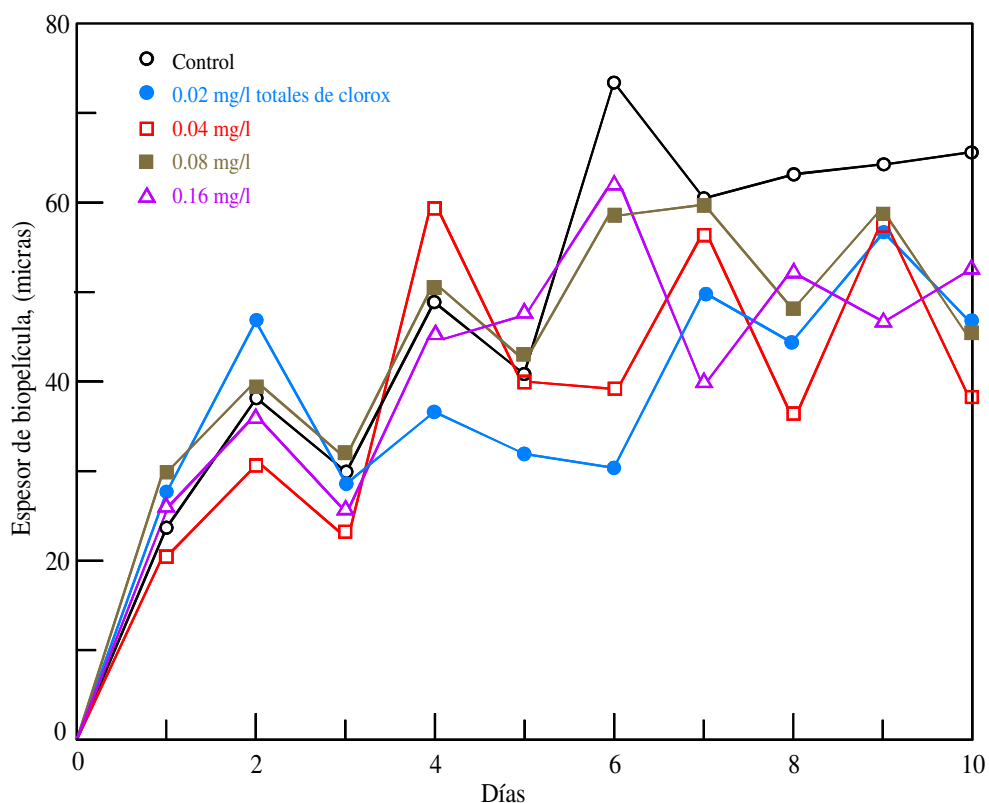


Figura II.96. Efecto de diferentes concentraciones de *clorox* sobre el espesor de biopelícula cuando se dosifica diariamente la décima parte del biocida total que se utilizó en el caso anterior.<sup>(190)</sup>

El experimento presentado por Hassan & Oh, (1989)<sup>(190)</sup>, cuyos resultados se muestran en la figura II.96, están en contradicción con los estudios de Nesaratnam & Bott, (1984)<sup>(192)</sup>, puesto que, se realizan dosificaciones de baja concentración de biocida a lo largo del tiempo (dosificación continua) y las pendientes son más elevadas que en el caso mostrado en la figura II.95, donde se realizaba un tratamiento de choque. Este resultado de dosificación diaria con bajas concentraciones de biocida se puede atribuir parcialmente a la reducción de carga de choque que acompaña normalmente a las dosificaciones de golpe o impacto fuerte. La dosificación diaria de biocida también

reduce la toxicidad al actuar sobre los microorganismos debido a los altos valores de dilución del biocida. Los microorganismos también se adaptarán más fácilmente y a una velocidad mayor a concentraciones más bajas de biocidas.

Speece, (1987)<sup>(196)</sup> aportó que a concentraciones diluidas, los microorganismos metabolizan fácilmente el biocida.

Atkinson, (1974)<sup>(197)</sup> subrayó la necesidad de conocer el tipo de microorganismos implicados en la biopelícula para poder elegir el tipo de biocida a utilizar. La naturaleza del componente microbial influirá en la eficacia del biocida utilizado.

Hassan & Oh, (1989)<sup>(190)</sup> en otro de sus experimentos aplicaron biocida en las diferentes fases de crecimiento de la biopelícula (figura II.97). Se utilizaron cuatro reactores de biopelícula diferentes para observar su desarrollo. A tres de ellos se les dosificaron con 1.6 mg/l de *clorox* a tiempos diferentes, correspondiéndose con diferentes fases de crecimiento de la curva típica de biopelícula (colonización, crecimiento exponencial y aplanamiento). Los resultados demostraron un inmediato decrecimiento en el espesor de la biopelícula cuando las dosis fueron llevadas a cabo en la fase logarítmica y estacionaria de la curva de crecimiento. Cuando se dosifica al comienzo del proceso de formación de la biopelícula, en la fase de retraso de crecimiento de la curva se observa una respuesta similar a la del control de los tres primeros días. Se observó también que la dosificación en la fase logarítmica de crecimiento da como resultado un mejor control del crecimiento de la biopelícula.

Bryers, (1987)<sup>(195)</sup> indicó que la fisiología de las biopelículas difieren unas de otras de las celdas suspendidas. Los efectos del biocida sobre las diferentes fases en la curva de crecimiento de la biopelícula apoya esta teoría. Una curva de crecimiento de biopelícula se puede dividir claramente en diferentes fases, cada una exhibiendo una fisiología diferente. La fase logarítmica es un periodo de multiplicación activa de las



celdas mientras que la fase de aplanamiento es indicativa de una condición donde hay una falta de nutrientes y una acumulación de productos tóxicos.

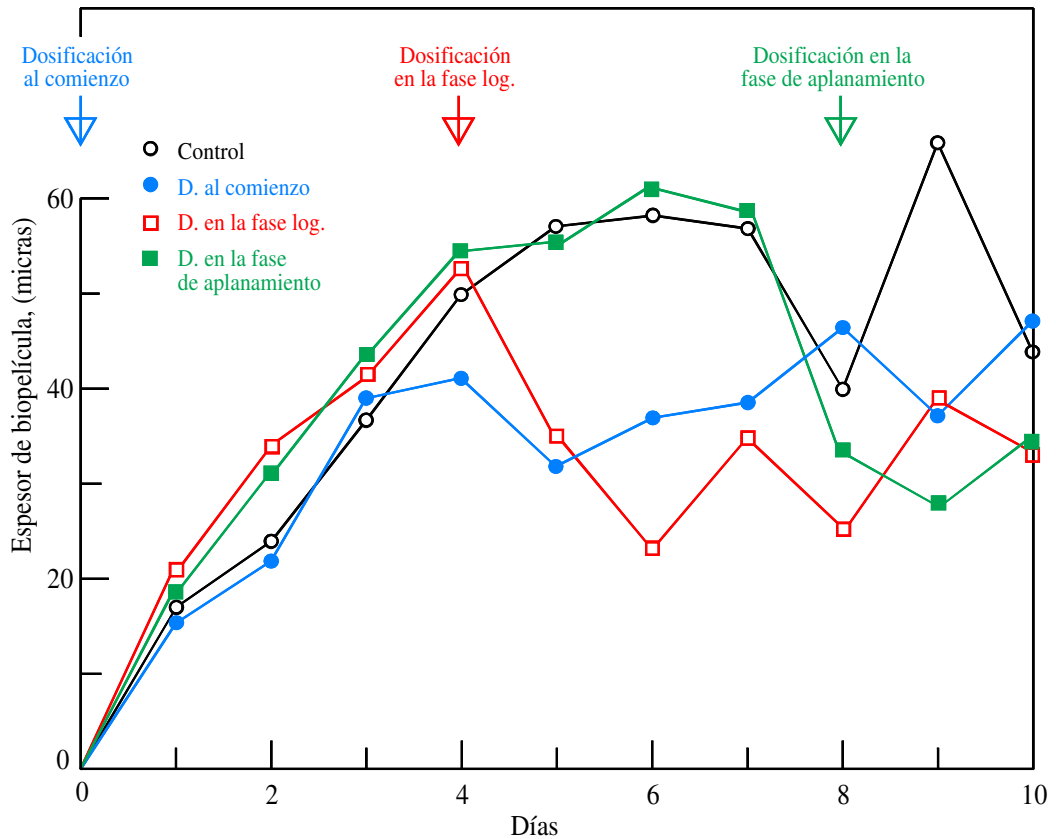


Figura II.97. Efecto de 1.6 mg/l de *clorox* sobre el espesor de la biopelícula cuando se dosifica en las diferentes fases de crecimiento.<sup>(190)</sup>

Un factor de gran influencia sobre el crecimiento del biofouling es la temperatura. En las regiones tropicales la temperatura ambiente ronda los 28 °C por lo que la temperatura de salida del agua de los sistemas cuyo enfriamiento se efectúa mediante torre de refrigeración es de unos 5 °C más alta que la temperatura ambiente. El aumento de la temperatura favorece el efecto del biocida aumentando la eficacia del mismo, este efecto se manifiesta de forma clara por encima de los 38 °C.

Hassan & Oh, (1989)<sup>(190)</sup> realizaron experimentos sobre la temperatura y el biocida. Realizaron dos experimentos, uno con tubos de control, sin adicionar biocida, y el otro dosificando 1.6 mg/l de *clorox* al comienzo del experimento. Las temperaturas del estudio en los dos experimentos fueron de 28°C, 33 °C, 38 °C y 43 °C. El efecto sinérgico de la temperatura y el biocida sobre la biopelícula se observa en la figura II.98.<sup>(190)</sup>

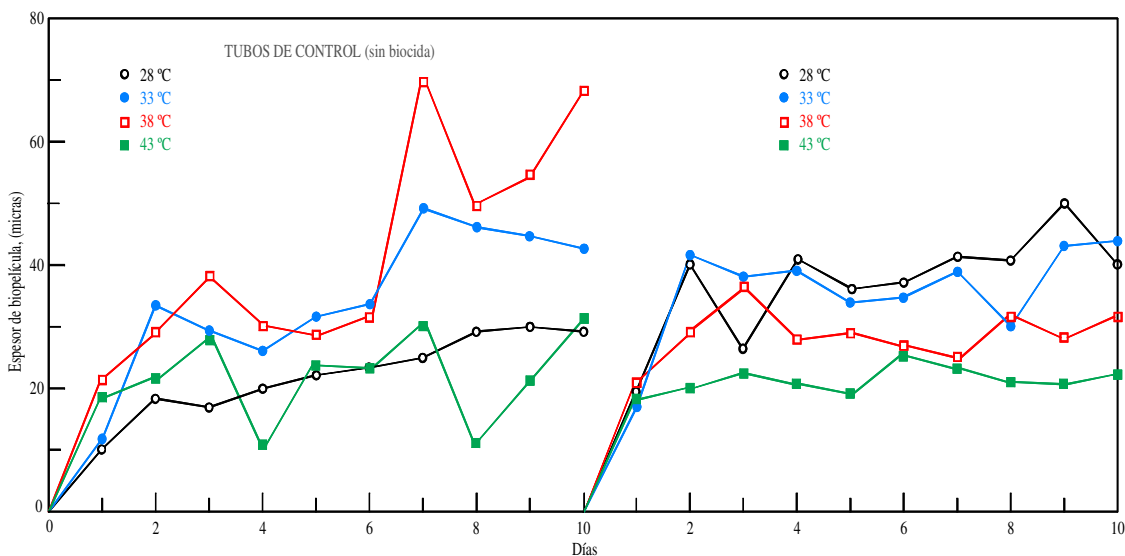


Figura II.98. Efecto de las diferentes temperaturas sobre el espesor de la biopelícula cuando se dosifica 1.6 mg/l de *clorox* al comienzo de la dosificación del experimento. Las tendencias de la izquierda pertenecen a los experimento de control, sin ningún tipo de biocida.

Los estudios realizados por Hassan & Oh, (1989)<sup>(190)</sup> han demostrado la necesidad de afrontar ensayos sobre plantas reales que permitan establecer las condiciones óptimas y las dosis precisas de biocida para ejercer un buen control del biofouling. Las conclusiones generales de estos estudios se pueden resumir en los cuatro apartados siguientes:

1. Cuanto mayor es la dosis inicial, mayores serán los efectos sobre la biopelícula.

2. La aplicación diaria de una décima parte de la dosis inicial no tiene virtualmente efecto sobre la biopelícula.
3. El tratamiento del biofouling en diversas etapas de la curva de crecimiento no tiene efecto sobre el espesor final de la biopelícula.
4. El incremento de la temperatura por encima del valor crítico puede mejorar la eficacia del biocida al menos a corto plazo.

Chow et al., (1984)<sup>(198)</sup> han considerado la cloración de precisión como una de las alternativas más innovadoras y prometedoras para la reducción del fouling microbiológico en los condensadores minimizando al mismo tiempo la descarga de cloro en el efluente de las instalaciones industriales.

En USA la EPA fijó estas descargas en noviembre de 1982 en un valor de CRT de 0.2 mg/l, estas restricciones han motivado un interés especial de la actividad industrial por reducir el CRT en la descarga, proliferando al mismo tiempo otros sistemas de tratamiento como los sistemas térmicos y mecánicos ya citados anteriormente. Estos sistemas han sido aplicados de forma específica sin obtenerse siempre resultados satisfactorios y resultando costosos. Biocidas alternativos como el BrCl, ClO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> han sido cuestionados a menudo debido a su agresividad medioambiental y a su efectividad como biocida.

La cloración de precisión surgió como un método para usar el cloro con mucha más efectividad. Este sistema de cloración representa una gran ventaja con respecto a la cloración convencional, pues se inyecta el cloro en el flujo de agua refrigerante de forma que todos los tubos son tratados simultáneamente. El sistema de cloración de precisión requiere la adopción de medidas encaminadas a inyectar la dosis de cloro precisa en cada tubo. Esto ha propiciado la aparición de diferentes sistemas que se encargan de facilitar la labor de inyección de cloro de las toberas pulverizadoras.

En unos casos la inyección del biocida se efectúa en un único punto fijo situado en la parte final de tubería que descarga en la caja de agua. Otro sistema empleado consiste en varios puntos de dosificación repartidos por la zona frontal de la caja de agua, dotados de sondas fijas que pulverizan el biocida justo enfrente de la placa de tubos. Una variante de este sistema consiste en posibilitar el movimiento de las sondas de forma que el biocida puede ser inyectado sobre un área mayor del frontal de la placa tubular. El sistema más preciso consta de un punto de inyección en la parte frontal de la caja de agua que mediante un tubo flexible canaliza el biocida hasta una guía deslizante que puede desplazarse verticalmente a lo largo de toda la placa de tubos repartiendo el producto justo a la entrada de cada tubo.<sup>(198)</sup>

### Modelos de cloración

El ciclo de cualquier tratamiento de dosificación con  $\text{Cl}_2$  puede representarse de forma simplificada como la suma de dos fases:

1. La primera se puede representar por el período de acumulación con su correspondiente resistencia al fouling,  $R_{f_a}$ , en el período,  $P$ , entre tratamientos.
2. La segunda eliminación  $R_{f_e}$ , de duración breve, después de un tratamiento de concentración,  $C$ , de duración,  $D$ .

La resistencia al fouling,  $R_f$ , como se ha visto anteriormente en este trabajo de Tesis Doctoral sobre la medición del biofouling, puede medirse en términos de una o más de las siguientes variables:

- Masa de la biopelícula, espesor, número de células, COT de la biopelícula, etc; considerándose a éstas como medidas directas.
- Resistencia friccional del fluido y resistencia a la transferencia de calor, correspondientes al grupo de medidas indirectas.

La acumulación positiva del depósito de fouling puede representarse por un coeficiente específico que describe el incremento por unidad de  $R_f$  presente por unidad de tiempo:

$$\frac{dR_f}{dt} = K_a \cdot R_f^n \quad [\text{II.122}]$$

donde,

$K_a$  = coeficiente de tasa específico

$n$  = exponente

Las progresiones hipotéticas para  $n = 0$  y  $n = 1$ , se presentan en la figura II.99. La ecuación [II.122] resulta de un aumento continuo de  $R_f$ , y no representa a la zona de aplanamiento, aunque la progresión de acumulación de biopelícula si la incluye. Esta presunción, no obstante, es aceptada en muchas aplicaciones, por ejemplo, en tratamientos en plantas industriales donde no se deja crecer la biopelícula puesto que se dosifica antes.

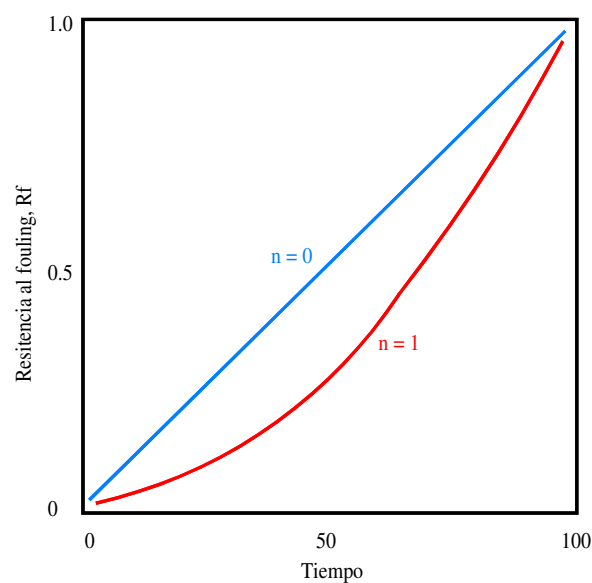


Figura II.99. Velocidad de acrecentamiento de biopelícula por coeficiente de tasa específico,  $K_a$ , y  $n$ , (ecuación [II.122]). Se presenta las progresiones hipotéticas para  $n = 0$  y  $n = 1$ .<sup>(187)</sup>

El modelo de cloración que se presenta a continuación es una modificación del de Novak, (1982)<sup>(199)</sup>. En la figura II.100 se representa la progresión de acumulación y eliminación de la biopelícula para  $n = 0$ . En principio se experimenta un incremento continuo de  $R_f$ , no alcanzándose la fase de aplanamiento que se representa generalmente en los procesos de acumulación de biopelícula; en las instalaciones industriales reales el tratamiento se realiza a menudo con una frecuencia diaria no permitiendo que la fase de aplanamiento pueda alcanzarse.

Investigaciones llevadas a cabo por Norrman et al., (1977)<sup>(121)</sup> y Characklis, (1990)<sup>(187)</sup> en laboratorio han confirmado que el exponente  $n$  varía entre 0 y 0.8 en el caso de no existir tratamiento previo se puede considerar  $n = 0$ , resultando la ecuación II.9:

$$R_f = K_a \cdot P \quad [\text{II.123}]$$

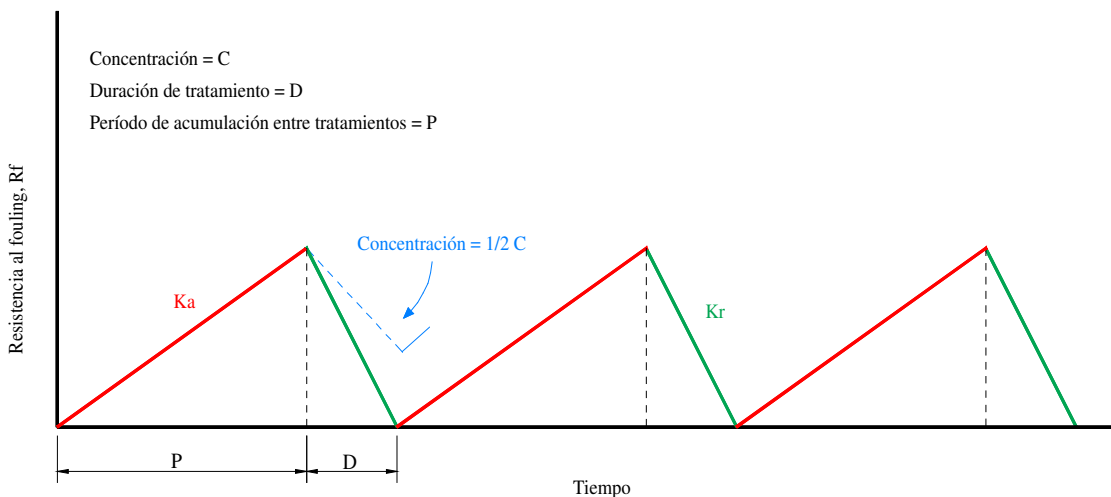


Figura II.100. Representación del proceso de acumulación y eliminación del biofouling, cuando se lleva a cabo una determinada técnica de cloración.<sup>(187)</sup>

Los parámetros medioambientales tales como COT en el agua de refrigeración, y los parámetros de operación, como la velocidad del agua, ejercen su influencia sobre el

valor de  $K_a$ . Otro de los factores que pueden alterar el valor antes mencionado es el fouling residual,  $Rf_r$ , que pueda permanecer en los equipos después de algún tipo de tratamiento mecánico ó químico.

El proceso de desprendimiento o eliminación de la biopelícula resultante del proceso de cloración está descrito por la siguiente ecuación:

$$\frac{dRf}{dt} = -K_e \cdot C_a \cdot (Rf - Rf_r)^m \quad [\text{II.124}]$$

donde,

$K_e$  = coeficiente de tasa específico

$m$  = exponente que toma valores comprendidos entre 0 y 1

$C_a$  = concentración de cloro en la biopelícula depositado en la superficie,  $[\text{ML}^{-3}]$

La masa de biopelícula eliminada es directamente proporcional a la cantidad de biopelícula acumulada antes de la cloración. Los datos aportados por las investigaciones<sup>(121,187)</sup> bajo condiciones experimentales idénticas, indican que el espesor de la biopelícula eliminada como resultado de la cloración está linealmente relacionado con el espesor inicial de la biopelícula. Los datos también indican que esta relación solo se cumple hasta que se alcanza un espesor aproximado de 40  $\mu\text{m}$ , valor que corresponde experimentalmente a la subcapa viscosa en los ensayos realizados.

A un nivel macroscópico, se puede considerar que el cloro dosificado al sistema está relacionado mediante la siguiente expresión:

$$C_d = C_a + C_w + C_e \quad [\text{II.125}]$$

donde,

$C_d$  = concentración de cloro dosificada al agua,  $(\text{g}/\text{m}^3)$ ,  $[\text{ML}^{-3}]$

$C_w$  = demanda de cloro en del agua de refrigeración,  $(\text{g}/\text{m}^3)$ ,  $[\text{ML}^{-3}]$

$C_e$  = concentración de cloro en el efluente, ( $\text{g/m}^3$ ), [ $\text{ML}^{-3}$ ]

La resistencia a la transferencia de calor resultante del proceso de eliminación puede calcularse mediante la ecuación:

$$Rf_e = -K_r \cdot C_a \cdot D \quad [\text{II.126}]$$

donde,

$D$  = duración del tratamiento, [t]

Para la realización del cálculo de la dosis óptima de cloro se puede considerar que toda la resistencia a la transferencia de calor experimentada durante el proceso de acumulación en el período  $P$  es eliminada por el tratamiento de cloro, de tal forma que:

$$Rf = Rf_e$$

Combinando las ecuaciones [II.123] y [II.126] se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$K_a \cdot P = K_r \cdot C_a \cdot D \quad [\text{II.127}]$$

$$K_{a/r} = \frac{K_a}{K_r} = \frac{C_a \cdot D}{P} \quad [\text{II.128}]$$

donde,

$K_{a/r}$  = coeficiente de correlación (signo negativo)

La relación  $K_{a/r}$  puede usarse como un parámetro operacional, en el caso de conocerse esta relación, puede calcularse el valor de  $C_a \cdot D$  para un período  $P$  dado. De esta forma, la relación  $K_{a/r}$  puede usarse para la determinación de  $P$  en un sistema en operación, siendo un reflejo lo suficientemente sensible de los límites máximos superiores de  $Rf$ . Los valores máximos obtenidos representan el valor máximo aceptable de resistencia al fouling para el rendimiento del equipo. Estas medidas de  $K_{a/r}$  varían con



el lugar específico de operación y con las variables medioambientales, siendo en todo momento objeto de numerosos análisis.

Los coeficientes  $K_a$  y  $K_r$ , mencionados anteriormente, pueden ser calculados de forma continua mediante monitorización del equipo objeto de análisis realizando la supervisión del factor  $R_f$  con un sistema de monitorización del fouling. El análisis efectuado utilizando esta técnica permite una aproximación racional para el análisis del tratamiento biocida de un sistema con presencia de biofouling, permitiendo así la determinación de la efectividad de la dosis de biocida que se ha utilizado.

Al-Hoti et al., (1989)<sup>(105)</sup> han desarrollado un modelo para minimizar el uso del cloro para el control del biofouling en los procesos industriales. Para el desarrollo del modelo se han basado en experiencias realizadas por otros autores como Characklis,(1982)<sup>(200)</sup> que define el proceso de fouling como resultado de las cuatro etapas siguientes:

1. Transporte de materias solubles y partículas al soporte húmedo
2. Adherencia microbiana y partículas químicas al soporte húmedo
3. Reacción química y crecimiento microbiano sobre la superficie e interior del depósito
4. Desprendimiento o arrastre de porciones del depósito desde la superficie húmeda por las fuerzas cortantes del fluido

A su vez la progresión de la acumulación de la biopelícula se puede dividir en tres fases, como ya se ha descrito en el apartado II.2.2, de esta Tesis Doctoral (Figura II.41):

1. Fase de inducción o formación inicial de la biopelícula
2. Fase de crecimiento o acumulación exponencial
3. Fase de aplanamiento

Usando estas fases y los procesos descritos con anterioridad sobre los que se ha hecho referencia en apartados anteriores se ha intentado realizar modelos que representen la acumulación de biopelícula en los tubos de un condensador. Éste es el caso de Bryers & Characklis, (1981)<sup>(201)</sup> y Characklis, (1981)<sup>(202)</sup> que han desarrollado datos de laboratorio para identificar cada proceso y así, predecir el efecto de diferentes parámetros del desarrollo de la biopelícula. Estos autores propusieron un modelo para predecir el valor inicial de acumulación de la biopelícula usando una expresión de primer orden:

$$\frac{dx}{dt} = \beta (x) \quad [\text{II.129}]$$

donde,

$x$  = espesor de la biopelícula, [L]

$\beta$  = crecimiento inicial constante, que representa los efectos resultantes de la biomasa, valor de crecimiento, tasa de acumulación de la biopelícula, y número de Reynolds

Integrando la expresión y usando los resultados del laboratorio, se obtiene la siguiente ecuación:

$$x_A(t) = x_{AO} \cdot e^{\left(\frac{K_1 \cdot X \mu t}{Re}\right)} \quad [\text{II.130}]$$

El valor resultante de primer orden ( $K$ ) fue tomado como una función lineal de  $X$ ,  $Re$  y  $\mu$ . El modelo es simple, aunque en ocasiones la necesidad de medir los diferentes parámetros hace que su uso presente dificultades. Se han propuesto otras ecuaciones para la representación del modelo del estado inicial de crecimiento de la biopelícula, como la de La Motta, (1974)<sup>(203)</sup>:

$$\delta = \Delta_0 e^{(\mu t)} \quad [\text{II.131}]$$

donde,

$\delta$  = espesor de la biopelícula, [L]

$\mu$  = crecimiento específico de la biopelícula de valor constante, [ $t^{-1}$ ]

$$\mu = \text{máx} \frac{S_i}{K_s + S_i}, [t^{-1}]$$

$K_s$  = constante numérica

$S_i$  = concentración del substrato en el efluente, [ $ML^{-3}$ ]

En la expresión [II.131] se asume que la masa de la biopelícula es proporcional a su volumen manteniéndose constante la densidad de ésta. El modelo descrito resulta simple y fácil de usar en aplicaciones prácticas pero está limitado por la ausencia de parámetros, entre otros las concentraciones del substrato.

Todos los modelos intentan predecir el valor de la acumulación de la biopelícula, no siendo ninguno efectivo a la hora de relacionar los efectos de la cloración con el valor modelado de la acumulación de la biopelícula.

Characklis et al, (1985)<sup>(204)</sup> describe los procesos que ocurren durante la ejecución del control del biofouling con cloro de la siguiente forma:

1. El cloro introducido en el tubo reacciona con los componentes que demandan cloro (células y reductores químicos) en el agua.
2. El cloro es transportado a través de la masa de fluido hasta la interfase agua biopelícula.
3. El cloro se difunde y reacciona dentro de la biopelícula.

Otro de los modelos propuestos para predecir el proceso de acumulación de biopelícula cuando se trata con cloro, utiliza la ecuación [II.129], modificándola para incluir un término de decadencia causado por la cloración.

$$x_t = x e^{(\beta t)} - X_0 e^{(v t^*)} \quad [\text{II.132}]$$

donde,

$X_0$  = espesor inicial de la biopelícula, [L]

$\beta$  = constante de velocidad de crecimiento de la biopelícula, [ $t^{-1}$ ]

$v$  = constante de destrucción de cloro, [ $t^{-1}$ ]

$t$  = tiempo de crecimiento de la biopelícula, [t]

$t^*$  = tiempo de cloración, [t]

La ecuación anterior puede predecir la destrucción de la biopelícula como una función de la concentración de cloro y el tiempo de contacto, este modelo es fácil de usar, pero no tiene en cuenta el efecto de la periodicidad del tratamiento integrando sólo crecimiento exponencial y decadencia.<sup>(105)</sup>

Los modelos de biofouling mencionados han sido desarrollados en base a determinadas funciones y datos procedentes de ensayos de laboratorio. Bajo condiciones reales, parámetros como las funciones asumidas y los datos de laboratorio están íntimamente relacionados entre sí y sus efectos sobre el fouling pueden cambiar cuando estas mediciones se llevan a cabo en el laboratorio. La importancia de un parámetro u otro puede ser una función específica del lugar. Al mismo tiempo, las variaciones estacionales pueden también jugar un importante papel en la velocidad de formación del biofouling en un condensador. El desarrollo del biofouling es en definitiva un proceso complejo que de momento no ha sido del todo entendido. Esto dificulta la tarea de modelado debido a la intervención de numerosos parámetros complicándose aún más al sumarse a estos factores el efecto producido por la cloración sobre la acumulación de la biopelícula. Deben desarrollarse, por lo tanto, aproximaciones que reemplacen los datos estimados de valor constante por otras cantidades de datos reales. La base de esta aproximación es la relación:

$$R = F_0 - F_C \quad [\text{II.133}]$$

donde,

$R$  = reducción de la acumulación del fouling en el condensador debida al tratamiento de cloro

$F_0$  = tasa de fouling sin tratamiento

$F_C$  = tasa de fouling con tratamiento de cloro

Utilizando esta aproximación se pueden considerar todos los parámetros que afectan al fouling incluyendo las variaciones estacionales pueden ser considerados. La tasa de biofouling existente en el condensador se puede determinar mediante la medición de las pérdidas de calor o los cambios en la presión de vacío que se manifiestan con el tiempo cuando no se practica ningún tipo de tratamiento químico. Ésta es una información disponible en las instalaciones industriales puesto que se mide rutinariamente durante el funcionamiento de la planta. De igual modo, también es posible disponer de estos datos cuando se aplica un tratamiento de cloración, pudiendo reflejar la decadencia o reducción del fouling en el condensador como consecuencia del tratamiento efectuado.

Si se utiliza la información disponible de la planta (condensador sin tratamiento y condensador con un tratamiento determinado), se puede determinar el rendimiento del condensador y la capacidad de control del biofouling cuando se aplica un determinado régimen de tratamiento. La figura II.101 muestra las curvas típicas de fouling para esta situación.

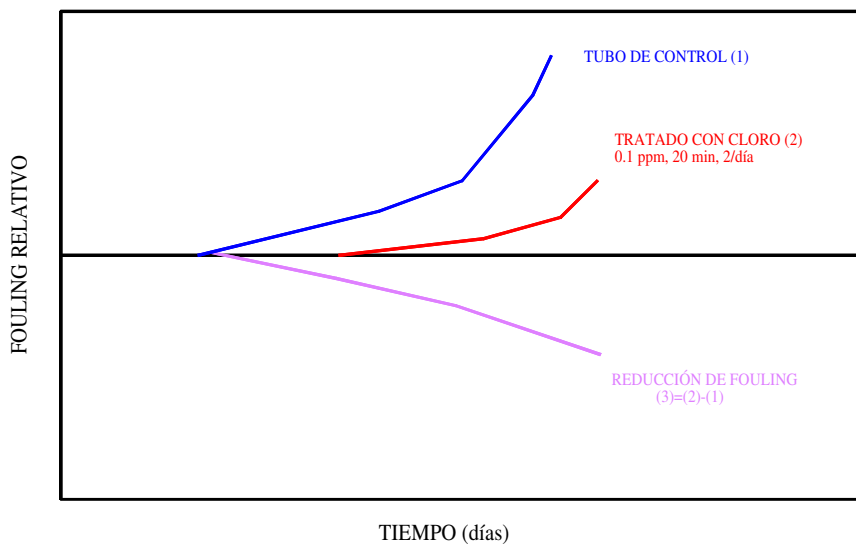


Figura II.101. Curva típica representativa del fouling en un tubo de condensador.<sup>(105)</sup>

La inactivación cinética se puede medir fácilmente por el rendimiento de un estudio de desinfección típico, utilizando cloro en las concentraciones adecuadas en ensayos de laboratorio de duración igual al tiempo de contacto de la instalación real. Estos ensayos de laboratorio se representan en la figura II.102.

Utilizando los datos mostrados en la figura, el porcentaje de reducción de la población de células bacterianas puede determinarse para cada concentración de desinfectante y cada tiempo de contacto. Este factor de reducción de la población representa la decadencia de los componentes impuesta por cada aplicación de desinfectante. Si se asume un efecto lineal entre el número de tratamientos aplicados y la reducción del fouling en el condensador, se puede proponer la siguiente relación:

$$R(t) = K (\xi) (\theta) \quad [\text{II.134}]$$

donde,

$R(t)$  = reducción del fouling en el condensador a tiempo  $t$

$\xi$  = porcentaje de desactivación debido a una concentración dada de cloro y un tiempo de contacto

$\theta$  = número de tratamientos por día, [ $\#t^{-1}$ ]

K = coeficiente de transformación

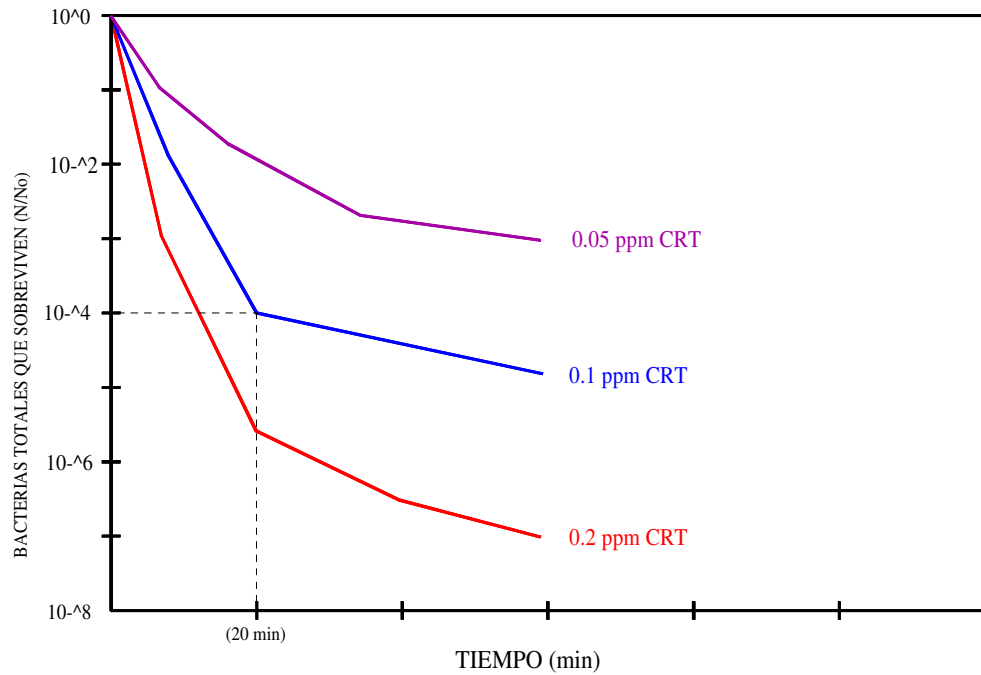


Figura II.102. Cinéticas de eliminación típicas para un sistema acuático natural usando cloro.<sup>(105)</sup>

Los modelos descritos anteriormente constituyen una poderosa herramienta para los operadores de las plantas, pudiendo proporcionar esquemas de dosificación de cloro más eficientes basados en las siguientes consideraciones:

1. Concentración del producto
2. Tiempo de contacto
3. Número de aplicaciones por día para una condición estacional dada

Usando estos esquemas de tratamiento, el suministro de cloro puede mantener las instalaciones industriales dentro de un determinado factor de limpieza, dando como

resultado un menor costo de operación de la planta y manteniendo al mismo tiempo un bajo nivel de CRT en la descarga.<sup>(105)</sup>

Stewart et al.,(1996)<sup>(205)</sup> propusieron un modelo de acción de biocida contra las biopelículas que se podría adaptar al cloro. Los procesos incorporados en el modelo incluyen flujo neto en un reactor, transporte de las especies disueltas en la biopelícula, consumo de substrato por el metabolismo bacterial, crecimiento bacterial, advección de las masas de la células dentro de la bipelícula, desprendimiento de las células desde la biopelícula, muerte de la célula y concentración del biocida que realiza la desinfección. El modelo abarca varias características generales de la acción del agente antimicrobial contra las biopelículas, entre estas características caben destacar:

1. Desinfección rápida seguida de recrecimiento de la biopelícula
2. Desprendimiento más bajo que la desinfección
3. Reducción susceptible de los microorganismos en las biopelículas

Los resultados sostienen la admisibilidad de un mecanismo de resistencia de biopelícula en la que el biocida se neutraliza debido a la reacción con los constituyentes de la biopelícula, originando una reducción en la concentración de biocida neto y más significativamente, los gradientes de concentración de biocida dentro de la biopelícula. Los experimentos y análisis establecen que los parámetros de entrada influyen directamente con las variables de respuesta. Una de cada tres variables de respuesta son sensibles a cada uno de los cinco parámetros de entrada, pero la mayoría son sensibles al espesor de biopelícula inicial y consecuentemente más susceptibles al coeficiente del porcentaje de desinfección del biocida. El modelo de regresión estática da lugar a ecuaciones simples para aproximaciones de variables de respuesta a situaciones dentro del rango de las condiciones cubiertas por el experimento. El modelo debería ser útil como una herramienta para el estudio de estrategias de control de biocida alternativo. Por ejemplo, las experimentos proponen que los intervalos de tiempo entre



dosificaciones de biocida están en relación con el espesor de la biopelícula, es decir, con el control de este tiempo se podría optimizar tal espesor.<sup>(205)</sup>

### Cloruro de bromo

Este tipo de tratamiento fue introducido en el año 1973 por la compañía *Dow Chemical Company* como resultado de los impedimentos que representaba la regulación medioambiental en lo referente al uso de productos químicos. El tratamiento BrCl es mucho menos agresivo para el medio marino que el tratamiento con cloro exclusivamente y, sin embargo, tiene un buen comportamiento biocida.

Cuando el tratamiento con BrCl entra en contacto con una solución acuosa se hidroliza formando HBrO, que es un eficaz agente desinfectante, e NaClO mediante las siguientes reacciones:



Debido a estas hidrólisis, el resultado final es que los problemas causados por el cloro libre y las cloraminas cuando estos productos son componentes del agua de refrigeración de las plantas industriales se ven reducidos notablemente.

Wackenhuth & Levine, (1977)<sup>(206)</sup> investigaron sobre la viabilidad del cloruro de bromo para su uso como antifouling en las plantas de vapor destinadas a la generación de energía eléctrica, determinando si el uso de estos productos representa una alternativa viable al cloro en el mantenimiento de la limpieza de los equipos de intercambio de calor. La instalación donde se realizaron los estudios se muestra en la figura II.103. El agua de refrigeración del condensador se toma de un río mediante dos bombas

circuladoras una para cada condensador. El sistema está diseñado para que pueda dosificar cloro y cloruro de bromo mediante unos difusores. En el efluente tiene instalado dos tomas de muestras de agua para la realización de la analítica.

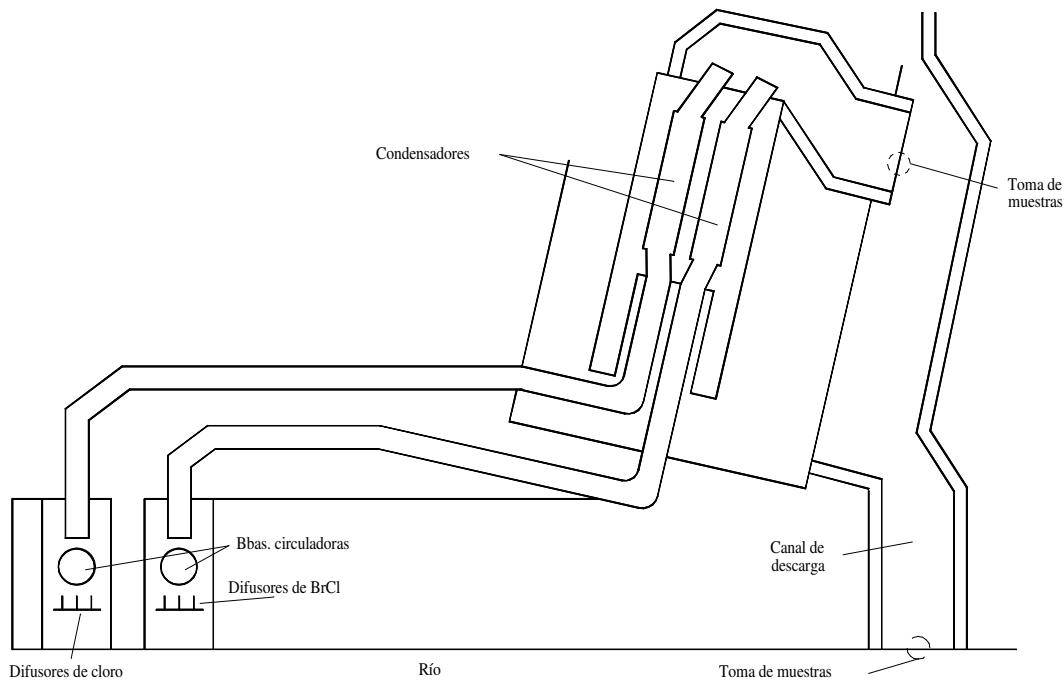


Figura II.103. Instalación de un sistema de refrigeración con dosificación combinada de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{BrCl}$ .<sup>(206)</sup>

Los resultados de las investigaciones fueron los siguientes:

1. El tratamiento con  $\text{BrCl}$  puede mantener las condiciones de limpieza requeridas en un condensador, cuando se inyecta en el circuito con una frecuencia de 3 veces diarias durante 20 minutos en una cantidad suficiente para mantener un  $\text{BrCl}$  residual a la salida del equipo comprendido entre 0.2 y 0.5 mg/l.
2. La cantidad de  $\text{BrCl}$  añadido al agua de alimentación fue aproximadamente igual a la utilizada con el tratamiento de cloro para mantener los 0.5 mg/l de halógeno libre residual en la salida del condensador.

3. La tendencia a degradarse del BrCl total residual en el agua de refrigeración resultó, en determinados casos, mayor que la del CRT y en otros aproximadamente la misma.
4. Durante el período de pruebas, los análisis realizados sobre las muestras tomadas en los diferentes escenarios indicaron que el BrCl total residual fue significativamente menor que el cloro residual total.

Se puede afirmar, por lo tanto, que el uso de BrCl representa una alternativa viable para el mantenimiento de las condiciones de operación de los equipos ante el problema del biofouling.

Cuando el cloro y el bromo se añaden al agua, un cierto porcentaje se transforma en HClO y HBrO mientras que lo restante se disocia en forma de NaClO e iones BrO<sup>-</sup>. Los aniones son unas 40 veces menos efectivos que los ácidos como biocidas, aumentando su degradación con el pH. El HClO se disocia más que el HBrO a pH altos. En sistemas de refrigeración con altas concentraciones de NH<sub>4</sub>, el HClO y el HBrO reaccionan lentamente con él para formar cloraminas, las cuales son menos efectivas como biocidas que el ClO<sup>-</sup>. En otros casos el bromo reacciona de forma similar para formar bromaminas, pero las bromaminas son mejores biocidas que las cloraminas.

Bajo estas condiciones, la adición de NaBr y la aplicación de Cl<sub>2</sub> puede incrementar la efectividad biocida al mismo tiempo que se reduce la cantidad total de agentes oxidantes añadidos.

De tal forma, que la cantidad total de Br<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub> empleada cuando se aplica un programa de adición del compuesto BrCl deberá ser menor que la cantidad total utilizada en un programa sólo de cloración y además deberá tener la misma o más efectividad. Otra de las ventajas del uso del bromo es la rápida eliminación del bromo y las bromaminas en las aguas receptoras, minimizando, por lo tanto, el impacto ambiental. Por estos motivos el NaBr es un producto utilizado con frecuencia como biocida en numerosas centrales térmicas e instalaciones industriales.

Franklin et al., (1991)<sup>(207)</sup> investigaron el efecto del tratamiento con biocidas como el  $\text{Cl}_2$  y el  $\text{BrCl}$  sobre las bacterias presentes en la biopelícula creada en la superficie de acero al carbono. Estos autores comprobaron la dificultad que entraña la evaluación microbiológica de la eficacia del biocida. El efecto del biocida sobre la corrosión del metal es a menudo difícil de entender en las plantas industriales. Los biocidas halógenos, como el  $\text{HClO}$  y el  $\text{HBrO}$  son agentes fuertemente oxidantes pudiendo ser corrosivos para los metales. El uso a bajas concentraciones de estos biocidas es recomendable para el tratamiento de los sistemas de agua de refrigeración con objeto de minimizar sus efectos corrosivos. Aunque se emplean bajas concentraciones de tratamiento pueden no resultar efectivos para las bacterias sensibles. Por lo tanto, la evaluación de la efectividad de estos tratamientos basada en su efecto sobre las células plactónicas puede proporcionar, en muchos casos, una falsa sensación de seguridad cuando en realidad el tratamiento no está siendo eficiente.

En las plantas industriales donde el agua procedente de los lagos o ríos es transportada hasta el sistema, un tratamiento biocida con 2 ppm una o dos horas al día es, a menudo, suficiente para ejercer un control del biofouling. Se ha demostrado que una concentración de 2 ppm de  $\text{HClO}$  son efectivas en la reducción de las bacterias plactónicas; pero, sin embargo, las bacterias sensibles pueden ser resistentes a estas concentraciones de biocida. Los resultados obtenidos por estos investigadores<sup>(207)</sup> demuestran que una concentración de 2 ppm de tratamiento de  $\text{NaClO}$  en un medio de pH 8.5 es inefectivo en la inhibición de las bacterias. Por otra parte, el tratamiento con cloro-bromo resultó también inefectivo. En ocasiones el tratamiento dio como resultado un incremento en la velocidad de corrosión del acero al carbono. En el caso de  $\text{NaClO}$  el tratamiento incrementa en un corto período de tiempo la tendencia a sufrir picaduras en el acero inoxidable, decreciendo posteriormente con el tiempo la velocidad de corrosión. Los resultados de estos estudios indican un incremento de la velocidad de corrosión a corto plazo en el acero al carbono cuando se llevan a cabo adiciones de grandes dosis de biocida.

### Sistemas con posibilidad de dosificación variada de biocida

En varias publicaciones que hacen mención a los trabajos de la EPRI, se presentan los resultados obtenidos en una planta de intercambiadores de calor donde se controla el biofouling con los biocidas cloro y cobre.<sup>(5,6,170)</sup>

Los experimentos fueron llevados a cabo por el Dpto. de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Miami, utilizando las instalaciones de los intercambiadores de calor la EPRI de USA. Esta instalación consiste en dos intercambiadores de calor alimentados por el interior de los tubos (de acero inoxidable y titanio) con agua salada como refrigerante. La planta está dotada de un sistema de motorización en cada uno de los tubos, para medir en continuo la resistencia a la transferencia de calor. Los resultados obtenidos se muestran en la figura II.104.

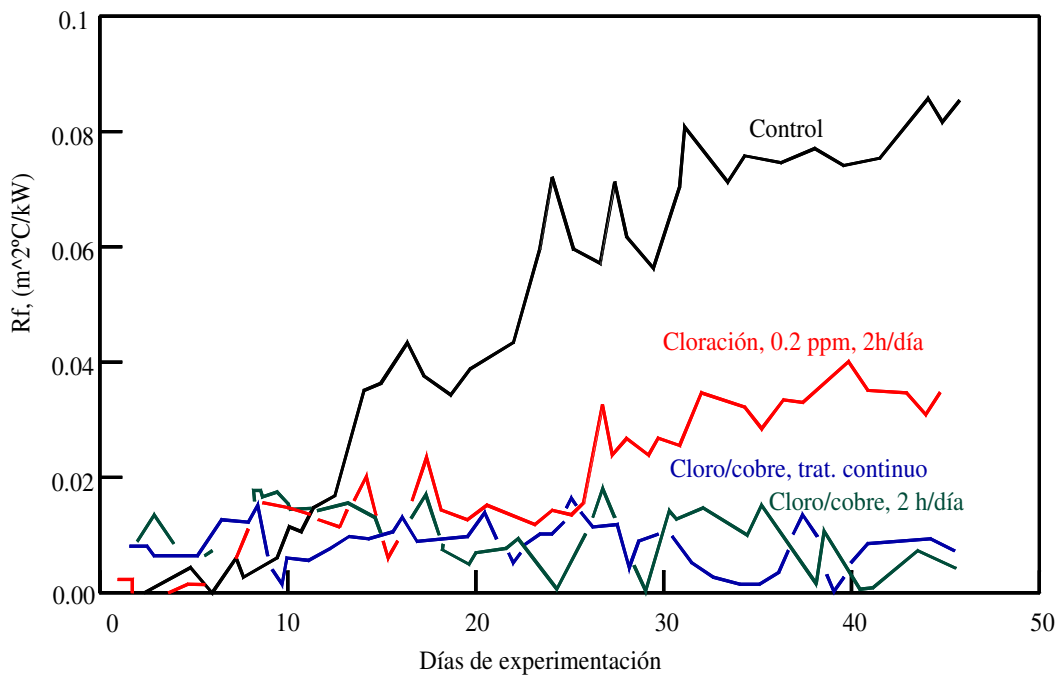


Figura II.104. Resultados experimentales del microfouling adherido a los tubos de un intercambiador de calor, cuando se dosifica con cloro y con cloro/cobre.<sup>(6,170)</sup>

En este experimento sólo se estudia la cloración convencional y un tratamiento de cloro/cobre. En la tendencia de cloración, (línea roja de la figura II.104), el cloro se dosificó como hipoclorito sódico, estando por debajo de los límites permitidos en USA ( $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  de CRT durante  $2 \text{ h}\cdot\text{d}^{-1}$ ). En las líneas tratadas con cobre/cloro (líneas verde y azul) se utilizó 5 ppb de cobre. Los resultados muestran en lo que se refiere a control del microfouling que el sistema cobre/cloro fue tres veces más efectivo que el tratamiento con cloro. Además de estudiar las tendencias mediante el sistema indirecto de medición del biofouling por el parámetro resistencia a la transferencia de calor, se analiza la biomasa del depósito adherido a los tubos. Los resultados de este trabajo se muestran en la figura II.105.

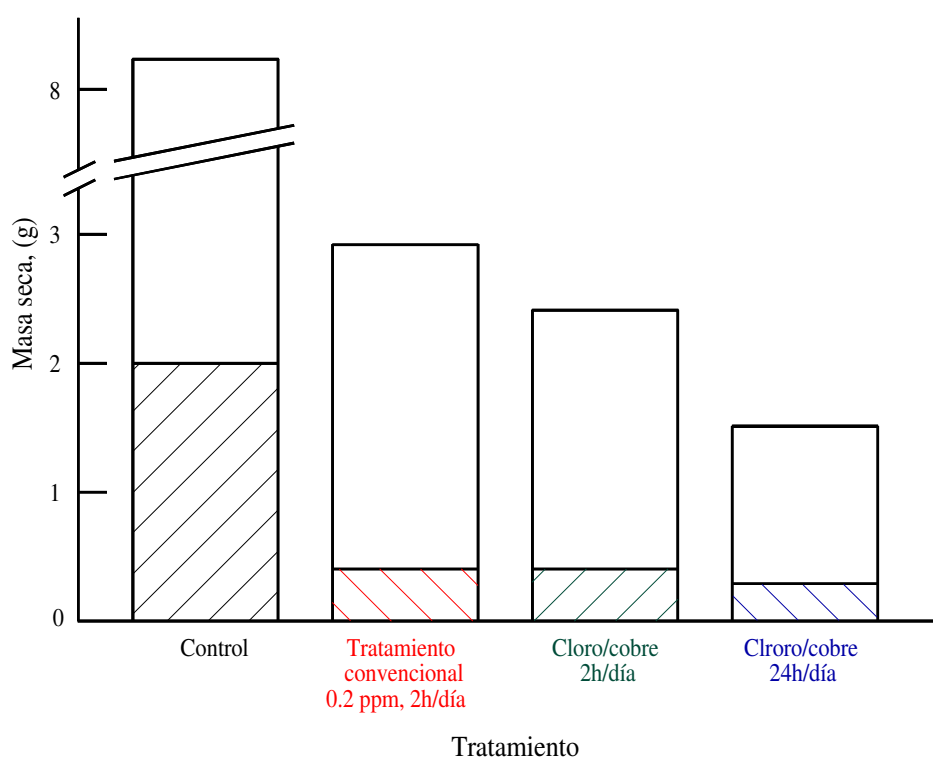


Figura II.105. Análisis de la biomasa del depósito cuando se utilizan diferentes técnicas de dosificación.<sup>(6)</sup>

No se conoce como responden las bacterias o microalgas cuando reaccionan con el cloro y el cobre. Jolley & Carpenter, (1983)<sup>(208)</sup> proponen que el cloro y el cobre actúan sobre la membrana de la célula originándola un daño físico, causando así el efecto antifouling. También sugieren que el cloro altera la permeabilidad de la membrana en los organismos que forman el microfouling, de esta forma, facilita el paso de los iones cobre a la célula donde interaccionan con los sistemas de proteínas y enzimas causando una disfunción celular.

Otra de las plantas con posibilidad de variación de biocidas es la diseñada por este equipo investigador, y sobre la que Girón, (1987)<sup>(1)</sup> realizó los experimentos para su Tesis Doctoral. La planta piloto esquematizada se representa en la figura II.106.

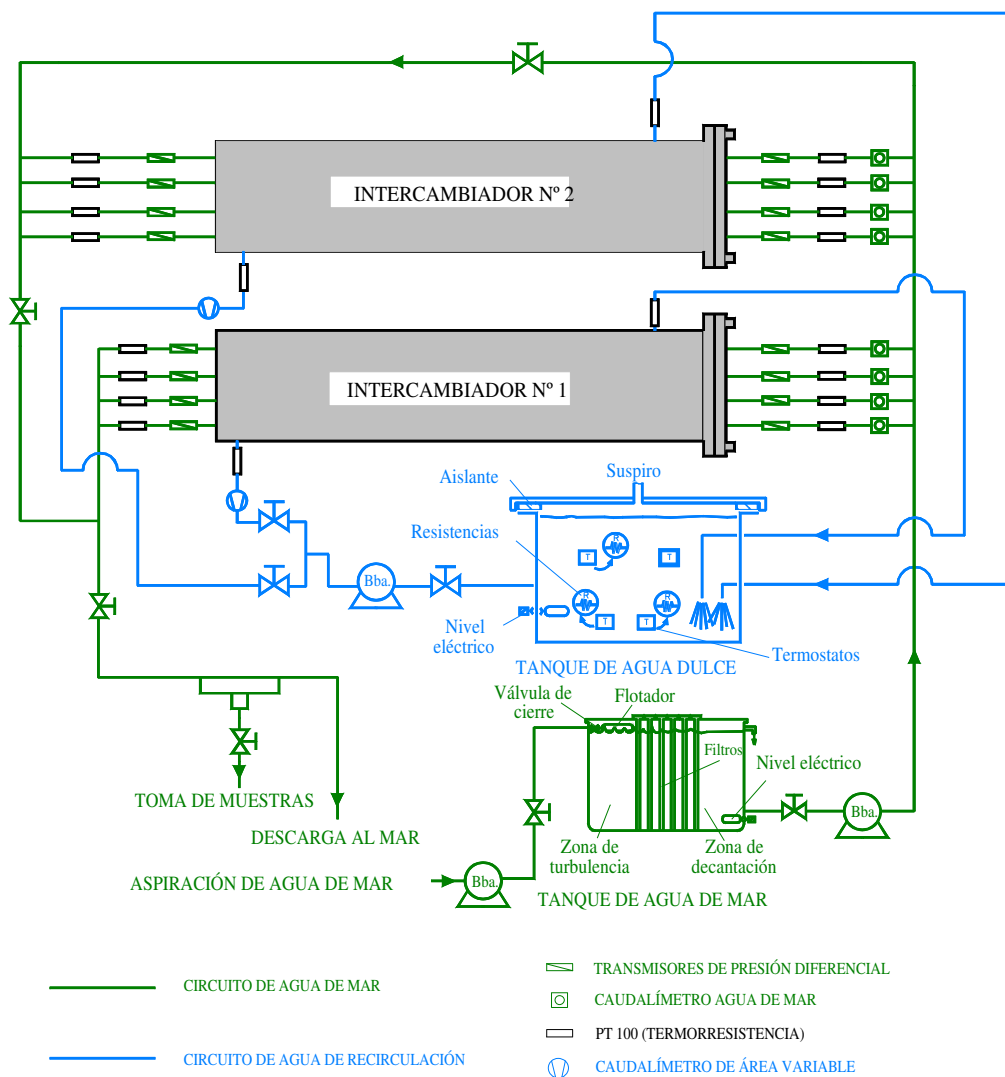


Figura II.106. Planta piloto de intercambiadores de calor para el control del biofouling.<sup>(1)</sup>

La planta piloto de intercambiadores de calor-condensadores, perteneciente al Departamento de Ciencias y Técnicas de la Navegación y de la Construcción Naval, de la Universidad de Cantabria, está instalada en la Escuela Superior de la Marina Civil de Santander (ESMC) y la componen de una forma general las siguientes partes:

- Dos intercambiadores de calor-condensadores
- Un circuito de agua salada de alimentación
- Un circuito de agua dulce de recirculación



- Un sistema de instrumentación y adquisición de datos
- Un equipo dosificador de reactivos (figura II.107)

Cada uno de los intercambiadores de calor-condensador están dotados de cuatro tubos de refrigeración funcionando como sistemas independientes. Los parámetros supervisados en cada tubo, corresponden a: presión diferencial ( $\Delta P$ ), temperatura ( $T_i$ ) y caudal ( $Q$ ). La temperatura de la carcasa, y por lo tanto de operación del equipo, se mantiene constante lo que permite obtener los valores de resistencia a la transferencia de calor ( $R_f$ ) y la resistencia friccional del fluido ( $f$ ) simulando condensación en película sobre la superficie externa de los tubos, con la que se define indirectamente la capa de biofouling depositada en el interior de los mismos.

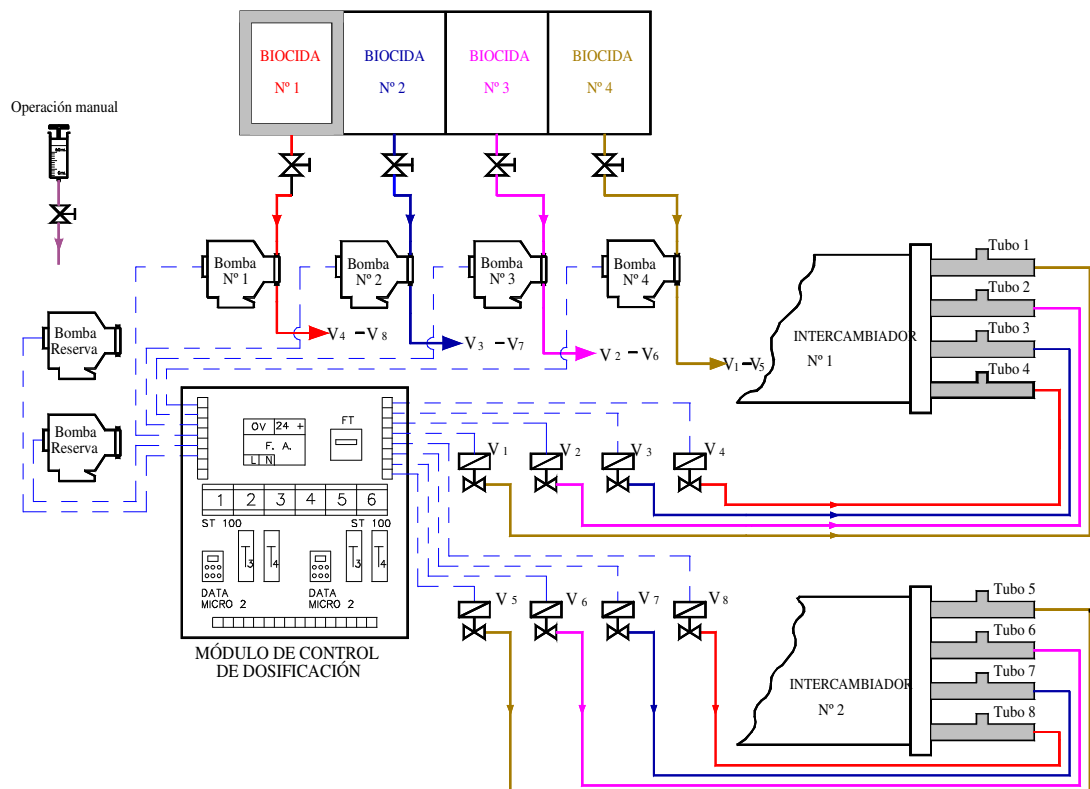


Figura II.107. Equipo dosificador de reactivos de la planta de intercambiadores de calor.<sup>(1)</sup>

El equipo dosificador de reactivos de la planta piloto es el encargado de inyectar a cada uno de los tubos de los intercambiadores de calor-condensadores las cantidades precisas de reactivos estipulados en cada uno de los ensayos.

En el diseño de este equipo, representado en la figura II.107, el objetivo principal perseguido es realizar la mayor parte de las funciones con el menor número de elementos posibles. A pesar de ello, el sistema finalmente resulta complejo y es necesario, por lo tanto, prestar especial atención en las tareas de dosificación.

En el caso de dosificaciones que requieran varios reactivos, puede resultar beneficioso realizar en un momento determinado alguna de las dosificaciones manualmente si esto representa un ahorro en la complejidad de la operación total.

El equipo de dosificación se compone básicamente de los siguientes elementos: tanques de almacenamiento de reactivos (uno de ellos aislado térmicamente en caso de necesidad del producto a adicionar), bombas dosificadoras, electroválvulas y módulo de control de dosificación.

#### II.4.2.1.3. El ozono como controlador del biofouling dentro del intercambiador de calor

El ozono,  $O_3$ , es un constituyente natural del aire que respiramos. Es un gas azulado compuesto por tres átomos de oxígeno, altamente oxidante debido a la inestabilidad de su estructura molecular se descompone en  $O_2$  (molecular) y en  $O$  (atómico) y es tóxico en concentraciones elevadas.<sup>(209)</sup>

La fiabilidad del uso del  $O_3$  como biocida en los sistemas de agua municipales y el tratamiento de los sistemas de aguas residuales se ha estudiado frecuentemente. Esto ha permitido la comercialización de diversos sistemas de adición de  $O_3$  para las instalaciones industriales. El proceso de ozonización resulta más costoso que otras

técnicas de tratamiento como, por ejemplo, la cloración. El  $O_3$ , sin embargo, tiene diversas ventajas siendo una de ellas la de ser un oxidante mucho más energético que el cloro descomponiéndose, cuando se combina con hidrógeno, rápidamente en  $O_2$  y  $H_2O$ , además se puede generar en la propia planta y no produce contaminación del medio ni del entorno.<sup>(153)</sup>

La determinación del  $O_3$  en el agua presenta una serie de dificultades derivadas del carácter gaseoso de este oxidante. Por una parte se descompone rápidamente y por otra la reacción de oxidación con los otros componentes puede proseguir después de efectuada la toma de muestra para su análisis. El método yodométrico sólo es preciso para concentraciones superiores a 1 mg/l; siendo susceptible de dar reacciones con las materias orgánicas parcialmente oxidadas. El método de la dietil-p-fenilén diamina (DPD), permite en ciertas condiciones operatorias determinar el  $O_3$  en presencia de  $Cl_2$ . Otro de los métodos que se pueden emplear es del leucocristal violeta que no presenta prácticamente interferencias salvo algunas con los iones  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $CrO_4^{2-}$ .<sup>(209)</sup>

La relación costo-efectividad de un sistema de ozonación intermitente para el control de biofouling en condensadores de plantas energéticas fue estudiada en 1985 en Japón.<sup>(153)</sup> Los resultados que se obtuvieron actuando en una planta piloto de enfriamiento de un tren de laminación, comprobándose la eficacia del tratamiento de ozonación intermitente llevado a cabo con dosis de  $O_3$  de 0.2 ppm dos veces al día durante un período de 5 minutos en un caudal de agua refrigerante de 1800 m<sup>3</sup>/h. Hay que resaltar, sin embargo, que el costo de la ozonación intermitente es altamente dependiente de las condiciones del agua de refrigeración y por lo tanto demanda una mejor calidad de ésta, por ejemplo, la DQO debiera ser menor de 5 mg/l, resultando a menudo el costo del tratamiento competitivo con la opción alternativa del  $Cl_2$ . Así mismo, los estudios han demostrado que la ozonación intermitente es potencialmente más económica si el aire, en lugar del oxígeno, es usado para alimentar el ozonizador. Cuando el agua de mar consume una gran cantidad de ozono, éste no puede matar los organismos que forman el biofouling. Los organismos en el agua de mar pueden

sobrevivir a no ser que estén en contacto directo con el aire con contenido de ozono. Por lo tanto, un tratamiento sistemático parcial de ozono no se considera un serio problema de polución.

Kaiga et al., (1989)<sup>(163)</sup> centraron sus estudios en el tratamiento de ozono al sistema de refrigeración de una planta generadora de energía eléctrica. Los efectos en el desprendimiento de las células bacterianas obtenidos mediante el tratamiento con agua ozonizada lo investigaron para cuatro concentraciones diferentes de O<sub>3</sub>. El número de células bacterianas calculadas para un área de 0.005 mm<sup>2</sup> se muestra en la figura II.108. Cuando se comparan los resultados obtenidos en el agua ozonizada con los del agua sin tratar se comprueba que el agua ozonizada tiene un alto efecto de desprendimiento del fouling. Para concentraciones comprendidas entre 0.16 y 1.04 mg/l aproximadamente el 90% de las células bacterianas se desprenden después de un tiempo de contacto de 30 minutos.

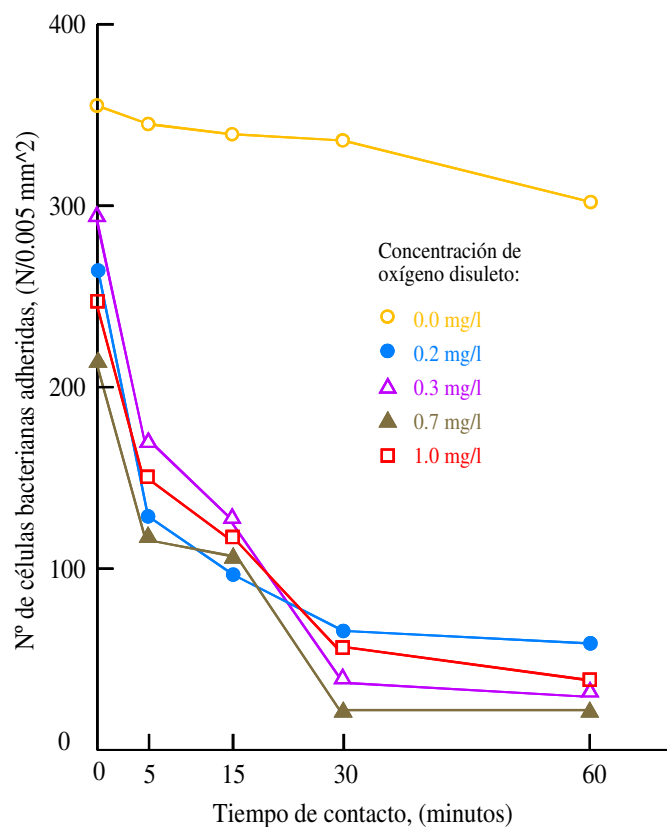


Figura II.108. Efecto de separación de las células bacterianas para cuatro dosificaciones diferentes de ozono.<sup>(163)</sup>

Posteriormente el fango obtenido, principalmente compuesto por *sphaerotilus* adherido sobre el sistema de agua refrigerante, es centrifugado y añadido al agua ozonizada para investigar la cantidad de  $O_3$  disuelto. El resultado se muestra en la figura II.109. Cuando el fango se adiciona con agua ozonizada el ozono se consume rápidamente. Cinco minutos después de tratado el fango, el valor de la concentración de ozono disuelto permanece igual; sin embargo, la concentración de ozono disuelto final se vuelve más baja cuando la cantidad de fango dosificado aumenta. Por lo tanto, el agua ozonizada debe fluir dentro de la tubería de agua de refrigeración a gran velocidad.

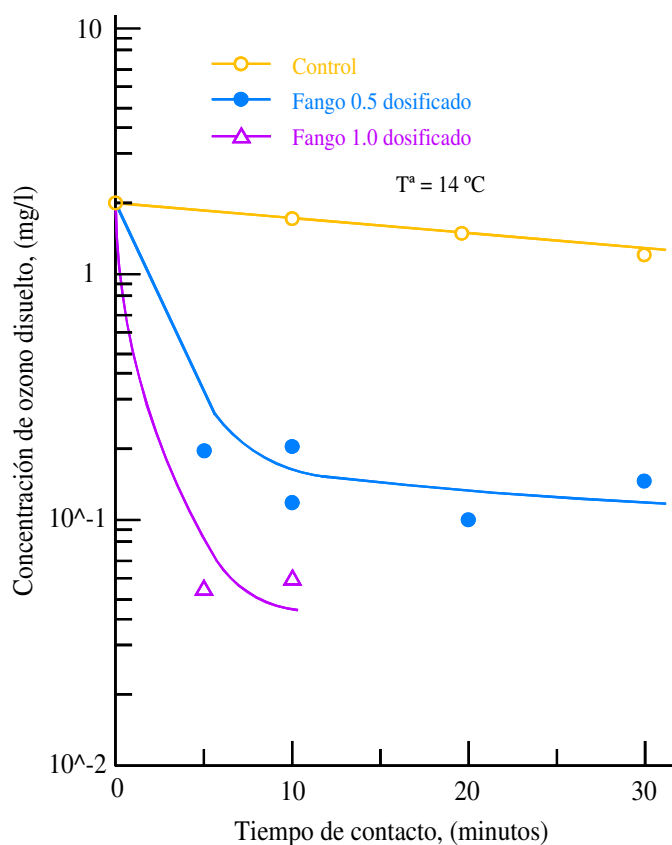


Figura II.109. Consumo de ozono disuelto por el fango.<sup>(163)</sup>

Otro de los objetivos de los ensayos es observar la corrosividad producida en los metales por el  $O_3$  disuelto al agua.

En el caso de hierro dulce se produce un decrecimiento en la corrosión producida por el agua ozonizada, cuando se incrementa la velocidad del agua de refrigeración. Esto se debe a la producción de una película resistente a la corrosión sobre la superficie del metal.

En el caso del cobre la relación del  $O_3$  con el aire y la velocidad se puede resumir de la siguiente forma: se produce un decrecimiento en la corrosión producida por el agua ozonizada, cuando se efectúa una disminución de velocidad en el agua de refrigeración y un incremento cuando la velocidad aumenta. Esto se cree que es debido a la facilidad que tiene el agua, cuando su velocidad es alta, para eliminar la película de óxido de cobre formada sobre la superficie de este metal.

En el caso del hierro fundido se observó que la corrosión producida por el agua ozonizada es la misma que la que produciría el agua sin tratamiento.

Cuando el agua de un sistema de refrigeración es tratado con  $O_3$  hay que considerar que cuanto más  $O_3$  sea consumido por el propio agua menos  $O_3$  estará disponible para eliminar a los microorganismos existentes en el fluido, pudiendo sobrevivir si no entran en contacto directo con el  $O_3$  contenido en el agua.<sup>(163)</sup>

El tratamiento óptimo con aire ozonizado para un sistema de refrigeración de agua de mar debería tener en cuenta las siguientes consideraciones:<sup>(163)</sup>

- Concentración de ozono
- Tiempo de contacto
- Intervalos de tratamiento
- Condiciones estacionales
- Problemas derivados de la corrosión

En una planta termoeléctrica provista con más de un sistema de refrigeración, cuando el consumo es bajo, como puede ser en las noches o durante periodos

vacaciones, el tratamiento de ozono del sistema de refrigeración se puede llevar a cabo parcialmente sin necesidad de parar la planta (figura II.110). A modo de ejemplo, en una planta termoeléctrica de 1000 Mw provista con dos sistemas de refrigeración de agua, el volumen de agua de mar del condensador y la cámara de agua es de aproximadamente 350 m<sup>3</sup> y el volumen del agua de mar en la tubería de aspiración de 500 m de longitud es aproximadamente de 2700 m<sup>3</sup>. Para un tratamiento de aire ozonizado de 1% de humedad la cantidad de ozono necesaria es de 4.1 kg para el condensador y la cámara de agua, y de 31.9 kg para la tubería de suministro de agua de circulación.

Luego es posible realizar un tratamiento individual a los sistemas de refrigeración de agua sin necesidad de esperar a la parada general de la planta. Después del tratamiento de ozono, el agua de mar pasa por el condensador y el aire ozonizado se descarga a la atmósfera después de la descomposición del ozono residual a través del catalizador. Este tratamiento parcial de ozono se puede efectuar por medio de un generador de ozono.<sup>(163)</sup>

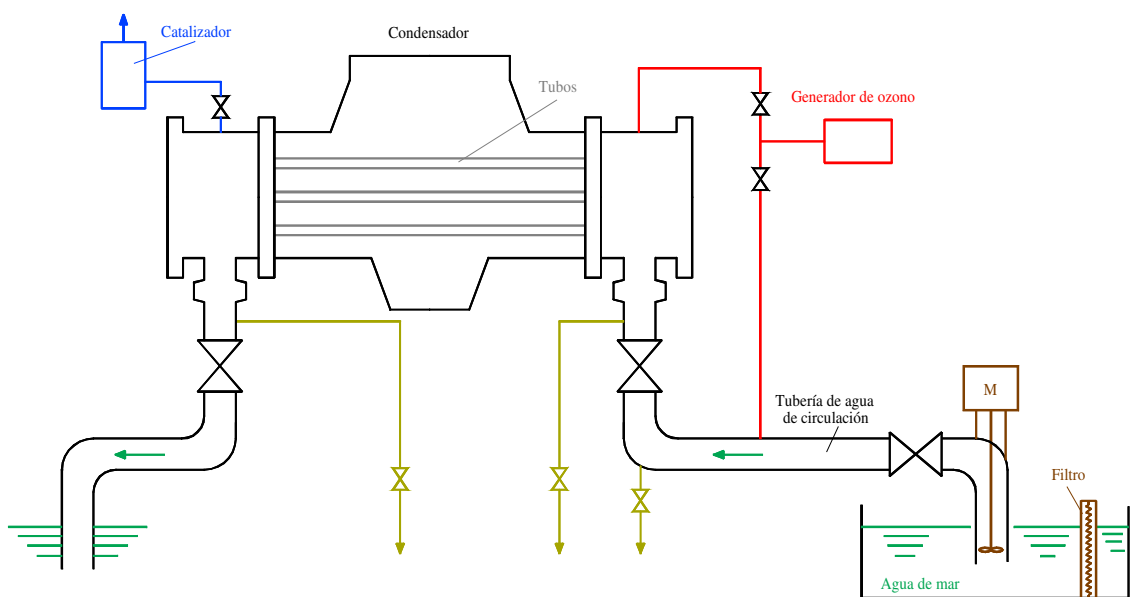
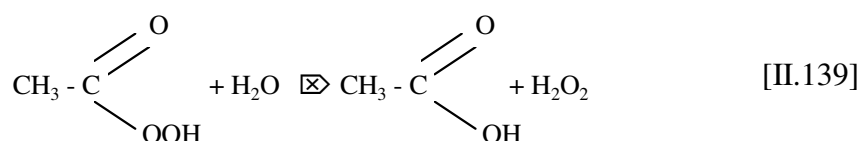


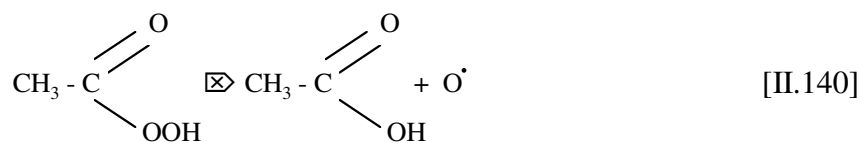
Figura II.110. Aplicación de ozono a un sistema de refrigeración de una planta termoeléctrica.<sup>(163)</sup>

#### II.4.2.1.4. Ácido peracético

El ácido peracético,  $\text{CH}_3\text{COOOH}$ , también denominado APA, es de la familia de los peróxidos. Se forma al reaccionar el ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , con el peróxido de hidrógeno o agua oxigenada,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En el mercado se encuentra como mezcla equilibrada de la siguiente ecuación:



Este producto es comercializado sobre todo por la compañía Solvay Interlox, en el Reino Unido con el nombre de Oximaster® al 12% de APA, mientras que en España se comercializa con el nombre de Proxitane® 15, al 15% de concentración de APA. Al descomponerse el ácido peracético forma oxígeno y otra vez ácido acético. Estos productos no son tóxicos como se demuestra en las reacciones que produce su descomposición:



El ácido acético es totalmente biodegradable y se incorpora como nutriente al medio, mientras que el oxígeno atómico,  $\text{O}^\bullet$ , acelera la oxidación microbiana y de los compuestos orgánicos.



Según Langlais & Triballeau, (1992)<sup>(210)</sup> la capacidad del APA como biocida es debido a la liberación de oxígeno atómico. Este oxígeno actúa sobre determinados enlaces de las enzimas y pierde la membrana su funcionalidad por lo que se impide su actividad celular normal.

Lefevre et al., (1992)<sup>(211)</sup> señalaron que la actividad desinfectante del APA se basa en la liberación de oxígeno activo. El APA probablemente rompe los enlaces sulfuro (-SH) y puentes disulfuro (-S-S) de las enzimas, por lo que se alteran las estructuras y funcionalidad de las membranas celulares impidiendo la actividad normal de la célula.

#### Características y recomendaciones de uso del APA

Se presenta como líquido incoloro con un olor picante que hace su ingestión poco probable. Posee una temperatura de congelación a  $-30^{\circ}\text{C}$ , no existiendo temperatura de ebullición al descomponerse con el calor. A partir de  $55^{\circ}\text{C}$  su descomposición es autoacelerada con desprendimiento de oxígeno para el Proxitane 15 y a partir de  $60^{\circ}\text{C}$  para el Oxymaster.

La temperatura de inflamación es de  $84^{\circ}\text{C}$  (método del Crisol) para Proxitane 15 y mayor de  $100^{\circ}\text{C}$  para Oxymaster. No forma espumas. Se recomienda que la temperatura de almacenamiento esté entre  $-10^{\circ}\text{C}$  y  $+30^{\circ}\text{C}$ . Tiene un pH ácido. La densidad es de 1.12 gr/ml y su viscosidad de 1.6 cSt (a  $25^{\circ}\text{C}$ ). Su efecto biocida se debe principalmente a sus propiedades corrosivas y descomposición a oxígeno atómico.<sup>(212,213)</sup>

Es miscible en agua en cualquier proporción; es soluble en disoluciones orgánicas polares y ligeramente soluble en disoluciones aromáticas.

Al APA se comercializa en forma de soluciones acuosas. La tabla II.26 presenta la principales características de este producto.

Tabla II.26. Características principales del ácido peracético.<sup>(212,213)</sup>

Concentración en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (% en peso)	g/100 g	3	10	20	27.5	30	35	50	60	70	
Concentración en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 20 °C (% en volumen)	g/100 ml	3.0	10.4	21.4	30.3	33.3	39.6	59.8	74.5	90.2	
Volúmenes. Oxígeno gaseoso liberable (0 °C y 760 mmHg) por litro de solución a 20 °C	l/l	10	34	71	100	110	130	197	246	298	
Contenido en oxígeno activo	g/kg	14.1	47.0	94.1	129.	141.	164.	235.	282.	329.	
					3	1	6	2	2	2	
Punto de ebullición a 760 mmHg	°C	-1.6	-6.4	-14.6	-22.6	-25.7	-33.0	-52.2	-55.5	-40.3	
Punto de ebullición a 760 mmHg	°C	100.	101.	103.	105.	106.	107.	113.	119.	125.	
		4	5	6	5	3	4	9	0	5	
Peso específico	a 0 °C	kg/cm <sup>3</sup>	1.01	1.03	1.08	1.11	1.12	1.14	1.21	1.25	1.30
			2	9	0	2	3	4	1	8	7
	° 25 °C	kg/cm <sup>3</sup>	1.00	1.03	1.06	1.09	1.10	1.12	1.19	1.23	1.28
			7	2	9	8	8	8	1	6	4
	a 50 °C	kg/cm <sup>3</sup>	0.99	1.02	1.05	1.08	1.09	1.11	1.17	1.21	1.26
			7	0	5	2	1	0	1	4	0

Al descomponerse y producir oxígeno, aunque no es inflamable, es comburente al mezclarse con otros productos. Provoca riesgos de sobrepresión si el recipiente que lo contiene es hermético o se guarda en local que no esté bien ventilado, por lo que hay que evitar que el compuesto quede confinado en una tubería entre válvulas cerradas. No solo

se debe proteger del calor sino de la luz directa al provocar también su descomposición. No se debe poner en contacto con cables eléctricos.

Su manipulación, por su gran poder corrosivo, debe hacerse con ropa y guantes de protección (aconsejablemente caucho-butilo) al producir irritaciones y, a mayor concentración, quemaduras. Se debe evitar todo contacto con los ojos ya que aún a bajas concentraciones produce quemaduras, con el consiguiente riesgo de disminución o pérdida de la visión. La ropa mojada con este compuesto no debe dejarse secar, al poderse producir una combustión espontánea, sino que debe introducirse en abundante agua.

Mediante experimentos con diversos animales se ha comprobado que posee un efecto mutagénico *in vitro* pero no *in vivo*.

Es efectivo con virus, bacterias aeróbicas, esporas bacterianas, mohos, levaduras, otros hongos y sus esporas, y algas. Sin embargo, no está claramente definida su acción frente al recrecimiento bacteriano tras su aplicación.

Por su gran poder oxidante se recomienda la utilización de acero inoxidable 304L y 316L, de politetrafluoretileno (TEFLON), de fluoruro de polivinilideno y de vidrio. Solo es aconsejable la utilización del PVC de baja densidad y del polietileno cuando el contacto es durante períodos cortos. Se desaconseja totalmente la utilización de latón, bronce, cromo, cobre, hierro, manganeso, níquel, plata, cinc y otros metales catalíticos (o sus sales) al acelerar la descomposición del ácido peracético, produciendo oxígeno, gases y calor.

A parte, el contacto con ácidos, bases, agentes reductores, suciedad, cenizas, metales oxidables, materias orgánicas y materiales inflamables puede provocar su descomposición espontánea. En este caso desprende vapor de agua, humos nocivos y calor.<sup>(212,213)</sup>

Para valorar la labor de un biocida se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:<sup>(214)</sup>

1. Aptitud del desinfectante para destruir las clases y el número de los organismos presentes dentro del tiempo de contacto disponible, la gama de temperaturas del agua existentes y las fluctuaciones previstas en la composición, concentración y condición del agua tratada.
2. Disponibilidad pronta y fiable del desinfectante a un costo razonable y su aplicación conveniente, segura y exacta.
3. Capacidad del desinfectante, en las concentraciones empleadas, para lograr los objetivos deseados sin comunicar al agua propiedades tóxicas o desagradables, tanto desde el punto de vista estético, como de otros cualesquiera en función de la finalidad que se persigue.
4. Capacidad del desinfectante para permanecer en concentraciones residuales para evitar cualquier posibilidad de recontaminación cuando ésta pudiera ser importante.
5. Adaptabilidad de técnicas de valoración prácticas, reproducibles, rápidas y exactas para determinar la concentración de desinfección, para el control operativo del proceso de tratamiento y como medida de eficacia desinfectante.

Alasri et al., (1992)<sup>(215)</sup> aportaron que la eficiencia de la desinfección está fuertemente influenciada por los siguientes parámetros:

- Composición del biocida
- Concentración
- Tiempo de reacción del biocida con la bacteria
- Temperatura
- pH

Normalmente, la desinfección química es un compromiso entre los beneficios de destrucción de microorganismos y la pérdida de la toxicidad química y formación de

productos indeseables. Modificando el tiempo de reacción se puede reducir las concentraciones de biocida por debajo de los límites recomendados.

### Aplicaciones y estudios realizados del APA

El ácido peracético se venía usando en la industria láctea, agroalimentaria, farmacéutica, hospitales etc., para limpieza y desinfección. Se ha empezado a estudiar como método para eliminar la contaminación de las aguas residuales y, en este trabajo de Tesis Doctoral, se pretende evaluar este producto como método de eliminación del biofouling en intercambiadores de calor-condensadores.

Baldry & French, (1989)<sup>(216)</sup> llegaron a la conclusión que aunque la concentración de materia orgánica disuelta no afecta al APA como biocida no se puede decir lo mismo de la presencia de lodos o de materia en suspensión ya que disminuye su eficacia.

En un estudio hecho por Alasri et al., (1992)<sup>(215)</sup> en el que se compara el ácido peracético con otros biocidas, da como resultado que los que tienen mejor actividad antimicrobiana son el ácido peracético y el cloro, con una destrucción máxima de 105 bacterias/ml. La combinación de ácido peracético y peróxido de hidrógeno es sinérgica según la concentración bactericida fraccional o grado de interacción, CBF.

Si se considera que:

- APAa = [APA] que produce efectos bactericidas cuando se utiliza solo
- PHa = [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] que produce efectos bactericidas cuando se utiliza solo
- APAc = [APA] que produce los mismos efectos cuando se utiliza en combinación
- PHc = [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] que produce los mismos efectos cuando se utiliza en combinación

Y con la ecuación siguiente propuesta por Berenbaum, (1978)<sup>(217)</sup> se obtiene el grado de interacción o índice CBF:

$$CBF = \frac{APAc}{APAA} + \frac{PHc}{PHa} \quad [II.143]$$

Los siguientes valores se consideran normalmente para definir el grado de sinergia:

Si  $CBF \leq 0.75$  la combinación es sinérgica

Si  $0.75 \geq CBF \leq 1.1$  la combinación es aditiva

Si  $1.1 > CBF \leq 2$  la combinación es indiferente

Si  $CBF > 2$  se trata de una combinación antagonista

Esta sinergia es probablemente debido a un efecto bactericida complementario y también a una reacción del peróxido de hidrógeno con el ácido acético residual presente en la descomposición del APA para producir APA adicional, esto hace que sea más efectivo.

La descomposición del APA no depende del tiempo, los valores de la concentración bactericida mínima decrece en poco tiempo y permanece estable el resto del tiempo que dura la prueba (lo que le hace un desinfectante seguro), mientras que la concentración bactericida mínima de cloro puede ser reducida varias veces después de un tiempo de contacto. Estos resultados no han tenido ningún cambio significativo de la actividad bactericida según las diferentes especies estudiadas.<sup>(215)</sup>

Langlais & Triballeua, (1992)<sup>(210)</sup> utilizando una biocida comercial como es Bactipal D®, compuesto por ácido acético y peróxido de hidrógeno, comprueban la tendencia al aumento de la demanda química de oxígeno (DQO), y que ésta varía según la concentración de APA utilizada. El pH no varía durante la desinfección. Esto se refiere siempre a concentraciones bajas (11 mg/l). Los autores concluyen que debido al

precio del producto y la dificultad para medir el ácido peracético residual (la concentración adecuada del biocida es difícil de prever) no es viable para uso industrial.

#### II.4.2.1.5. Efectos de los biocidas residuales en el efluente

En este apartado se trata, en primer lugar, del biocida internacionalmente más utilizado para el control del biofouling como es el cloro y sus compuestos. A continuación, se hace una referencia a diferentes estudios realizados sobre la posible contaminación en el efluente debido a la adicción de ácido peracético.

##### Contaminación en el efluente debida al cloro y sus compuestos

El tratamiento mediante cloración intermitente o continua ha sido capaz de mantener el rendimiento de muchos condensadores de centrales térmicas en los niveles adecuados de funcionamiento. Uno de los factores que afectan negativamente a la utilización de productos químicos para el tratamiento es el impacto ambiental producido por las sustancias químicas que se vierten en los efluentes de estas plantas. Esto ha motivado que las legislaciones sean cada vez más restrictivas en lo referente a la descarga de cloro en el medioambiente marino.

Estas limitaciones en la descarga han obligado a utilizar a los investigadores unos mejores métodos de control para la optimización de la descarga de cloro al mar. Como consecuencia, las plantas que tratan sus condensadores con productos químicos han de minimizar su utilización, de forma que todo el producto sea consumido en la propia instalación, evitando en todo momento la contaminación del medio a través del efluente.

La minimización, por ejemplo, del empleo del cloro significa la determinación *in situ* para cada planta de la mínima cantidad de cloro necesaria para el tratamiento del control del biofouling, sin que se vean afectados ni el medioambiente ni el rendimiento del cloro en la propia planta. La determinación de la mínima cantidad de cloro para el control del biofouling de unos pocos tubos de un intercambiador, el tiempo de contacto necesario y la concentración de cloro precisa, duración y frecuencia de adición, es un factor importante para la aplicación de esta técnica.

Todos estos objetivos deben cumplirse manteniendo en todo instante la combinación precisa entre los factores nombrados. Finalmente, esto se debe llevar a cabo de forma que el cloro residual en el efluente, como resultado de la combinación de estas variables sea nulo, consumiéndose todo el producto en la instalación. Así se cumplirán los objetivos perseguidos de mantenimiento de las condiciones de operación y al mismo tiempo cumplir con las limitaciones impuestas por la legislación en el efluente.<sup>(5)</sup>

Moss et al., (1997)<sup>(218)</sup> estudiaron la minimización y la optimización de la dosificación del cloro para el control del biofouling sobre las superficies de los tubos de un condensador. Los valores de alimentación del cloro los calculaban en función de la temperatura de admisión del agua y la demanda de cloro. En el efluente medían a lo largo de las experimentaciones parámetros como: amoníaco, pH, temperatura, alcalinidad, carbono orgánico total, nitrógeno total, conductividad, sólidos totales suspendidos y demanda de cloro. Las muestras de agua clorinada se analizaban para calcular el cloro residual total y libre. De los trabajos de estos investigadores se obtuvieron las siguientes conclusiones:<sup>(218)</sup>

1. La alimentación de cloro es función de la temperatura del agua de admisión y de la demanda de cloro.
2. La alimentación de cloro tiene un efecto directo en el consumo de cloro a través del sistema.



3. Existe una relación directa entre los valores de alimentación del cloro y el consumo de cloro libre a través del condensador.
4. No hay una relación significativa entre la temperatura de admisión del agua y la calidad general del agua de servicio.
5. El régimen de alimentación de cloro óptimo para cada condensador era de tres veces al día durante 20 minutos o seis veces al día durante 10 minutos.
6. Los valores obtenidos de la velocidad de alimentación de cloro en función de la temperatura son los siguientes:

<u>Rango de temperatura</u>	<u>Velocidad de alimentación</u>
20 °C hacia arriba	1134 - 1588 kg/día
15.5°C - 20 °C	907 - 1134 kg/día
Menos de 15.5 °C	Menos de 907 kg/día

7. La relación entre la demanda de cloro y la velocidad de alimentación correspondiente realizada en estas investigaciones se pueden aplicar a otras plantas industriales teniendo en cuenta las siguientes consideraciones de la nueva planta: calidad del agua, rendimientos de condensador, régimen de cloración de la planta, rendimiento del clorador, y comparación del flujo de agua con la planta modelo.

La demanda de cloro se puede calcular mediante la siguiente fórmula:<sup>(218)</sup>

$$D = kt^n \quad [\text{II.144}]$$

donde,

D = demanda del agua (alimentado - residual), [ML<sup>-3</sup>]

k = demanda de cloro después de 30 minutos, (ppm)

t = tiempo de contacto en un % de 30 minutos, [t]

n = pendiente de la curva (tag  $\theta$ )

$$D = kt^n$$

$$\frac{D}{k} = tn$$

$$\log \frac{D}{k} = n \log t$$

$$\frac{\log \frac{D}{k}}{\log t} = n$$

La utilidad de esta ecuación básica derivada de las demandas de medición de cloro, radica en la variación del exponente “n”, es decir, de la pendiente de la curva de demanda. El valor del exponente revela la velocidad de reacción y esta teóricamente relacionado con la naturaleza de la materia orgánica implicada en las reacciones con el cloro. Los iones inorgánicos tales como el  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Fe}^{++}$  y  $\text{S}^-$  reaccionan instantáneamente, causando una rápida demanda de cloro inicial. Esto causa que el exponente “n” se aproxime a cero. Los resultados obtenidos en otras aguas muestran efectos similares, variando este exponente entre 0.01 y 0.07. Cuando el valor del exponente aumenta entra en juego la materia orgánica. Feben & Taras, (1951)<sup>(219)</sup> aportaron que los aminoácidos simples reaccionaban más fácilmente con el cloro, mientras que moléculas complejas como los péptidos y proteínas reaccionaban más lentamente.

Según Rodier, (1978)<sup>(209)</sup> el tratamiento que se efectúa sobre el agua para que ésta adquiera de nuevo la condición de potable, desde el punto de vista bacteriológico, no tiene por objeto destruir todos los organismos vivos presentes en el agua. Sin embargo, se debe garantizar la ausencia de todos los gérmenes infecciosos y suprimir el riesgo de contaminación de un punto de agua o de un sistema de distribución que haya sufrido los efectos de una contaminación. En la práctica y para el caso de las aguas potables se ha seguido la costumbre de hablar de esterilización cuando se trata en realidad de una desinfección. Este último término se ha empleado más frecuentemente cuando se trata de agua residuales.

Teóricamente, la gama de medios de que se dispone para realizar esta operación de desinfección es relativamente extensa. Abarcan desde las técnicas de adición de productos químicos (cloro, bromo y ozono), la floculación a pH elevado (para aguas residuales), métodos físicos (radiación, sistemas mecánicos, y medios ultravioleta) que han sido descritos en apartados anteriores.

Sin embargo, los procedimientos químicos y en particular el uso de cloro ha sido uno de los sistemas más comúnmente utilizados, debido a que ha proporcionado una seguridad satisfactoria y además se puede llevar a la práctica con gran facilidad.

Tradicionalmente se vienen determinando los siguientes tipos de cloro residual:

- Cloro residual total
- Cloro residual combinado
- Cloro residual libre

El cloro residual total está formado por los compuestos del libre y el combinado. El cloro residual total y libre son medidos directamente, mientras que el cloro residual combinado se calcula por sustracción del cloro libre del cloro residual total. El cloro residual libre mide teóricamente la cantidad de  $\text{NaClO}$  e  $\text{ClO}^-$  presentes en el agua. El cloro residual combinado tiende teóricamente a medir la cantidad de cloro en forma de cloraminas y otros compuestos clorados. El cloro residual total mide teóricamente la cantidad total de cloro oxidado presente.

Baker, (1977)<sup>(220)</sup> realizó una recopilación de los métodos empleados para la monitorización de los niveles de descarga de cloro residual, es decir la medida de los compuestos de cloro. Los bajos niveles de descarga exigidos por la legislación constituyen un reto para los fabricantes de los aparatos registradores empleados para estas mediciones.

Todos los analizadores de cloro residual están basados en métodos colorimétricos o potenciométricos, por lo que requieren la calibración mediante medidas

externas. Se establecen en el proceso de calibración diferencias entre las condiciones del laboratorio y las condiciones reales en el canal de descarga de la planta, a esto se suman otros factores como la frecuencia, calidad en el mantenimiento del equipo y técnica de muestreo. Un analizador de cloro residual posee un límite de detección. No cabe duda de que un nivel de 20 ppb puede medirse, pero la precisión de la medida a este nivel puede ser cuestionable.

Según este investigador<sup>(220)</sup> en el proceso de registro de la medida se deben tener en cuenta tres factores importantes, que son:

1. Procedimiento de muestreo
2. Conclusión derivada del procedimiento anterior
3. Aplicación de ambas para establecer los límites de descarga para la protección medioambiental

El método conocido más preciso y aceptado para la medición del cloro residual está basado en el procedimiento amperimétrico (potenciométrico). Este método está incluido en la norma ASTM D-1253. La sensibilidad de los instrumentos de medida de cloro residual es la necesaria para cumplir con los bajos niveles exigidos por la legislación en lo referente a descargas a un cauce receptor.

Truchan, (1977)<sup>(221)</sup> es otro de los investigadores que ha prestado un interés especial al efecto tóxico producido por la cloración de los sistemas de refrigeración con agua dulce. Este autor cita el caso de concentraciones residuales totales de vertidos al medio acuático comprendidas entre 0.09 y 1.36 mg/l, durante procesos de cloración de forma intermitente de una duración de 30 minutos, que tenían un efecto letal sobre los peces que habitaban la zona de descarga. Este autor hace a su vez referencia a otros trabajos que confirman que bajo un proceso de cloración normal de una instalación mediante cloración intermitente el cloro efluente puede resultar letal para los peces en los canales de descarga de la planta. La tabla II.27 muestra las recomendaciones para el cloro residual total en las aguas receptoras.

Seegert et al., (1977)<sup>(222)</sup> estudiaron los efectos del cloro residual sobre los organismos de los estuarios donde se descarga el agua refrigerante tratada. En concreto, investigaron el efecto provocado sobre la fauna del lago Michigan debido a la descarga de un tratamiento intermitente de cloro con un tiempo de exposición de 30 minutos. Los organismos estudiados por estos investigadores fueron peces e invertebrados.

Los valores registrados en el lago Michigan para seis plantas en estudio dieron unos resultados en los puntos de muestreo que oscilaban entre 0.1 y 0.3 mg/l en la zona de descarga del lago. Las concentraciones disminuían en el efluente de forma rápida debido a los procesos de degradación y dilución. Transcurrido un período de 15 a 60 minutos después de la cloración los registros alcanzaban un nivel muy bajo. Todas las especies de peces observadas reaccionaban igualmente a la exposición al cloro.

Tabla II.27. Recomendaciones para el cloro residual total en las aguas receptoras.<sup>(221)</sup>

Tipo de cloración	Concentración cloro residual	Grado de protección total
Continua	A) $\leq 10$ ppb	Esta concentración no protegería a determinadas especies de peces como la trucha y el salmón, pudiendo ser letal para especies muy sensibles.
	B) $\leq 2$ ppb	Esta concentración no afecta a la mayoría de los organismos acuáticos.
Intermitente	A) Período de 2 horas/día $\leq 0.2$ mg/l	Esta concentración no protegería a la trucha ni al salmón.
	B) Período de 2 horas/día $\leq 0.04$ mg/l	Esta concentración debería proteger a la mayoría de las especies piscícolas.
	C) Período de 1/2 hora/día $\leq 0.01$ mg/l	Esta concentración debe proteger a la trucha y salmón si

		concentraciones altas de cloro persisten.
--	--	---

En el caso de concentraciones no letales los individuos se comportaban normalmente, mientras que con altas concentraciones exhibían movimientos y golpes respiratorios exagerados, siendo sus movimientos violentos como intentando escapar del cloro. En el caso de concentraciones mayores los peces se pueden comportar de diferente forma dependiendo de su especie. Mientras que para la trucha una exposición a cloro de 0.2 mg/l durante dos horas puede resultar mortal, otra especie como la carpa, puede sobrevivir a concentraciones mucho mayores del orden de 0.5 mg/l durante períodos de varios minutos.<sup>(222)</sup>

La temperatura es, sin duda, otro de los factores que juega un importante papel en efecto tóxico del cloro estando relacionadas ambas inversamente por la dilución. Otra conclusión es que ninguna de las especies se ve excesivamente afectada por concentraciones intermitentes de menos de 0.5 mg/l, considerándose que a partir de 1.0 mg/l los efectos pueden ser muy negativos.<sup>(222)</sup>

Bender et al., (1977)<sup>(223)</sup> estudiaron también el efecto del vertido del cloro en el efluente. Centrarón sus estudios en diferentes organismos (algas, peces y ostras) expuestos a diferentes dosis de cloro. Utilizaron en sus experimentos dos sistemas de muestreo, ambos diseñados para proporcionar una concentración constante de cloro. Los organismos estaban alojados cada unos en unas cámaras experimentales y de esta forma se dosificaba cloro según el plan experimental. Cada cámara se trató con cinco dosificaciones de cloro diferentes y diariamente se medía la concentración de cloro. Durante la primera mitad del estudio los análisis de detección de cloro los realizaban mediante técnicas amperimétricas, y en la otra mitad del estudio además de utilizar la técnica anterior utilizaron métodos colorimétricos.

El agua de muestreo, agua de río diluida, los valores de concentración de amoníaco estaban comprendidos entre 0.1 y 0.3 mg/l, y el pH entre 7.5 y 8.5. Bajo estas

condiciones es de esperar que la mayoría del cloro se presente como monocloramina, si los niveles de halógeno son menores que los de amoniacó. Por lo tanto, debido a las bajas concentraciones sólo determinaron el cloro residual total.

La figura II.111 muestra las tendencias de caída del cloro y monocloraminas encontradas en estos estudios. Los datos muestran que hay un rápido descenso inicial del cloro residual en las primeras horas después, la caída es más lenta, siguiendo una ecuación aproximada de primer orden ( $\ln C = kt + \ln C_0$ ;  $k = 0.05 \text{ h}^{-1}$ ). El descenso inicial es probablemente el resultado de la demanda de cloro en el agua, después la descomposición de los residuos es debida a la luz ultravioleta u otros parámetros desconocidos.<sup>(223)</sup>

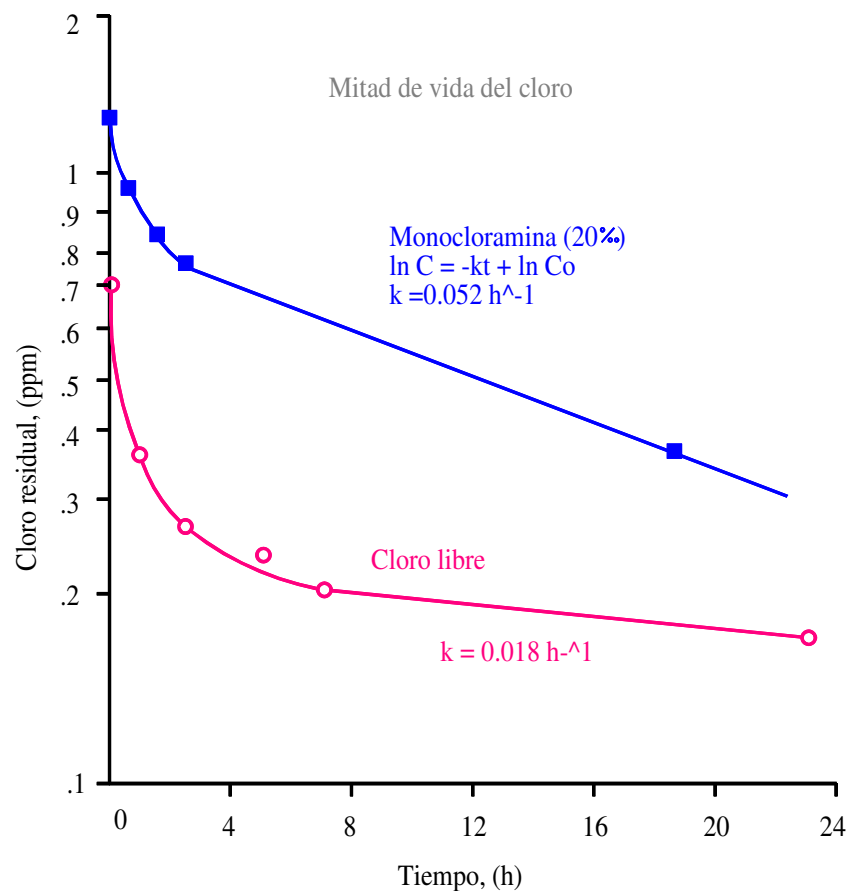


Figura II.111. Valores de caída del cloro residual.<sup>(223)</sup>

Cole, (1977)<sup>(189)</sup> también estudia la relación entre el cloro y el amoníaco. Casi todas las fuentes de agua de superficie están contaminadas en algún grado por el amoníaco, y en muchos de los casos el agua tendrá rastros de este producto. Por lo tanto, es inevitable que se formen cloraminas ( $\text{NH}_2\text{Cl}$  y  $\text{NHCl}_2$ ) por la reacción entre el cloro residual libre ( $\text{HClO}$ ) y el amoníaco cuando el agua de refrigeración esta clorada.

Está ampliamente reconocido que en muchas ocasiones el cloro residual libre es un agente desinfectante mucho más eficiente que el cloro residual combinado ( $\text{NH}_2\text{Cl}$  y  $\text{NHCl}_2$ ). En realidad lo que se pasa por alto es que las reacciones entre el  $\text{HClO}$  y  $\text{NH}_3$  no son instantáneas. Este detalle no es importante en la práctica de tratamientos de agua normales, pero puede llegar a ser muy importante en instalaciones industriales.

La figura II.112 ilustra la velocidad de reacción entre el  $\text{HClO}$  y el  $\text{NH}_3$ . Esta curva fue trazada por ser típica, pero el tiempo de reacción se ha demostrado en la práctica. Ciertamente hay cambios en la forma de la curva y la magnitud de las coordenadas para una serie de condiciones, pero se ha probado que existe un intervalo (del orden de un minuto), durante el cual el agua contiene cloro residual combinado y libre.<sup>(189)</sup>

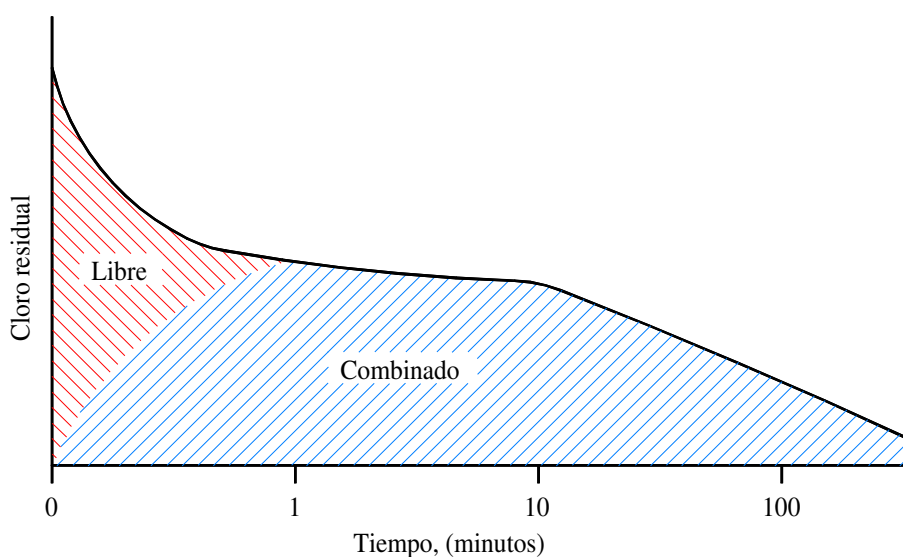


Figura II.112. Reacción de velocidad típica en la formación de cloraminas.<sup>(189)</sup>



El tiempo de retención hidráulica del agua en el condensador es muy corto, menos de un minuto. Para un condensador medio de paso único, el tiempo de paso del flujo de agua es de 10 a 20 segundos desde la entrada hasta la salida del tubo. Por lo tanto, los puntos de aplicación del cloro, deberían estar localizados tan cerca como sea posible de la entrada al condensador. El operador puede entonces asegurarse que lo que pasa a través del condensador sea HClO. En lo que se refiere al control del biofouling se han realizado las siguientes advertencias fruto de la práctica:<sup>(189)</sup>

1. Reducción de la duración de periodos de cloración únicos a un mínimo; tratamientos de 5 a 10 minutos se han utilizado con excelentes resultados.
2. Reducción posible de la velocidad de alimentación del cloro, puesto que la demanda de cloro “normal” del agua no es enteramente satisfactoria. Es bien conocido que la “demanda de cloro” debe ser cuidadosamente definida por se un dato muy significativo, pero uno de los parámetros más importante es el tiempo de contacto del cloro con el agua. Los sistemas de cloración en las plantas industriales se diseñan normalmente en base a la dosificación del cloro que se requiere para obtener un residual total de 0.5 a 1.0 mg/l después de 3 minutos de tiempo de contacto.
3. Casi todos los condensadores están provistos de cajas de aguas divididas y las turbinas modernas de gran potencia pueden estar provistas con dos o tres condensadores. La mayoría de las unidades, y a menudo toda la instalación industrial, están dotadas con un canal de descarga común o túnel. De este modo, si lo puntos de aplicación del cloro están localizados en la conexiones de entrada del condensador, cada mitad del condensador se convierte en una unidad en lo que se refiere a cloración y se trata como un control de programa individual. La figura II.113 muestra un par típico de condensadores dotado con el sistema descrito. Además de las dos recomendaciones anteriores existen otros beneficios como son: (a) reducción de la capacidad del clorinador y (b) el cloro residual que queda del tratamiento de la mitad del condensador es inmediatamente diluido en el canal de descarga en un relación de 1:1 a 1:5, o más, dependiendo de la disposición de las tuberías.

Fisher et al., (1994)<sup>(224)</sup> estudiaron también los efectos agudos que dejan secuelas en los organismos acuáticos cuando se efectúan tratamientos de cloración de forma continua e intermitentemente. La proliferación de este tipo de investigaciones se debe a los criterios impuestos por las agencias de regulación medioambiental que intentan sobreproteger todo lo posible la vida acuática de los estuarios donde se descarga el agua refrigerante de las instalaciones industriales. Las especies estudiadas fueron *Mysidopsis bahia* y *Menidia beryllina*, siendo sometidas a cloraciones agudas durante cortos períodos de tiempo, no observándose diferencias en cuanto al comportamiento de ambas especies, resultando ser menos tóxicas para las dos especies las cloraciones intermitentes que las de forma continua a pesar de ser estas de menor concentración.

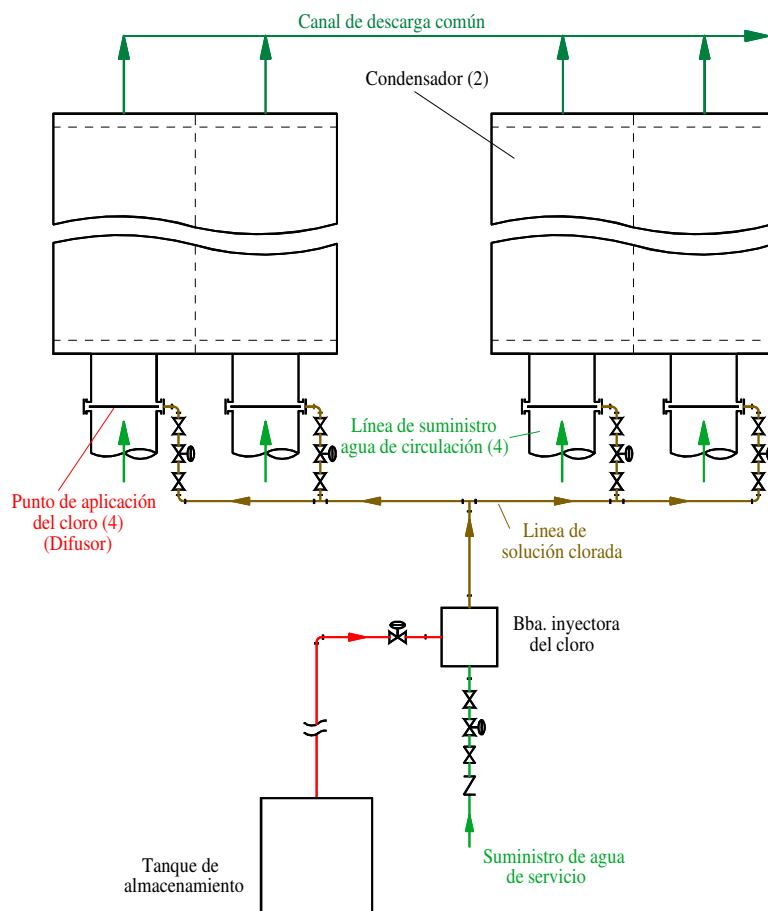


Figura II.113. Puntos típicos de aplicación de cloro para el control de biofouling en una instalación de condensadores.<sup>(189)</sup>

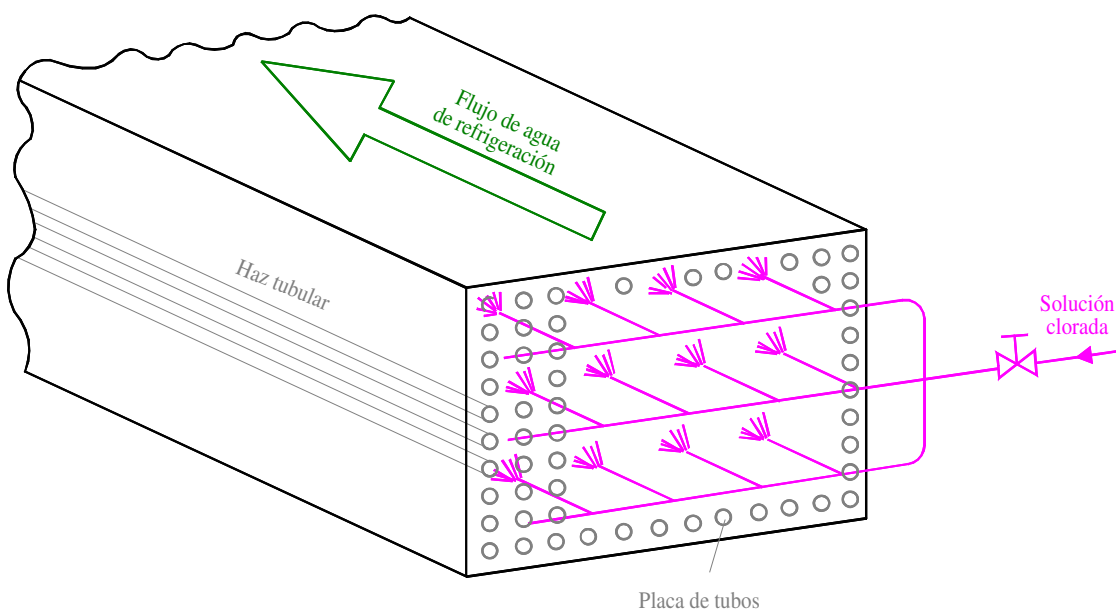
Ram et al., (1990)<sup>(225)</sup> estudiaron la formación de trihalometano total, THM, durante la cloración convencional y la cloración de precisión de sistemas de agua salada para el control del biofouling. El objeto del estudio era comparar la diferencia en la formación de trihalometano total en las dos formas más frecuentes de cloración. Los estudios han demostrado que en la cloración de precisión, los compuestos bromados son los principales trihalometanos que se forman durante la cloración convencional en los sistemas de torre de refrigeración.

La cloración de precisión, como la representada en la figura II.114 es una de las alternativas si se desea que los compuestos a base de THM se vean drásticamente reducidos. Los estudios tratan, por lo tanto, de establecer la importancia del método de cloración aplicado, así como la dosis empleada en el proceso de formación de THM. Los estudios realizados han aportado las siguientes conclusiones:

1. Las muestras tomadas durante la experimentación de la fuente de suministro de agua demuestran que no hay presencia de THM con anterioridad a la cloración, sin embargo, las muestras tomadas en el efluente demuestran la presencia de estos compuestos por lo tanto su formación es debida al proceso de cloración.
2. La cloración precisa representa un decrecimiento en la formación de trihalometanos totales por lo que esta técnica es menos agresiva con el medio ambiente que la cloración convencional.
3. La formación de tribromometano fue predominante en todas las muestras cloradas. Las formaciones de cloro y dibromoclorometano fueron encontrados en niveles bajos en algunas muestras.
4. La introducción de cloro adicional después de la cloración convencional y la cloración de precisión favorece considerablemente la producción de THM<sub>s</sub> totales después de un período de siete días, indicando por lo tanto la presencia de precursores adicionales para la formación de THM en el agua de refrigeración. Esto

es indicativo de la limitación que deben tener las dosis de cloro, prescindiendo del método de aplicación, para cumplir con las limitaciones existentes en lo referente a descarga de estos productos.

Estos investigadores<sup>(225)</sup> advierten de la necesidad de investigar la forma en que las conclusiones expuestas afectan a agua de mar de otros lugares diferentes al estudiado en su trabajo y al mismo tiempo profundizar en el proceso de formación de THM<sub>s</sub> totales en sistemas refrigerantes de agua dulce en los que se utilice cloro de forma convencional o precisa.



Basado en ilustraciones bibliográficas<sup>(170,225)</sup>

Figura II.114. Diseño de sistema de cloración de precisión.

### Efectos del APA residual

Como se ha dicho anteriormente, en el apartado II.4.2.1.4 de este trabajo, referente al ácido peracético, éste al descomponerse forma oxígeno y ácido acético

[II.140] y [II.141]. Estos productos no son tóxicos, la posible forma de contaminación es por el hecho de incorporar un nutriente al medio.

Morris, (1993)<sup>(226)</sup> comparó el hipoclorito de sodio (de la marca *Coastguard* por ICI) y un desinfectante basado en el ácido peracético (marca "Oxymaster" de Interlox) y llegó a la conclusión que ambos biocidas son capaces de mantener niveles estables de desinfectante residual, en las aguas estudiadas, durante un periodo de 30 minutos. Sin embargo, se ha visto que para lograr residuos similares, es necesario usar 10 veces más Oxymaster® que hipoclorito sódico. Por otra parte, se conoce que la interacción del hipoclorito sódico con la materia orgánica presente en el agua puede aumentar los compuestos con potencial mutágeno y/o carcinógenos, mientras que los efectos ecotoxicológicos del Oxymaster® son desconocidos hasta ahora.

Mathieu et al., (1990)<sup>(227)</sup> en sus estudios observaron un tipo de bacterias determinado en suspensión, que con 2.5 mg/l de ácido peracético (en un tiempo de contacto de 60 minutos a la temperatura de 30°C) eliminaba el 99 % de ellas. Estos resultados son equivalentes a los obtenidos con cloro, pero la toxicidad de los efluentes tratados con el APA era nula, no así los tratados con cloro en que esta toxicidad era relativamente elevada. La toxicidad fue medida mediante el ensayo Microtox.

Por otra parte, estos investigadores<sup>(227)</sup> estudian unas biomasas bacterianas mixtas fijadas sobre un material soporte donde ellas forman una biopelícula bacteriana. Se observó que con la misma concentración de ácido peracético durante 30 minutos es inhibida la actividad respiratoria del 97 % de la población. Sin embargo, para eliminar el 89 % de las células fijadas se tubo que añadir 30 ppm durante 10 minutos en cuatro días consecutivos. Martínez et al., (1993)<sup>(214)</sup> realizaron un ensayo de recrecimiento bacteriano en agua de mar, para lo cual se realizaron varias diluciones distintas de agua residual bruta (unas tratada con ácido peracético y otras sin tratar, denominadas "blancos") en muestras de agua de mar. Se concluyó que la tendencia de desaparición bacteriana no depende de la dilución que se haga y existe ausencia de recrecimiento

bacteriano. En el blanco la desaparición bacteriana es más rápida. Este resultado se debe a que el ácido peracético suministra materia orgánica asimilable por las bacterias. Langlais & Triballeau, (1992)<sup>(210)</sup> después de medir la demanda química de oxígeno (DQO) del efluente obtuvieron que ésta crecía según se aumentaba la dosis de APA aplicado. En la tabla II.28 se observan los resultados obtenidos de estos experimentos.

Tabla II.28. Variación de la DQO según la [APA].<sup>(210)</sup>

[APA] (ppm)	DQO inicial, (mgO <sub>2</sub> /l)	DQO final, (mgO <sub>2</sub> /l)	Δ DQO(%) [ ] %	
2.8	118	127	8	7.0
2.8	213	225	6	
5.2	84	103	23	
5.4	78	101	29	18.7
5.8	93	112	20	
5.9	166	171	3	
7.7	75	124	65	
7.8	102	129	26	32.7
7.9	86	92	7	
10.6	77	114	48	36.0
10.7	178	221	24	

#### II.4.2.2. MÉTODOS FÍSICOS

Los métodos físicos de eliminación de biofouling en intercambiadores de calor son los más utilizados en los procesos de parada de la planta ya que son los más efectivos en cuanto acabado de limpieza.

Existen dos tipos de tratamientos mecánicos los *off-line* o los realizados durante los procesos de parada de la planta y los *on-line* que son los realizados cuando la planta esta en funcionamiento.

Los métodos mecánicos para este tipo de control de biofouling son: limpiezas mecánicas, inversión de flujo, tratamientos térmicos y variación de velocidad del agua.

#### II.4.2.2.1. Limpiezas mecánicas

A modo de resumen en la tabla II.29 se presentan los porcentajes de utilización de los diferentes métodos de limpieza mecánicos utilizados en los intercambiadores de calor.

Tabla II.29. Métodos de limpieza mecánica.<sup>(79)</sup>

TIPO DE LIMPIEZA	Nº DE INSTALACIONES	PORCENTAJE
Limpieza manual continua	279	72.5
Amertap (bolas abrasivas)	81	21.0
M.A.N. (bolas abrasivas)	24	6.2
Inversión del flujo	1	0.3
Subtotal	385 (48%)	100
Otros sistemas no químicos	412 (52%)	
TOTAL	797	

En el caso de utilización de sistemas mecánicos de limpieza el 72.5% de las unidades utilizan la limpieza manual *off-line* es decir con el equipo parado, mientras que 81 unidades del total que representan un 21% utilizan el sistemas de bolas abrasivas.

Existen dos métodos de uso frecuente y demostrada eficacia en el control del biofouling que son:

- Sistema de bolas de esponja o abrasivas
- Sistema de escobilla limpiadora alojada en canastas

La característica principal de estos métodos es que ambos son capaces de controlar cualquier tipo de fouling. Aproximadamente el 20% de las instalaciones productoras de energía eléctrica de Estados Unidos de más de 100 MW de potencia tienen instalado algún tipo de limpieza mecánico.

Otro dato de interés general a tener en cuenta es que el 50% de toda la capacidad de generación europea y el 40% de la capacidad generadora de Japón equipa sus condensadores con algún medio de limpieza.

Un sistema típico de limpieza mecánica mediante bolas de esponja figura II.115 ejerce su función de limpieza mediante la inyección periódica o continua de bolas de material elastómero dentro del condensador para que circulen a través de los tubos del condensador empujadas por el flujo de agua de refrigeración.

Las bolas están diseñadas y son inyectadas dentro de la caja de agua del condensador de forma que se distribuyen uniformemente dentro de ésta, pasando seguidamente por el interior de los tubos. Como las bolas de esponja son de mayor diámetro que el interior del tubo del condensador, al pasar por el tubo realizan el cepillado continuo de la superficie interior manteniendo el tubo limpio e impidiendo el asentamiento de los organismos responsables del fouling. Las bolas son recogidas posteriormente por un sistema cónico denominado colador para ser nuevamente reinyectadas en las cajas de agua ejerciendo su labor de limpieza de acuerdo con la programación establecida. Los componentes principales de este sistema son los siguientes:

- Colador o recolector de bolas



- Sistema de lavado o limpieza
- Sistema de bombeo
- Sistema de control

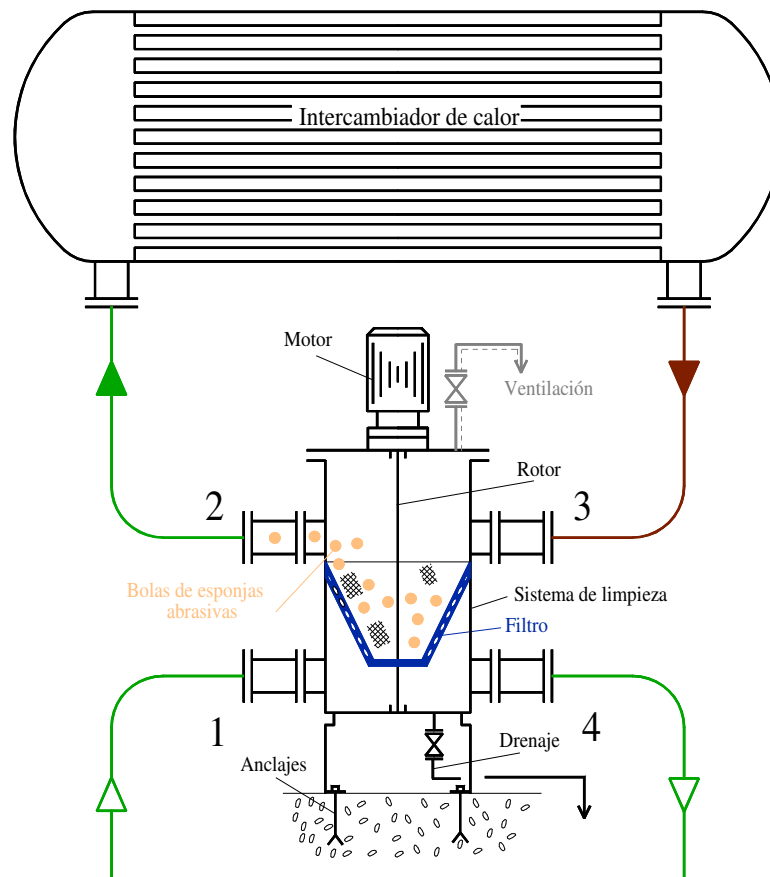


Figura II.115. Sistema de eliminación del biofouling mediante la inyección de bolas abrasivas.<sup>(154)</sup>

Una vez que las bolas son recogidas se almacenan en un recipiente para ser inyectadas nuevamente al circuito, en este punto si los sensores de presión diferencial detectan que las bolas están sucias, ordenan que de comienzo un sistema de lavado automático hasta que la presión diferencial retorna a su valor normal. El incremento en la presión es provocado por los desechos y partículas presentes en el agua de refrigeración del condensador. Cuando las bolas están limpias pasan a través del sistema

de impulsión donde una bomba se encarga de comunicar al flujo de inyección la presión suficiente para vencer la existente en el condensador de forma que las bolas entren en las cajas de agua. Todas las funciones, secuencias y variables del equipo se controlan y muestran en la pantalla del sistema de control. Este sistema de supervisión ofrece al operador del equipo, la posibilidad de evolucionar de forma continua o intermitente variando los ciclos de paso de las bolas a través de la instalación.<sup>(102,154)</sup>

Nosetani et al., (1989)<sup>(228)</sup> han realizado investigaciones sobre los sistemas de bolas abrasivas, en lo que se refiere al material de dichas bolas, para evaluar la efectividad de las diferentes materiales adheridos a la superficie de las bolas en la limpieza del tubo del condensador. El equipo experimental utilizado se representa en la figura II.116. Los cuatro tipos de bolas evaluadas tenían todas el mismo diámetro, entre 0.22 y 0.5 mm, y los materiales utilizados eran: esponja natural, espuma y diferentes composiciones de carborundo.

Los resultados obtenidos por estos investigadores<sup>(228)</sup> confirman el alto rendimiento obtenido cuando se utiliza la limpieza del equipo mediante bolas abrasivas comparado con las de esponja normal, aunque en algunos casos puede que dejen una pequeña cantidad de fouling residual. Las bolas provistas de partículas abrasivas mantienen el factor de fouling de un condensador de tubos de titanio en un valor por debajo de  $3 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ K/W}$ .

Cuando se sustituye esta forma de operación por bolas de esponja de dureza media se observa en pocos meses un paulatino aumento del factor de fouling. En el caso de operar con esponjas abrasivas se ha observado que cuando se superan las 500 pasadas, las bolas comienzan a perder su efectividad debido al desprendimiento de partículas de su superficie ya que algunas de éstas se empotran en el propio soporte de la bola.

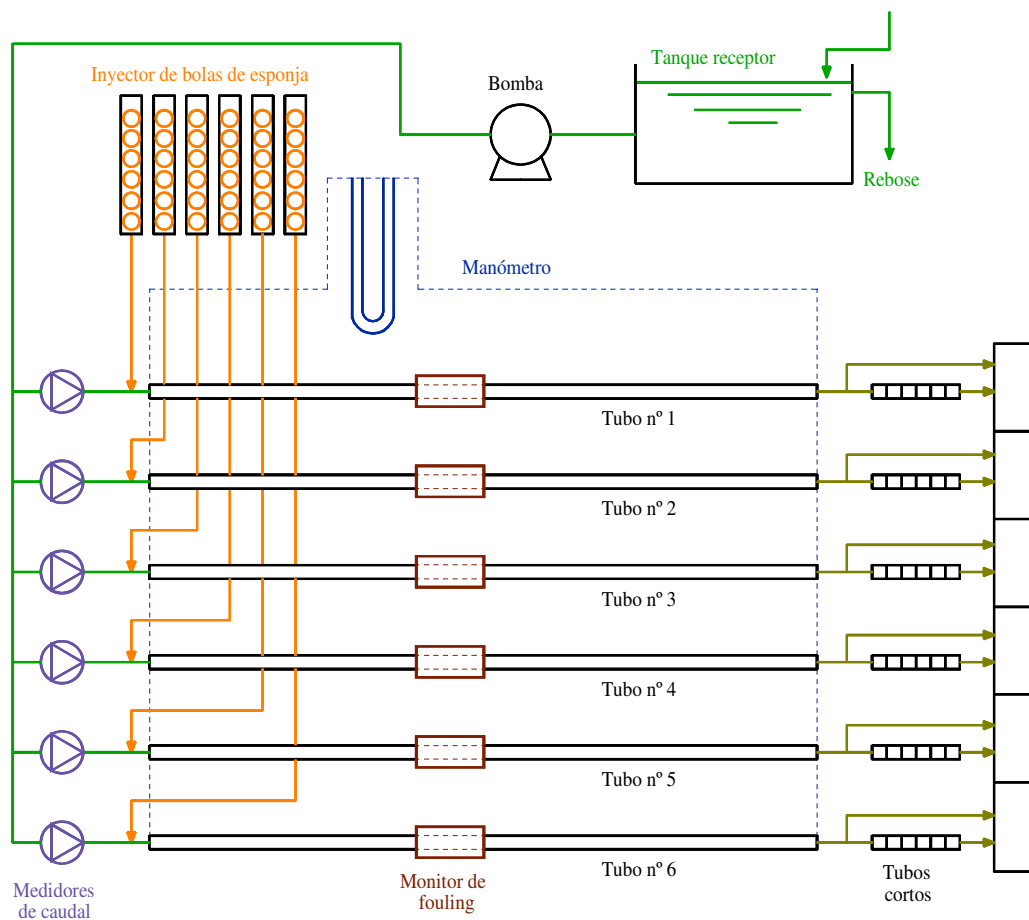


Figura II.116. Diagrama esquemático del modelo experimental del condensador utilizando un sistema de limpieza mecánica, mediante bolas de esponja abrasivas.<sup>(228)</sup>

Goss & Cain, (1977)<sup>(101)</sup> publicaron un hecho real sufrido en una instalación nuclear, a orillas del río Tennessee en el norte de Alabama, en la que se instaló un sistema de limpieza mecánica continua mediante bolas de esponja sin proceder previamente a la limpieza de las cajas de agua en el proceso de parada. Cuando se comenzó a utilizar el sistema de bolas, de las 4500 introducidas en el sistema sólo se recuperaron 60, debido al desprendimiento paulatino sufrido en las lapas de las cajas de agua. Este desprendimiento provocó la obstrucción de las bolas en el interior de los tubos del condensador teniendo que ser desmantelado para proceder a su limpieza manual mediante escobillas.

El otro sistema de limpieza mecánica es el de escobillas y canastas, representado en la figura II.117. Consiste en dotar al condensador de unas canastas situadas en uno y otro extremo de cada uno de los tubos. Las canastas contienen en su interior una escobilla de diseño especial y el sistema de refrigeración está dotado de la instalación necesaria para poder realizar la inversión del flujo del agua refrigerante. La canasta está diseñada para poder ser cambiada con rapidez en los procesos de inspección. El movimiento de la escobilla se realiza mediante la inversión del flujo del agua de refrigeración del condensador.

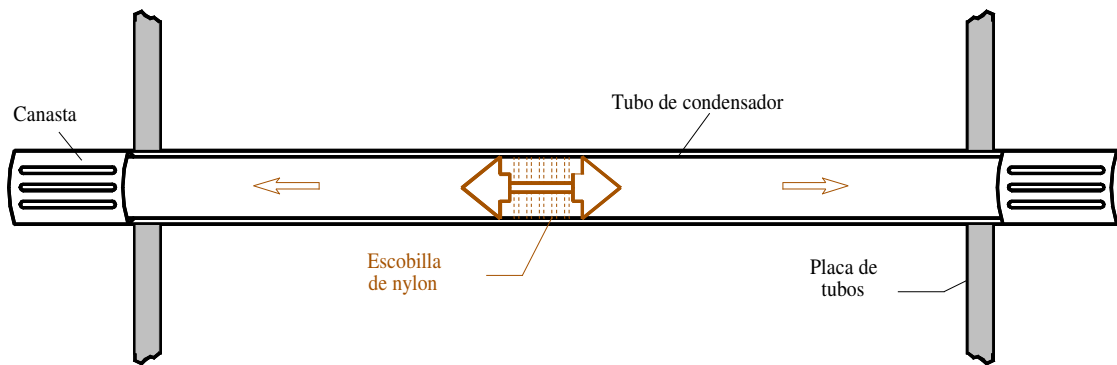


Figura II.117. Tubo de condensador provisto de dos canastas (receptora y portadora) mediante escobilla de limpieza.<sup>(80)</sup>

Los sistemas descritos anteriormente, de bolas de esponja y canastas-escobillas, son los dos métodos de limpieza mecánica *in situ* más comúnmente empleados y que han demostrado ser eficaces en el mantenimiento de las condiciones de operación de una instalación industrial. Resulta difícil elegir cual de las dos opciones es mejor.

A modo de resumen, se podría decir que ambos sistemas deben de ser adoptados en el proceso de diseño de la instalación, de ahí la importancia de elegir de antemano en una planta el método de tratamiento antifouling a emplear. Estos sistemas resultan costosos y por lo tanto, su amortización se efectúa con el paso del tiempo. No se

descarta la posibilidad de instalar el sistema en plantas ya en funcionamiento, en este caso, parece más fácil de adaptar el sistema de bolas. Hay que mencionar también que el sistema de canastas-escobillas y flujo inverso o retroflujo, resulta menos dañino con el paso del tiempo que el sistema de bolas abrasivas, que provoca pérdidas de espesor de la pared del tubo de los condensadores.

#### II.4.2.2.2. Inversión de flujo

El sistema de limpiezas mecánicas de escobilla y canasta, del apartado anterior (figura II.117), va acompañado por el uso del método de inversión de flujo.

La inversión se consigue mediante la disposición del sistema de canalización que está diseñado para poder realizar esta función mediante un sistema de válvulas accionadas neumática o hidráulicamente dispuesto para tal fin, como muestra la figura II.118. El sistema realiza los ciclos prefijados, consistiendo cada ciclo en una inversión del flujo, seguido posteriormente de una nueva inversión para restablecer el flujo a su modo de operación normal.

En condensadores de gran longitud la inversión del flujo se realiza mediante válvulas de mariposa. En cada una de las inversiones de flujo, la escobilla, alojada en la canasta es impulsada hasta el otro extremo del tubo cepillando a su paso toda la superficie del tubo, para ser posteriormente recogida en la canasta opuesta. Posteriormente el flujo es invertido volviendo la escobilla a su posición original llevando a cabo un nuevo recorrido de limpieza. El cambio de flujo se efectuará con la periodicidad aconsejada según los factores que intervengan en cada planta en concreto, siendo el de más influencia el factor de calidad del agua. En la mayoría de los casos son necesarios solamente tres ciclos diarios para mantener unas buenas condiciones de operación en la planta.<sup>(80)</sup>

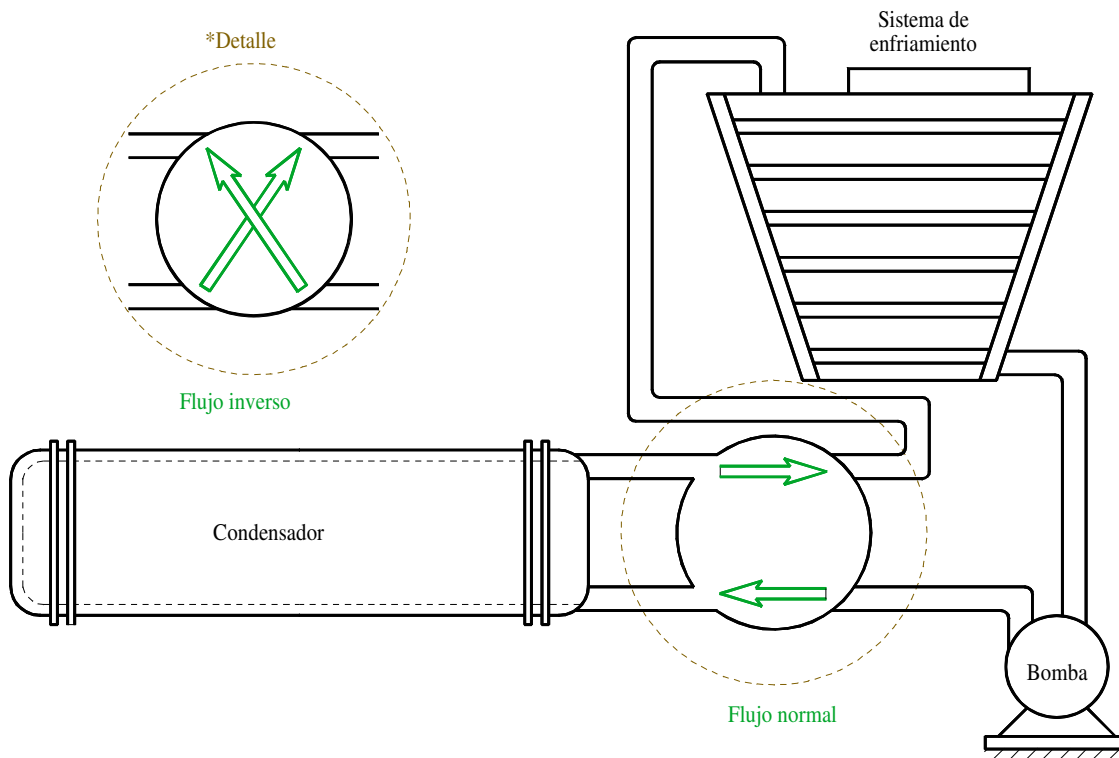


Figura II.118. Diagrama esquemático de un sistema de inversión de flujo.<sup>(80)</sup>

No se han encontrado artículos específicos que traten la inversión de flujo como un sistema de eliminación del biofouling dentro de un intercambiador de calor. El hecho de invertir el flujo puede inducir un esfuerzo sobre el biofouling adherido en el interior del tubo de tal forma que provoque su desprendimiento. En los trabajos experimentales de esta Tesis Doctoral, se trata este método mecánico como posible ayuda a la eliminación de la capa no deseable.

#### II.4.2.2.3. Tratamientos térmicos

Otro de los métodos de tratamiento alternativo para la eliminación del biofouling es el efectuado mediante calor. De las instalaciones que utilizan estos métodos el más empleado es la recirculación o inversión de flujo que se emplea en el 89.9% de las unidades. La tabla II.30 muestra los porcentajes de utilización de los diferentes

tratamientos térmicos utilizados en equipos de intercambio de calor para combatir el fenómeno de biofouling.

El sistema de recirculación consiste en aumentar la temperatura del agua de refrigeración. Este aumento se consigue haciendo recircular el agua de refrigeración en circuito cerrado, es decir, no hay una renovación constante de agua fría, sino que por medio de un sistema de válvulas, se hace pasar el agua a la salida del condensador hacia la entrada, de tal forma que vaya aumentando paulatinamente la temperatura a media que pasa por el condensador. Normalmente la duración del tratamiento térmico se realiza una vez que ha alcanzado la temperatura de condensación de la carcasa y la muerte o el desprendimiento del biofouling esta en función de este tiempo.

Tabla II.30. Tratamientos de calor alternativos.<sup>(79)</sup>

MÉTODO UTILIZADO	Nº DE INSTALACIONES	PORCENTAJE
Reducción del flujo	11	10.1
Recirculación e inversión	98	89.9
Subtotal	109 (15%)	100
Sin tratamiento térmico	630 (85%)	
TOTAL	739	

Como en el método anterior, tampoco existe mucha bibliografía concreta de eliminación del biofouling dentro del intercambiador de calor. La tendencia de los estudios es la utilización de esta técnica para la eliminación de macrofouling, como se ha visto en este trabajo en el apartado II.4.1.2.1. Una parte de los experimentos de esta Tesis Doctoral se centra en esta técnica de control comparándola con la inversión de flujo y con los tratamientos químicos.

#### II.4.2.2.4. Variación de la velocidad del agua de refrigeración

Se han encontrado estudios donde se controla el biofouling o microfouling utilizando la alta velocidad del agua a través de los tubos del condensador. La marina estadounidense ha utilizado este sistema para el control del fouling de sus condensadores. Las inyecciones pulsantes de alta velocidad (3 m/s) llevadas a cabo en intervalos de tiempo de 5, 10, y 60 minutos cada pocos días demostraron aparentemente, ser efectivas para la eliminación de la capa de biofouling, pero posteriormente, se comprobó que su eficacia disminuía progresivamente con el tiempo no eliminando completamente esta capa.<sup>(229)</sup>

En otro de los experimentos para evaluar la influencia de la velocidad del agua de refrigeración se utilizó una tubería de acero inoxidable AL-6X de un intercambiador de calor donde se mantuvo una temperatura de 35 °C en la pared interior de los tubos. El resultado fue una rápida acumulación de matriz microbiana que contenía una gran cantidad de sedimentos. La evolución de la resistencia a la transmisión del calor y del factor de fouling para una velocidad de flujo de 0.5 m/s y una temperatura de 35 °C, indicó que no hubo ninguna perturbación en el flujo y en ningún otro factor durante los 80 días de experimentación. La progresión siguió el típico modelo sigmoideal que se observa frecuentemente. Sin embargo, se ensayó con una velocidad de 0.3 m/s y se obtuvieron perturbaciones momentáneas en el flujo, aumentándolo a 0.9 m/s durante el día 24. Esto quiere decir, que en un momento determinado del ensayo se desprendió una parte de la biopelícula, por lo que se produjo un aumento de la velocidad de flujo y por lo tanto una disminución de la resistencia a la transferencia de calor. La consolidación logarítmica de la incrustación a 0.5 m/s es muy similar a la observada para 0.3 m/s.<sup>(11)</sup>

Desde el punto de vista del diseño, la velocidad del agua debe estar limitada, por un lado, las bajas velocidades tiende a incrementar la acumulación de biofouling. Para tuberías de acero al carbono no se recomienda velocidades de agua inferiores a 1.8 m/s y para tubos de aleaciones no ferrosas la velocidad mínima es de 1.2 m/s. Por otro lado,



sin embargo, las velocidades altas están generalmente limitadas por los efectos de erosión-corrosión.<sup>(13)</sup>

Es bien conocido que muchos aceros inoxidable se comportan satisfactoriamente siempre y cuando el flujo de agua en el sistema no sea interrumpido. En ocasiones en el caso de flujo cero o flujos muy bajos se deben tener cuidados especiales con estas aleaciones. Un flujo lento puede dar como resultado que se produzcan depósitos procedentes del agua sobre la superficie, produciendo corrosiones localizadas debidas a aireación diferencial, este caso representa un problema particular para las plantas o procesos industriales que operan intermitentemente. Los flujos de agua elevados pueden tener un efecto perjudicial en algunos casos, puesto que incrementan la velocidad de los procesos de corrosión y en particular los fenómenos de erosión-corrosión. Los flujos de agua desiguales sobre la superficie de una aleación pueden ser perjudiciales si estos propician la aparición de efectos de aireación diferencial.<sup>(230-232)</sup>

Los problemas relacionados con el flujo pueden aparecer inesperadamente durante el servicio, provocados por la obstrucción parcial de alguna parte del sistema. Los diseñadores de las plantas consideran que éstas trabajan en condiciones de limpieza del sistema, es decir, libre de depósitos y lodos seleccionando los materiales de acuerdo con esta premisa. Es frecuente, sin embargo, que la fuente de suministro de agua no sea la adecuada o también que los sistemas filtrantes no sean los idóneos dando como resultado la aparición de los problemas relacionados con el biofouling.

Este fenómeno adquiere gran importancia en los intercambiadores de calor en los que los tubos pueden ser parcialmente bloqueados por la materia orgánica produciendo la estrangulación del flujo. La presencia de estas obstrucciones parciales puede dar como resultado la aparición de condiciones de turbulencia que pueden incrementar la velocidad del agua localmente y provocar fenómenos de erosión-corrosión perforando

alguno de los tubos, mientras que los restantes del haz tubular permanecerán intactos.<sup>(34,35,84)</sup>

#### II.4.2.3. CONTROL BIOLÓGICO

El Instituto de Investigación Industrial del Gobierno de Japón ha estudiado el uso bacteriofagos o agentes destructores de bacterias, para el control del biofouling. Los bacteriofagos que destruyen bacterias y controlan el fango depositados en los tubos de un intercambiador, han sido estudiados en equipos piloto de laboratorio. En uno de los experimentos se realizaron 40 cultivos de bacterias diferentes y vieron que cuatro de éstas podían servir como agentes bacteriofagos. Este método no ha sido aplicado nunca a una planta real.<sup>(153,170,233)</sup>

## II.5. MATERIALES A ESTUDIAR Y SUS CARACTERÍSTICAS

Los materiales utilizados en este estudio son los aceros inoxidable AISI 316L y AISI 316 Ti, según la normativa del *American Iron and Steel Institute*. Las equivalencias de estos aceros en otras normativas se presentan en la tabla II.31.

Tabla II.31. Equivalencias según normativas de los aceros inoxidable objeto de estudio.<sup>(234)</sup>

<i>American</i>	<i>British</i>	<i>French</i>	<i>German</i>	<i>Italian</i>	<i>Swedish</i>	<i>Russian</i>			<i>Japanese</i>
AISI	En	AFNOR	VD Eh	UNI	SIS	GOST n° espec.	GOST n° desig.	USSR factor desig.	JIS
316 L		Z 3 CND 18-12	X 3 Cr Ni Mo 18-13						SUS 33
316 Ti ó 321	58B 58C	Z 10 CNT 18-10	X 10 Cr Ni Ti 18-9	X 8 CNT 1810	2333 2334	5632-51 <sup>a</sup> 5632-51 <sup>a</sup> 5632-51 <sup>a</sup>	Kh18N9T 1Kh18N9T 1Kh18N9T	EYa-T EYa-1T Ya-1T	SUS 29

Estos aceros, al pertenecer a la serie AISI 300 tienen una aleación de cromo-níquel, son resistentes al agua de mar y tienen un coeficiente de intercambio de calor adecuado a las plantas reales de intercambiadores de calor. Ambos materiales (AISI 316L y AISI 316Ti) pueden trabajar entre intervalos de temperaturas (0-60 °C).

El acero inoxidable austenítico AISI 316L es más resistente a la corrosión que otros de su misma serie debido a que tiene un mayor contenido en molibdeno y se le ha reducido el porcentaje de carbono por lo que resiste mejor la corrosión intergranular y aumenta su soldabilidad.

El acero inoxidable austenítico AISI 316Ti también tiene un porcentaje parecido de molibdeno y se le añade titanio por lo que sus características están entre las del AISI 316 y las del AISI 321.

La figura IV.119 muestra algunas modificaciones composicionales del acero inoxidable austenítico 18Cr-8Ni para mejorar ciertas propiedades.

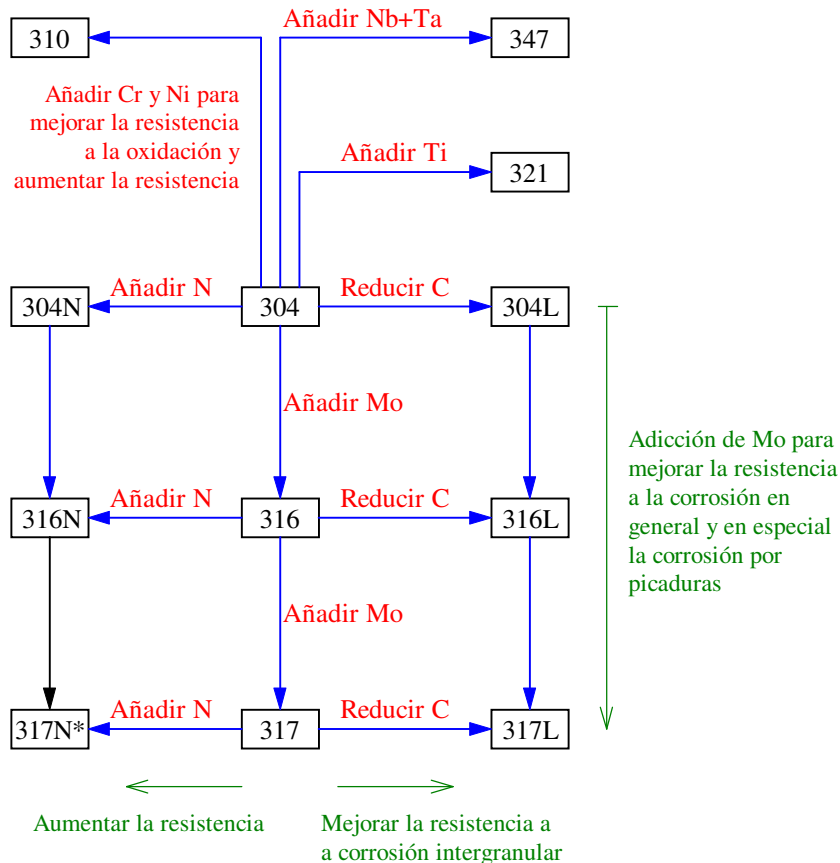


Figura II.119. Modificaciones en la composición de aceros inoxidables austeníticos.<sup>(234)</sup>

La composición química de los materiales empleados en los tubos de los intercambiadores de calor y los resultados de sus pruebas, dadas por la empresa suministradora, se presentan a continuación.

En la tabla II.32 se presenta la composición química en % en peso del material 316L en una prueba realizada a temperatura mayor a la de ambiente. En la tabla II.33 se presenta la composición química del mismo material a temperatura ambiente. Los niveles de los porcentajes están dentro de los límites establecidos en la normativa como

se puede comprobar por los datos de los aceros inoxidable austeníticos *standard* mostrados en la tabla II.34.

Tabla II.32. Composición química ( $T^a > T^a \text{ amb}$ ) del AISI 316L en % en peso.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
0.016	0.42	1.58	0.030	0.008	17.27	12.92	2.53

Tabla II.33. Composición química del AISI 316L ( $T^a = T^a \text{ amb}$ ) en % en peso.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
0.015	0.41	1.57	0.030	0.006	17.31	12.96	2.52

Los resultados de las pruebas realizadas al acero AISI 316L empleado, dadas por la empresa suministradora del material, son los siguientes:

–  $T^a > T^a \text{ ambiente}$ :

Resistencia a la tracción (0.2) =  $302 \text{ N/mm}^2$

Resistencia a la tracción (1.0) =  $346 \text{ N/mm}^2$

Carga máxima =  $587 \text{ N/mm}^2$

Elongación = 53 %

Dureza Brinell = 81-82

–  $T^a = T^a \text{ ambiente}$ :

Resistencia a la tracción (0.2) =  $299 \text{ N/mm}^2$

Resistencia a la tracción (1.0) =  $343 \text{ N/mm}^2$

Carga máxima =  $583 \text{ N/mm}^2$

Elongación = 50 %

Dureza Brinell = 81-82

Tabla II.34. Datos de los aceros inoxidable austeníticos *standard*.<sup>(234)</sup>

NºTipo	Nº UNS	Composición química (%) (máximo a no ser que se detalle lo contrario)								Otros elementos
		C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	
201	(S20100)	0.15	5.50/7.50	0.060	0.030	1.00	16.00/18.00	3.50/5.50		N 0.25
202	(S20200)	0.15	7.50/10.00	0.060	0.030	1.00	17.00/19.00	4.00/6.00		N 0.25
205	(S20500)	0.12/0.25	14.00/15.50	0.060	0.030	1.00	16.50/18.00	1.00/1.75		N 0.32/0.40
301	(S30100)	0.15	2.00	0.045	0.030	1.00	16.00/18.00	6.00/8.00		
302	(S30200)	0.15	2.00	0.045	0.030	1.00	17.00/19.00	8.00/10.00		
302B	(S30215)	0.15	2.00	0.045	0.030	2.00/3.00	17.00/19.00	8.00/10.00		
303	(S30300)	0.15	2.00	0.20	0.15 (min)	1.00	17.00/19.00	8.00/10.00	0.60*	
303Se	(S30323)	0.15	2.00	0.20	0.060	1.00	17.00/19.00	8.00/10.00		Se 0.15 min.
304	(S30400)	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	18.00/20.00	8.00/10.50		
304L	(S30403)	0.030	2.00	0.045	0.030	1.00	18.00/20.00	8.00/12.00		
	(S30430)	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	17.00/19.00	8.00/10.00		Cu 3.00/4.00
304N	(S30451)	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	18.00/20.00	8.00/10.50		N 0.32/0.40
305	(S30500)	0.12	2.00	0.045	0.030	1.00	17.00/19.00	10.50/13.00		
308	(S30800)	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	19.00/21.00	10.00/12.00		
309	(S30900)	0.20	2.00	0.045	0.030	1.00	22.00/24.00	12.00/15.00		
309S	(S30908)	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	22.00/24.00	12.00/15.00		
310	(S31000)	0.25	2.00	0.045	0.030	1.50	24.00/26.00	19.00/22.00		
310S	(S31008)	0.08	2.00	0.045	0.030	1.50	24.00/26.00	19.00/22.00		
314	(S31400)	0.25	2.00	0.045	0.030	1.50/3.00	23.00/26.00	19.00/22.00		
316	(S31600)	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	16.00/18.00	10.00/14.00	2.00/3.00	
316F	(S31620)	0.08	2.00	0.20	0.10 (min)	1.00	16.00/18.00	10.00/14.00	1.75/2.50	
316L	(S31603)	0.030	2.00	0.045	0.030	1.00	16.00/18.00	10.00/14.00	2.00/3.00	
316N	(S31651)	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	16.00/18.00	10.00/14.00	2.00/3.00	N 0.10/0.16
317	(S31700)	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	18.00/20.00	11.00/15.00	3.00/4.00	
317L	(S31703)	0.030	2.00	0.045	0.030	1.00	18.00/20.00	11.00/15.00	3.00/4.00	
321	(S32100)	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	17.00/19.00	9.00/12.00		Ti 5 x Cmin
329	(S32900)	0.10	2.00	0.040	0.030	1.00	25.00/30.00	3.00/6.00	1.00/2.00	
330	(N08330)	0.08	2.00	0.040	0.030	0.70/1.50	17.00/20.00	34.00/37.00		
347	(S34700)	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	17.00/19.00	9.00/13.00		Cb+Ta 10xCmin
348	(S34800)	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	17.00/19.00	9.00/13.00		Cb+Ta 10xCmin Ta 0.10 max. Co 0.20 max.
384	(S38400)	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	15.00/17.00	17.00/19.00		

\*Puede ser añadido para facilitar la manufactura

En la tabla II.35 se presenta la composición química en % en peso del acero AISI 316Ti. Los niveles de los porcentajes están dentro de los límites establecidos en la normativa.

Tabla II.35. Composición química en % en peso del acero AISI 316Ti.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti
0.035	0.36	1.08	0.024	0.001	16.82	12.09	2.05	0.39

Los resultados de las pruebas realizadas, en laboratorio por la empresa suministradora del material, sobre el acero AISI 316Ti empleado son los siguientes:

Resistencia a la tracción (0.2) =  $326 \text{ N/mm}^2$

Resistencia a la tracción (1.0) =  $361 \text{ N/mm}^2$

Carga máxima =  $619 \text{ N/mm}^2$

Elongación = 46 %

## **CAPÍTULO III**

---

### **OBJETIVOS DE LA PRESENTE TESIS**





### III.1. OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de la presente Tesis Doctoral es tratar de eliminar el fenómeno no deseable de biofouling en diferentes superficies tubulares de intercambiadores de calor, mediante métodos físicos y químicos, tratando de minimizar el impacto ambiental creado en los efluentes de las plantas industriales.

Para ello se cuenta con la planta piloto de intercambiadores de calor-condensadores utilizada por Manuel Alfredo Girón Portilla, en su Tesis Doctoral.<sup>(1)</sup>

Sobre esta planta se han realizado una serie de mejoras, en cuanto a la utilización de dos materiales diferentes en los tubos de intercambio de calor; mejora en el sistema de calefacción del agua dulce de recirculación para simular el proceso de condensación; mejora en el caudal del agua de refrigeración al alimentar a cada intercambiador con una bomba; incorporación de dos sistemas mecánicos de eliminación de biofouling; y utilización de diferentes biocidas, como el ácido peracético, escogido por sus buenas características en cuanto ecotoxicidad en el efluente.

Además, se ha diseñado y construido otra planta piloto o monitor MCMDIB: Monitor Combinado de Medición Directa e Indirecta de Biofouling, donde se mide en continuo el espesor de biofouling adherido a la superficie de un tubo del mismo material que la planta anterior, además de poder obtener muestras de la capa de biofouling formado.

## III.2. OBJETIVOS PARTICULARES

Para la realización de esta Tesis Doctoral, después de las pruebas preliminares de comprobación del funcionamiento de los equipos, se realizaron dos experimentos de dos meses de duración cada uno. Los objetivos particulares de estos experimentos fueron los siguientes:

1. Comparación de la adherencia del biofouling en lo que se refiere al material del tubo de intercambio de calor.
2. Evaluación del comportamiento del ácido peracético y de un biocida comercial compuesto de sal de bromo, frente al hipoclorito sódico de cuyo comportamiento se tienen referencias.
3. Valoración de la efectividad de los tratamientos físicos frente a los químicos
4. Caracterización del monitor MCMDIB y comparación de las medidas directas tomadas en este monitor con las medidas indirectas de la planta piloto de intercambiadores de calor. Estudio de la posibilidad de utilización de este monitor en un planta real de intercambiadores de calor.
5. Análisis y estudio de la composición de la capa de biofouling acumulado en los que se refiere a materia orgánica e inorgánica, en distintos periodos a lo largo de la experimentación.
6. Monitorización del funcionamiento del equipo por medición de parámetros físico-químicos en el efluente de cada tubo frente al afluente.
7. Análisis de la dosis óptima de biocida a partir del cloro y ácido peracético residual.

## **CAPÍTULO IV**

---

**METODOLOGÍA**

**EXPERIMENTAL**



## **IV.1. CARACTERIZACIÓN DE LA PLANTA PILOTO DE INTERCAMBIADORES DE CALOR**

Para cumplir con los objetivos propuestos se cuenta, en primer lugar, con la planta piloto de intercambiadores de calor-condensadores, utilizada por el Dr. Girón, (1997)<sup>(1)</sup>. Sobre ella se han realizado una serie de modificaciones que se detallarán a continuación.

La planta piloto pertenece al Departamento de Ciencias y Técnicas de la Navegación y de la Construcción Naval de la Universidad de Cantabria. Dicha planta en todo su conjunto está instalada en cuatro dependencias.

Tres de ellas se encuentran en la Escuela Superior de la Marina Civil de Santander: 1) en el laboratorio del proyecto en el que están montados los intercambiadores de calor-condensadores, 2) en el patio interior donde están alojados los tanques de alimentación de agua de mar y 3) en la central térmica donde se encuentran las calderas de calefacción. La cuarta dependencia es el Dique de Gamazo de la Autoridad Portuaria de Santander donde están instaladas las bombas de suministro de agua de mar.

Para realizar la descripción más detallada de cada uno de los componentes de la instalación se diferencian seis puntos principales:

1. Intercambiadores de calor-condensadores
2. Circuito de agua de mar de refrigeración
3. Circuito de agua dulce de calefacción
4. Sistema de instrumentación y adquisición de datos
5. Equipo dosificador de reactivos
6. Sistemas físicos de eliminación de biofouling

### IV.1.1. INTERCAMBIADORES DE CALOR-CONDENSADORES

La planta piloto consta de dos intercambiadores de calor-condensadores que son geoméricamente iguales, constan de una envolvente exterior donde circula agua de calefacción y un haz tubular de cuatro tubos cada uno por donde fluye el agua de mar o de refrigeración.

Están instalados uno encima de otro y en toda la experimentación, al situado en la parte inferior se le denomina como intercambiador nº 1 y al superior como nº 2. La figura IV.1 muestra una vista general de los dos intercambiadores de calor.

#### IV.1.1.1. ENVOLVENTE EXTERIOR

Los dos intercambiadores de calor están constituidos por una envolvente exterior de acero inoxidable tipo AISI 304 (según la normativa del *American Iron and Steel Institute*). La composición química de este material se presenta en la tabla IV.1.

Tabla IV.1. Composición química del acero AISI 304, en % en peso.<sup>(235)</sup>

Fe	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni
70.845/66.345	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	18.00/20.00	8.00/10.50

Esta envolvente, de 240 mm de diámetro exterior, está provista de dos tomas de 66 mm cada una, para la entrada y salida del agua de calefacción o recirculación, y está recubierta por un material aislante de fibra de vidrio de 40 mm de espesor.



Figura IV.1. Vista general de los intercambiadores de calor-condensadores objeto de estudio.

La figura IV.2 muestra las medidas longitudinales del intercambiador de calor.



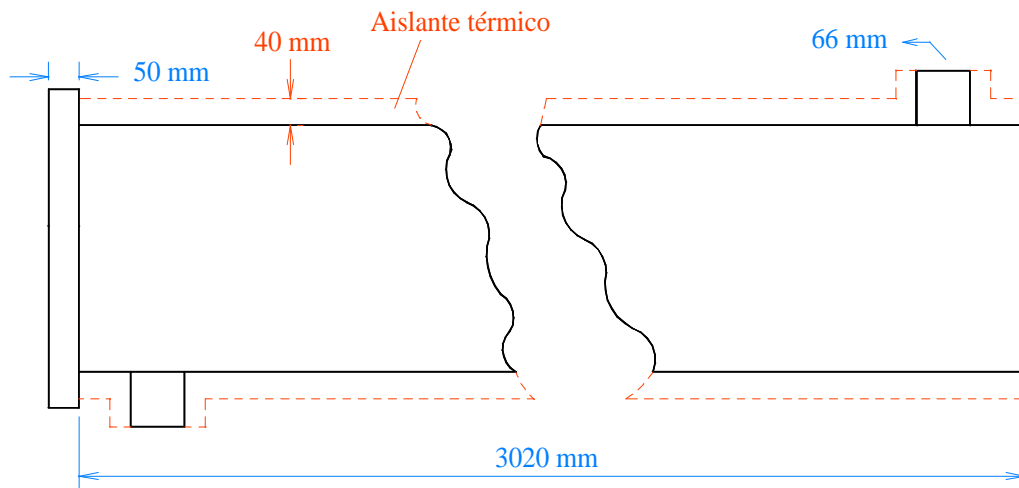


Figura IV.2. Medidas longitudinales del intercambiador de calor-condensador.

La figura IV.3 muestra las vistas frontales del intercambiador con sus medidas, el diámetro exterior de la placa tubular, que hace de tapa, es de 280 mm y el interior de 220 mm. Esta placa tiene en su alrededor siete taladros de 8 mm de diámetro cada uno para disponer los tornillos de sujección.

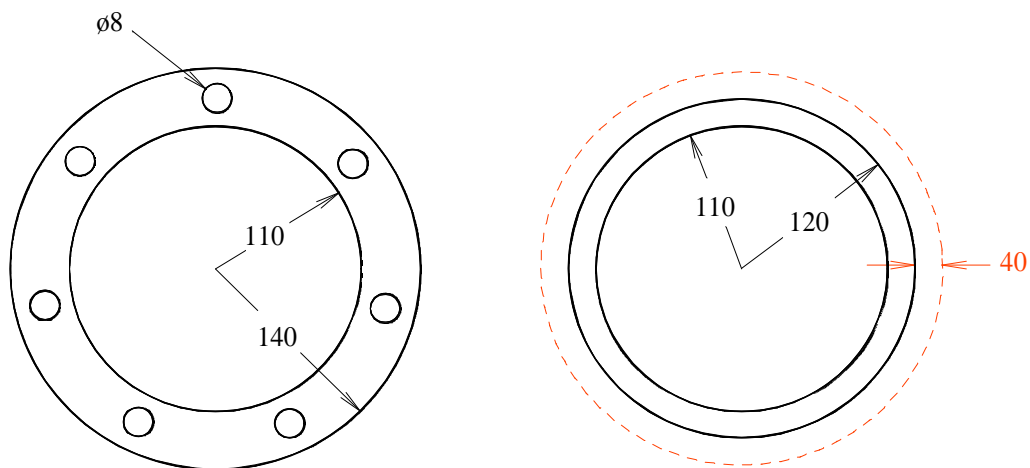


Figura IV.3. Vistas frontales del intercambiador de calor, con sus medidas en milímetros.

Para simular el proceso de condensación la temperatura de la envolvente de cada intercambiador se mantiene constante durante todo el experimento mediante el sistema de control de temperatura que se detalla más adelante. Para todos los experimentos, en condiciones normales de funcionamiento la temperatura se mantuvo constante en 40 ° C.

#### IV.1.1.2. HAZ TUBULAR

Cada intercambiador de calor-condensador está dotado de cuatro tubos funcionando cada uno como sistema independiente. Se han empleado dos tipos de materiales en su construcción para estudiar la influencia del material en la adherencia del biofouling.

Los materiales empleados son los aceros inoxidable austeníticos AISI 316L, estudiado por Dr. Girón, (1997)<sup>(1)</sup> y el AISI 316Ti (no estudiado su comportamiento).

Los tubos de refrigeración se han dispuesto dos a dos, puesto que se comportan de igual forma en cuanto a la situación en los intercambiadores. El material, diámetro interno y externo, longitud y peso de estos tubos para cada intercambiador se encuentran en las tablas IV.2 y IV.3:

Tabla IV.2. Material y medidas de los tubos del intercambiador n° 1.

TUBO	MATERIAL	Ø EXTERNO	Ø INTERNO	LONGITUD	PESO
1	AISI 316L	12.7 mm	9.4 mm	3163 mm	1430.6 g
2	AISI 316L	12.7 mm	9.4 mm	3163 mm	1428.0 g
3	AISI 316Ti	13 mm	10 mm	3163 mm	1070.8 g
4	AISI 316Ti	13 mm	10 mm	3163 mm	1069.5 g

Tabla IV.3. Material y medidas de los tubos del intercambiador nº 2.

TUBO	MATERIAL	Ø EXTERNO	Ø INTERNO	LONGITUD	PESO
5	AISI 316L	12.7 mm	9.4 mm	3165 mm	1437.2 g
6	AISI 316L	12.7 mm	9.4 mm	31635 mm	1430.2 g
7	AISI 316Ti	13 mm	10 mm	3165 mm	1069.3 g
8	AISI 316Ti	13 mm	10 mm	3165 mm	1068.7 g

La sujeción del haz tubular dentro del intercambiador está diseñada de tal forma que no entorpezca el flujo de agua de calefacción, para evitar que se formen turbulencias que interfieran de algún modo en el crecimiento del biofouling en el interior de los tubos de refrigeración.

La fijación del haz tubular dentro del intercambiador se muestra en la figura IV.4.

La figura IV.5 muestra una fotografía del haz tubular realizada en el proceso del cambio de los tubos, utilizados por Girón, (1997)<sup>(1)</sup>, para las nuevas experimentaciones como la de Fernández et al., (1998)<sup>(236)</sup> y el presente estudio.

En esta fotografía se detalla el pasacables de estanqueidad que permitía el paso de los conductores de señal de las sondas de temperatura intermedia utilizadas en las primeras experimentaciones.<sup>(1)</sup> En los ensayos actuales se han eliminado estas sondas de temperatura intermedias por no considerarse útiles en el seguimiento del crecimiento de biofouling.

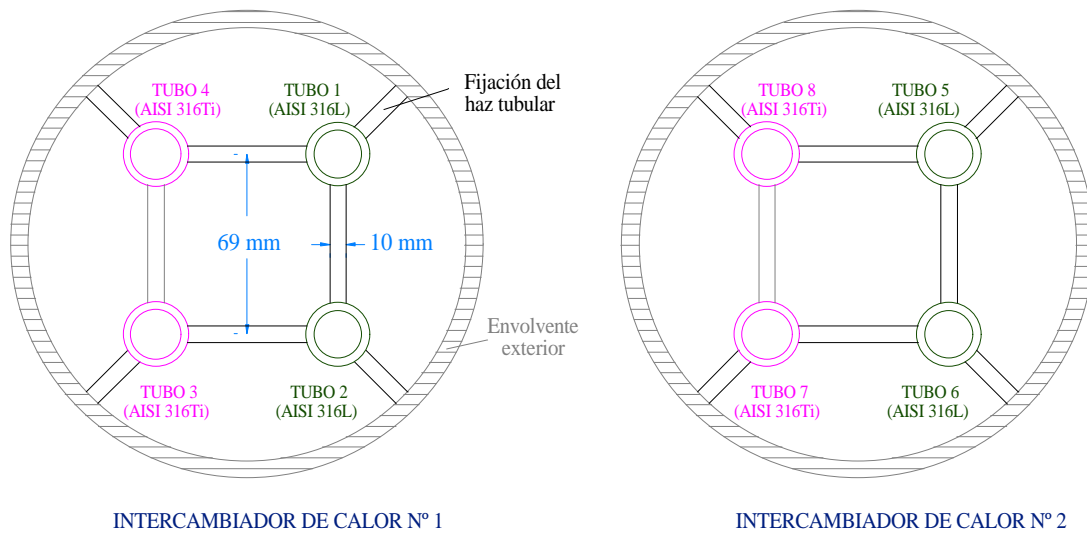


Figura IV.4. Diseño de la fijación del haz tubular y disposición de los tubos de refrigeración.

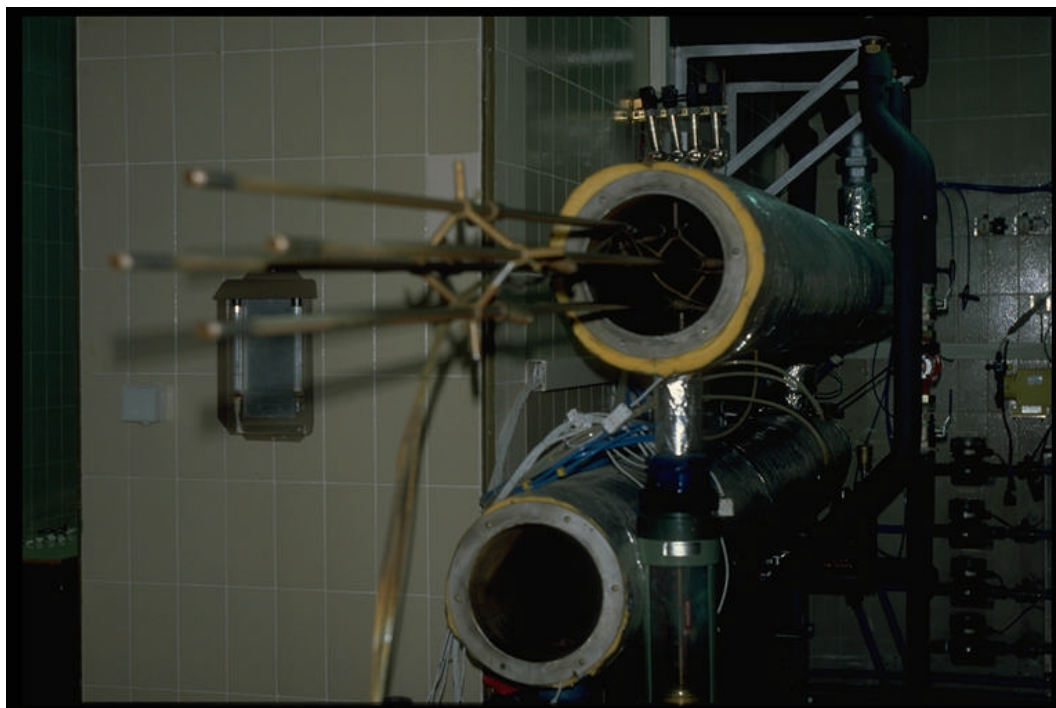


Figura IV.5. Haz tubular del intercambiador de calor.

En la figura IV.6 se puede observar el sistema de anclaje del intercambiador de calor en el que hay que resaltar los bulones soporte con posibilidad de giro para facilitar el desmontaje del conjunto. Asimismo, puede observarse la disposición de los tubos de refrigeración y la capa de material aislante.

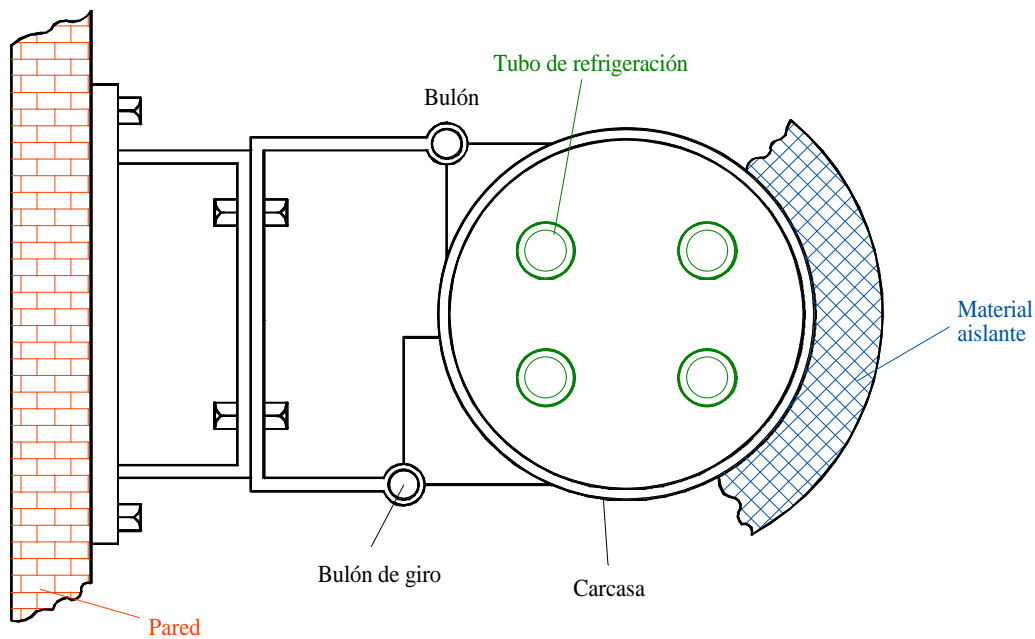


Figura IV.6. Detalle en el que se aprecia el sistema de sujeción del intercambiador de calor a la pared así como la disposición de los tubos y el material aislante.

En la figura IV.7 se observa el detalle de la instalación de cada tubo de refrigeración en el extremo del intercambiador, correspondiente a la placa tubular, además está detallada el prensa de estanqueidad compuesto de dos tuercas de fijación y los anillos tóricos, para el ajuste del tubo y el cierre de paso al agua de mar. El extremo del tubo va roscado a una pieza de acero AISI 316, donde están alojadas las tomas de temperatura y de presión diferencial.

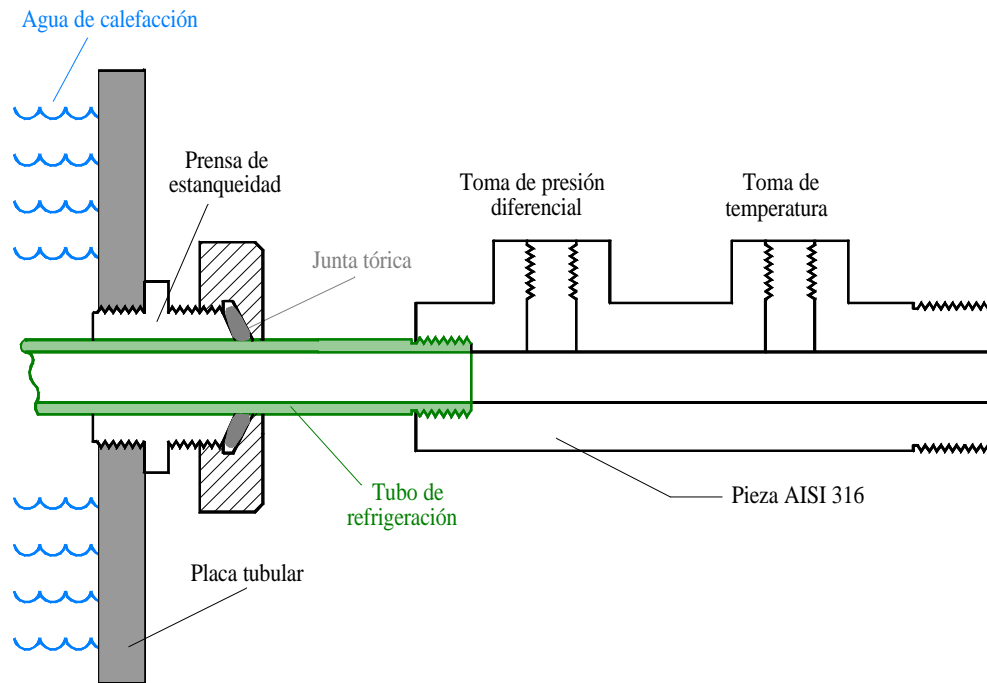


Figura IV.7. Disposición de un tubo en la placa tubular del intercambiador de calor.

#### IV.1.2. CIRCUITO DE REFRIGERACIÓN CON AGUA DE MAR

Este circuito consta de dos partes bien diferenciadas, por una parte, la disposición de suministro de agua de mar tomada directamente desde la bahía de Santander, en el Dique de Gamazo, y por otra, las instalaciones en la Escuela Superior de la Marina Civil de Santander (ESMC).

En el plano de la figura IV.8 se detalla la situación geográfica del Dique de Gamazo en las dependencias de la Autoridad Portuaria de Santander y de la ESMC.



Figura IV.8. Situación geográfica de la ESMC y de la aspiración de agua de mar en el Dique de Gamazo de la bahía de Santander.

#### IV.1.2.1. INSTALACIÓN DIQUE DE GAMAZO

El dique de Gamazo está situado en las dependencias de la Autoridad Portuaria de Santander, debido a su proximidad a los laboratorios de la ESMC permite que el agua, bombeada directamente de la bahía de Santander hasta la planta piloto, no sufra distorsiones importantes en sus características físico-químicas durante su transporte bajo una tubería subterránea de 250 m de longitud.

La bahía de Santander desde 1900, debido a ampliaciones urbanísticas, se ha visto reducida a un tercio de su superficie natural. Tiene actualmente una extensión de 22 Km<sup>2</sup> en pleamar viva y 13 Km<sup>2</sup> en bajamar escorada. La diferencia de superficie se debe a la aparición en bajamar de grandes extensiones de páramos, los cuales poseen una gran riqueza bentónica y son un vivero natural de diversas especies marisqueras que inciden notablemente en la formación del biofouling en esta bahía.

A esta bahía desaguan las rías de Cubas, Solía, Boo y Tijero, exceptuando la primera de ellas, el aporte acuífero del resto es despreciable. Solamente tiene una importancia relativa el caudal de agua dulce incorporado por la ría Cubas, que tiene su origen en la desembocadura del río Miera, y que con una longitud de 41.2 Km y un desnivel de 1230 m tiene un caudal escaso, a excepción de las épocas de lluvia, en que la riada puede afectar a algunas características físico-químicas del agua de la bahía, incidiendo notablemente en la salinidad, densidad y transparencia de las aguas.

En la orilla norte de esta bahía, se ubica la ciudad de Santander, con una población cercana a 200000 habitantes. En las orillas del sur, están ubicados otros núcleos menores de población (Pedreña, Somo, etc.), cuyo censo puede alcanzar los 50000 habitantes. Hoy día, una parte importante del saneamiento de estas poblaciones, desagua sin depurar a la bahía a través de más de 27 alcantarillas de diferentes diámetros, lo que origina cierta contaminación, fundamentalmente bacteriológica, en la zona cercana a los muelles y con mareas vaciantes.

El intercambio de agua, producido por las mareas llenante y vaciante en la zona de la bahía, donde está instalada la toma de agua de mar, hace que cambie diariamente la masa de agua. Los factores ambientales reseñados deben ser tenidos especialmente en consideración en los estudios sobre biofouling marino.

El factor contaminante que, a primera vista, puede ser considerado negativo para el desarrollo de organismos biológicos, no se comporta como tal, habiéndose comprobado que bajas cargas de contaminantes, pueden favorecer el desarrollo de biofouling.<sup>(91)</sup>

El caudal de agua de alimentación requerido por la planta de intercambiadores de calor se suministra mediante dos bombas, una centrífuga de 1.47 kW de potencia y la otra de etapas múltiples de 2.205 kW, como se indica en la figura IV.9.



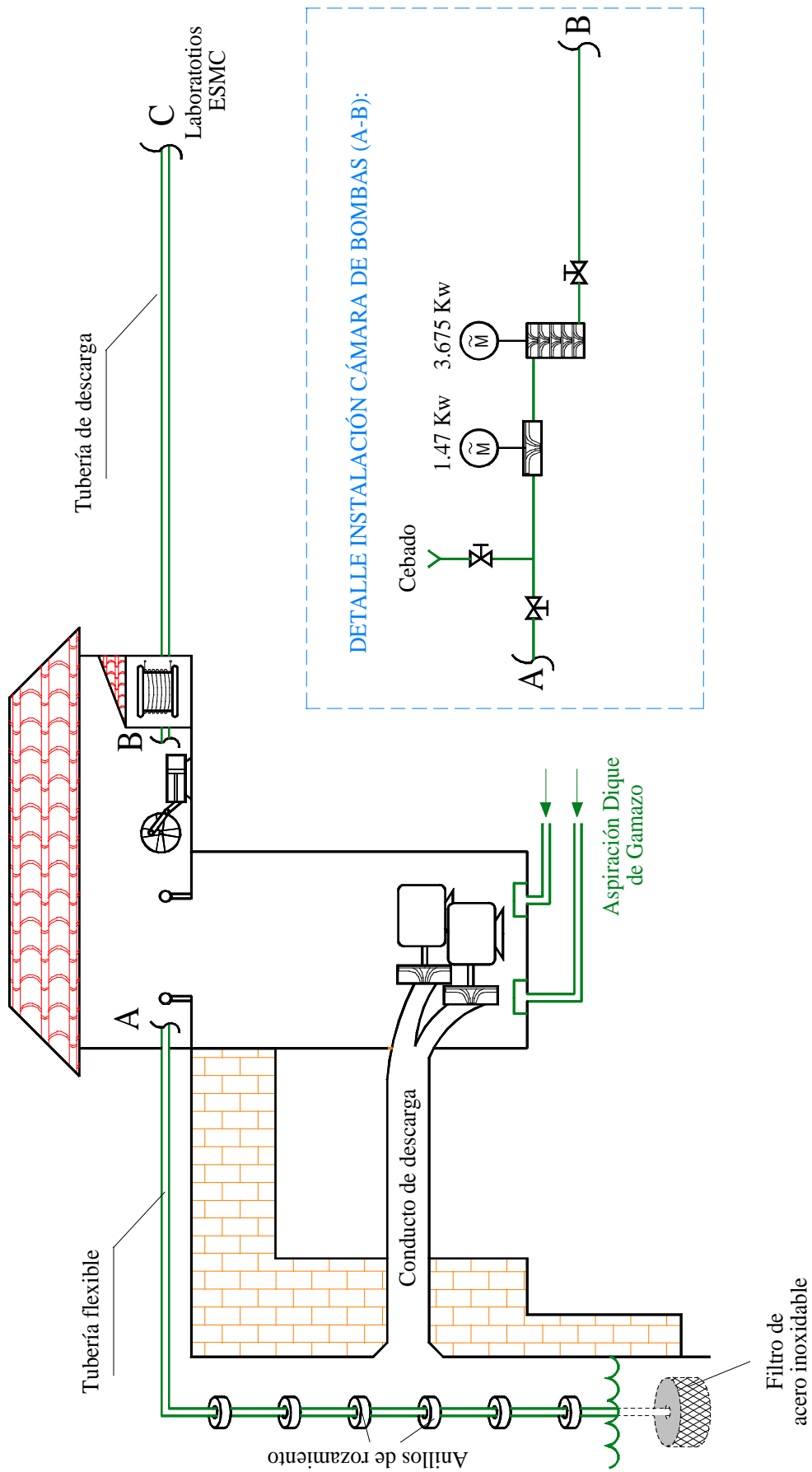


Figura IV.9. Esquema de la instalación de suministro de agua, desde la bahía de Santander hasta los laboratorios.

La bomba centrífuga aspira a través de un filtro de acero inoxidable y una tubería de material plástico a una profundidad de 7 m estando la aspiración 1 m por encima del fondo marino, de esta forma se impide en lo posible la aspiración de fangos.

Para evitar daños en la tubería de aspiración debidos al oleaje en mareas vivas con muchas resacas, tiene dispuesta a lo largo de toda la tubería cada 20 cm unos anillos plásticos o anillos de rozamiento que impiden el roce de la tubería contra el muro, inspeccionándose cada cierto tiempo y cambiándose cuando su desgaste es excesivo.

La bomba de etapas múltiples impulsa el agua a las instalaciones de la ESMC a través de la tubería subterránea de 66 mm de diámetro.

Para asegurar el buen funcionamiento de la instalación entre cada experimento se ha realizado una prueba de presión a la tubería flexible de aspiración, desde el filtro de acero inoxidable hasta la bomba centrífuga de 1.47 kW, dentro de las dependencias del Dique de Gamazo, debido a que está sometida a los acontecimientos meteorológicos.

Esta prueba consistió en taponar mediante una pieza de PVC (figura IV.10A) la entrada de la tubería flexible de aspiración, por el otro lado de la tubería se acopló una manguera mediante otra pieza de PVC (figura IV.10B) que tiene mecanizada una rosca para insertar un manómetro de rango 0-6 kg/cm<sup>2</sup>. La presión máxima del agua de la manguera fue de 2 kg/cm<sup>2</sup>.

Las pruebas realizadas resultaron satisfactorias soportando la tubería flexible dicha presión durante todo el tiempo de realización del reconocimiento que fue de 15 minutos.

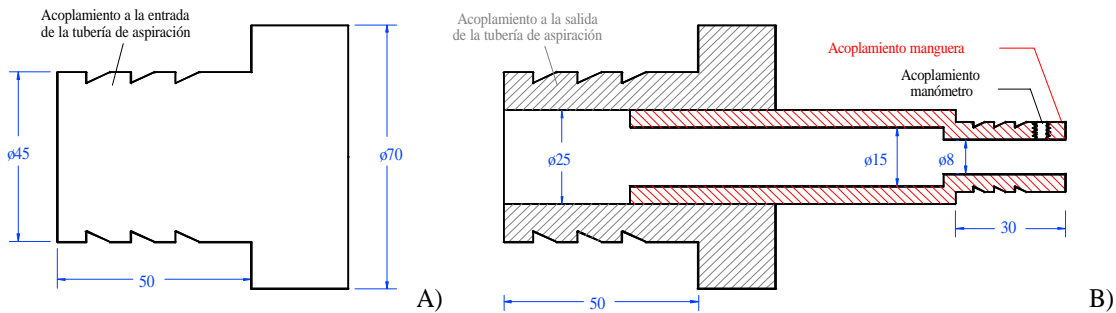


Figura IV.10. Piezas de PVC, con las medidas en mm, para la realización de las pruebas de presión de la tubería de aspiración.

#### IV.1.2.2. INSTALACIONES EN LA ESMC

El agua mar llega a unas instalaciones situadas en el patio interior de la ESMC (figura IV.11) a través de la tubería subterránea de 66 mm de diámetro por medio de las bombas descritas en el apartado anterior. Estas instalaciones se componen de dos tanques denominados “primario” y “secundario”.

El agua de mar pasa en un principio al tanque primario de 1 m<sup>3</sup> de capacidad a la zona denominada cámara de turbulencia. El agua llega a esta cámara pasando primero por una válvula de flotador que impide el rebose del tanque. Este tanque está dividido por medio de cinco elementos filtrantes con malla de fibra de vidrio de 3 mm<sup>2</sup> de sección. El marco soporte y las cajas de tipo guillotina de encastré, de los elementos filtrantes fueron realizados con planchas de fibra de vidrio de 4 mm de espesor y metacrilato de 5 mm. Una vista frontal del tanque n° 1 se observa en la figura IV.12.

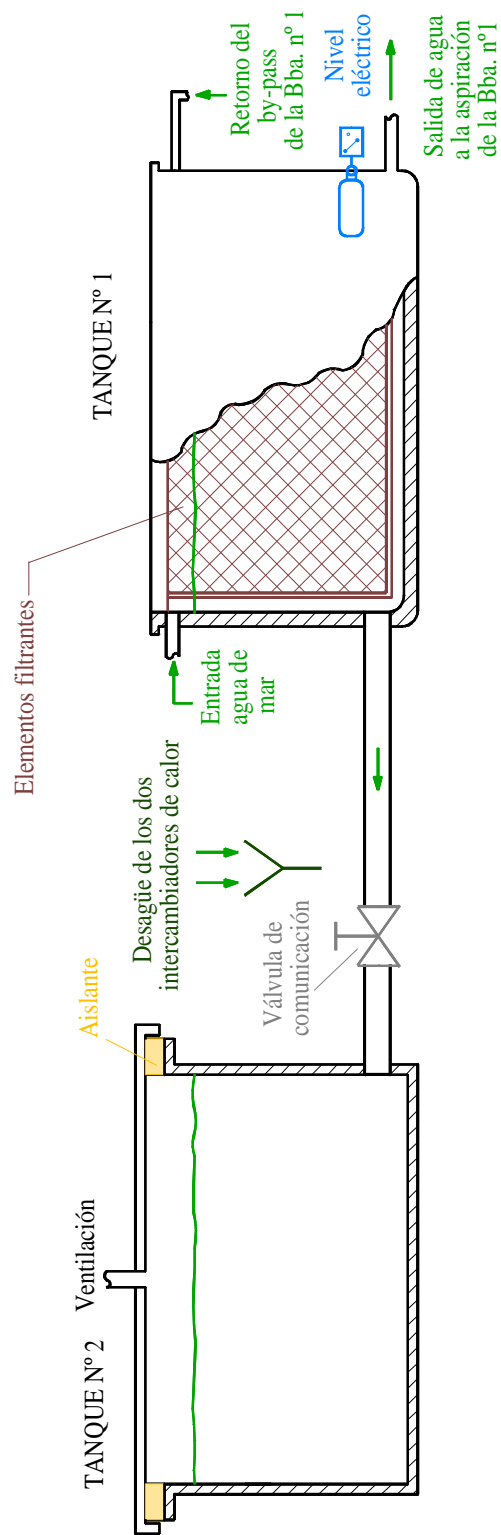


Figura IV.1.1. Esquema de los tanques de agua de mar situados en el patio interior de la ESMC.

Con la disposición de estos elementos filtrantes se consiguen dos objetivos:

1. Dividir el tanque en dos cámaras separadas, una de alimentación o cámara de turbulencia donde descarga el agua de mar de alimentación de la planta; la otra de decantación o cámara de aspiración de la bomba secundaria o circuladora, al objeto de evitar la sobreoxigenación antes mencionada.
2. Impedir el paso de algas y otras partículas de gran tamaño que obstruyan los prefiltros instalados en los caudalímetros, decidiéndose una vez instalados los elementos filtrantes en el tanque de alimentación eliminar los prefiltros.

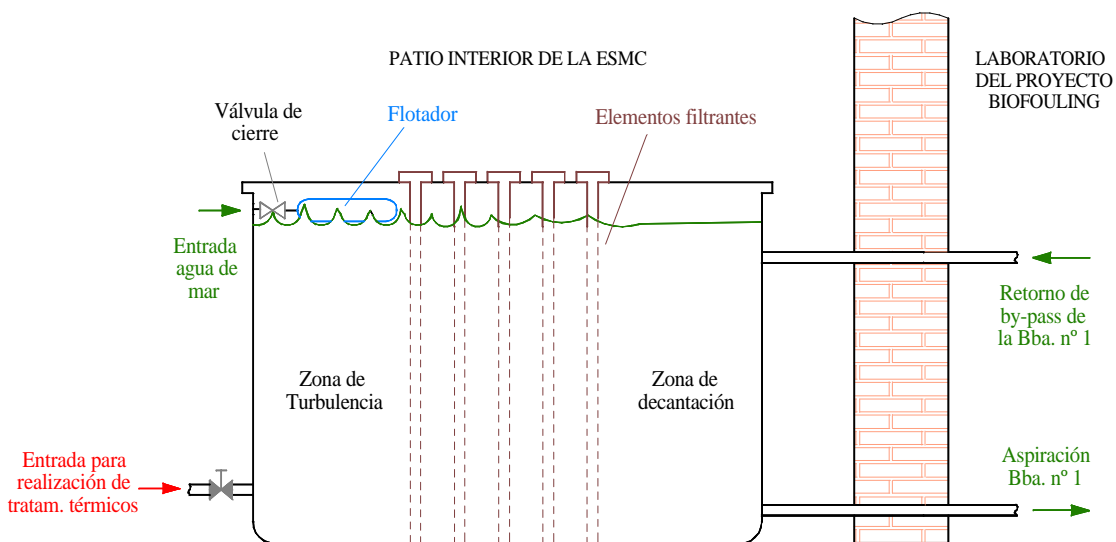


Figura IV.12. Vista frontal del tanque primario de alimentación de agua de mar.

El tanque primario está unido con el tanque secundario de  $0.8 \text{ m}^3$  capacidad por medio de una tubería de 60 mm de diámetro y 1000 mm de longitud, pudiendo comunicarlos por medio de la válvula de PVC situada en el medio de esta tubería de unión.

#### IV.1.2.2.1. Circuito de agua de refrigeración en los laboratorios de la ESMC

El circuito de agua de refrigeración en los laboratorios de la ESMC se representa en la figura IV.13, donde se observan las dos bombas centrífugas de alimentación de agua de mar a los intercambiadores de calor. Las características de estas bombas son las siguientes:

1. Bomba de acero inoxidable para alimentación de agua de mar, a los dos intercambiadores de calor o al intercambiador n° 2, denominada Bba n° 1.

Potencia = 800 W

Altura máxima = 29 m

Caudal máximo = 4.5 m<sup>3</sup>/h

Altura = 21 m

Presión de trabajo = 10/110 bar

2. Bomba ITUR para alimentación de agua de mar al intercambiador de calor n° 1, denominada Bba. n° 2.

Tipo = C22B

Caudal = 16/100 L/min

Altura = 22.3/16 m

Voltaje = 220/380

Intensidad = 2.9/1.68 A

Potencia = 551.25 W

Velocidad = 2900 r.p.m.

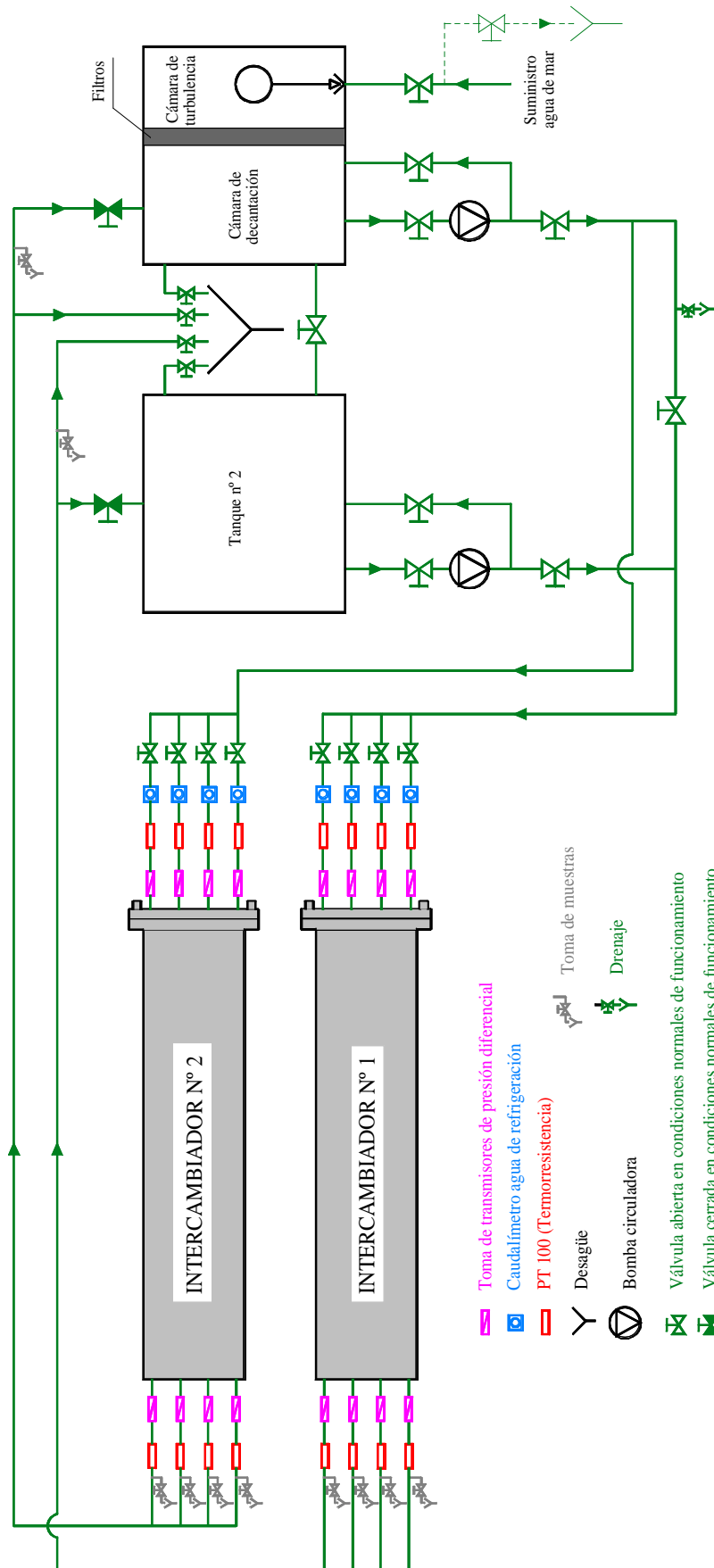


Figura IV.13. Circuito de agua de mar de alimentación en las dependencias de la ESMC.

La planta está diseñada para que pueda trabajar con una sola bomba que alimente a los dos intercambiadores o con las dos bombas aspirando cada una de un tanque. Esta disposición facilita la regulación del caudal a cada uno de los tubos que se ha mantenido constante en todos los experimentos. Además, la instalación de las dos bombas con aspiraciones y descargas independientes, permite realizar un tratamiento térmico de eliminación del biofouling.

El agua de mar, antes de fluir por cada tubo del intercambiador, pasa a través de un caudalímetro de desplazamiento positivo que mide en continuo el caudal y se ha mantenido constante a 9 L/min. El sistema utilizado es manual por medio de un by-pass situado en la descarga de cada bomba y comunicado con cada tanque de alimentación. Este método requiere corregir cada día mediante una válvula de PVC de bola, el aumento o descenso de caudal, abriendo o cerrando respectivamente dicha válvula de regulación de caudal.

Cada tubo intercambiador tiene dispuesto en la entrada una válvula de ayuda a la regulación de caudal, que sólo se manipula en momentos esporádicos, cuando se produce un aumento o descenso brusco de caudal en un tubo concreto. Cada tubo de refrigeración tienen acoplados los medidores de caudal, los transmisores de presión diferencial entre la entrada y la salida conectados por medio de racores y tubería de *festo* de 6x4 mm, y por último, los medidores de temperatura o Pt100, dos para cada tubo a la entrada y salida del mismo.

La salida de cada tubo está dotado de un grifo de toma de muestras para analizar el biocida residual que efluye a la bahía de Santander. Además de esta toma de muestras individual para cada tubo, la planta está provista de una toma de muestras general, para cada intercambiador, de manera que se pueda analizar en conjunto el agua de salida de refrigeración de cada intercambiador.



### IV.1.3. CIRCUITO DE AGUA DULCE DE CALEFACCIÓN

Para la explicación detallada de este circuito, representado en la figura IV.14, se van a diferenciar cuatro partes:

1. Central térmica de la ESMC
2. Circuito de transferencia de calor, dividido a su vez en:
  - Circuito primario
  - Circuito secundario
3. Tanque de mezcla
4. Circuito de calefacción en los intercambiadores de calor-condensadores

#### IV.1.3.1. CENTRAL TÉRMICA DE LA ESMC

La central térmica de la Escuela Superior de la Marina Civil de Santander consta de tres calderas, dos de estas unidades constituyen la fuente de energía calorífica principal del edificio, mientras que la tercera de menor potencia se utiliza como instalación de reserva.

Las calderas principales son de la casa HYGASSA tipo WA 450, y tienen las siguientes características principales:

Potencia útil = 450000 kcal/h

Superficie de calefacción = 10.36 m<sup>2</sup>

Volumen de agua = 620 L

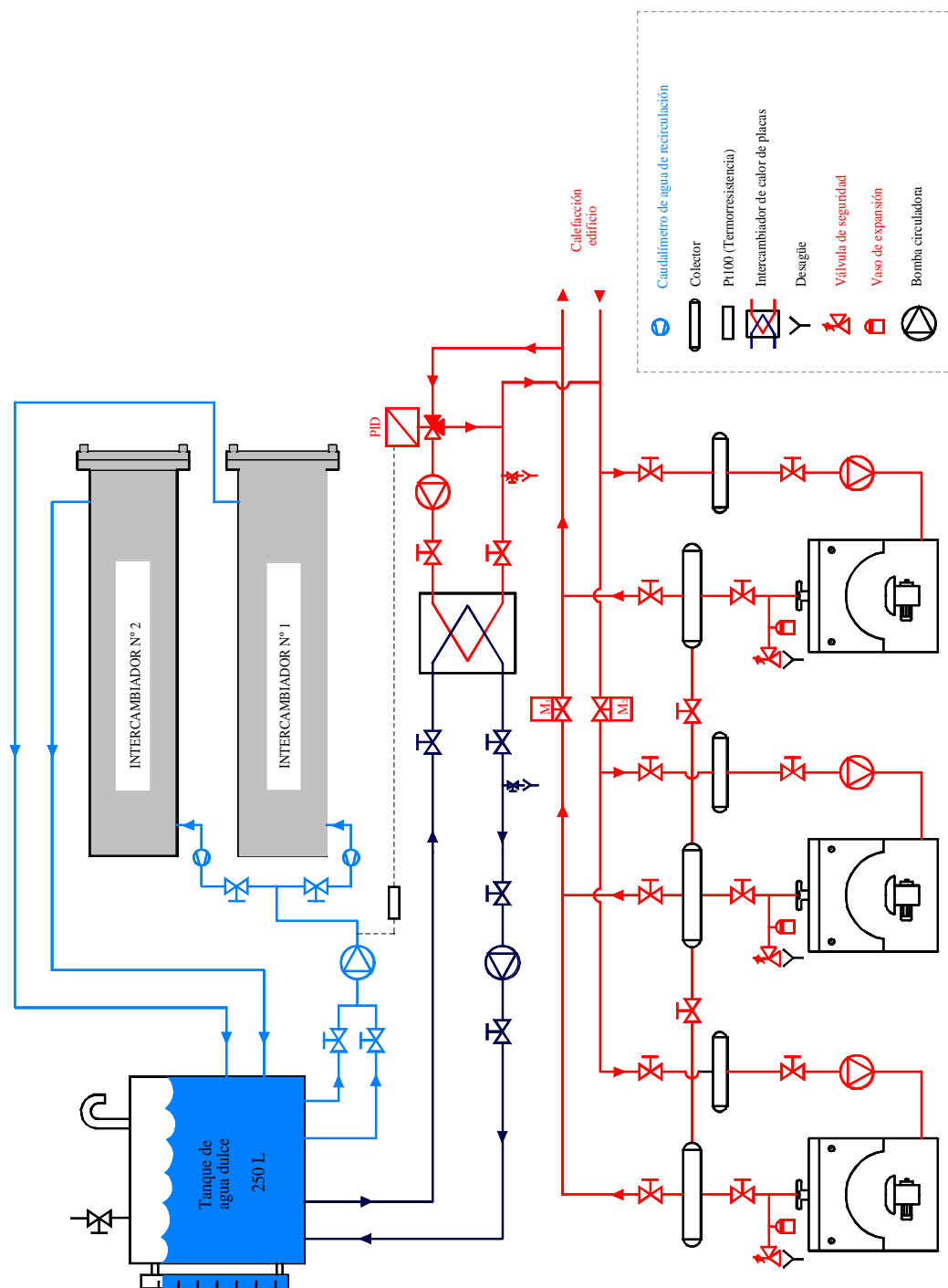


Figura IV.14. Circuito de agua dulce de calefacción.

Rendimiento = 83 %

Presión de diseño = 4 kg/cm<sup>2</sup>

Presión de servicio = 4 kg/cm<sup>2</sup>

Presión de timbre = 4 kg/cm<sup>2</sup>

Temperatura máxima = 110 °C

La caldera auxiliar es una HYGASSA tipo NA 100 y tiene las siguientes características principales:

Potencia útil = 100000 kcal/h

Superficie de calefacción = 4.05 m<sup>2</sup>

Volumen de agua = 210 L

Rendimiento = 83 %

Presión de diseño = 4 kg/cm<sup>2</sup>

Presión de servicio = 4 kg/cm<sup>2</sup>

Presión de timbre = 4 kg/cm<sup>2</sup>

Temperatura máxima = 110 °C

La operación de las unidades principales se realiza, mediante un autómata, desde las dependencias de la unidad técnica de la Universidad de Cantabria y la temperatura de referencia establecida para el agua de alimentación está fijada en 80 °C.

Las dos calderas funcionan alternativamente y el combustible utilizado es gas natural. El agua caliente es impulsada al circuito de calefacción del edificio por un conjunto de seis bombas aceleradoras.

Las dos calderas principales descargan a un colector común de calefacción y para el abastecimiento de agua caliente a la planta piloto de intercambiadores de calor-condensadores se han instalado en este colector dos válvulas motorizadas que están controladas por el autómata. Con este sistema se puede utilizar el agua caliente

procedente de la instalación de calderas principales cuando éstas están en servicio o el agua de la caldera auxiliar cuando las principales se encuentran fuera de servicio (época estival). Los esquemas detallados de los circuitos, cuando el sistema funciona con la caldera auxiliar y con las calderas principales, se representan en las figuras IV.15 y IV.16, respectivamente.

Todo el circuito de agua de calefacción, tanto en la central térmica como en el laboratorio, están recubiertas de un material aislante de *neopreno* de 4 mm de espesor.

A modo de resumen, se puede establecer que el sistema permite utilizar las calderas principales o la auxiliar, dependiendo del servicio de calefacción establecido por el equipo de la unidad técnica de la Universidad. Ajustándose, por lo tanto, el proyecto *Biofouling en Intercambiadores de Calor* a la actividad de la central térmica, siendo el servicio de calefacción el que prevalece.

Es conveniente aclarar que el servicio o alternancia de una caldera a otra se establece mediante una secuencia programada de antemano, de tal modo, que si las calderas principales están en servicio a punto de realizar una parada programada (nocturna), la caldera auxiliar con veinte minutos de antelación arranca para ponerse en régimen de trabajo.

Con este diseño no se producen bajadas bruscas de temperatura que puedan afectar a la planta piloto de intercambiadores de calor. En el caso de que la secuencia de programación sea a la inversa, época de verano, serán las calderas principales las que arranquen automáticamente con la suficiente antelación para que no haya variaciones de temperaturas.

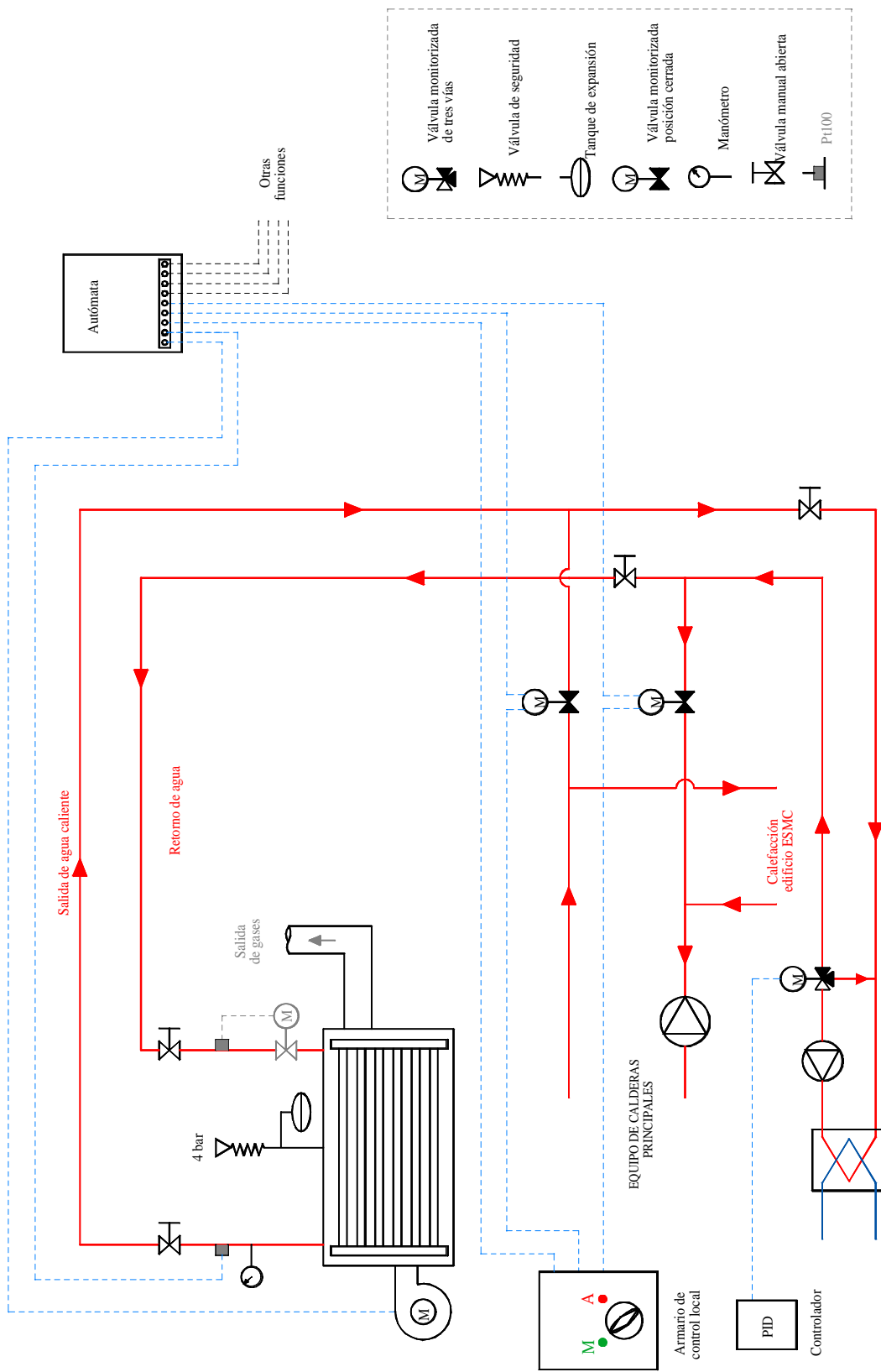


Figura IV.15. Esquema de la instalación del circuito primario de calefacción funcionando con la caldera auxiliar.

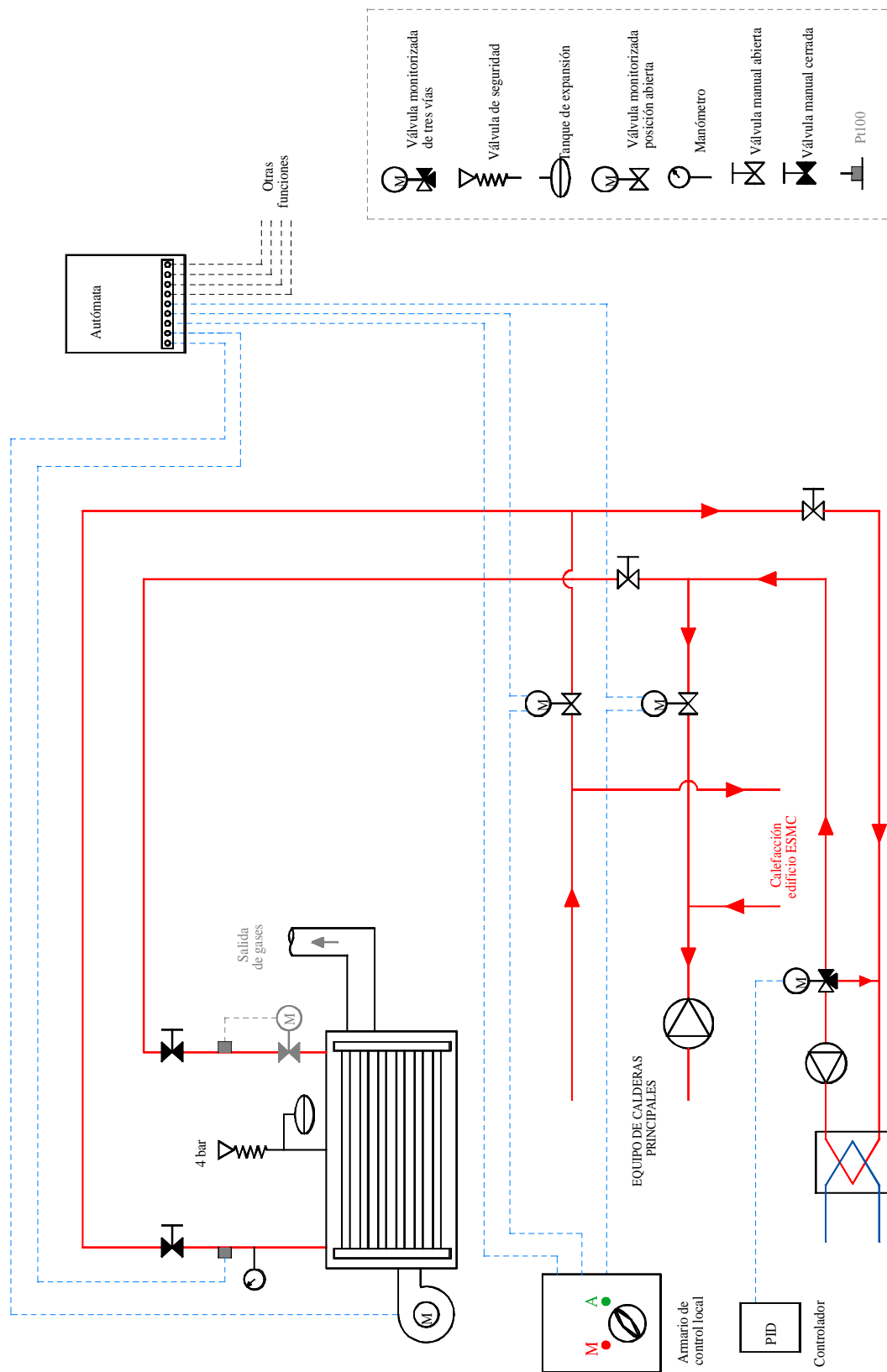


Figura IV.16. Esquema de la instalación de calefacción funcionando con las calderas principales.

El sistema de válvulas motorizadas es el encargado de realizar el cambio de una fuente térmica a otra. Esto se realiza automáticamente cuando el modo de funcionamiento programado así lo prevea. En periodo estival las calderas principales están paradas, de forma que la única fuente de calor posible la constituye la caldera auxiliar. Para este caso, el sistema dispone de un acceso mediante conmutador manual en el laboratorio del *Proyecto Biofouling* y las válvulas motorizadas están controladas manualmente.

#### IV.1.3.2. CIRCUITO DE TRANSFERENCIA DE CALOR

Se describe el sistema de transferencia de calor desde la central térmica de la ESMC a la planta piloto de intercambiadores de calor, representado mediante líneas de color rojo y azul marino en la figura IV.14.

El circuito de transferencia de calor consta, como elemento principal, de un intercambiador de placas *Sedical* tipo *UFX-26 H* cuyas características fundamentales se exponen en la tabla IV.4.

La característica principal del intercambiador de placas es que los fluidos discurren en los canales formados en la placa; los fluidos experimentan una elevada turbulencia, debido al particular corrugado interno de las placas y a la baja sección del canal, fenómeno que origina un aumento considerable en el intercambio de calor, incluso cuando el valor de las temperaturas a intercambiar están muy próximas.

Por el contrario, en los intercambiadores de tubos sucede un fenómeno diferente puesto que al ser el interior del tubo liso se hace necesaria una mayor superficie para poder intercambiar la misma cantidad de calor.

Tabla IV.4. Características del intercambiador de calor de placas *Sedical UFX-26 H*.

DATOS	CIRCUITO PRIMARIO	CIRCUITO SECUNDARIO
Potencia	911 kW	
Fluido	Agua	Agua
Caudal	40.0 m <sup>3</sup> /h	79.2 m <sup>3</sup> /h
Temperatura de entrada	70.0 °C	35.0 °C
Temperatura de salida	50.0 °C	45.0 °C
Pérdidas de carga	36 kPa	60 kPa
Calor específico	4.18 kJ/kgK	4.18 kJ/kgK
Peso específico	982 kg/m <sup>3</sup>	991 kg/m <sup>3</sup>
Conductividad térmica	0.64 W/mK	0.63 W/mK
Viscosidad	0.5 cSt	0.7 cSt
$\Delta T^a$ media logarítmica	19.6 °C	
Área de transmisión de calor	8.9 m <sup>2</sup>	
Valor U de servicio	5222 W/m <sup>2</sup> K	
Factor de ensuciamiento	83·10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> K/W	
Sobredimensionamiento	76 %	
Agrupamiento	1 x 17 / 1 x 17	
Número total de placas	35 unidades	
Presión de trabajo / prueba	1.0 / 1.5 Mpa	
Material de las placas	Acero inoxidable AISI 316	
Material de las conexiones	Acero inoxidable AISI 316	
Material de las juntas	Nitrilo	
Peso vacío /lleno	347 / 376 kg	

La gran turbulencia que se crea en el interior del canal, puede hacer aumentar considerablemente la pérdida de carga. Para eliminar este inconveniente se pueden utilizar placas de baja eficiencia que hacen disminuir la turbulencia, mediante un diseño del corrugado más deslizante.

Obviamente, se pueden mezclar entre ellas, placas de alta y baja eficiencia, creando así las condiciones para poder intercambiar siempre el máximo calor con la mínima pérdida de carga, respetando totalmente los valores deseados.

Una de las ventajas de los intercambiadores de placas es que cualquiera de ellos puede ser ampliado en cualquier momento sin tener que substituir toda la instalación.



Basta con abrir el intercambiador y añadir un número determinado de placas, previamente calculado, para obtener el aumento de potencia deseada.

Este intercambiador de placas garantiza que la transferencia de calor, del circuito primario de calefacción al secundario del *Proyecto Biofouling*, se realiza con la mayor rapidez y eficacia posibles, características vitales para la experimentación.

#### IV.1.3.2.1. Circuito primario

El circuito primario, representado en líneas de color rojo en la figura IV.14, es el encargado de la circulación del fluido a través del intercambiador de placas. Tiene instalado una válvula de tres vías comandada mediante un sistema de lazo de control PID, con el que se fija la temperatura deseada en el circuito secundario al poseer un captador de temperatura instalado en este último circuito.

El sistema de control se encarga de mantener la temperatura determinada variando el caudal de agua del circuito primario procedente de la central térmica mediante el control establecido sobre la válvula motorizada de tres vías. El agua del circuito primario es acelerada mediante una bomba circuladora que se encarga de garantizar la renovación del caudal en las placas del intercambiador. Esta bomba circuladora es una *Serical modelo SP 40/7T clase F*, de tres velocidades 3x380 V y sus características principales son las siguientes:

Primera velocidad:

Velocidad = 2480 r.p.m.

Potencia = 260 W

Intensidad = 0.47 A

Segunda velocidad:

Velocidad = 2827 r.p.m.

$$\text{Potencia} = 340 \text{ W}$$

$$\text{Intensidad} = 0.76 \text{ A}$$

Tercera velocidad:

$$\text{Velocidad} = 2880 \text{ r.p.m.}$$

$$\text{Potencia} = 360 \text{ W}$$

$$\text{Intensidad} = 1.0 \text{ A}$$

Se ha comprobado, en las pruebas preliminares de puesta a punto de la planta, que la velocidad más adecuada es la número dos.

#### IV.1.3.2.2. Circuito secundario

Este circuito, representado en líneas de color azul marino en la figura IV.14, está constituido por el secundario del intercambiador de placas y por el tanque de mezcla. Este tanque actúa como otro intercambiador y debido a que su función es vital se le dedica un apartado. Está diseñado de forma que calienta el agua de circulación de los intercambiadores de calor-condensadores, y este agua es a su vez la encargada de mantener la temperatura constante durante toda la experimentación.

Para mantener esta temperatura y originar el menor gradiente térmico posible es necesario establecer un gran volumen de circulación de agua a través de los intercambiadores, esto garantiza que toda la longitud del haz tubular se encuentra a una misma temperatura o que su variación sea despreciable para el estudio de control de fouling en el condensador.

Debido a que este gran caudal no puede pasar a través del intercambiador de placas se ha instalado un tanque en la parte alta del circuito secundario. Éste actúa como un intercambiador de mezcla entre el agua del circuito secundario y el agua de circulación.

### Tanque de mezcla

El tanque de mezcla constituye uno de los elementos esenciales de la planta de intercambiadores de calor. Este tanque está situado en la parte más alta del circuito por lo que una de sus misiones es la de servir de tanque de compensación del circuito de agua dulce de circulación.

Para evitar que el circuito, debido a una fuga, se quede sin agua se ha instalado un sensor de nivel que para la planta en caso que el nivel descienda por debajo del punto de seguridad. Además del transmisor de nivel, el tanque posee un indicador de nivel de cristal, un suspiro y una válvula de llenado.

En el tanque de mezcla, el agua del circuito secundario del intercambiador de placas se mezcla con el agua de recirculación que mantiene la temperatura de trabajo de los intercambiadores de calor. El agua del circuito secundario del intercambiador de placas circula a través del tanque de mezcla impulsado por una bomba aceleradora que garantiza el paso de caudal necesario y, por lo tanto, la transferencia de calor desde el intercambiador de placas al fluido de recirculación.

La bomba aceleradora es una ROCA tipo 110 modelo PC-1025 de tres velocidades. Las características de las bombas en función de las velocidades son las siguientes:

Primera velocidad:

Velocidad = 900 r.p.m.

Potencia = 38 W

Intensidad = 0.18 A

Segunda velocidad:

Velocidad = 1400 r.p.m.

Potencia = 57 W

Intensidad = 0.27 A

Tercera velocidad:

Velocidad = 2000 r.p.m.

Potencia = 90 W

Intensidad = 0.40 A

Las pruebas preliminares establecieron que la posición más adecuada era la correspondiente a la segunda velocidad.

#### IV.1.3.3. CIRCUITO DE CALEFACCIÓN EN LOS INTERCAMBIADORES DE CALOR

Este circuito está representado con una línea de color azul claro en la figura IV.14. El agua dulce de recirculación es aspirada a través de dos tramos en la parte baja del tanque de mezcla mediante la bomba circuladora principal, una GRUNDFOS trifásica tipo Mot MG 90SA4-24F 115 IP 44 CL F cuyas características son las siguientes:

Potencia = 1.10 kW

Velocidad = 1400-1420 r.p.m.

Intensidad = 5.20/3.00 A

$\cos \alpha = 0.80 - 0.71$

Esta bomba proporciona un caudal de agua de 19 m<sup>3</sup>/h a cada intercambiador de calor-condensador, siendo devuelta nuevamente al tanque de mezcla a través de unas comunicaciones laterales.

La disposición de las diferentes aspiraciones y descargas está diseñada de forma que se produzcan las mínimas turbulencias en el tanque de mezcla. Así, se garantiza la transferencia de calor entre los diferentes fluidos que llegan al tanque.

La envolvente exterior de los tubos de los intercambiadores de calor objeto de estudio se mantiene a 40 °C, manteniendo una diferencia de temperatura entre la entrada y salida de agua dulce menor de 0.5 °C.

Los 19 m<sup>3</sup>/h del agua de circulación en cada intercambiador permiten mantener una diferencia de temperatura aproximada de 3 °C entre la entrada y salida de cada tubo del agua de refrigeración, disminuyendo ésta a medida que el tubo se vea afectado por la presencia de biofouling.

Estas condiciones permiten simular el proceso de condensación representado esquemáticamente en la figura IV.17.

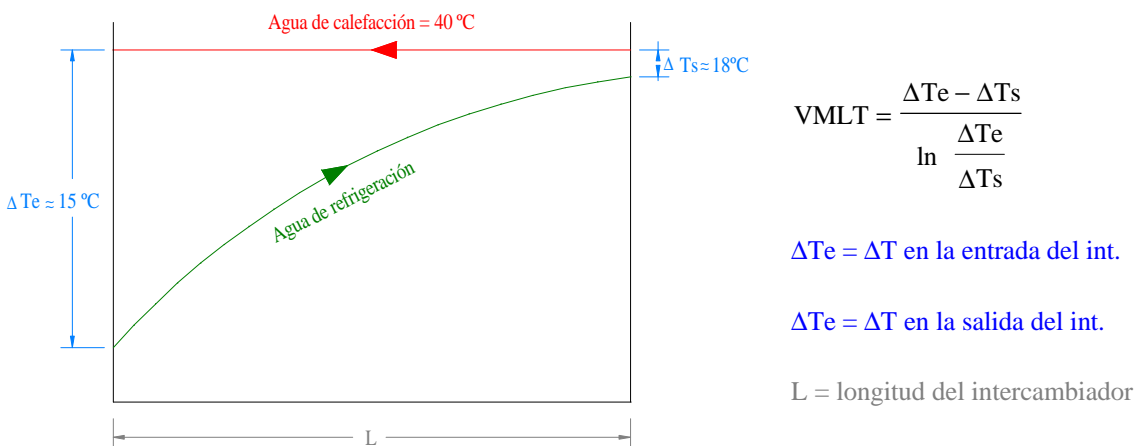


Figura IV.17. Simulación de condensación con el detalle de la ecuación de la temperatura media logarítmica (VMLT).

#### **IV.1.4. SISTEMA DE INSTRUMENTACIÓN Y ADQUISICIÓN DE DATOS**

La instrumentación del equipo permite la monitorización de la planta piloto. Consta de los siguientes elementos:

1. Medidores de caudal del agua de alimentación
2. Medidores de caudal del agua de recirculación
3. Transmisores de presión diferencial
4. Termorresistencias
5. Control automático de temperatura
6. Sistema de adquisición de datos

La figura IV.18 muestra el diagrama de instrumentación y adquisición de datos de uno de los intercambiadores de calor.

##### **IV.1.4.1. MEDIDORES DE CAUDAL DEL AGUA DE REFRIGERACIÓN**

Los medidores de caudal del agua de mar de alimentación son de flujo de desplazamiento positivo del tipo M25 PFT-420, miden el caudal en volumen integrando volúmenes separados de líquidos. Las partes mecánicas del instrumento se mueven aprovechando la energía del fluido y dan lugar a una pérdida de carga.

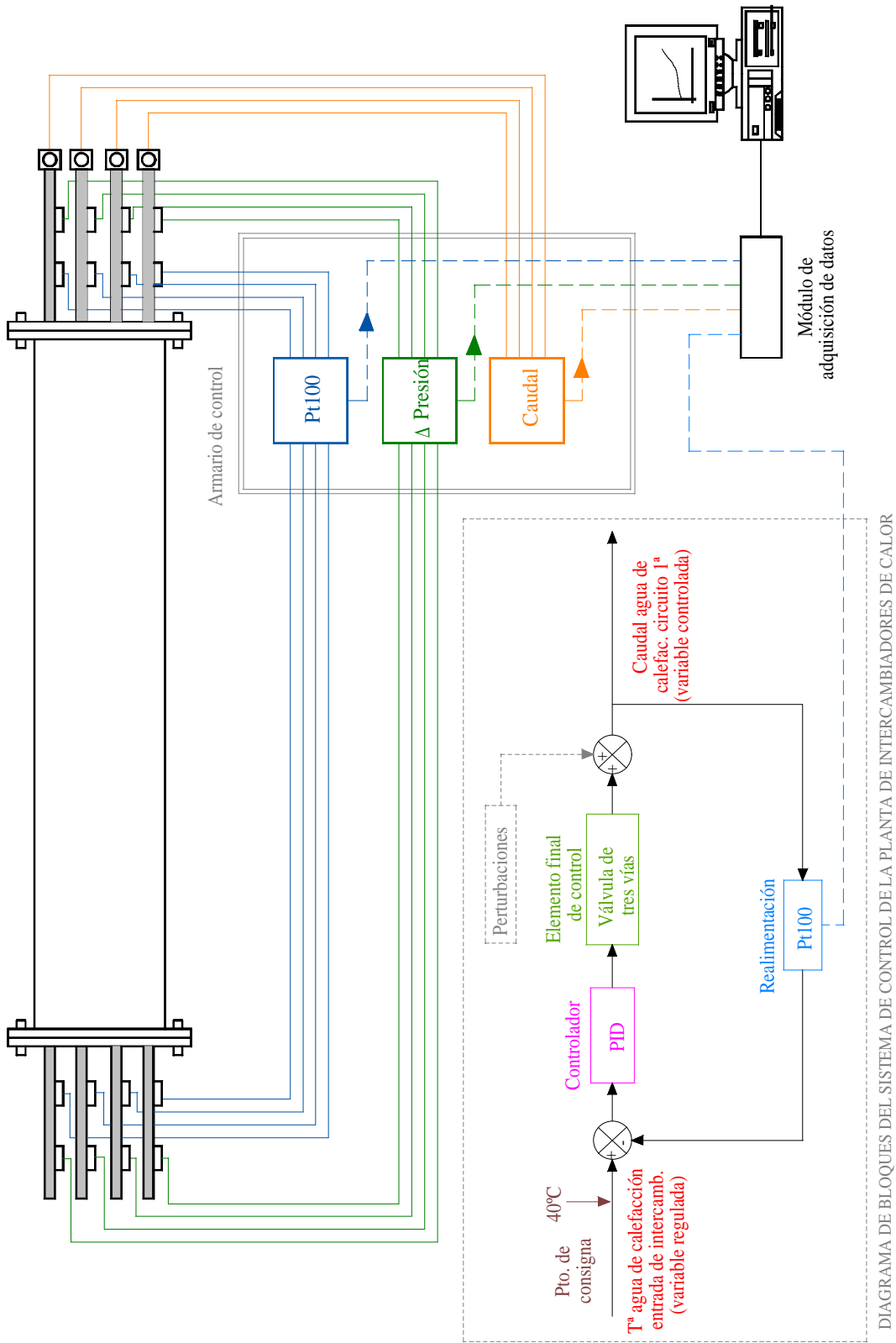


Figura IV.18. Diagrama de instrumentación y adquisición de datos de representado en uno de los intercambiadores de calor.

La precisión depende de los huelgos entre las partes móviles y las fijas y aumenta con la calidad de la mecanización y con el tamaño del instrumento. De entre los cinco tipos básicos de medidores de desplazamiento positivo: disco oscilante, pistón oscilante, pistón alternativo, rotativos y diafragma, se ha elegido, para esta experimentación, el de disco oscilante o de nutación.

El instrumento dispone de una cámara circular con un disco plano móvil dotado de una ranura en la que está intercalada una placa fija. Esta placa separa la entrada de la salida e impide el giro del disco durante el paso del fluido.

La cara baja del disco está siempre en contacto con la parte inferior de la cámara en el lado opuesto. De este modo la cámara está dividida en compartimentos separados de volumen conocido. Cuando pasa el fluido, el disco toma un movimiento parecido al de un trompo caído, denominado movimiento de nutación.

La comprensión de la naturaleza de este movimiento, lleva consigo la del funcionamiento del medidor. El movimiento del disco hace que cada punto de su circunferencia exterior suba y baje alternativamente estableciendo contacto con las paredes de la cámara desde su parte inferior a la superior. Este movimiento de balanceo se transmite mediante el eje del disco a un tren de engranajes, como se indica en la figura IV.19.

El par disponible es pequeño, lo que pone un límite en la utilización de accesorios mecánicos. La precisión es de  $\pm 2\%$ .<sup>(237)</sup>

En la parte superior del cuerpo del medidor está instalado el cabezal transmisor electrónico que recibe los impulsos a través de la barra de transmisión magnética, generando una señal de salida que oscila entre 4 - 20 mA. El circuito, además de la salida de impulsos mencionada, dispone de una señal remota de 30 mA, como se indica en la figura IV.20.



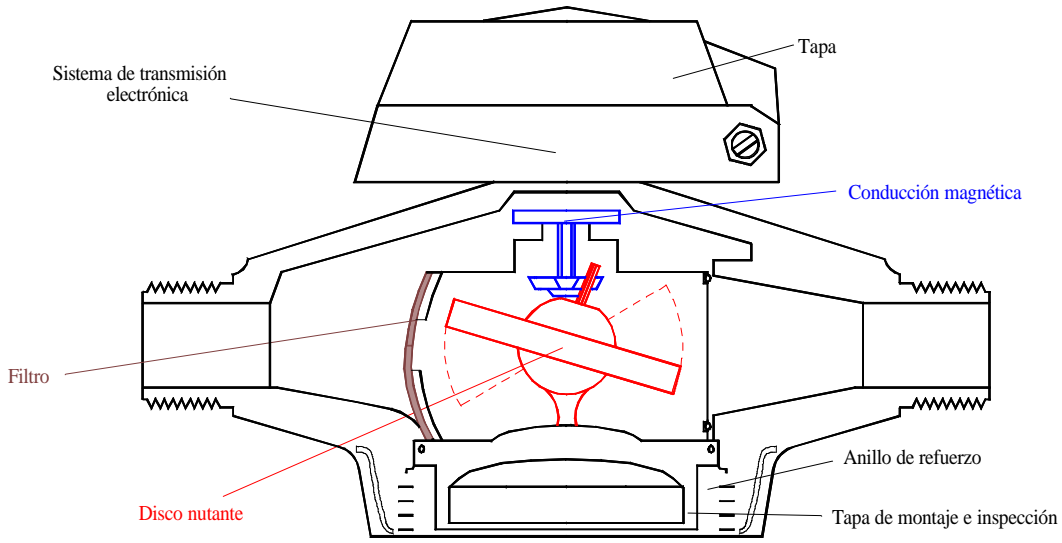


Figura IV.19. Dibujo descriptivo del caudalímetro de agua salada.

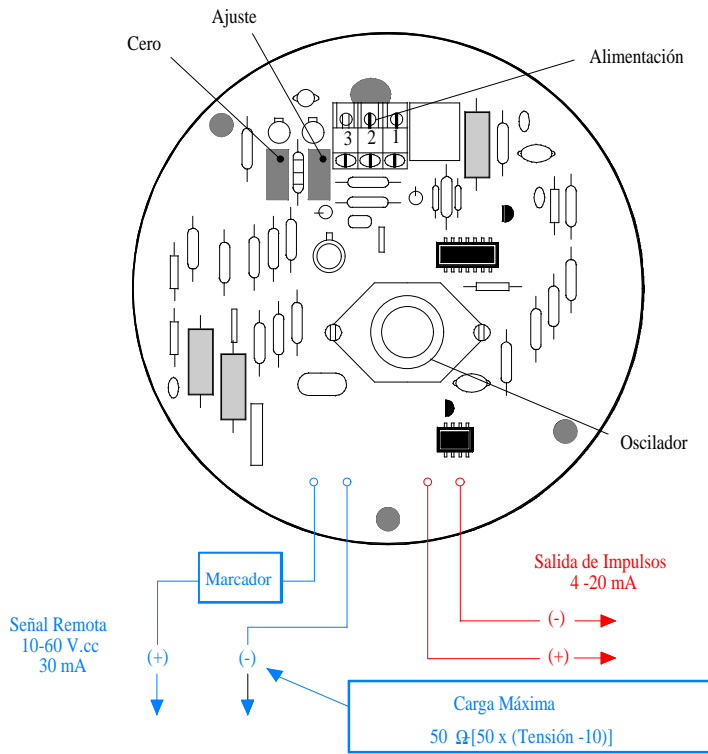


Figura IV.20. Circuito analógico FT-420.

El medidor de caudal M25 admite un flujo máximo de 100 l/min a una presión máxima de  $16 \cdot 10^5$  Pa, con una precisión de 0.5% y una temperatura de operación máxima de 40 °C. En la planta que nos ocupa el flujo de agua salada está tarado a 30 l/min.

Para evitar los daños provocados por el agua de mar, todos los componentes de la cámara de medición, así como los del cuerpo del medidor son de PVC,. Las juntas tóricas que efectúan el cierre estanco del cuerpo del medidor son de Viton y la transmisión magnética de *barium ferrit*.

Al funcionar cada uno de los tubos de los intercambiadores, como sistemas independientes, reciben el caudal de agua a través de estos caudalímetros.

Como se ha explicado anteriormente, en el circuito de agua de refrigeración la regulación del agua, para que permanezca constante, se realiza a través de un by-pass dispuesto entre la aspiración y la descarga de la bomba de refrigeración de cada intercambiador. Este es un método manual que se debe de corregir cada día.

En la puesta a punto de la planta y en momentos críticos de la experimentación, como cambios bruscos de caudal en uno de los tubos, se recurre a la manipulación de las válvulas de bola instaladas antes de cada caudalímetro (figura IV.13).

#### IV.1.4.2. MEDIDORES DE CAUDAL DEL AGUA DE CALEFACCIÓN

Los medidores de caudal instalados en el circuito de agua dulce son del tipo de área variable, denominados rotámetros. El rotámetro es un transductor de caudal cuyo funcionamiento se basa en la fuerza de arrastre que experimenta un cuerpo situado dentro de un fluido que se mueve a una cierta velocidad.<sup>(238)</sup>

En la figura IV.21 se muestra una sección transversal simplificada de este dispositivo.

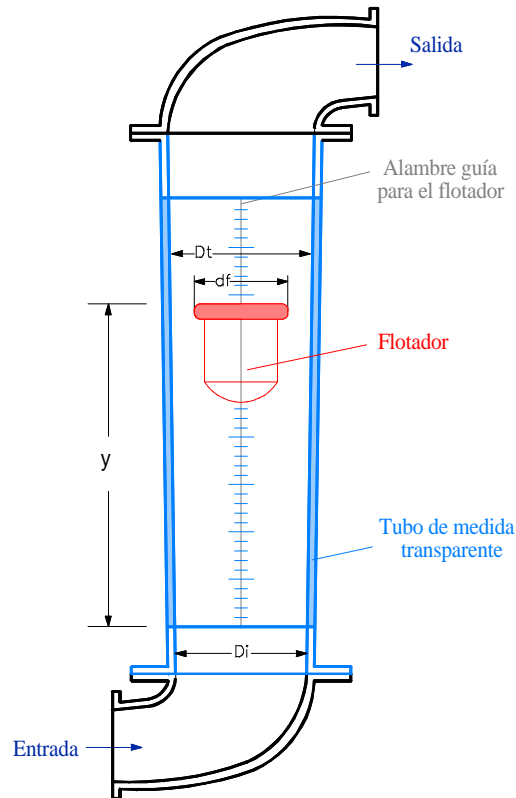


Figura IV.21. Sección transversal del transductor de caudal.

Consiste en un tubo con una pequeña conicidad, de vidrio borosilicatado y juntas de estanqueidad de PVC. Dentro del tubo se dispone un flotador o balancín, de acero inoxidable AISI 316, que se puede mover libremente en sentido vertical, mediante una guía, a través del tubo. El flotador tiene una densidad superior a la del fluido. Al entrar el líquido por la boca inferior, el flotador se mueve hacia arriba dentro del tubo, hasta que las fuerzas de arrastre y de flotación equilibran el peso del flotador. La posición que adquiere el flotador depende del área anular existente entre él y el tubo de cristal transparente.

La ecuación de equilibrio del flotador es:

$$F_{\text{Arrastre}} + F_{\text{Flotación}} = \text{Peso} \quad [\text{IV.1}]$$

Si se denomina a  $\rho_f$  como la densidad del material y  $V_f$  su volumen, el peso del flotador vendrá denominado por:

$$\text{Peso} = \rho_f \cdot g \cdot V_f \quad [\text{IV.2}]$$

Según el principio de Arquímedes, denominando a  $\rho_1$  como la densidad del fluido, se tiene que:

$$F_{\text{flotación}} = \rho_1 \cdot g \cdot V_f \quad [\text{IV.3}]$$

La fuerza de arrastre que actúa sobre el flotador depende del área transversal del mismo  $A_f$  y de las presiones que actúan sobre la parte superior,  $P_s$  e inferior  $P_i$  del flotador. De este modo la fuerza de arrastre hacia arriba obedece a la ecuación siguiente:

$$F_{\text{arrastre}} = (P_i - P_s) \cdot A_f \quad [\text{IV.4}]$$

Sustituyendo [IV.2], [IV.3] y [IV.4] en [IV.1] se obtiene la condición de equilibrio:

$$A_f \cdot (P_i - P_s) + \rho_1 \cdot g \cdot V_f = \rho_f \cdot g \cdot V_f \quad [\text{IV.5}]$$

es decir,

$$P_i \cdot A_f = g \cdot V_f \cdot (\rho_1 - \rho_f) + P_s \cdot A_f \quad [\text{IV.6}]$$

Cuando el caudal aumenta a partir de una condición de equilibrio del flotador, se produce un incremento en la presión diferencial ( $P_i - P_s$ ) y la relación  $P_i/P_s$  aumenta, lo que significa que la fuerza ( $P_i \cdot A_f$ ) es superior ahora al segundo miembro. Como el flotador se puede mover libremente, éste se moverá en la dirección del flujo. Como el movimiento es hacia arriba, esto hará que aumente el área del orificio debido a la corona

circular formada entre el tubo y el flotador, y teniendo en cuenta la conicidad del tubo que se agranda hacia arriba.

Como consecuencia de ellos la presión diferencial cae proporcionalmente. La operación continúa hasta que  $(P_i - P_s)$  alcance su valor original, y los dos miembros de la ecuación IV.6] se igualen de nuevo. La nueva posición del flotador es una medida del nuevo caudal.

El rango de medición del rotámetro utilizado para la experimentación es de 0.1 l/h a 40 m<sup>3</sup>/h y su precisión del  $\pm 1\%$ . Las limitaciones de estos sensores son que deben montarse en posición vertical y son sometidos a oscilaciones cuando el caudal es pulsatorio.

Estos transductores de caudal están instalados en la entrada de agua de ambos intercambiadores, efectuándose su control de caudal a través de válvulas de PVC instaladas en la descarga de la bomba circuladora de agua de calefacción.

#### IV.1.4.3. TRANSMISORES DE PRESIÓN DIFERENCIAL

Los transmisores de presión diferencial (figura IV.22) son del tipo PTX 2170-1656 con un rango de medición de 0 a  $3.5 \cdot 10^4$  Pa y precisión del 0.1%. Se escogió este tipo de transmisor por ser el más adecuado para trabajar en un ambiente agresivo, como es el agua de mar. Su construcción está realizada enteramente en acero inoxidable 316.

El empuje se realiza sobre éste por interposición de un agente intermedio, en este caso glicerina, que aísla el líquido a medir del elemento de medición.

Hay dos modelos básicos de transmisores: capacitivo y de semiconductor. El transmisor utilizado para la planta piloto es el semiconductor.

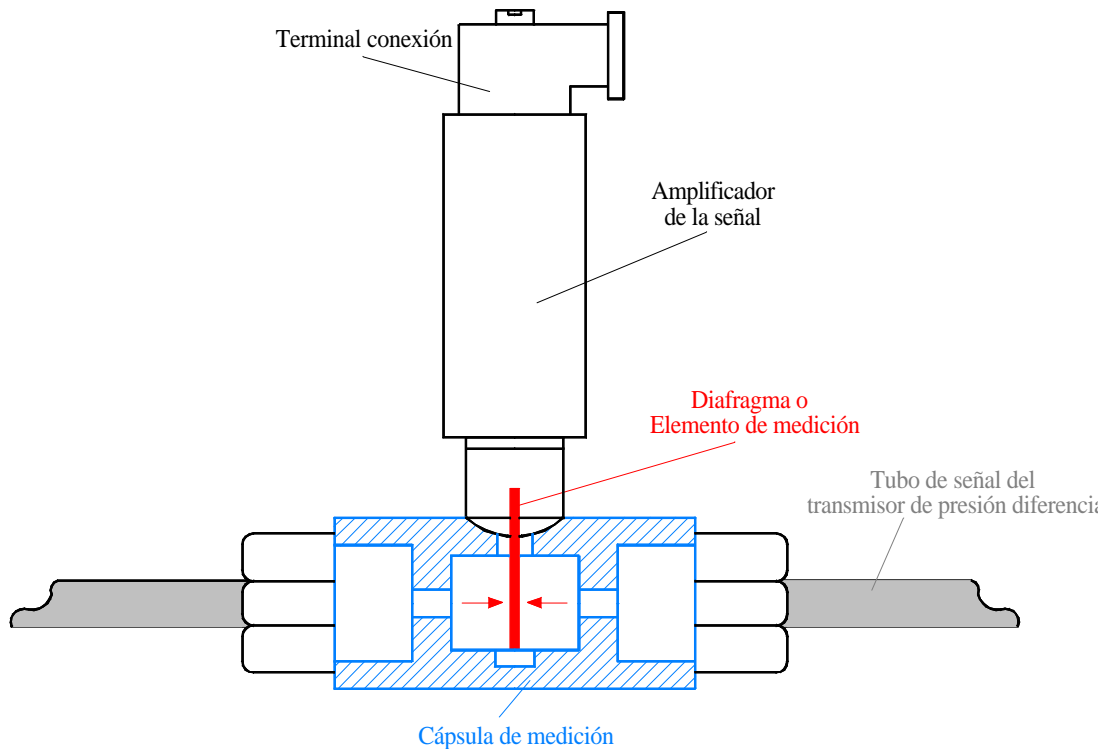


Figura IV.22. Transmisor de presión diferencial con detalle de diafragma.

El transmisor semiconductor, mostrado en la figura IV.23, aprovecha las propiedades eléctricas de los semiconductores al ser sometidos a tensiones.

El modelo de semiconductor difundido está fabricado a partir de una delgada película de silicio y utiliza técnicas de dopaje para generar una zona sensible a los esfuerzos. Se comporta como un circuito dinámico de puente de Wheatstone aplicable a la medida de presión diferencial, formado por una pastilla de silicio difundido en el que se hallan embebidas las resistencias  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_C$ , y  $R_D$  de un puente de Wheatstone. El desequilibrio del puente originado por cambios de variable, da lugar a una señal de salida de 4 - 20 mA c.c.

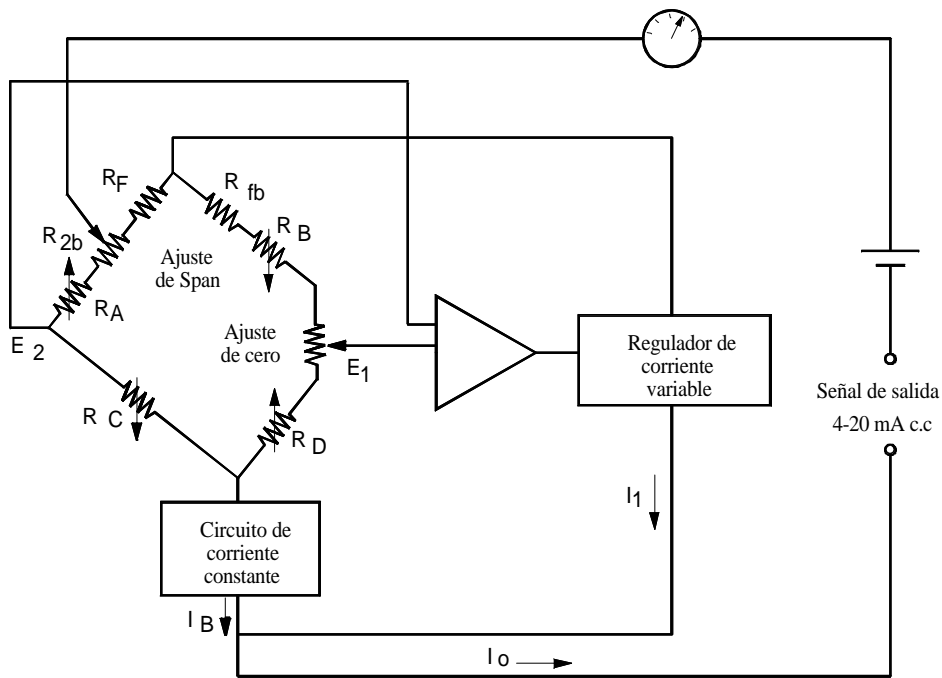


Figura IV.23. Puente de Wheatstone en silicio difundido.

Cuando no hay presión, las tensiones  $E_1$  y  $E_2$  son iguales, y al aplicar la presión del proceso,  $R_B$  y  $R_C$  disminuyen su resistencia y  $R_A$  y  $R_D$  la aumentan, dando lugar a caídas de tensión distintas y a una diferencia entre  $E_1$  y  $E_2$ . Esta diferencia se aplica a un amplificador de alta ganancia que controla un regulador de corriente variable. Un margen de 3 a 19 mA c.c. con 1 mA del puente produce una señal de salida de 4 - 20 mA c.c. Esta corriente circula a través de la resistencia de realimentación ( $R_{fb}$ ), elevando  $E_1$  a una tensión equivalente a  $E_2$  reequilibrando el puente.

Como la caída de tensión producida a través de  $R_{fb}$  es proporcional a  $R_{2b}$ , esta resistencia fija el intervalo de medida, *span*, del transductor. El cero del instrumento se varía intercalando resistencias fijas en el brazo izquierdo del puente (ajuste grueso) y un potenciómetro en el brazo derecho (ajuste fino).

El transmisor se alimenta con un voltaje de 9 a 32 V c.c. Su temperatura de operación abarca de 0 a 50 °C.

Estos transmisores están instalados en medio de los dos intercambiadores y conectados a la entrada y salida de cada tubo de agua salada mediante tuberías de plástico de 6 mm de diámetro exterior y 4 mm de diámetro interior, de forma que las longitudes a ambos lados del elemento de medición sean la misma respecto al punto de medición.

#### IV.1.4.4. TERMORRESISTENCIAS

Las termorresistencias son los sensores encargados de la supervisión de las diferentes temperaturas de la planta, el elemento sensor consiste en una resistencia eléctrica cuyo valor depende de la temperatura, además de una armadura que soporta el sensor, una pantalla de protección y unos hilos de unión para conectar la resistencia a un instrumento de medida, que se utiliza para indicar el efecto de las variaciones de la resistencia del sensor. Existen dos tipos de termómetros de resistencia según la clase de sensor empleado: detectores de temperatura resistivos y termistores.<sup>(237)</sup>

Los sensores utilizados en la planta piloto son los detectores de temperatura resistivos. Estos instrumentos consisten en un arrollamiento de hilo conductor muy fino, bobinado entre capas de material aislante y protegido con un revestimiento de cerámica, como se indica en la figura IV.24.

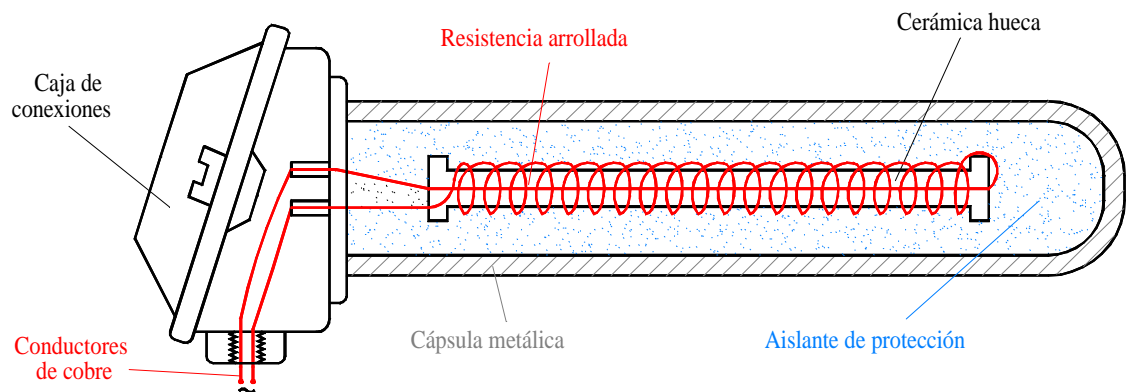


Figura IV.24. Sección transversal de la termorresistencia.



El material que forma el conductor se caracteriza por el coeficiente de temperatura de resistencia que expresa a una temperatura especificada, la variación de la resistencia en ohmios del conductor por cada grado que cambia su temperatura.

Los materiales que forman el conductor de la resistencia deben poseer las siguientes características:

- Alto coeficiente de temperatura de la resistencia, ya que de este modo el instrumento de medida será muy sensible.
- Alta resistividad, ya que cuanto mayor sea la resistencia a una temperatura dada tanto mayor será la variación por grado, luego mayor sensibilidad.
- Relación lineal resistencia-temperatura.
- Rigidez y ductilidad, lo que permite realizar los procesos de fabricación de estirado y arrollamiento del conductor en las bobinas de la sonda, a fin de obtener tamaños pequeños, es decir, rapidez de respuesta.
- Estabilidad de las características durante la vida útil del material.

Los materiales que se usan normalmente en las sondas de resistencia son el cobre, el níquel y el platino.

El cobre tiene una variación de resistencia uniforme, es estable y barato, pero tiene el inconveniente de su baja resistividad.

El níquel es más barato que el platino y posee una resistencia más elevada con una mayor variación por grado, sin embargo, tiene como desventaja la falta de linealidad en su relación resistencia-temperatura y las variaciones que experimenta su coeficiente de resistencia según los lotes fabricados.

Los materiales que forman el conductor de la resistencia deben poseer las siguientes características:

- Alto coeficiente de temperatura de la resistencia, ya que de este modo el instrumento de medida será muy sensible.
- Alta resistividad, ya que cuanto mayor sea la resistencia a una temperatura dada tanto mayor será la variación por grado, luego mayor sensibilidad.
- Relación lineal resistencia-temperatura.
- Rigidez y ductilidad, lo que permite realizar los procesos de fabricación de estirado y arrollamiento del conductor en las bobinas de la sonda, a fin de obtener tamaños pequeños, es decir, rapidez de respuesta.
- Estabilidad de las características durante la vida útil del material.

Los materiales que se usan normalmente en las sondas de resistencia son el cobre, el níquel y el platino.

El cobre tiene una variación de resistencia uniforme, es estable y barato, pero tiene el inconveniente de su baja resistividad.

El níquel es más barato que el platino y posee una resistencia más elevada con una mayor variación por grado, sin embargo, tiene como desventaja la falta de linealidad en su relación resistencia-temperatura y las variaciones que experimenta su coeficiente de resistencia según los lotes fabricados.

En la figura IV.25 pueden verse las curvas de resistencia relativa de varios metales en función de la temperatura.

En la tabla IV.5 se indican las características de las sondas de resistencia de platino, níquel y cobre.<sup>(237)</sup>

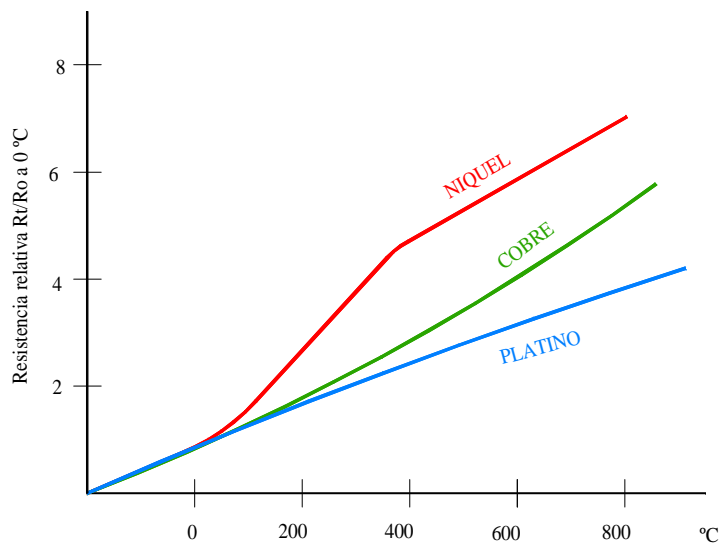


Figura IV.25. Curvas de resistencia relativa de varios metales en función de la temperatura.<sup>(237)</sup>

Tabla IV.5. Características de sondas de resistencia.<sup>(237)</sup>

Metal	Resistividad $\mu\Omega/\text{cm}$	Coef. temp. $\Omega/\Omega, ^\circ\text{C}$	Intervalo útil de Temp. $^\circ\text{C}$	$\varnothing$ mín. de hilo mm	Coste relativo	Resis. sonda a $0^\circ\text{C}, \Omega$	Precisión $^\circ\text{C}$
Platino	9.83	0.00385	-200 a 950	0.05	Alto	25, 100, 130	0.01
Níquel	6.38	0.0065	-150 a 300	0.05	Medio	100	0.50
Cobre	1.56	0.00425	-200 a 120	0.05	Bajo	10	0.10

La relación entre estos factores puede verse en la expresión lineal siguiente:

$$R_t = R_o (1 + a t) \quad [\text{IV.7}]$$

en la que:

$R_o$  = resistencia en ohmios a  $0^\circ\text{C}$

$R_t$  = resistencia en ohmios a  $t^\circ\text{C}$

$\alpha$  = coeficiente de temperatura de la resistencia cuyo valor entre 0 °C y 273 °C es de  $0.003850 \Omega \cdot \Omega^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  en la Escala Práctica de Temperaturas Internacional (IPTS-68)

Si la relación resistencia-temperatura no es lineal en primer grado la ecuación general se representa como:

$$R_t = R_o [1 + At + Bt^2 + C \cdot (t - 100) \cdot t^3] \quad [\text{IV.8}]$$

válida de -200 a 0° C, o bien,

$$R_t = R_o (1 + At + Bt^2) \quad [\text{IV.9}]$$

válida de 0 a 850 °C, y en la que A, B, C..., son coeficientes de temperatura de la resistencia de valores:<sup>(237)</sup>

$$A = 3.90802 \cdot 10^{-3}$$

$$B = -5.802 \cdot 10^{-7}$$

$$C = -4.27350 \cdot 10^{-12}$$

El material escogido para la medición de temperatura en la planta piloto es el platino. Este material es el más adecuado desde el punto de vista de precisión y de estabilidad, pero presenta el inconveniente de su coste. La sonda de resistencia de platino utilizada tiene una resistencia de 100 ohmios a 0 °C, por esto, normalmente se conoce a este instrumento como Pt100.

Para las Pt100 existen unas tablas que indican los valores de resistencia para la gama de temperaturas de -220 a 850 °C, con coeficiente de variación de resistencia 0.00385 según DIN 43.760 (IPTS-68).<sup>(237)</sup>

La variación de resistencia de las sondas se mide con un puente de Wheatstone dispuesto en un montaje de tres hilos, indicado en la figura IV.26. La sonda está conectada mediante tres hilos al puente. De este modo, la medida no es afectada por la

longitud de los conductores ni por la temperatura, ya que ésta influye a la vez en dos brazos adyacentes del puente, siendo la única condición que la resistencia de los hilos “a” y “b” sea exactamente la misma.

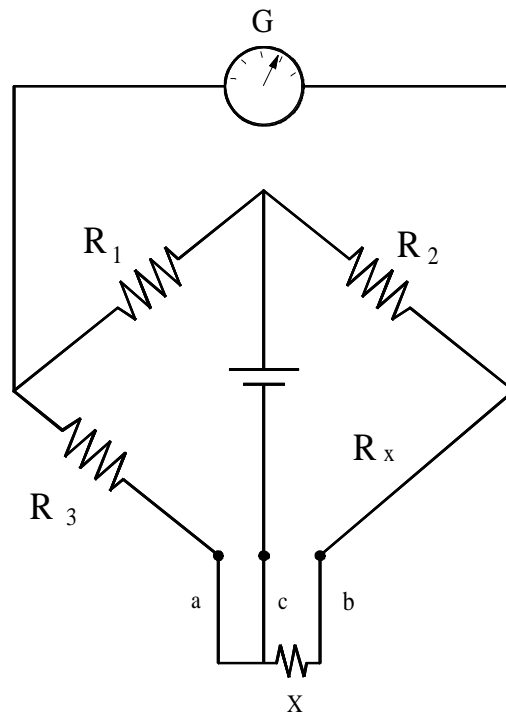


Figura IV.26. Circuito de puente de Wheatstone a la sonda de resistencia.<sup>(237)</sup>

De la figura IV.26 puede deducirse que la ecuación correspondiente es la siguiente:

$$\frac{R_1}{R_3 + K_a} = \frac{R_2}{x + K_b} \quad [\text{IV.10}]$$

y como  $K_a = K_b$ , haciendo  $R_2 = R_1$ ,  $R_3$  puede ajustarse a un valor igual a “x” para que el galvanómetro no indique tensión y pueda realizarse un ajuste a cero a temperatura ambiente.

#### IV.1.4.5. CONTROL AUTOMÁTICO DE TEMPERATURA

Este control de temperatura es un proceso de regulación automática. Todo bucle de control típico está formado por los siguientes componentes:

1. Proceso
2. Transmisor
3. Controlador
4. Válvula de control

El esquema de regulación de temperatura se representa en la figura IV.27.

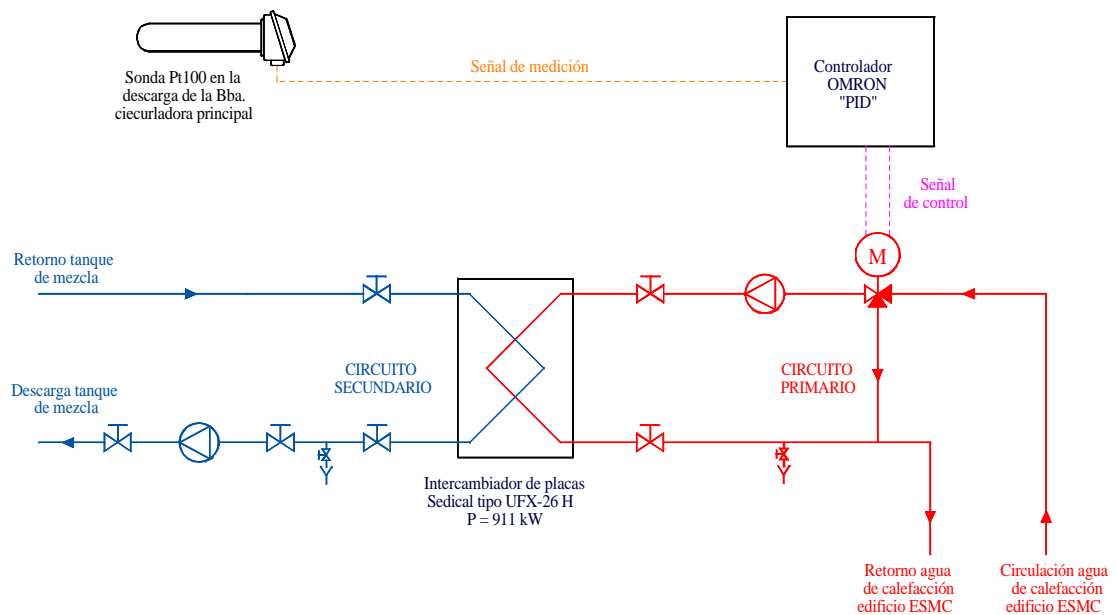


Figura IV.27. Esquema de regulación de temperatura en la carcasa de los intercambiadores de calor-condensadores.

#### IV.1.4.5.1. Características del proceso

El proceso es un sistema que ha sido desarrollado para llevar a cabo un objetivo determinado. En el caso que nos ocupa el proceso es conseguir mantener una temperatura constante en el agua de calefacción de los intercambiadores de calor-condensadores mediante la manipulación de otra fuente de calor (figura IV.15). Como se ha visto anteriormente en el apartado titulado: *Circuito de Agua Dulce de Calefacción*, se pueden utilizar dos fuentes de calor, la caldera auxiliar instalada en la central térmica de la ESMC, o el agua de calefacción del edificio de la ESMC cuando están en funcionamiento las calderas principales (figuras IV.15 y IV.16).

El controlador permite al proceso cumplir su objetivo de mantener la temperatura de la carcasa de los intercambiadores de calor-condensadores en 40 °C con un error de  $\pm 0.1$  °C. Para ello realiza dos funciones:

1. Compara la variable medida con la de referencia, denominada punto de consigna que es igual a 40 °C, para determinar el error.
2. Estabiliza el funcionamiento dinámico del bucle de control mediante circuitos especiales para reducir o eliminar el error.

En la figura IV.19 se representa el detalle del diagrama de bloques del bucle de control. Este bucle también denominado lazo o anillo de control, son las operaciones de medida, comparación, cálculo y corrección que constituyen una cadena cerrada de acciones y se realizan una y otra vez, hasta que transcurre un cierto tiempo y la temperatura del agua de calefacción se equilibra finalmente al valor deseado.

Los procesos presentan dos características principales que se deben considerar al automatizarlos:

1. Los cambios en la variable controlada (caudal del agua de calefacción del circuito primario) debido a alteraciones en las condiciones del proceso, denominados generalmente como *cambios de carga*.
2. El tiempo necesario para que la variable del proceso alcance un nuevo valor al ocurrir un cambio de carga. Este retardo se debe a una o a varias propiedades del proceso: *capacitancia, resistencia y tiempo de transporte*.

### Cambios de carga

La carga del proceso es la cantidad total del fluido o agente de control que el proceso requiere en cualquier momento para mantener unas condiciones de trabajo equilibradas. En el caso que nos ocupa, esto cambios de carga se refieren a la variación de temperatura del agua de mar. Cuando el agua de refrigeración (agua de mar) fluye por el interior de los tubos del intercambiador a una determinada temperatura y el agua de calefacción de la carcasa debe mantenerse a una temperatura constante, es necesario una determinada cantidad de calor en el circuito primario de calefacción. Es decir, en estas condiciones, una disminución en la temperatura del agua de mar da lugar a la apertura de la válvula de control para que haya una mayor caudal de agua de calefacción del circuito primario, por lo tanto, esto constituye un cambio de carga en el proceso. Estas variaciones son lentas, lo que contribuye a que el controlador tenga una gran precisión en la variable.

Los cambios de carga en el proceso pueden producir perturbaciones en la alimentación y en la demanda.

Las perturbaciones en la alimentación consisten en un cambio en la energía de entrada en el proceso. Por ejemplo, variaciones en la presión del agua de calefacción del circuito primario o en la apertura de la válvula de control son perturbaciones en la alimentación del proceso.



Las perturbaciones en la demanda consisten en un cambio en la salida de energía, por ejemplo, cambios en la temperatura del agua del circuito secundario.

### Capacitancia

La capacitancia de un proceso es un factor muy importante en el control automático. Es una medida de las características propias del proceso para mantener o transferir una cantidad de energía con relación a una cantidad unitaria de alguna variable de referencia. No debe confundirse con capacidad del proceso, que representa simplemente las características propias de almacenar energía.

La capacitancia del circuito de intercambiadores de calor-condensadores ha sido mejorada notablemente respecto de las instalaciones anteriores, al incluir el intercambiador de calor de placas. Este elemento garantiza la transferencia de energía (capacitancia) entre el fluido del circuito primario y el secundario (figura IV.27). Este factor contribuye al mantenimiento estricto y estable de la temperatura de funcionamiento del equipo, vital para la experimentación.

En diseños anteriores, el factor de capacitancia era inferior debido a que la transferencia de calor se llevaba a cabo mediante sistemas de resistencia eléctrica sumergidas, interfiriendo negativamente en el mantenimiento de una temperatura estable.

### Resistencias

La resistencia es la oposición total o parcial de la transferencia de energía entre las capacitancias, es decir, son las placas del intercambiador de calor que interfieren del algún modo en la eficiencia del intercambiador. En este sentido, tiene mucha importancia el material de las placas y el factor de ensuciamiento del intercambiador, a mayor fouling entre las placas la resistencia será mayor.

### Tiempo de transporte

Es el transcurso en el que se estabiliza el proceso cuando la variable regulada se ha excedido por encima o por debajo del valor de consigna.

#### IV.1.4.5.2. Transmisor

El transmisor utilizado para este control de temperatura es una termorresistencia Pt100, del mismo tipo que las descritas en el apartado IV.1.4.4.

La señal del sensor se dirige a la tarjeta de adquisición de datos y al controlador para comparar la medida real con la medida establecida en el punto de consigna, que en el caso que nos ocupa es 40 °C.

#### IV.1.4.5.3. Controlador

El controlador utilizado es del tipo: proporcional + integrado + derivado (PID) (figura IV.28). Es un *Omron E5CK* cuyas especificaciones en cuanto a valores nominales y características se presentan en las tablas IV.6, IV.7, IV.8 y IV.9.

Tabla IV.6. Valores nominales del controlador *Omron E5CK*.

Tensión de alimentación	100 – 240 Vc.a., 50/60 Hz.
Rango de tensión de operación	Del 85% al 110% de la tensión de alimentación nominal
Consumo	Aproximadamente 15 VA
Entrada	Termopar: K, J, T, E, L, U, N, R, S, B, W, PLII Termorresistencia de platino: JPt100, <b>Pt100</b> Entrada de corriente: 4 a 20 mA, 0 a 20 mA Entrada de tensión: 1 a 5 V, 0 a 5 V, 1 a 10 V
Salida de control	Según la unidad de salida (tabla IV.8)
Salida auxiliar	SPST-NA, 1A a 250 Vc.a. (carga resistiva)
Método de control	Control PID
Método de selección	Selección digital mediante las teclas del panel frontal (figura IV.28)
Método de indicación	Display digital de 7 segmentos y LEDs
Otras funciones	Según la unidad opcional (tabla IV.9)
Temperatura ambiente	Operación: -10 °C a 55 °C (sin hielo) Almacenaje: -25 °C a 65 °C (sin hielo)
Humedad ambiente	35% a 85% de HR

Tabla IV.7. Características del controlador PID utilizado en la experimentación.

Precisión de indicación	Termopar : ( $\pm 0.2\%$ del valor de indicación ó $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el que sea mayor) $\pm 1$ dígito máx. (*1) Termorresist. de Pt: ( $\pm 0.2\%$ valor de indicación ó $\pm 0.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el que sea mayor) $\pm 1$ dígito máx. (*1) Entrada analógica: $\pm 0.2\% \pm 1$ dígito máx.	
Histéresis	0.01 a 99.99% FS (en unidades de 0.1% FS)	
Banda proporcional (P)	0.1 a 999.9% FS (en unidades de 0.1% FS)	
Tiempo integral (I)	0 a 3999 s (en unidades de 1 segundo)	
Tiempo de derivada (D)	0 a 3999 s (en unidades de 1 segundo)	
Periodo de control	1 a 99 s (en unidades de 1 segundo)	
Valor de reset manual	0.0 a 100.0% (en unidades de 0.1%)	
Rango de selección de alarma	-1999 a 9999 ó -199.9 a 999.9 (la posición del punto decimal depende del tipo de entrada)	
Periodo de muestreo	Entrada de temperatura: 250 ms. Entrada analógica: 100 ms	
Resistencia de aislamiento	20 M $\Omega$ mín. (a 500 V. c.c.)	
Rigidez dieléctrica	2000 V. c.a., 50/60 Hz durante 1 minuto (entre terminales de diferente polaridad)	
Resistencia a vibraciones	Malfunción	10 a 55 Hz, 10 m/s <sup>2</sup> (1G) durante 10 min. en cada una de las direcc. X, Y, Z
	Destrucción	10 a 55 Hz, 20 m/s <sup>2</sup> (2G's) durante 2 h en cada una de las direcciones X, Y, Z
Resistencia a golpes	Malfunción	200 m/s <sup>2</sup> mín. (20G's), 3 veces en cada una de 6 direcciones (100 m/s <sup>2</sup> ) (10G's) aplicado al relé)
	Destrucción	300 m/s <sup>2</sup> mín. (30G's), 3 veces en cada una de 6 direcciones)
Peso	Aproximadamente 170 g, adaptador: aproximadamente 10 g	
Grados de protección	Panel frontal: NEMA4 para uso en interior (equivalente a IP66) Carcasa posterior: IEC IP20 Terminales: IEC IP00	
Protección de memoria	Memoria no volátil (operaciones de escritura: 100000 máx.)	

- (\*1) La precisión de indicación de los termopares K1, T y N a una temperatura de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  o menor es de  $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$  dígito máximo. La precisión de indicación de los termopares U, L1 y L2 a cualquier temperatura es de  $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$  dígito máximo. La precisión de indicación del termopar B a una temperatura de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  o menor no está definida. La precisión de indicación de los termopares R y S a una temperatura de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  o menor es de  $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$  dígito máximo. La precisión de indicación del termopar W a cualquier temperatura es de  $\pm 0.3\%$  del valor indicado ó  $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el que sea mayor,  $\pm 1$  dígito máximo. La precisión de indicación del termopar PLII a cualquier temperatura es de  $\pm 0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  ó  $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el que sea mayor,  $\pm 1$  dígito máximo.

Tabla IV.8. Características y valores nominales de unidad de salida.

Salida relé	SPST, 250 V. c.a., 3 A (carga resistiva) Vida útil mecánica: 10.000.000 operaciones minuto Vida útil eléctrica: 100.000 operaciones minuto
Salida de tensión	NPN: 20 mA a 12 V. c.c., (con protección contra cortocircuito) PNP: 20 mA a 12 V. c.c., (con protección contra cortocircuito)
Salida analógica de tensión	0 a 10 V. c.c.: impedancia de carga permisible: 500 $\Omega$ máx. Resolución: aproximadamente 2600
Salida analógica de corriente	4 a 20 mA: impedancia de carga permisible: 500 $\Omega$ máx. Resolución: aproximadamente 2600 4 a 20 mA: impedancia de carga permisible: 500 $\Omega$ máx. Resolución: aproximadamente 2600

Tabla IV.9. Características y valores nominales de unidad opcional.

Entradas de evento	Entrada de contacto: ON: 1k $\Omega$ máx., OFF: 100 k $\Omega$ mín. Entrada de estado sólido: ON: tensión residual 1.5 V., OFF: corriente de fuga 0.1 mA máx.
Comunicaciones	Interfaz: RS-232C ó RS-485 Método de transmisión: Semidúplex Método de sincronización: sincronización start-stop (método asíncrono) Velocidad de transmisión: 1.2 / 2.4 / 4.8 / 9.6 / 19.2 kbps
Salida transfer o de retransmisión	4 a 20 mA: : impedancia de carga permisible: 500 $\Omega$ máx. Resolución: aproximadamente 2600

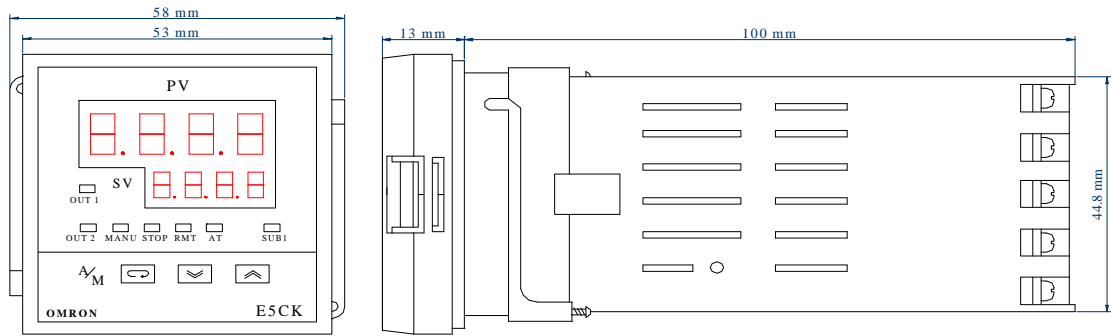


Figura IV.28. Vistas y dimensiones del controlador *Omron*.

El E5CK soporta cuatro tipos de entradas, que son:

- Entrada de temperatura
- Entrada de tensión
- Entrada de corriente
- Entrada de evento

Al controlador sólo se puede seleccionar y conectar simultáneamente una entrada de temperatura, tensión o corriente. La figura IV.29 muestra la entrada de temperatura conectada al controlador.

Como entrada de temperatura se pueden conectar los sensores de entrada de los tipos termopares y termorresistencias de platino (tabla IV.6); para la experimentación realizada se utiliza una termorresistencia Pt100.

El controlador tiene las cuatro salidas siguientes (figura IV.29):

- Salida de control 1
- Salida de control 2
- Salida auxiliar 1
- Salida transfer

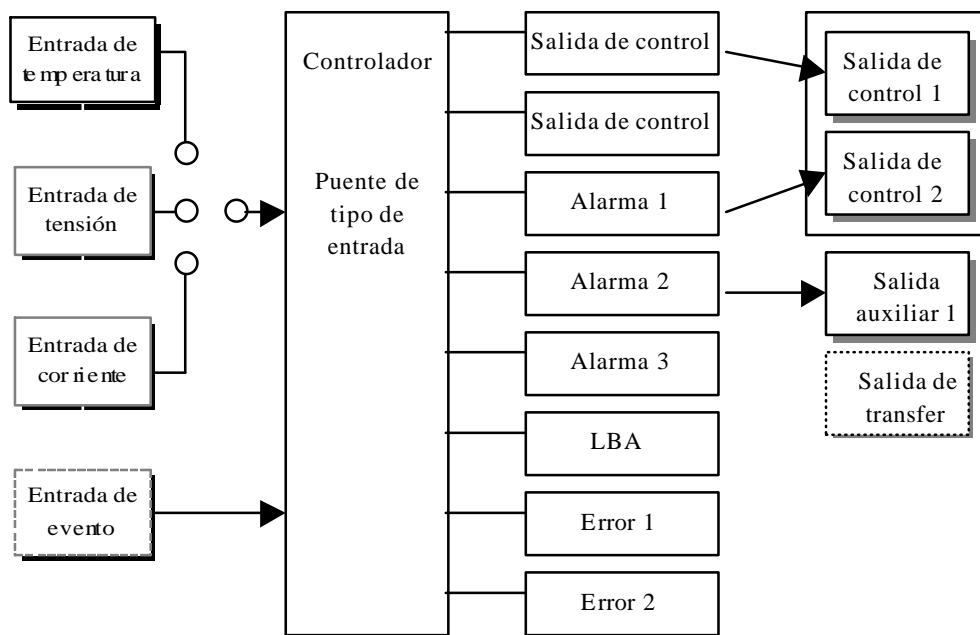


Figura IV.29. Entradas y salidas del controlador de temperatura.

Además este controlador soporta las ocho funciones de salidas siguientes:

- Salida de control (circuito primario de calefacción)
- Salida de control (circuito de calefacción en los intercambiadores de calor)
- Alarmas 1 a 3
- Error 1 (error de entrada)
- Error 2 (error de convertidor A/D)

Por último, este controlador E5CK soporta las cinco salidas transfer siguientes:

- Punto de consigna
- Punto de consigna durante rampa a SP
- Valor del proceso
- Variable manipulada del control del circuito primario de calefacción
- Variable manipulada del control del circuito de calefacción en los intercambiadores de calor

## IV.1.4.5.4. Válvula de control

La válvula de control del sistema de regulación de temperatura es una válvula de tres vías con servomotor (monitorizada), de presión nominal 16 bar, diámetro nominal 40 mm y caudal 25 m<sup>3</sup>/h.

La válvula con sus dimensiones se presenta en la figura IV.30.

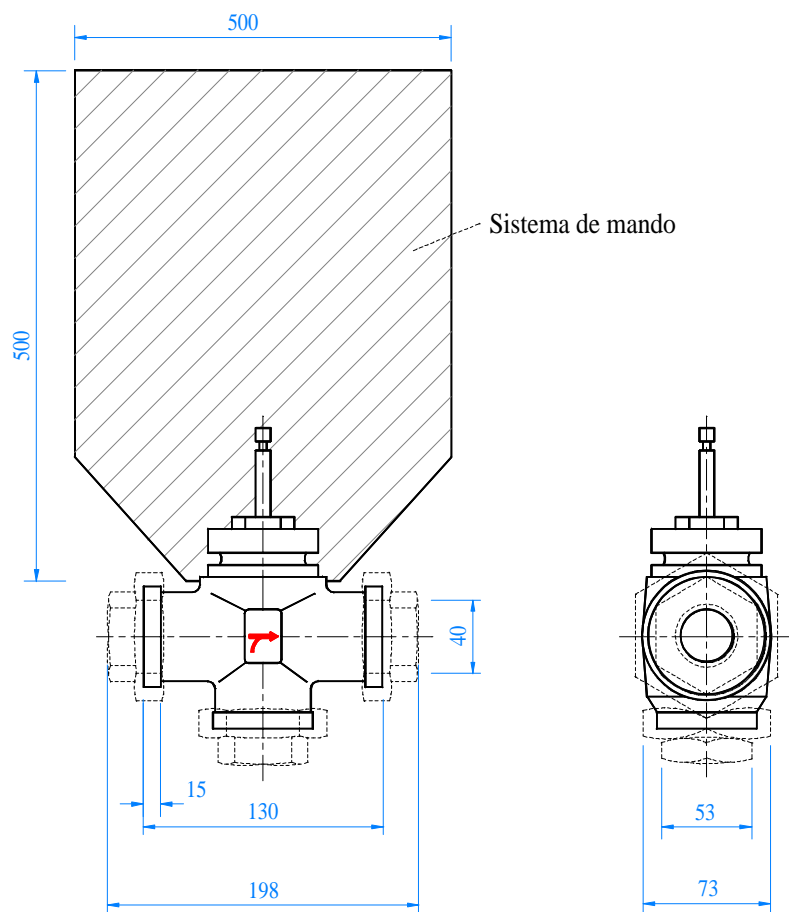


Figura IV.30. Esquema y dimensiones en milímetros de la válvula de control de tres vías.

La válvula de tres vías sobre la que se ejerce el control del PID esta monitorizada mediante un servoactuador compuesto por un motor eléctrico de corriente



continua de 24 voltios que transmite el giro a un sistema de reducción y de éste a un husillo que arrastra en su movimiento a la válvula.

En caso de emergencia, estas válvulas pueden ser accionadas manualmente girando un volante situado en la parte superior del servoactuador, en este volante se indican las posiciones correspondientes al accionamiento manual y automático. El porcentaje de apertura o cierre de la válvula puede apreciarse en un dial indicador señalado por el vástago.

#### IV.1.4.6. SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS

El objeto de la instrumentación reseñada anteriormente es obtener un alto grado de precisión y gran número de medidas para poder controlar en todo momento el comportamiento de la capa de biofouling adherida en la superficie interna de los tubos de los intercambiadores.

El sistema de adquisición de datos efectúa la captación y el estudio de las siguientes variables de proceso (figura IV.18):

- 17 medidas de temperatura mediante las Pt100
- 8 medidas de presión diferencial por medio de los transmisores de presión diferencial
- 8 medidas de caudal con los caudalímetros descritos anteriormente

Se presentan unos resultados estadísticos directamente utilizables para el análisis de la planta. Al mismo tiempo permite la monitorización de los procesos en tiempo real.

El sistema supervisor de la instalación consiste en los siguientes elementos:

- Un ordenador
- Un módulo de adquisición de datos
- Un programa de *software*

#### IV.1.4.6.1. Ordenador

La CPU utilizada para el sistema de adquisición y manipulación de datos, es un 486 a 100 Mhz y 16 Mb de memoria RAM.

#### IV.1.4.6.2. Módulo de adquisición de datos

En este módulo están alojados los componentes electrónicos, encargados del acondicionamiento de la señal de los diferentes sensores instalados en la planta piloto. Cada una de las tarjetas conversoras de temperatura, posee dos canales idénticos al representado en la figura IV.31, además de un regulador de tensión **E** (figura IV.32) que se encarga de mantener una tensión constante de referencia. Los circuitos impresos correspondientes a la medición de temperatura forman un conjunto de 14 unidades para la conversión de señal de los 17 sensores.

La variación óhmica de las Pt100 es aprovechada en un lazo de intensidad, que transforma esta variación en una señal de tensión que debe ser amplificada en el circuito integrado **A** de la figura IV.31.

La señal de salida es introducida en un seguidor de tensión **F** que la transforma en una variación de voltaje entre 0 y 10 V en concordancia con el valor en  $\Omega$  correspondiente a la temperatura medida por el sensor *in situ*. Cada tarjeta está provista de potenciómetros de puesta a cero (P2) y de ganancia (P5), accesibles desde el exterior, con los que se realiza el ajuste final previa comprobación de las medidas. Un tercer potenciómetro de ajuste interno (P3) es utilizado para la calibración de la tarjeta en fábrica.

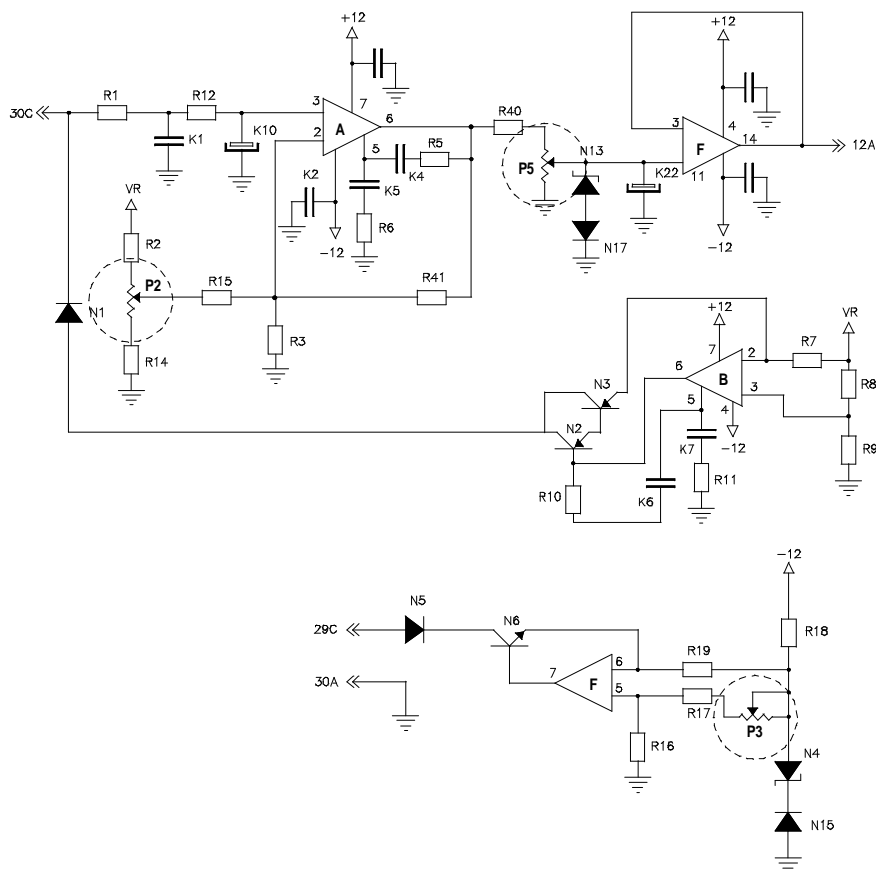


Figura IV.31. Canal 1 de la tarjeta de medición de temperatura con detalles de los potenciómetros de calibración, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, y P<sub>5</sub>..

Las señales procedentes de los transmisores de presión diferencial y de los caudalímetros son de intensidad en un rango variable de 4 - 20 mA. Estas señales son transformadas mediante una caída de tensión con una resistencia de 500  $\Omega$  en señales de 2 a 10 V.

Los multiplexores, representados en la figura IV.33, son los elementos encargados del direccionamiento de las señales para permitir la comunicación entre los sensores y el ordenador central. Cada multiplexor posee 8 canales de entrada que son conmutados a través de los direccionamientos establecidos por la secuencia del programa de *software* desde el ordenador.

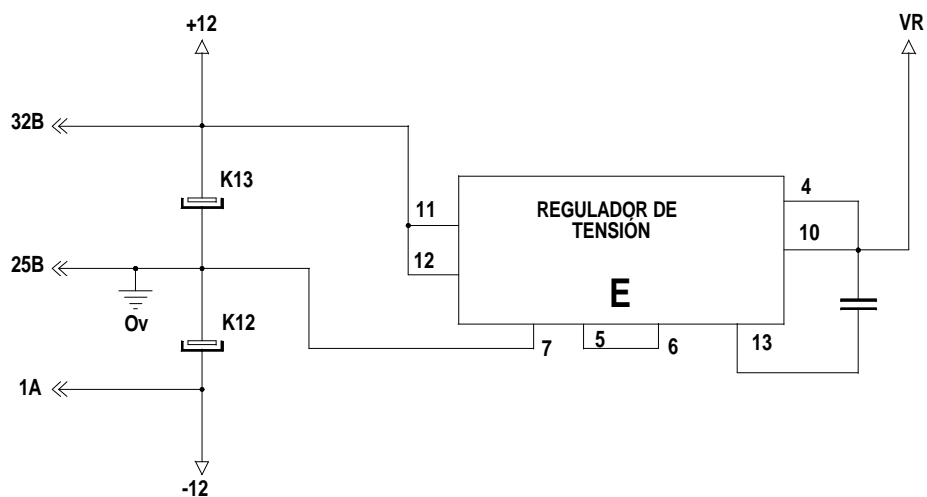


Figura IV.32. Regulador de tensión de referencia.

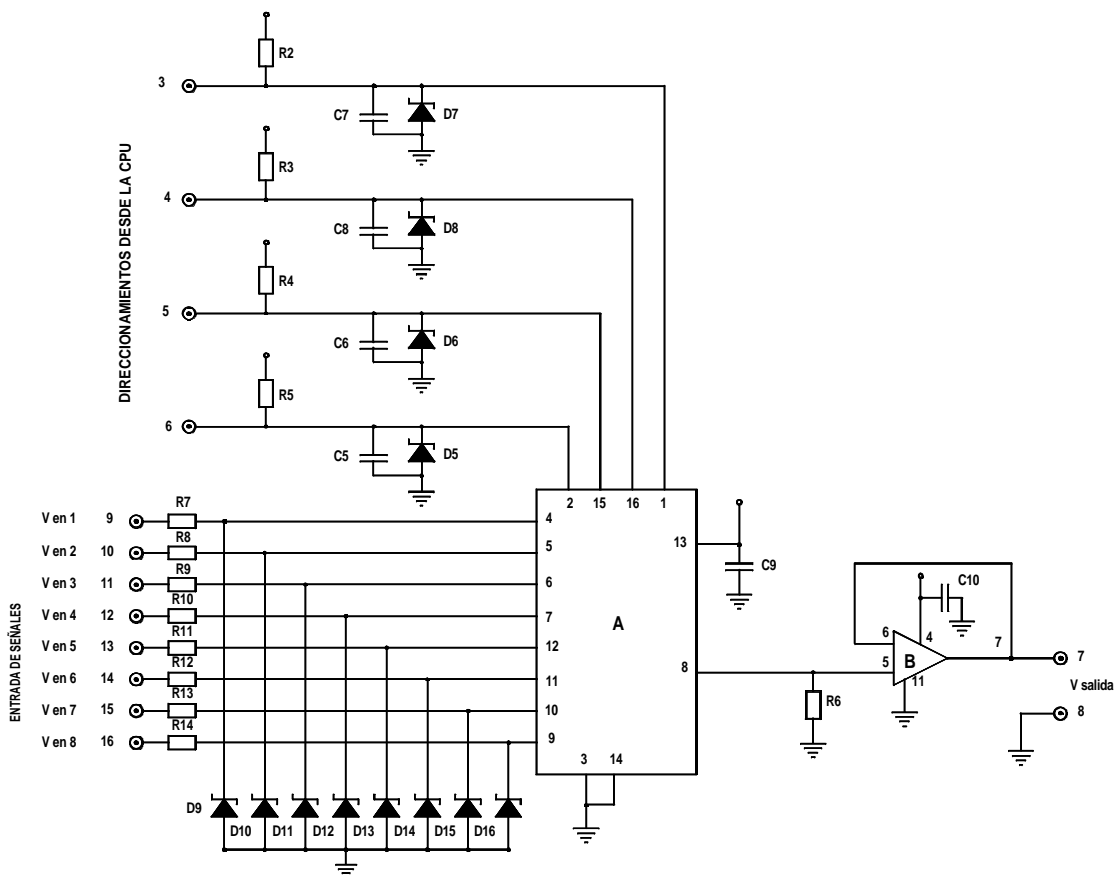


Figura IV.33. Mutiplexor con detalle de la entrada de señales y direccionamientos de la CPU.

#### IV.1.4.6.3. Programa de *software*

El *software* establece la comunicación y transferencia de datos desde el módulo de adquisición al ordenador, la evolución es plasmada en pantalla en tiempo real, pudiendo además, ser almacenada en el disco duro o disquetes.

El sistema efectúa la captación y estudio de las variables de proceso en el sistema. A partir de tal estudio, representa unos resultados estadísticos directamente utilizables en el análisis del sistema. Al mismo tiempo permite la monitorización de los procesos en tiempo real y notifica del sobrepasamiento de límites establecidos en caso de producirse.

Una vez finalizado el proceso de experimentación se puede generar un informe que permite manipular los datos obtenidos en la experimentación mediante una base de datos y obtener gráficas representativas del comportamiento del *biofouling*. El *software* posee un número variable de nodos de adquisición, que son dispositivos que captan las señales analógicas y digitales que se almacenan provisionalmente hasta que el ordenador central se las pide vía línea de comunicación. El *software* supone para el sistema un conjunto de variables que evolucionan a lo largo del tiempo y cuyo valor, situación y condiciones pueden reflejarse en pantalla o plasmarse en medio de registro permanente, cuando los contenidos de estas variables cumplen, o incumplen, determinadas condiciones que han sido impuestas por las condiciones de investigación, tales como: secuencias de alarma, cambios de estado de la máquina, obtención de determinados datos o secuencias de variación de un parámetro. El programa permite crear, modificar y mantener una biblioteca de configuraciones del *software*, de forma que basta con cargar la correspondiente al tipo de ensayo y poner el sistema en funcionamiento.

La configuración de las variables en el ordenador, su asignación a las correspondientes en los nodos de adquisición y a un grupo determinado, supone, al fin y al cabo, la configuración completa del sistema en estudio. Cada nodo tiene un conjunto

de entradas y salidas analógicas y digitales que, en un momento determinado pueden estar físicamente conectadas a un grupo y, en una disposición física diferente. La labor del configurador del sistema consiste en completar los campos componentes de cada variable según la estructura que se define para ella y para cada uno de los grupos en los que se subdivide.

La estructura general de la aplicación consta de dos programas:

- *SETCNF.EXE*, o programa de configuración.
- *SETLAB.EXE*, programa control de laboratorio, en tiempo real.

En el mismo directorio que los programas se genera el subdirectorio denominado por el usuario como *LAB* en el que se estructura el árbol de todos los archivos de la aplicación.

Se puede dividir en dos grupos la estructuración de los archivos de programa principal:

- Archivos de laboratorio
- Archivos de tipos de ensayo

#### Archivos de laboratorio

Los archivos del subdirectorio *LAB* contienen datos comunes a todos los tipos de ensayo. Estos archivos son denominados como:

- Fichero *ESTADO*
- Fichero *NODOS*
- Fichero *USUAR.DAT*
- Subdirectorio *DIB* (Todo el subdirectorio)

El fichero *ESTADO* contiene la información del estado del programa. Se utiliza para verificar si el último ensayo realizado terminó correctamente o no, en cuyo caso al volver a entrar en el programa principal *SETLAB* continua automáticamente. Es decir, permite la continuación del ensayo después de una caída fortuita de la alimentación.

El *NODOS* es un fichero en código ASCII que contiene el número de entradas-salidas de cada tipo en cada uno de los nodos. Hay tantas filas como nodos reales en la planta y en cada fila existen 6 datos numéricos, separados por espacios, correspondiendo cada uno a:

NumED: N° de entradas digitales, máximo 8

NumSD: N° de salidas digitales, máximo 8

NumEA: N° de entradas analógicas

NumSA: N° de salidas analógicas

NumEC: N° de entradas contador

NumEP: N° de entradas período

El fichero *USUAR.dat* contiene las identificaciones y sus correspondientes claves de acceso de todos los usuarios definidos en el sistema. Las claves de entrada de usuario están encriptadas en el fichero. Los datos para nuevos usuarios se introducen desde el programa *SETCNF.EXE*.

El subdirectorio *DIB* contiene dos archivos gráficos por cada grupo posible, que son:

\*. *GRF*. Formato 288 x 218 pixel

\*. *ICO*. Formato 32 x 32 pixel

En el caso de que sólo exista el icono de un grupo, y no el *.GRF* correspondiente, la imagen asociada en formato *.GRF* se saca en blanco.

### Archivos de tipos de ensayo

Por cada tipo de ensayo definido se genera un conjunto de archivos de datos y resultados en un subdirectorio llamado *ENSAYO.XXX* donde *XXX* es un número de tres dígitos. Además existen dos subdirectorios de *ENSAYO.XXX* donde se almacenan los resultados de todos los turnos:

*MAE*. Contiene los ficheros maestros

*MUE*. Contiene los ficheros de muestras

Dentro de los archivos y ficheros se pueden diferenciar varios tipos:

- Archivos de datos fijos
- Archivos de tipos de variables
- Archivos de grupos
- Archivo de observaciones
- Archivo de turnos
- Ficheros maestros
- Ficheros de muestras

A continuación se detalla cada uno de estos grupos:

### Archivos de datos fijos

Se denominan así porque una vez creados, por el programa de configuración, no se modifican y se utilizan como sólo lectura por el programa principal. Éstos son tres:

- *DESCRIP*
- *SINOPT*



– *ESQUEMA*

El *DESCRIP* es un fichero ASCII que contiene el texto descriptivo del tipo de ensayo, puede tener 30 caracteres.

El *SINOPT* es un fichero gráfico que contiene la imagen del sinóptico del laboratorio en formato de 592 x 224 pixel. Se genera mediante el programa de configuración al definir los grupos y su posición en el sistema para un tipo de ensayo determinado. Contiene los iconos de los grupos, y la posición de éstos se almacena en cada fichero de grupo.

El *ESQUEMA* es un fichero gráfico opcional con el mismo tamaño que el del sinóptico. Si existe este fichero, se utiliza como fondo a la imagen del sinóptico.

#### Archivos de tipos de variables

Las variables que definen el sistema son de doce tipos diferentes. Por cada tipo de ensayo definido existen 12 ficheros, que contienen tantos elementos de ese tipo de variable como variables de ese tipo se definen para el tipo de ensayo. Estas son:

VA: Variables analógicas calculadas

EA: Entradas analógicas

SA: Salidas analógicas

VD: Variables digitales calculadas

ED: Entradas digitales

VB: Variables biestables

SD: Salidas digitales

VT: Variables temporizador

VC: Variables contador

EC: Entradas contador

EP: Entradas período

CN: Constantes

### Archivos de grupos

Por cada grupo definido se genera un fichero con el nombre genérico, de *GRUXXX* donde *XXX* es un número entero de tres dígitos. Este fichero contiene un primer registro con la descripción del grupo:

- Nombre del grupo
- Nombre del archivo gráfico de ese grupo
- Posición del icono en el sinóptico

Los siguientes registros contienen la descripción de cada una de las variables asociadas al grupo:

- Clave de la variable
- Posición en el gráfico del grupo
- Número de cifras enteras y decimales en la representación de la variable

### Archivo de observaciones

Todas las observaciones o notas creadas por el usuario se van almacenando en el fichero *OBSE*R. Este fichero tiene una estructura de árbol binario, en la que cada elemento apunta al siguiente y al anterior.

### Archivo de turnos

Cada turno de trabajo se almacena como un registro en el fichero *ESTAD*. Este fichero tiene estructura de árbol binario. Cada registro contiene el usuario y las fechas/hora de inicio y fin del turno. El número de registro físico que ocupa un turno determinado dentro del fichero *ESTAD* se corresponde con el número de registro físico que se refiere a ese turno en los ficheros maestros de todas las variables.

### Ficheros maestros

Por cada variable que tenga activada la grabación de muestras se genera un fichero maestro con el nombre de la variable y la extensión *MAE*, que se sitúa dentro del subdirectorio *MAE*. Este fichero contiene un registro por cada turno con los siguientes campos:

- Tipo de variable
- Último registro disponible en el fichero de muestras
- Número de registros en el fichero de muestras
- Apuntador al registro de comienzo en el fichero de muestras

### Fichero de muestras

Por cada variable que tenga activada la grabación de muestras se genera un fichero de muestras con el nombre de la variable y la extensión *MUE*, situado dentro del subdirectorio *MUE*. Contiene un registro por cada muestra grabada de la variable con los siguientes campos:

- Intervalo de tiempo transcurrido desde el comienzo del turno hasta la muestra
- Valor de la muestra grabada

Por último, en lo que se refiere a la toma de informes, existen dos tipos en la aplicación:

- Informes numéricos
- Informes gráficos

### Informes numéricos

Estos informes se generan desde la pantalla de grupo, en históricos o datos que no son de tiempo real, seleccionando una variable. Consiste en la generación de un fichero ASCII, con tantas líneas como muestras grabadas y en cada una de ellas tiene que tener los siguientes datos:

- Número de muestras
- Fecha y hora de grabación de la muestra
- Tiempo relativo al comienzo de ensayo
- Valor de la muestra en unidades de ingeniería

La generación física del informe se ejecuta en realidad desde la pantalla de entrada del programa al pulsar de nuevo informe. En ese momento se generan todos los informes latentes en ficheros llamados *MUESTRAS.XXX* donde *XXX* es un número entero. Se pueden generar un máximo de 60 informes.

### Informes gráficos

Estos informes se generan desde la pantalla de registrador, en históricos, y se refieren a la variable seleccionada en la gráfica, a la que se refiere el eje Y. Se genera un informe en impresora con los datos generales de la variable, así como:

- Intervalo de tiempo del informe, el seleccionado en el eje X
- Valor mínimo en ese período
- Valor máximo en ese período

- Valor medio en ese período que se trata de la media ponderada al tiempo
- *HardCopy* gráfico de la curva en ese período

La generación física del informe se ejecuta en realidad desde la pantalla de entrada del programa al pulsar de nuevo el informe. En ese momento se generan los informes latentes en ficheros llamados *MUESTRAS.XXX* donde *XXX* es un número entero.

#### **IV.1.5. EQUIPO DOSIFICADOR DE REACTIVOS**

El equipo de dosificación de reactivos tiene como función inyectar a cada uno de los tubos de los intercambiadores de calor-condensadores las cantidades precisas de reactivos estipulados en cada uno de los ensayos.

En el diseño de este equipo, representado en la figura IV.35, el objetivo principal perseguido es realizar la mayor parte de las funciones con el menor número de elementos posibles. A pesar de ello, el sistema finalmente resulta complejo, y para cada ensayo se le debe prestar especial atención, debido a las tareas de dosificación. En el caso de dosificaciones que requieran el uso de varios reactivos, puede resultar beneficioso realizar en un momento determinado alguna de las dosificaciones manualmente si esto representa un ahorro en la complejidad de la operación total.

Este equipo de dosificación (figura IV.34), se compone básicamente de los siguientes elementos:

- Tanques de almacenamiento de reactivos
- Bombas dosificadoras
- Módulo de control de dosificación

A continuación se describirán cada uno de los componentes.

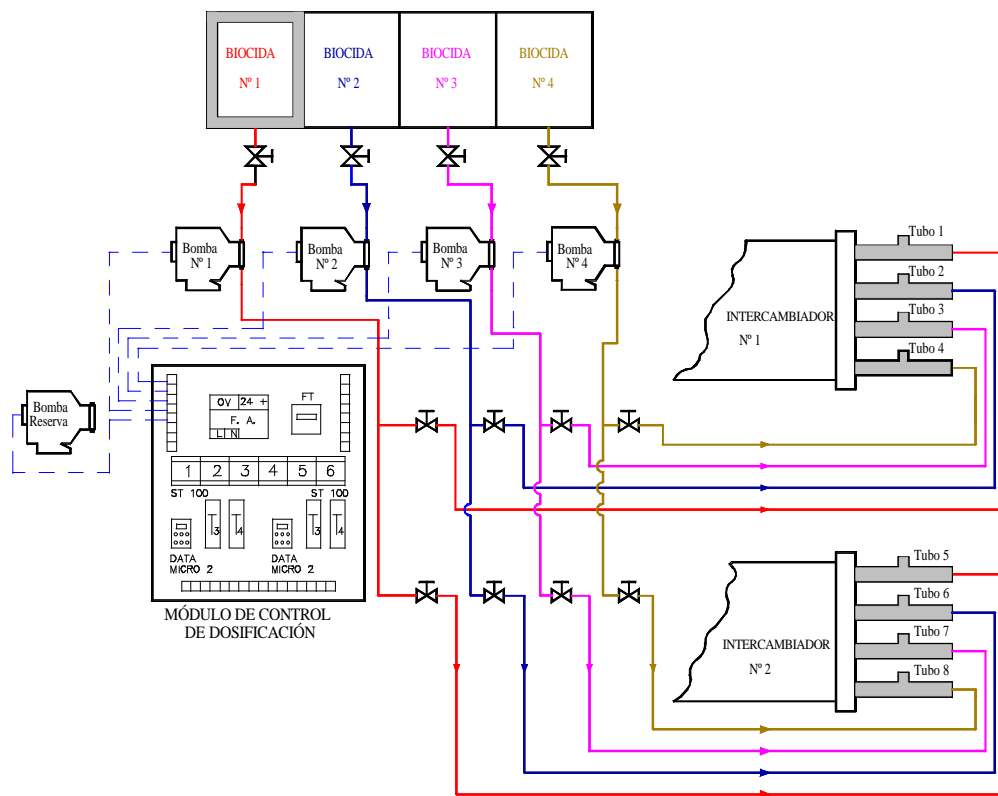


Figura IV.34. Esquema detallado del equipo dosificador de reactivos.

#### IV.1.5.1. TANQUES DE ALMACENAMIENTO DE REACTIVOS

El equipo dosificador consta de cuatro tanques de almacenamiento reactivos, con una capacidad cada uno de 25 L. Tienen las características necesarias para que cumplan con la seguridad requerida por cada uno de los componentes a dosificar. Todos los tanques están recubiertos con un material aislante a la luz, puesto que los productos utilizados en las experimentaciones requieren de esta protección para evitar su descomposición.

Uno de los tanques además de la protección anterior, está aislado térmicamente para algún reactivo que se estropee a temperatura ambiente.

Los tanques están provistos en su salida de un racor *FESTO NPK* antirretorno, además de su correspondiente válvula. Estos racores que poseen cada depósito, permiten en un momento determinado, reponer un tramo de tubería perforado, así como cambiar conexiones de un equipo a otro (cambio de tanque, bomba, etc.), además de facilitar la limpieza de las tuberías si sufriese alguna obstrucción.

Los tanques están comunicados con las aspiraciones de las bombas dosificadoras correspondientes mediante tubería plástica *FESTO* de 6 y 4 mm de diámetro externo e interno, respectivamente.

#### IV.1.5.2. BOMBAS DOSIFICADORAS

Las bombas dosificadoras son del tipo LMI P123-158S DOSAPRO MILTON ROY con dosificador de membrana y accionamiento electromagnético (figura IV.35). Las características de esta bombas son:

- Caudal mínimo = 12 ml/h
- Caudal máximo = 790 ml/h
- Presión máxima =  $10.3 \cdot 10^5$  Pa
- Cadencia = 60 ciclos/min
- Régimen de cadencia = 3 a 60 ciclos/minuto
- T<sup>a</sup> máxima de trabajo = 50 °C
- Material de asiento de las válvulas = Polyprel
- Membrana = PTFE

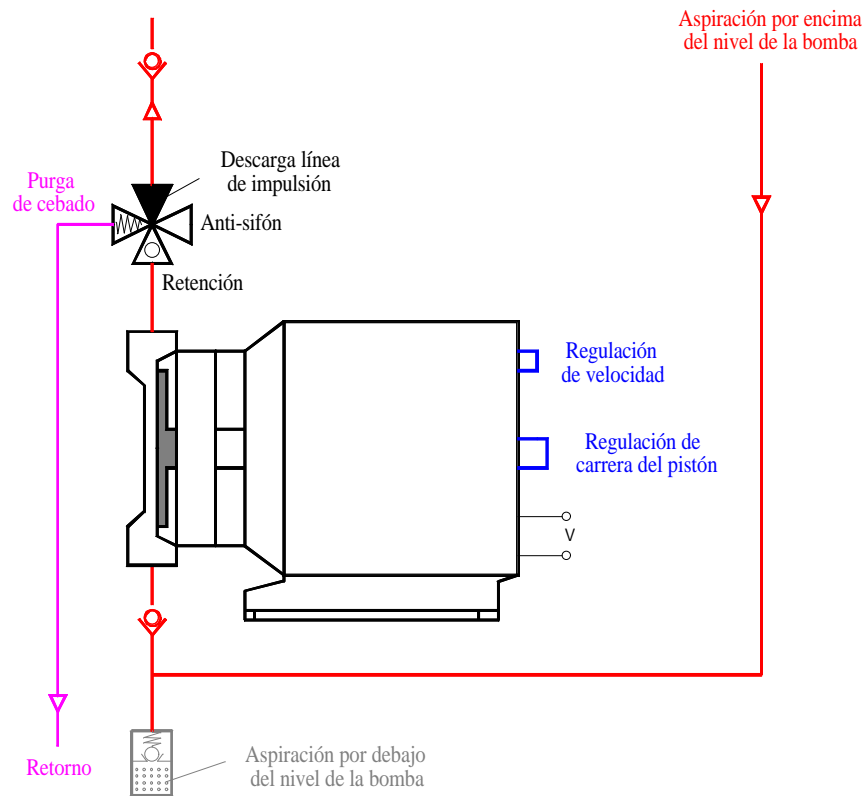


Figura IV.35. Descripción de una bomba dosificadora de reactivos.

La cadencia y la carrera de estas bombas pueden ser reguladas. Además van provistas de una válvula de cuatro funciones que tienen las características de anti-sifón, válvula de retención, purga de cebado y descarga de la línea de impulsión.

La función anti-sifón permite inyectar en las líneas de aspiración de bombas centrífugas y la impulsión en contracorriente. La purga permite un cebado fácil aun cuando la descarga se efectúa en tuberías con presión como ocurre en la planta de intercambiadores. La descarga de la línea de impulsión permite despresurizar la tubería de impulsión antes de intervenir sobre la bomba dosificadora. Esta función tiene una gran importancia en la instalación, puesto que debido a la variedad de reactivos a emplear, se puede utilizar una misma bomba para la dosificación de más de un producto.



El reactivo a dosificar contenido en los tanques cae por su propio peso a través de la tubería de aspiración de las bombas dosificadoras al encontrarse por encima de la aspiración de las mismas, facilitando el cebado de éstas, e impidiendo que las bolsas de aire desceben la bomba. El cebado de las bombas dosificadoras está también garantizado por el sistema de válvula de cuatro funciones descrita anteriormente, además de un sistema de seguridad por contrapresión o sobrepresión. La tubería de descarga de cada una de las bombas va a un distribuidor doble, que a su vez comunica con las válvulas manuales de dosificación.

El sistema de seguridad por sobrepresión de las bombas dosificadoras permite el desahogo del reactivo a un tanque de rebose protegiendo de esta forma la tubería y el sistema de impulsión de la propia bomba.

La dosificación del producto se realiza a través de una conexión en la entrada de agua de refrigeración, a cada tubo, en el momento preciso y el tiempo establecido en la secuencia de programación.

La mayor parte de los procesos de dosificación pueden ser realizados con cuatro bombas dosificadoras, sin embargo, el equipo posee una bomba más instalada de reserva, permitiendo realizar cambios en la dosificación en un momento determinado.

#### IV.1.5.3. MÓDULO DE CONTROL DE DOSIFICACIÓN

Tiene diversas funciones, la principal es activar la bomba correspondiente a través de unos programadores horarios que controlan los procesos temporales de dosificación.

Estos programadores (figura IV.36) son del tipo ORBIS DATA MICRO 2, con una capacidad de maniobra de 24 espacios horarios, lo que permite realizar

programaciones de conexión y desconexión en bloques de uno, varios o todos los días de la semana.

Estos programadores poseen además una función manual, de forma que se pueden realizar conexiones y desconexiones permanentes sin interferir el programa previamente establecido, esto permite más posibilidades en las funciones que deben ser realizadas manualmente.

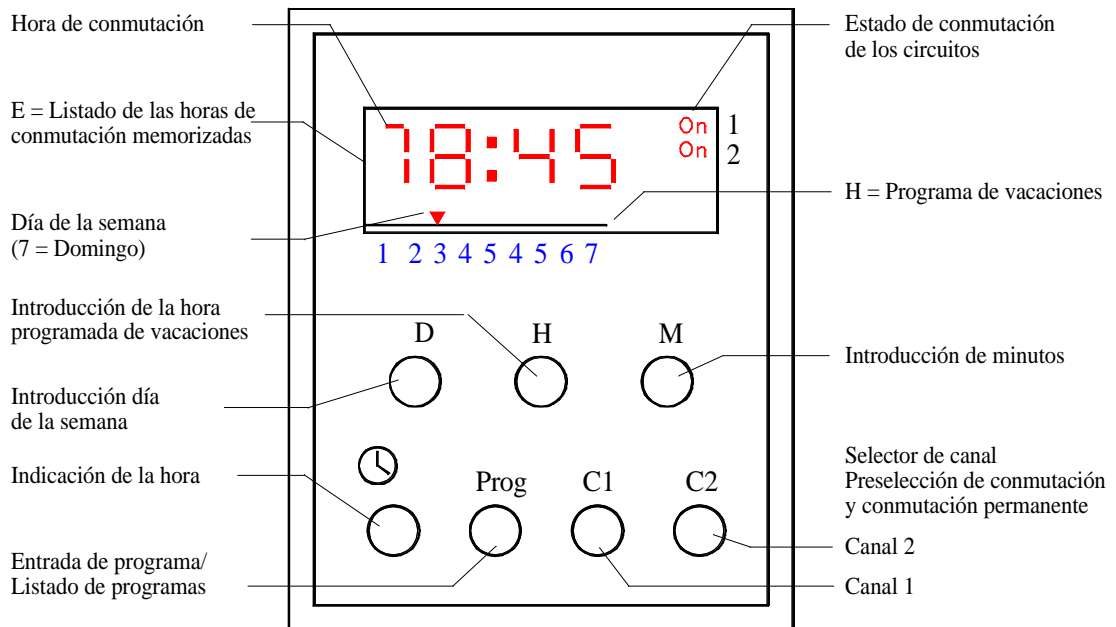


Figura IV.36. Vista frontal del programador ORBIS DATA MICRO 2.

#### IV.1.6. SISTEMAS FÍSICOS DE ELIMINACIÓN DE BIOFOULING

En la planta de intercambiadores de calor-condensadores se han instalado dos circuitos para posibilitar la realización de dos tratamientos físicos de eliminación de

biofouling sin necesidad de emplear productos biocidas con los problemas económicos y sobre todo medioambientales que implican. Estos tratamientos son:

- Tratamiento físico de inversión de flujo
- Tratamiento térmico de recirculación de agua de refrigeración

#### IV.1.6.1. TRATAMIENTO FÍSICO DE INVERSIÓN DE FLUJO

Este tratamiento consiste en invertir el sentido del flujo de agua de refrigeración, de tal forma que se provoque un esfuerzo cortante en el interior del tubo que puede desestabilizar y provocar un desprendimiento de la biopelícula adherida a la superficie interna del tubo. Este sistema se ha instalado en dos tubos del intercambiador-condensador nº 1, en los tubos 2 y 4, de material AISI 316L y AISI 316Ti respectivamente, pudiéndose realizar el tratamiento cómodamente el tiempo y las veces que se requieran en función del plan experimental.

El esquema de este circuito se representa en la figura IV.37.

#### IV.1.6.2. TRATAMIENTO TÉRMICO DE RECIRCULACION DEL AGUA DE REFRIGERACIÓN

Este sistema consiste en recircular en tiempos estipulados el agua de refrigeración, de forma que el agua de mar una vez que ha pasado por el intercambiador, en vez de ir al desagüe a la bahía de Santander vuelva otra vez a fluir por el interior de los tubos del intercambiador, así el agua de mar irá sumando temperatura en cada pasada por intercambiador.

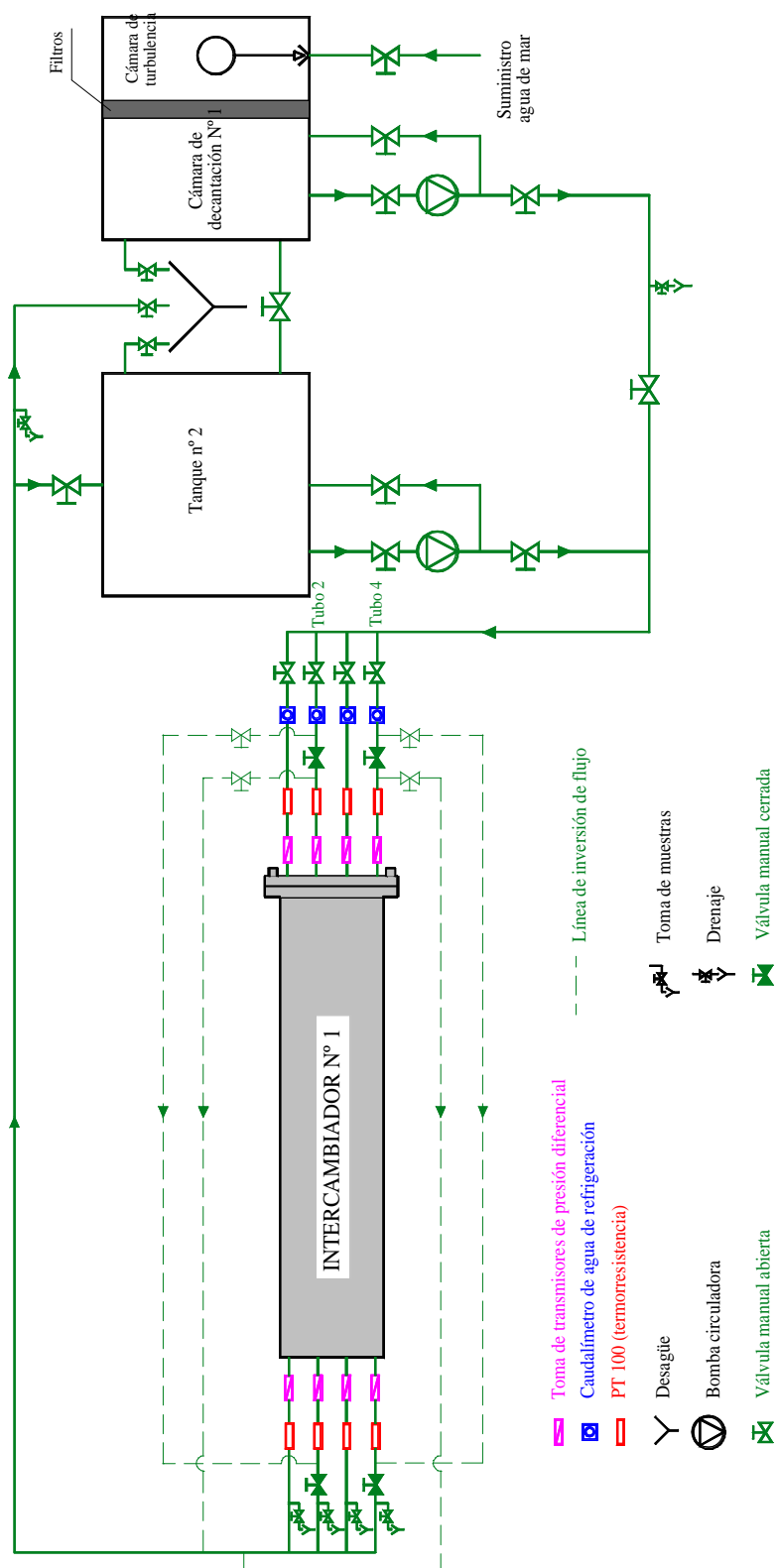


Figura IV.37. Detalle de la instalación cuando se aplica el tratamiento de inversión de flujo a los tubos 2 y 4.

El circuito está diseñado para que en los dos intercambiadores independientemente se pueda realizar la recirculación del agua de mar, aunque para esta experimentación solo se ha realizado con el intercambiador nº 1. En la figura IV.38 la línea roja indica como realizar la recirculación al intercambiador.

Para este intercambiador, el agua de mar una vez ha pasado por el interior de los tubos, mediante el juego de válvulas dispuesto a la salida, en vez de salir directamente a la bahía de Santander, pasa al tanque o cámara de decantación nº 2 donde de nuevo es bombeada al interior del intercambiador.

El agua en la cámara de decantación irá adquiriendo temperatura, según lo previsto en el plan experimental, en función de lo estudiado en la bibliografía, en el apartado II.4.2.2.3 de este documento, se estimará el tiempo de recirculación.

Para realizar el tratamiento térmico al intercambiador nº 2 se tendría que suspender el suministro de agua de mar que viene de la bahía, lo que supondría que solo se podría realizar la recirculación al final del período experimental. Para hacer este tratamiento en períodos de funcionamiento de la planta, en el intercambiador nº 2, se tendría que instalar una desviación antes de la válvula de flotador, de forma que el agua de mar de alimentación vaya directamente al desagüe en vez de entrar al tanque primario, evitando una contrapresión a las bombas instaladas en el Dique de Gamazo

El tramo de línea verde a trazos en la figura IV.38 indica como se tendría que realizar la instalación.

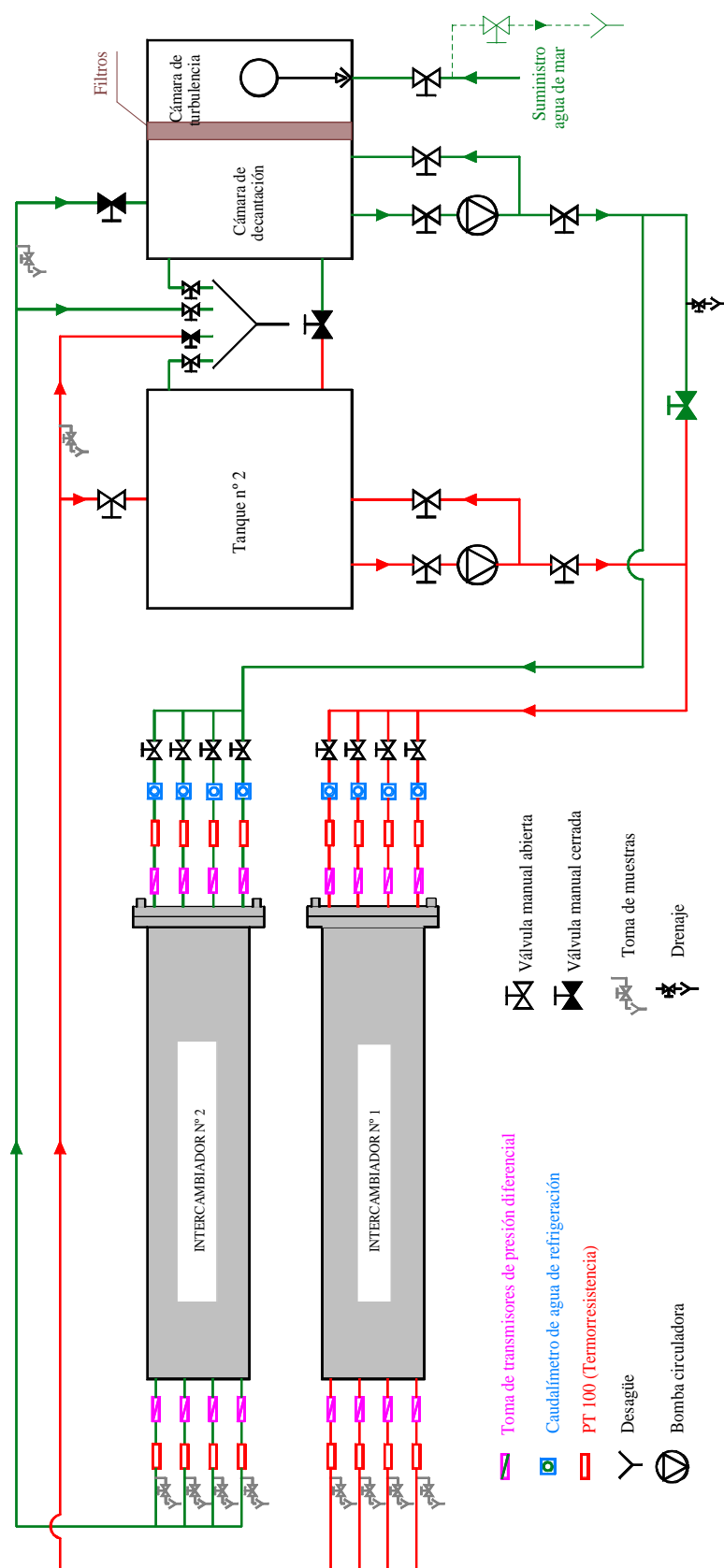


Figura IV.38. Esquema de la instalación cuando se realiza el tratamiento térmico al intercambiador nº 1.

## **IV.2. CARACTERIZACIÓN DEL MONITOR MCMDIB**

El monitor MCMDIB se le ha denominado de esta forma por abreviatura de la siguiente denominación: Monitor Combinado de Medición Directa e Indirecta de Biofouling en un intercambiador de calor.

### **IV.2.1. OBJETIVO Y GENERALIDADES DEL MONITOR MCMDIB**

El objetivo principal del monitor MCMDIB o Monitor Combinado de Medición Directa e Indirecta de Biofouling en un intercambiador de calor es supervisar en continuo el espesor de biofouling (medida directa) adherido a la superficie interna del tubo de refrigeración sin que ello implique la parada de la planta.

Este monitor, como su nombre indica, está diseñado para supervisar medidas indirectas, como resistencia a la transferencia de calor ( $R_f$ ) y factor de fricción ( $f$ ). La combinación de las dos medidas ha hecho posible el desarrollo de las experimentaciones y que se presente una solicitud de patente para este monitor con los dos tipos de medidas.

El monitor MCMDIB consiste en una planta piloto de intercambiador de calor donde se valora en continuo el crecimiento del biofouling adherido en la superficie interna del intercambiador. Consta de dos partes bien diferenciadas:

- La que supervisa el biofouling mediante un sistema directo
- La que controla este fenómeno de forma indirecta

El monitor consta de dos circuitos, el de refrigeración y el de calefacción. Una fotografía donde se muestra una vista general de este monitor se puede observar en la siguiente figura.

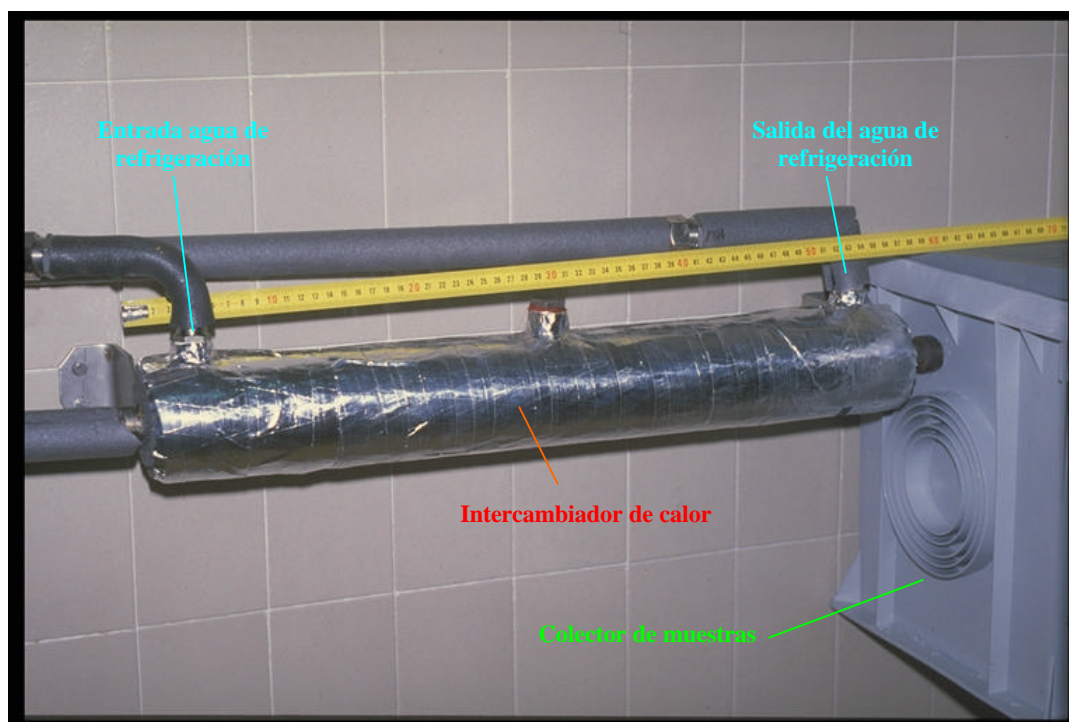


Figura IV.39. Vista general del monitor MCMDIB.

En el primer circuito (de refrigeración) están instaladas las probetas muestra o de control, sobre las que se realizan los estudios necesarios para determinar el espesor de biofouling depositado en el interior del tubo intercambiador.

Este circuito de refrigeración dispone de un sistema manual de empuje para extraer la probeta de dentro del intercambiador, que está en contacto en el interior, por el fluido refrigerante y en el exterior por el fluido caliente. En el monitor MCMDIB se pueden simular las mismas condiciones que la planta piloto de intercambiadores de calor descrita o las de una planta real, es decir, temperatura exterior de la carcasa, diámetro del tubo intercambiador, caudal de agua de refrigeración, etc.

El número de muestras que se introducen dentro del monitor MCMDIB está en función del número de mediciones que se quieran realizar.

La ventaja del monitor es que en ningún momento se interrumpe la circulación del fluido refrigerante. Este factor es muy importante puesto que con las interrupciones



de flujo se pueden producir desprendimientos de la biopelícula y, como consecuencia de ello, errores en las mediciones efectuadas durante los procesos de funcionamiento.

Además, el acoplamiento al monitor de la instrumentación necesaria para el seguimiento del parámetro  $R_f$  y  $f$ , hace de éste un seguidor fiel de la evolución de biofouling en el interior del tubo de forma indirecta, pudiendo de este modo optimizar la dosificación de biocidas para la eliminación de este problema. El impacto económico y medioambiental de estos tratamientos actuales motivan el diseño de este monitor que puede funcionar en paralelo con la planta real, representando la evolución de biofouling de esta última.

La figura IV.40 muestra un esquema simplificado del monitor MCMDIB en lo que se refiere a medición directa.

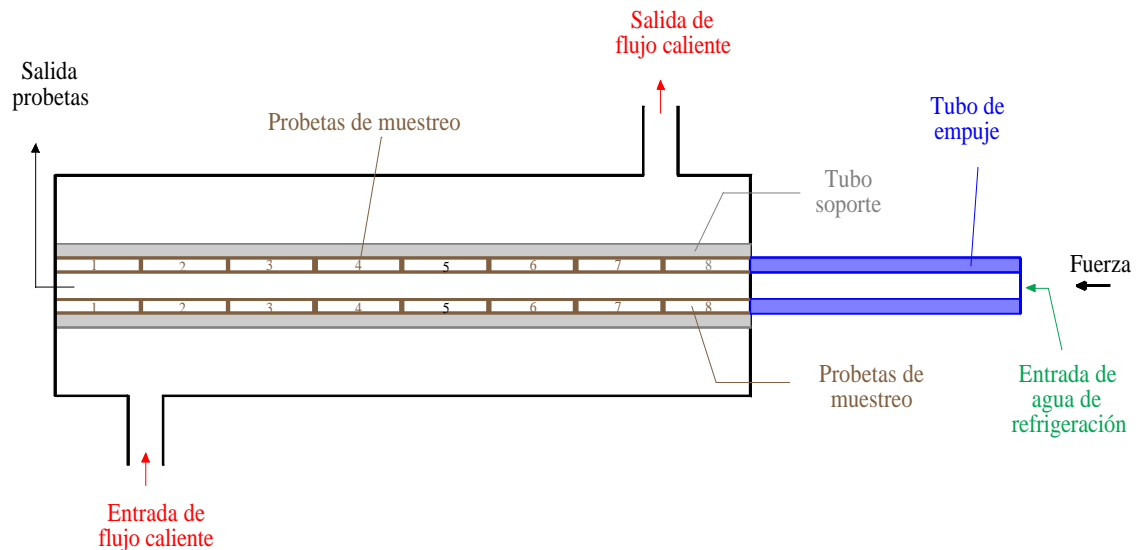


Figura IV.40. Esquema simplificado del monitor MCMDIB.

Con este sistema de medición de biopelícula mediante muestreo periódico variable (monitor MCMDIB) se consigue obtener muestras dentro del tubo refrigerante, sin que ello conlleve la parada general de la instalación. Así, se puede caracterizar, sin

parar el proceso de refrigeración, el tipo de biopelícula que crece en el interior del tubo intercambiador de calor. Además, mediante la instrumentación adecuada supervisa de forma indirecta la evolución del biofouling en el interior del tubo.

Con el monitor se consigue conocer en los periodos de muestreo la cantidad de biofouling adherido a la superficie interna del tubo. Con los datos obtenidos, se puede obtener por técnicas gravimétricas, la cantidad de biofouling acumulado durante un periodo de tiempo.

## **IV.2.2. DESCRIPCIÓN DEL MONITOR MCMDIB**

El monitor MCMDIB está representado en la figura IV.41, y para su explicación detallada se van a diferenciar dos partes:

- Intercambiador de calor
- Innovación en el sistema de refrigeración

### **IV.2.2.1. INTERCAMBIADOR DE CALOR**

Esta instalación consta de un intercambiador de calor que simula un proceso de condensación y trabaja en paralelo con la planta piloto de intercambiadores.

Consta de una envolvente exterior donde circula el mismo agua de calefacción que en la planta piloto y un haz tubular especial por donde fluye el agua de mar o de refrigeración (innovación en el sistema de refrigeración).

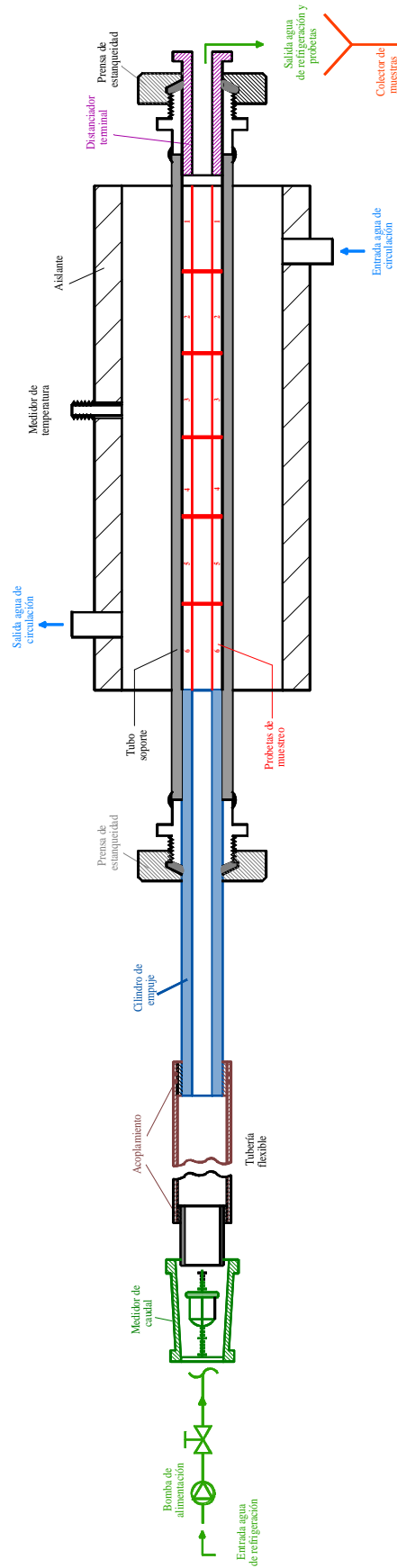


Figura IV.41. Esquema detallado del monitor MCMDB.

#### IV.2.2.1.1. Envoltente exterior

El intercambiador de calor objeto de estudio esta constituido por una envoltente exterior de acero inoxidable AISI 304, de diámetros exterior e interior 63 y 60 mm, respectivamente. Está provisto de dos tomas de 18 mm de diámetro interno cada una, para la entrada y salida del agua de calefacción, además de otra del mismo diámetro para la instalación de un sensor de temperatura. Todo el intercambiador está aislado térmicamente con un material de *neopreno* de 4 mm de espesor.

Las figura IV.42 muestra las medidas longitudinales de la envoltente exterior del monitor, así como la situación de las tomas descritas.

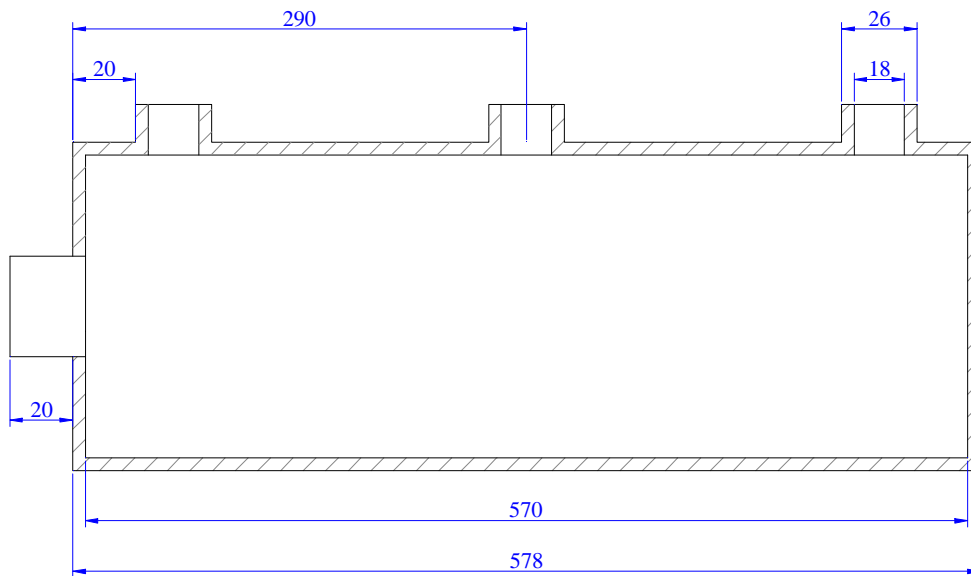


Figura IV.42. Medidas longitudinales de la envoltente exterior del monitor MCMDIB.

#### IV.2.2.1.2. Circuito de calefacción

Algunos de los componentes de este circuito forman parte del circuito de calefacción de la planta piloto de intercambiadores de calor descrita anteriormente en el apartado IV.1.3, por este motivo sólo se va a describir el circuito a partir del tanque de mezcla.

El circuito de calefacción correspondiente al monitor MCMDIB, representado en la figura IV.43, lo componen las siguientes partes principales:

- Fluido caliente
- Tanque de mezcla
- Bomba circuladora
- Aislante térmico

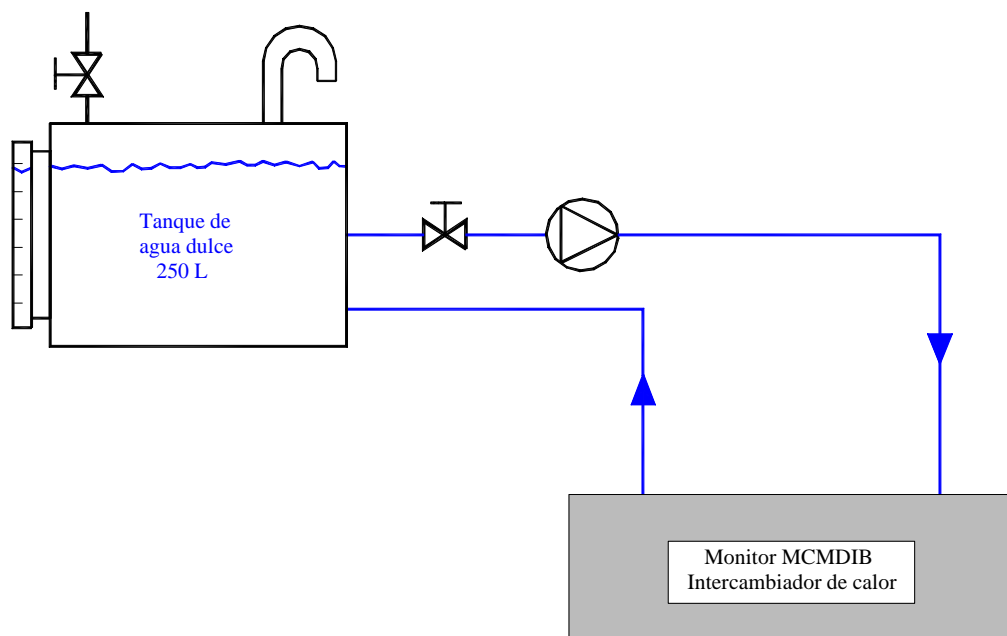


Figura IV.43. Esquema del circuito de calefacción del monitor MCMDIB.

El fluido caliente o de calefacción es el mismo que el de la planta piloto de intercambiadores de calor, agua caliente tratada adecuadamente para evitar que se cree biopelícula en el exterior del tubo de empuje. El fluido está en contacto con el tubo de empuje cuyo coeficiente de transmisión de calor es conocido. La transmisión de calor del fluido de calefacción al de refrigeración (agua de mar) se realiza a través de este tubo de empuje y las probetas muestra objeto del estudio.

En nuestro caso, como se simula un proceso de condensación, el agua de la carcasa se mantiene a una temperatura constante, existiendo una variación de temperatura entre la entrada y la salida que es inapreciable para el estudio que se realiza. La temperatura constante del fluido caliente se consigue mediante el mismo sistema de calefacción descrito para la planta piloto de intercambiadores de calor.

La bomba circuladora del agua de calefacción es una *grundfos* tipo UPS 20-45 de potencia en la salida de 40 W. Este tipo de bombas tiene tres posiciones de velocidad, para las experimentaciones con esta bomba se utiliza la velocidad n ° 3. Las características de esta bomba en cuanto amperaje, potencia en la impulsión y revoluciones por minuto, en función de la velocidad son las siguientes:

Velocidad	Intensidad, (A)	Potencia de impulsión, (W)	rpm
3	0.42	90	2400
2	0.31	65	2000
1	0.21	45	1600

#### IV.2.2.1.3. Instrumentación

La instrumentación, de lectura manual, utilizada en las experimentaciones con este monitor son las siguientes:

- Medidor de caudal del agua de alimentación
- Sensor de temperatura

El medidor de caudal del agua de refrigeración utilizada en las experimentaciones con este monitor es de área variable (rotámetro), similar al explicado en el apartado IV.1.4.2 (figura IV.21).

El sensor de temperatura es de lectura digital y los puntos de muestreo de las medidas, realizadas manualmente, son las siguientes:

- Entrada del agua de refrigeración, en la cámara de decantación o en la de turbulencia (figura IV.13)
- Salida del agua de refrigeración, en el colector de muestras (figura IV.41)
- Temperatura del agua de calefacción, en la toma de agua instalada para tal fin en la carcasa del monitor (figura IV.41)

#### IV.2.2.2. INNOVACIÓN EN EL SISTEMA DE REFRIGERACIÓN

La novedad de este intercambiador de calor radica en este haz tubular, puesto que esta compuesto por dos tubos concéntricos. El tubo exterior denominado tubo soporte de muestras (figura IV.41) está rodeado del agua del agua de calefacción e interiormente aloja al otro haz tubular (especial) compuesto de las probetas de muestreo por cuyo interior fluye el agua de refrigeración. El número de probetas está en función de su longitud de tal forma que si se tienen probetas de 70 mm se pueden introducir un total de 8. Cuanto mayor sea el número de probetas se tendrán más datos a la hora del estudio del crecimiento de biofouling.

Luego el haz tubular de este monitor consta de los siguientes elementos:

- Tubo soporte de probetas muestra

- Probetas de muestreo

El tubo soporte es de acero inoxidable AISI 316L tiene de diámetro exterior 16 mm y de pared 1.5 mm.

El haz tubular especial o las probetas son del material del que se desee estudiar la adherencia al biofouling. Los materiales elegidos han sido los mismos que para el estudio de la planta piloto de intercambiadores de calor, es decir, aceros inoxidables AISI 316 L y 316 Ti.

#### IV.2.2.2.1. Circuito de refrigeración

Este circuito, además del haz tubular descrito, consta de las siguientes partes principales:

- Tubería flexible
- Cilindro de empuje
- Distanciador terminal
- Prensas de estanqueidad
- Bomba de alimentación
- Accesorios de acoplamiento entre tuberías
- Colector de muestras

El agua de refrigeración (agua de mar) es introducida en el tramo de probetas de muestreo mediante una tubería flexible de diámetros 20 x 26, y un cilindro de empuje hueco de 12.4 mm de diámetro exterior y de longitud igual a la de la carcasa del monitor (aproximadamente 570 mm) para asegurar cuando sea necesario la extracción total de las probetas.

Esta disposición permite el movimiento deslizante de dicho cilindro de empuje a través del prensa de estanqueidad. Mediante el movimiento manual del cilindro se van



extrayendo las probetas muestra periódicamente en los intervalos estipulados. El monitor como ya se ha dicho anteriormente consta de tantas probetas como muestreos periódicos se vayan a efectuar.

Antes de producirse la extracción de la probeta es necesario desplazar el distanciador terminal, obteniéndose las probetas en el colector de muestras. El distanciador terminal, que está alojado al final del tubo soporte, junto al prensa de estanqueidad, es un tope de medida longitudinal que nos asegura que la última probeta está en la posición adecuada dentro de la carcasa del intercambiador, en contacto con el fluido caliente. Su longitud debe de ser igual a la del prensa de estanqueidad más la salida del tubo soporte, en nuestro caso este elemento tiene una longitud de 75 mm.

El colector de muestras es el depósito a donde van a salir las probetas de muestreo, además, como hace de desagüe del agua de refrigeración, es un punto de toma de muestra de dicho agua para los análisis físico-químicos que se describen más adelante.

El agua de refrigeración para este monitor se toma del tanque nº 1, mediante la bomba circuladora nº 1, descrita en el apartado IV.1.2.2.1 titulado “*Circuito de agua de refrigeración en los laboratorios de la ESMC*”. Ya se ha visto que esta bomba nº 1 puede alimentar a los dos intercambiadores de calor-condensadores de la planta piloto (figura IV.13).

### **IV.2.3. FUNCIONAMIENTO DEL MONITOR MCMDIB**

El funcionamiento de este monitor, una vez conocidos los componentes principales, es como sigue. En primer lugar se tiene que tener una previsión del tiempo del estudio que se quiere realizar, en nuestro caso, éste tiempo se estipula en el plan experimental, teniendo en cuenta estudios similares revisados en la recopilación bibliográfica. En función del tiempo total de experimentación se marcan los tiempos de muestreo, que será el tiempo total entre el número de probetas a analizar.

Una vez puesto en funcionamiento el monitor con sus dos circuitos, de refrigeración y circulación, y pasado el tiempo del primer muestreo, se desmonta el prensa de estanqueidad de la salida y se quita el distanciador terminal; por el otro lado del monitor se afloja el otro prensa y mediante un empuje en sentido longitudinal, la probeta nº 1 aparece por la salida del intercambiador donde es recogida. No se hace necesario cortar el flujo de agua de mar que provocaría interferencias en el estudio del crecimiento de biofouling, como pueden ser turbulencias, cambios de temperatura, desprendimiento de biopelícula, etc.

Este monitor se utiliza como apoyo auxiliar a la planta piloto de intercambiadores de calor para obtener en continuo medidas directas de crecimiento de biofouling. Se simulan las mismas condiciones de funcionamiento, es decir, se alimentan con el mismo agua de refrigeración, y la temperatura en las carcassas de los tres intercambiadores de calor se mantiene constante.

### **IV.3. PLAN EXPERIMENTAL**

En plan experimental de este trabajo, consta de dos experimentos principales, denominados A y B, que se ven simplificados en los tres apartados siguientes:

- Medición de los parámetros de las experimentaciones
- Especificaciones de los compuestos a dosificar
- Descripción de los experimentos A y B en cuanto a tratamientos de eliminación de biofouling
- Analítica en el efluente

#### **IV.3.1. MEDICIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LAS EXPERIMENTACIONES**

Como ya se ha visto en el Capítulo II de este trabajo, hay dos tipos de técnicas para analizar la evolución del biofouling sobre una superficie tubular:

- Medidas directas
- Medidas indirectas

##### **IV.3.1.1. MEDIDAS EXPERIMENTALES DIRECTAS**

El objetivo de estas medidas es obtener el espesor del biofouling acumulado en el interior de una superficie tubular en función de los sólidos totales adheridos.

Debido a la baja concentración de sólidos, se considera la densidad de la biopelícula igual a la del agua de alimentación puesto que aproximadamente el 90% de ésta es agua.

Esta técnica de medición se ha realizado en los dos prototipos de intercambiadores de calor: en la planta piloto de intercambiadores de calor y en el monitor MCMDIB.

#### IV.3.1.1.1. Medición directa en la planta piloto de intercambiadores de calor

En los intercambiadores de calor se toman estas medidas en un dispositivo denominado sistema portaprobetas que está instalado en la salida del agua de refrigeración de cada tubo, a continuación de la placa tubular, como se muestra en la figura IV.1 (45).

Para evitar en el circuito la acción galvánica se ha instalado, a continuación de la pieza de acero inoxidable donde están las tomas de los sensores, un manguito de protección catódica compuesto de un recubrimiento de cobre y uno de plástico por el interior. Seguido de esta protección va roscado una tuerca de unión doble que une el manguito con otra pieza de PVC. Esta pieza tiene mecanizado una rosca para acoplar un racor de la casa *festo* unido a un grifo, de este modo, se puede tomar muestras individuales del agua de refrigeración en cada uno de los tubos y realizar los análisis oportunos como se verá más adelante en la analítica del efluente.

A continuación de esta pieza, mediante un casquillo de reducción de PVC de 30 a 25 mm, se une un tubo de PVC ( $\varnothing_{\text{ext}} = 25$  mm) donde se aloja en su interior el portaprobetas. El ajuste entre las dos piezas se realiza mediante una película fina de teflón de cinta.

El portaprobetas es una pieza de PVC sobre la que se ha mecanizado un orificio central longitudinal de diámetro interior igual al diámetro exterior a la probeta que se desee alojar en él. La probeta sobre la que se van a realizar los análisis correspondientes está ajustada a la pieza de PVC por medio de una película fina de teflón arrollada a ella. En el extremo final de este elemento se ha realizado una rosca métrica 14 (M14) para

facilitar la extracción del portaprobetas del tubo sobre el que va alojado. Esta operación se lleva a cabo con una herramienta macho dispuesta para tal fin.

Una vez que se ha extraído el portaprobetas, la probeta de muestreo se saca al exterior presionándola por uno de los extremos. En la figura IV.46 se muestra el detalle del portaprobetas con sus dimensiones.

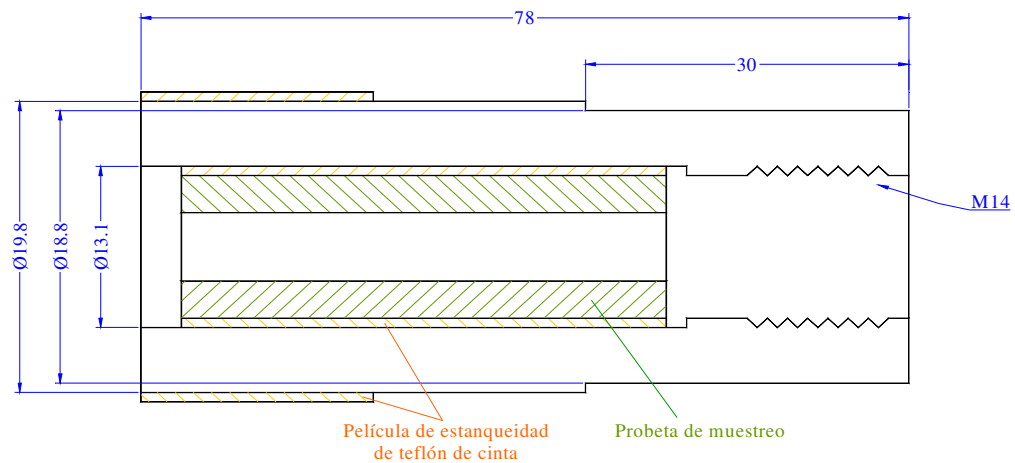


Figura IV.2. (46) Detalle del portaprobetas con las dimensiones en milímetros.

La tuerca flotante, al final del sistema portaprobetas, una esta terminación con la salida del agua de refrigeración que va a un desagüe para cada intercambiador, juntándose éstos en una alcantarilla común en el patio de la ESMC.

La probeta alojada en la pieza de PVC mecanizada para tal fin, tiene una superficie conocida de adherencia de biofouling, y estableciendo una densidad de  $1025 \text{ kg/m}^3$  (igual a la del agua de alimentación) como se ha explicado anteriormente se puede calcular el espesor.

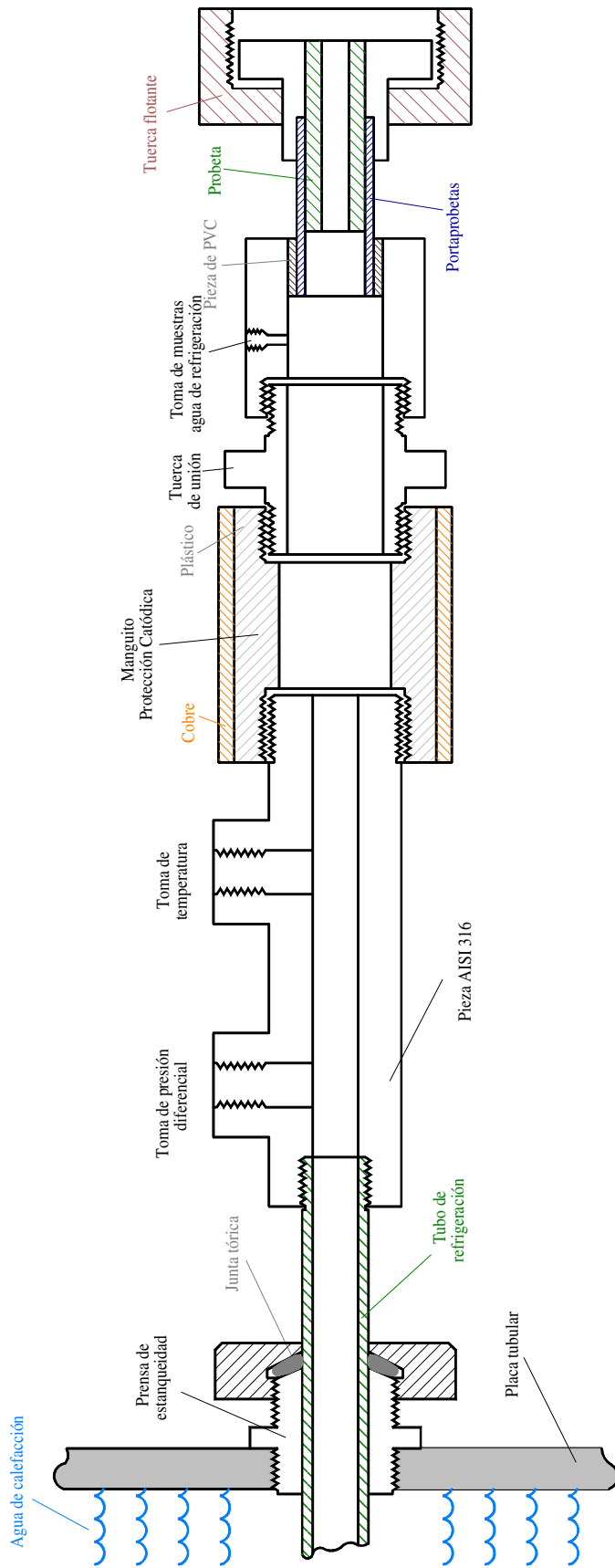


Figura IV.45. Sistema portaprobetas al final del tubo de refrigeración del intercambiador de calor.

En las tablas IV.13 y IV.14 se presentan las dimensiones de las probetas utilizadas en las dos experimentaciones; conociendo la longitud y el diámetro interno se calcula la superficie sobre la que se puede adherir el biofouling, y de este modo, mediante la ecuación [IV.11], se obtiene de una forma aproximada el espesor. Hay que tener en cuenta que el desarrollo  $2 \cdot \pi \cdot r$  no representa un gran error puesto que el espesor de biofouling es del orden de micras (figura IV.47).

Tabla IV.1. (13) Características de las probetas de muestreo utilizadas en el experimento A.

Numeración de la probeta	Acoplamiento al tubo del intercamb. de calor de la planta	Material de acero inoxidable	Peso, P <sub>0</sub> , (g)	Longitud (mm)
Intercambiador de calor n° 1				
1p	1	AISI 316 L	31.2484	69.5
2p	2	AISI 316 L	31.4643	70.1
3p	3	AISI 316 Ti	23.3367	69.2
4p	4	AISI 316 Ti	23.7567	70.4
Intercambiador de calor n° 2				
5p	5	AISI 316 L	31.2540	69.5
6p	6	AISI 316 L	31.5888	70.5
7p	7	AISI 316 Ti	23.7551	70.3
8p	8	AISI 316 Ti	23.6591	70.1

Tabla IV.2. (14) Características de las probetas de muestreo utilizadas en el experimento B.

Numeración de la probeta	Acoplamiento al tubo del intercamb. de calor de la planta	Material de acero inoxidable	Peso, $P_0$ , (g)	Longitud (mm)
Intercambiador de calor nº 1				
1p	1	AISI 316 L	32.3150	71.8
2p	2	AISI 316 L	32.1862	71.5
3p	3	AISI 316 Ti	23.4664	69.6
4p	4	AISI 316 Ti	32.5695	69.8
Intercambiador de calor nº 2				
5p	5	AISI 316 L	30.5479	67.8
6p	6	AISI 316 L	31.8874	70.8
7p	7	AISI 316 Ti	23.1900	68.8
8p	8	AISI 316 Ti	30.3177	71.6

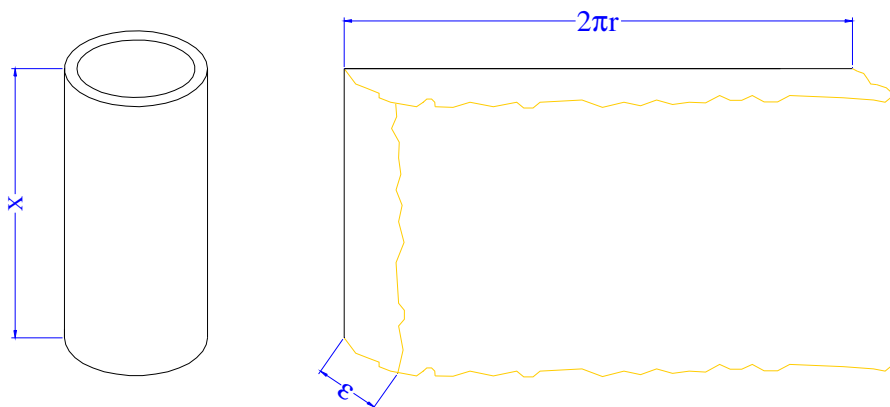


Figura IV.3. (47) Probeta de muestreo para la medición directa de biofouling.



$$\varepsilon = \frac{\Delta M}{2\pi r x \delta} \cdot 10^4 \quad [\text{IV.11}]$$

donde,

$\varepsilon$  = espesor de biofouling adherido, ( $\mu\text{m}$ )

$\Delta M$  = masa de biofouling, (g)

$\delta$  = densidad de biofouling, ( $\approx 1.025 \text{ g/cm}^3$ )

$x$  = longitud de la probeta, (cm)

$r$  = radio interior de la probeta, (cm)

El parámetro por determinar para obtener el espesor de biofouling es la masa,  $M$ , adherida a la superficie interior de la probeta. Este dato se obtiene a partir de las medidas gravimétricas realizadas también para el cálculo de materia orgánica e inorgánica del biofouling:

1. Tara inicial de la probeta limpia al comienzo del ensayo, denominado  $P_0$
2. Concluido el ensayo se sacan las muestras del portaprobetas y se pesan, obteniendo el biofouling húmedo o  $P_1$
3. Las muestras se introducen en la estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta peso constante obteniendo los sólidos totales o  $P_2$
4. Las probetas se introducen en el horno-mufla aumentando por etapas la temperatura hasta alcanzar los  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta peso constante, obteniendo la última pesada,  $P_3$ , que es la que indica los sólidos totales adheridos.

El incremento de masa,  $\Delta M$ , es la diferencia entre el peso de biofouling húmedo y la tara inicial, es decir,  $P_1 - P_0$ .

#### IV.3.1.1.2. Medición directa en el monitor MCMDIB

Las medidas realizadas en este intercambiador de calor son similares a las del apartado anterior puesto que las probetas muestras (figura IV.47), sobre las que se adhiere el biofouling, son iguales a las utilizadas en los intercambiadores de calor de la planta piloto.

Como este monitor se trata de un intercambiador de calor con un haz tubular de un solo tubo, cada experimentación debe de centrarse en un solo material. En este trabajo se comparan dos tipo de materiales, acero inoxidable AISI 316 L y AISI 316 Ti, de esta forma en cada uno de los experimentos realizados (A y B) se trabaja con un de ellos.

#### Experimento A

Para este experimento se ha elegido analizar las probetas muestras de material AISI 316 L, cuyas características se detallan en el apartado IV.1.1.2.

El número de probetas introducido en el monitor es de seis y la disposición se muestra en la figura IV.48. Las características de las probetas de muestreo se detallan en la tabla IV.15.

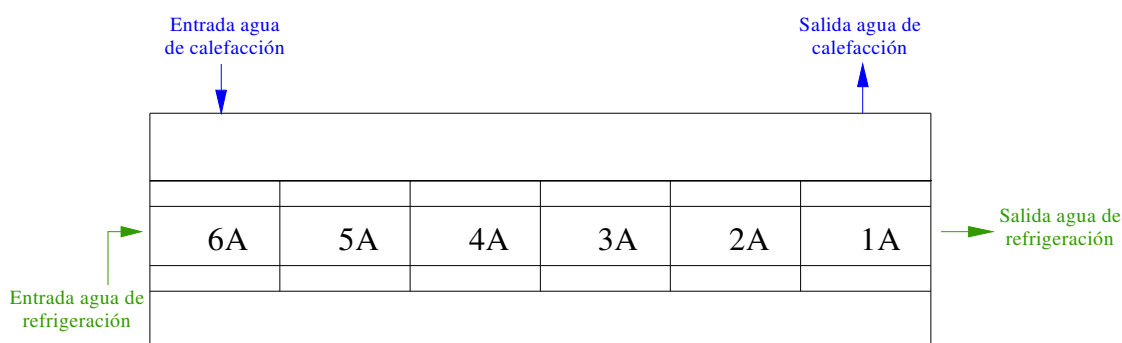


Figura IV.4. (48) Disposición de las probetas muestra en el monitor MCMDIB en el experimento A.

Tabla IV.3. (15) Características y dimensiones de las probetas muestra de acero inoxidable AISI 316 L del experimento A.

Nº de probeta	Ø interior (mm)	Ø exterior (mm)	Peso inicial, P <sub>0</sub> (g)	Longitud, (mm)
1A	9.4	12.7	35.6889	79.2
2A	9.4	12.7	35.5483	79.1
3A	9.4	12.7	35.1595	78.0
4A	9.4	12.7	35.3482	78.3
5A	9.4	12.7	35.5029	78.9
6A	9.4	12.7	35.9816	79.8

El tiempo del experimento se estima en 60 días, luego el intervalo de muestreo de las probetas es de 10 días.

### Experimento B

En este experimento, en el monitor MCMDIB, se trabaja con acero inoxidable austenítico AISI 316 Ti, cuyas propiedades se describen en el apartado IV.1.1.2.

El número de probetas de muestreo es ocho y puesto que el tiempo del experimento se considera también 60 días, el intervalo de recogida de muestras es de 7 días. La disposición y características de las probetas se muestran en la figura IV.49 y en la tabla IV.16, respectivamente.

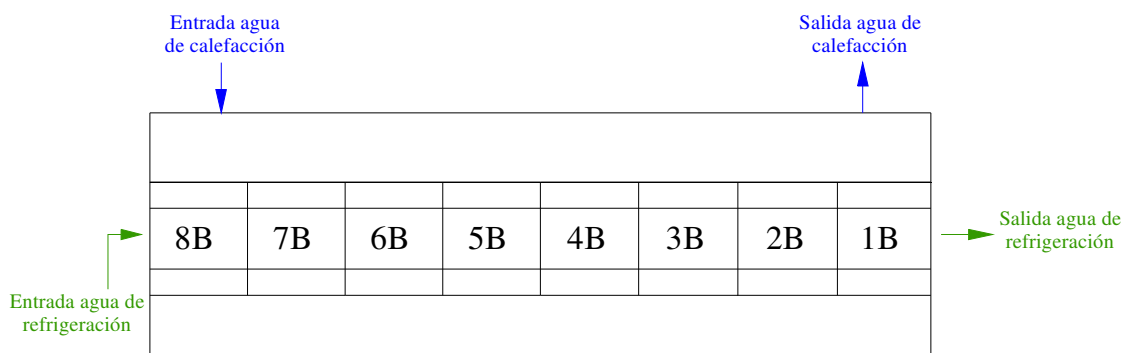


Figura IV.5. (49) Disposición de las probetas de muestreo en el monitor MCMDIB en el experimento B.

Tabla IV.4. (16) Características principales de las probetas de muestreo de material AISI 316 Ti en el monitor MCMDIB en el experimento B.

Nº de probeta	Ø interior (mm)	Ø exterior (mm)	Peso inicial, $P_0$ (g)	Longitud, (mm)
1B	10	13	20.7994	57.7
2B	10	13	22.9524	58.3
3B	10	13	22.4627	59.1
4B	10	13	21.6806	60.3
5B	10	13	22.7353	59.4
6B	10	13	22.3492	60.5
7B	10	13	21.8721	58.8
8B	10	13	21.2742	60.4

#### IV.3.1.2. MEDIDAS EXPERIMENTALES INDIRECTAS

En este trabajo se utilizan dos métodos indirectos para analizar el biofouling que se adhiere a la superficie interior de una superficie tubular:

- Método basado en las propiedades de transporte de fluido
- Monitorización mediante análisis físico-químicos del afluente y efluente

#### IV.3.1.2.1. Método basado en las propiedades de transporte del fluido

Como ya se ha dicho en el estado actual de los conocimientos de esta Tesis Doctoral, en el apartado II.3.2.2.3, el crecimiento del biofouling en el interior de un tubo se puede supervisar por medio de sensores (medidores de caudal, transmisores de presión diferencial y termorresistencias) que en base a las medidas tomadas y mediante cálculos matemáticos dan lugar a los dos parámetros que definen indirectamente el biofouling depositado:

- Resistencia friccional a un fluido,  $f$
- Resistencia a la transferencia de calor,  $R_f$

Las ecuaciones que dan lugar a estos parámetros aplicados a la planta piloto de intercambiadores de calor, son las siguientes:

$$f = \frac{2d\Delta P}{L\delta V^2} F_c \quad (\text{adimensional}) \quad [\text{IV.12}]$$

$$R_f = \frac{A_t}{Q\delta c_p \text{Ln} \left( \frac{T_{\text{cond.}} - T_{\text{ent.A/R}}}{T_{\text{cond.}} - T_{\text{sal.A/R}}} \right)} F_c \quad (\text{m}^2\text{C/kW}) \quad [\text{IV.13}]$$

Hay que hacer una distinción entre los tubos AISI 316 L y AISI 316 Ti, puesto que son de diferentes medidas, de este modo, para los tubos AISI 316 L, los datos conocidos de las ecuaciones son:

$$d' = \text{diámetro interior del tubo} = 0.0094 \text{ m}$$

$$A_t' = \text{superficie total de adherencia de biofouling en el tubo} = 0.09343599 \text{ m}^2$$

y para los tubos AISI 316 Ti:

$$d'' = \text{diámetro interior del tubo} = 0.010 \text{ m}$$

$$A_t'' = \text{superficie total de adherencia de biofouling en el tubo} = 0.09939999 \text{ m}^2$$

Los datos y parámetros comunes de las ecuaciones para ambos tubos son:

$$L = \text{longitud del tubo} = 3.164 \text{ m}$$

$$\delta = \text{densidad del agua de mar} = 1025 \text{ kg/m}^3$$

$$c_p = \text{calor específico a presión constante} = 1 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$$

$$\Delta P = \Delta \text{ de presión entre la entrada y salida del tubo de refrigeración, (mbar)}$$

$$V = \text{velocidad del agua de refrigeración, (m/s)}$$

$$F_c = \text{factor de conversión de unidades para el cálculo de factor de fricción} = 98$$

$$Q = \text{caudal agua de refrigeración, (l/min)}$$

$$T_{\text{cond.}} = \text{temperatura en la carcasa o de simulación de condensación, (}^\circ\text{C)}$$

$$T_{\text{ent.A/R}} = \text{temperatura de entrada del agua de refrigeración, (}^\circ\text{C)}$$

$$T_{\text{sal.A/R}} = \text{temperatura de salida del agua de refrigeración, (}^\circ\text{C)}$$

$$F'_c = \text{factor de conversión de unidades para el cálculo de } R_f = 14400$$

Las medidas indirectas en el monitor MCMDIB se realizan manualmente y se establece que la recogida de datos es cada 24 horas. Solamente se supervisa el parámetro de resistencia a la transferencia de calor, por carecer de la instrumentación necesaria para calcular el factor de fricción.

#### IV.3.1.2.1. Monitorización mediante análisis físico-químicos del afluente y efluente

Para llevar a cabo la posible monitorización de la evolución del biofouling mediante esta técnica se realizan análisis físico-químicos al agua de refrigeración en diferentes puntos de la instalación.

El punto de muestreo del agua de refrigeración en el afluente es en el tanque n° 1 instalado en el patio interior de la ESMC (figura IV.14).

Cuando a los intercambiadores de calor no se les dosifica biocida el punto de muestreo del efluente es común para ambos. Según lo previsto en el plan experimental referente a dosificación y tratamientos de control de biofouling, como se verá más adelante, a cada intercambiador de calor se le va a tratar de forma diferente; a uno de ellos se le va a tratar con biocida mientras que al otro se le va a aplicar un tratamiento físico de eliminación de biofouling, por lo tanto, se toman dos puntos de muestreo que corresponden con la salida de cada intercambiador (figura IV.14).

El otro punto de muestreo elegido es la salida del agua de refrigeración en el monitor MCMDIB. Este punto se ha escogido para que sirva de comparación con los otros análisis, puesto que este intercambiador de calor no ha sido sometido a ningún tipo de tratamiento de eliminación de biofouling.

Los parámetros medidos, dos veces por semana a lo largo de toda la experimentación, en los puntos de muestreo mencionados son los siguientes:

- Alcalinidad
- Calcio
- Conductividad eléctrica
- Cloruros
- Densidad
- Dureza
- Oxígeno disuelto
- PH
- Temperatura

#### Alcalinidad

La alcalinidad del agua de mar se debe esencialmente a la presencia de carbonatos, bicarbonatos y boratos. Expresada en concentración, se puede esquematizar de la siguiente forma:

$$\text{Alcalinidad total} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{=}] + [\text{H}_2\text{BO}_3^-] + [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]$$

Entre pH comprendidos entre 5.3 y 8.7 las concentraciones  $[\text{OH}^-]$  y  $[\text{H}^+]$  se pueden despreciar.

Independientemente de las dificultades que pueda tener el operador para apreciar el viraje del indicador, el empleo del método volumétrico se debe evitar en presencia de sustancias tales como los ácidos húmicos, fosfatos, citratos, tartratos, etc., que, tamponando los iones hidrógeno en las zonas de pH 4.5 y 8.3, retardan el viraje. Se recomienda igualmente el método potenciométrico en el caso de aguas turbias y coloreadas, y también en presencia de materias en suspensión.

El agua a analizar debe conservarse preferentemente en recipientes de polietileno o de vidrio borosilicatado y el análisis debe practicarse dentro de las 24 horas que siguen a la toma de muestra.

Por definición, el valor alcalimétrico o  $T_A$  mide la cantidad de álcalis libres en el agua y de bicarbonatos alcalinos cáusticos.

El método volumétrico se basa en la neutralización de cierto volumen de agua por un ácido mineral diluido en presencia de un indicador coloreado.

Los reactivos que se utilizan en este método son los siguientes:

- Ácidos clorhídrico o sulfúrico N/50
- Solución de fenolftaleína en alcohol al 0.5 %, en las siguientes cantidades:
  - 5 g de fenolftaleína
  - 500 ml de alcohol etílico



500 ml de agua destilada

solución de NaOH N/50 hasta la aparición de una débil coloración rosa

- Agua destilada exenta de anhídrido carbónico libre (por ebullición durante 15 minutos)

Se toman 100 ml de agua a analizar en una cápsula de porcelana blanca de unos 12 cm de diámetro y se añaden 1 ó 2 gotas de solución alcohólica de fenolftaleína. La solución debe virar a una coloración rosa. En caso contrario, el  $T_A$  es nulo, lo que sucede en general para las aguas naturales cuyo pH es inferior a 8.3. Se vierte a continuación pausadamente el ácido en la cápsula con la ayuda de una bureta, agitando constantemente, hasta decoloración completa de la solución (pH 8.3).

“V” se denomina el número de mililitros de ácido para obtener el viraje, de esta forma:

- V/5 expresa el valor alcalimétrico en miliequivalente por litro
- V expresa el valor alcalimétrico en grados franceses (ya que, 1°f corresponde a 10 mg de carbonato cálcico ó a 0.2 mEq / l)

### Análisis de calcio

El método que se ha utilizado es esta experimentación es el complexométrico o con EDTA.

Los alcalinotérreos presentes en el agua forman un complejo del tipo quelato con la sal disódica del ácido etilen-diaminotetracético (EDTA). La desaparición de las últimas trazas de elementos libres a determinar se pone de manifiesto por el viraje de un indicador específico. El principio es idéntico al del método complexométrico que se describe más adelante para la dureza total. No obstante, como la determinación se hace a pH elevado (12-13), el magnesio precipita en forma de hidróxido y no interfiere. Además, el indicador elegido no se combina más que con el calcio.

Para la valoración de calcio se puede disponer de diferentes indicadores. Algunos son preparaciones comerciales otros se encuentran en la bibliografía referente a estos temas.<sup>(209)</sup> El primer indicador de que se dispuso para detectar el punto final de calcio fue la murexida (purpurato de amonio), para cuyo uso se proporcionan indicadores en este procedimiento. Si se tiene dificultad para reconocer el punto final con murexida se suele emplear el azul negro de eriocromo R (índice de color número 202) o el azul oscuro de solocromo, ya que el cambio de color es del rojo al azul puro. El azul negro de eriocromo R es ácido sodio-1-(2-hidroxi-1-naftilazo)-2-naftol-4-sulfónico. También se pueden utilizar otros indicadores específicamente diseñados como detectores del punto final en la titulación con EDTA del calcio.

Los reactivos que se utilizan en este método son los que a continuación se nombran:

- Solución de hidróxido sódico (NaOH) 1 N
- Reactivo de titulación estándar EDTA N/50 (0.01 M)
- Indicador murexida (purpurato de amonio)

Se disuelve 3.721 g de sal disódica del ácido etilendiamino tetracético (cristalizado 2 H<sub>2</sub>O) en un litro de agua destilada. 1 ml de EDTA N/50 corresponde a 0.4008 mg de calcio y a 1 mg de carbonato cálcico. La solución se debe de conservar en frascos de polietileno.

El indicador murexida cambia de rosa a púrpura en el punto final. Se prepara disolviendo 150 mg de colorante en 100 g de etilenglicol absoluto. Las soluciones acuosas del colorante no son estables más de 1 día. Una mezcla molida del polvo colorante y cloruro sódico (NaOH) resulta una forma estable del indicador. Se prepara mezclando 200 mg de murexida con 100 g de NaCl sólido y triturando la mezcla hasta 40 a 50 mallas. Se valora inmediatamente después de añadir el indicador, ya que éste es inestable en condiciones alcalinas.

El reconocimiento del punto final se facilita preparando un blanco de comparación que contenga 2.0 ml de solución de NaOH, 0.2 g de mezcla sólida de indicador (o de 1 a 2 gotas si se emplea una solución) y suficiente reactivo de titulación EDTA estándar (0.05 a 0.10 ml) para producir un cambio de color.

La muestra debe prepararse de la siguiente forma:

Se valora inmediatamente después de añadir el hidróxido de sodio y la murexida, debido al elevado pH empleado en este procedimiento. Se utiliza 50.0 ml de muestra o una porción más pequeña diluida hasta 50 ml de manera que el contenido en calcio sea, aproximadamente, de 5 a 10 mg. Se analizan las aguas duras, con alcalinidad superior a 300 mg CaCO<sub>3</sub>/l, tomando una pequeña porción y diluyendo hasta 50 ml, o neutralizando la alcalinidad con ácido, hirviendo un minuto y enfriando antes de comenzar la valoración. En esta experimentación se ha diluido 1 ml de muestra hasta 50 ml con agua destilada.

Para valorar el EDTA, se añaden 2.0 ml de solución de NaOH o un volumen suficiente para producir un pH de 12 a 13. Se agita y se adicionan 0.1 a 0.2 g de la mezcla de indicador seleccionada (o de 1 a 2 gotas si se emplea solución). Se agrega poco a poco el reactivo de titulación EDTA, mediante una bureta agitando continuamente, hasta el apropiado punto final.

Es decir, en este caso el viraje es del rosa al púrpura. Cuando se utiliza murexida, como es este caso, se comprueba el punto final por adición de 1 ó 2 gotas más de reactivos de titulación para cerciorarse de que no hay más cambio de color.

La ecuación para el cálculo de los miligramos de calcio por litro es la siguiente:

$$\text{mg Ca/l} = \frac{A \times B \times 400.8}{\text{ml de muestra}} \quad [\text{IV.14}]$$

Y el cálculo de la dureza de calcio como miligramos de CaCO<sub>3</sub> por litro es:

$$\text{mg CaCO}_3 / \text{l} = \frac{A \times B \times 1000}{\text{ml de muestra}} \quad [\text{IV.15}]$$

donde,

A = ml de reactivo de titulación para la muestra

B = mg de  $\text{CaCO}_3$  equivalente a 1.00 ml de reactivo de titulación EDTA en el punto final de indicador para el calcio.

### Conductividad eléctrica

Por definición la conductividad eléctrica de un agua es la conductancia de una columna de agua comprendida entre dos electrodos metálicos de  $1 \text{ cm}^2$  de superficie y separados el uno del otro por 1 cm.

La medida se basa en el principio del puente de Wheatstone, que utiliza como aparato de cero un galvanómetro o una imagen catódica.

El material utilizado para la medición de la conductividad es el siguiente:

- Conductímetro
- Célula
- Termómetro

Conductímetro: Cualquiera que sea el aparato de cero empleado, se utiliza de preferencia la corriente alterna adaptando la frecuencia a la gama de conductividad elegida. En la tabla IV.17 se detalla la frecuencia según la conductividad.<sup>(209)</sup>

Tabla IV.5. (17) Frecuencia según la conductividad.<sup>(209)</sup>

Conductividad, ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Frecuencia, (Hz)
10	50
10 a 10000	1000
10000	10000

Célula: Está constituida por dos láminas cuadradas de 1 cm de lado, platinadas y mantenidas paralelas en un tubo de vidrio a una distancia de 1 cm. Cuando el aparato se sumerge en el agua, queda delimitada la columna de líquido de 1 cm<sup>2</sup> de sección y de 1 cm de longitud. Ciertas células incorporan un medidor termométrico. Después de su utilización se debe conservar la célula en agua destilada.

Termómetro: El termómetro utilizado tiene una precisión de décima de grado.

Para realizar una medida directa se debe lavar varias veces la célula medidora con agua destilada y sumergirla en el recipiente que contiene el agua a examinar. Se realiza otra medida en un segundo recipiente cuidando que los electrodos de platino estén completamente sumergidos. Se agita el líquido (agitador magnético) a fin de que la concentración iónica de los electrodos sea idéntica a la del líquido ambiente. Esta agitación permite así eliminar las burbujas de aire que se forman en los electrodos. Se introduce el termómetro lo más cerca posible de la célula. La temperatura del líquido no deberá en ningún caso variar durante la medida. La utilización de un baño termostático facilita el equilibrio térmico y mejora los resultados de la medida.

Se hace variar la resistencia del puente hasta que no pase más corriente en el aparato de cero y se anota la cifra R dada por el puente.

La conductividad eléctrica del agua viene dada por la siguiente expresión:

$$C = \frac{K}{R} \quad \text{[IV.16]}$$

donde,

K = constante de calibración de la célula

Se toman preferentemente dos lecturas de la misma muestra y en caso necesario se vuelve a empezar el proceso hasta que los resultados obtenidos tienen una precisión

constante de un 0.2 %. Después de cada medida se debe lavar abundantemente el electrodo con agua destilada después de cada medida.

La conductividad eléctrica,  $C$ , se expresa en micro-Siemens por centímetro ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Según los países y las ordenanzas administrativas esta medida se da a temperaturas diferentes:  $20^\circ\text{C}$  en Francia y  $25^\circ\text{C}$  en Estados Unidos.

Se pueden realizar medidas después de diluir (método de dilución) aunque este no es el método que se utiliza para medir la conductividad en esta experimentación si es el que se emplea para calibrar el conductímetro, por lo cual, se comenta a continuación.

Para poder tener una mejor precisión en los resultados y para tener en cuenta, en el mayor grado posible, la participación de cada ion en la medida de la conductividad global, se recomienda practicar diluciones y efectuar la medida en una gama lo más reducida que sea posible.

Para una primera aproximación, se procede a la determinación de la conductividad del agua bruta. Después, por diluciones sucesivas, se determina el producto de la dilución, por el cual, la conductividad ( $C_{d1}$ ) del agua diluida es igual a  $100 \pm 10 \mu\text{S}/\text{cm}$  a  $20^\circ\text{C}$ . Es necesario proceder por etapas sucesivas debido a que la conductividad no varía proporcionalmente con la dilución.

La conductividad ( $C_1$ ) del agua de dilución a  $20^\circ\text{C}$  no debe nunca ser superior a  $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

El número de dilución,  $D$ , tiene la siguiente expresión:

$$D = \frac{V + V_1}{V} \quad [\text{IV.17}]$$

donde,

$V$  = volumen de agua bruta

$V_1$  = volumen de agua destilada empleada

La conductividad se viene dada por la relación:

$$C = D \cdot C_{dl} - (D - 1) \cdot C_1 \quad [IV.18]$$

Para distinguirla de la conductividad real, la conductividad determinada por el método de las diluciones se denomina “conductividad teórica” o incluso “conductividad diluida”.

Para realizar una medida correcta de este parámetro es vital el conocimiento de la temperatura, puesto que la conductividad de un líquido depende en gran manera de la temperatura. Esta última debe tomarse en el curso de la medida y si no se realiza a 20°C, se efectúa una corrección según la siguiente fórmula:

$$C_{20^\circ\text{C}} = C_r \times f \quad [IV.19]$$

donde,

f = factor de corrección dado por la tabla IV.18.

Tabla IV.6. (18) Factor de corrección para el cálculo de la conductividad eléctrica a diferente T<sup>a</sup>.<sup>(209)</sup>

Grados	Décimas de grado									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	1.490	1.488	1.483	1.479	1.477	1.468	1.464	1.459	1.455	1.449
6	1.445	1.440	1.436	1.432	1.428	1.424	1.418	1.414	1.410	1.404
7	1.400	1.396	1.392	1.388	1.385	1.379	1.375	1.371	1.368	1.362
8	1.358	1.353	1.349	1.347	1.342	1.340	1.335	1.331	1.328	1.324
9	1.319	1.316	1.312	1.308	1.305	1.300	1.297	1.293	1.288	1.285
10	1.282	1.279	1.277	1.273	1.269	1.265	1.261	1.257	1.254	1.250
11	1.246	1.244	1.242	1.239	1.234	1.231	1.227	1.224	1.219	1.216
12	1.213	1.210	1.207	1.204	1.202	1.199	1.194	1.191	1.189	1.184
13	1.182	1.180	1.176	1.173	1.169	1.166	1.164	1.160	1.157	1.154
14	1.152	1.149	1.146	1.144	1.141	1.138	1.135	1.132	1.129	1.127
15	1.123	1.121	1.118	1.116	1.112	1.109	1.107	1.103	1.101	1.099

16	1.096	1.094	1.091	1.088	1.086	1.084	1.081	1.078	1.075	1.073
17	1.070	1.069	1.067	1.064	1.061	1.059	1.056	1.053	1.050	1.048
18	1.046	1.044	1.043	1.039	1.037	1.035	1.033	1.029	1.027	1.025
19	1.023	1.022	1.019	1.016	1.014	1.012	1.010	1.008	1.004	1.002
20	1.000	0.999	0.996	0.994	0.992	0.990	0.988	0.985	0.983	0.981
21	0.979	0.977	0.975	0.973	0.970	0.969	0.967	0.965	0.962	0.960
22	0.958	0.956	0.954	0.952	0.950	0.947	0.946	0.943	0.941	0.940
23	0.938	0.937	0.934	0.933	0.931	0.929	0.926	0.926	0.923	0.921
24	0.919	0.918	0.916	0.915	0.912	0.910	0.908	0.907	0.905	0.902
25	0.902	0.899	0.897	0.896	0.893	0.891	0.889	0.888	0.885	0.885

Respecto a la constante de la célula, cada una posee una constante que le es propia, pero varía en función de la concentración de sales. Luego conviene determinarla en una zona de concentraciones de cloruro potásico próxima a la que se va a medir. Esto se cumple especialmente para resistividades inferiores a 1000  $\Omega\cdot\text{cm}$ , o sea para conductividades superiores a 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Por otra parte, es muy útil desde el punto de vista práctico trazar la variación de la constante de la célula en función de la conductividad.

Para la determinación práctica de la constante se mide la conductividad,  $C$ , de una solución patrón de conductividad conocida,  $\rho$ . La constante de la célula es entonces igual a:

$$K = \frac{\rho}{C} \quad [\text{IV.20}]$$

Esta operación se puede efectuar a una temperatura cualquiera a condición de que ésta sea estable durante toda la determinación y que la conductividad de la solución patrón a esta temperatura sea conocida.

La calibración se efectúa, en general, utilizando soluciones de cloruro potásico obtenidas por dilución de soluciones N (74.56 g/l) y N/10 (7.456 g/l). Estas soluciones



se preparan a partir de la sal químicamente pura, pesada después de deshidratarla en un desecador. Para conservarla se utilizan recipientes de vidrio borosilicatado bien tapados.

Después de cada serie de medidas, se recomienda recalibrar los electrodos con una solución de cloruro potásico 0.005 N. Esta operación se debe efectuar cada semana con las soluciones 0.1, 0.005 y 0.001 N. Además, es indispensable un nuevo calibrado después de cambiar el electrodo.

En caso de deterioro de la capa de platinado de los electrodos se puede recomponer. Para ello se raspa con sumo cuidado la parte esponjosa de platino después se decapa el resto con agua regia diluida. Se lava cuidadosamente con agua destilada y se introducen estos electrodos en una solución sulfocrómica caliente. Se lava de nuevo la célula con agua destilada y se sumerge en la siguiente solución:

- 1 parte de cloruro de platino
- 0.010 partes de acetato de plomo
- 30 partes de agua destilada

Se conectan los electrodos a un acumulador de 4 V y se ajusta la intensidad a 30 mA dejando pasar la corriente durante 3 minutos. De este modo, tiene lugar una electrólisis que produce un depósito esponjoso de platino en el polo negativo. Seguidamente se invierten las conexiones de la célula de medida y se platina el otro electrodo de igual forma. La célula se lava entonces con agua destilada y se sumerge en una solución diluida de ácido sulfúrico. Se conectan los electrodos durante algunos minutos al acumulador alternando sucesivamente el sentido de la corriente. A continuación, se lavan varias veces con agua destilada y después se verifica la constante de calibración.

La “conductividad equivalente” es el cociente de la conductividad por la concentración expresado en equivalentes-gramo por centímetro cúbico. Varía con la concentración y es diferente para cada ion, lo que hace difícil el cálculo de la conductividad real a partir de la conductividad medida en las soluciones diluidas. La

curva de la conductividad en función de la concentración no es lineal; para cada ion en solución, existe una conductividad límite que tiende hacia un máximo que se produce con la saturación de la sal considerada.

Desde un punto de vista práctico, este fenómeno tiene lugar a partir de algunos gramos por litro según la naturaleza de la salinidad. En este caso se puede utilizar la curva de conductividad en función de la concentración en cloruro potásico.

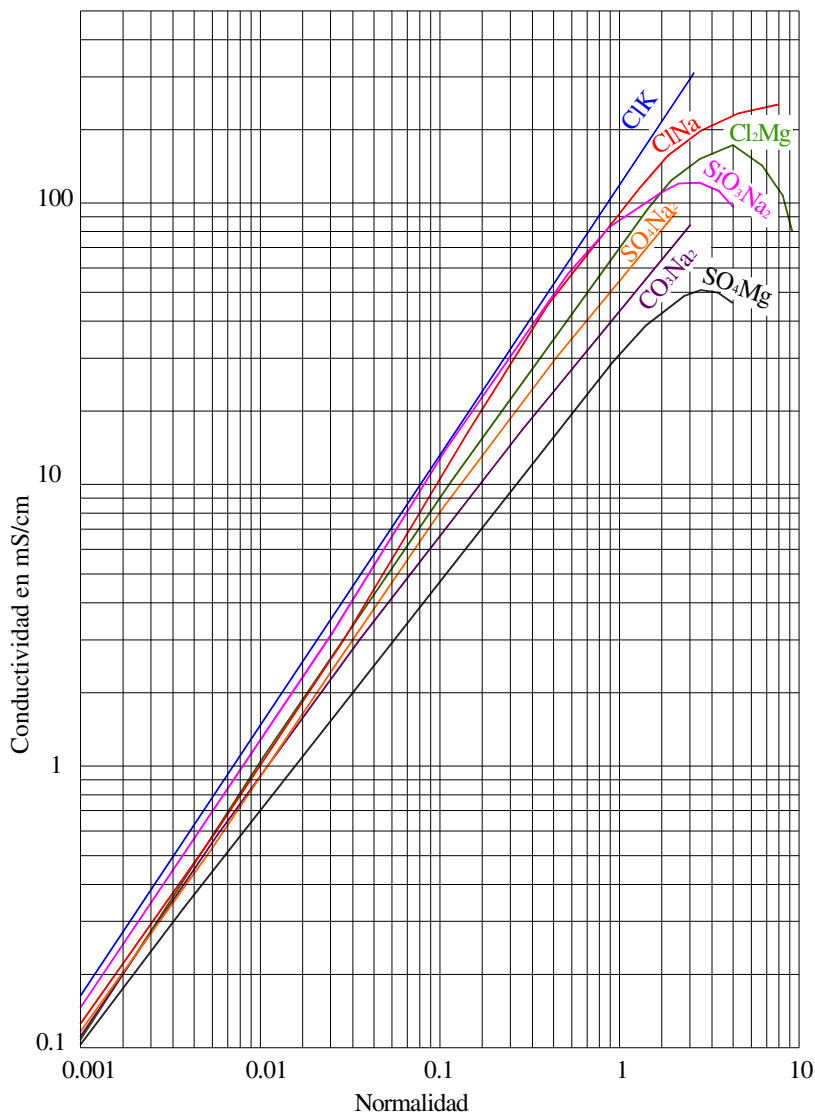


Figura IV.6. (50) Variación de la conductividad a 20 °C en función de la naturaleza de las sales y de su concentración.<sup>(209)</sup>

A la conductividad medida en la dilución corresponde en abscisas una concentración teórica en cloruro potásico. Multiplicando la concentración teórica por la dilución, se obtiene un valor que, a partir de la abscisa, permite encontrar en ordenadas, sobre la curva, un valor correspondiente de conductividad.

Esta evaluación de la conductividad real a partir de la conductividad de la solución diluida establecida por referencia con el cloruro potásico está sujeta a errores para las aguas que se apartan de esta composición.

La gráfica de la figura IV.50 muestra la variación de la conductividad a 20 °C en función de la naturaleza de las sales y de su concentración.<sup>(209)</sup>

#### Análisis de cloruros

Para determinar la cantidad de cloruros que tienen las muestras se ha utilizado el método de Mohr. Se basa en el principio de que los cloruros se determinan en medio neutro con una solución valorada de nitrato de plata en presencia de cromato potásico. La reacción llega a su fin cuando aparece la coloración roja característica del cromato de plata.

Los reactivos que se utilizan son los que a continuación se enumeran:

- Ácido nítrico puro
- Carbonato cálcico puro
- Solución de cromato potásico al 10 %
- Solución de nitrato de plata N/10, en las siguientes cantidades:

17.3 g de nitrato de plata

1000 ml de agua bidestilada hasta enrase

Se valora la solución así preparada con ácido clorhídrico N/10 de valor rigurosamente conocido; como indicador coloreado se empleará, al igual que en la determinación de los cloruros, el cromato de plata.

Se introduce 100 ml del agua a analizar previamente filtrada en un erlenmeyer de 250 ml. Se añaden 2 ó 3 gotas de ácido nítrico puro, una pequeña cantidad de carbonato de cal y 3 gotas de solución de cromato potásico al 10 %.

Se vierte entonces por medio de una bureta la solución de nitrato de plata hasta la aparición de un tinte rojizo que debe persistir de 1 a 3 minutos.

Sea V el número de mililitros de nitrato de plata N/10 utilizados. Para la muestra de 100 ml:

- $V \times 10 \times 3.55$  da el contenido de cloruros, expresado en miligramos de  $\text{Cl}^-$  por litro de agua.
- $V \times 10 \times 5.88$  da el contenido de cloruros expresado en miligramos de NaCl por litro de agua.

### Análisis de la densidad

Por definición la masa específica de un cuerpo es la masa de la unidad de volumen de este cuerpo. La del agua pura a 4°C es de 1 g/ml.

Por definición la densidad de un cuerpo es igual al producto de su masa específica por la del agua pura medida en las mismas condiciones.

La medida de la densidad del agua se efectúa con la ayuda de un densímetro o de un picnómetro.

El procedimiento que se ha utilizado con la ayuda de un densímetro es el siguiente:

En una probeta que contiene el agua a examinar se sumerge un termómetro a fin de determinar la temperatura de la muestra, a continuación, se introduce lentamente el densímetro en el agua. Se espera hasta que se establezca el equilibrio y se realizan varias lecturas después de efectuar ligeros desplazamientos del aparato evitando todo rozamiento.

Si la temperatura no es de 15°C se consultan las tablas de corrección. En el caso en que no se dispusiera de estas tablas, la medida se efectuará a 15°C. Para ello, se introduce el agua en la probeta a la temperatura de 14°C, si la temperatura ambiente es superior a 15°C, se sumerge seguidamente el termómetro y el densímetro y se espera a que la temperatura suba a 15°C para efectuar la lectura.

### Análisis de dureza

Por definición la dureza o grado hidrotimétrico de un agua corresponde a la suma de las concentraciones de cationes metálicos con la excepción de la de los metales alcalinos y del ion hidrógeno. En la mayoría de los casos la dureza se debe principalmente a los iones calcio y magnesio, a los que se añaden algunas veces los iones hierro, aluminio, manganeso y estroncio.

La dureza se llama todavía dureza cálcica y magnésica o consumo de jabón. Se expresa en miliequivalentes de concentración de  $\text{CaCO}_3$ . También se da muy a menudo en grados franceses. En el agua se determinan los siguientes parámetros:

- Dureza total o grado hidrotimétrico ( $T_H$ ) = la suma de las concentraciones cálcica y magnésica
- Dureza cálcica = contenido global de sales de calcio
- Dureza de magnesio = contenido global de sales de magnesio
- Dureza carbonatada o valor alcalimétrico completo ( $T_{AC}$ ) = la suma de las alcalinidades carbonatada y bicarbonatada

- Valor alcalimétrico ( $T_A$ ) = alcalinidad carbonatada
- Contenido de anhídrido carbónico libre
- Dureza permanente o no carbonatada (P) = la dureza que persiste después de la ebullición del agua. Es igual a  $T_H - T_{AC}$  y corresponde a los sulfatos de calcio y magnesio
- Dureza temporal = diferencia entre la dureza total y la dureza permanente, es decir  $T_H - P$ .

Si la dureza total es igual o inferior a la dureza carbonatada o  $T_{AC}$ , se debe enteramente a los bicarbonatos y carbonatos; si es más elevada existe una dureza no carbonatada que de hecho corresponde a la dureza permanente (sulfato de calcio y magnesio y accesoriamente cloruros y nitratos).

El método de análisis utilizado en esta experimentación se denomina método complexométrico del cálculo de la dureza total. A continuación, se detalla el procedimiento seguido para hallar este parámetro:

Los alcalinotérreos presentes en el agua forman un complejo del tipo quelato con la sal disódica del ácido etilen-diaminotetracético (EDTA). La desaparición de las últimas trazas de elementos libres a determinar se pone de manifiesto por el viraje de un indicador específico. En un medio convenientemente tamponado para impedir la precipitación del magnesio, el método permite determinar la suma de los iones calcio y magnesio.

Los reactivos que se utilizan en este método son los que a continuación se nombran:

- Solución de negro de eriocromo T en alcohol etílico absoluto al 0.4% (se ha de conservar al abrigo de la luz)
- Solución tampón:

54 g de cloruro amónico

350 ml de amoníaco al 25 %

1000 ml de agua destilada hasta enrase

- Solución EDTA N/50 (se ha de conservar preferentemente en un frasco de polietileno):

3721 g de sal disódica del ácido etilen-diaminotetracético

1000 ml de agua destilada hasta enrase

Se toman 100 ml de la muestra a analizar y se calienta aproximadamente a una temperatura de 60°C. Se añaden 5 ml de solución tampón (pH 9.5 - 10) y unas 15 gotas de indicador coloreado. Se vierte la solución de EDTA hasta viraje del rojo al azul-verde. Se verifica con una gota de EDTA que no se produzca un aumento de la coloración azul-verde.

Si se denomina “V” al volumen de la solución de EDTA vertido, se tiene que para una muestra de 100 ml, la dureza total, expresada en grados franceses, será igual a V y a  $2V/10$  miliequivalentes.

### Oxígeno disuelto

El método original de Winkler es sensible a un cierto número de interferencias. Sólo se aplica cuando el agua no contiene sustancias reductoras u oxidantes tales como cantidades importantes de hierro ferroso o férrico, nitritos o cloro libre.

La modificación de Alsterberg (del nitruro) está especialmente indicada para aguas que contienen más de 0.1 mg/l de nitrógeno en forma de nitritos, como ocurre frecuentemente en el caso de las aguas residuales. Este método no es aplicable cuando las aguas contienen más de 1 mg/l de hierro ferroso. Adaptaciones complementarias pueden hacerlo utilizable en presencia de ciertas interferencias.

El método polarográfico permite medidas rápidas. Es a la vez utilizable para niveles de campo y laboratorio. Para ciertos tipos de efluentes industriales, como el de

las papeleras, y en presencia de compuestos derivados del azufre y cloro y de materias orgánicas, dará resultados más satisfactorios.

Para la captación de las muestras se deben tomar todas las precauciones útiles para evitar intercambios con el oxígeno del aire. Los frascos en que se vayan a tomar las muestras no deben sobrepasar de 300 ml y deben estar preferentemente cerrados con tapones de vidrio. La temperatura de la muestra se anotará cuidadosamente en el momento de la toma. El análisis se practicará sin demora operando con preferencia directamente sobre el frasco de captación. En el caso contrario, y si se opera por titrimetría, las muestras pueden conservarse durante algunas horas añadiendo 0.7 ml de ácido sulfúrico concentrado y 1 ml de solución de nitrato sódico al 2 %.

El principio del método de Winkler, se basa en la precipitación en el agua del hidróxido de manganeso que absorbe completamente el oxígeno presente para formar hidróxido mangánico. Éste, bajo la acción del ácido clorhídrico, da el cloruro mangánico que libera yodo del yoduro potásico.

El principio de la modificación de Alsterberg al método de Winkler, se basa en que el precipitado de hidróxido de manganeso absorbe completamente el oxígeno para formar el óxido mangánico, que en medio ácido, oxida al yoduro potásico previamente introducido. El yodo liberado se valora con tiosulfato sódico.

El método polarográfico, que se explica a continuación, es el utilizado en esta experimentación para el cálculo del oxígeno disuelto.

La reducción del oxígeno al nivel de un cátodo conveniente engendra una corriente proporcional a la presión parcial de oxígeno en una solución.

La concentración de sales disueltas no modifica la presión parcial del oxígeno en la solución (magnitud medida), pero afecta a la concentración de oxígeno disuelto (expresada en peso por volumen) que decrece cuando la concentración de sales aumenta.



La corrección de esta interacción puede obtenerse con la calibración del aparato en soluciones de la misma salinidad que el medio a determinar, previamente saturadas de oxígeno, por equilibrio con el aire a una presión de 750 mm de mercurio. Las diversas tablas indican la solubilidad del oxígeno en las aguas dulces y saladas presentando algunas diferencias bastante mínimas respecto a la precisión de la medida: la tabla de Montgomery<sup>(209)</sup> permite calcular la solubilidad del oxígeno en las aguas saladas, de la que se obtiene que:

$$\begin{aligned} & \text{solubilidad a } t \text{ } ^\circ\text{C del oxígeno en una agua de } x \text{ g/l de NaCl} = \\ & \text{solubilidad a } t \text{ } ^\circ\text{C del oxígeno en el agua pura} - x \cdot \Delta C_s \end{aligned}$$

Esta corrección no es válida cuando la salinidad del agua es muy superior a la del agua de mar.

La calibración del aparato se puede efectuar utilizando una solución saturada por burbujeo, o bien directamente en el aire, ya que la presión parcial de oxígeno es la misma en el aire y en un líquido saturado al 100 % de aire. Esta regulación se debe realizar al 100 % de saturación.

La determinación propiamente dicha se efectúa directamente sumergiendo el medidor en el agua a analizar. Como todo método instrumental, el resultado está estrechamente ligado al procedimiento, por lo que es necesario tener en cuenta las instrucciones de manejo del aparato utilizado.

La mayoría de los aparatos dan directamente el contenido de oxígeno disuelto expresado en porcentaje de saturación, pero los resultados pueden expresarse también en miligramos de oxígeno por litro.

### Análisis del pH

El procedimiento utilizado en esta experimentación para el análisis del pH es el método electrométrico con electrodo de vidrio.

Este método se utiliza principalmente para tener medidas muy precisas. Es aplicado igualmente en casos particulares como por ejemplo la medida del pH en aguas muy dulces o en aguas que contengan proteínas.

El principio que utiliza es que la diferencia de potencial existente entre un electrodo de vidrio y el electrodo de referencia (calomelanos-KCl saturado) sumergidos en una misma solución es función lineal del pH de ésta. Según la ley de Nernst, el potencial del electrodo está ligado a la actividad de los iones  $H^+$  presentes por la siguiente relación:

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log a_H \quad [IV.21]$$

donde,

$E$  = potencial medido

$E_0$  = constante dependiente del tipo de electrodo de referencia y de las soluciones internas

$R$  = constante de los gases, (J/°C)

$T$  = temperatura absoluta, (°C)

$n$  = carga del ion

$F$  = constante de Faraday = 96500 °C

$a_H$  = actividad del ion en la muestra =  $H^+$

El material que se emplea para la formación del pHmetro es el que a continuación se enumera:

- Electrodo de vidrio
- Electrodo de referencia de calomelanos-cloruro potásico saturado
- Dispositivo potenciométrico amplificador especialmente construido para la medida del pH

Las soluciones se preparan a partir de sales minerales de calidad “*puro* para determinación del pH”. Antes de su empleo, estas sales deberán dejarse durante dos horas en una estufa a 110°C, salvo en el caso del tetraborato de sodio que se utiliza decahidratado. El agua destilada que se emplea en la preparación de las disoluciones estará rigurosamente exenta de anhídrido carbónico. Estas soluciones se han de conservar en frascos de polietileno bien tapados. El período de conservación se puede aumentar añadiendo un cristal de timol.

- Solución de hidrogenoftalato de potasio de pH = 4 a 20 °C, en las siguientes cantidades (se debe conservar protegido del contacto de todo ácido o base):

10.12 g de hidrogenoftalato potásico

1000 ml de agua destilada hasta enrase

- Solución de hidrogenofosfatos de pH 6.88 a 20°C, en las siguientes cantidades:

3.39 g de dihidrogenofosfato potásico

3.53 g de hidrogenofosfato sódico

1000 ml de agua destilada hasta enrase

- Solución de tetraborato sódico de pH 9.22 a 20°C, en las cantidades:

3.80 g de tetraborato sódico

1000 ml de agua destilada hasta enrase

Para el calibrado del aparato, en el caso de aparatos que no den medidas directas, se introduce sucesivamente en dos soluciones patrón el conjunto formado por el electrodo de vidrio y el electrodo de calomelanos. Los valores correspondientes en milivoltios leídos en el aparato permiten determinar el pH y la diferencia de potencial.

La mayoría de aparatos se calibran en la actualidad directamente en unidades de pH. Incorporan también un regulador o compensador de temperatura para las medidas que no se efectúen a 20°C. La regulación inicial de estos aparatos comporta un cierto número de atenciones indicadas en sus instrucciones de utilización.

Para la toma de medidas, en el caso de aguas no tamponadas o susceptibles de modificarse en contacto con el aire, las medidas se llevan a cabo al abrigo del aire utilizando un dispositivo que aisle el electrodo de vidrio de la atmósfera ambiente.

El agua a examinar será puesta entonces en contacto con el electrodo por circulación. Se realiza la lectura después de la estabilización del pH.

En el caso de aguas suficientemente tamponadas, el pH puede ser medido en contacto con el aire. Se hace necesario efectuar un cierto número de medidas para tener seguridad de la constancia del valor obtenido.

Como norma general, si el aparato no lleva incorporado corrector de pendiente, se efectúa la calibración con una sola solución tampón de un pH también vecino al del agua a analizar. En el caso contrario, se utiliza una solución tampón de pH 7 para la regulación de normalización y después una solución tampón de un pH vecino al del agua a analizar para la regulación del corrector de pendiente.

### Análisis de la temperatura

Es importante conocer la temperatura del agua con toda precisión. La temperatura juega un papel muy importante en la solubilidad de las sales y principalmente de los gases, en la disolución de las sales y por lo tanto en la conductividad eléctrica, en la determinación del pH, en el conocimiento del origen del agua y de eventuales mezclas, etc. Además, esta medida es muy útil para los estudios limnológicos y desde el punto de vista industrial para los cálculos de cambios térmicos. De forma general, la temperatura de las aguas superficiales está influenciada por la temperatura del aire y ello sucede tanto más cuanto menos profundo es su origen.

La medida de la temperatura se efectúa en el momento de la toma de la muestra. Es necesario determinar la temperatura del aire en el mismo lugar y momento. Esta última medida se debe acompañar de las precauciones habituales que eviten la

incidencia directa del sol y la influencia del calor desprendido por el operador. Se utiliza corrientemente para este fin un termómetro protegido que se lee al cabo de 2 minutos de agitación cara al viento. La media de las dos lecturas da la temperatura del aire en el momento de la observación.

Prácticamente, la temperatura del aire se mide con un termómetro de precisión, graduado en décimas de grado y calibrado. La lectura se hace después de una inmersión de 10 minutos. Si la operación no se puede hacer directamente, un medio simple consiste en tomar un volumen de agua de 5 a 10 litros y sumergir inmediatamente el termómetro.

También se puede utilizar un termómetro colocado en el interior de una vaina de forma que quede aislado y así se eviten las variaciones de temperatura en el momento de proceder a la medida. Si se deben efectuar medidas a distintos niveles, se pueden utilizar termómetros especiales de máximo y mínimo o termómetros de inversión.

Si la medida se efectúa a distancia, se puede utilizar un termómetro de resistencia con registrador o mejor todavía, aparatos de medida de la tensión de vapor.

#### **IV.3.2. ESPECIFICACIONES DE LOS COMPUESTOS A DOSIFICAR**

En este apartado se describen cada uno de los compuestos a dosificar en las dos ensayos experimentales realizados. Estos biocidas son:

- Hipoclorito sódico
- Biocida comercial *Mirecide-Br/100*
- Ácido peracético

#### IV.3.2.1. HIPOCLORITO SÓDICO

En el estado actual de los conocimientos, en los apartados II.4.1.1.1 y II.4.2.1.2, de esta Tesis Doctoral se trata a este biocida; como ya se sabe el primer uso conocido del cloro en forma de hipoclorito es como desinfectante, y actualmente uno de los usos que se le da al cloro son como desinfectante en los sistemas de abastecimiento de agua potable y aguas residuales y para la eliminación de biofouling, en los sistemas de refrigeración industriales.

En el NaClO utilizado para en esta experimentación caben destacar las siguientes propiedades:

Aspecto:	Líquido transparente o ligeramente opalescente
Color:	Amarillo - marrón
pH:	11 - 12.
Concentración:	13%
Solubilidad:	Muy soluble en agua

La reacción para la obtención del hipoclorito sódico, resultante de la sosa cáustica y el cloro, es la siguiente:



#### IV.3.2.2. MIRECIDE-BR/100

Este reactivo nos lo ha suministrado gratuitamente los laboratorios Miret S.A. (LAMIRSA).

Este biocida es un producto líquido formulado a base de sal de bromo que combinado con el cloro en sus distintas formas ( $\text{Cl}_2$  ó NaClO), presenta una gran actividad antimicrobiana en los tratamientos de las aguas industriales.

Una importante ventaja a destacar de este tratamiento frente a la utilización sola del cloro es el rango de pH de trabajo óptimo (6.5 a 9.5), pH en el cual existe una menor disociación de HBrO, y por lo tanto un mayor efecto bactericida.

La figura IV.51 muestra un gráfico relacionando el porcentaje de ácido hipohaloso en función del pH.

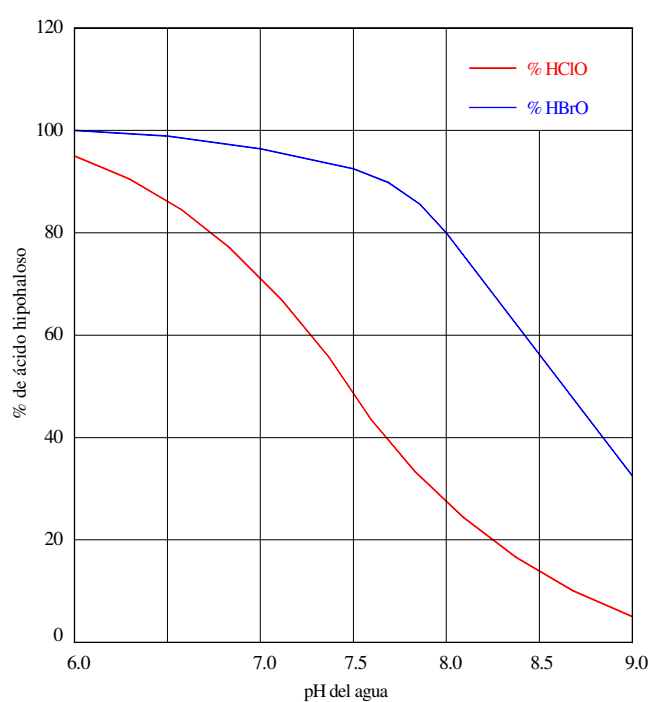


Figura IV.7. (51) Relación del porcentaje de ácido hipohaloso, para el HClO y el HBrO, frente al pH del agua.

La relación recomendada de la dosis de reactivos son dos partes de NaClO frente a una de Mircide-Br 100; además se debe mantener un residual de halógenos totales menor de 0.5 ppm.

Entre sus características principales caben destacar las siguientes:

Aspecto: Líquido transparente

Color:	Incoloro
Densidad (20 °C):	$1.44 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$
Viscosidad (20 °C):	Inf. 50 cps (ASTM-D/1084 Met. B)
PH del producto:	$6 \pm 2$
Solubilidad:	Solubilidad en agua en todas proporciones
Índice de refracción a 20 °C:	$1.470 \pm 0.003$

En cuanto a los efectos ecotóxicos:

- Toxicidad para *Daphnia magna* EC<sub>50</sub> (48 h): > 2000 mg/l
- Toxicidad para Trucha Arco Iris LC<sub>50</sub> (96 h): > 2000 mg/l

#### IV.3.2.3. ÁCIDO PERACÉTICO

Este producto ha sido utilizado gracias a la ayuda de Solvay Interlox S.A. que nos los ha suministrado gratuitamente.

En el estado actual de los conocimientos de este trabajo, en el apartado II.4.2.1.4, se trata este biocida. Entre los aspectos principales de este reactivo caben destacar:

Aspecto:	Líquido transparente
Color:	Incoloro
Olor:	Picante
Densidad (20 °C):	1.12 g/ml
Viscosidad (25 °C):	1.6 cSt
PH del producto:	Ácido
Concentración:	15%
Solubilidad:	Miscible en agua en cualquier proporción



Su efecto biocida se debe principalmente a sus propiedades corrosivas y descomposición a oxígeno atómico

#### **IV.3.3. DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS EN CUANTO A TRATAMIENTOS DE ELIMINACIÓN DE BIOFOULING**

Previamente a la realización de los ensayos, se elaboró una fase experimental previa, que consistió en poner a punto la planta de intercambiadores de calor-condensadores y el monitor MCMDIB.

Para la planta piloto de intercambiadores de calor esta fase consistió en primer lugar en calibrar toda la instrumentación del equipo. En segundo lugar, se realizó una prueba de temperatura del agua de calefacción, para controlar si la temperatura en la carcasa se mantenía constante (40 °C) con el flujo de agua de refrigeración.

En esta fase también se comprobó el funcionamiento del sistema de by-pass de regulación de caudal del agua de refrigeración y las válvulas de bola de cada tubo situadas antes de los medidores de caudal de agua de mar, ya que los experimentos requieren un caudal de flujo constante para cada tubo.

Durante esta fase de prueba se comprobó que el caudal del agua de refrigeración es muy sensible a la variación de apertura de las válvulas de by-pass, siendo únicamente necesario variar la posición de estas válvulas para corregir el caudal. Solamente al principio de la experimentación se hace necesario calibrar las válvulas de bola de cada tubo y en casos muy puntuales de cambios bruscos de caudal se procede a manipular estas válvulas.

Esta fase de experimental previa tuvo una duración de dos semanas en la que se controló en todo momento los parámetros descritos.

Paralelamente a la fase de prueba de la planta piloto de intercambiadores de calor se realizó una comprobación de funcionamiento al monitor MCMDIB.

Al igual que en la planta piloto se comprobó la instrumentación del monitor: el medidor de caudal de agua de refrigeración y los sensores de temperatura, ambos de manejo manual.

Se comprobó que el agua de calefacción en la carcasa se mantenía constante, según el punto de consigna (40 °C), y que el agua de refrigeración también se mantenía constante con la manipulación de la válvula de by-pass (la misma descrita anteriormente para la planta piloto de intercambiadores de calor) y la válvula de bola situada antes del medidor de caudal de agua de mar (figura IV.42).

A continuación se describen los dos experimentos realizados en este trabajo, denominados experimentos A y B.

#### IV.3.3.1. EXPERIMENTO A

Los objetivos particulares de este ensayo se pueden ver simplificados en los siguientes apartados:

- Medición indirecta de la evolución del biofouling, en el interior de los ocho tubos de los intercambiadores de calor-condensadores, mediante los parámetros  $f$  y  $R_f$ .
- Valorar la efectividad de los biocidas hipoclorito, “sal de bromo + hipoclorito” y ácido peracético, una vez que se ha depositado biofouling en el interior de los tubos, en comparación con dos tubos que sufren tratamiento físico de inversión de flujo de eliminación de biofouling.
- Análisis de biocida residual en tiempos controlados para optimizar la dosificación de reactivo.
- Medición directa de espesor de biofouling al final de cada experimentación mediante gravimetría en el sistema portaprobetas.

- Medición directa de la evolución del biofouling en el monitor MCMDIB, durante tiempos estipulados a lo largo de la experimentación, para un tubo de acero inoxidable austenítico AISI 316L.
- Monitorización de la evolución del biofouling mediante análisis físico-químico del afluente y efluente, mediante los parámetros: temperatura, oxígeno disuelto, densidad, cloruros, dureza, alcalinidad, pH, conductividad y calcio.

Este experimento tiene una duración de 54 días, del 13 de agosto al 5 de octubre de 1997. Los tratamientos de eliminación solamente se han aplicado a la planta piloto de intercambiadores de calor-condensadores, por este motivo en estos apartados se cuestiona exclusivamente a este equipo. El ensayo consta de fases principales:

- 1ª Fase: Crecimiento inicial del biofouling
- 2ª Fase: Tratamientos de eliminación de biofouling

#### IV.3.3.1.1. Primera fase del experimento A

Esta fase corresponde a la de crecimiento. Se deja crecer el biofouling en todos los tubos hasta que alcanza el periodo de aplanamiento que como es sabido por experimentaciones anteriores, en este equipo de intercambiadores de calor-condensadores, es aproximadamente de 40 días.<sup>(0)</sup>

En este periodo se pretende evaluar la adherencia del biofouling entre los dos soportes, es decir, en los diferentes materiales utilizados, acero inoxidable AISI 316 L, para tubos 1, 2, 5 y 6, y acero inoxidable AISI 316 Ti, para los tubos 3, 4, 7 y 8.

En este periodo no se realiza ningún tipo de tratamiento de eliminación de biofouling.

#### IV.3.3.1.1. Segunda fase del experimento A

A partir del día 40 y hasta el final de la experimentación se realizan los tratamientos de eliminación de biofouling. Se pretende evaluar la efectividad de los tratamientos físicos frente a los químicos, además de comparar los diferentes biocidas utilizados.

Los estudios de Girón, (1997)<sup>(0)</sup> dieron como resultado que los intercambiadores de calor-condensadores son geoméricamente semejantes y se comportan de igual forma en lo que se refiere a eliminación de biofouling mediante métodos químicos. Para llegar a esta conclusión en varios de los ensayos realizados se tuvieron que realizar dosificaciones iguales a los tubos de cada intercambiador.

Partiendo de esta afirmación, en este experimento a la hora de plantear los tratamientos de control de biofouling no se tiene en cuenta la diferencia entre intercambiadores lo que posibilita la realización de un número mayor de tratamientos, ya que no se tienen que duplicar en cada intercambiador.

Como se estudian dos tipos de soportes se van a duplicar los tratamientos para los tubos de acero inoxidable AISI 316 L y AISI 316 Ti de este modo, durante toda la experimentación, se puede comparar el comportamiento de los soportes en lo que se refiere a crecimiento de biofouling.

Para poder comparar los métodos químicos entre sí y cotejarlos con un método físico, teniendo en cuanto los dos materiales, se realizan los siguientes tratamientos:

Métodos químicos:

- 1 ppm de NaClO a los tubos 1 (AISI 316 L) y 3 (AISI 316 Ti)
- 1 ppm de ácido peracético a los tubos 5 (AISI 316 L) y 7 (AISI 316 Ti)
- 1 ppm de biocida comercial (sal de bromo + NaClO) a los tubos 6 (AISI 316 L) y 8 (AISI 316 Ti)

Método físico:

- Inversión de flujo a los tubos 2 (AISI 316 L) y 4 (AISI 316 Ti)

En las figuras IV.52 y IV.53 se detallan los tratamientos de eliminación de biofouling en esta segunda fase de experimentación.

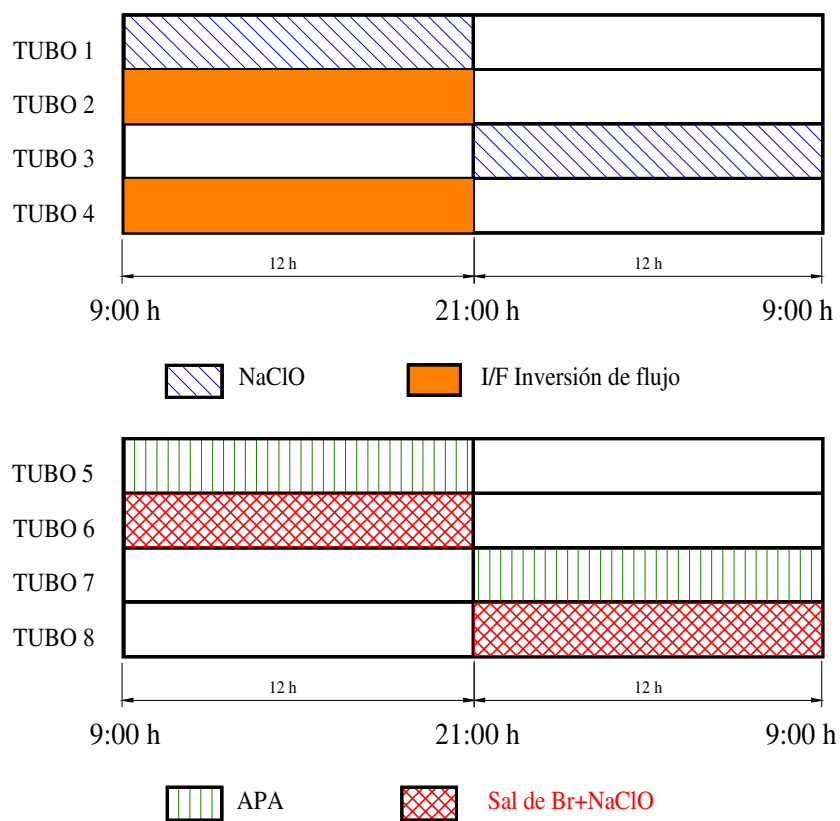


Figura IV.8. (52) Esquema ilustrativo de los tratamientos de eliminación de biofouling para 24 horas en la segunda fase del experimento A.

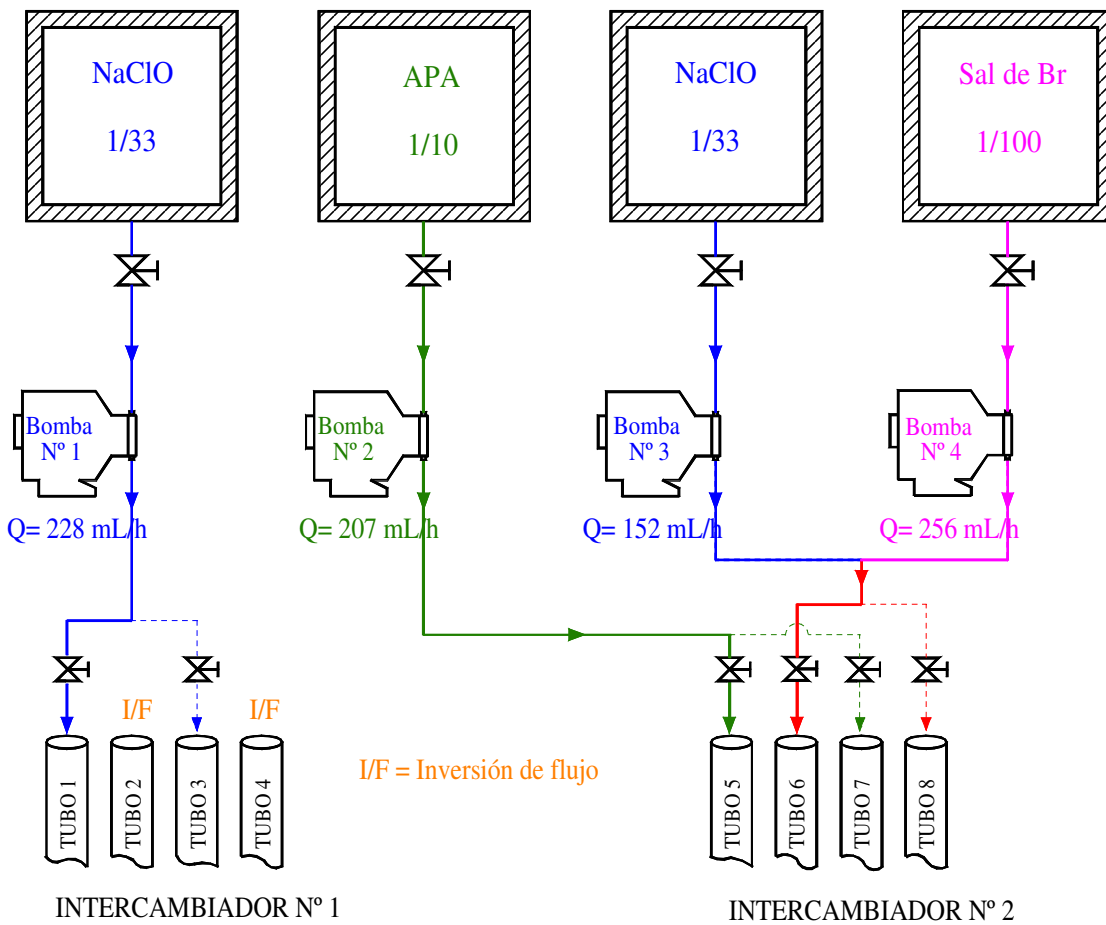


Figura IV.9. (53) Esquema de dosificación en la segunda fase del experimento A.

#### IV.3.3.2. EXPERIMENTO B

El plan experimental de este ensayo se puede ver simplificado en los apartados siguientes:

- Comparación de los mejores biocidas resultantes del experimento A aplicados desde el inicio de la experimentación, aumentando o disminuyendo la concentración de biocida en función del crecimiento.
- Comparación de los mejores biocidas resultantes del experimento A con el tratamiento físico de inversión de flujo aplicado desde el inicio de la experimentación.

- 
- Valoración de efectividad de la inversión de flujo desde el inicio de la experimentación, durante 12 horas diarias, y comparación de la adherencia de biofouling entre el tubo AISI 316 L y AISI 316 Ti.
  - Evaluación del tratamiento físico de eliminación de biofouling de recirculación del agua de refrigeración en uno de los intercambiadores, una vez adherido el biofouling en el interior de los tubos.
  - Estudio de la remanencia de los biocidas suspendiendo la dosificación a partir del 20 ó 30 día, cuando el tubo de control este en su fase de crecimiento exponencial-fase de aplanamiento.
  - Eliminación del biofouling mediante métodos químicos o físicos intentando alcanzar condiciones de tubo limpio.
  - Estudio del tratamiento térmico aumentando la temperatura en carcasa.
  - Comparación de medidas directas con el monitor MCMDIB del tubo de control AISI 316 Ti con medidas indirectas.
  - Análisis del biofouling cada siete días en el monitor MCMDIB del tubo de control AISI 316 Ti.
  - Medición directa de espesor de biofouling al final de cada experimentación mediante gravimetría en el sistema portaprobetas.
  - Medición directa de la evolución del biofouling en el monitor MCMDIB, durante tiempos estipulados a lo largo de la experimentación, para un tubo de acero inoxidable austenítico AISI 316L.
  - Monitorización de la evolución del biofouling mediante análisis físico-químico del afluente y efluente, mediante los parámetros: temperatura, oxígeno disuelto, densidad, cloruros, dureza, alcalinidad, pH, conductividad y calcio.
  - Análisis de la dosificación óptima de biocida a partir del cloro y ácido peracético residual.

Este experimento tiene una duración de 58 días, del 11 de marzo al 7 de mayo de 1998. Al igual que en el experimento A los tratamientos de eliminación de biofouling solamente se han aplicado a la planta piloto de intercambiadores de calor-condensadores, por este motivo, se cuestiona exclusivamente este equipo.

La tabla IV.19 muestra un resumen del plan experimental previsto para este ensayo.

Tabla IV.7. (19) Resumen del plan experimental previsto para en el ensayo B.

Fase experiment.	Métodos físicos				Métodos químicos			
	Intercambiador de calor nº 1				Intercambiador de calor nº 2			
	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Tubo 4	Tubo 5	Tubo 6	Tubo 7	Tubo 8
Inicial	Control	I/F	Control	I/F	Biocida Y	Biocida Z	Biocida Y	Biocida Z
Exponencial	Tratamiento térmico de recirculación				Estudio del crecimiento de biofouling teniendo en cuenta la remanencia de los biocidas			
Aplanamiento	Tratamiento térmico de recirculación Tratamiento de aumento de T <sup>a</sup> en carcasa							
Final	Valoración de eliminación de biofouling según la efectividad de los tratamientos anteriores							

Nota: Y, Z = biocidas escogidos según resultados del experimento A

El experimento se divide en cuatro fases principales:

- 1ª Fase: Comparación métodos físicos con métodos químicos
- 2ª Fase: Estudio de nuevo tratamiento físico de eliminación de biofouling
- 3ª Fase: Tratamiento físico de aumento de temperatura en carcasa
- 4ª Fase: Valoración de eliminación de biofouling según tratamientos anteriores



#### IV.3.3.2.1. Primera fase del experimento B

En esta fase inicial el objetivo principal es comparar el método físico de eliminación de biofouling de inversión de flujo con los métodos químicos de adición de biocidas.

Para preparar esta fase de experimentación se han estudiado los resultados del experimento A, y así poder elegir los biocidas y las concentraciones adecuadas a estudiar. De este modo, se estudia el ácido peracético y el biocida comercial de sal de bromo + NaClO.

Esta fase tiene una duración de 23 días y el estudio llevado a cabo sobre los ocho tubos de los intercambiadores de calor-condensadores ha sido el siguiente:

##### Intercambiador de calor nº 1:

- Los tubos 1 (AISI 316 L) y 3 (AISI 316 Ti) en esta fase son tubos de control que sirven de referencia para el resto de tratamientos. Además, durante los 23 días de crecimiento de biofouling se compara el comportamiento de los dos materiales.
- A los tubos 2 (AISI 316 L) y 4 (AISI 316 Ti) se les somete al tratamiento físico de inversión de flujo del agua de refrigeración.

##### Intercambiador de calor nº 2:

- Los tubos 5 (AISI 316 L) y 8 (AISI 316 Ti) sufren un tratamiento de dosificación de biocida de 0.2 ppm de ácido peracético (la quinta parte de lo utilizado en el experimento A).
- A los tubos 6 (AISI 316 L) y 7 (AISI 316 Ti) se le dosifica con 0.2 ppm de “NaClO + Sal de bromo”.

El modo de trabajo para esta primera parte del experimento B se muestran en las figuras IV.54 y IV.55.

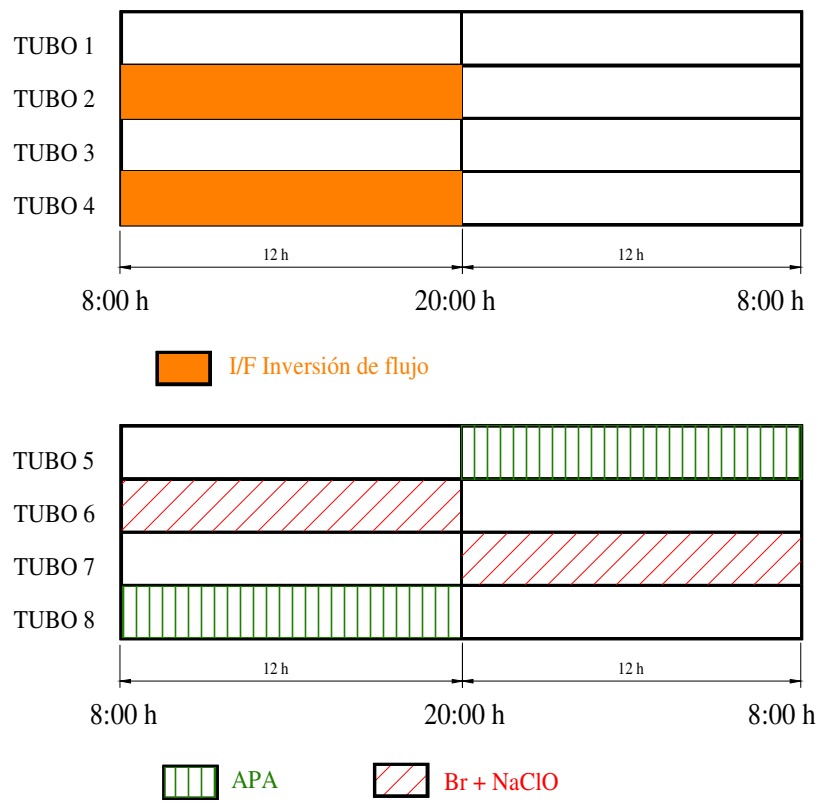


Figura IV.10. (54) Esquema de tratamiento de eliminación de biofouling en la primera fase del experimento B.

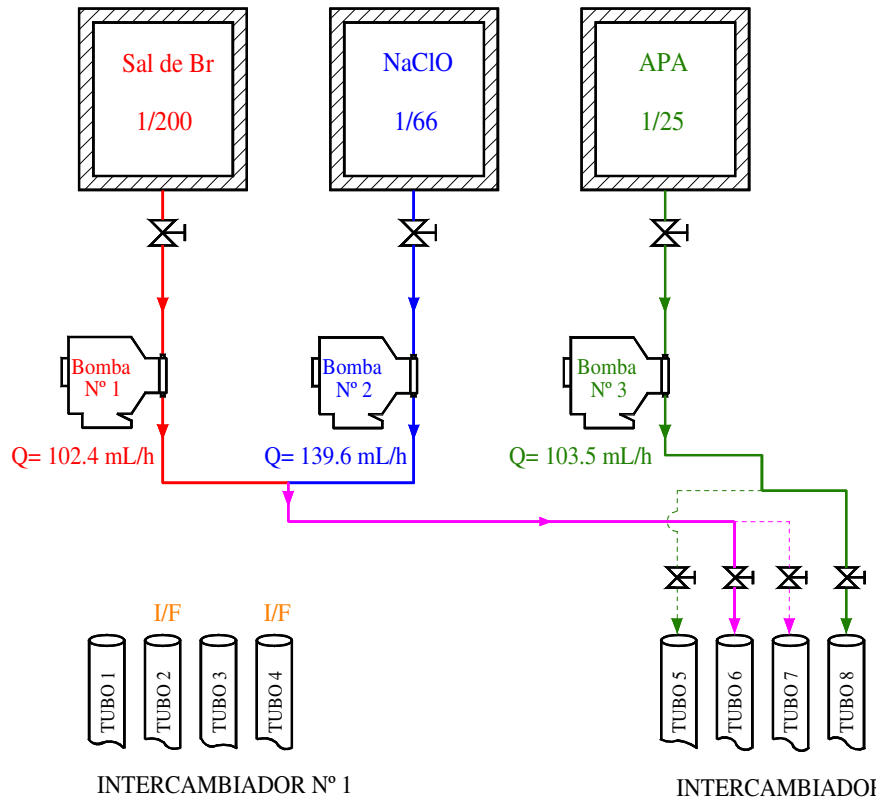


Figura IV.11. (55) Detalle de los tratamientos de eliminación de biofouling para la primera fase del experimento B.

#### IV.3.3.2.2. Segunda fase del experimento B

El objetivo principal de esta segunda fase del ensayo es estudiar la efectividad del nuevo tratamiento térmico de eliminación de biofouling de recirculación del agua de refrigeración, descrito en el apartado IV.1.6.2 de este trabajo.

Esta fase tiene una duración de 22 días del 2 al 24 de abril de 1998.

Este tratamiento térmico se realiza en el intercambiador de calor-condensador n° 1. El esquema de la instalación operando con este modo de trabajo se representa en la figura IV.39.

A los cuatro tubos del intercambiador de calor nº 2, tratados con biocida en la fase anterior, se les suspenden las dosificaciones para poder estudiar el efecto de remanencia de los reactivos utilizados.

#### IV.3.3.2.3. Tercera fase del experimento B

En esta tercera fase de experimentación se ensaya con otro tratamiento térmico que consiste a aumentar la temperatura en carcasa en los dos intercambiadores de calor.

Por defecto, como la fuente de alimentación del agua de calefacción es la misma para la planta piloto que para el monitor MCMDIB se notará en este último el efecto de aumento de temperatura.

El aumento es de 5 °C, siendo la temperatura de simulación de condensación durante los ocho días correspondientes a esta fase de 45 °C.

Además, se sigue aplicando en el intercambiador de calor nº1 el tratamiento de recirculación del agua de refrigeración.

#### IV.3.3.2.4. Cuarta fase del experimento B

Durante la experimentación, en tiempo real, a través de las gráficas de factor de fricción y resistencia a la transferencia de calor, se valoraba la efectividad de los tratamientos físicos de eliminación de biofouling.

Después de aumentar la temperatura en carcasa en los intercambiadores de calor parece, en un principio, que los tratamientos térmicos no son efectivos puesto que los sensores de presión diferencial se mantienen en su umbral máximo.

Por este motivo, se decide incorporar el método químico de adición de biocida y la técnica de inversión de flujo del agua de refrigeración, para tratar de disminuir la capa de biofouling adherida en el interior de los tubos.

Los tratamientos se realizan al intercambiador de calor nº 1 del siguiente modo:

- 0.2 ppm de ácido peracético a los tubos 1 y 3 (de control en la primera fase)
- Inversión de flujo del agua de refrigeración a los tubos 2 y 4.

Los esquemas de operación para esta fase se representan en las figuras IV.56 y IV.57.

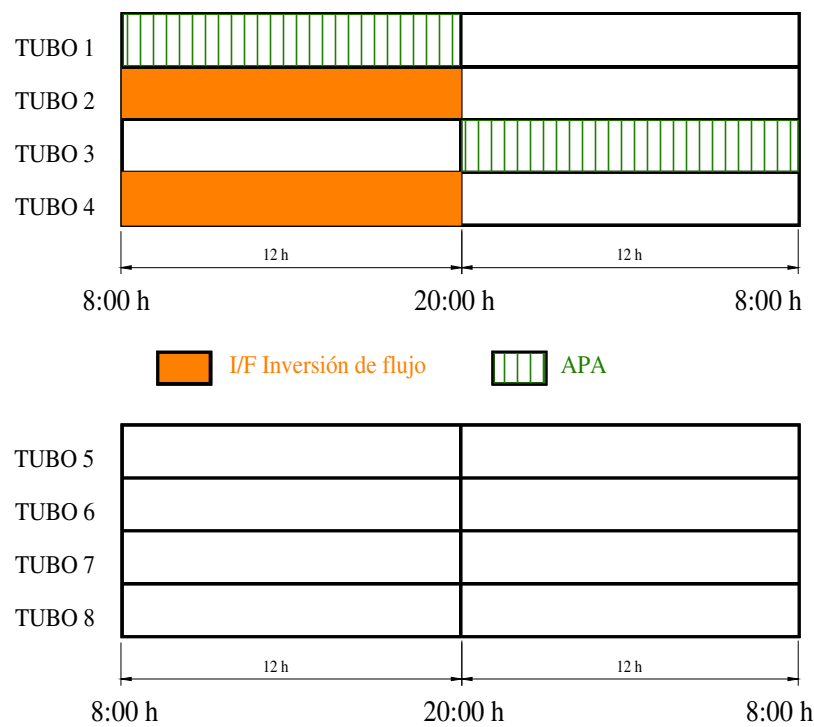


Figura IV.12. (56) Esquema de tratamiento para 24 horas en la última fase del experimento B.

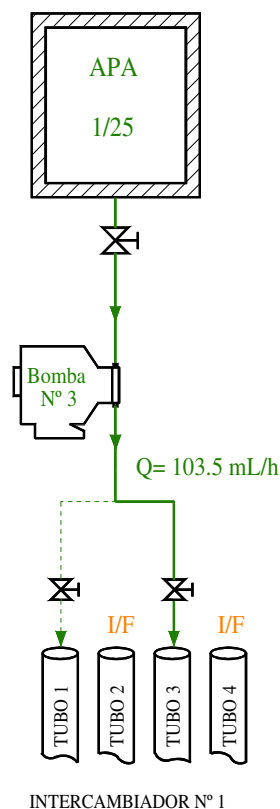


Figura IV.13. (57) Detalle de dosificación para la cuarta fase del experimento B.

#### IV.3.4. ANALÍTICA EN EL EFLUENTE

En las dos experimentaciones cuando se dosifica reactivo se comprueba diariamente y de forma exhaustiva la concentración de biocida residual.

En el experimento A durante el periodo de dosificación, a partir del día 40 de experimentación, se realiza diariamente los ensayos de cloro y ácido peracético residual. Además, unos de los días se analizó cada media hora durante un periodo de cuatro horas, el parámetro de cloro residual para los tubos 1 y 6, dosificados con 1 ppm de  $\text{NaClO}$  y 1 ppm de biocida comercial, respectivamente. El motivo de estas tomas es analizar la posibilidad de optimizar la dosis de biocida a adicionar en función del residuo.

En el experimento B, durante los periodos de dosificación (primera y cuarta fase) se analiza más exhaustivamente el residuo en el efluente. En la primera fase, en los tubos 6 y 8 se analiza cada cuatro horas el cloro y el ácido peracético residual, respectivamente. Los tubos 7 y 8 sólo se analizan dos veces al día, al principio (a los diez minutos de dosificación) y al final del tratamiento pues el periodo de operación es nocturno.

A continuación se detallan las técnicas de medición del residuo en el efluente.

#### IV.3.4.1. ANÁLISIS DEL CLORO RESIDUAL

La técnica utilizada para la obtención del cloro residual es mediante el método de la ortotolidina.<sup>(209)</sup> La adición de ortotolidina al agua que contiene cloro residual provoca la aparición de una coloración amarilla susceptible de una comparación espectrofotométrica.

El reactivo utilizado es una solución ácida de ortotolidina al 0.1%. Esta solución está compuesta de 135 mg de clorhidrato de ortotolidina disuelto en 50 ml de agua destilada, más 50 ml de una solución de ácido clorhídrico al 30% añadida constantemente. Esta mezcla se mantenía en un frasco topacio al abrigo de la luz, evitando los cambios de temperatura, y desechaba después de seis meses o cuando había indicios de precipitación.

La metodología seguida para el control del cloro residual es la siguiente:

Se introduce 0.5 ml de solución de ortotolidina al 0.1% en un tubo de ensayo, se añade 10 ml de agua de analizar, y se agita, dejándolo reposar durante tres minutos. Inmediatamente después se efectúa la lectura en el espectrómetro a la longitud de onda de 440 nm y se obtienen los resultados a partir de una curva de calibración. Estos análisis se realizaban a una temperatura de 20 °C, con  $\text{pH} \leq 1.3$  y relación de cloro y ortotolidina  $\approx 1/3$  y sirve para concentración de cloro  $\leq 10$  mg/l.

#### IV.3.4.2. ANÁLISIS DEL BIOCIDA RESIDUAL COMERCIAL

Puesto que este biocida está compuesto por NaClO y sal de bromo, los residuos perjudiciales son el cloro y el bromo. El bromo reacciona de la misma forma que el cloro a la ortotolidina.

Luego el análisis de los residuos se realiza de la misma forma que el apartado anterior.

#### IV.3.4.3. ANÁLISIS DEL ÁCIDO PERACÉTICO RESIDUAL

Para calcular la cantidad de ácido peracético que no reacciona dentro del intercambiador de calor se emplea el método yodométrico.

Aunque el indicador de almidón no es muy preciso es el método más eficaz que se ha encontrado en la bibliografía.

La metodología seguida para el control del ácido peracético residual es la siguiente:

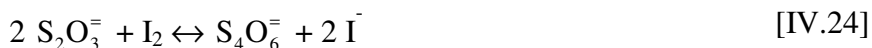
Se toman 50 ml de muestra y se añaden 1.5 ml de yoduro sódico en medio ácido (se ha empleado yoduro potásico al ser necesarios los iones  $\text{I}^-$ ). Para pasar a medio ácido se añaden 3 ó 4 gotas de ácido sulfúrico. El yodo liberado se valora con una solución patrón de tiosulfato sódico 0.1 M con almidón como indicador.

El equilibrio redox es el siguiente:



El yodo liberado se valora a continuación con tiosulfato sódico, siendo reducido de nuevo a yoduro según la reacción:





El punto final de la valoración se detecta mediante el indicador de almidón. El almidón forma un complejo azul oscuro con el yodo elemental, de esta forma, cuando la disolución se torna incolora habrá desaparecido el yodo presente.

Estas reacciones son la base de los procedimientos yodométricos para la determinación de los oxidantes.

De acuerdo con las ecuaciones anteriores se tiene que:

- 1 mol de yodo liberado consume 2 moles de tiosulfato
- 1 mol de yodo formado en la reacción anterior representa la reducción de 1 mol de ácido peracético
- De los párrafos anteriores se deduce que 1 mol de ácido peracético reducido producirá el consumo de 2 moles de tiosulfato

Luego se tiene que:

Moles de APA reducido a ácido acético  $\equiv \frac{1}{2} \times 0.1 \times V$  de tiosulfato consumido.

Gramos de APA reducidos a ácido acético  $\equiv \frac{1}{2} \times 0.1 \text{ mol/L} \times 76 \text{ g/mol} \times V$  en litros de tiosulfato = 3.8 V en litros de tiosulfato.

Por lo tanto, 1 mol de tiosulfato 0.1 M  $\equiv 0.0038 \text{ g}$  de ácido acético.

## **CAPÍTULO V**

---

### **ANÁLISIS DE RESULTADOS**

### **Y DISCUSIÓN**



A continuación, se exponen y discuten los resultados obtenidos en la investigación, siguiendo la metodología descrita en el capítulo anterior. Estos resultados se analizan estudiando y comparando las tendencias de crecimiento del biofouling en el interior de los tubos obtenidos a través de las diferentes técnicas de medición.

Para ello, se realiza un análisis interno, cotejando los dos experimentos con sus diferentes técnicas de control de biofouling, y un análisis externo comparando esta investigación con otras similares.

## **V.1. DISCUSIÓN INTERNA**

### **V.1.1. EXPERIMENTO A**

En este apartado se analizan, en primer lugar, los resultados obtenidos en la planta piloto de intercambiadores de calor con sus dos fases de estudio: la de crecimiento y la de eliminación de biofouling; a continuación, se presentan los del monitor MCMDIB, para finalizar, con el seguimiento mediante análisis químico.

#### **V.1.1.1. PLANTA PILOTO DE INTERCAMBIADORES DE CALOR**

Para el estudio completo del experimento se analizan primero los resultados obtenidos de las medidas indirectas, representando gráficamente las variables factor de fricción,  $f$ , y resistencia a la transferencia de calor,  $R_f$ , a partir de los parámetros temperatura, incremento de presión diferencial y caudal. A continuación, se presentan los resultados de las medidas directas obtenidas en el sistema portaprobetas.

El objetivo de este primer experimento es analizar el comportamiento de las diferentes técnicas de eliminación de biofouling sobre una capa de biofouling ya

formada en la superficie interna de los tubos. Para ello, se establece una fase de crecimiento de 40 días de forma que asegure que los parámetros  $f$  y  $R_f$  alcancen valores cercanos a los máximos establecidos en experimentaciones anteriores que aseguren la adherencia de biofouling al tubo. Una vez alcanzado este punto se procede a su eliminación.

Una de las variables escogida es el material de los tubos. Las dosificaciones y los tratamientos físicos de eliminación de biofouling se ven duplicados al estar aplicados sobre los dos tipos de tubo.

#### V.1.1.1.1. Fase de crecimiento

Por definición, el parámetro  $f$  es directamente proporcional a la presión diferencial [IV.12]. Los parámetros de variación de presión diferencial se obtienen de los transmisores de presión cuyas tomas se encuentran en la entrada y salida de cada tubo. La caída de presión,  $\Delta P$ , del fluido está relacionada con las pérdidas de energía del mismo a lo largo del tubo. El incremento de la rugosidad superficial, la reducción del diámetro del conducto y otros factores, pueden aumentar la presión diferencial.

Este parámetro adimensional de factor de fricción,  $f$ , se ve incrementado por los depósitos de biofouling adheridos a las paredes internas de cada tubo. Se produce una reducción del diámetro interno y un aumento de la rugosidad efectiva del soporte. Si bien comienza aproximadamente con valores de 0.02, al cabo de los 40 días de experimentación llega a alcanzar valores de 0.06 en alguno de los tubos.

Al principio la tendencia al crecimiento del biofouling es baja, se puede decir que no se detectan importantes cambios en la acumulación de biopelícula en la primera fase, de inducción o colonización, que está directamente relacionado con el crecimiento del factor de fricción. El segundo periodo, de elevado aumento de  $f$ , se debe a la acción

combinada de distintos factores, como son la reproducción rápida de los organismos de la biopelícula y la adherencia de éstos a la superficie del material.

El hecho de que el factor de fricción aumente tan acusadamente en esta fase, quiere decir que la película se va adhiriendo a la pared interna de los tubos, siendo ésta cada vez más compacta, con lo cual, la superficie del tubo se va haciendo más rugosa, con el consiguiente aumento del factor  $f$ .

Al mismo tiempo cuando el biofouling se deposita o acumula se incrementan la rugosidad hidrodinámica y el factor de fricción, dando como resultado graves problemas debido a la menor efectividad en el intercambio térmico debido al fouling y a la disminución de fluido refrigerante por unidad de tiempo que éste provoca.

La figura V.1 muestra las tendencias de las evoluciones del factor de fricción de los tubos 1 (AISI 316 L) y 3 (AISI 316 Ti) en los 40 días de crecimiento de biofouling.

En el gráfico de la figura V.1 se puede observar que ambos tubos siguen una evolución similar, una primera fase de crecimiento y una de estabilización a los 24 días, aunque los valores de factor de fricción en el material de acero inoxidable AISI 316 L están por debajo de los del AISI 316 Ti. El único factor posible que puede afectar al crecimiento del biofouling es la rugosidad interna del material, ya que el tratamiento superficial al que han sido sometidos los materiales es el mismo, estirado en frío y recocido.

La diferencia media en valores de factor de fricción a lo largo de los 40 días de crecimiento de biofouling entre los dos tipos de tubos es de aproximadamente de 0.007. Al inicio del experimento la diferencia de esta variable,  $\Delta f_0$ , entre los dos tubos es de 0.0025 y al final  $\Delta f_{(t=40\text{ d})} = 0.012$ .

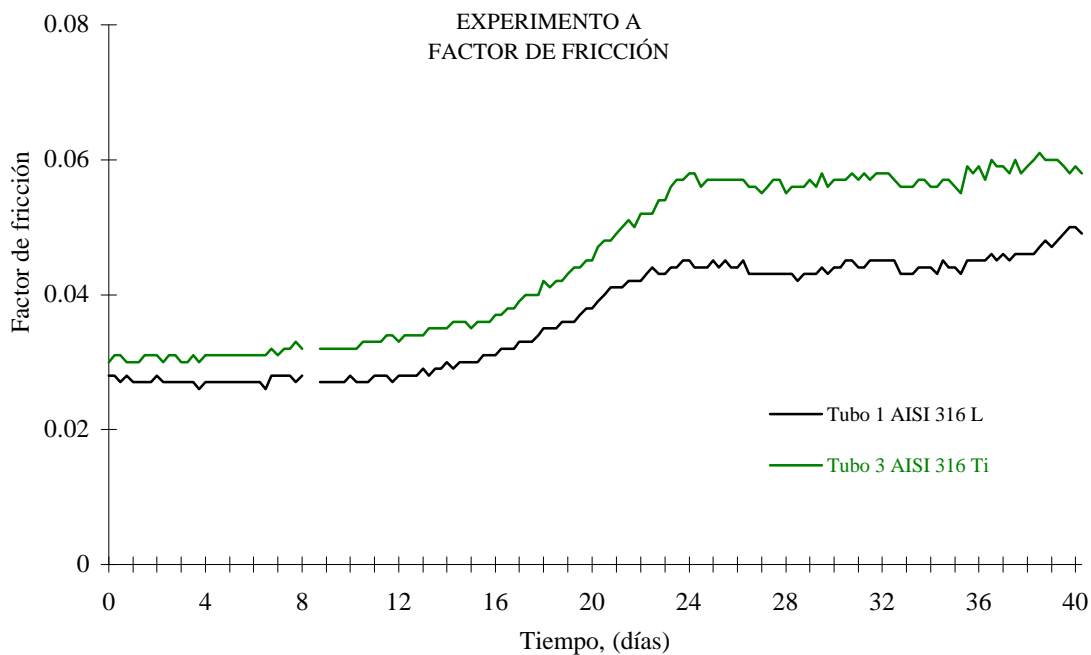


Figura V.1. Factor de fricción para los tubos 1 y 3 del intercambiador de calor n° 1 para la fase de crecimiento del experimento A.

La figura V.2 muestra las tendencias de  $f$  de los tubos 2 (AISI 316 L) y 4 (AISI 316 Ti) del intercambiador n° 1. Al igual que en el caso anterior (figura V.1) presentan tres fases de evolución del biofouling. La primera en la que el factor de fricción permanece prácticamente constante y en la que no aumenta, puesto que al biofouling le cuesta adherirse al tubo. La segunda de crecimiento exponencial, en la que la pendiente de la evolución del material de acero AISI 316 Ti (0.0008) es de doble valor que la del AISI 316 L (0.0004). Y la tercera fase de saturación, donde la variable  $f$  también permanece constante con un valor muy superior a los valores iniciales.

Para el tubo AISI 316 L el valor del factor de fricción inicial es de 0.026 y el final de 0.041. En el tubo de acero AISI 316 Ti, el valor inicial medio es de 0.0198 y el final de 0.055. Luego, a los 40 días de experimento, la diferencia del factor de fricción entre los dos materiales,  $\Delta f_{(t=40\text{ d})} = 0.029$ .

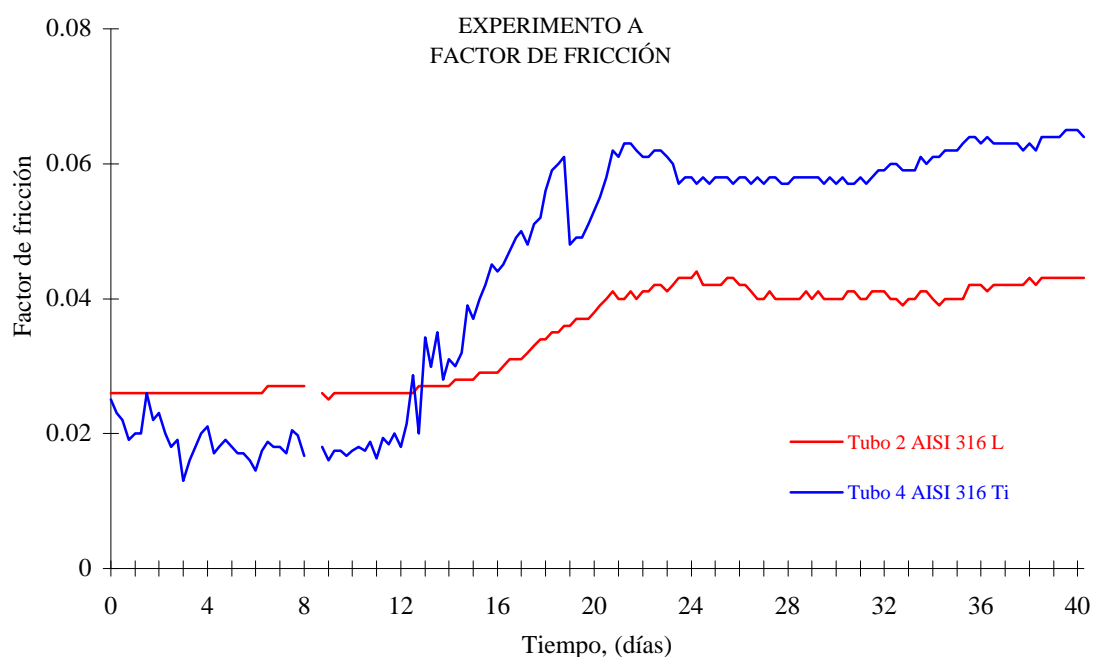


Figura V.2. Factor de fricción de los tubos 2 y 4 para la fase de crecimiento del experimento A.

En las tendencias de los dos tubos, representados en la figura V.2, existe una diferencia evidente al principio de la experimentación, aproximadamente en los 12 primeros días. Mientras que el tubo 2 tiene una fase de inicial (fase de inducción) completamente plana, en el tubo 4 se aprecia una curva convexa, con puntos por debajo del valor inicial.

Este descenso inicial en la resistencia a la fricción en el tubo AISI 316 Ti sugiere que es un tubo con una cierta rugosidad interna, es decir, el biofouling se va acumulando entre los elementos propios de rugosidad. Luego, el fenómeno biofouling de la superficie rugosa no se hace significativo hasta que no se rellenen estos elementos de rugosidad. La figura V.3 muestra de forma gráfica este hecho exagerando la rugosidad de la superficie.



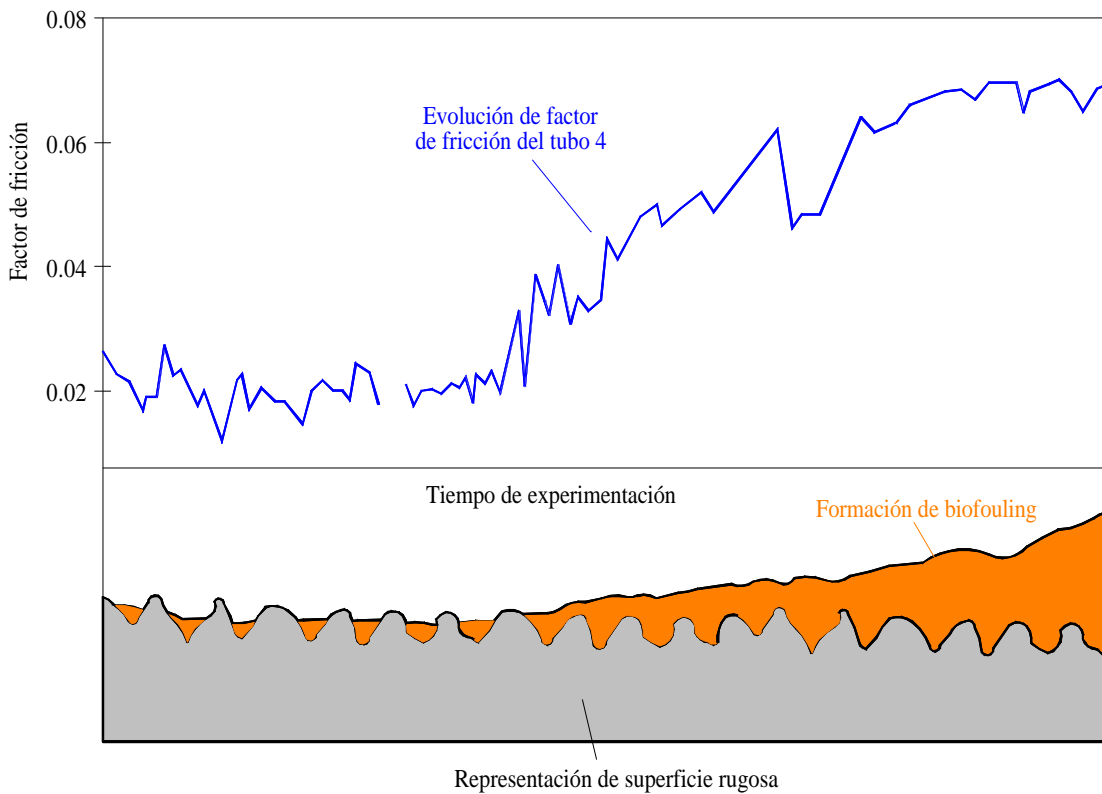


Figura V.3. Representación esquemática de la posible explicación de la forma convexa inicial del factor de fricción.

Este fenómeno puede estar debido a dos cosas: a) el acabado del tubo tiene una rugosidad interna considerable ó b) el tubo no está en condiciones de tubo limpio debido a las pruebas preliminares realizadas.

La segunda opción puede llegar a ocurrir puesto que se puede haber creado una película remanente que cree las rugosidades mencionadas, aunque antes de cada experimento se realizan las limpiezas mecánicas de 10 pasadas con una escobilla de nylon y agua dulce, que asegura la bibliografía condición de tubo limpio.

Las figuras V.4 y V.5 muestran las tendencias de los tubos 5-7 y 6-8, respectivamente. En ambos casos se hace patente que los valores de factor de fricción son mayores en el material AISI 316 Ti.

Se deduce, por lo tanto, a través de las tendencias del factor de fricción de todos los tubos, que el factor rugosidad interna del material es una variable de extremada sensibilidad en lo que se refiere a adherencia del biofouling.

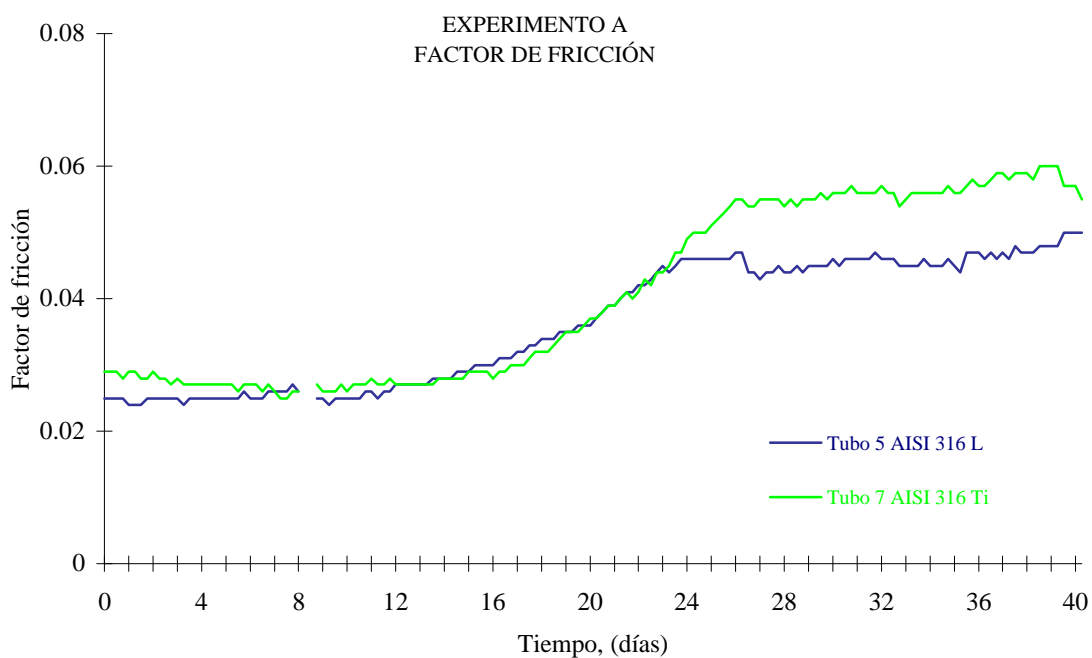


Figura V.4. Tendencias de los tubos 5 y 7 del intercambiador de calor nº 2 para los 40 días de crecimiento del experimento A.

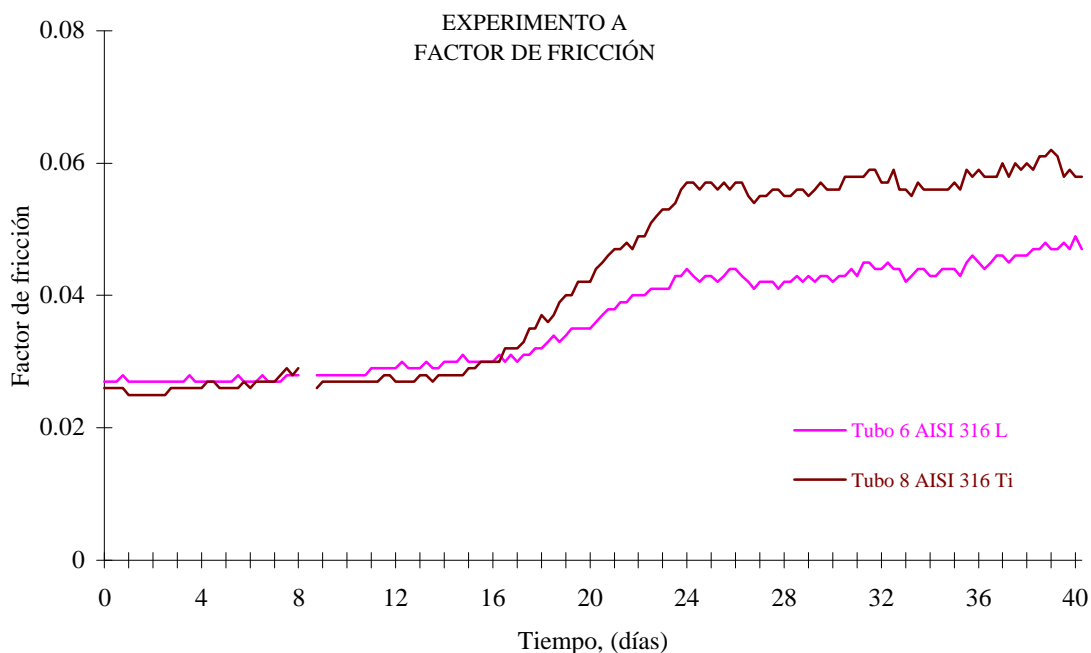


Figura V.5. Factor de fricción de los tubos 6 y 8 en la fase de crecimiento del experimento A.

El tubo 7 (figura V.4), aunque menos pronunciado que el tubo 4, también presenta en la fase inicial puntos por debajo del inicial. El factor de fricción para este tubo presenta un valor inicial de 0.029 y en el día 7 de experimentación  $f$  tiene un valor de 0.025. La explicación podría ser la misma que la detallada anteriormente, en el tubo 4, representada en la figura V.3.

Las figuras V.6 y V.7 muestran las tendencias de  $R_f$  de los tubos para esta fase de crecimiento.

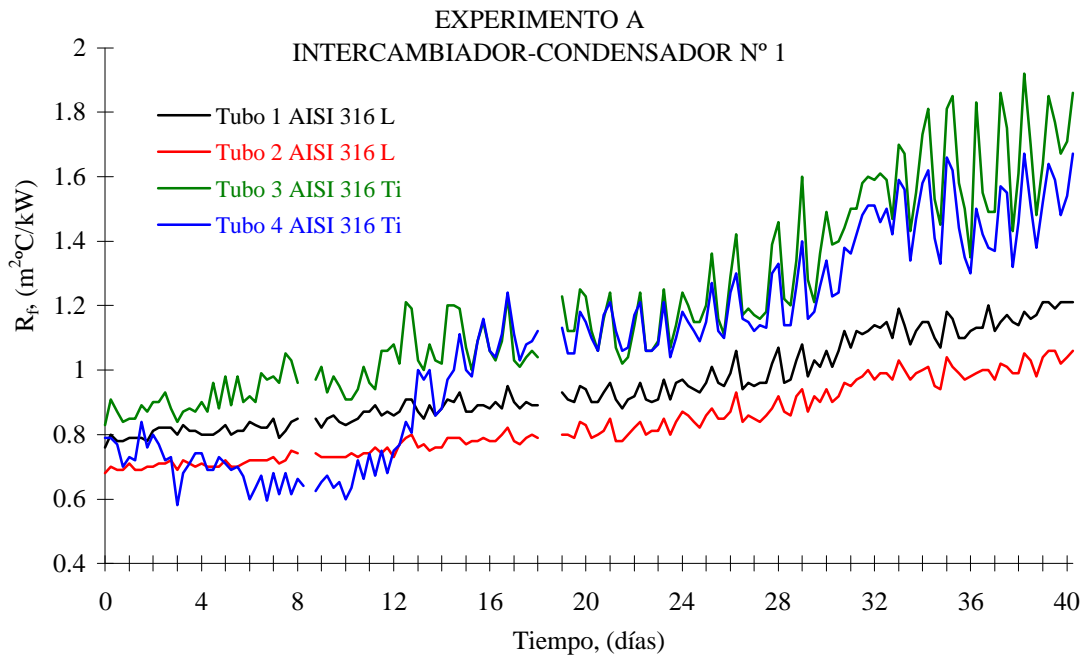


Figura V.6. Resistencia a la transferencia de calor para los tubos del intercambiador de calor n° 1 en la fase de crecimiento del experimento A.

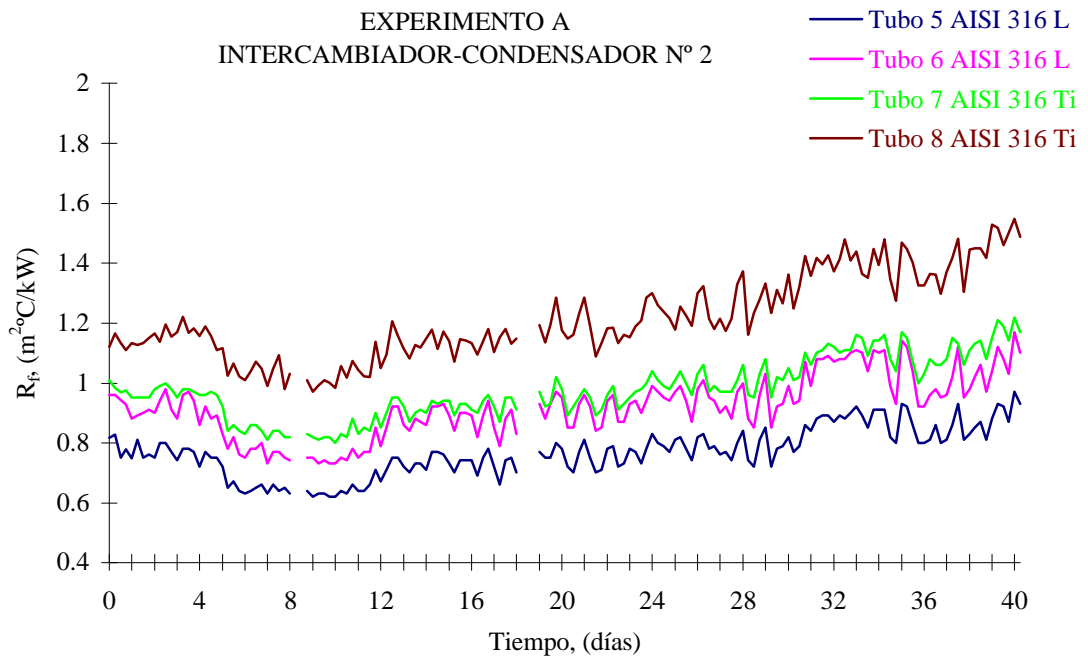


Figura V.7. Tendencias de  $R_f$  para los tubos del intercambiador de calor n° 2 en la fase de crecimiento del experimento A.

En las gráficas de las figuras V.6 y V.7, también se observan que los valores de  $R_f$  de los tubos AISI 316 L son inferiores a los tubos AISI 316 Ti.

La tendencia de  $R_f$  del tubo 4 del intercambiador n° 1, al igual que en el parámetro factor de fricción, presenta en los doce primeros días de experimentación puntos por debajo del valor inicial, teniendo los siguientes valores:

$$\text{Para } t = 0 \quad R_f = 0.79$$

$$t = 3 \quad R_f = 0.58$$

$$t = 6 \quad R_f = 0.60$$

$$t = 9 \quad R_f = 0.65$$

$$t = 12 \quad R_f = 0.76$$

El parámetro  $R_f$  indica la suma de la resistencia a la transmisión de calor por convección y conducción. La transmisión de calor por convección es el resultado del movimiento del agua de refrigeración y normalmente disminuye con la acumulación del depósito de biofouling. La resistencia a la transmisión de calor por conducción es el resultado de la acumulación de capas aislantes formadas por los depósitos y aumenta a medida que se acumulan los depósitos de biofouling. En consecuencia,  $R_f$ , depende de la cantidad de biofouling y conductividad térmica del tubo (o material), además de las características físico-químicas del agua de refrigeración, constante para todos, y el gradiente de temperatura radial en el tubo.

Al igual que el tubo 4, en la figura V.7, de  $R_f$  para los tubos del intercambiador de calor n° 2, es necesario resaltar la evolución del biofouling durante los primeros días de experimentación. En todos los tubos se pueden apreciar puntos que están por debajo del valor inicial de la resistencia total a la transferencia de calor. Este hecho es consecuencia de los fenómenos que tienen lugar en el seno de la película biológica. Debido a la rugosidad de la propia película biológica se crean microturbulencias, y como consecuencia, corrientes de convección que favorecen el intercambio de calor al aumentar el valor de este coeficiente (convección), respecto al coeficiente por

conducción del biofouling, que todavía es insignificante debido al pequeño espesor de la biopelícula. A medida que la biopelícula se acumula la resistencia por conducción se incrementa en proporción al espesor de ésta.

En este caso, también se cumple la teoría que apunta a valores de  $R_f$  negativos cuando las superficies de los tubos son nuevas y no han sufrido colonizaciones biológicas. No obstante, este hecho no supone que en ese período las propiedades del depósito tales como: grosor, densidad o la misma rugosidad permanecieran constantes.

En la Figura V.8, se representan los valores de  $R_f$  total para el tubo 4, representando al mismo tiempo las tendencias de la resistencia a la transferencia de calor por conducción y convección, basadas en las experiencias de los estudios de Characklis et al.<sup>(95)</sup> Se observa el punto de inflexión “I” de la curva de  $R_f$  total, correspondiente a la intersección de los coeficientes de transmisión por conducción y convección. Este punto “I”, tiene unas coordenadas en el plano t- $R_f$  de (6, 0.5).

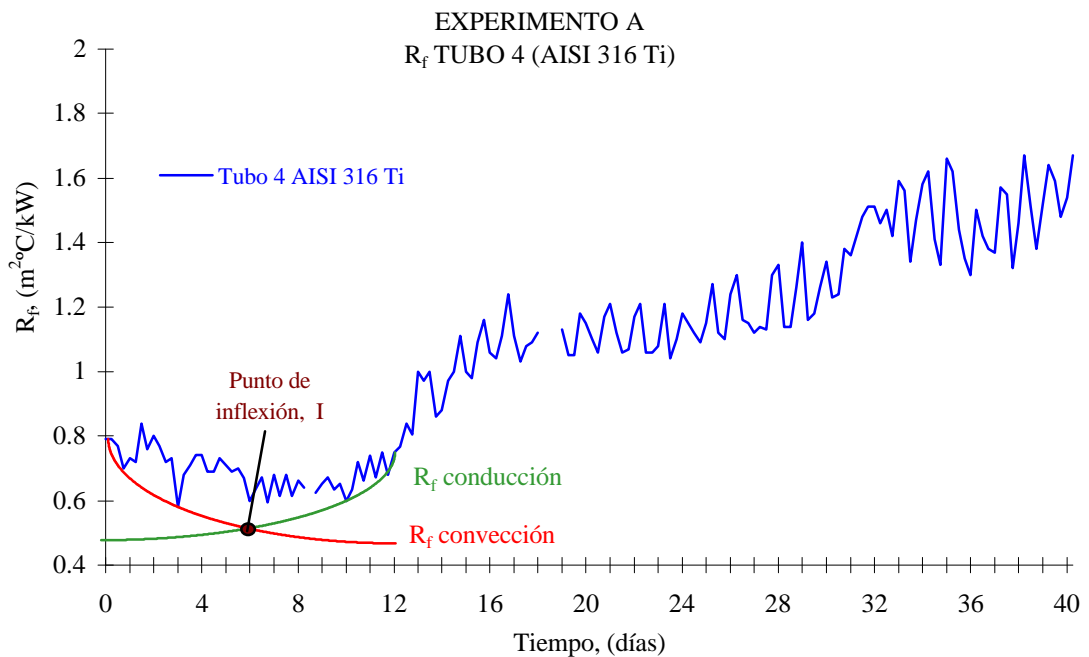


Figura V.8. Tendencia de  $R_f$  total, para el tubo 4 del intercambiador nº 1, con detalle de  $R_f$  por conducción y convección en los 12 primeros días de experimentación.

El punto de inflexión entre la resistencia a la transferencia de calor por conducción y convección, para los tubos del intercambiador de calor n° 2, se establece para un tiempo mayor que en el caso del tubo 4 como se observa en la tabla V.1, que muestra los valores de  $R_f$  para todos los tubos los 12 primeros días del experimento.

Tabla V.1. Valores de  $R_f$  del intercambiador de calor n° 2 en los doce primeros días del experimento, para establecer el punto de inflexión entre  $R_f$  por conducción y convección.

Tiempo (días)	Resistencia de la transferencia, $R_f$ , ( $m^2C/kW$ )			
	Tubo 5	Tubo 6	Tubo 7	Tubo 8
1	0.82	0.96	1.01	1.12
2	0.75	0.90	0.98	1.17
3	0.74	0.88	0.95	1.17
4	0.72	0.86	0.96	1.16
5	0.72	0.83	0.92	1.12
6	0.63	0.75	0.83	1.01
7	0.64	0.77	0.84	1.09
8	0.63	0.74	0.82	1.01
9 Punto "I"	0.62	0.73	0.82	0.97
10	0.66	0.78	0.88	1.07
11	0.71	0.85	0.90	1.09
12	0.75	0.92	0.95	1.21

Del estudio de las figuras V.1 a V.7 se puede apreciar para todos los tubos los tres periodos de la progresión sigmoideal característica en el crecimiento del biofouling, tanto en lo referente a la resistencia a la transferencia de calor, como en la resistencia por fricción.

Estos periodos o fases de inducción, crecimiento exponencial y aplanamiento se hacen más evidentes en los valores de  $f$ , por lo tanto, los tiempos establecidos para cada uno de ellos se toman de esta variable, de la siguiente forma:

- 12 días de periodo de inducción
- El periodo del día 12 al 24 corresponde a la fase de crecimiento exponencial
- A partir de día 24 se establece la fase de aplanamiento

A continuación, en la tabla V.2 se muestran los ajustes de  $R_f$  y  $f$ , estableciendo en este último los tres periodos: inducción,  $f_{Inducción}$ , exponencial,  $f_{Exponencial}$  y aplanamiento,  $f_{Aplanamiento}$ .

Tabla V.2. Ajustes de las evoluciones de  $f$  y  $R_f$  para los tubos del intercambiador de calor nº 1.

Evoluciones de los tubos del intercambiador de calor nº 1				
Tubo y material	$R_f$	$f_{inducción}$	$f_{exponencial}$	$f_{aplanamiento}$
1 (AISI 316 L)	$0.76 e^{0.0027t}$	$1 \cdot 10^{-5} t + 0.027$	$0.0274 e^{0.0115t}$	$6 \cdot 10^{-5} t + 0.0426$
2 (AISI 316 L)	$0.66 e^{0.0027t}$	$4 \cdot 10^{-6} t + 0.026$	$0.0258 e^{0.0125t}$	$2 \cdot 10^{-5} t + 0.0407$
3 (AISI 316 Ti)	$0.02 e^{0.0044t}$	$7 \cdot 10^{-5} t + 0.0298$	$0.0322 e^{0.0124t}$	$4 \cdot 10^{-5} t + 0.056$
4 (AISI 316 Ti)	$0.63 e^{0.0059t}$	$-3 \cdot 10^{-5} t + 0.0198$	$0.0335 e^{0.0166t}$	$1 \cdot 10^{-4} t + 0.0557$

De las tendencias de  $R_f$  se desprende la diferencia entre los dos materiales, el exponente de la ecuación en el material AISI 316 L es más pequeño ( $0.0027 t$ ) que en el AISI 316 Ti ( $0.0044t, 0.0059t$ ).

En el parámetro  $f$ , en el periodo de inducción, la pendiente en todos los tubos es prácticamente cero, es decir, se detectan cambios muy pequeños en el proceso de acumulación de biofouling. No existe una diferencia manifiesta en el exponente del periodo de crecimiento logarítmico para los tubos de diferente material. El tubo cuatro



es el que mayor pendiente tiene en este periodo porque parte, desde el inicio de la experimentación, de valores de factor de fricción más pequeños.

La fase de aplanamiento o asintótica, también tiene pendientes prácticamente nulas, lo que quiere decir que se igualan los organismos que se adhieren a la biopelícula, con los que se desprenden o mueren, es decir, la acumulación neta es aproximadamente cero.

Las ecuaciones que aproximan las evoluciones de los tubos del intercambiador de calor nº 2, en el periodo de crecimiento se presentan en la tabla V.3.

Tabla V.3. Ecuaciones que aproximan las evoluciones de  $f$  y  $R_f$  para los tubos del intercambiador de calor nº 2.

Evoluciones de los tubos del intercambiador de calor nº 2				
Tubo y material	$R_f$	$f_{\text{inducción}}$	$f_{\text{exponencial}}$	$f_{\text{aplanamiento}}$
5 (AISI 316 L)	$0.67 e^{0.0016t}$	$3 \cdot 10^{-5} t + 0.0245$	$0.0261 e^{0.0125t}$	$5 \cdot 10^{-5} t + 0.0444$
6 (AISI 316 L)	$0.80 e^{0.0016t}$	$4 \cdot 10^{-5} t + 0.0266$	$0.0273 e^{0.0096t}$	$8 \cdot 10^{-5} t + 0.0414$
7 (AISI 316 Ti)	$0.85 e^{0.0016t}$	$-4 \cdot 10^{-5} t + 0.0281$	$0.025 e^{0.0134t}$	$1 \cdot 10^{-4} t + 0.0523$
8 (AISI 316 Ti)	$1.02 e^{0.0020t}$	$4 \cdot 10^{-5} t + 0.0254$	$0.0249 e^{0.0181t}$	$6 \cdot 10^{-5} t + 0.0553$

En este intercambiador de calor la diferencia entre los dos materiales no es tan apreciable como en el caso anterior. Respecto a las evoluciones de  $R_f$  se observa en los exponentes de las ecuaciones que no existe mucha diferencia, puesto que para el acero AISI 316 L éste es de  $0.0016t$ , mientras que para el AISI 316 Ti, para el tubo 7 el exponente es igual a los anteriores y para el tubo 8 es un poco más elevado ( $0.0020$ ).

Donde si se aprecia la diferencia de crecimiento entre los materiales es en la aproximación exponencial de la variable del factor de fricción; En los tubos de acero AISI 316 L (5 y 6) los exponentes de las ecuaciones son igual a  $0.0125t$  y  $0.0096t$ , respectivamente. Para los tubos AISI 316 Ti (7 y 8) estos valores son sensiblemente

mayores, de 0.0134t y 0.0181t, con lo cual los valores finales de  $f$  serán mayores para este material.

#### V.1.1.1.2. Fase de tratamiento

Una vez alcanzados los valores de  $f$  y  $R_f$ , que confirman la existencia de biofouling adherido a la superficie interior del tubo, se procede a tratar los tubos según las diferentes técnicas de dosificación ya especificadas.

Esta fase de eliminación del biofouling tiene una duración 15 días, y en ella se compara el método físico de inversión de flujo, aplicado a los tubos 2 (AISI 316 L) y 4 (AISI 316 Ti), con los métodos químicos de adición de biocidas, aplicados con una misma concentración de 1 ppm, de la siguiente forma:

- 1 ppm de NaClO a los tubos 1 (AISI 316 L) y 3 (AISI 316 Ti).
- 1 ppm de ácido peracético a los tubos 5 (AISI 316 L) y 7(AISI 316 Ti).
- 1 ppm de NaClO + sal de bromo a los tubos 6 (AISI 316 L) y 8 (AISI 316 Ti)

En un principio se presentan y discuten los resultados del intercambiador de calor n° 1, a continuación se analizan los del n° 2, y finalmente se realiza una comparación conjunta para establecer la efectividad de unos tratamientos frente a otros.

#### Intercambiador de calor n° 1

Las figuras V.9 y V.10 muestran las tendencias de  $f$  y  $R_f$  de los tubos del intercambiador n° 1 para los 54 días de experimentación.

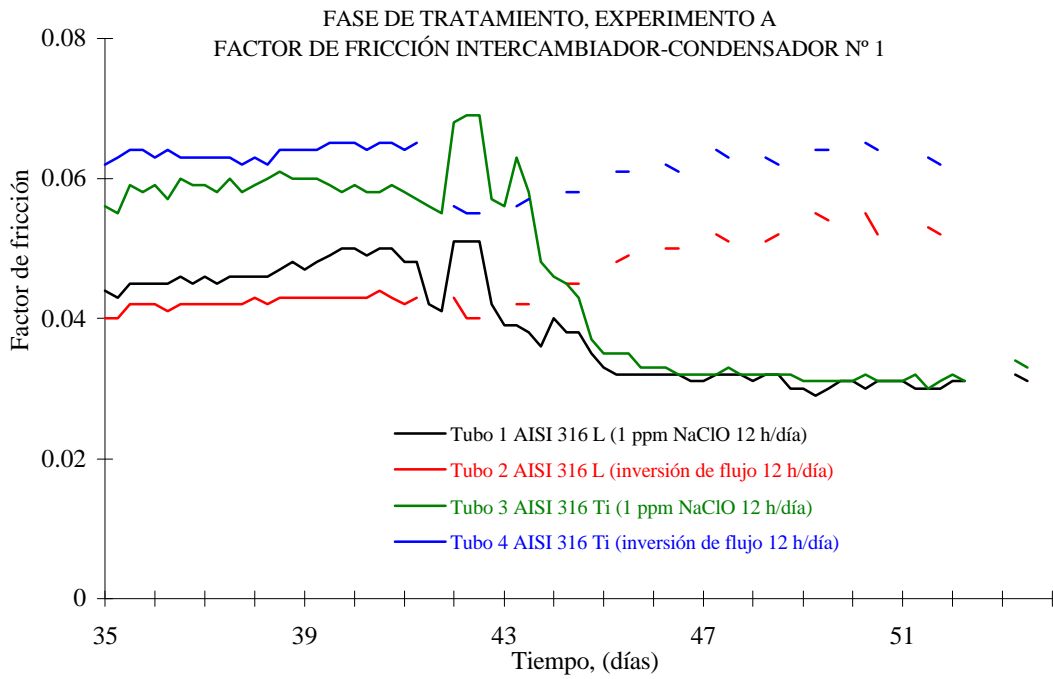


Figura V.9. Factor de fricción para los tubos del intercambiador de calor n° 1 en la fase de tratamiento.

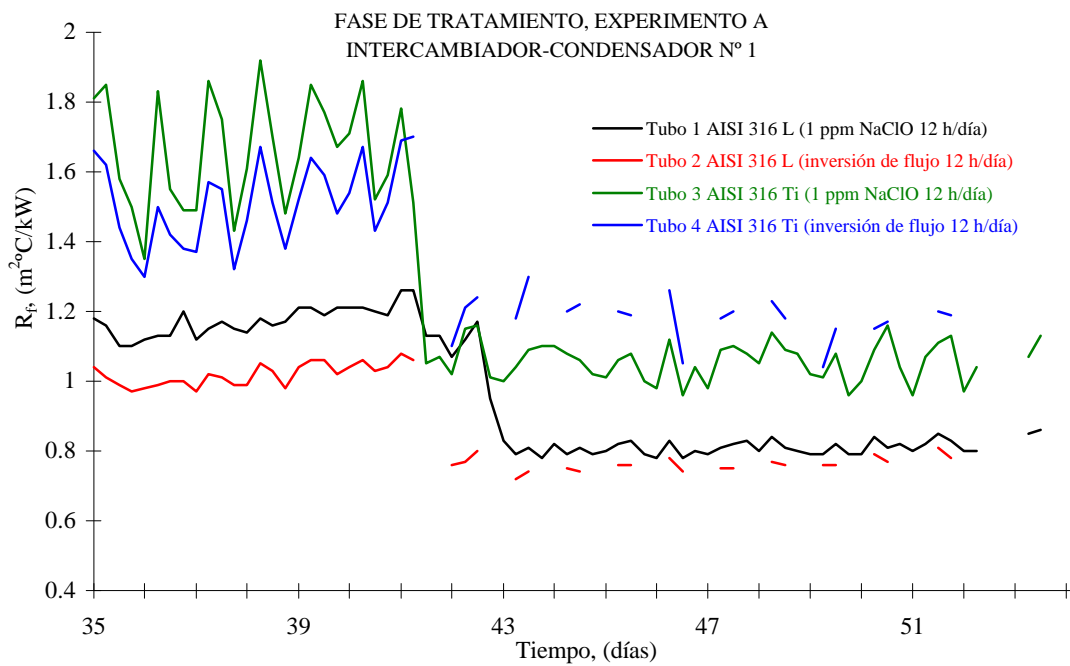


Figura V.10. Resistencia a la transferencia de calor para los tubos del intercambiador de calor n° 1 en los 54 días del experimento A.

Como se puede apreciar en las figuras V.9 y V.10, hay una marcada diferencia entre las tendencias de  $f$  y  $R_f$ , en lo que se refiere al periodo de tratamiento, en los tubos 2 y 4, a los cuales se les ha aplicado un tratamiento físico de inversión de flujo.

Con el estudio único del factor de fricción parecería que la inversión de flujo no es un tratamiento efectivo. En el tubo 4, a partir del día 40 ó día cero de tratamiento, parece que hay un leve descenso de  $f$ , en este día  $f$  tiene un valor de 0.065, en el día 2 de tratamiento  $f$  es igual a 0.055, pero a partir del día 10 el factor de fricción vuelve a adquirir valores aproximados a 0.065. El tubo 2, en un principio, parece no influir el efecto de la inversión de flujo, puesto que en los cuatro primeros días de tratamiento el factor de fricción se mantiene en valores próximos a 0.04, y es a partir del día 10 cuando se nota el aumento considerable de este factor, alcanzando valores de 0.055; a partir del día 12 de tratamiento el factor  $f$  vuelve a disminuir adquiriendo valores de 0.043.

Sin embargo, la gráfica de las tendencias de  $R_f$  de la figura V.10 si deja ver los casi inmediatos descensos de los tubos tratados con inversión de flujo. La tabla V.4 presenta los valores de  $R_f$  medios de un día (se toman 4 medidas diarias), para el tubo 2, en las fases de inducción y tratamiento, y en ella se observa que los valores de  $R_f$  de la fase de tratamiento se aproximan a los de la fase de inducción, pero sin llegar, en ningún caso, a estar por debajo del valor de tubo limpio.

Realizando una media aritmética entre los valores obtenidos en las fases de inducción y en la fase de estabilización, se tiene que la diferencia media para  $R_f$  entre las fases es de 0.08. Es decir, los valores en la última zona de tratamiento se aproximan mucho a los de la fase inducción.

Tabla V.4. Valores de  $R_f$  medios del tubo 2 (AISI 316 L) para la fase de inducción y tratamiento en el experimento A.

Fase de inducción		Fase estable de tratamiento	
Día exper.	$R_f$ medio inducción	Día exper.	$R_f$ medio tratamient.
1	0.69	41	1.08
2	0.69	42	0.77
3	0.71	43	0.73
4	0.70	44	0.74
5	0.70	45	0.76
6	0.70	46	0.76
7	0.72	47	0.75
8	0.73	48	0.76
9	0.74	49	0.76
10	0.73	50	0.78
11	0.73	51	0.79
12	0.75	52	0.78
—	—	53	0.77
—	—	54	0.77
<b><math>R_f</math> medio total fase inducción</b>	<b>0.71</b>	<b><math>R_f</math> medio total fase tratamiento</b>	<b>0.79</b>
<b><math>\Delta R_f = 0.08</math></b>			

El tubo 4 también presenta un claro descenso en  $R_f$ , aunque la diferencia entre los valores medios de este parámetro en la zona de tratamiento y en la zona de inducción son mayores que en el tubo 2. La tabla V.5 presenta los de  $R_f$  medios del tubo 4 para la fase de inducción y tratamiento.

Tabla V.5. Valores de  $R_f$  medios del tubo 4 (AISI 316 Ti) para la fase de inducción y tratamiento en el experimento A.

Fase de inducción		Fase estable de tratamiento	
Día exper.	$R_f$ medio inducción	Día exper.	$R_f$ medio tratamient.
1	0.76	41	1.70
2	0.76	42	1.18
3	0.76	43	1.24
4	0.68	44	1.21
5	0.53	45	1.20
6	0.69	46	1.16
7	0.63	47	1.19
8	0.65	48	1.21
9	0.64	49	1.10
10	0.65	50	1.16
11	0.65	51	1.20
12	0.71	52	1.20
—	—	53	1.28
—	—	54	1.64
<b><math>R_f</math> medio total fase inducción</b>	<b>0.68</b>	<b><math>R_f</math> medio total fase tratamiento</b>	<b>1.26</b>
<b><math>\Delta R_f = 0.59</math></b>			

Como se ha hecho para el tubo número 2, realizando la diferencia de las medias aritméticas entre los valores de  $R_f$  en la fase de estabilización de tratamiento y en la fase de inducción se tiene que esta diferencia para el tubo 4 es de 0.59. Este valor es mucho mayor al obtenido para el tubo 2 (de 0.08) debido al descenso en el periodo de inducción.

Luego el tratamiento mecánico de eliminación de biofouling mediante inversión de flujo, si es efectivo en lo que se refiere a la transferencia de calor. Disminuye claramente este factor, pero no el factor de fricción. Esto quiere decir que disminuye de forma evidente el grosor de biofouling pero la rugosidad interna del tubo debido al fenómeno biofouling es grande. Si se comparan los valores de  $f$  y  $R_f$  de los dos materiales, se observa que son mayores para el material AISI 316 Ti.

En los tubos 1 y 3 tratados químicamente, con 1ppm de NaClO, se aprecia un descenso evidente en los dos parámetros de  $f$  y  $R_f$ , aproximándose a los valores iniciales de la fase de inducción. Las tablas V.6 y V.7 presentan para los tubos 1 y 3 respectivamente, los valores medios de cada día durante las fases de inducción y la de estabilización del tratamiento, estableciendo una diferencia entre las medias aritméticas entre las dos fases para comparar si con estos tratamientos se puede llegar a la condición de tubo limpio.

Tabla V.6. Valores de  $f$  y  $R_f$  en la fase de inducción y en la de tratamiento para el tubo 1 tratado con 1 ppm de NaClO.

Fase de inducción			Fase estable de tratamiento		
Día exper.	$f$ medio inducción	$R_f$ medio inducción	Día exper.	$f$ medio inducción	$R_f$ medio tratamient.
1	0.028	0.78	41	0.045	1.20
2	0.027	0.79	42	0.049	1.08
3	0.027	0.82	43	0.038	0.82
4	0.027	0.81	44	0.038	0.81
5	0.027	0.80	45	0.032	0.81
6	0.027	0.81	46	0.032	0.81
7	0.027	0.83	47	0.032	0.83
8	0.028	0.82	48	0.031	0.82
9	0.024	0.83	49	0.030	0.83
10	0.027	0.82	50	0.031	0.83
11	0.027	0.83	51	0.030	0.84
12	0.028	0.85	52	0.031	0.85
—	—	—	53	0.032	0.85
—	—	—	54	0.032	0.85
<b>f y <math>R_f</math> medios totales fase inducción</b>	<b>0.027</b>	<b>0.82</b>	<b>f y <math>R_f</math> medios totales fase tratam.</b>	<b>0.035</b>	<b>0.87</b>
<b><math>\Delta f = 0.008</math></b>					
<b><math>\Delta R_f = 0.05</math></b>					

Realizando una media aritmética entre los valores obtenidos de  $f$  y  $R_f$  y estableciendo una diferencia entre los datos de la fase estable de tratamiento y la de inducción se tiene que para el tubo 1 esta diferencia de 0.008 para el parámetro  $f$  y 0.05

para  $R_f$ ; luego con una dosificación de 1ppm de NaClO, el tubo se aproxima mucho a la condición de tubo limpio.

Tabla V.7. Valores de  $f$  y  $R_f$  en la fase de inducción y en la de tratamiento para el tubo 3 tratado con 1 ppm de NaClO.

Fase de inducción			Fase estable de tratamiento		
Día exper.	$f_{\text{medio inducción}}$	$R_{f \text{ medio inducción}}$	Día exper.	$f_{\text{medio inducción}}$	$R_{f \text{ medio tratamient.}}$
1	0.031	0.86	41	0.057	1.35
2	0.031	0.87	42	0.066	1.09
3	0.031	0.90	43	0.056	1.06
4	0.030	0.87	44	0.043	1.07
5	0.031	0.90	45	0.035	1.04
6	0.031	0.94	46	0.033	1.03
7	0.031	0.95	47	0.032	1.06
8	0.032	1.01	48	0.032	1.09
9	0.031	0.98	49	0.032	1.02
10	0.032	0.97	50	0.032	1.07
11	0.033	0.94	51	0.033	1.07
12	0.033	1.01	52	0.034	1.01
—	—	—	53	0.034	1.05
—	—	—	54	0.034	1.05
<b><math>f</math> y <math>R_f</math> medios totales fase inducción</b>	<b>0.031</b>	<b>0.93</b>	<b><math>f</math> y <math>R_f</math> medios totales fase tratam.</b>	<b>0.040</b>	<b>1.08</b>
<b><math>\Delta f = 0.009</math></b>					
<b><math>\Delta R_f = 0.15</math></b>					

La diferencia de las medias aritméticas entre los valores obtenidos en  $f$  y  $R_f$  entre la fase estable de tratamiento y la fase de inducción para el tubo 3 es de 0.009 para el parámetro  $f$  y 0.15 para  $R_f$ ; luego se observa que este tubo de material AISI 316 Ti dosificado con 1ppm de NaClO también se aproxima a la condición de tubo limpio.

Con los resultados obtenidos, si se comparan los datos de los dos materiales, se puede decir que no existe una diferencia de valores llamativa en esta fase de tratamiento. Para el acero AISI 316 L la  $\Delta f$  entre la fase de aplanamiento e inducción es



0.008 mientras que para el AISI 316 Ti es igual a 0.009. Respecto a la variación de  $R_f$  entre estas fases, para el AISI 316 L es de 0.05 y para el AISI 316 Ti es de 0.15.

De los datos obtenidos en los valores de  $f$  se tiene para los tubos 1 y 3 dosificados con NaClO el tiempo de reacción del biocida es de 2 días, mientras que para  $R_f$  este tiempo es de 1 día.

Como en los tubos tratados con inversión de flujo solo se aprecia el descenso en el parámetro  $R_f$  el tiempo de reacción del tratamiento físico para esta variable está entre 1 y 2 días.

Para un estudio más profundo del comportamiento del biofouling en la zona de tratamiento, se establecen tres fases en este periodo; la primera corresponde al tiempo de reacción del tratamiento, la segunda de claro descenso de  $f$  y  $R_f$ , y la tercera corresponde a una fase de estabilización del tratamiento. Los tiempos de estas fases son diferentes para cada tubo y para los parámetros  $f$  y  $R_f$ .

La tabla V.8 presenta las tendencias lineales de tratamiento de  $f$  y  $R_f$  para los tubos 1 y 3 dosificados con 1 ppm de NaClO 12 horas al día, del día 42 al 45 de experimentación. Para los tubos 2 y 4 tratados físicamente con inversión de flujo se establece la evolución de  $R_f$  del día 41 al 43 de experimentación. Y para determinar las tendencias lineales de factor de fricción de estos tubos (2 y 4) no se diferencian las fases establecidas en este periodo de tratamiento, puesto que no se hace notar el descenso de este parámetro (figuras V.9). Luego las ecuaciones lineales que ajustan el factor de fricción para los tubos 2 y 4 son del día 40 al final del experimento.

Tabla V.8. Tendencias lineales de  $f$  y  $R_f$  para los tubos del intercambiador de calor nº 1 en la 2ª fase de tratamiento del experimento A.

		Evoluciones de $f$ y $R_f$ , intercambiador de calor nº 1	
Tubo y material	Tratamiento	$f$	$R_f$
1 (AISI 316 L)	1 pp NaClO 12h/día	$-0.0014 t + 0.0506$	$-0.0483 t + 1.3367$
3 (AISI 316 Ti)	1 pp NaClO 12h/día	$-0.0029 t + 0.0739$	$-0.0608 t + 1.5133$
2 (AISI 316 L)	Inversión flujo 12 h/día	$2 \cdot 10^{-4} t + 0.0419$	$-0.036 t + 1.0629$
4 (AISI 316 Ti)	Inversión flujo 12 h/día	$3 \cdot 10^{-5} t + 0.0603$	$-0.0463 t + 1.6236$

Si se comparan las tendencias de los tubos tratados con el método físico de inversión de flujo, con los tubos dosificados con NaClO, se obtiene que existe una pequeña diferencia en el tiempo de reacción de eliminación de biofouling, siendo menor para los tubos dosificados con biocida.

El tiempo de reacción es diferente en  $f$  y  $R_f$  puesto que estos dos parámetros como ya se sabe representan cosas diferentes; el primero está directamente relacionado con la rugosidad del biofouling y el segundo también relacionado con el biofouling formado pero referido a las condiciones aislantes de esta capa no deseable.

Del análisis de las pendientes de ecuaciones se puede concluir que los tubos 2 y 4 no llegan a condición de tubo limpio pues se evidencia la presencia de biofouling en el factor  $f$  (no tienen pendientes negativas). Sin embargo, parece que los tubos 1 y 3 si llegan a esta condición, puesto que los dos parámetros de  $f$  y  $R_f$  tienen tendencias negativas, y como se ha dicho anteriormente, alcanzan valores de  $f$  y  $R_f$  próximos a los iniciales.

La tabla V.9 presenta las tendencias lineales para el intercambiador de calor nº 1 en la tercera fase de tratamiento, denominada de estabilización, para el periodo del día 44 al final del experimento.

Tabla V.9. Tendencias lineales para la fase de estabilización del tratamiento en el experimento A.

		Evoluciones de $f$ y $R_f$ , intercambiador de calor n° 1	
Tubo y material	Tratamiento	$f$	$R_f$
1 (AISI 316 L)	1 ppm NaClO 12h/día	$-4 \cdot 10^{-5} t + 0.0317$	$0.0008 t + 0.7966$
3 (AISI 316 Ti)	1 ppm NaClO 12h/día	$-4 \cdot 10^{-5} t + 0.0326$	$0.001 t + 1.0339$
2 (AISI 316 L)	Inversión flujo 12 h/día	*	$0.0011 t + 0.752$
4 (AISI 316 Ti)	Inversión flujo 12 h/día	*	$0.007 t + 1.0922$

\* No se representan estas tendencias por no apreciarse las tres fases de tratamiento en esta variable para los tubos con el tratamiento de inversión de flujo (tabla V.8).

Como vemos las pendientes de estas ecuaciones se aproximan a cero lo que evidencia la eficacia de los tratamientos, puesto que no presentan pendientes positivas elevadas que demuestren el crecimiento neto de biofouling.

#### Análisis de cloro residual en cada tubo:

Del análisis anterior se puede concluir que el NaClO aplicado durante 12 horas diarias en una concentración de 1 ppm elimina el biofouling formado. Para valorar la efectividad de este tratamiento se analiza la cantidad de NaClO que reacciona con el biofouling adherido en el interior del tubo.

Una forma de realizar este estudio es a través del análisis del cloro residual en el efluente de cada tubo durante el periodo de tratamiento. Las figuras V.11 y V.12 muestran las tendencias de  $R_f$  y  $f$ , respectivamente, con el cloro residual para el tubo 1 dosificado con 1ppm de hipoclorito.

Del análisis de estas figuras se obtiene que en la primera fase del tratamiento, (hasta el día 44 del experimento), los parámetros  $R_f$  y  $f$  tienden a disminuir mientras que el cloro residual se mantiene en valores comprendidos entre 0 y 0.1 mg/l. A partir de

este día las tendencias  $R_f$  y  $f$  se estabilizan mientras que el cloro residual aumenta considerablemente llegando, algunos de los días, a alcanzar valores de 1 mg/l.

Esto quiere decir que en la primera fase de tratamiento la concentración de NaClO puede ser la óptima, puesto que el cloro residual para este tubo se mantiene en niveles muy bajos; sin embargo, una vez que se ha desprendido el biofouling debido a la acción del biocida (a partir del día 4 de tratamiento), la concentración de NaClO ya no es la óptima puesto que hay una disminución considerable de biopelícula. El cloro tiene menos materia para combinarse saliendo en el efluente de cada tubo una mayor concentración como cloro sin reaccionar.

Este mismo fenómeno ocurre para el tubo 3 (AISI 316 Ti), dosificado también con 1 ppm de NaClO. Los resultados de las comparaciones de las tendencias de  $R_f$  y  $f$ , con el cloro residual para este tubo se muestran en las figuras V.13 y V.14, respectivamente.

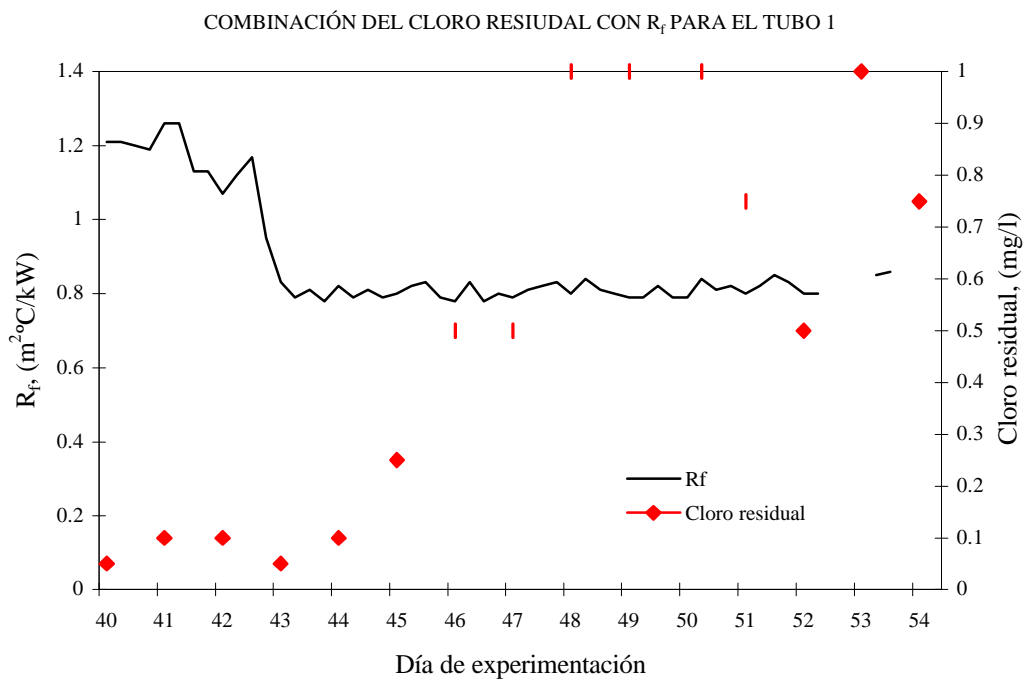


Figura V.11. Comparación de la tendencia de  $R_f$  con el cloro residual para el tubo 1 en la fase de tratamiento del experimento A.

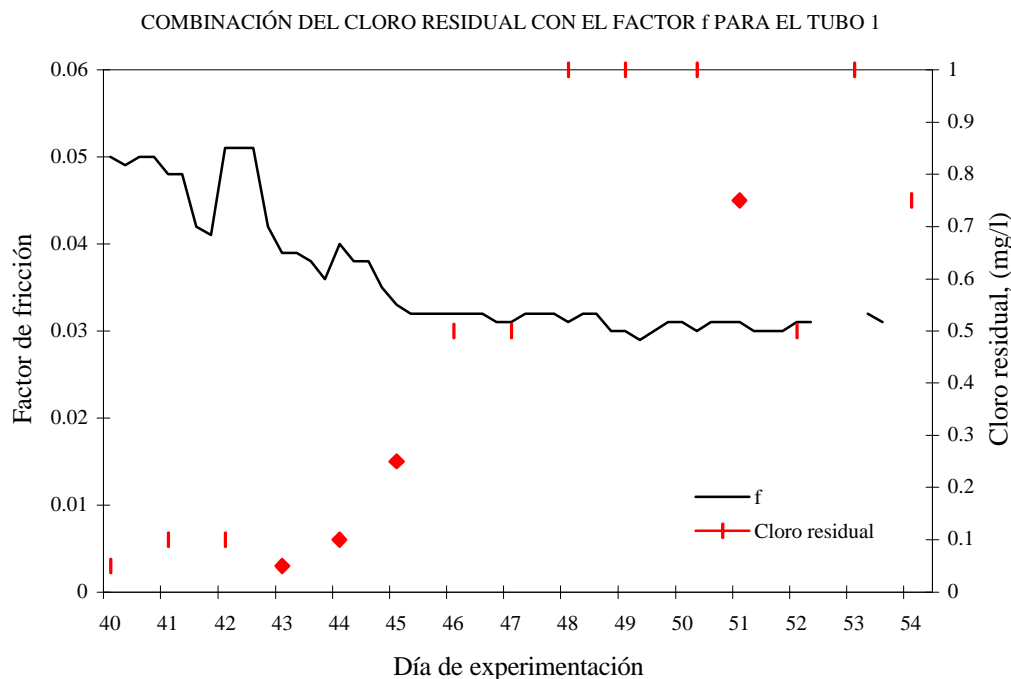


Figura V.12. Combinación de la tendencia del factor de fricción con el cloro residual para el tubo 1 para la fase del tratamiento del experimento A.

El  $\text{ClO}^-$  consumido o eficiencia de tratamiento, en cada tubo en los 15 días de experimentación se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$[\text{Cl}_2]_{\text{residual medio}} = \frac{\text{NaClO}_o - \text{Cl}_{2\text{ef.}}}{\text{NaClO}_o} \times 100 \quad [\text{V.1}]$$

donde,

$\text{NaClO}_o = [\text{NaClO}]$  dosificado

$\text{Cl}_{2\text{ef.}} = [\text{Cl}_2]$  residual

Para el tubo 1, realizando un promedio con los datos obtenidos en los cuatro primeros días de tratamiento o primera fase, y con los originados en la segunda fase de dosificación (del día 44 al final del experimento), se tiene una eficiencia de tratamiento media en la primera fase del 92% mientras que en la segunda es de un 27.5%.

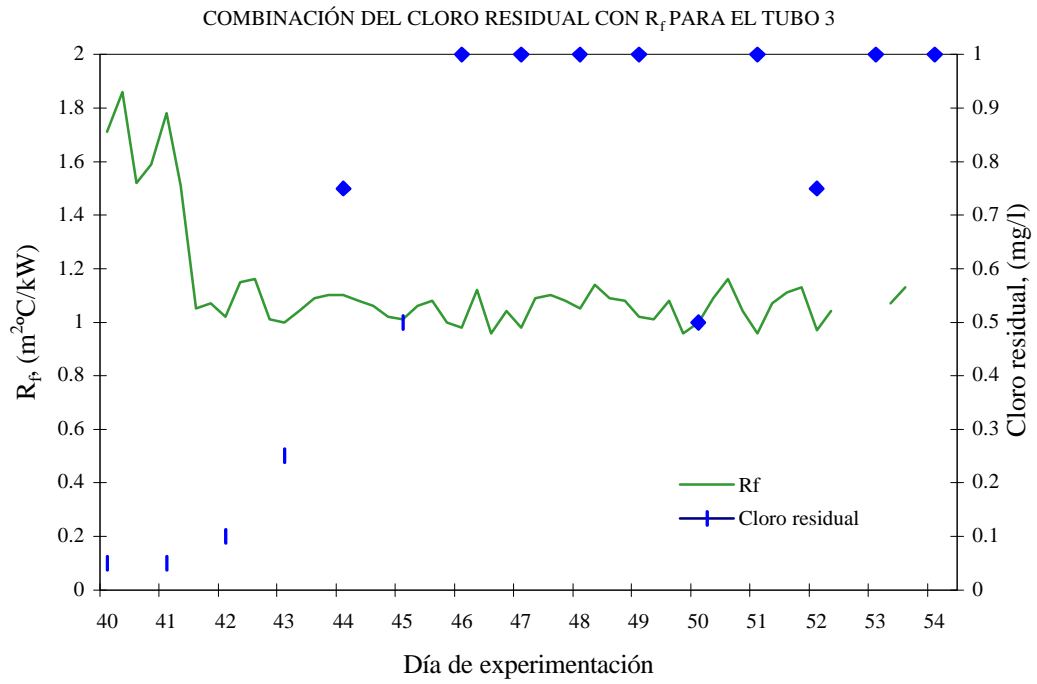


Figura V.13. Comparación de  $R_f$  y  $Cl_2$  residual para el tubo 3 en la fase de tratamiento del experimento A.

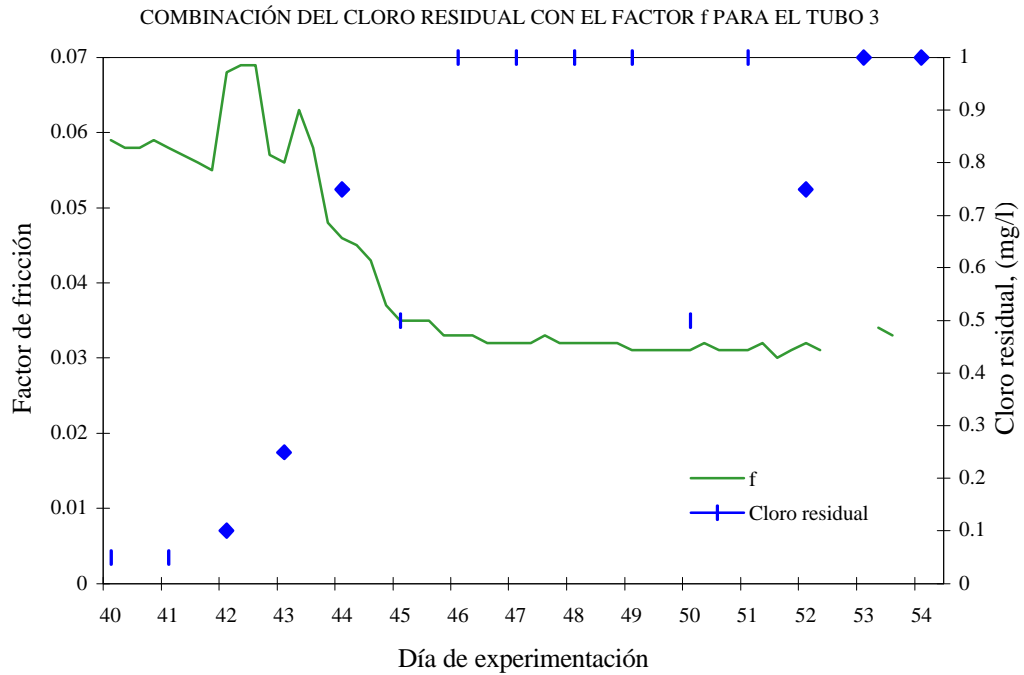


Figura V.14. Comparación del parámetro  $f$  con el cloro residual para el tubo 3 durante la fase de tratamiento del experimento A.

Para el tubo 3, la eficiencia media del cloro, obtenido por la ecuación [V.1], es de un 88.75% para la primera fase de tratamiento (40-44 día) y de un 13.63% para la segunda fase (44 al final del experimento).

*Análisis de cloro residual total en el intercambiador n° 1:*

El cloro residual total en el efluente, para el intercambiador n° 1, durante la fase de tratamiento no excedió de 0.05 mg/l. En la gráfica de la figura V.15, se muestra la concentración de NaClO inicial con la del cloro residual, apreciándose que para concentraciones de 1ppm de NaClO se obtienen concentraciones muy bajas en el efluente del intercambiador.

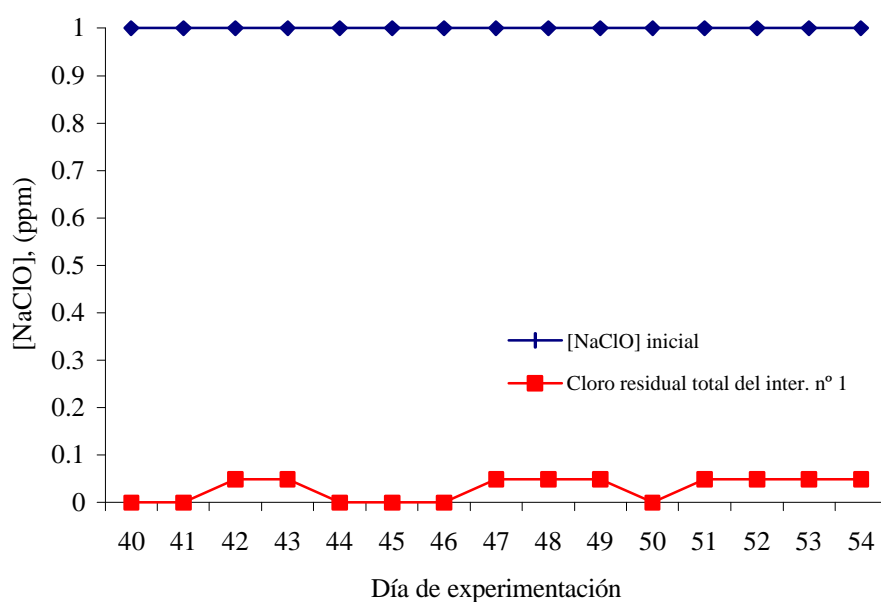


Figura V.15. Concentración de cloro inicial y residual para la fase de tratamiento en el intercambiador de calor n° 1 del experimento A.

De los resultados obtenidos se llega a la conclusión que el tratamiento de 1 ppm de NaClO, no entra dentro de los límites de toxicidad puesto que la legislación más

restrictiva, establecida por la EPA en 1982, limita la máxima descarga a 0.2 mg/l de cloro residual total.<sup>(8)</sup>

Intercambiador de calor nº 2

Las figuras V.16 y V.17 muestran las tendencias de  $f$  y  $R_f$  de los tubos del intercambiador nº 2 para los 54 días de experimentación, correspondientes a 39 días de crecimiento de biofouling y 15 días de tratamiento mediante métodos químicos.

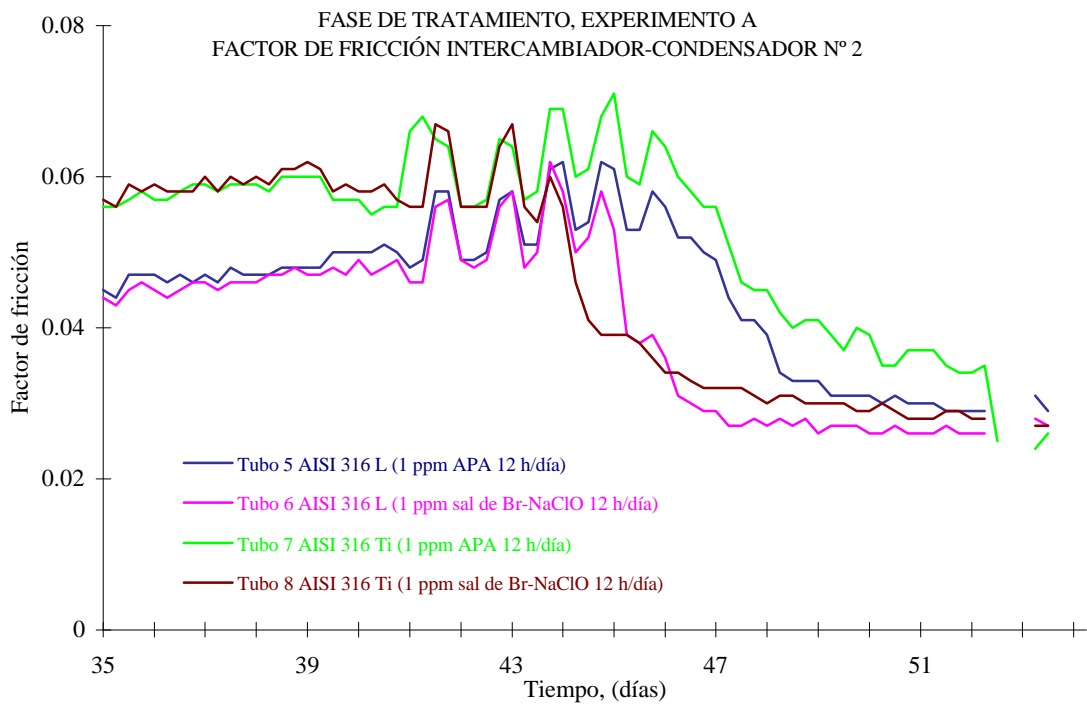


Figura V.16. Factor de fricción para los tubos del intercambiador de calor nº 2 durante la fase de tratamiento del experimento A.



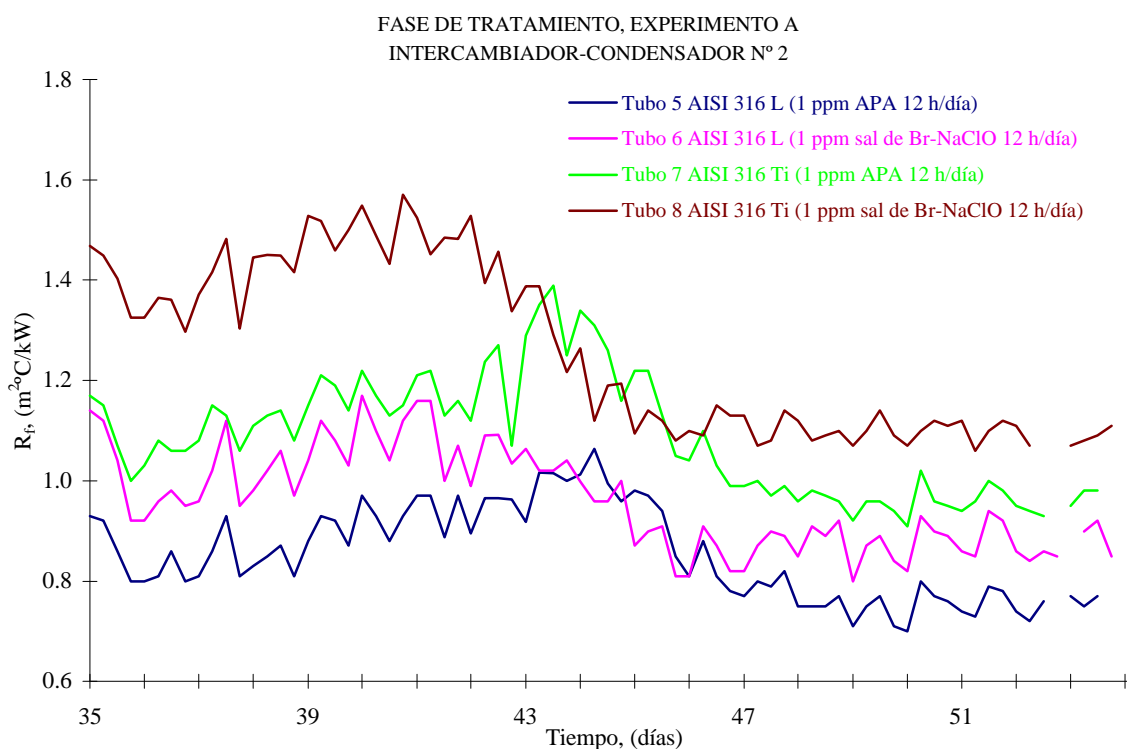


Figura V.17. Resistencia a la transferencia de calor para los tubos del intercambiador de calor n° 2 en el experimento A.

A la vista de los resultados se hace evidente el descenso de  $f$  y  $R_f$  para todos los tubos una vez dosificados los biocidas puesto que todos han sufrido tratamiento químico con una concentración de 1 ppm. Durante el periodo de tratamiento se aprecian tres fases: la primera corresponde al tiempo de reacción del biocida, la segunda de claro descenso de  $f$  y  $R_f$  y la tercera de estabilización del tratamiento, igual que el tratamiento con NaClO.

*Primera fase de tratamiento (tiempo de reacción):*

En la primera fase donde comienza a actuar el biocida se observa en las dos gráficas que en los tubos tratados con ácido peracético este tiempo de reacción es mayor, siendo diferente en  $f$  y  $R_f$  puesto que estos dos parámetros como ya se sabe representan cosas diferentes.

El tiempo de reacción en el parámetro  $f$  es mayor, siendo de 6 días para los tubos dosificados con ácido peracético y de 4 días para los tubos tratados con sal de  $\text{Br}+\text{NaClO}$ , indistintamente si se trata de un tubo de acero inoxidable AISI 316 L ó 316 Ti. (figuras V.18 y V.19).

En el parámetro  $R_f$  este tiempo es de 4 días para los tubos tratados con ácido peracético y de 2 días para los dosificados con el biocida comercial (figura V.20 y V.21).

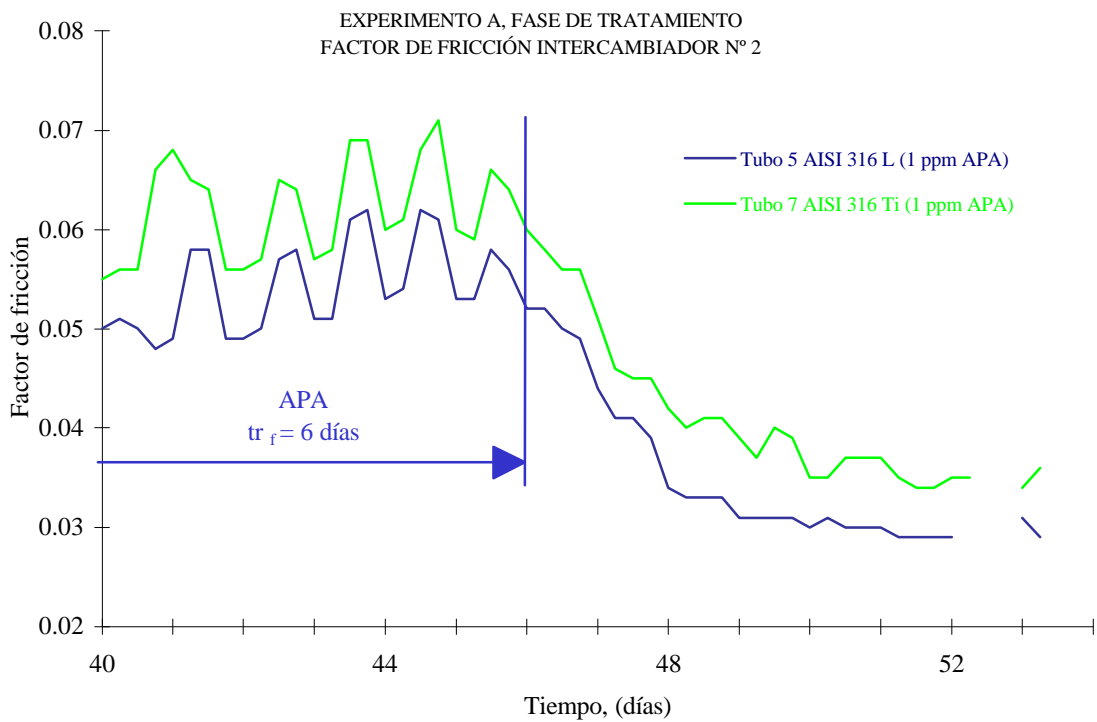


Figura V.18. Tiempo de reacción del ácido peracético en la fase de tratamiento del experimento A, referido al parámetro  $f$ .

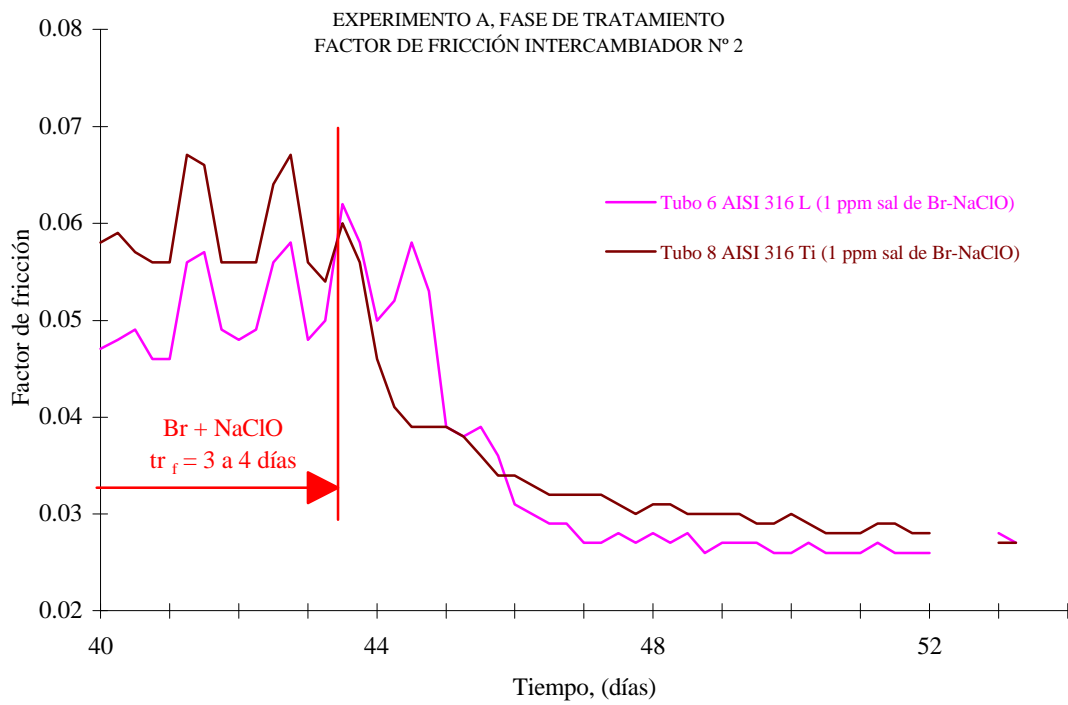


Figura V.19. Tiempo de reacción del biocida comercial en la fase de tratamiento del experimento A, referido al parámetro  $f$ .

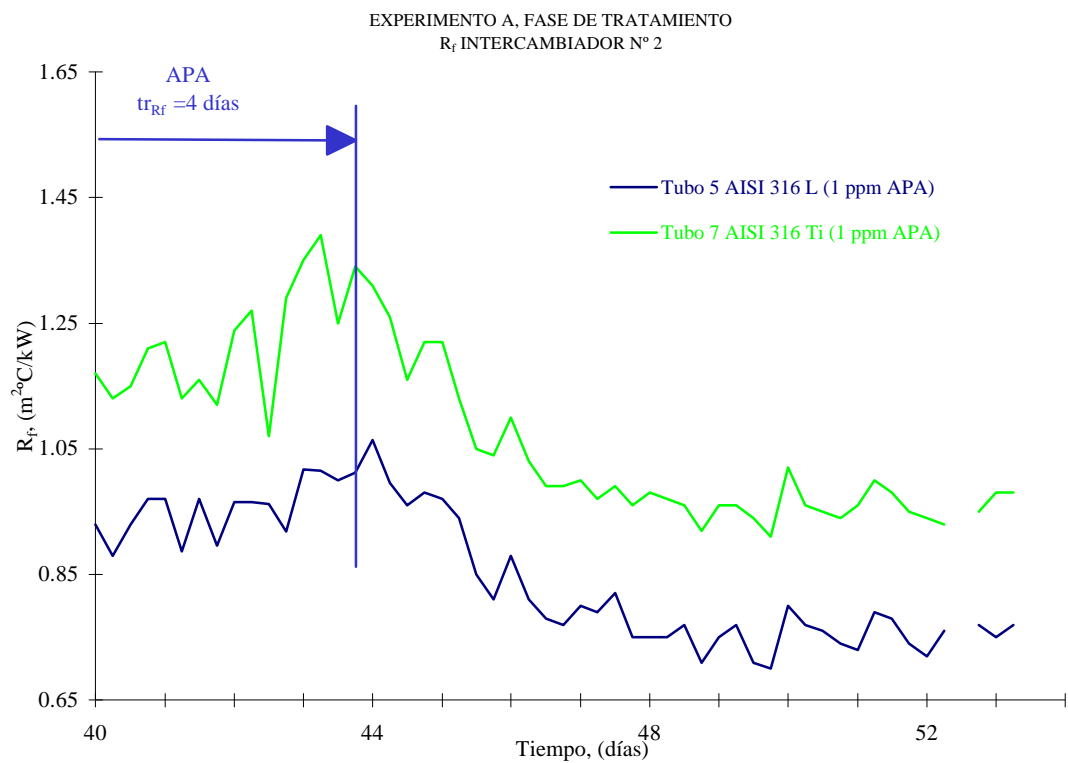


Figura V.20. Tiempo de reacción del ácido peracético en la fase de tratamiento del experimento A, referido al parámetro  $R_f$ .

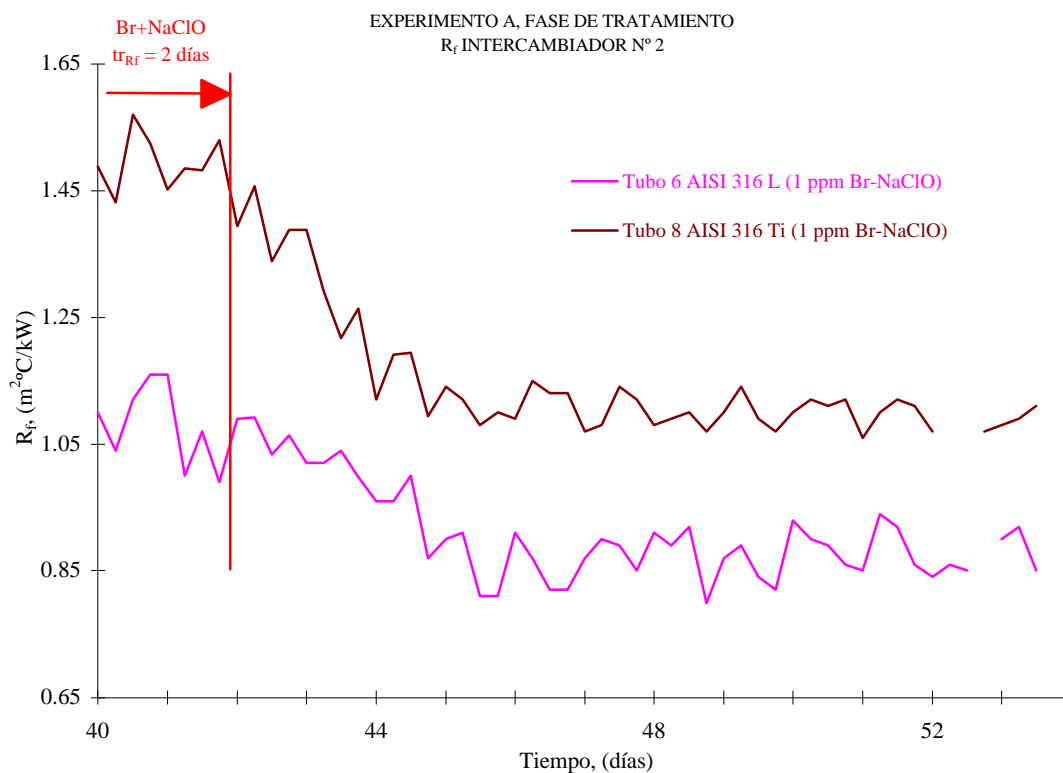


Figura V.21. Tiempo de reacción del biocida comercial en la fase de tratamiento del experimento A, referido al parámetro  $R_f$ .

Como resumen, la tabla V.10 presenta los tiempos de reacción del biocida, obtenidos a partir de las evoluciones de  $f$  y  $R_f$ , de todos los tubos tratados químicamente, incluyendo los resultados obtenidos para los tubos 1 y 3 del intercambiador nº 1 dosificados con 1 ppm de NaClO, luego de todos los tratamientos químicos el ácido peracético es el que presenta los mayores tiempos de reacción.

Tabla V.10. Comparación de los tiempos de reacción del los biocidas.

	Tiempo de reacción del biocida, (días)		
	NaClO	Biocida comercial	APA
Para $R_f$	1	2	4
Para $f$	2	4	6

Segunda fase de tratamiento:

Esta segunda fase corresponde al periodo donde se hace patente la actuación de los biocidas. Como se ha visto en la fase anterior los biocidas no actúan en los mismos tiempos, teniendo el ácido peracético un retardo de 2 días en comparación con el biocida comercial, luego las ecuaciones que definen la eliminación de biofouling se establecen en diferentes tiempos.

De tal forma que para el biocida comercial compuesto de sal de bromo más NaClO, las tendencias para  $f$  se establecen para el periodo de tiempo comprendido entre los días 44 y 47, puesto que a partir de este último comienza la tercera fase de tratamiento denominada de estabilización. Para el parámetro  $R_f$  las ecuaciones se determinan entre los días 42 y 46. Estas tendencias se presentan en la tabla V.11.

Tabla V.11. Evoluciones de  $f$  y  $R_f$  en la segunda fase de tratamiento para los tubos dosificados con biocida comercial.

Tubo y material	Tratamiento	Evoluciones de $f$ y $R_f$	
		$f$ , (t = día 44 a 47)	$R_f$ , (t = día 42 a 46)
6 (AISI 316 L)	1 ppm biocida comercial 12h/día	$-0.002 t + 0.0613$	$-0.0152 t + 1.1113$
8 (AISI 316 Ti)	1 ppm biocida comercial 12h/día	$-0.002 t + 0.0581$	$-0.0262 t + 1.4892$

La tabla V.12 presenta las ecuaciones que aproximan las evoluciones de  $f$  y  $R_f$  para los tubos dosificados con ácido peracético durante 12 horas al día.

Tabla V.12. Evoluciones de  $f$  y  $R_f$  en la segunda fase de tratamiento para los tubos dosificados con ácido peracético.

Tubo y material	Tratamiento	Evoluciones de $f$ y $R_f$	
		$f$ , (t = día 47 a 49)	$R_f$ , (t = día 44 a 48)
5 (AISI 316 L)	1 ppm APA 12h/día	$-0.002 t + 0.0593$	$-0.0183 t + 1.0461$
7 (AISI 316 Ti)	1 ppm APA 12h/día	$-0.002 t + 0.0661$	$-0.0235 t + 1.3149$

Respecto a los valores de las pendientes en la variable de factor de fricción, no hay diferencia entre el material del tubo ni la dosificación de biocida. Existe una pequeña diferencia en los valores de pendiente de  $R_f$  en lo que se refiere al material del tubo, siendo apreciablemente mayores en el acero AISI 316 Ti. Esto es debido a que en la fase de crecimiento de biofouling, en los primeros 40 días de experimento, ha habido una mayor acumulación de biofouling en los tubos de este material.

#### Tercera fase de tratamiento:

Para cotejar los resultados de los tratamientos y establecer cual es el más eficiente en cuanto a eliminación del biofouling, primero se van a analizar las pendientes en esta fase estable de tratamiento para ver si en alguno de los tubos se acusa una pendiente creciente que evidencie la falta de biocida. A continuación, se van a comparar los datos obtenidos en esta fase estable con la de inducción para ver si se aproximan a la condición de tubo limpio.

Las tendencias lineales de  $f$  y  $R_f$  en esta fase estable de tratamiento, para los tubos del intercambiador de calor n° 2 en los diferentes tiempos, establecidos anteriormente, se presentan en la tabla V.13.

Tabla V.13. Tendencias lineales de  $f$  y  $R_f$  en la fase estable de tratamiento, para los tubos del intercambiador de calor n° 2.

Tubo y material	Tratamiento	Evoluciones de $f$ y $R_f$	
		$f$	$R_f$
5 (AISI 316 L)	1 ppm APA 12h/día	$t = (\text{día } 49 \text{ a } 54)$ $-0.0001 t + 0.031$	$t = (\text{día } 48 \text{ a } 54)$ $0.0008 t + 0.7434$
6 (AISI 316 L)	1 ppm biocida comercial 12h/día	$t = (\text{día } 47 \text{ a } 54)$ $2 \cdot 10^{-5} t + 0.0264$	$t = (\text{día } 46 \text{ a } 54)$ $-7 \cdot 10^{-5} t + 0.8786$
7 (AISI 316 Ti)	1 ppm APA 12h/día	$t = (\text{día } 49 \text{ a } 54)$ $-0.0003 t + 0.0384$	$t = (\text{día } 48 \text{ a } 54)$ $0.0003 t + 0.9559$
8 (AISI 316 Ti)	1 ppm biocida comercial 12h/día	$t = (\text{día } 47 \text{ a } 54)$ $-0.0002 t + 0.03$	$t = (\text{día } 46 \text{ a } 54)$ $-0.0001 t + 1.0967$

De las pendientes de estos ajustes lineales se tiene que todas son próximas a cero, con lo cual es suficiente la cantidad de 1 ppm de biocida para que los niveles de biofouling disminuyan, pero hay que comprobar la cantidad mínima de biocida con una concentración eficaz. Al igual que el intercambiador de calor n° 1 esto se analiza a través del análisis de biocida residual que se verá más adelante en este apartado; antes se procede a estudiar los valores medios de los parámetros  $f$  y  $R_f$  para la fase de inducción y esta fase estable de tratamiento para ver si se alcanzan las condiciones de tubo limpio.

Las tablas V.14 y V.15 presentan para los tubos 5 y 7, dosificados con 1 ppm de ácido peracético, los valores medios de cada día durante las fases de inducción y la de estabilización del tratamiento, estableciendo una diferencia entre las dos fases para comparar si con este tratamiento se consigue la limpieza del tubo.

La diferencia de las medias aritméticas de  $f$  y  $R_f$  en la fase estable de tratamiento y la fase de inducción para este tubo 5 es de 0.005 para el parámetro  $f$  y 0.06 para  $R_f$ ; luego para el material AISI 316 L, una dosificación de 1ppm de ácido peracético, durante 15 días, permite alcanzar prácticamente condiciones de limpieza.

La diferencia entre fases de las medias aritméticas de  $f$  y  $R_f$  para el tubo 7 es de 0.012 para  $f$  y 0.06 para  $R_f$ .

Tabla V.14. Valores medios de cada día de  $f$  y  $R_f$  en la fase de inducción y en la fase estable de tratamiento de 12 y 6-7 días de duración, respectivamente, para el tubo 5 tratado con 1 ppm de APA 12 h/día.

Fase de inducción			Fase estable de tratamiento		
Día exper.	$f_{\text{medio inducción}}$	$R_f_{\text{medio inducción}}$	Día exper.	$f_{\text{medio inducción}}$	$R_f_{\text{medio tratam.}}$
1	0.025	0.75	48	—	0.75
2	0.024	0.75	49	0.032	0.75
3	0.025	0.77	50	0.031	0.77
4	0.025	0.76	51	0.03	0.76
5	0.025	0.74	52	0.029	0.74
6	0.025	0.67	53	0.03	0.75
7	0.025	0.64	54	0.03	0.75
8	0.026	0.64	—	—	—
9	0.026	0.63	—	—	—
10	0.025	0.62	—	—	—
11	0.025	0.63	—	—	—
12	0.026	0.66	—	—	—
<b><math>f</math> y <math>R_f</math> medios totales fase inducción</b>	<b>0.025</b>	<b>0.69</b>	<b><math>f</math> y <math>R_f</math> medios totales fase tratam.</b>	<b>0.030</b>	<b>0.75</b>
<b><math>\Delta f = 0.005</math></b>					
<b><math>\Delta R_f = 0.06</math></b>					



Tabla V.15. Valores medios de cada día de  $f$  y  $R_f$  en la fase de inducción y en la fase estable de tratamiento para el tubo 7 tratado con 1 ppm de APA 12 h/día.

Fase de inducción			Fase estable de tratamiento		
Día exper.	$f$ medio inducción	$R_f$ medio inducción	Día exper.	$f$ medio inducción	$R_f$ medio tratamient.
1	0.029	0.77	48	—	0.77
2	0.029	0.75	49	0.039	0.75
3	0.028	0.77	50	0.037	0.77
4	0.027	0.76	51	0.036	0.76
5	0.027	0.75	52	0.052	0.75
6	0.027	0.67	53	0.035	0.76
7	0.027	0.65	54	0.035	0.75
8	0.026	0.65	—	—	—
9	0.027	0.64	—	—	—
10	0.026	0.63	—	—	—
11	0.027	0.64	—	—	—
12	0.028	0.66	—	—	—
<b><math>f</math> y <math>R_f</math> medios totales fase inducción</b>	<b>0.027</b>	<b>0.70</b>	<b><math>f</math> y <math>R_f</math> medios totales fase tratam.</b>	<b>0.039</b>	<b>0.76</b>
<b><math>\Delta f = 0.012</math></b>					
<b><math>\Delta R_f = 0.06</math></b>					

Las tablas V.16 y V.17 presentan para los tubos 6 y 8, tratados con 1 ppm de biocida comercial (sal de bromo + NaClO), los valores medios de cada día durante las fases de inducción y la de estabilización del tratamiento.

Tabla V.16. Valores medios de cada día de  $f$  y  $R_f$  en la fase de inducción y en la fase estable de tratamiento para el tubo 6 tratado con 1 ppm biocida comercial 12 h/día.

Fase de inducción			Fase estable de tratamiento		
Día exper.	$f_{\text{medio inducción}}$	$R_{f \text{ medio inducción}}$	Día exper.	$f_{\text{medio inducción}}$	$R_{f \text{ medio tratamient.}}$
1	0.027	0.95	46	—	0.85
2	0.027	0.90	47	0.028	0.87
3	0.027	0.93	48	0.028	0.89
4	0.027	0.94	49	0.027	0.85
5	0.027	0.89	50	0.027	0.89
6	0.027	0.80	51	0.027	0.89
7	0.027	0.78	52	0.027	0.85
8	0.028	0.76	53	0.028	0.89
9	0.028	0.75	54	0.028	0.89
10	0.028	0.74	—	—	—
11	0.028	0.75	—	—	—
12	0.029	0.79	—	—	—
<b><math>f</math> y <math>R_f</math> medios totales fase inducción</b>	<b>0.028</b>	<b>0.83</b>	<b><math>f</math> y <math>R_f</math> medios totales fase tratam.</b>	<b>0.028</b>	<b>0.87</b>
<b><math>\Delta f = 0</math></b>					
<b><math>\Delta R_f = 0.04</math></b>					

La diferencia entre fases de las medias aritméticas para este tubo 6 es nula para el parámetro  $f$  y de  $y$  0.04 para  $R_f$ . Luego este tratamiento se aproxima mucho a la condición de limpieza.

Tabla V.17. Valores medios de cada día de  $f$  y  $R_f$  en la fase de inducción y en la fase estable de tratamiento para el tubo 8 tratado con 1 ppm de sal de Br+NaClO 12 h/día.

Fase de inducción			Fase estable de tratamiento		
Día exper.	$f_{\text{medio inducción}}$	$R_{f \text{ medio inducción}}$	Día exper.	$f_{\text{medio inducción}}$	$R_{f \text{ medio tratamient.}}$
1	0.026	1.13	46	—	1.14
2	0.025	1.14	47	0.032	1.14
3	0.025	1.15	48	0.031	1.16
4	0.026	1.16	49	0.030	1.16
5	0.027	1.14	50	0.029	1.14
6	0.026	1.06	51	0.029	1.10
7	0.027	1.04	52	0.028	1.09
8	0.028	1.03	53	0.028	1.09
9	0.028	1.02	54	0.028	1.09
10	0.027	0.99	—	—	—
11	0.027	1.03	—	—	—
12	0.028	1.06	—	—	—
<b><math>f</math> y <math>R_f</math> medios totales fase inducción</b>	<b>0.027</b>	<b>1.08</b>	<b><math>f</math> y <math>R_f</math> medios totales fase tratam.</b>	<b>0.029</b>	<b>1.12</b>
<b><math>\Delta f = 0.002</math></b>					
<b><math>\Delta R_f = 0.04</math></b>					

Como en el caso del tubo anterior este tratamiento de sal de bromo más NaClO, para el material AISI 316 Ti, también es efectivo en lo que se refiere a eliminación de biofouling.

Análisis del biocida residual en cada tubo:

Ya se ha visto del análisis de los resultados de los tubos del intercambiador de calor n° 2, los tratamientos de 1 ppm de biocida eliminan en gran forma el biofouling

acumulado. Para evaluar la efectividad real del biocida en los 14 días de actuación es necesario analizar si la concentración es excesiva.

Primero se analizan los resultados de los tubos tratados con el biocida comercial, y a continuación, los del ácido peracético.

Análisis del residuo en los tubos dosificados con biocida comercial:

El residuo en el efluente de los tubos dosificados con sal de bromo más hipoclorito, se mide por el cloro residual. Las figuras V.22 y V.23 muestran las tendencias de  $R_f$  y  $f$ , respectivamente, con el cloro residual para el tubo 6 dosificado con 1ppm de biocida comercial durante 12 horas diarias.

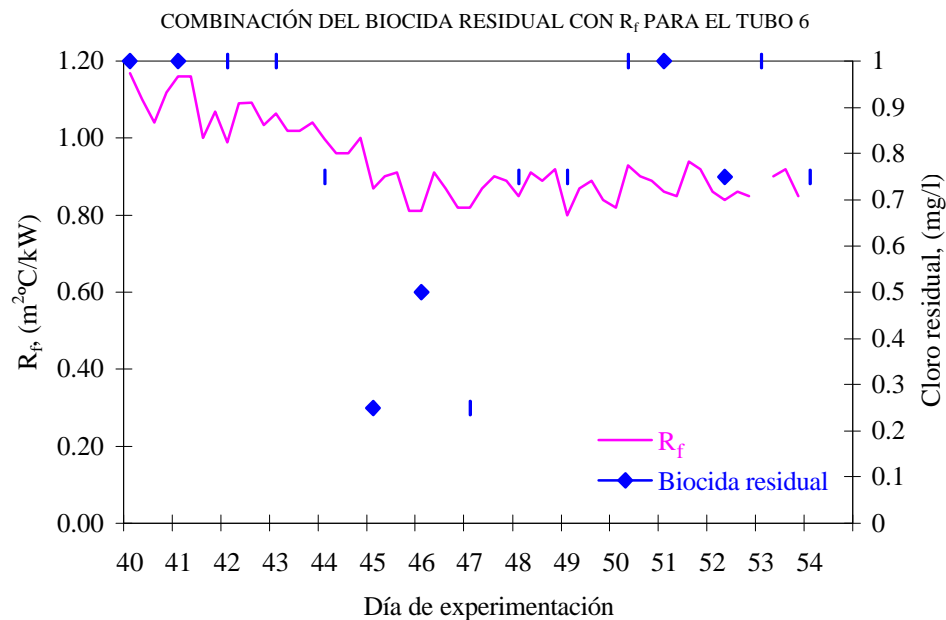


Figura V.22. Comparación de la tendencia de  $R_f$  con el biocida residual para el tubo 6 en la fase de tratamiento del experimento A.

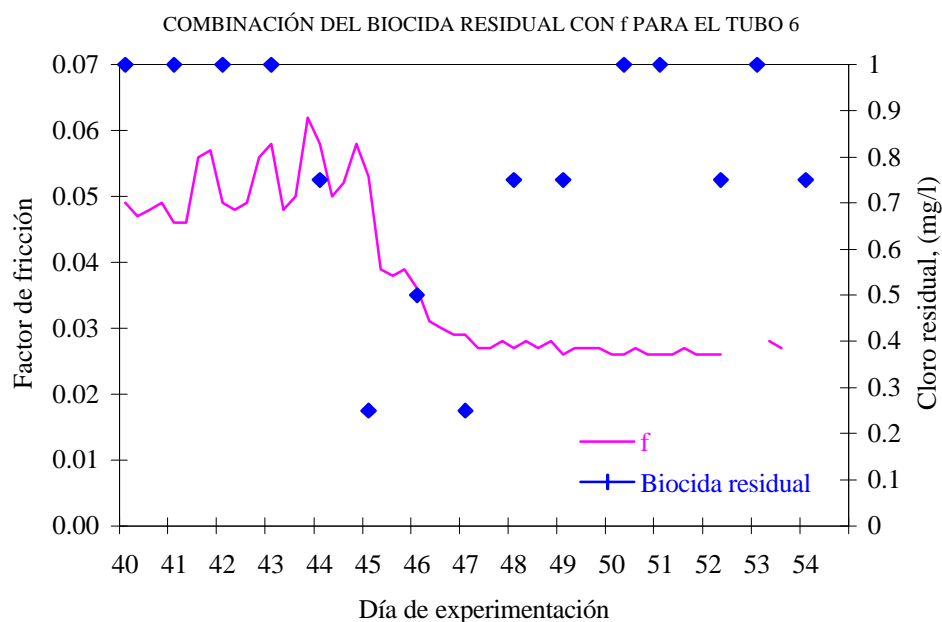


Figura V.23. Combinación del factor  $f$  con el biocida residual para el tubo 6 durante los 14 días de tratamiento del experimento A.

Analizando estos datos se puede apreciar, tanto para los parámetros  $f$  y  $R_f$  como para los datos que determinan el biocida residual, las tres fases de tratamientos descritas con anterioridad.

En la primera fase, correspondiente al tiempo de reacción, el reactivo utilizado (sal de Br + NaClO) no reacciona con el biofouling formado manteniéndose  $f$  y  $R_f$  en los niveles máximos. Por otro lado, los valores obtenidos de biocida residual son muy altos, de tal forma que casi todo el biocida que entra en este tubo 6 sale por el efluente sin reaccionar con la biopelícula. En la segunda fase o de pendiente negativa de  $f$  y  $R_f$  el biocida es donde hace patente su actuación adquiriendo el residuo valores más bajos; por último, en la fase de estabilización del tratamiento los niveles del biocida residual vuelven a aumentar alcanzándose puntos comprendidos entre 0.75 y 1 mg/l.

Esto quiere decir que la concentración puede que no sea la óptima pues durante los 14 días de tratamiento los valores de biocida residual se mantienen por encima de

0.25 mg/l. Si se compara este resultado con los obtenidos para el tubo 1 y 3 dosificados con NaClO se tiene que para éstos el Cl<sub>2</sub> residual, en los momentos de mayor actuación, adquiere puntos menores a 0.1 mg/l (figuras V.11 a V.14).

Para calcular los rendimientos del biocida para cada fase (ecuación [V.1]), se tiene que determinar un tiempo de reacción medio, debido a que como ya se ha visto en las figuras V.19 y V.21, estos tiempos son diferentes para las variables  $f$  y  $R_f$ . Para  $R_f$  el tiempo de reacción es de 3 a 4 días, mientras que para  $f$  es de 4 días, luego el tiempo de reacción medio para el tubo 6 es de 3 días. Realizando un promedio con los datos obtenidos del biocida residual para el tubo 6 (tabla V.18) en los tres primeros días de tratamiento se tiene que la eficiencia del biocida es nula, luego todo el biocida que entra sale por efluente del tubo. En la segunda y tercera fase de tratamiento el rendimiento del biocida es de 56.3% y 14.3%, respectivamente. Las figuras V.24 y V.25 muestran las tendencias de  $R_f$  y  $f$ , respectivamente, con el biocida residual para el tubo 8 dosificado con 1ppm de sal de bromo + NaClO.

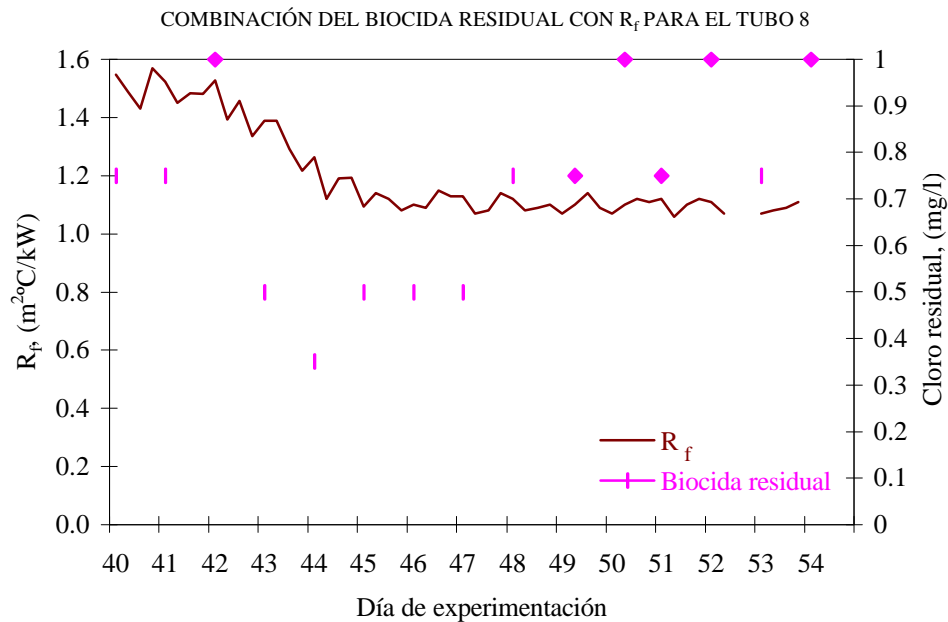


Figura V.24. Comparación de la tendencia de  $R_f$  con el biocida residual para el tubo 8 en la fase de tratamiento del experimento A.

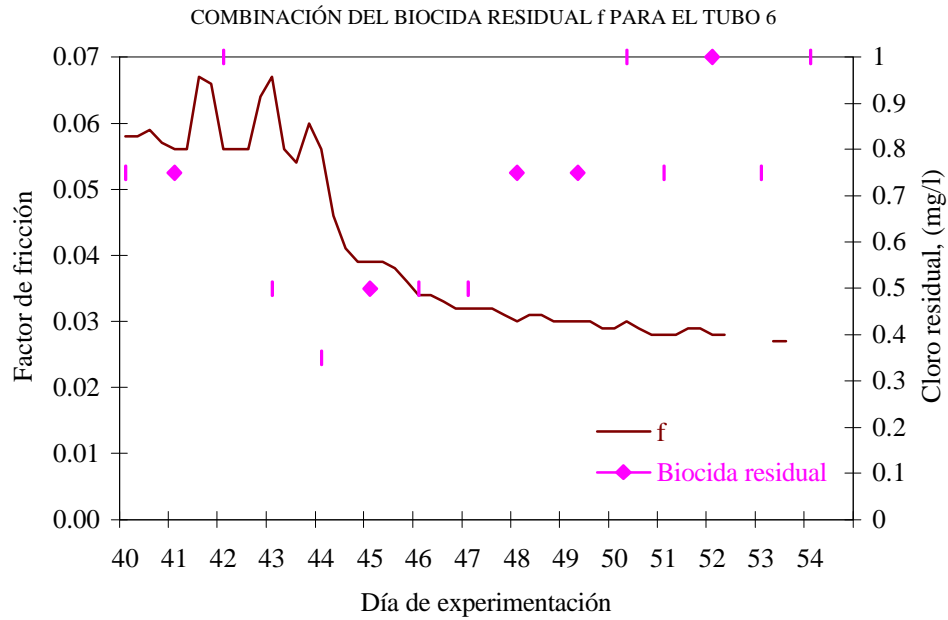


Figura V.25. Combinación del factor  $f$  con el biocida residual para el tubo 8 durante los 14 días de tratamiento del experimento A.

Este tubo 8 como en caso anterior también presenta las tres fases en la variable del biocida residual (tabla V.18). En la primera fase, la eficiencia del biocida es de un 25%. En la fase de pendiente negativa de  $f$  y  $R_f$  éste se hace mayor adquiriendo un valor de 53.8%, y en la última fase de tratamiento es de 14.3%.

Tabla V.18. Datos del biocida residual en el efluente para el tubo 6 y 8 durante los 14 días de tratamiento del experimento A.

Día experim.	Biocida residual (mg/l)	
	Tubo 6	Tubo 8
40	1	0.75
41	1	0.75
42	1	1
43	1	0.5
Comienzo de 2ª fase de tratamiento		
44	0.75	0.35
45	0.25	0.50
46	0.50	0.50
47	0.25	0.50
Comienzo de la fase estable de tratamiento		
48	0.75	0.75
49	0.75	0.75
50	1	1
51	1	0.75
52	0.75	1
53	1	0.75
54	0.75	1

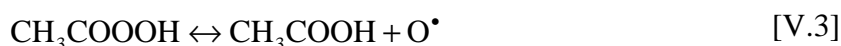
#### Análisis del ácido peracético residual o del radical oxígeno:

El mecanismo de reacción del ácido paracético, en medio acuoso, viene dado por el siguiente equilibrio electroquímico y termodinámico, donde el agua interviene como disolvente y como reactivo, al encontrarse en exceso:





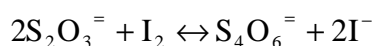
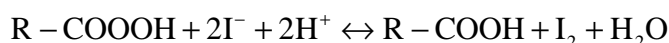
Este equilibrio tiende, al ir diluyéndose, a desplazarse hacia los productos, pero por tratarse de un equilibrio electroquímico, puede resultar un tanto impredecible. Por otro lado, y paralelamente a este equilibrio tienen lugar otras dos reacciones. En la primera, el ácido paracético, se descompone en ácido acético y radical oxígeno (oxígeno atómico); mientras que en la segunda, el peróxido de hidrógeno se descompone en agua y radical oxígeno (oxígeno atómico).



Son los radicales oxígeno procedentes de ambas reacciones los que proporcionan el fuerte poder oxidante del ácido paracético.

La reacción del peróxido de hidrógeno para formar agua, puede interrumpirse mediante la adición de catalasa que inhibe dicha reacción, con lo que todo el oxígeno atómico que se obtenga procederá de la descomposición del APA en ácido acético. Análogamente, la adición de permanganato, provoca la oxidación del peróxido de hidrógeno, con lo que el oxígeno atómico formado será el procedente de dicha reacción, por estar dicho mecanismo favorecido.

En la yodometría, método analítico empleado para cuantificar el APA que no reacciona dentro del intercambiador de calor, se valoraba el yodo molecular formado al añadir yoduro sódico a la muestra [IV.22 y IV.24], con tiosulfato, que reducía de nuevo el yodo molecular a yoduro.



Ahora bien, teniendo en cuenta, la reacción que sufre el APA para dar ácido acético y oxígeno atómico; y la reacción del peróxido de hidrógeno para formar agua y

oxígeno atómico, lo que realmente se valora es el conjunto de los radicales oxígeno procedentes de ambas reacciones:



Todo lo expuesto justifica el valor de 1.14 ppm de APA residual encontrado en el tubo 5, cuando se había partido de 1 ppm de APA. En cuanto a valores inferiores de APA residual, tales como 0.76 encontrado en el tubo 7, partiendo como en el caso anterior de una dosis de 1 ppm de APA, se explican por una mayor reacción del APA a su paso por el intercambiador de calor

Estos resultados han sido corroborados internamente, por los experimentos realizados por Concepción Sánchez Ruiz, doctoranda del programa de doctorado del departamento de Ciencias y Técnicas del Agua y Medio Ambiente, de la Universidad de Cantabria. Trabaja con el *Grupo Biopelícula* (grupo afín a estos estudios) y utilizan el ácido peracético como desinfectante.

#### *Análisis de biocida residual total en el intercambiador n° 2:*

En este intercambiador de calor han actuado dos biocidas, sal de bromo más NaClO y ácido peracético, pero sólo se analizan los datos referentes al primero de ellos. En la gráfica de la figura V.26, se muestra la concentración del biocida comercial con la obtenida en el efluente, apreciándose que para concentraciones de 1ppm de sal de Br + NaClO se alcanzan concentraciones muy bajas en el efluente del intercambiador, menores a 0.1 ppm.

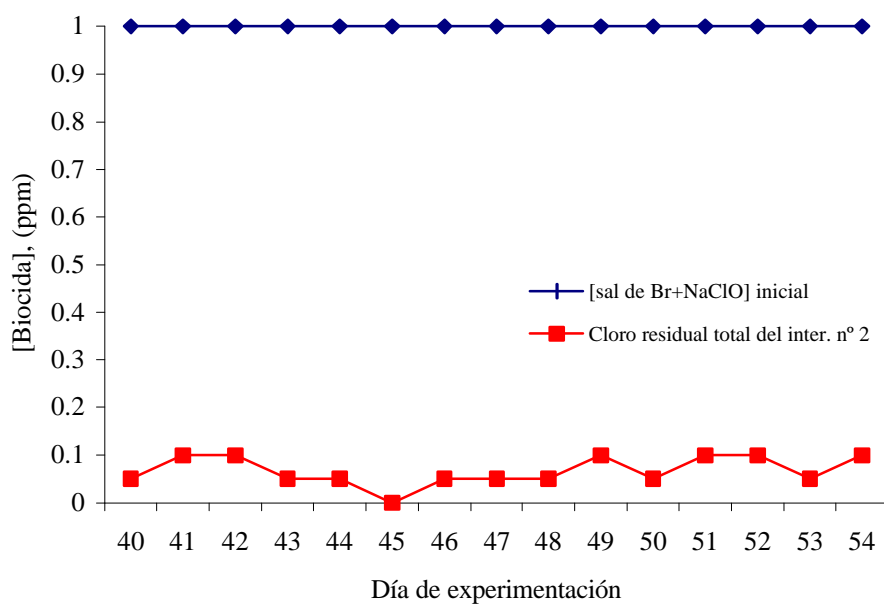


Figura V.26. Concentración de biocida inicial (sal de bromo + NaClO) y residual para la fase de tratamiento en el intercambiador de calor nº 2 del experimento A.

Comparación de tratamientos para los 8 tubos de experimentación:

Se comparan los resultados de todas las pendientes de tratamiento de todos los tubos obtenidas en la que se ha denominado segunda fase de tratamiento. Además, se analizan los resultados obtenidos de restar los valores medios de  $f$  y  $R_f$  de la fase estable de tratamiento con la fase de inducción, para comparar que tubos tienen los datos menores que indiquen una mayor proximidad a las condiciones de tubo limpio.

En la tabla V.19 se aprecia que los valores más bajos se tienen para los tubos tratados con el biocida comercial, tanto para el material AISI 316 L como para el AISI 316 Ti (tubos 6 y 8). Después les siguen los tubos 5 y 7, dosificados con ácido peracético, experimentando valores sensiblemente mayores, y los tubos 1 y 3 con NaClO, donde se alcanzan los mayores valores de  $f$  y  $R_f$  en lo que se refiere a tratamientos químicos.

En el tratamiento físico de inversión de flujo, los tubos 2 y 4 experimentan en las pendientes decrecientes de  $R_f$  valores perceptiblemente más bajos que en el tratamiento con NaClO, sin embargo, al establecer la diferencia de esta variable entre los datos obtenidos en la fase de tratamiento y la de inducción, se observa que los valores son elevados sobre todo para el tubo 4 (debido a que este tubo en la fase de inducción tenía puntos por debajo del valor inicial, figura V.8).

En esta tabla V.19, en los tubos tratados con el sistema físico de inversión de flujo no se han representado las pendientes de tratamiento del factor de fricción puesto que ya se ha visto que son positivas 8 (figura V.9); luego el tubo 2 se puede acercar a las condiciones de tubo limpio, con la limitación de que tiene una fina capa de biofouling adherida a él de alta rugosidad que impide al parámetro  $f$  decrecer.

Tabla V.19. Comparación de resultados referentes al tratamiento para los ocho tubos de experimentación.

Tubo y material	Tratamiento	$R_f(-)$	$f(-)$	$\Delta R_f$	$\Delta f$
1 (AISI 316 L)	NaClO	0.0483	0.0014	0.05	0.008
2 (AISI 316 L)	I/F	0.036	—	0.08	0.021
3 (AISI 316 Ti)	NaClO	0.0608	0.0029	0.15	0.009
4 (AISI 316 Ti)	I/F	0.0463	—	0.59	0.043
5 (AISI 316 L)	APA	0.0183	0.002	0.06	0.005
6 (AISI 316 L)	Sal Br + NaClO	0.0152	0.0021	0.04	0
7 (AISI 316 Ti)	APA	0.0235	0.002	0.06	0.012
8 (AISI 316 Ti)	Sal Br + NaClO	0.0262	0.002	0.04	0.002

#### V.1.1.1.3. Medidas directas en el sistema portaprobetas

Una vez finalizado el proceso de experimentación se ha planteado conocer cuales son los porcentajes de los sólidos volátiles y los sólidos fijos que componen el

depósito de biofouling adherido a la superficie interna de los tubos de los dos intercambiadores de calor para poder conocer si hay indicios de posibles incrustaciones.

Los sólidos volátiles están directamente relacionados con la cantidad de materia orgánica que forman la biopelícula más parte de los carbonatos existentes. De los sólidos fijos se podría decir que están relacionados con la mayoría de las sales inorgánicas disueltas en el medio acuoso. Por este motivo y con un error despreciable, se puede llegar a la conclusión de que los sólidos volátiles corresponden con la materia orgánica y los sólidos fijos con la materia inorgánica.

Los resultados de las medidas obtenidas en el sistema portaprobetas (figura IV.44) se presentan en la tabla V.20, donde se indican las dimensiones y el material de las probetas y los pesos iniciales en las condiciones de tubo limpio ( $P_0$ ). El peso correspondiente de la probeta al extraerse, al final del proceso de experimentación, se designa como biopelícula húmeda ( $P_1$ ). Posteriormente, se introduce en la estufa de desecación a 105 °C, hasta peso constante, quedando los sólidos totales ( $P_2$ ). Por último, la probeta se incinera en el horno-mufla hasta alcanzar la temperatura de 550 °C obteniendo así el valor de los sólidos fijos totales adheridos ( $P_3$ ).

Las tablas V.21 y 22 muestran los porcentajes de agua, sólidos volátiles y fijos, del depósito de biofouling adherido a las portaprobetas, obtenido de los datos de la tabla V.20. Los valores en porcentajes expresados en estas tablas se obtienen en base a las siguientes relaciones:

$$P_1 - P_2 = \text{agua} \quad [\text{V.6}]$$

$$P_2 - P_3 = \text{volátiles} \quad [\text{V.7}]$$

$$P_3 - P_0 = \text{cenizas} \quad [\text{V.8}]$$

$$P_1 - P_0 = \text{biofouling} \quad [\text{V.9}]$$

$$P_2 - P_0 = \text{sólidos totales} \quad [\text{V.10}]$$

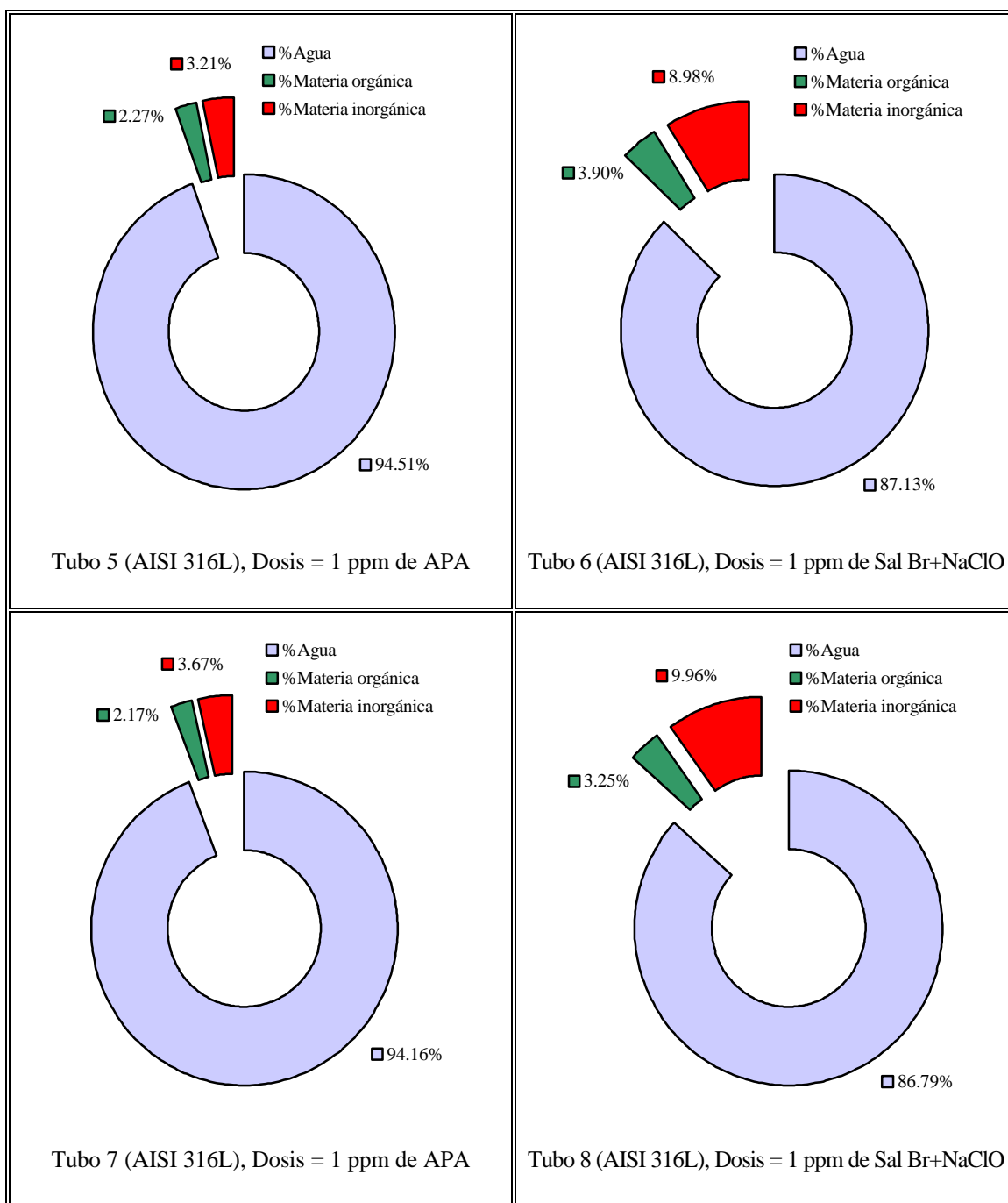
Tabla V.20. Medidas gravimétricas en el sistema portaprobetas para el experimento A.

Numeración de la probeta	Tubo intercamb.	Material	L, (mm)	P <sub>0</sub> , (g)	P <sub>1</sub> , (g)	P <sub>2</sub> , (g)	P <sub>3</sub> , (g)
Intercambiador de calor-condensador n° 1							
1p	1	AISI 316L	69.5	30.9707	31.0413	30.9769	30.9751
2p	2	AISI 316L	70.1	31.5048	31.7124	31.5349	31.5214
3p	3	AISI 316Ti	69.2	23.2966	23.3753	23.3051	23.3034
4p	4	AISI 316Ti	70.4	23.7638	24.0134	23.8021	23.7869
Intercambiador de calor-condensador n° 2							
5p	5	AISI 316L	69.5	31.2562	31.3046	31.2589	31.2578
6p	6	AISI 316L	70.5	31.6786	31.7068	31.6822	31.6811
7p	7	AISI 316Ti	70.3	23.6948	23.7456	23.6978	23.6967
8p	8	AISI 316Ti	70.1	23.7151	23.7459	23.7192	23.7182

Tabla V.21. Diferencia de porcentajes de materia orgánica e inorgánica para los tubos del intercambiador de calor n° 1.



Tabla V.22. Porcentajes de agua, materia orgánica e inorgánica de la capa de biofouling depositada en el interior de los tubos del intercambiador de calor nº 2.





Los espesores de biofouling depositado en los tubos obtenidos según la ecuación [IV.11] se muestran en la tabla V.23. Este espesor corresponde al peso húmedo de la probeta ( $P_1$ ), es decir, una vez extraída ésta del sistema portaprobetas y ser sometida a un proceso de secado al aire.

Tabla V.23. Espesores de biofouling obtenidos con el sistema portaprobetas al final del experimento.

Tubo inter.	1	2	3	4	5	6	7	8
Dosis	NaClO	I/F	NaClO	I/F	APA	Br+NaClO	APA	Br+NaClO
Nº Probeta	1p	2p	3p	4p	5p	6p	7p	8p
$\varepsilon$ ( $\mu\text{m}$ )	33.544	97.845	35.306	110.103	22.985	13.231	23.856	14.499

De estos resultados se puede concluir que parece existir una relación directa entre el contenido de materia orgánica e inorgánica del depósito de biofouling y el tratamiento efectuado. Hay que resaltar que los tubos dosificados con ácido peracético presentan en la capa de biofouling las mayores cantidades de agua, siendo ligeramente superior el contenido de materia orgánica.

La biopelícula con mayor contenido en sólidos la presentan los tubos tratados con sistemas físicos de inversión de flujo. En estos tubos es donde se encuentran las mayores cantidades de materia orgánica; además, los espesores obtenidos de las probetas muestra son apreciablemente mayores, con lo que se puede llegar a la conclusión que la biopelícula adherida a estos tubos, que sufren un tratamiento físico de limpieza, es más compacta y las fuerzas de adhesión son mayores que en las biopelículas adheridas a los tubos dosificados con tratamientos químicos.

### V.1.1.2. MONITOR MCMDIB

En el apartado IV.2 de la metodología experimental se describen las características y el funcionamiento de este monitor MCMDIB o Monitor Combinado de Medición Directa e Indirecta de Biofouling, que trabaja en paralelo con la planta piloto de intercambiadores de calor.

A este monitor no se le ha acoplado el equipo dosificador de reactivos, solamente se estudia el crecimiento del biofouling adherido a las probetas, sin aplicar ningún tratamiento de eliminación, ni físico ni químico.

Como su nombre indica, es capaz de medir el biofouling adherido al interior del tubo de forma directa a través de espesor (medidas gravimétricas), y por el método indirecto, mediante las propiedades de transporte de fluido. Este monitor no tiene instalado el sensor de presión diferencial, por lo tanto, no se dispone del parámetro de factor de fricción. Las medidas que se han tomado manualmente cada día son: temperatura de entrada y salida de agua de refrigeración, temperatura de simulación de condensación o del agua calefacción en la carcasa del intercambiador (40 °C) y caudal del agua de refrigeración. Con estas medidas y conocidas las características del material, mediante la ecuación [IV.13] se obtiene el parámetro de resistencia a la transferencia de calor,  $R_f$ .

En este experimento A, se ha trabajado con el material AISI 316L y se han introducido seis probetas muestra en el monitor (figura IV.45). El tiempo del experimento se estimó en 60 días luego el intervalo de muestreo de las probetas es de 10 días; como el periodo real del ensayo ha sido de 54 días, las cinco primeras medidas directas corresponden con los días 10, 20, 30, 41 y 50 de experimentación y la sexta medida pertenece al último día del experimento.

Los resultados de las medidas gravimétricas, en los diferentes tiempos de muestreo, obtenidas en el monitor se presentan en la tabla V.24, donde se indican las

dimensiones y los pesos iniciales en las condiciones de tubo limpio ( $P_0$ ). Como en el caso del sistema portaprobetas de la planta piloto de intercambiadores de calor, el peso correspondiente de la probeta nada más extraerla y ser escurrida, se designa como biopelícula húmeda ( $P_1$ ). Posteriormente, cuando se introduce en la estufa de desecación ( $105\text{ }^\circ\text{C}$ ) se obtiene un peso constante correspondiente a los sólidos totales ( $P_2$ ). Por último, la probeta se calienta en el horno-mufla hasta alcanzar la temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  obteniendo así el valor de los sólidos fijos totales adheridos ( $P_3$ ).

De esta forma, además de obtener los diferentes espesores durante el proceso de experimentación, se puede analizar las características de la biopelícula adherida en lo que se refiere al contenido de los sólidos totales volátiles y fijos.

Tabla V.24. Medidas gravimétricas en el monitor MCMDIB para el de material AISI 316 L de diámetros interior y exterior 9.4 y 12.7 mm, respectivamente.

Día de experim.	Día de muestreo	Nº de probeta	Longitud, (mm)	Peso inicial, $P_0$ (g)	Peso húmedo, $P_1$ (g)	Peso $105^\circ\text{C}$ , $P_2$ (g)	Peso $550\text{ }^\circ\text{C}$ , $P_3$ (g)
10	22/08/97	1A	79.2	35.6889	35.7752	35.7195	35.7015
20	01/09/97	2A	79.1	35.5483	35.6993	35.5675	35.5626
30	11/09/97	3A	78.0	35.1595	35.5918	—	—
41	22/09/97	4A	78.3	35.3482	35.9518	35.4240	35.4073
50	01/10/97	5A	78.9	35.5029	36.0953	35.5785	35.5694
54	05/10/97	6A	79.8	35.9816	36.6244	36.0587	36.0429

La figura V.27 muestra la evolución del espesor húmedo de biofouling adherido durante el proceso de experimentación. La evolución del crecimiento de biofouling sigue una curva sigmoïdal, en la que se evidencia un periodo de inducción, hasta el día 20, de leve crecimiento del espesor; un periodo exponencial de elevada pendiente lineal de valor 9.6 hasta el día 40, y una fase de aplanamiento, a partir del día 40 hasta el final de experimentación.

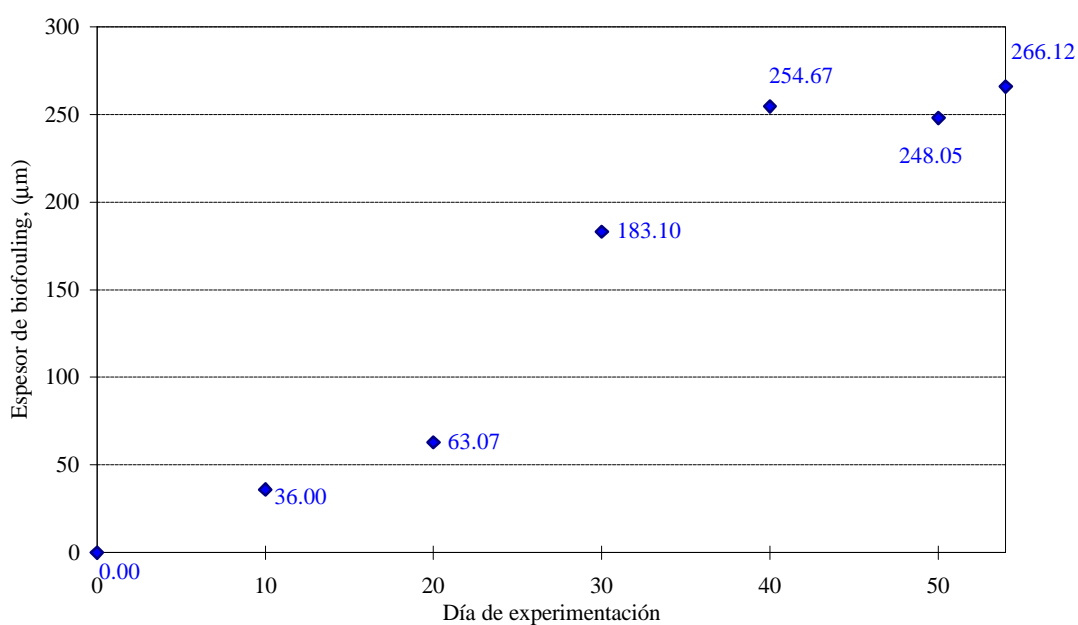


Figura V.27. Espesores de biofouling a lo largo del experimento A obtenidos en el monitor MCMDIB.

Los valores manuales tomados cada día del experimento, para el cálculo de  $R_f$  se observan en la tabla V.25.

Tabla V.25. Resultados de las mediciones manuales de caudal y temperaturas para el cálculo de  $R_f$  en el monitor MCMDIB para el experimento A.

Día exper.	Caudal, Q, (L/min)	T <sup>a</sup> ent. agua refriger., (°C)	T <sup>a</sup> sal. agua refriger. (°C)	R <sub>f</sub> , (m <sup>2</sup> C/kw)	Día exper.	Caudal, Q, (L/min)	T <sup>a</sup> ent. agua refriger., (°C)	T <sup>a</sup> sal. agua refriger. (°C)	R <sub>f</sub> , (m <sup>2</sup> C/kw)
0	8.10	22.9	23.5	0.97	28	7.89	21.4	21.9	1.26
1	7.94	22.4	23.1	0.86	29	8.00	21.2	21.7	1.16
2	8.05	22.3	22.9	0.92	30	8.10	21.6	22.1	1.27
3	8.10	22.7	23.3	0.87	31	8.05	16.3	16.9	1.28
4	7.74	22.0	22.7	0.83	32	8.00	21.5	22.0	1.22
5	8.00	22.4	23.0	0.90	33	8.00	21.1	21.6	1.29
6	8.00	22.9	23.5	0.97	34	8.00	20.2	20.7	1.36
7	7.74	21.5	22.1	0.99	35	7.79	19.8	20.3	1.36
8	8.05	23.7	24.3	0.95	36	7.84	19.6	20.1	1.34
9	8.05	22.1	22.7	1.02	37	7.50	19.8	20.4	1.14
10	7.74	22.2	22.9	0.92	38	7.45	19.9	20.5	1.20
11	7.74	22.2	22.8	1.00	39	7.79	20.0	20.5	1.38
12	7.74	22.1	22.7	1.01	40	7.84	20.7	21.3	1.14
13	8.00	22.7	23.2	1.21	41	8.00	21.5	22.0	1.32
14	8.27	22.2	22.8	0.96	42	7.79	21.3	21.9	1.12
15	8.00	22.1	22.7	0.99	43	7.59	19.9	20.4	1.29
16	8.00	22.4	23.0	1.03	44	8.00	20.0	20.5	1.22
17	8.20	22.7	23.2	1.18	45	8.00	20.4	20.9	1.38
18	8.03	22.5	23.0	1.20	46	8.80	20.6	21.0	1.30
19	8.10	22.2	22.7	1.14	47	9.20	20.4	20.8	1.28
20	8.00	22.3	22.8	1.15	48	8.57	20.4	20.9	1.18
21	8.40	22.4	22.8	1.24	49	8.95	20.7	21.2	1.23
22	8.20	22.5	22.9	1.29	50	8.00	20.6	21.1	1.29
23	8.00	22.6	23.1	1.22	51	8.00	20.5	21.0	1.34
24	7.89	22.4	22.9	1.18	52	8.00	22.9	23.3	1.36
25	8.00	22.2	22.7	1.13	53	8.00	23.0	23.4	1.31
26	8.45	21.9	22.4	1.04	54	8.00	27.3	27.6	1.24
27	8.05	22.0	22.5	1.21	—	—	—	—	—

La figura V.28, muestra la combinación de una medida directa con una indirecta, es decir, la curva de la evolución de la resistencia a la transferencia de calor con el espesor del biofouling adherido a lo largo del tiempo de experimentación.

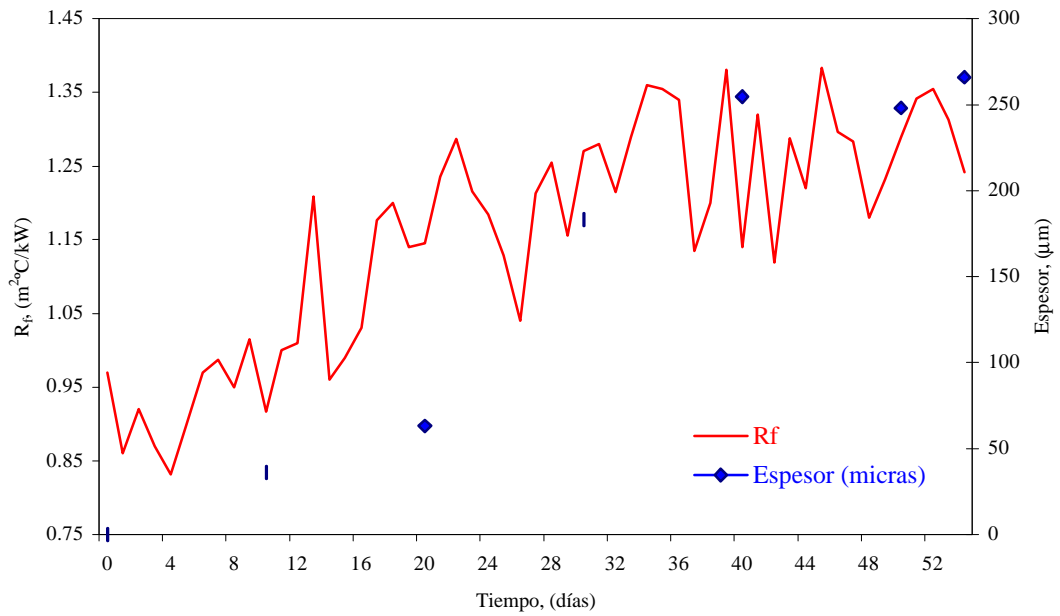


Figura V.28. Evolución de  $R_f$  y del espesor de biofouling en el monitor MCMDIB para el experimento A.

El parámetro  $R_f$ , paralelamente al espesor, presenta una curva característica de crecimiento de biofouling. Como las medidas de este parámetro son diarias se denotan de forma más precisa las fases de la evolución de la biopelícula. Los periodos son similares a los encontrados en las curvas de  $f$  y  $R_f$  para la planta piloto de intercambiadores de calor y son:

- Periodo de inducción hasta el día 12
- Fase de crecimiento logarítmico = del día 12 al 40
- Fase de aplanamiento = del día 40 hasta el final del experimento

Estableciendo en el parámetro  $R_f$  una tendencia exponencial, la ecuación representativa de este periodo de 54 días de crecimiento de biofouling, es la siguiente:

$$R_f = 0.9377 e^{0.0072t}$$

En la tabla V.26 y en la figura V.29 se presentan los porcentajes de agua, materia orgánica e inorgánica del depósito de biofouling adherido en las diferentes probetas a lo largo del tiempo.

Tabla V.26. Porcentajes de agua, materia orgánica e inorgánica del biofouling adherido en las diferentes probetas, en el monitor MCMDIB, para el experimento A.

Día exp.	Probeta	%H <sub>2</sub> O	% Materia orgánica	% Materia inorgánica
10	1A	64.5423	20.8575	<b>14.6002</b>
20	2A	87.2848	3.2450	9.4702
30	3A	—	—	—
41	4A	87.4420	2.7667	9.7913
50	5A	87.2384	1.5361	11.2255
54	6A	88.0056	2.4580	9.5364

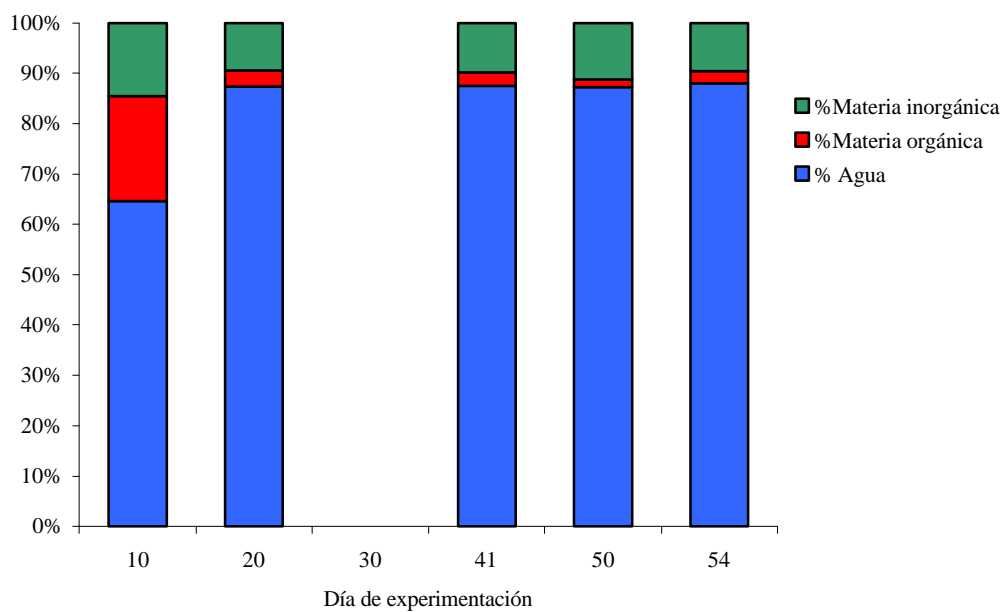


Figura V.29. Evolución de los % de agua, materia orgánica e inorgánica a lo largo del tiempo.

Los datos referentes a la probeta 3A, correspondiente al día 30 del experimento, no se han tomado debido a que se realizaron sobre ésta pruebas para futuros estudios biológicos.

El dato más destacable de estos resultados, es la baja cantidad de porcentaje de agua que presenta el depósito de la probeta 1A en el día 10 del ensayo, que corresponde con la fase de inducción. El motivo de esta diferencia puede ser debido a la alta concentración de microorganismos que están colonizando sobre la superficie formando ellos mismos una matriz polimérica donde queda retenida una pequeña cantidad de materia inorgánica.

En la fase de inducción es en la única donde la materia orgánica es mayor que la inorgánica. A medida que avanza el experimento aumenta el espesor del depósito adquiriendo éste valores similares a los obtenidos en el sistema portaprobetas de la planta piloto de intercambiadores de calor, es decir, depósitos con un contenido de agua del 87%, aproximadamente.

#### V.1.1.3. SEGUIMIENTO MEDIANTE ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICOS DEL AGUA DE MAR

Durante los 54 días del experimento A se realizaron dos veces por semana análisis fisico-químicos en el agua mar, para comprobar las variaciones que sufre esta agua de refrigeración después de pasar por los intercambiadores de calor. Para ello se toman tres muestras:

- a. En el afluente
- b. En el efluente del los intercambiadores de calor de la planta piloto
- c. En el efluente del monitor MCMDIB



### V.1.1.3.1. Evoluciones del pH

En la figura V.30 se aprecian los valores de pH a lo largo del tiempo en los tres puntos de muestreo.

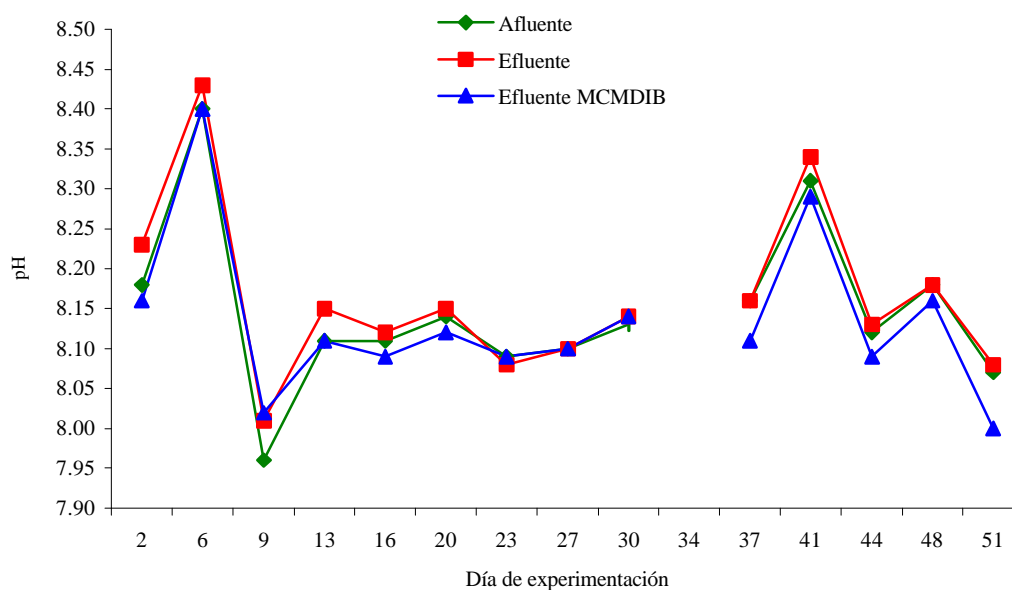


Figura V.30. Valores de pH a lo largo del tiempo en los tres puntos de muestreo.

Teniendo en cuenta que la sensibilidad de pH-metro utilizado es  $\leq 0.1$  upH, se puede decir que las diferencias obtenidas entre el afluente y el efluente no se deban a otras causas que el aparato de medida.

### V.1.1.3.2. Oxígeno disuelto

En la gráfica de la figura V.31 se presentan las cantidades de oxígeno disuelto en los tres puntos de muestreo.

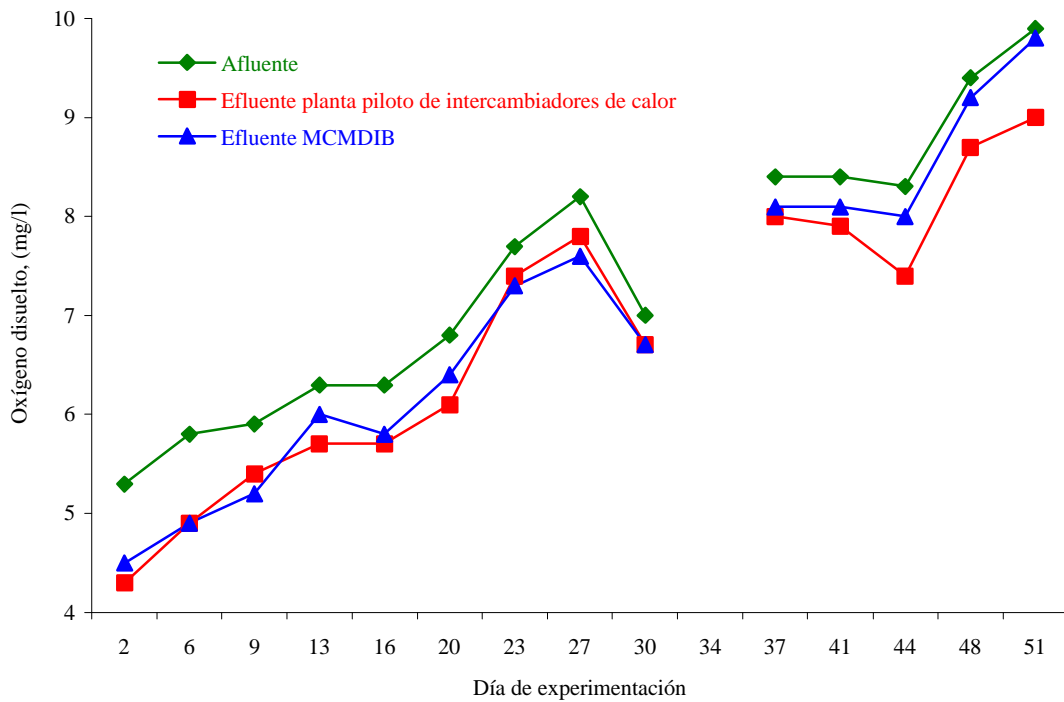


Figura V.31. Oxígeno disuelto a lo largo del experimento en los diferentes puntos de muestreo.

En esta gráfica cabe destacar el aumento de oxígeno disuelto a lo largo del experimento. Como el oxígeno disuelto está directamente relacionado con la temperatura el aumento progresivo de este parámetro estará influenciado por el descenso de temperatura en el agua de refrigeración en el afluyente durante el experimento.

El periodo de duración del experimento es de 54 días, desde mediados de agosto a principios de octubre de 1997, donde la temperatura del agua de mar varió de 22.5 °C a 19.5 °C, aproximadamente. La variación del agua de mar tomada en el tanque nº 1 (figuras IV.11 y IV.13), se representa en la figura V.32.

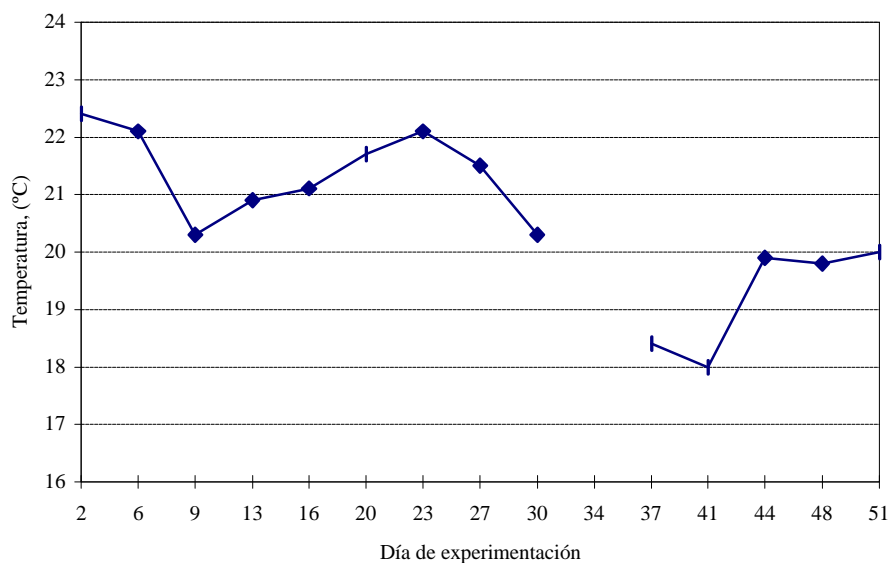


Figura V.32. Temperatura de agua de mar en el afluente a lo largo del experimento.

En la gráfica de la figura V.31 también cabe destacar que la cantidad de oxígeno disuelto es mayor en el afluente comparado con los dos afluentes, puesto que el agua de refrigeración al pasar por los intercambiadores de calor aumenta su temperatura en 2 y 3 °C, dependiendo de la capa aislante de biofouling adherida a los tubos. Este es el motivo, por el cual al principio del experimento, o en condiciones de tubo limpio, la diferencia entre el afluente y los dos efluentes es mayor y a medida que se va adhiriendo la biopelícula a los tubos esta diferencia se hace menor.

A partir del día 40, cuando se dosifican los biocidas, se aprecian las diferencias entre el afluente y los dos efluentes (figura V.33), existiendo una diferencia mayor en el efluente de los intercambiadores de calor de la planta piloto que han sufrido tratamiento químico. En el efluente del monitor MCMDIB el oxígeno disuelto tiende a acercarse a los valores del afluente debido al espesor de la capa de biofouling, que impide la transferencia de calor del agua de calefacción al agua de mar.

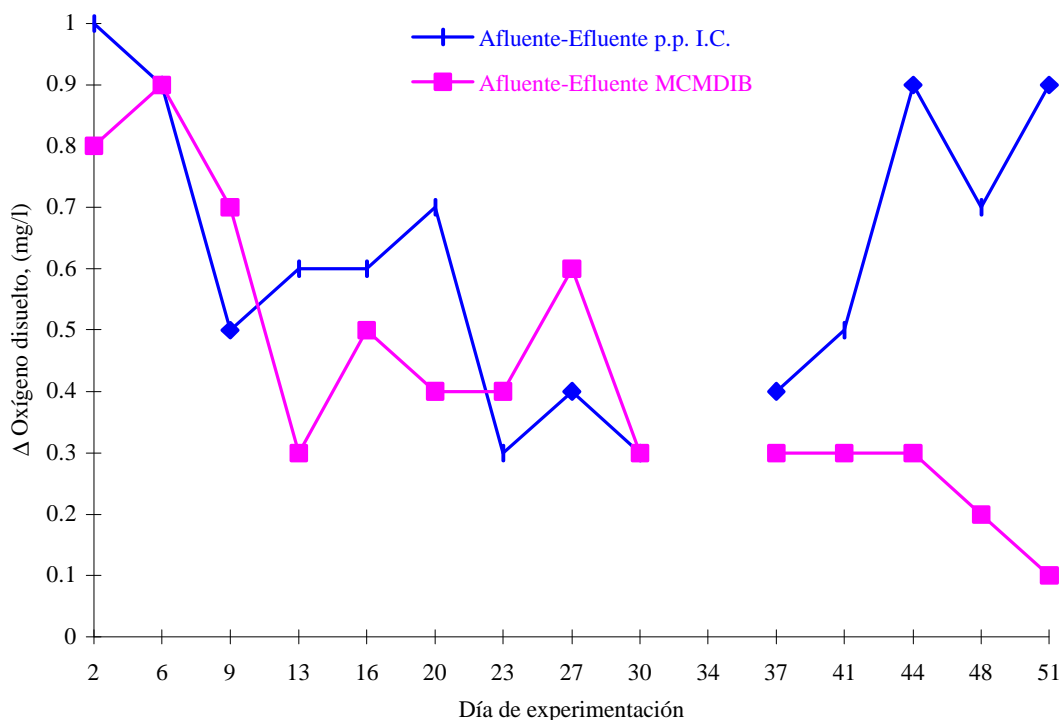


Figura V.33. Diferencias entre el afluyente y los efluentes en el parámetro oxígeno disuelto.

La diferencia más evidente se establece en el periodo de tratamiento en el efluente de los intercambiadores de calor dosificados con biocidas, que al oxidar la materia orgánica puede que utilicen el oxígeno del agua de mar. Esto puede ocurrir, por la acción del ácido peracético, que oxidar la materia orgánica no solo necesita el oxígeno de su descomposición, sino que también utiliza el oxígeno del agua de mar (las ecuaciones [II.140, II.141 y II.142] describen las reacciones de la descomposición del APA).

### V.1.1.3.3. Conductividad eléctrica

En la gráfica de la figura V.34 se presenta la conductividad eléctrica de los tres puntos de muestreo: afluyente, efluente de la planta piloto de intercambiadores de calor y efluente del monitor MCMDIB.

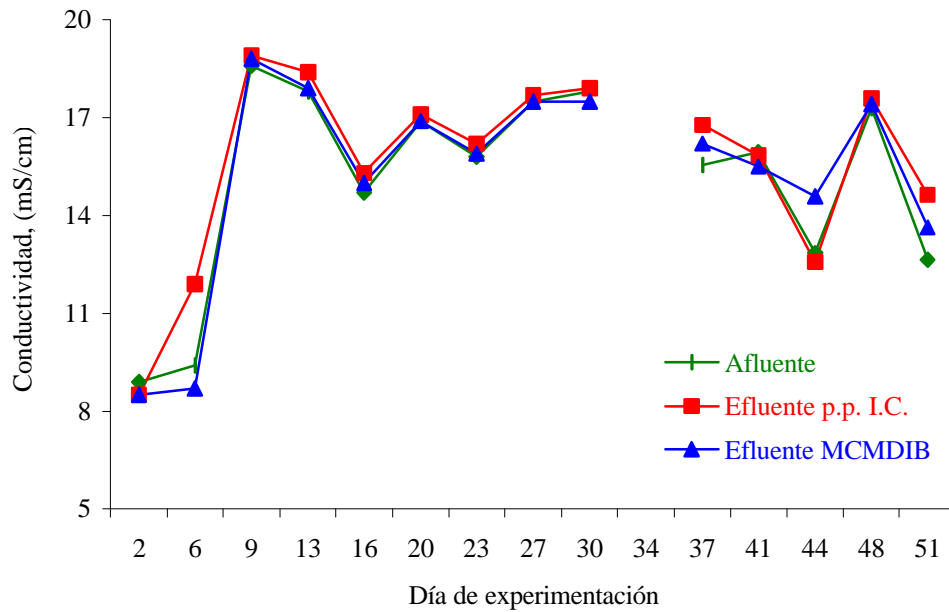


Figura V.34. Conductividad eléctrica en los tres puntos de muestreo.

En esta gráfica se puede apreciar que las tendencias son similares en los tres puntos de muestreo, luego este parámetro no es representativo a la hora controlar el biofouling adherido en el interior de los tubos de los intercambiadores de calor.

## V.1.2. EXPERIMENTO B

Como en el experimento A, primero se analizan los resultados obtenidos en la planta piloto de intercambiadores de calor, a continuación, se presentan los del monitor MCMDIB, para finalizar con el seguimiento mediante análisis químico.

### V.1.2.1. PLANTA PILOTO DE INTERCAMBIADORES DE CALOR

Los objetivos principales, en la planta piloto de intercambiadores de calor, en este experimento son: optimizar la concentración de los biocidas que han tenido mejores resultados en el experimento A, estudiar un nuevo tratamiento físico de eliminación de biofouling denominado de recirculación del agua de refrigeración y aumentar la temperatura en carcasa hasta 45 °C para observar la evolución del biofouling.

Inicialmente se analizan los resultados obtenidos por la medición indirecta basada en las propiedades de transporte del fluido; para ello, se han realizado las gráficas representativas de las variables factor de fricción y resistencia a la transferencia de calor, a partir de los parámetros temperatura, incremento de presión diferencial y caudal. A continuación, se presentan los resultados de las medidas directas obtenidas en el sistema portaprobetas.

Para el análisis pormenorizado del estudio se ha dividido el experimento en cuatro fases. 1) En la primera se comparan el método físico de inversión de flujo con los tratamientos químicos de dosificación de APA y biocida comercial, pero ahora aplicados ambos desde el inicio de la experimentación. 2) En la segunda fase se estudia el nuevo método físico de eliminación de biofouling basado en la recirculación del agua de mar. 3) En la tercera fase se aumenta la temperatura en carcasa hasta los 45 °C citados, para estudiar la influencia de este cambio en el crecimiento de biofouling. 4) En

la cuarta fase se valora la eliminación de biofouling según los tratamientos aplicados en las fases anteriores.

#### V.1.2.1.1. Primera fase de experimento B, (B<sub>1</sub>)

En esta primera fase del estudio se van a comparar los métodos físicos con los métodos químicos, para ello, primero se exponen y analizan los resultados del intercambiador n°1, donde dos de los tubos se dejan como tubos de control y sobre los otros se aplica un tratamiento físico.

A continuación, se presentan los resultados del intercambiador n° 2, donde se tratan todos los tubos con distintos biocidas.

#### Intercambiador de calor n° 1

La figura V.35 muestra las tendencias de las evoluciones del factor de fricción de los tubos del intercambiador de calor n° 1 en los 23 días de experimentación, donde los tubos 1 (AISI 316 L) y 3 (AISI 316 Ti) son de control y a los tubos 2 (AISI 316 L) y 4 (AISI 316 Ti) se les ha aplicado el tratamiento de inversión de flujo.

En el gráfico se puede observar que los cuatro tubos siguen una evolución similar. Tal como ocurre en el experimento A, los valores de factor de fricción iniciales en el material de acero inoxidable AISI 316 L están por debajo de los del AISI 316 Ti, y como ya se ha dicho en el experimento anterior, el único factor posible que puede afectar al crecimiento del biofouling es la rugosidad interna del material, ya que el tratamiento superficial al que han sido sometidos los materiales es el mismo, estirado en frío y recocido.

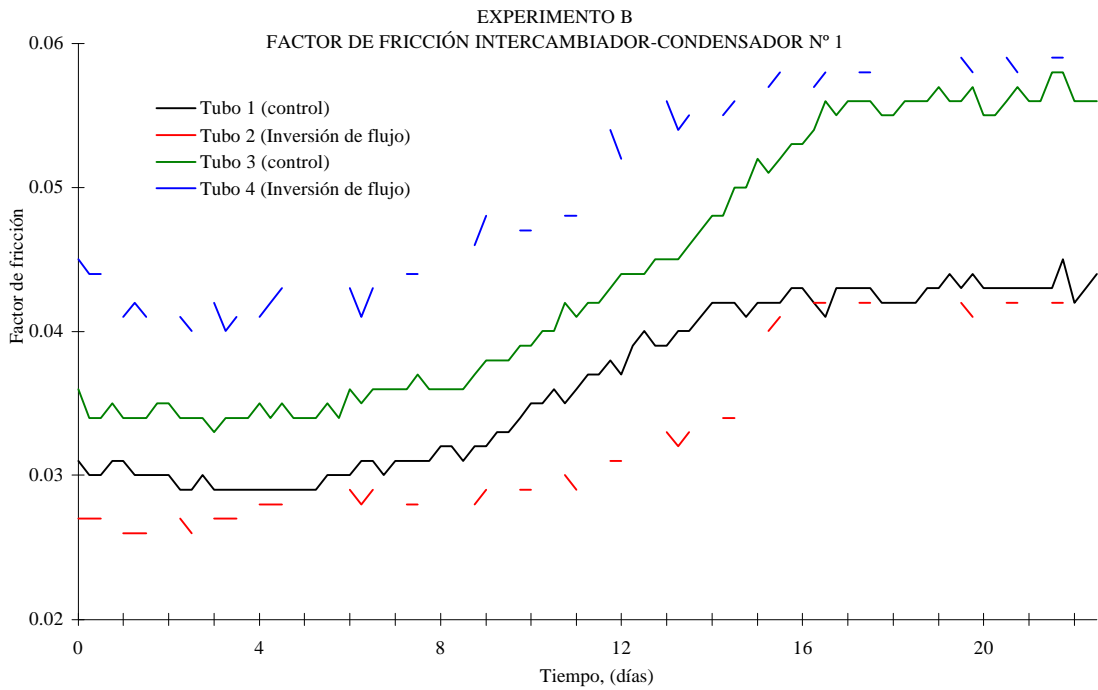


Figura V.35. Factor de fricción para los tubos del intercambiador n° 1 para la primera fase del experimento B de 23 días de duración.

Además, tanto en los tubos de control como los que han sufrido tratamiento físico de inversión de flujo, las tendencias del factor de fricción siguen la curva sigmoideal característica de estos procesos. La diferencia entre cada uno de los tubos radica en que dependiendo del material y el tratamiento, el periodo de las fases y el valor de las pendientes. A continuación, en la tabla V.27 se establecen los tiempos de las fases de la curva sigmoideal para cada tubo, así como la pendiente lineal  $m$  en la fase de crecimiento:



Tabla V.27. Tiempos de las fases de la curva sigmoideal y pendiente “m” de crecimiento.

Tubo y material	Tiempo, (días)			
	Fase de Inducción	Fase crecimiento	Fase de aplanamiento	m
Tubo 1 (AISI 316 L)	8	8 a 14	A partir del día 14	$4 \cdot 10^{-4}$
Tubo 2 (AISI 316 L)	8	8 a 16	A partir del día 17	$5 \cdot 10^{-4}$
Tubo 3 (AISI 316 Ti)	8	11 a 17	A partir del día 17	$6 \cdot 10^{-4}$
Tubo 4 (AISI 316 Ti)	8	11 a 17	A partir del día 14	$4 \cdot 10^{-4}$

De estos resultados se desprende que la fase de inducción es mayor para los tubos tratados con inversión de flujo.

Si se comparan estos resultados con los del experimento A, para los tubos de control, se tiene que los periodos en este experimento tienen una pequeña fase de adelanto. En el experimento A los periodos eran de 12 días para la fase de inducción, del 12 al 24 correspondía a la fase exponencial y a partir de día 24 se establecía la fase de aplanamiento. Luego el adelanto es de 4 a 6 días para la fase de inducción y de 7 a 10 días para el periodo de aplanamiento. Este fenómeno se puede explicar porque ha podido quedar una película remanente del experimento anterior que favorezca el crecimiento del biofouling, aunque ya se ha explicado en el plan experimental que entre cada experimento se ha realizado una limpieza mecánica.

En el experimento anterior se observó que en la fase de inducción del tubo 4 presentaba una curva convexa, con puntos por debajo del valor inicial. Este descenso inicial en la resistencia a la fricción en el tubo AISI 316 Ti sugería que es un tubo con una cierta rugosidad interna, es decir, el biofouling se va acumulando entre los elementos propios de rugosidad. Aunque de forma menos acusada el tubo 7 del experimento A, también presenta esta curva en el periodo de inducción.

En este experimento, el tubo 4 presenta valores de  $f$  por debajo del valor inicial, aunque la diferencia es muy pequeña, como se observa en las relaciones siguientes para los ocho primeros días:

$$\text{Para } t = 0 \quad f = 0.045$$

$$t = 2 \quad f = 0.040$$

$$t = 4 \quad f = 0.042$$

$$t = 6 \quad f = 0.042$$

$$t = 8 \quad f = 0.044$$

Esto puede ser debido a la película remanente que cubre las rugosidades del tubo. Las diez pasadas con la escobilla de nylon por el diámetro interno del tubo no han sido capaces de eliminar la película del interior de las rugosidades formada en el experimento A, por ello, el mínimo de la convexidad se produce antes.

Para analizar si el tratamiento de inversión de flujo ha surtido algún efecto sobre el biofouling adherido se comparan con los tubos de control y se establecen los valores medios en las fases de inducción y en las de aplanamiento, para ver la diferencia entre ellos. Estos resultados se presentan en la tabla V.28.

Tabla V.28. Diferencia entre los valores medios de  $f$  en la fase de aplanamiento y de inducción para los tubos del intercambiador nº 1.

	Valores medios de $f$ en la fase de inducción	Valores medios de $f$ en la fase de aplanamiento	$\Delta f$ entre las fases de aplanamiento e inducción
Tubo 1	0.030	0.043	0.013
Tubo 2	0.028	0.042	0.014
Tubo 3	0.027	0.056	0.029
Tubo 4	0.043	0.059	0.016

El crecimiento mayor del factor de fricción se establece en los tubos de acero AISI 316 Ti comparado con los de AISI 316 L. Y es mayor el crecimiento de  $f$  en los tubos de control que en los que sufren tratamiento de inversión de flujo, aunque esta diferencia no es muy apreciable.

A continuación, se relacionan las ecuaciones resultantes para cada una de las fases, aproximándose las fases de inducción y aplanamiento a tendencias lineales ( $f_{\text{Inducción}}$  y  $f_{\text{Aplanamiento}}$ ) y la fase de crecimiento a una evolución exponencial ( $f_{\text{Exponencial}}$ ).

Tubo 1 de control (AISI 316 L):

$$f_{\text{Inducción (t=0-8d)}} = 8 \cdot 10^{-6} t + 0.0297 \quad [\text{V.11}]$$

$$f_{\text{Exponencial (t=8-14d)}} = 0.0302 e^{0.0118t} \quad [\text{V.12}]$$

$$f_{\text{Aplanamiento (t=14-23d)}} = 6 \cdot 10^{-5} t + 0.0414 \quad [\text{V.13}]$$

Tubo 2 tratado con inversión de flujo (AISI 316 L):

$$f_{\text{Inducción (t=0-11d)}} = 7 \cdot 10^{-5} t + 0.0262 \quad [\text{V.14}]$$

$$f_{\text{Exponencial (t=11-17d)}} = 0.028 e^{0.0165t} \quad [\text{V.15}]$$

$$f_{\text{Aplanamiento (t=17-23d)}} = 4 \cdot 10^{-6} t + 0.0418 \quad [\text{V.16}]$$

Tubo 3 de control (AISI 316 Ti):

$$f_{\text{Inducción (t=0-8d)}} = 5 \cdot 10^{-5} t + 0.0338 \quad [\text{V.17}]$$

$$f_{\text{Exponencial (t=8-17d)}} = 0.0345 e^{0.0123t} \quad [\text{V.18}]$$

$$f_{\text{Aplanamiento (t=17-23d)}} = 4 \cdot 10^{-5} t + 0.0555 \quad [\text{V.19}]$$

Tubo 4 tratado con inversión de flujo (AISI 316 Ti):

$$f_{\text{Inducción (t=0-11d)}} = 1 \cdot 10^{-4} t + 0.0408 \quad [\text{V.20}]$$

$$f_{\text{Exponencial (t=11-17d)}} = 0.0496 e^{0.0073t} \quad [\text{V.21}]$$

$$f_{\text{Aplanamiento (t=17-23d)}} = 4 \cdot 10^{-5} t + 0.058 \quad [\text{V.22}]$$

Los resultados experimentales correspondientes a la resistencia a la transferencia de calor para el intercambiador-condensador n° 1 se presentan en la figura V.36.

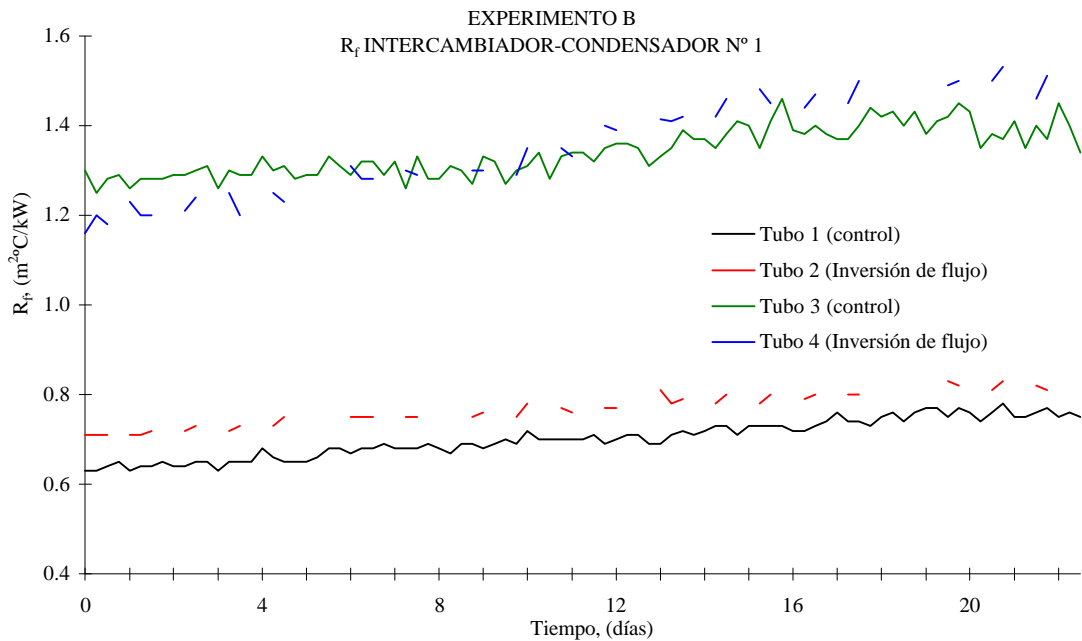


Figura V.36. Resistencia a la transferencia de calor del intercambiador n°1 para los 23 primeros días del experimento B.

En esta gráfica lo primero que cabe resaltar es el orden de los valores del parámetro  $R_f$  en función del material. Los valores de  $R_f$  para los tubos 1 y 2 de material acero inoxidable AISI 316 L están comprendidos entre 0.6 y 0.8 m<sup>2</sup>C/kW, mientras que los tubos 3 y 4 (AISI 316 Ti) varían entre 1.2 y 1.4 m<sup>2</sup>C/kW, aproximadamente.

Para apreciar mejor las evoluciones de este parámetro se analizan por separado las tendencias de los dos materiales; así, los escenarios representados en la figura V.37 describen el crecimiento de biofouling de los tubos de acero inoxidable austenítico AISI 316 L del intercambiador n° 1.

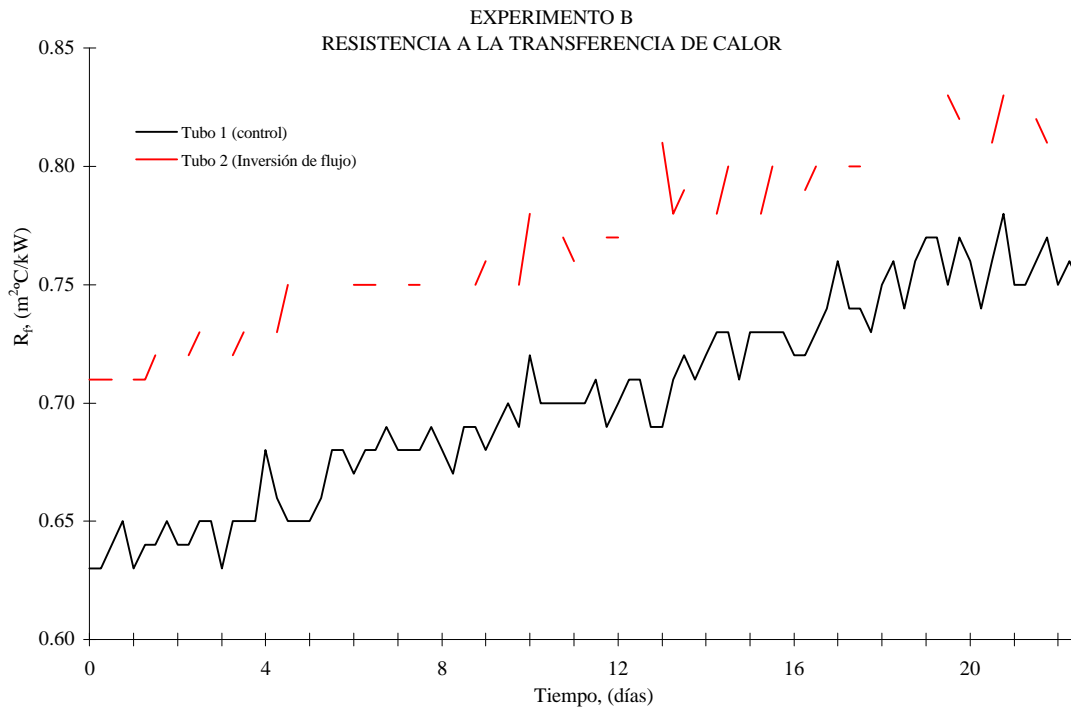


Figura V.37. Resistencia a la transferencia de calor para los tubos 1 y 2 del intercambiador de calor nº 1 en los 23 primeros días del experimento B.

En esta gráfica se puede observar que las curvas de  $R_f$  para los dos tubos se aproximan a la curva sigmoideal característica del crecimiento de biofouling, aunque el tubo 2 sufra el tratamiento físico de inversión de flujo. Las fases de estas curvas no son tan claras como en el parámetro del factor de fricción sobre todo el cambio de la fase de inducción a la exponencial. Sin embargo, si se aprecia que la fase de aplanamiento comienza a partir del día 17 del experimento.

Las curvas sigmoideales para el tubo de control y el de inversión de flujo se van a diferenciar en el exponente o en la pendiente de la curva, que tendría que ser más pequeño en el tubo 2 tratado con el método físico de eliminación de biofouling, si éste realiza algún efecto en el depósito que se va formando. El tubo 1 parte de un valor inicial de  $R_f$  igual a  $0.63 \text{ m}^2\text{C}/\text{kW}$  y alcanza un valor máximo el día 23 de  $0.77 \text{ m}^2\text{C}/\text{kW}$ , mientras que el tubo 2 con tratamiento tiene un valor inicial y final igual a de  $0.71$  y  $0.8 \text{ m}^2\text{C}/\text{kW}$ , respectivamente. Luego, el tubo de control tiene una variación de

$R_f$  de valor  $0.14 \text{ m}^2\text{C/kW}$  en tanto que el tubo tratado cuenta con una variación mucho más pequeña igual a  $0.09 \text{ m}^2\text{C/kW}$ .

A continuación, se presentan las ecuaciones exponenciales que aproximan las tendencias de estos tubos:

Tubo 1 (control):

$$R_{f(t=0-23d)} = 0.6337 e^{0.0022t} \quad [\text{V.23}]$$

Tubo 2 (inversión de flujo):

$$R_{f(t=0-23d)} = 0.7109 e^{0.0017t} \quad [\text{V.24}]$$

Como se ha señalado anteriormente el exponente de la ecuación [V.24] es más pequeño que el de la ecuación [V.23].

La gráfica de la figura V.38 muestra el parámetro de resistencia a la transferencia de calor para los tubos de acero inoxidable austenítico AISI 316 Ti del intercambiador de calor nº 1 para los 23 primeros días del experimento B. Los valores del eje de ordenadas de esta gráfica son superiores a los de la gráfica anterior donde se representaban los tubos de acero inoxidable AISI 316L.

En esta gráfica también se observa para los dos tubos la curva sigmoideal característica de la evolución de biofouling. En la evolución del tubo 3 se aprecian claramente las fases de inducción, crecimiento exponencial y aplanamiento, que al igual que el parámetro  $f$ , tienen la misma duración.

La figura V.39 muestra las evoluciones de  $f$  y  $R_f$  para el tubo 3, donde se muestran estas tres fases.

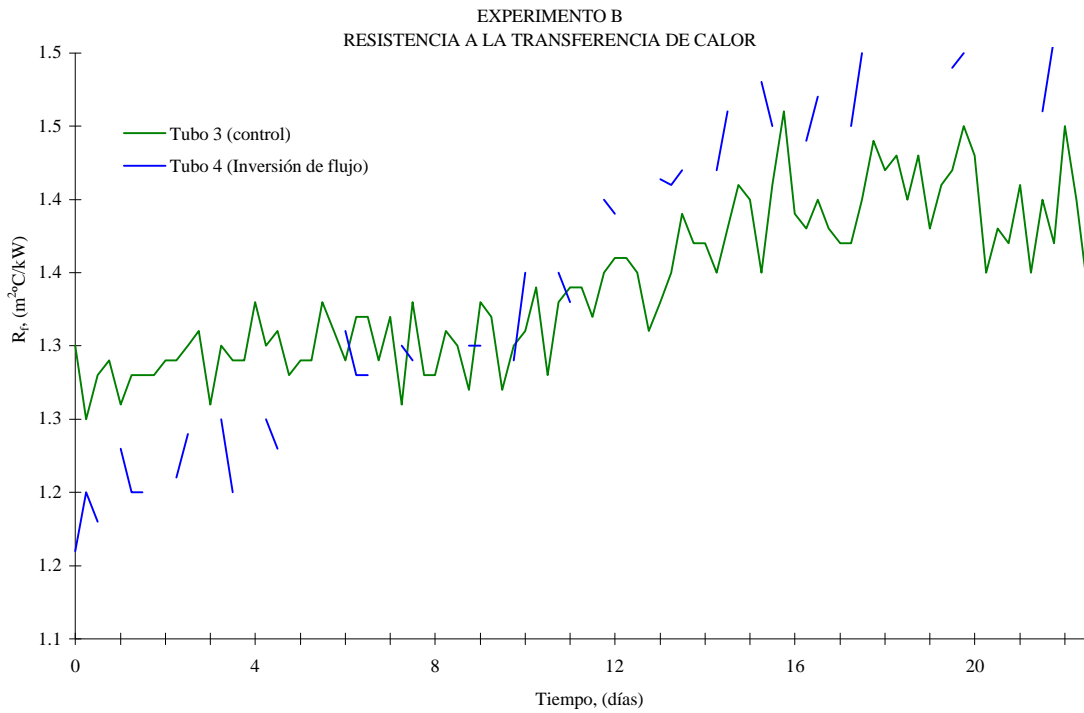


Figura V.38.  $R_f$  para los tubos de acero inoxidable AISI 316 Ti en los 23 primeros días del experimento B.

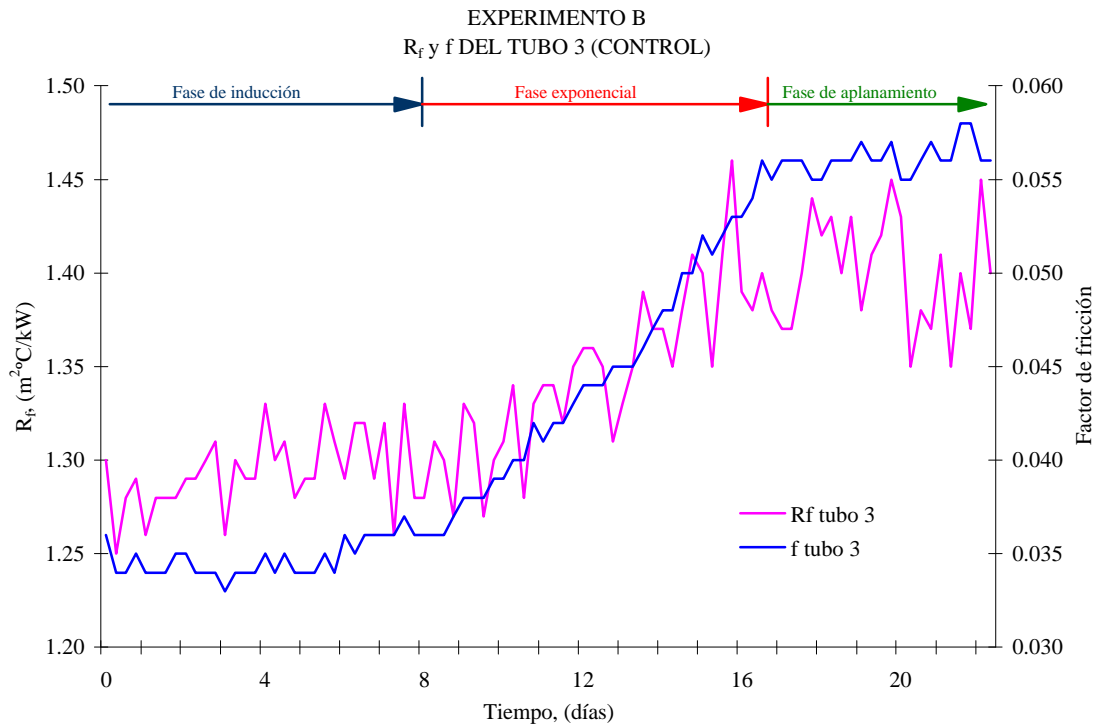


Figura V.39. Evoluciones de  $f$  y  $R_f$  para el tubo 3 en los 23 primeros días del experimento B.

Las ecuaciones exponenciales que aproximan las tendencias de estos dos tubos son las siguientes:

Tubo 3 (control):

$$R_{f(t=0-23d)} = 1.2653 e^{0.0013t} \quad [V.25]$$

Tubo 4 (inversión de flujo):

$$R_{f(t=0-23d)} = 1.1826 e^{0.003t} \quad [V.26]$$

En el caso de estos tubos de acero inoxidable AISI 316 Ti, no ocurre como en el caso anterior, en el que si se aprecia aunque mínimamente el tratamiento de inversión de flujo. En el tubo 4 el exponente de la curva es sensiblemente mayor.

Luego con estos resultados y con los obtenidos en el factor f se puede concluir que el tratamiento de inversión de flujo apenas es efectivo aplicado al inicio del experimento, es decir, sobre tubo limpio.

### Intercambiador de calor n° 2

En las figuras V.40 y V.41 se representan las gráficas que describen la evolución de los factores de f y  $R_f$  para los cuatro escenarios del intercambiador de calor n° 2 dosificados con el 20% del biocida añadido en el experimento A, es decir, 0.2 ppm.



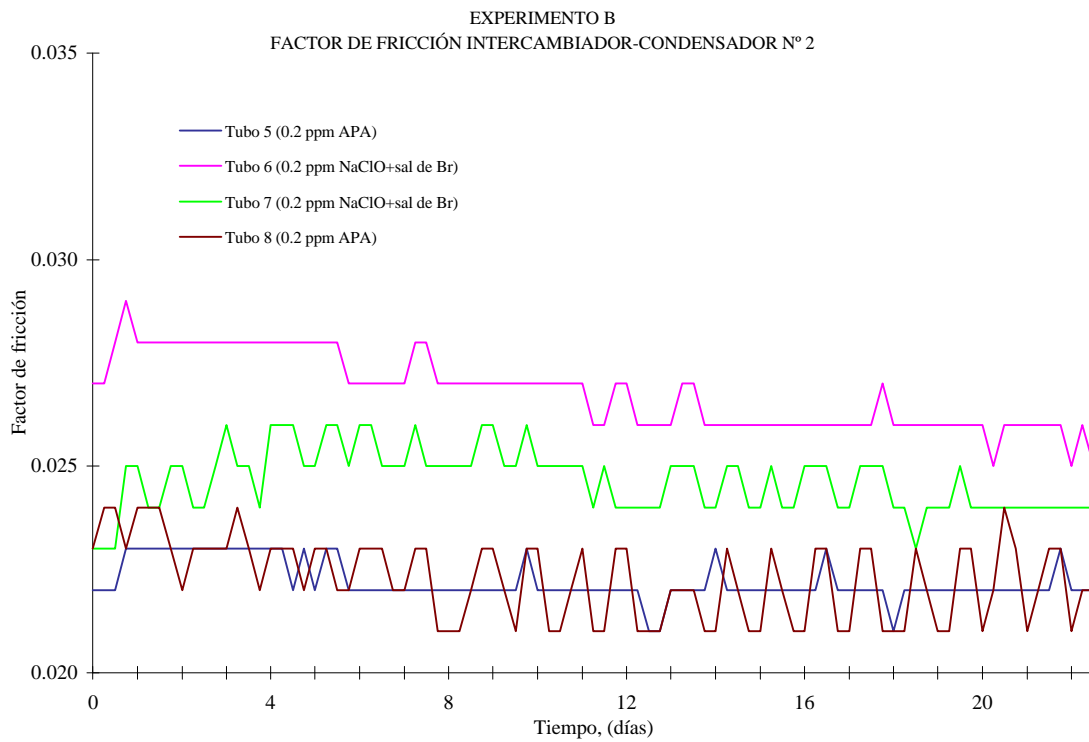


Figura V.40. Evolución del factor  $f$  para los 23 primeros días del experimento B en el intercambiador n° 2.

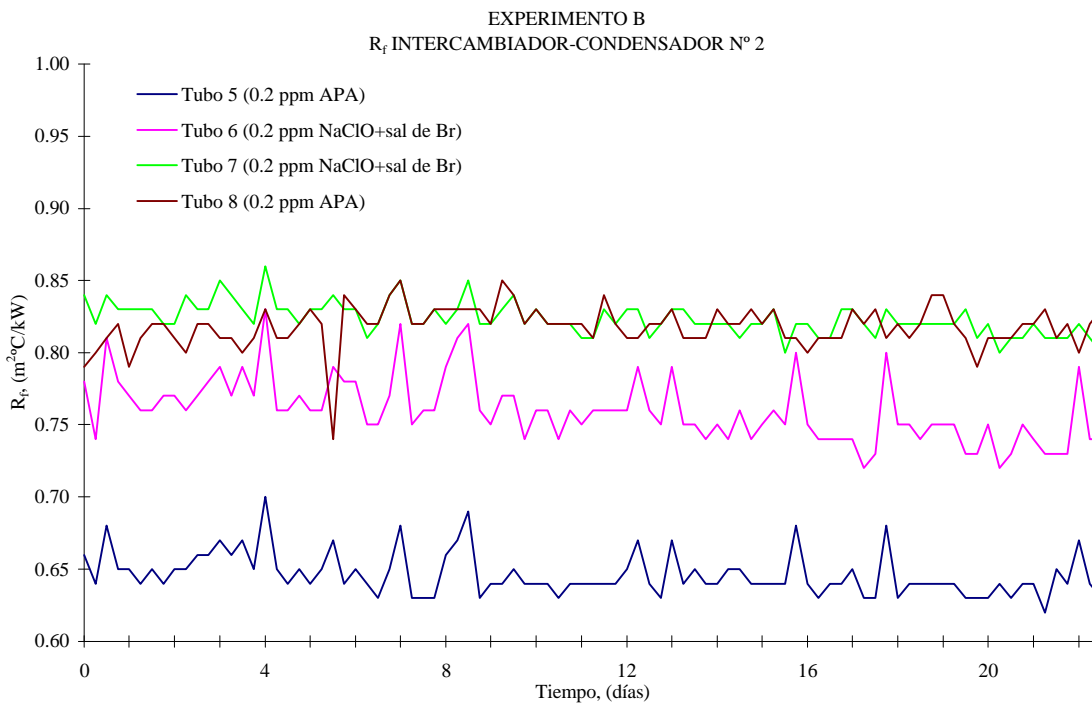


Figura V.41. Evolución de la resistencia a la transferencia de calor para los tubos del intercambiador de calor n° 2 en los 23 primeros días del experimento B.

Respecto a estas evoluciones de  $f$  y  $R_f$  se puede considerar que los tratamientos son eficaces debido a que las pendientes de las rectas trazadas durante los 23 días son prácticamente despreciables, cuando se ha visto en el intercambiador n° 1, que las tendencias de estos tubos seguirían la curva característica de crecimiento si no se les aplicase ningún tipo de reactivo.

Las pendientes de  $f$  y  $R_f$  de las tendencias lineales para esta etapa y para los tubos del intercambiador de calor n° 2 se presentan en la tabla V.29.

Tabla V.29. Pendientes lineales de  $f$  y  $R_f$  para los tubos del intercambiador n° 2 en la primera fase del experimento B.

Tubo	Material	Dosificación	Tendencias lineales	
			$f$	$R_f$
5	AISI 316 L	0.2 ppm APA 12 h/día	$-9 \cdot 10^{-6}$	$-2 \cdot 10^{-4}$
6	AISI 316 L	0.2 ppm biocida comercial 12 h/día	$-3 \cdot 10^{-5}$	$-5 \cdot 10^{-4}$
7	AISI 316 Ti	0.2 ppm biocida comercial 12 h/día	$-1 \cdot 10^{-5}$	$-2 \cdot 10^{-4}$
8	AISI 316 Ti	0.2 ppm APA 12 h/día	$-2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Se observa que prácticamente todas las pendientes tanto de  $f$  como de  $R_f$  tienen pendientes muy poco negativas, esto es debido a la película remanente adherida a los tubos en el experimento anterior, que permanece a pesar de haber sido limpiados mecánicamente con escobillas de nylon y agua dulce a presión.

Para analizar si son realmente efectivos estos tratamientos biocidas se analizan a continuación los resultados obtenidos del biocida residual en cada uno de los tubos.

### Análisis del biocida residual:

Del análisis anterior se ha concluido que el ácido peracético y el biocida comercial en concentraciones de 0.2 ppm impiden que se adhiera el biofouling sobre el soporte. Como se ha hecho para el experimento A, se va a valorar la efectividad de estos tratamientos mediante el estudio de biocida residual en el efluente de cada tubo.

El seguimiento del biocida en este experimento ha sido más riguroso que en el experimento anterior, puesto que en los tubos dosificados durante el día, se realizan cuatro mediciones diarias, y a los tubos tratados durante los periodos nocturnos se les hizo análisis dos veces diarias, en el comienzo de la dosificación (media hora después) y antes de la finalización del tratamiento.

El ácido peracético residual se valora mediante el oxígeno atómico,  $O^{\bullet}$ , residual. La gráfica de la figura V.42 muestra la concentración en ppm del  $O^{\bullet}$  residual para los tubos 5 y 8.

La gráfica de la figura V.43 presenta la concentración inicial del reactivo a dosificar y el biocida residual en el efluente de los tubos 6 y 8.

Al igual que ocurre en el experimento A la mayoría de los valores sobrepasan la concentración de APA inicial, debido a que lo que realmente se valora, con el procedimiento seguido en la metodología experimental, es el oxígeno atómico.

En el biocida comercial se observa que los valores residuales del producto varían mucho llegando algunos de los días a no reaccionar ni con el agua de mar ni con la biofouling, puesto que se igualan los valores residuales con la dosificación a la entrada del tubo.

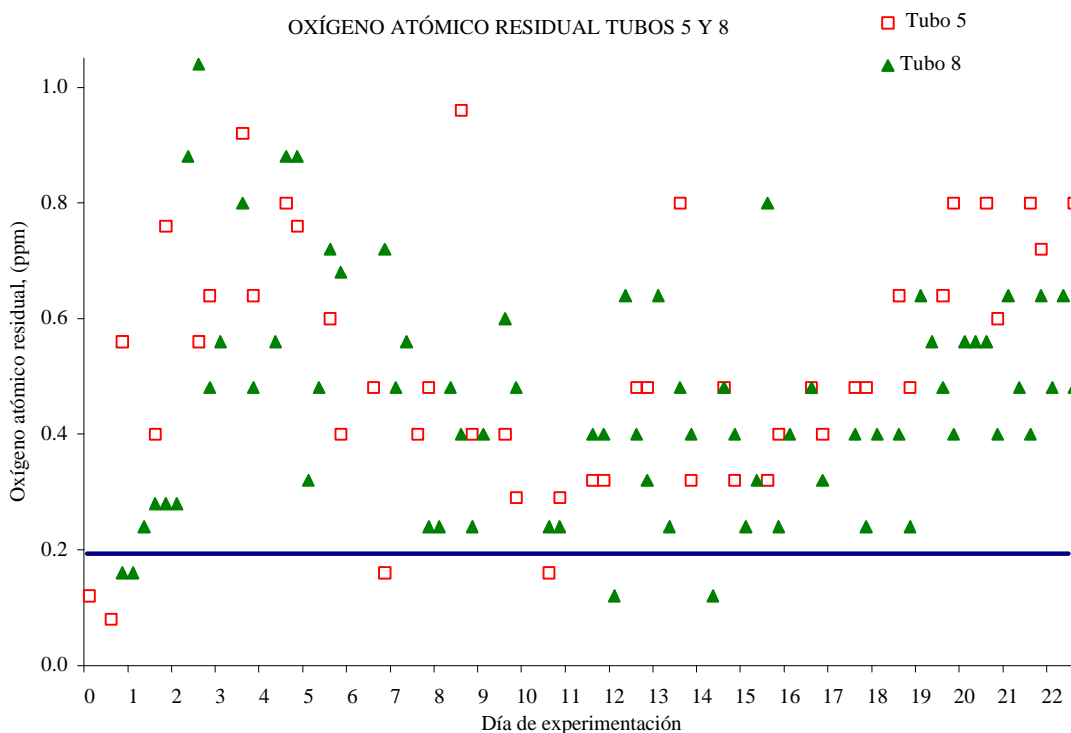


Figura V.42. [APA] inicial y residual para los tubos 5 y 8 en los 23 primeros días del experimento B.

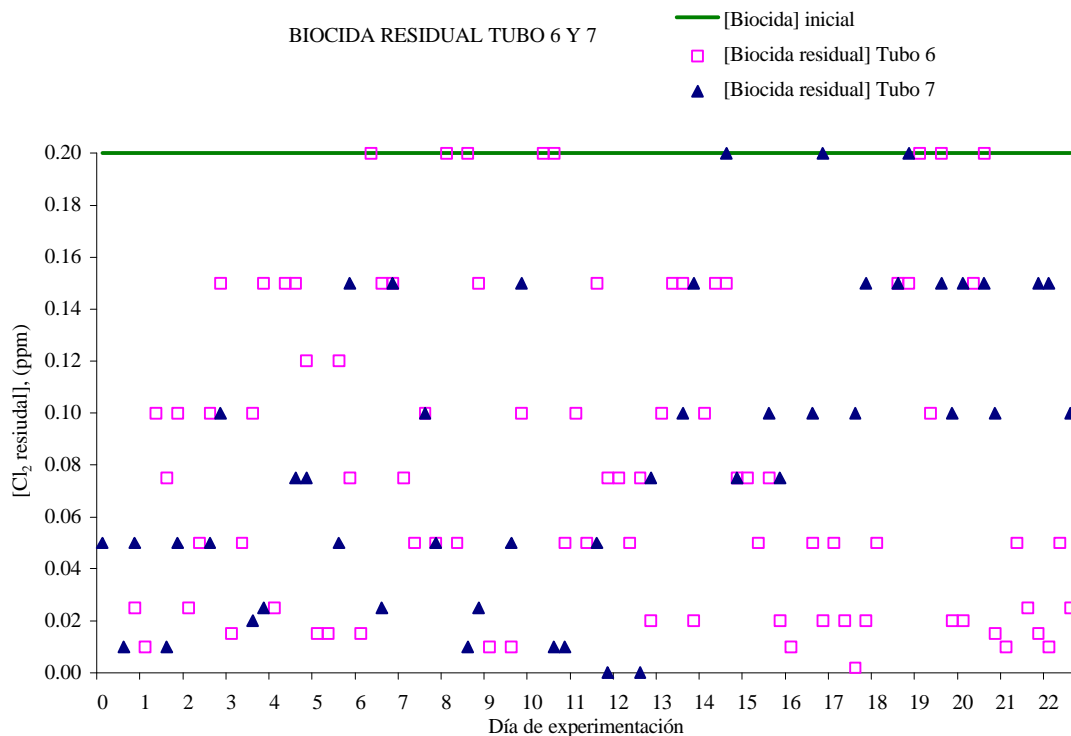


Figura V.43. Biocida inicial y residuales en los tubos 6 y 7 en los primeros días del experimento B.

#### V.1.2.1.2. Segunda fase de experimento B, (B<sub>2</sub>)

El objetivo de esta segunda fase es evaluar el nuevo tratamiento térmico de recirculación del agua de refrigeración aplicado a los tubos del intercambiador de calor n° 1. Para estudiar el efecto remanente de los dos biocidas utilizados en la fase anterior se suspende la dosificación de éstos a los tubos del intercambiador de calor n° 2.

##### Intercambiador de calor n° 1

En este intercambiador de calor se suspende el tratamiento físico de inversión de flujo a los tubos 2 y 4, y se estudia el nuevo tratamiento físico de recirculación del agua de refrigeración.

La duración del tratamiento térmico se tiene en cuenta una vez que la temperatura del tanque n° 2 de recirculación (figura IV.38) alcanza una temperatura estimada. Cuando la temperatura en carcasa se mantiene en 40 °C, el tiempo de recirculación,  $t_{rc}$ , en un principio fue de 15 minutos. Este tratamiento se aplica una vez al día. Las curvas de temperaturas resultantes del tratamiento para los cinco primeros días se muestran en la figura V.44. Se observa que el aumento de temperatura sigue una evolución logarítmica; la función en las condiciones de temperatura en carcasa en los intercambiadores de calor de 40 °C tiene un valor asintótico en 37.6 °C.

Este tratamiento térmico con un  $t_{rc} = 15$  min. se aplicó durante 22 días (02/04/1998 hasta el 24/04/1998), es decir, del día 23 al 44 de experimento. Los resultados de las tendencias del factor de fricción y de la resistencia a la transferencia de calor se muestran en la figura V.45 y V.46, respectivamente.

TRATAMIENTO TÉRMICO AL INTERCAMBIADOR N° 1

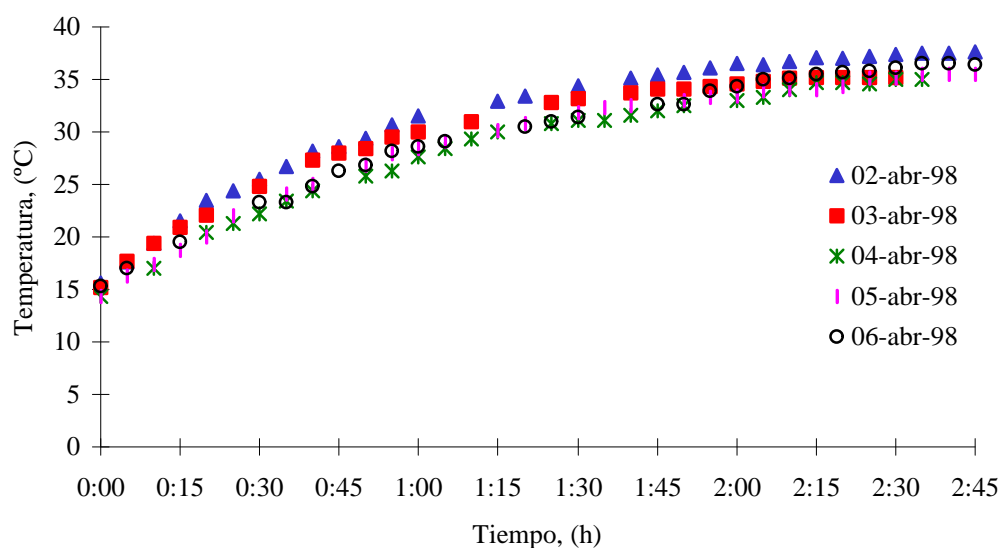


Figura V.44. Curvas de temperaturas resultantes del tratamiento térmico de recirculación para los 5 primeros días.

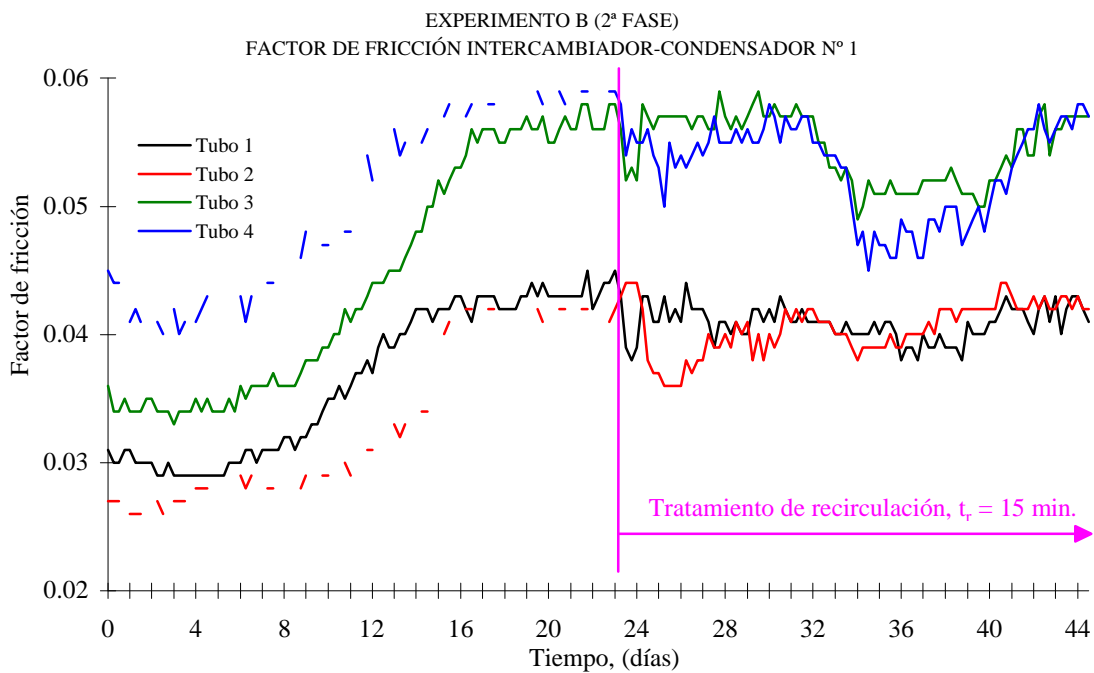


Figura V.45. Factor de fricción para los tubos tratados con el tratamiento térmico de recirculación del agua de refrigeración.

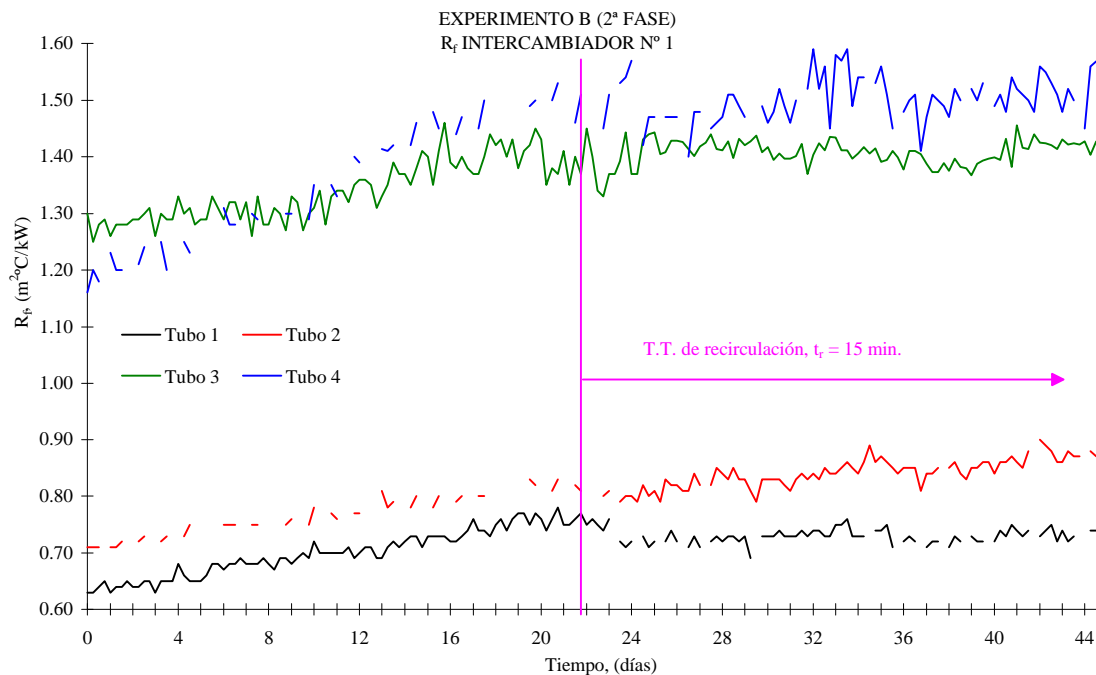


Figura V.46. Parámetro  $R_f$  para los tubos tratados con el tratamiento térmico de recirculación del agua de refrigeración.

Del análisis inicial de estos resultados se puede deducir que este tratamiento no hace descender de forma evidente ninguno de los dos parámetros  $f$  y  $R_f$ , lo que parece evidenciar que no se desprenda la capa de biofouling.

Como viene siendo habitual, los valores en los dos parámetros son mayores en los tubos de acero inoxidable AISI 316 Ti. Para el análisis pormenorizado de este tratamiento se estudian por separado los dos materiales. Así, las gráficas de las figuras V.47 y V.48 presentan las tendencias de  $f$  y  $R_f$ , respectivamente, de los tubos de acero inoxidable AISI 316 L.

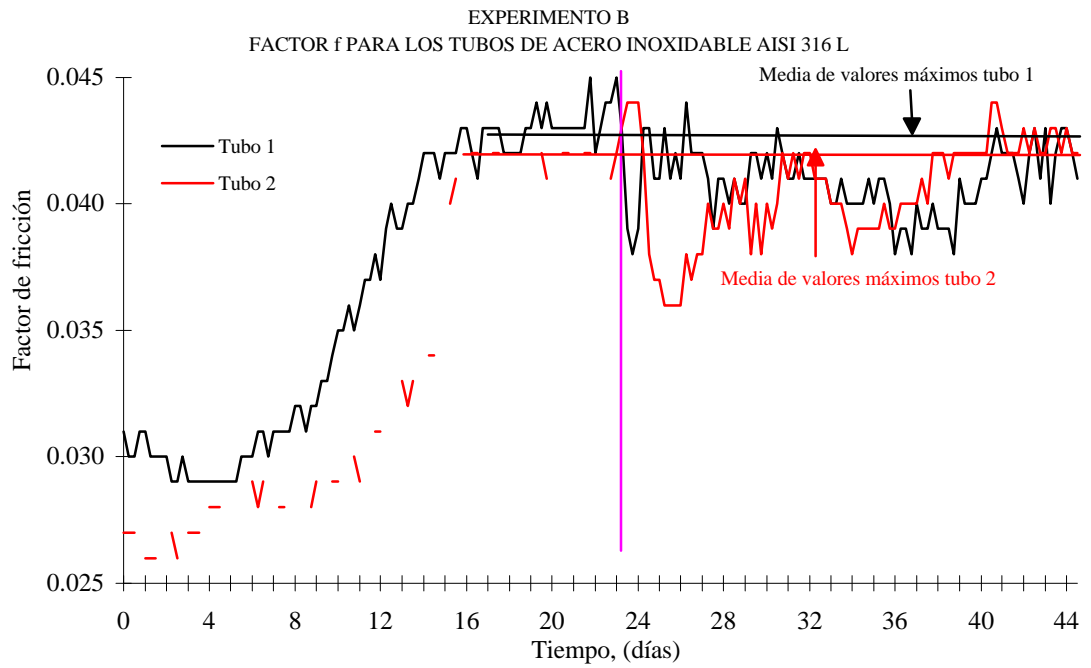


Figura V.47. Factor de fricción para los tubos de acero inoxidable AISI 316 L, en la 1ª y 2ª fase del experimento B.

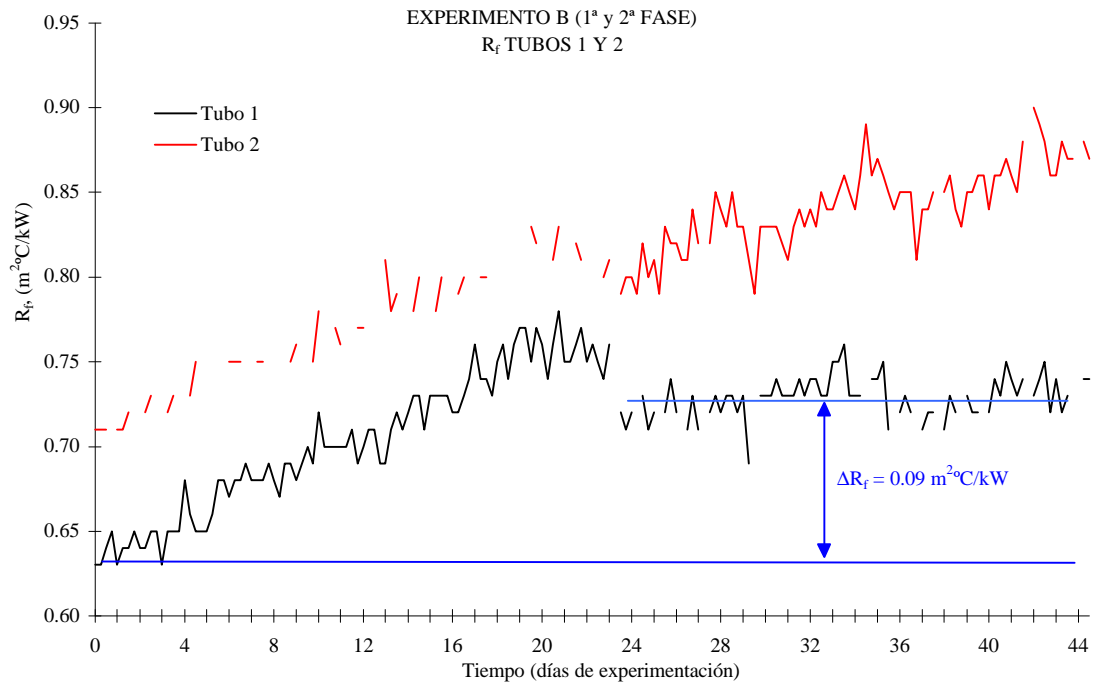


Figura V.48. Tendencias de  $R_f$  para los tubos 1 y 2 (AISI 316 L) para la 1ª y 2ª fase del estudio del experimento B.



Para estos dos tubos de acero inoxidable AISI 316 L, los valores de  $f$  están comprendidos entre 0.025 y 0.045, y los de  $R_f$  entre 0.60 y 0.95  $\text{m}^2\text{C/kW}$ , considerablemente más bajos que el otro material con titanio.

En el factor de fricción se observan descensos puntuales en los dos tubos y al cabo de unos días tienden a alcanzar su valor máximo.

Por ejemplo, el tubo 2 muestra este fenómeno del día 23 al 28, donde el factor de fricción y la presión diferencial presentan los siguientes valores:

Para	$t = 23 \text{ d.}$	$f = 0.044$	$\Delta P = 347.0 \text{ mBar}$
	$t = 24 \text{ d.}$	$f = 0.038$	$\Delta P = 314.8 \text{ mBar}$
	$t = 25 \text{ d.}$	$f = 0.037$	$\Delta P = 308.9 \text{ mBar}$
	$t = 26 \text{ d.}$	$f = 0.036$	$\Delta P = 305.6 \text{ mBar}$
	$t = 27 \text{ d.}$	$f = 0.038$	$\Delta P = 314.5 \text{ mBar}$
	$t = 28 \text{ d.}$	$f = 0.040$	$\Delta P = 316.6 \text{ mBar}$

La disminución de la presión diferencial hace que el disminuya el factor de fricción puesto que el caudal permanece constante durante todo el experimento.

No hay evidencia de desprendimiento total puesto que en la tendencia de  $R_f$  no se hace notar el descenso. Para este tubo 2, que en la fase anterior se aplicó el método de inversión de flujo, no es efectivo el nuevo tratamiento de recirculación del agua de refrigeración, puesto que la variable  $R_f$  tiende a crecer con el tiempo con un valor de pendiente lineal para los 22 días de tratamiento de  $8 \cdot 10^{-4}$ .

Respecto al tubo 1, que en la fase anterior fue de control, este tratamiento térmico de recirculación tiene una pequeña influencia sobre las variables  $f$  y  $R_f$  haciéndolas decrecer, pero en ningún caso se puede decir que sea efectivo. En el factor de fricción los descensos son puntuales tendiendo en el día 40 del experimento a

alcanzar los valores máximos alcanzados en la zona de aplanamiento de la fase anterior (figura V.47).

La tendencia de  $R_f$  a pesar de descender con respecto a la fase de aplanamiento en un valor aproximado de  $0.03 \text{ m}^2\text{C/kW}$ , no tiende a alcanzar los valores iniciales, estableciéndose una diferencia considerable entre la zona de tratamiento y la fase de inducción ( $\approx 0.09 \text{ m}^2\text{C/kW}$ ), tal y como indica la figura V.48.

Las gráficas de las figuras V.49 y V.50 presentan las tendencias del factor de fricción y la resistencia a la transferencia de calor para los tubos de acero inoxidable austenítico AISI 316 Ti, nótese que en eje de ordenadas se ha expandido los valores de  $f$  y  $R_f$ .

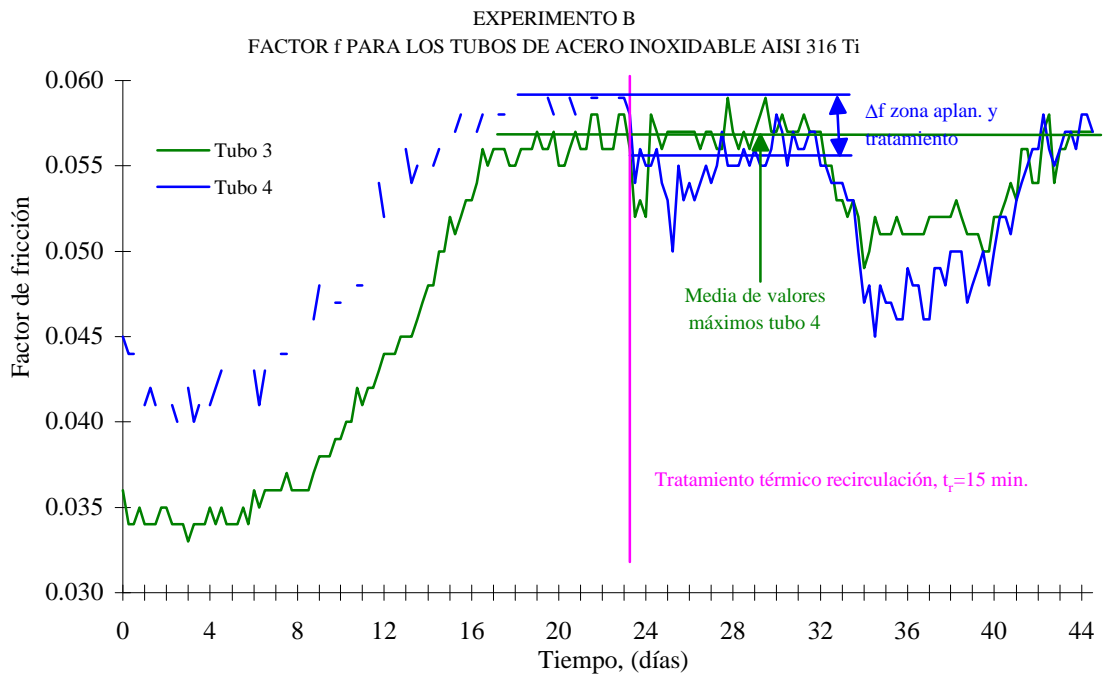


Figura V.49. Factor de fricción para los tubos de acero inoxidable AISI 316 Ti, en la 1ª y 2ª fase del experimento B.

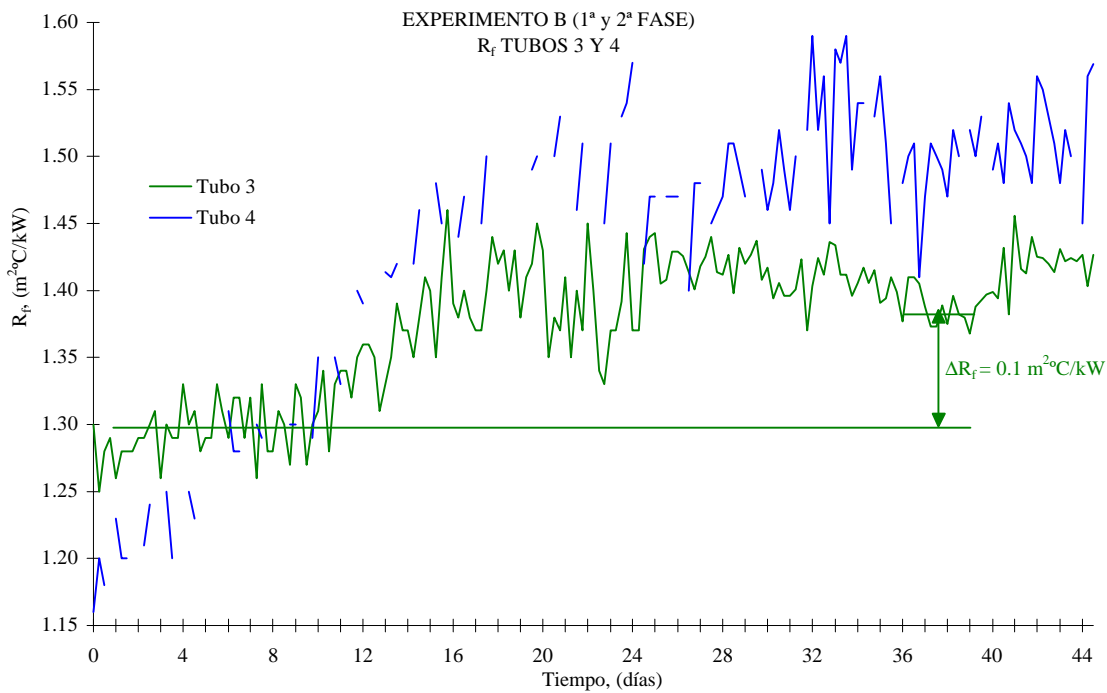


Figura V.50. R<sub>f</sub> para los tubos 3 y 4 en 44 días del experimento B.

Las tendencias de  $f$  para estos tubos sufren un descenso mayor que en el caso del material AISI 316 L, pero esta disminución como ocurre en el caso de los tubos anteriores no es continua a lo largo del tratamiento, si no que es parcial, del día 31 al 41 del experimento, aproximadamente.

Para el caso particular del tubo 3 y para  $f$ , se pasa de un valor medio, en la zona de aplanamiento y al principio de tratamiento térmico de recirculación (día 17 al 32 de experimentación), de 0.056 a 0.051 en la zona de descenso máximo para la zona de tratamiento térmico. Comparando estos valores con  $f$  en la fase de inducción (0.034) se obtiene que el descenso es poco significativo.

Si se analiza la variable R<sub>f</sub> para este tubo, se observa que se mantiene en su nivel máximo (igual a la zona de aplanamiento) hasta el día 33 de experimento, es decir, el tratamiento térmico tendría un tiempo de reacción de 10 días. A partir este día, se aprecia leve descenso alcanzando un valor medio aproximado de 1.38 m<sup>2</sup>C/kW.

Comparando este valor con el  $R_f$  de la fase de inducción se tiene una diferencia poco apreciable, es decir, con este tratamiento no se llega a la condición de tubo limpio. Este descenso tiene una duración de 8 días, pues a partir de día 41 del experimento, se tiende a alcanzar los valores máximos de la zona de aplanamiento.

En el tubo 4, que en la fase anterior soportó la inversión de flujo, se aprecia una pequeña disminución en la variable del factor de fricción, una vez que se le aplica el tratamiento térmico de recirculación del agua de refrigeración (día 23 del experimento). Este descenso tiene un valor aproximado de 0.005, puesto que el factor de fricción medio en la zona de aplanamiento es de 0.058 y en el inicio del tratamiento térmico (desde el día 23 al 31) es de 0.053. A partir de este día, este factor sufre un descenso considerable durante 9 días alcanzándose un valor medio mínimo medio de 0.0468 que no llega a alcanzar los valores iniciales de la fase de inducción ( $\approx 0.0297$ ). En el día 40 del experimento esta variable  $f$  comienza a aumentar tendiendo a alcanzar los valores máximos anteriores. Respecto al parámetro  $R_f$ , en el tubo 4 se observa que éste no tiene tendencia a descender manteniéndose en los valores de la fase de aplanamiento.

De los resultados de  $f$  y  $R_f$  para estos tubos 3 y 4 se obtiene que durante el tratamiento térmico no hay evidencia de desprendimiento total del depósito de biofouling, puesto que no decrece el parámetro  $R_f$ . Si hay desprendimiento parcial puesto la presión diferencial disminuye y como el caudal es constante ( $\approx 9$  l/min) el parámetro  $f$  también desciende.

#### Intercambiador de calor n° 2

A los tubos del intercambiador de calor n° 2, que en la fase anterior soportaron los tratamientos químicos, se les suprime la dosificación dejando crecer la capa de biofouling para analizar el efecto remanente del biocida. Los resultados de  $f$  y  $R_f$  de los 44 días de experimento para esta fase y la anterior se presentan en las figuras V.51 y V.52, respectivamente.

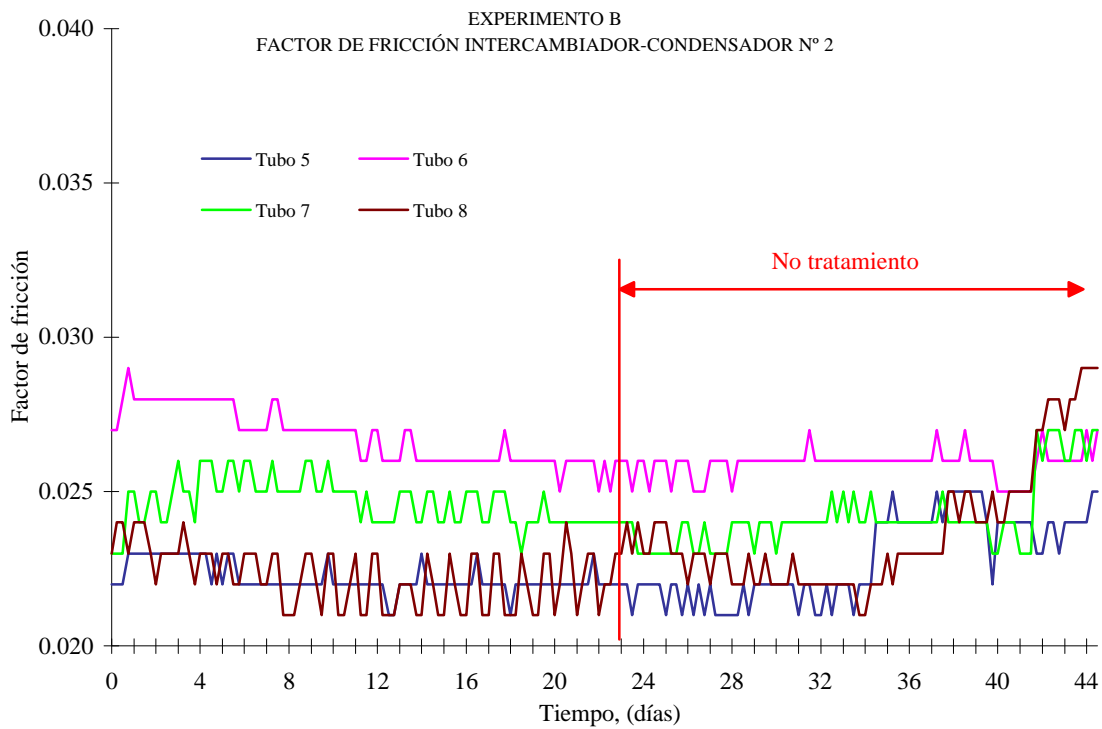


Figura V.51. Factor de fricción para los tubos del intercambiador de calor n° 2 para la primera y segunda fase del experimento B.

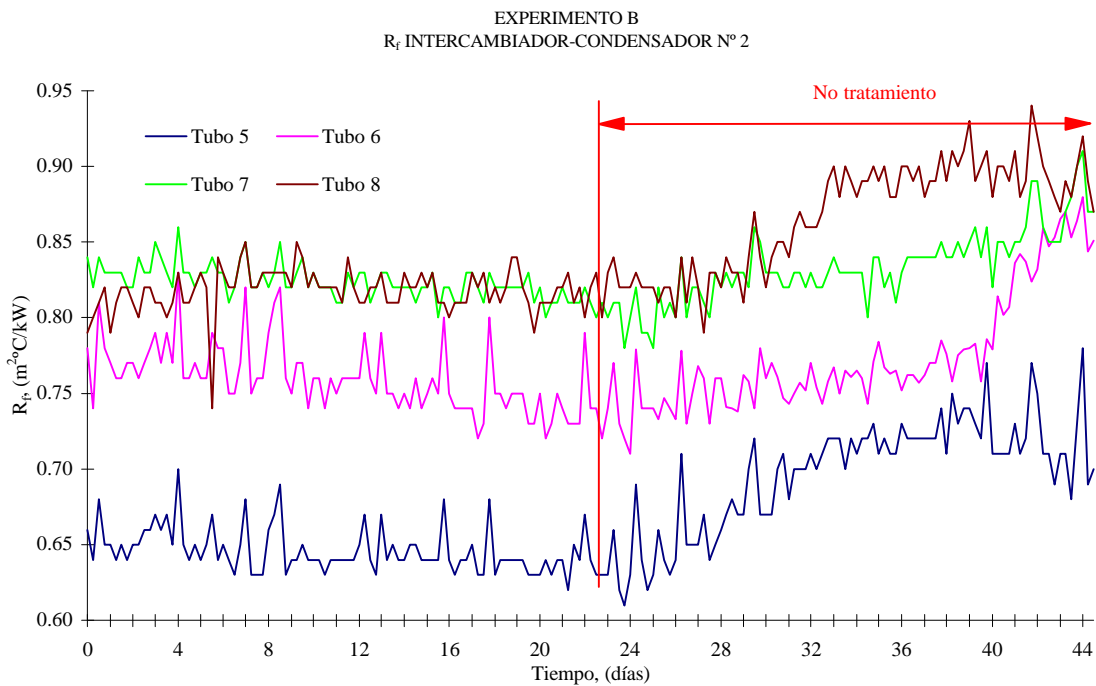


Figura V.52.  $R_f$  para los tubos del intercambiador de calor n° 2 en la 1ª y 2ª fase del experimento B.

Para el análisis detallado de estas tendencias se estudia por separado los dos materiales; así, las gráficas de las figuras V.53 y V.54 muestran las variables de  $f$  y  $R_f$ , respectivamente, para los tubos de acero inoxidable AISI 316 L.

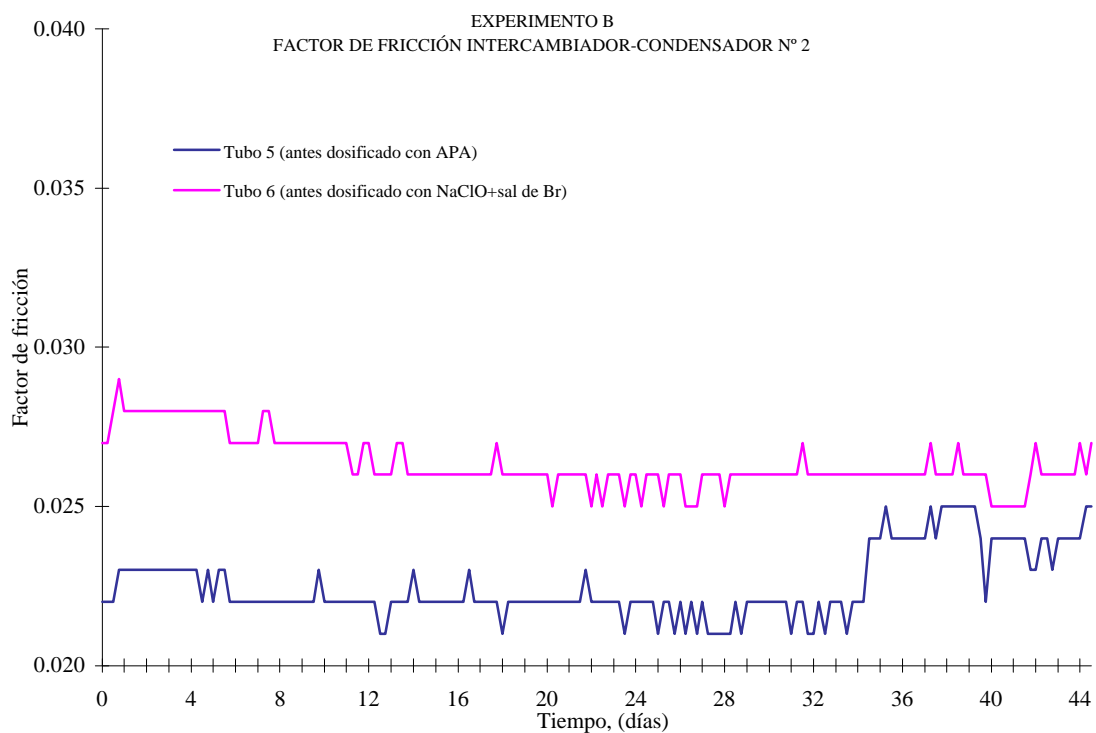


Figura V.53. Progresión del factor de fricción para los tubos 5 y 6 para la 1ª y 2ª fase del experimento B.

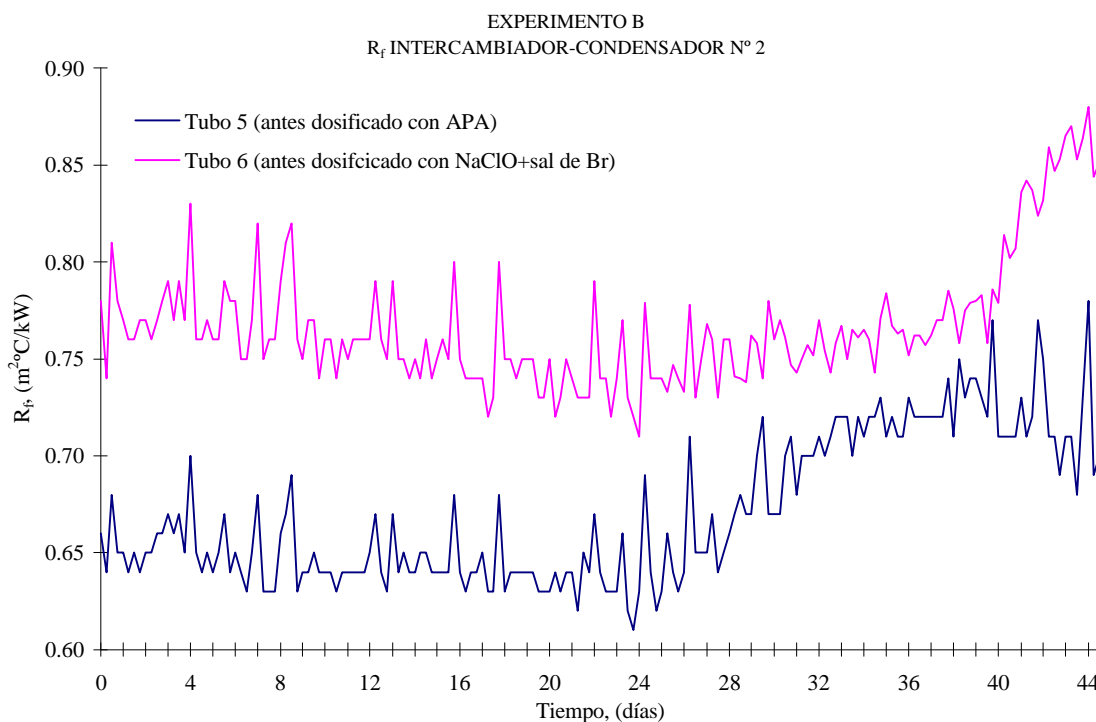


Figura V.54. Tendencia de  $R_f$  para los tubos de acero inoxidable AISI 316 L para la 1ª y 2ª fase del experimento B.

Respecto a la variable  $f$  se observa que el tubo 6, dosificado en la fase anterior con el biocida comercial, sigue una tendencia lineal de pendiente casi nula ( $3 \cdot 10^{-6}$  del día 23 al 44 de experimento), mientras que en el tubo 5 (dosificado anteriormente con APA) el factor  $f$  tiende a crecer a partir del día 34 aproximadamente.

Un efecto similar se produce en la variable  $R_f$ , hasta el día 40 del experimento el tubo dosificado con el biocida comercial se mantiene con una tendencia lineal prácticamente paralela al eje de abscisas. A partir de este día hasta el 44 tiende a crecer con un valor de pendiente igual a 0.004. Sin embargo, el tubo 5 tiende a crecer cinco días después de suspender el tratamiento de 0.2 ppm de ácido peracético.

Estos resultados indican que los biocidas tienen un efecto remanente, que hacen que los dos parámetros tiendan a crecer al cabo de un tiempo de suspender el tratamiento; este periodo se denomina tiempo de remanencia del biocida o ( $t_{rm}$ ).

Así, el tubo 5 tiene un  $t_{rm}$  de 11 y 5 días para las variables  $f$  y  $R_f$ , respectivamente. Para el tubo dosificado con biocida comercial este tiempo es mayor, de tal forma, que para el factor  $f$ ,  $t_{rm}(f) > 21$  días, y para el parámetro  $R_f$ ,  $t_{rm}(R_f) \approx 17$  días.

Los resultados de los tubos de acero inoxidable AISI 316 Ti en cuanto a los parámetros  $f$  y  $R_f$ , se muestran en las gráficas de las figuras V.55 y V.56.

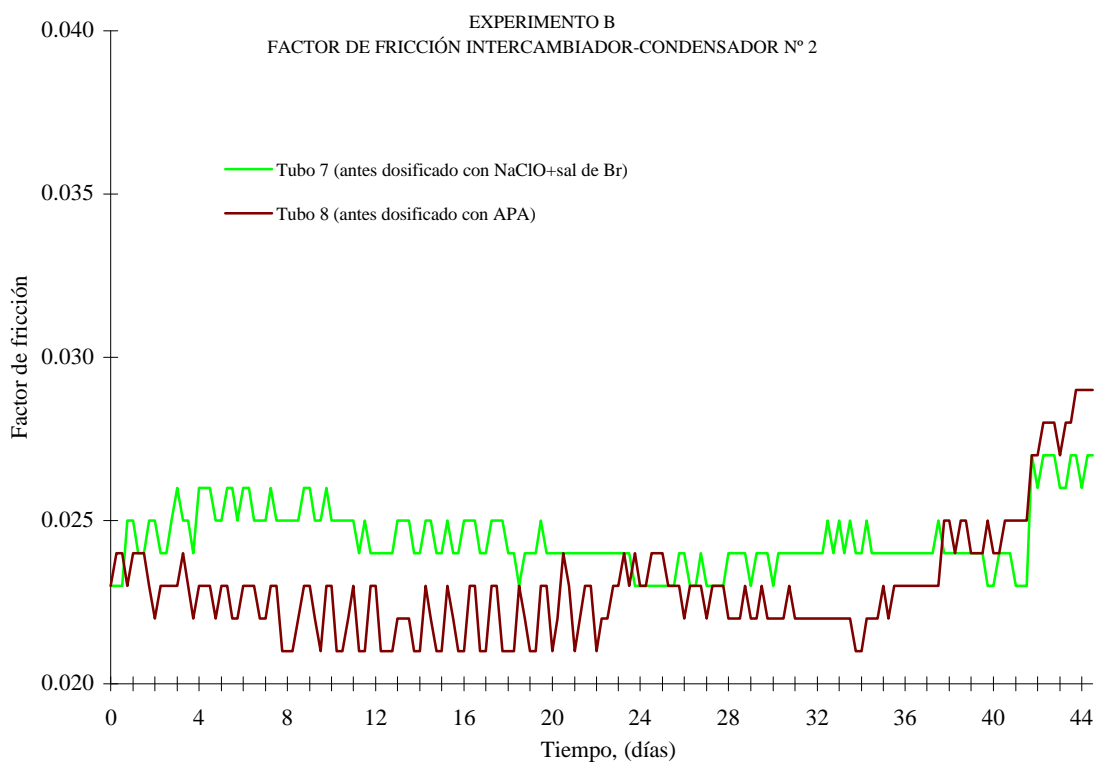


Figura V.55. Factor de fricción para los tubos de acero inoxidable AISI 316 Ti, para la 1ª y 2ª fase del experimento B.



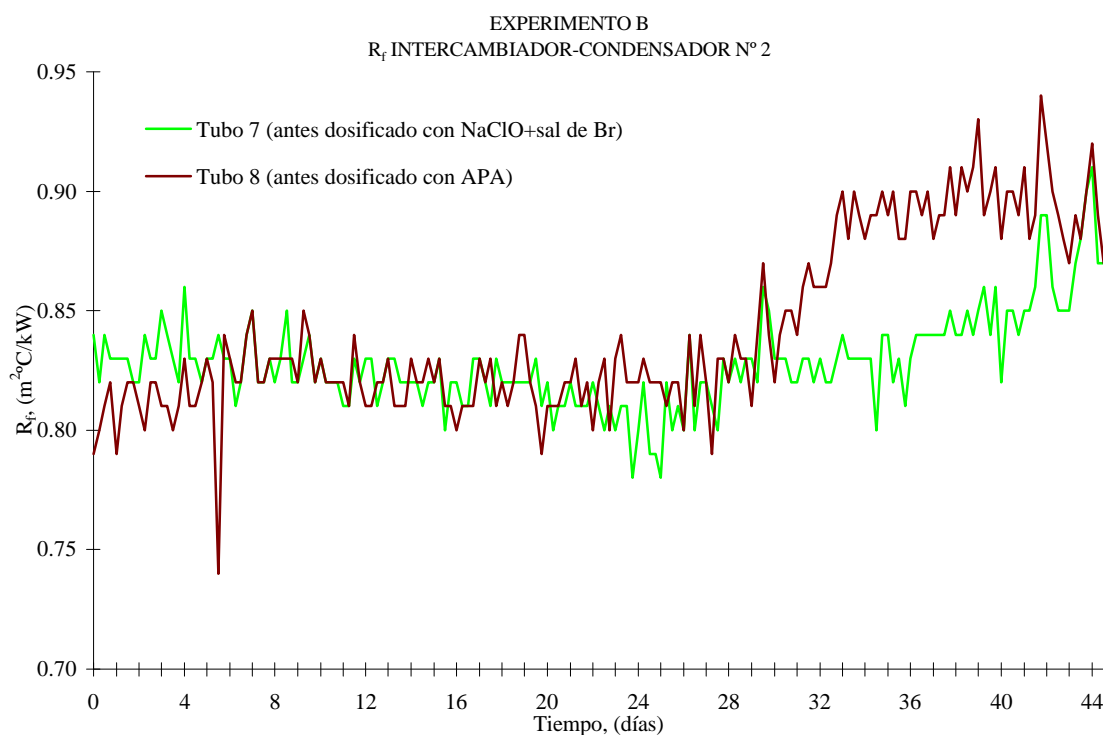


Figura V.56.  $R_f$  para los tubos 7 y 8 en la 1ª y 2ª fase del experimento B.

Como en el caso anterior se observa una diferencia en cuanto al crecimiento de las dos variables para los dos tubos dosificados en la fase anterior con los dos biocidas.

La variable  $f$  en el tubo 7, dosificado en la fase anterior con el biocida comercial, sigue una tendencia lineal de pendiente casi nula ( $9 \cdot 10^{-6}$ ) entre los días 23 y 41. A partir de este día tiende a crecer, pasando de valores medios de  $f$  de 0.0234 (día 23 a 41) a 0.0266 (días 41 a 44). En el tubo 8, tratado en la fase anterior con ácido peracético, esta variable aumenta a partir del día 36; la pendiente de crecimiento desde el este día hasta el 44 es de 0.0002. Luego el tiempo de remanencia del biocida para esta variable es de 18 y 13 días para los tubos 7 y 8, respectivamente.

Respecto a la variable  $R_f$  en el tubo 7, la tendencia crece con una pequeña pendiente igual a  $7 \cdot 10^{-4}$  hasta el día 41. A partir de este día aumenta con un valor de pendiente también lineal hasta el día 44 igual a 0.0024. Así, el  $t_{rm}(f)$  para este tubo es de 17 días. El tubo 8 tiene una pequeña fase que se podría denominar como fase de

inducción de 6 días de duración, del día 23 al 29, luego sigue un periodo de crecimiento hasta el día 36 y a partir de este día entra en una fase de aplanamiento. Luego, este tubo una vez que se le suspende la dosificación de ácido peracético sigue la curva lógica de evolución de biofouling. La ecuación exponencial que aproxima esta tendencia es la siguiente:

$$R_f (t = 23-44 \text{ d}) = 0.8142 e^{0.0014t} \quad [V.27]$$

El  $t_{rm} (R_f)$  en este tubo corresponde con lo que se ha denominado fase de inducción y es igual a 6 días.

El efecto remanente puede ser alterado por factores como la concentración y el tiempo de contacto, el número de células viables supervivientes, así como el estado vital de las mismas después del tratamiento, que es finalmente el factor primordial que caracteriza el fenómeno de remanencia del biocida.

Estos resultados demuestran que para los dos materiales el tiempo de remanencia del biocida es menor para el ácido peracético comparado con la sal de Br + NaClO. En la tabla V.30 se resumen los  $t_{rm}$  en función del biocida y de la variable de seguimiento del biofouling.

Tabla V.30. Tiempos de remanencia del biocida en días.

	Sal de Br + NaClO		Ácido peracético	
	Tubo 6	Tubo 7	Tubo 5	Tubo 8
$t_{rm} (f)$	> 21	18	11	13
$t_{rm} (R_f)$	17	17	5	6

### V.1.2.1.3. Tercera fase del experimento B, (B<sub>3</sub>)

Esta fase comienza el día 45 del experimento (24 de abril de 1998) y tiene una duración de ocho días. El objetivo de esta fase es analizar el efecto del aumento de temperatura en la carcasa de los intercambiadores. Se pasa de un valor en la temperatura en carcasa de 40 a 45 °C.

#### Intercambiador de calor n° 1

En esta fase se sigue aplicando al intercambiador de calor n° 1 el tratamiento térmico anterior con la variación de aumentar el tiempo de recirculación,  $t_{rc}$ . Como se ha concluido en la fase anterior, la recirculación del agua de refrigeración con un  $t_{rc} = 15$  minutos no es adecuado, pues no disminuye las variables que definen indirectamente el depósito de biofouling; para comprobar si se puede incrementar la efectividad del tratamiento se aumenta el  $t_{rc}$  a 8 horas diarias.

Los resultados de  $f$  y  $R_f$  para los tubos de este intercambiador se presentan en las figuras V.57 y V.58, respectivamente.

En el factor de fricción y como en todos los ensayos, los valores de los tubos de acero inoxidable AISI 316 Ti son mayores que los del AISI 316 L.

En esta nueva fase, (B<sub>3</sub>), con los cambios sufridos en la temperatura en carcasa y sometidos los tubos al tratamiento térmico de recirculación, no se aprecian cambios notables en las tendencias de este factor  $f$ . Se aproximan a ecuaciones lineales de pendientes negativas prácticamente nulas de valores ( $8 \cdot 10^{-5}$ ,  $7 \cdot 10^{-6}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$  y  $6 \cdot 10^{-5}$ ), para los tubos 1, 2, 3 y 4, respectivamente.

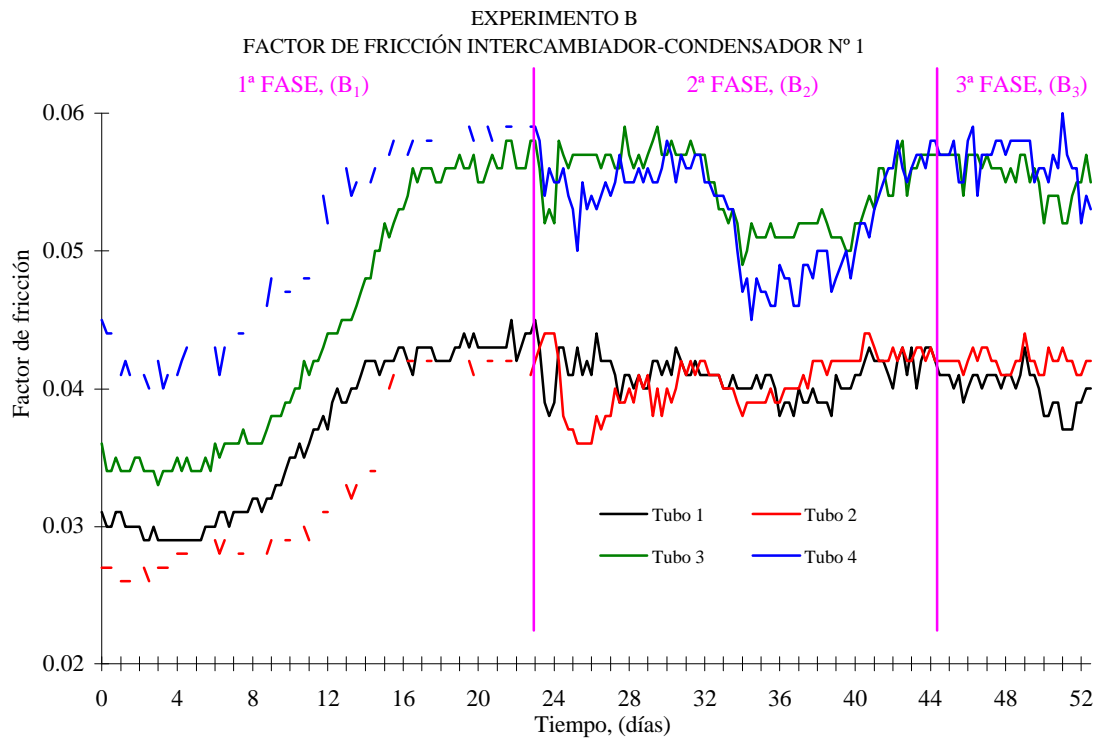


Figura V.57. Factor de fricción para los tubos del intercambiador n° 1 en la 1ª, 2ª y 3ª fase del experimento B.

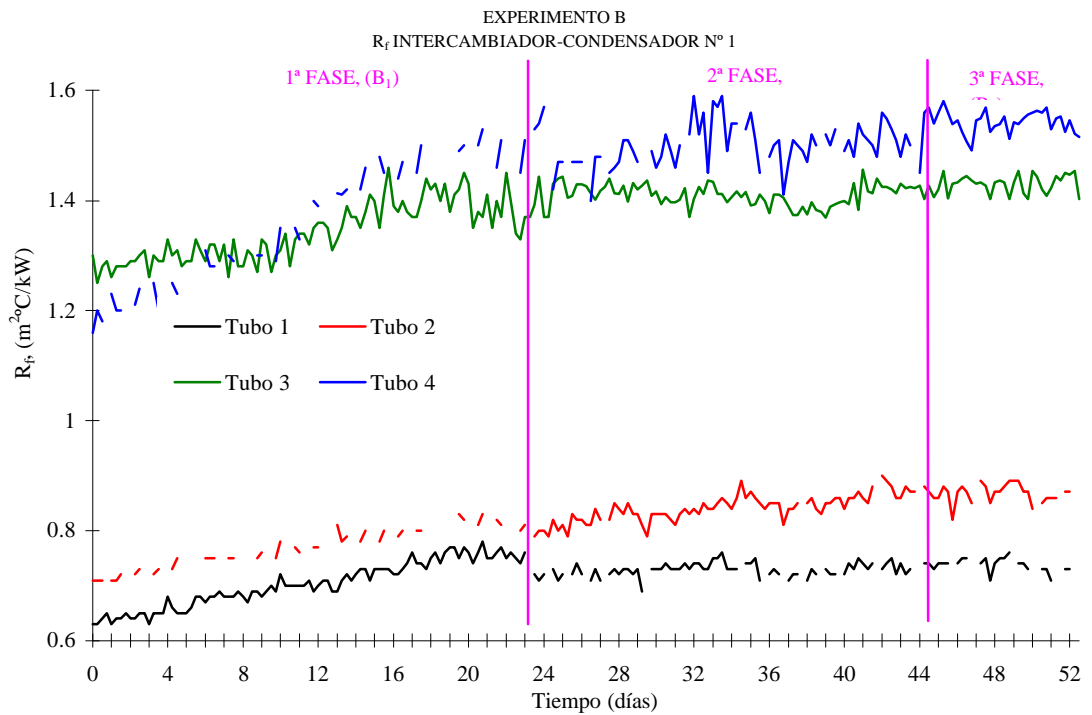


Figura V.58. R<sub>f</sub> de calor para los tubos del intercambiador n° 1 en la 1ª, 2ª y 3ª fase del experimento B.

El parámetro que puede indicar si ha habido una gran acumulación de biofouling es la resistencia a la transferencia de calor, puesto que aumenta a medida que se va depositando el depósito al formar éste una capa aislante.

Del análisis de la gráfica de la figura V.58, se tiene que esta variable no tiende a crecer en ninguno de los tubos, puede que la curva haya llegado a la zona de aplanamiento, donde se iguala el número de microorganismos que se depositan en la biopelícula con los que mueren y, por lo tanto, se desprenden de ella.

Las ecuaciones lineales que aproximan las tendencias de  $R_f$  en esta tercera fase del experimento, ( $B_3$ ), son:

Tubo 1 (AISI 316 L):

$$R_{f(t=44-52d)} = -4 \cdot 10^{-4} t + 0.7438 \quad [V.28]$$

Tubo 2 (AISI 316 L):

$$R_{f(t=44-52d)} = -1 \cdot 10^{-4} t + 0.8663 \quad [V.29]$$

Tubo 3 (AISI 316 Ti):

$$R_{f(t=44-52d)} = -2 \cdot 10^{-4} t + 1.4255 \quad [V.30]$$

Tubo 4 (AISI 316 Ti):

$$R_{f(t=44-52d)} = -3 \cdot 10^{-4} t + 1.5477 \quad [V.31]$$

Del análisis aislado de este parámetro se podría pensar que los dos tratamientos térmicos están haciendo efecto en la capa de biofouling no dejándola crecer. Pero no se puede llegar a ninguna conclusión por separado sobre estos dos tratamientos ya que se está trabajando en conjunto con los dos. Además, el factor de fricción esta condicionado por el sensor de presión diferencial.

Se puede concluir que estos dos tratamientos térmicos aplicados en conjunto, no son efectivos en cuanto que no disminuyen los parámetros que definen indirectamente el biofouling adherido en el interior de los tubos.

### Intercambiador de calor n° 2

El efecto que provoca el aumento de temperatura en carcasa se puede obtener a través del análisis de los tubos de este intercambiador de calor, puesto que en esta fase, (B<sub>3</sub>), solamente ha sufrido este tratamiento. Las gráficas de  $f$  y  $R_f$  hasta el día 52 del experimento, se muestran en las figuras V.59 y V.60, respectivamente.

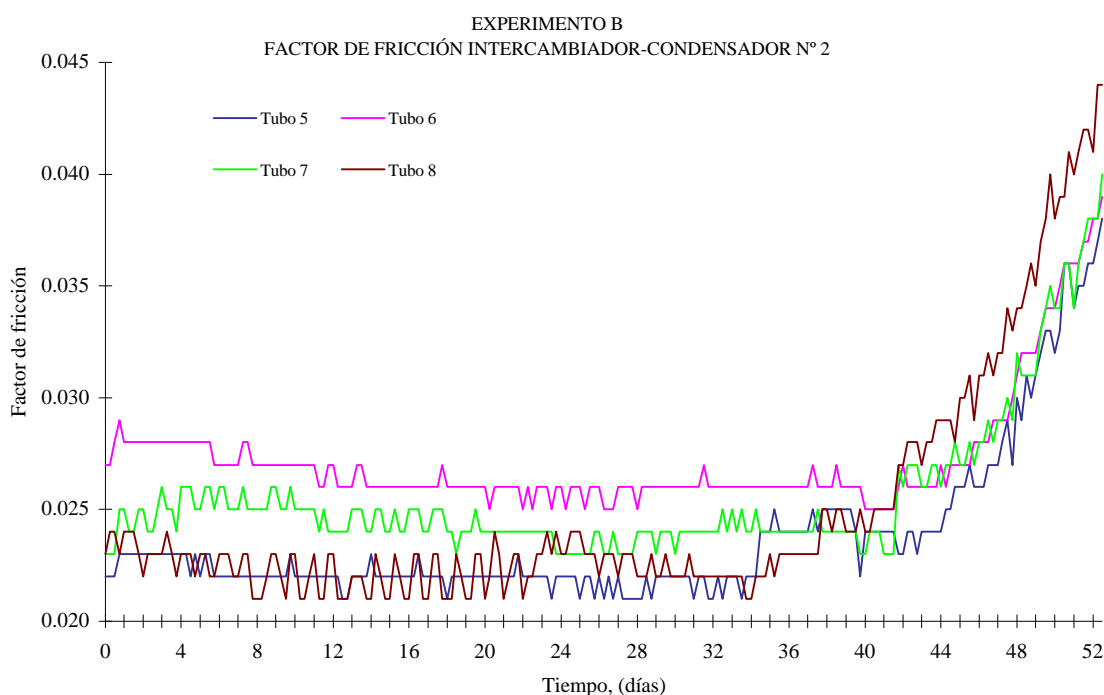


Figura V.59. Factor de fricción para los tubos del intercambiador de calor n° 2 hasta el día 52 del experimento B.

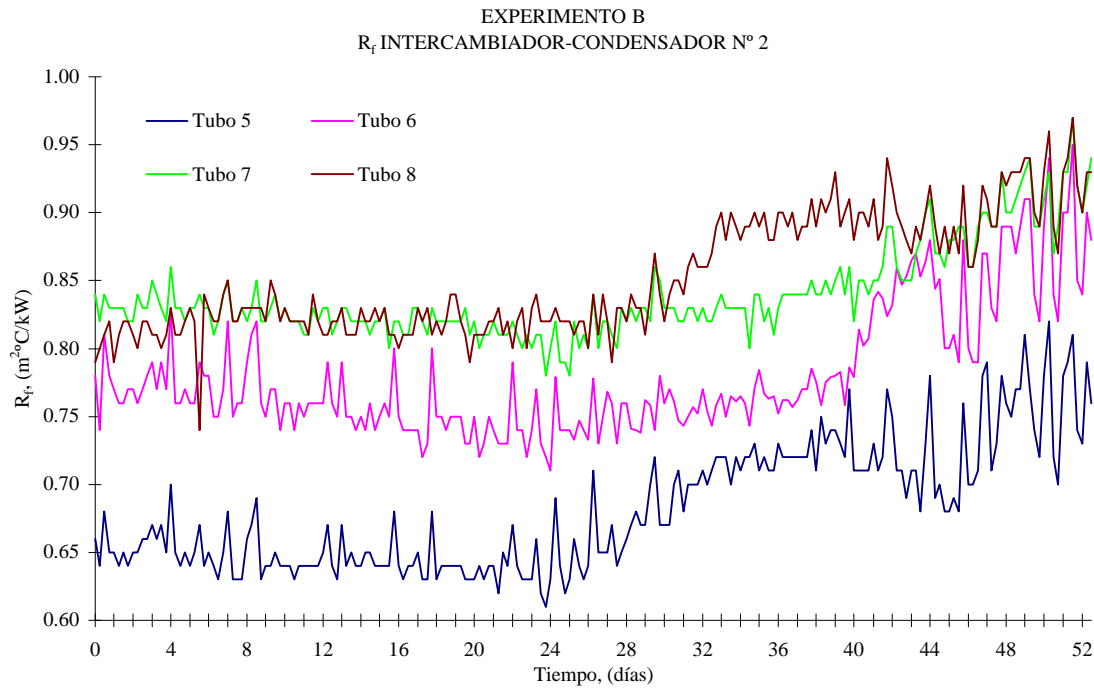


Figura V.60.  $R_f$  para los tubos del intercambiador de calor n° 2 hasta el día 52 del experimento B.

Estudiando las dos gráficas se observa que ambas variables tienden a crecer con unas pendientes muy acusadas. Para analizar si el aumento de temperatura en carcasa favorece el crecimiento de biofouling, se van a comparar las pendientes lineales de esta fase ( $B_3$ ) con las de los tubos que han tenido un crecimiento normal sin ningún tratamiento en la zona de crecimiento, es decir, los tubos de control 1 y 3 en la primera fase, ( $B_1$ ), de este experimento (figuras V.35 y V.36).

Estas pendientes para los tubos objeto de comparación se presentan en la tabla V.31.

Tabla V.31. Comparación de las pendientes lineales en la zona de crecimiento para los tubos de control (fase B<sub>1</sub>) y los del intercambiador de calor n° 2 en la fase B<sub>3</sub>.

FASE B <sub>1</sub>			FASE B <sub>3</sub>		
t = día 8 a 15	Pendientes lineales		t = día 44 a 52	Pendientes lineales	
	f	R <sub>f</sub>		f	R <sub>f</sub>
Tubo 1	0.0004	0.0016	Tubo 5	0.0004	0.0200
Tubo 3	0.0005	0.0030	Tubo 6	0.0004	0.0019
—	—	—	Tubo 7	0.0004	0.0015
—	—	—	Tubo 8	0.0005	0.0014

A partir de los datos de esta tabla se observa que los valores son muy similares, con lo cual el crecimiento de los tubos del intercambiador de calor n° 2, corresponde con el periodo de crecimiento exponencial de la curva característica. Por lo tanto, el aumento de temperatura en carcasa no parece efectuar ningún efecto en la evolución del biofouling.

Como sobre este intercambiador de calor n° 2 se ha comprobado el aumento de temperatura en carcasa no ha tenido el efecto esperado sobre la capa de biofouling, se puede concluir que el tratamiento de recirculación con un tiempo  $t_{rc} = 8$  horas aplicado al intercambiador de calor n° 1, no es un tratamiento adecuado para la eliminación del biofouling.

#### V.1.2.1.4. Cuarta fase del experimento B, (B<sub>4</sub>)

Esta fase tiene una duración de 8 días, del día 53 de experimento hasta el final, de los días 2 al 9 de mayo de 1998.



Como se ha comprobado que el aumento de los 5 °C de temperatura en carcasa no ha hecho ningún efecto notable sobre el depósito de biofouling, y el tratamiento térmico de recirculación del agua de refrigeración no es efectivo, se procede a tratar con otros métodos a los tubos del intercambiador nº 1, para ver si disminuyen los valores de presión diferencial que se han mantenido en la fase anterior en el umbral máximo.

Los tubos de intercambiador de calor nº 2 sirven ahora de control pues no se les trata con tratamientos de eliminación de biofouling.

#### Intercambiador de calor nº 1

A los tubos 1 y 3 se le dosifica con 0.2 ppm de ácido peracético durante 12 horas diarias. Anteriormente se ha visto que de los biocidas estudiados el ácido peracético es el que menos afecta al medio marino. Los tubos 1 y 2 se someten al tratamiento físico de inversión de flujo durante 12 horas al día.

Los resultados del factor de fricción para este intercambiador de calor se muestran en la gráfica de la figura V.61.

En el factor de fricción las tendencias de los tubos sometidos al tratamiento de inversión de flujo se mantienen como en la fase anterior, es decir, en el nivel máximo. Las pendientes son prácticamente nulas de valores  $-3 \cdot 10^{-5}$  y  $2 \cdot 10^{-4}$  para los tubos 1 y 2, respectivamente. Esto se debe a que la variable  $f$  no aprecia los efectos del tratamiento puesto que la rugosidad interna de la capa de biofouling es muy elevada, manteniéndose el factor de fricción en los valores máximos.

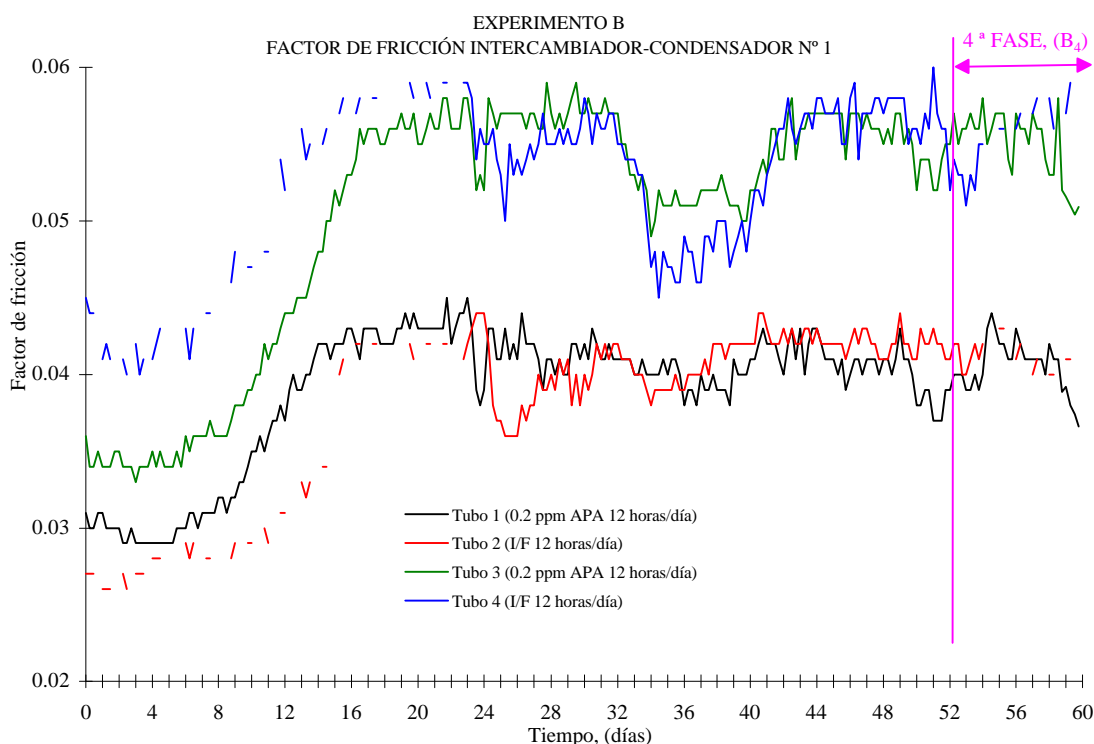


Figura V.61. Evolución del factor de fricción para los tubos del intercambiador de calor nº 1 en los 60 días de experimento.

Los tubos 1 y 3, dosificados con APA también tienen las pendientes prácticamente nulas hasta el día 58 del experimento, con valores de  $-3 \cdot 10^{-5}$  y  $-7 \cdot 10^{-5}$ . A partir de este día parece que la tendencia es a decrecer con pendientes más elevadas. Esto es debido al tiempo de reacción que afecta de una forma mayor a los tubos dosificados con el biocida.

En el experimento A, se dedujo que el ácido peracético tiene un tiempo de reacción medido en la variable  $f$  de  $tr_f = 6$  días (figura V.18). En los dos últimos días del experimento se nota un descenso en los valores de  $f$  en los tubos 1 y 3, confirmando este tiempo de reacción en aproximadamente 6 días.

Para apreciar mejor los resultados de la resistencia a la transferencia de calor se presentan en dos gráficas diferenciando los materiales, puesto que ya se ha visto anteriormente que los valores del acero AISI 316 Ti son considerablemente mayores

que los del AISI 316 L. Así, la gráfica de la figura V.62 presenta los resultados de los tubos 1 y 2 y la figura V.63 los del 3 y 4.

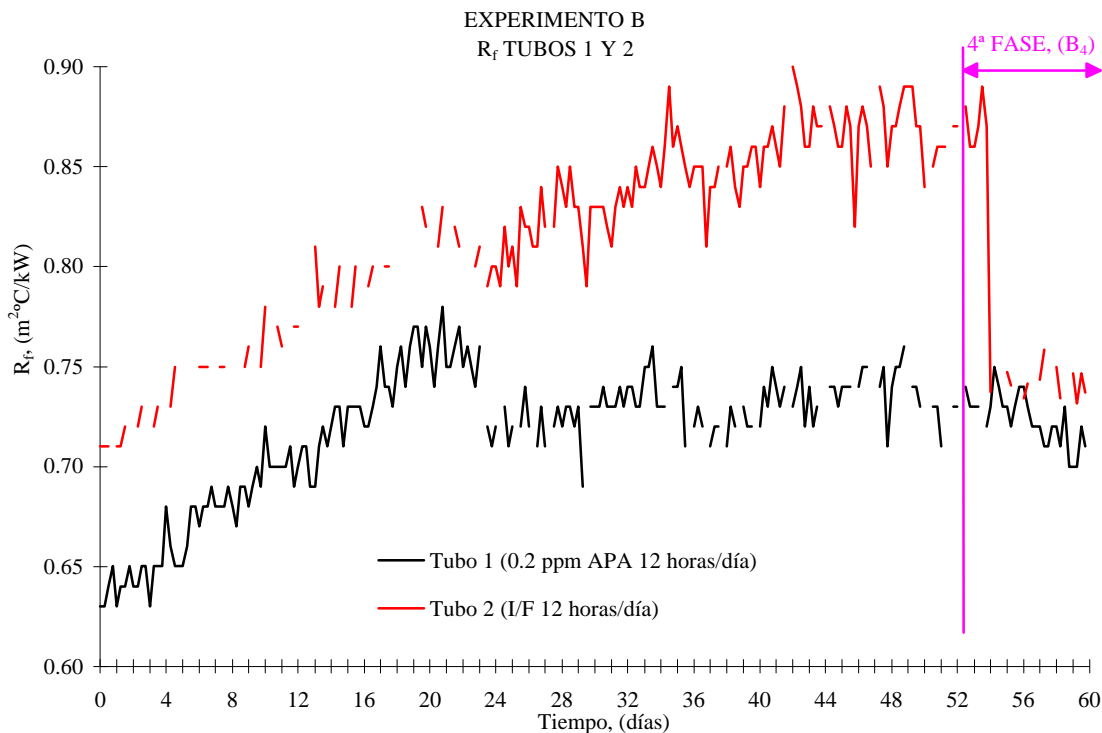


Figura V.62. Resistencia a la transferencia de calor para los tubos 1 y 2 para los 60 días de experimento.

En estas gráficas se aprecia claramente un drástico descenso producido en los tubos tratados con inversión de flujo, a partir del día 53 del experimento. Al igual que ocurre en el experimento A, este tratamiento si es efectivo en lo que se refiere a la transferencia de calor. Disminuye claramente este factor, R<sub>f</sub>, pero no en f. Esto quiere decir que disminuye de forma evidente el grosor de biofouling pero la rugosidad interna del tubo debido al fenómeno biofouling es grande.

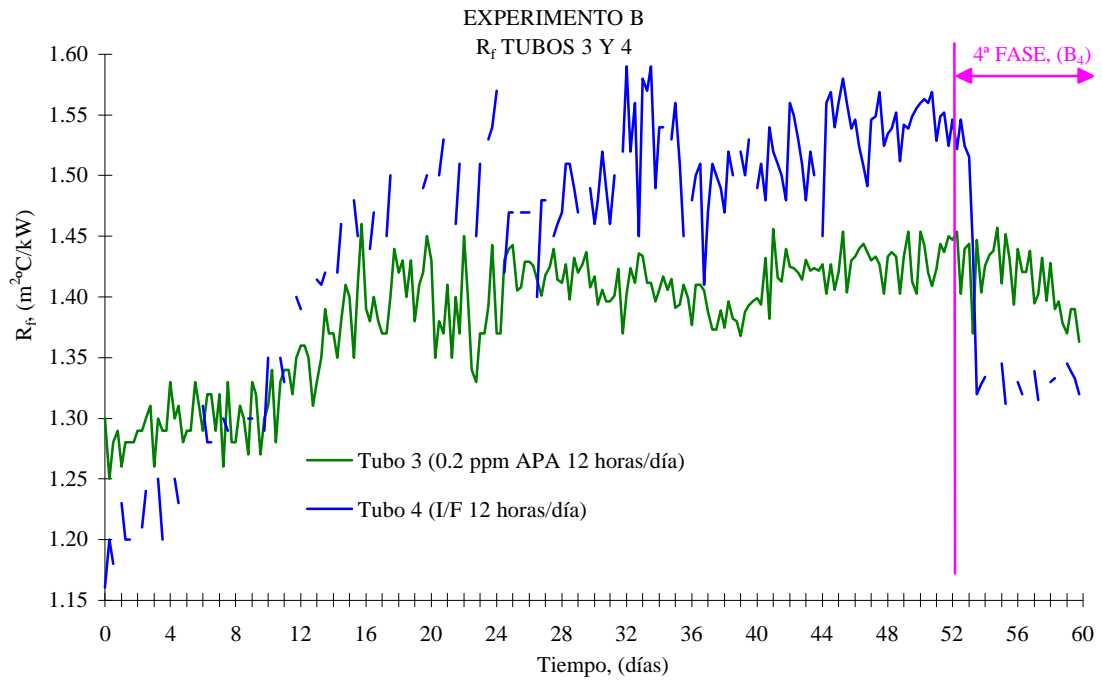


Figura V.63. Resistencia a la transferencia de calor para los tubos 3 y 4 para los 60 días de experimento.

Los descensos en esta variable son bruscos, en el caso particular del tubo 2 se pasa de valores medios de  $R_f$  el día 52 de 0.87 a 0.74 m<sup>2</sup>C/kW el día 54. A partir de este día la tendencia se mantiene con una pendiente prácticamente nula ( $R_{f \text{ medio } t = 54-60 \text{ d}} = 0.74 \text{ m}^2\text{C/kW}$ ).

Para el tubo 4 se pasa de puntos medios de  $R_f$  el día 52 de 1.54 a 1.3 m<sup>2</sup>C/kW el día 54. Como en el caso del tubo anterior, a partir de este día y hasta el final del experimento se mantiene con un  $R_f$  medio de 1.3 m<sup>2</sup>C/kW.

Análisis del ácido peracético residual:

Como viene siendo habitual, cuando dosifica con cualquier biocida se analiza su residuo en el efluente de cada uno de los tubos. El análisis en esta fase ha sido diario y los resultados se muestran en la gráfica de la figura V.64.

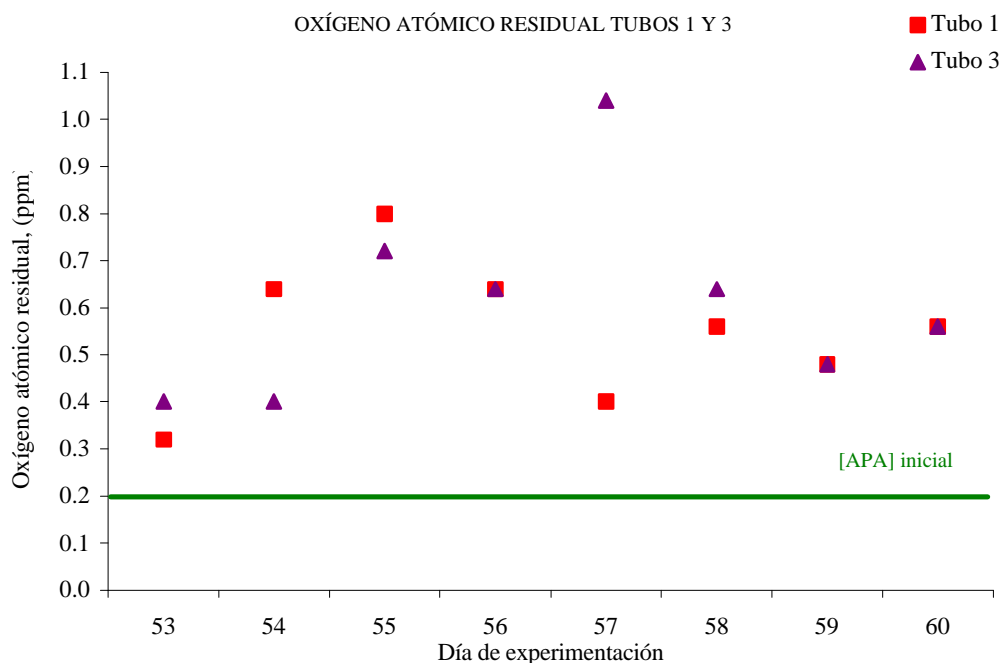


Figura V.64. [APA] inicial y oxígeno atómico residual para los tubos 1 y 3 para los ocho días de la cuarta fase del experimento B.

En este caso todos los valores de oxígeno atómico residual están por encima de la concentración de ácido peracético residual, esto es debido a las valoraciones realizadas, tal y como ocurre en los análisis anteriormente realizados, en el experimento A, y en la primera fase de este experimento.

### Intercambiador de calor n° 2

A los tubos de este intercambiador de calor no se les trata con ningún tratamiento de eliminación de biofouling, luego estos tubos en esta fase sirven como tubos de control. Los resultados de  $f$  y  $R_f$  se presentan en las figuras V.65 y V.66.

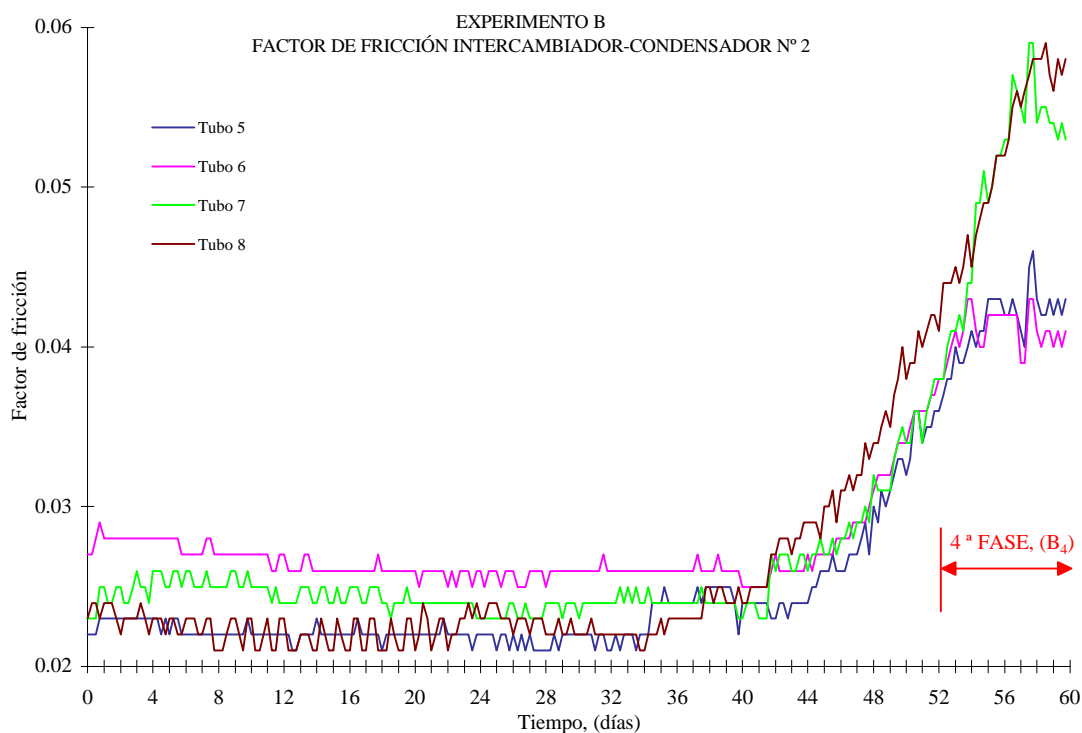


Figura V.65. Factor de fricción para los tubos del intercambiador de calor n° 2 para los 60 días del experimento B.

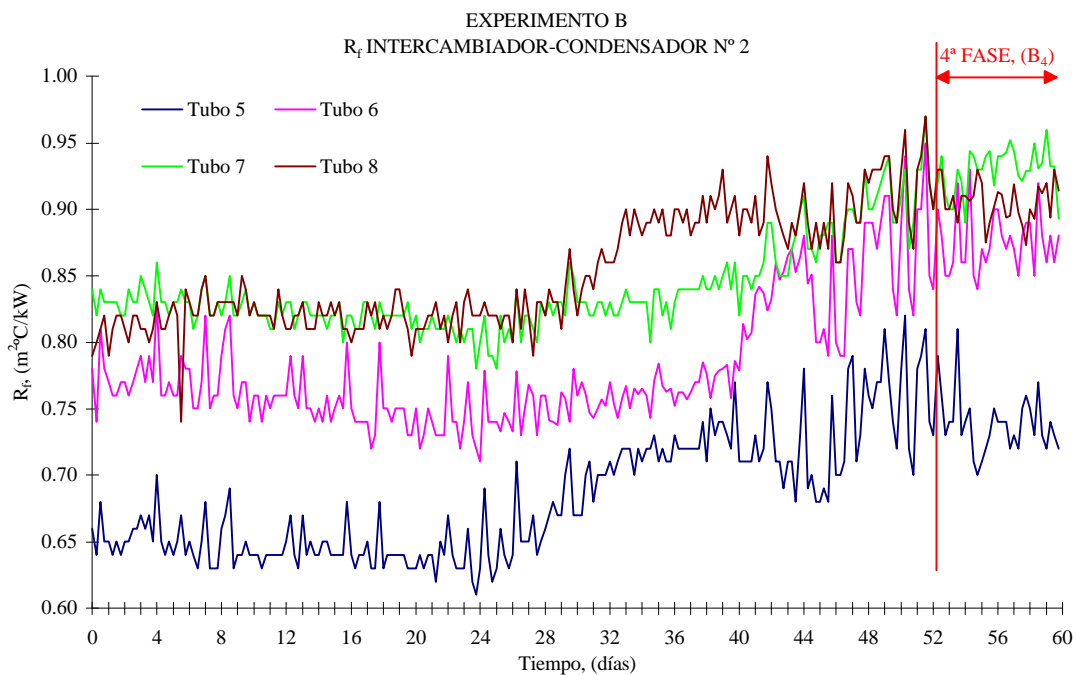


Figura V.66.  $R_f$  para los tubos del intercambiador de calor n° 2 para los 60 días del experimento B.

En estas gráficas se observa que como los valores de los tubos de acero inoxidable AISI 316 Ti se hacen mayores que los del AISI 316 L.

En la variable del factor de fricción se observa como las tendencias de ambos tubos siguen la evolución característica de crecimiento de biofouling. Los tubos AISI 316 L comienzan la fase de aplanamiento el día 54, alcanzando valores medios en este factor de 0.041. En los tubos AISI 316 Ti el periodo de aplanamiento empieza tres días después, es decir, el día 57 de experimento, llegando a valores medios de factor de fricción de 0.055.

El parámetro  $R_f$  de todos los tubos, en la fase anterior, habían alcanzado ya el periodo de aplanamiento, luego las tendencias en esta 4ª fase del experimento, ( $B_4$ ) siguen estando en este periodo.

#### V.1.2.1.5. Medidas directas en el sistema portaprobetas

Al igual que en el experimento A, una vez finalizado los ensayos se calculan los porcentajes de los sólidos volátiles y fijos (materia orgánica e inorgánica) que componen el depósito de biofouling adherido a la superficie interna de los tubos de los dos intercambiadores de calor para poder conocer la composición del biofouling.

Los resultados de las medidas obtenidas en el sistema portaprobetas (figura IV.44) se presentan en la tabla V.32, donde se indican las dimensiones y el material de las probetas y los pesos iniciales en las condiciones de tubo limpio ( $P_0$ ), el peso correspondiente a la biopelícula húmeda ( $P_1$ ), a los sólidos totales ( $P_2$ ) y a los sólidos fijos totales adheridos ( $P_3$ ).

Las tablas V.33 y 34 muestran los porcentajes de agua, materia orgánica e inorgánica del depósito de biofouling adherido a las portaprobetas, obtenido de los datos de la tabla V.32. Los valores en porcentajes expresados en estas tablas se obtienen basándose en las ecuaciones [V.6 a V.10].

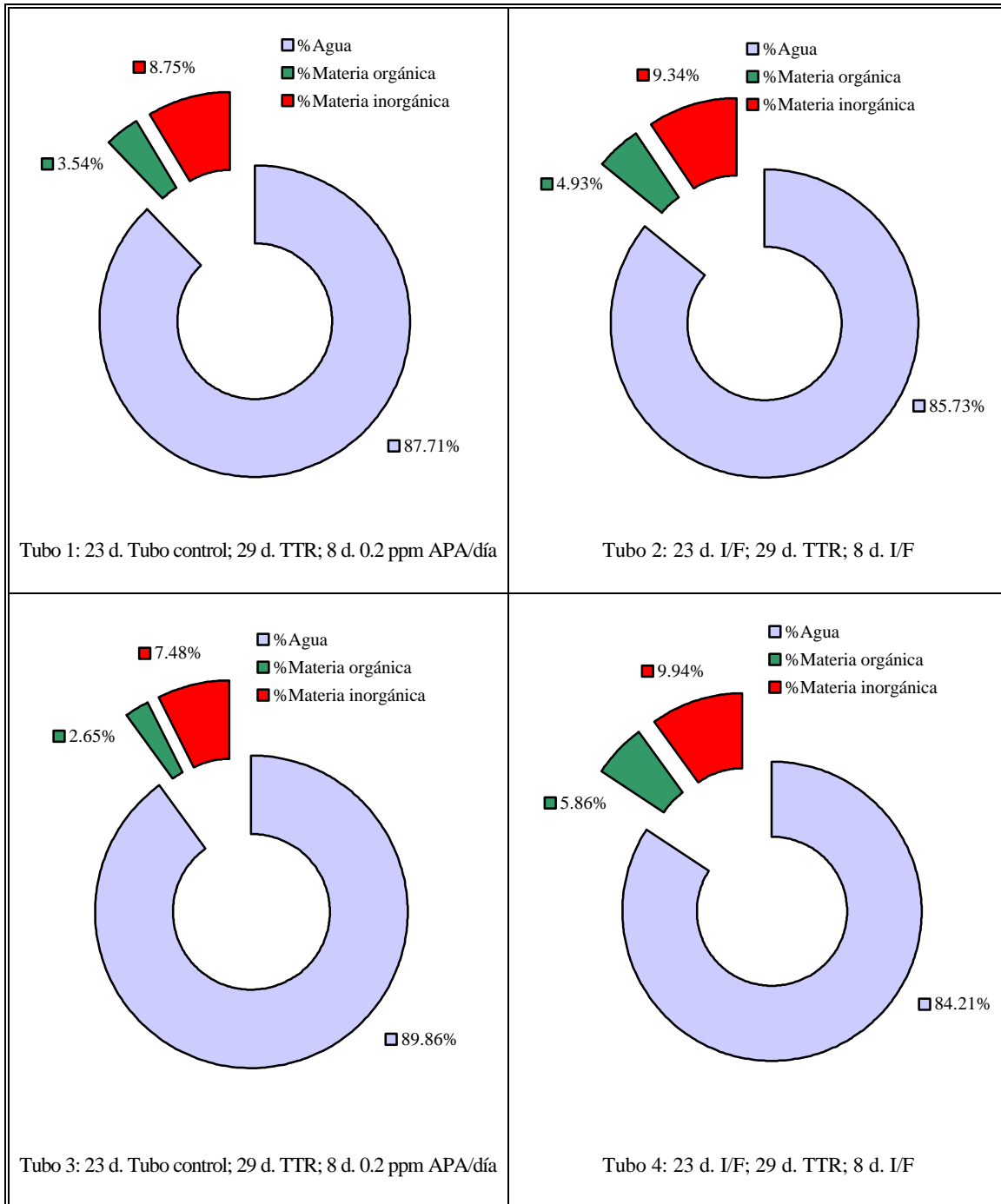
La materia seca en el tubo 1 dosificado en los días con ácido peracético es menor que la encontrada en el tubo 2, tratado en los últimos días del experimento mediante el tratamiento físico de inversión de flujo. Respecto a los dos aceros utilizados, no existe una diferencia apreciable en la materia seca de la capa de biofouling depositada en los dos tipos de tubos.

Tabla V.32. Medidas gravimétricas en el sistema portaprobetas para el experimento B.

Numeración de la probeta	Tubo intercamb.	Material	L, (mm)	P <sub>0</sub> , (g)	P <sub>1</sub> , (g)	P <sub>2</sub> , (g)	P <sub>3</sub> , (g)
Intercambiador de calor-condensador n° 1							
1p	1	AISI 316L	71.8	32.3150	32.6282	32.3535	32.3424
2p	2	AISI 316L	71.5	32.1862	32.4014	32.2169	32.2063
3p	3	AISI 316Ti	69.6	29.4664	29.8432	29.5046	29.4946
4p	4	AISI 316Ti	69.8	29.5695	29.812	29.6078	29.5936
Intercambiador de calor-condensador n° 2							
5p	5	AISI 316L	67.8	30.5479	31.0719	30.6227	30.5983
6p	6	AISI 316L	70.8	31.8874	32.5586	31.9787	31.9579
7p	7	AISI 316Ti	68.8	29.1900	30.0248	29.3229	29.2719
8p	8	AISI 316Ti	71.6	30.3177	31.1331	30.4332	30.4132



Tabla V.33. Diferencia de porcentajes de materia orgánica e inorgánica para los tubos del intercambiador de calor n° 1 en el experimento B.

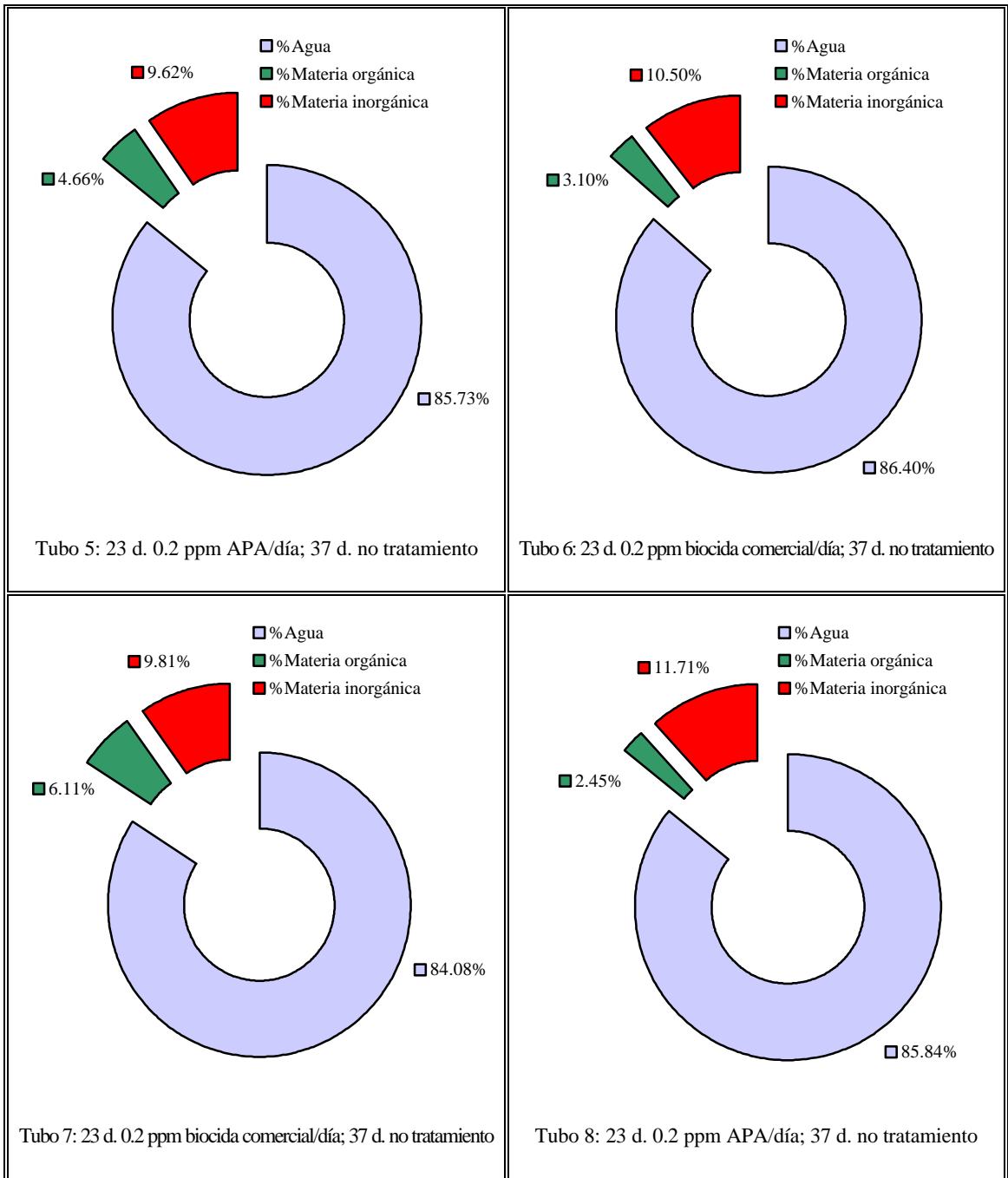


Nota: TTR = tratamiento térmico de recirculación del agua de refrigeración.

I/F = Inversión de flujo 12 horas diarias.

No se señala el aumento de Tª en carcasa

Tabla V.34. Porcentajes de agua, materia orgánica e inorgánica de la capa de biofouling depositada en el interior de los tubos del intercambiador de calor n° 2 en el experimento B.



Nota: No se señala el aumento de Tª en carcasa

Como en los resultados del intercambiador de calor n° 1 la materia seca en el acero AISI 316 L es muy similar a la depositada en los tubos AISI 316 Ti.

Comparando estos resultados con los del experimento A, se observa que el contenido de agua en la biopelícula es sensiblemente menor en este experimento. Esto puede ser debido a los tratamientos de eliminación de biofouling y al aumento de la temperatura en carcasa.

Los espesores de biofouling depositado en los tubos obtenidos según la ecuación [IV.11] se muestran en la tabla V.35. Este espesor corresponde al peso húmedo de la probeta ( $P_1$ ).

Tabla V.35. Espesores de biofouling obtenidos con el sistema portaprobetas en el experimento B.

Tubo inter.	1	2	3	4	5	6	7	8
Nº Probeta	1p	2p	3p	4p	5p	6p	7p	8p
$\varepsilon$ ( $\mu\text{m}$ )	144.1	99.4	168.1	107.9	255.3	313.2	400.8	376.2

Se observa que los mayores espesores se encuentran en los tubos del intercambiador de calor nº 2, que se han dejado de control durante las tres últimas fases del experimento B.

Comparando los resultados de los espesores en el intercambiador de calor nº 1 se encuentran valores sensiblemente mayores en los tubos dosificados (los últimos 8 días), con ácido peracético frente a los tratados con inversión de flujo en este mismo periodo de tiempo. El motivo puede ser debido el tiempo de reacción, que como ya se ha visto anteriormente, es uno de los biocidas que más tarda en reaccionar con la capa de biofouling.

Además, como se dijo en el experimento A, el método físico de inversión de flujo aplicado una vez depositado el biofouling en el interior de los tubos es efectivo en los que se refiere al parámetro de resistencia a la transferencia de calor; la diferencia

radicaba en el factor  $f$ , por la fina capa adherida al interior del tubo con rugosidad elevada que impedía a este parámetro decrecer.

#### V.1.2.2. MONITOR MCMDIB

En este experimento B se ha trabajado con el material de acero inoxidable AISI 316 Ti y se han introducido ocho probetas muestra en este monitor (figura IV.48). El experimento tiene una duración de 60 días y el intervalo de muestreo se ha determinado en 7 días.

Los resultados de las medidas gravimétricas de las probetas muestra en los tiempos de muestreo se presentan en la tabla V.36, donde se indican las dimensiones, los pesos iniciales en las condiciones de tubo limpio ( $P_0$ ), de la biopelícula húmeda ( $P_1$ ), de los sólidos totales ( $P_2$ ) y los sólidos fijos totales adheridos, ( $P_3$ ).

Así, además de obtener los diferentes espesores durante el proceso de experimentación, se puede analizar las características de la biopelícula adherida en lo que se refiere a contenido de materia orgánica e inorgánica.

La figura V.67 muestra la evolución del espesor húmedo de biofouling adherido durante el proceso de experimentación. La evolución del crecimiento de biofouling sigue la curva sigmoïdal característica de estos procesos, en la que el periodo de inducción es aproximadamente de 10 a 15 días, el periodo exponencial de elevada pendiente lineal de valor 8.04 hasta el día 40, y una fase de aplanamiento hasta el final de experimentación.

Tabla V.36. Medidas gravimétricas en el monitor MCMDIB para el material AISI 316 Ti de diámetros interior y exterior 10 y 13 mm, respectivamente.

Día de experim.	Día de muestreo	Nº de probeta	Longitud, (mm)	Peso inicial, P <sub>0</sub> (g)	Peso húmedo, P <sub>1</sub> (g)	Peso 105°C, P <sub>2</sub> (g)	Peso 550 °C, P <sub>3</sub> (g)
7	17/03/98	1B	57.7	20.7994	20.8420	20.8064	20.8019
14	24/03/98	2B	58.3	22.9524	23.0633	22.9689	22.9603
21	31/03/98	3B	59.1	22.4627	22.6129	22.4853	22.4758
28	07/04/98	4B	60.3	21.6806	21.9356	21.7143	21.7031
35	14/04/98	5B	59.4	22.7353	23.1015	22.7754	22.7642
42	21/04/98	6B	60.5	22.3492	22.8492	22.4043	22.3881
49	28/04/98	7B	58.8	21.8721	22.3804	21.9214	21.9088
56	05/05/98	8B	60.4	21.2742	21.8021	21.3332	21.3167

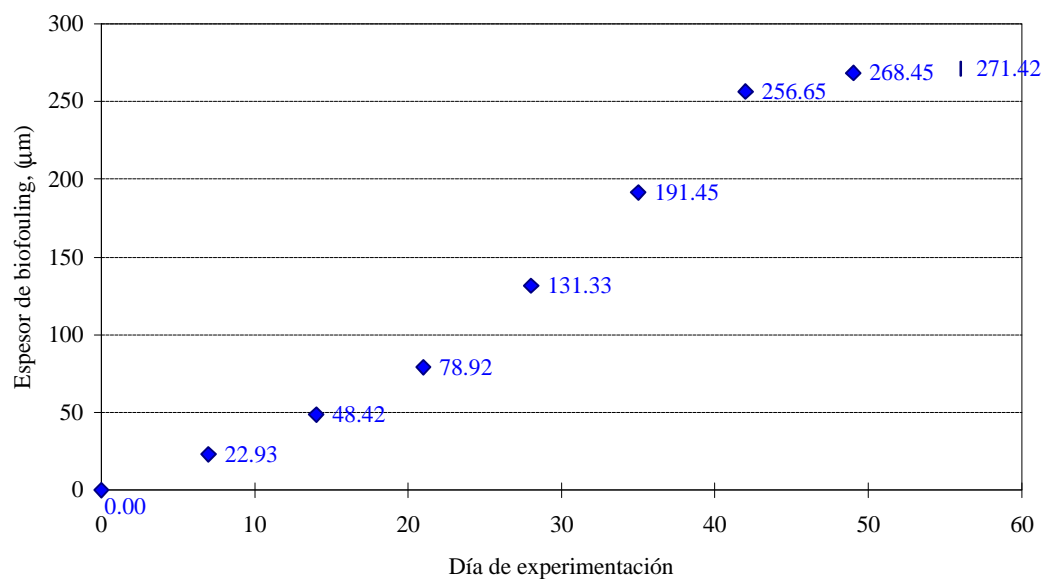


Figura V.67. Espesores de biofouling a lo largo del experimento B obtenidos en el monitor MCMDIB.



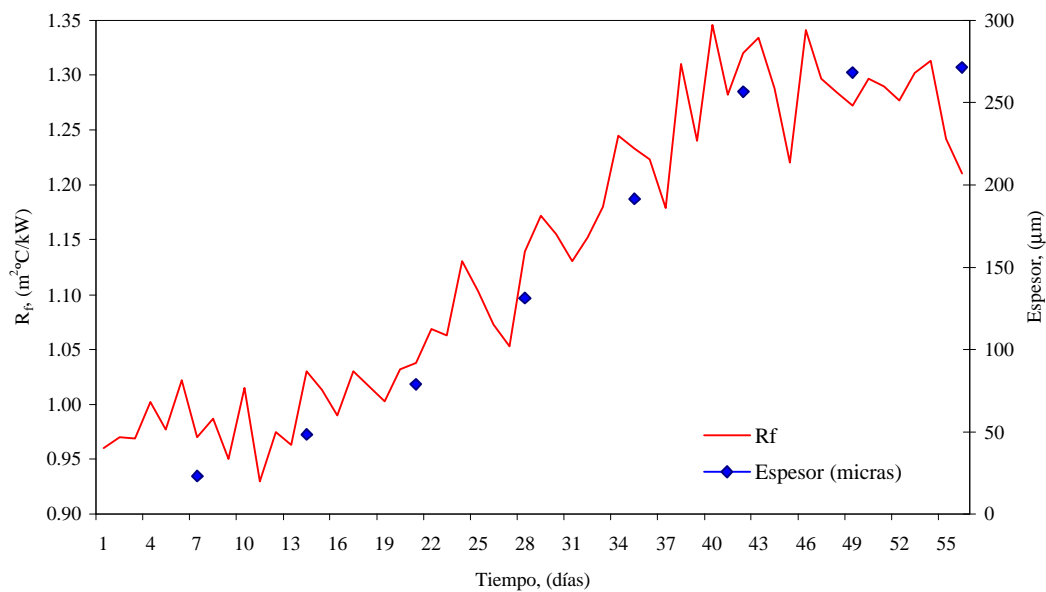


Figura V.68. Evolución de  $R_f$  y del espesor de biofouling en el monitor MCMDIB para el experimento B.

El parámetro  $R_f$  también presenta la curva característica de crecimiento de biofouling.

Las fases de la curva son mayores que los encontrados en la planta piloto de intercambiadores de calor. Esto es debido a que las probetas muestra introducidas en este monitor son nuevas, es decir, tienen la condición de tubo limpio y el crecimiento de biofouling se realiza sobre el soporte limpio o nuevo. En cambio, en la planta piloto se experimenta sobre los mismos tubos que en el experimento A, luego el adelanto en la fase de inducción sobre los ensayos se debe a que ha podido quedar una película remanente del experimento anterior que favorezca el crecimiento del biofouling aunque se haya realizado la limpieza mecánica.

Los periodos de la curva característica de crecimiento de biofouling obtenida en el monitor MCMDIB son:

- Periodo de inducción = de 10 a 15 días
- Fase de crecimiento logarítmico = del día 10-15 al 40

- Fase de aplanamiento = del día 40 hasta el final del experimento

La ecuación exponencial que aproxima la evolución de  $R_f$  para este monitor en los 60 días de experimentación es la siguiente:

$$R_f = 0.9319 e^{0.0067t} \quad [V.32]$$

La aproximación exponencial de esta variable tiene valores muy similares a los encontrados para el material AISI 316 L.

En la tabla V.38 y en la figura V.69 se presentan los porcentajes de agua, materia orgánica e inorgánica del depósito de biofouling adherido en las diferentes probetas a lo largo del tiempo.

Tabla V.38. Porcentajes de agua, materia orgánica e inorgánica del biofouling adherido en las diferentes probetas, en el monitor MCMDIB, para el experimento B.

Día exp.	Probeta	%H <sub>2</sub> O	% Materia orgánica	% Materia inorgánica
7	1B	83.5681	10.5634	5.8685
14	2B	85.1217	7.7547	7.1235
21	3B	84.9534	6.3249	8.7217
28	4B	86.7843	4.3922	8.8235
35	5B	89.0497	3.0584	7.8919
42	6B	88.9800	3.2400	7.7800
49	7B	90.3010	2.4789	7.2201
56	8B	88.8236	3.1256	8.0508



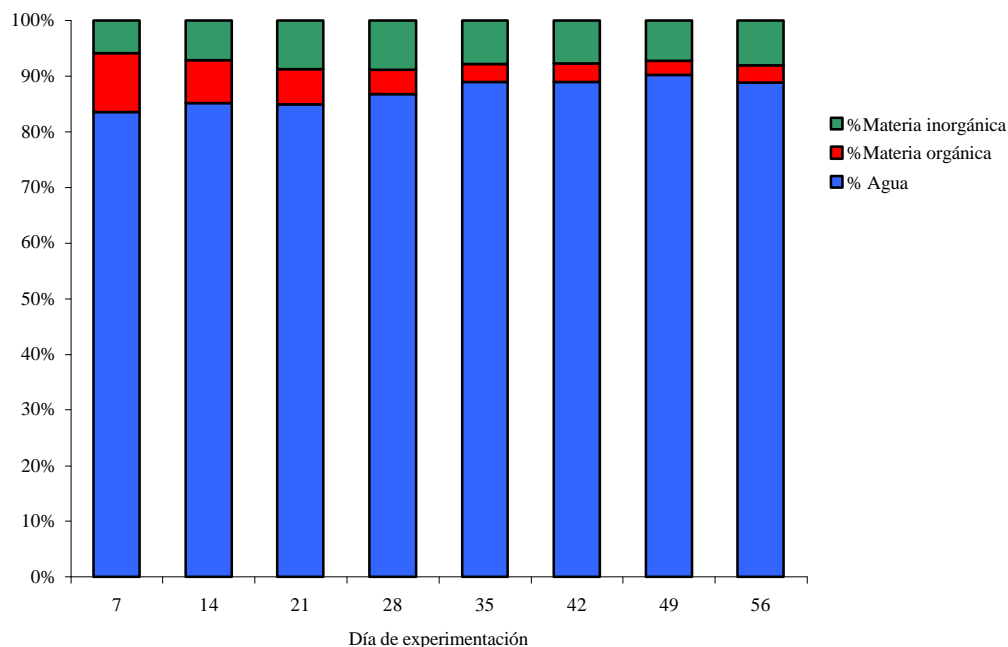


Figura V.69. Evolución de los % de agua, materia orgánica e inorgánica a lo largo del tiempo.

En esta gráfica se observa que los mayores porcentajes en materia orgánica se obtienen al principio del experimento. En las dos primeras medidas el contenido de materia orgánica es más elevada que la materia inorgánica. El motivo de esta diferencia, como ocurre en el experimento A, puede ser debido a la alta concentración de microorganismos que están colonizando sobre la superficie formando ellos mismos una matriz polimérica donde queda retenida una pequeña cantidad de materia inorgánica.

La gráfica de la figura V.70 presenta las evoluciones de materia seca, orgánica e inorgánica a lo largo de los 56 días de experimentación, donde se observan los descensos evidentes de la materia seca y orgánica a lo largo del tiempo. La materia inorgánica en los primeros días tiende a crecer para luego estabilizarse.

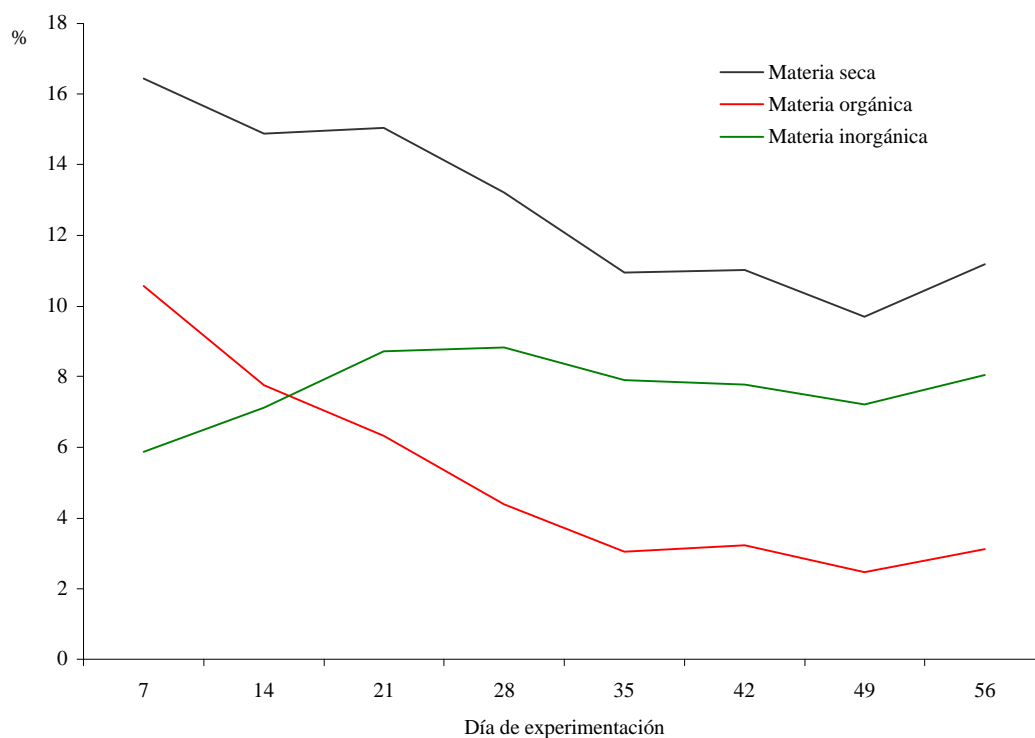


Figura V.70. Evolución de la materia seca, orgánica e inorgánica a lo largo de los 56 días de experimentación en el monitor MCMDIB.

### V.1.2.3. SEGUIMIENTO MEDIANTE ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICOS DEL AGUA DE MAR

Durante los 60 días del experimento se realizaron dos veces por semana análisis físico-químicos en el agua mar, para estudiar las variaciones que sufre esta agua de refrigeración después de pasar por los intercambiadores de calor. Para ello se toman cuatro muestras:

- Afluente
- Efluente del intercambiador de calor n° 1
- Efluente del intercambiador de calor n° 2
- Efluente del monitor MCMDIB

### V.1.2.3.1. Evoluciones del pH

En la gráfica de la figura V.71 se aprecian las evoluciones a lo largo del tiempo del pH en los cuatro puntos de muestreo.

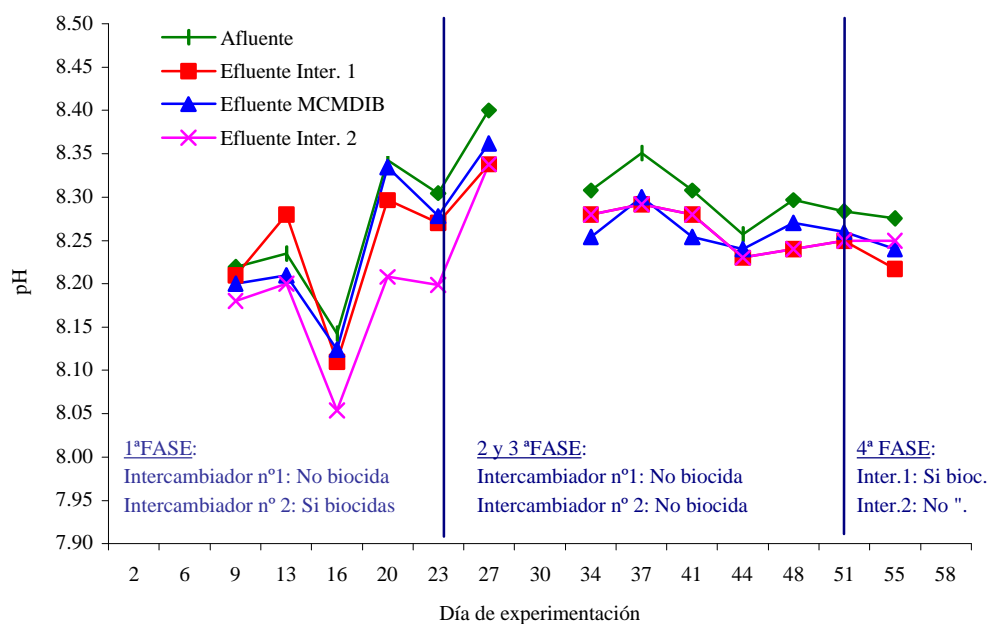


Figura V.71. Evoluciones del pH a lo largo del tiempo en los tres puntos de muestreo.

En esta gráfica se señalan las fases en que está dividido el experimento en función de los tratamientos de eliminación de biofouling. En la variable pH el factor que tiene más influencia es la dosificación de biocidas.

En la fase 1, (B<sub>1</sub>), el intercambiador de calor n° 1 funciona como control ya que no está sometido a tratamiento químico. Sin embargo, al intercambiador de calor n° 2 si se le dosifica biocida, ácido peracético y biocida comercial (pH ≈ 6).

Hasta el día 23 del experimento el pH es apreciablemente más bajo en el intercambiador de calor n° 2, comparado con el afluente y los otros dos efluentes.

Luego, se advierte por el resultado de estas tendencias la influencia ejercida por los dos biocidas con pH marcadamente ácido.

En la última fase del experimento se trata a dos de los tubos del intercambiador de calor n° 1 con ácido peracético y esto se hace notar en el efluente de éste puesto que el pH sufre un apreciable descenso. En los otros dos efluentes no hay influencia de producto químico y los valores son similares estando por debajo de los del afluente, con lo cual, como en la fase anterior, la capa de biofouling tiene un pH menos básico que el agua de refrigeración.

Además, se debe tener en cuenta que la sensibilidad de pH-metro utilizado es  $\leq 0.1$  upH.

## V.2. DISCUSIÓN EXTERNA

En un principio se va a realizar una comparación de los datos obtenidos de estas experimentaciones con ensayos anteriores realizados sobre la planta piloto de intercambiadores de calor-condensadores; además, se compararán con otros experimentos similares que trabajan también en biofouling en intercambiadores de calor.

A continuación, se calcula la conductividad térmica de la biopelícula,  $\lambda_B$ , adherida a la superficie de intercambio de calor.

### V.2.1. COMPARACIÓN CON OTRAS EXPERIMENTACIONES

En un principio se realizan comparaciones con estudios anteriores realizados sobre la planta piloto de intercambiadores de calor presentados por Girón, (1997)<sup>(1)</sup> en su Tesis Doctoral, y en el que se estudia un único material (acero inoxidable AISI 316L) en el haz tubular y se utiliza el método químico (NaClO y *Mirecide M/86*) como controlador del biofouling.

A continuación, se comparan con otros estudios similares presentados por el EPRI y en el que se trabaja con intercambiadores de calor de tubos de acero inoxidable y titanio alimentados por el interior con agua de mar. Los sistemas de eliminación de biofouling que emplean son químicos y utilizan como biocidas el cloro y el cobre.<sup>(6,170)</sup>

### V.2.1.1. COMPARACIÓN CON LOS ENSAYOS DE GIRÓN, (1997)<sup>(1)</sup>

Como ya se ha dicho las evoluciones de  $f$  y  $R_f$  para los tubos de acero inoxidable AISI 316 L y AISI 316 Ti son similares. Esto hace que se pueda comparar los datos de los dos experimentos con los presentados por Girón, (1997) en su Tesis Doctoral sobre sus ensayos con NaClO y *Mirecide M/86* para un haz tubular de material AISI 316 L.

La primera comparación se establece para un tubo de control AISI 316 L en 40 días de experimentación. A modo de ejemplo, se va a comparar el tubo 1 del experimento A, con el tubo 1 del ensayo 1 de Girón, (1997); las figuras V.87 y V.88 muestran las evoluciones de  $f$  y  $R_f$ , respectivamente.

De la observación de estas gráficas, lo primero que cabe resaltar, es la diferencia en la fase de inducción en el parámetro factor de fricción. Se observa, que para el experimento A, esta fase tiene una duración de 12 días, mientras que para el otro ensayo es de aproximadamente de 34 días.

Una de las conclusiones expuesta por los trabajos de Girón, (1997), es que el crecimiento del biofouling varía por las condiciones estacionales, por lo tanto, las tendencias de las variables de  $f$  y  $R_f$  se ven afectadas por la época del año. Además, la planta piloto ha sufrido alguna modificación, como la de aumentar la temperatura en carcasa 5 °C.

A pesar de estas consideraciones, se observa en las dos gráficas, exceptuando el periodo de inducción en el factor  $f$ , que los valores y las tendencias son muy similares.

En el parámetro  $f$  ejerce mucha influencia la rugosidad de la superficie sobre la que se va a adherir el biofouling, luego, esto puede ser el motivo de la diferencia en el periodo de inducción. En el experimento A se pusieron tubos nuevos pero aunque sean del mismo material que el ensayo de Girón, (1997), pueden tener un acabado superficial sensiblemente diferente.

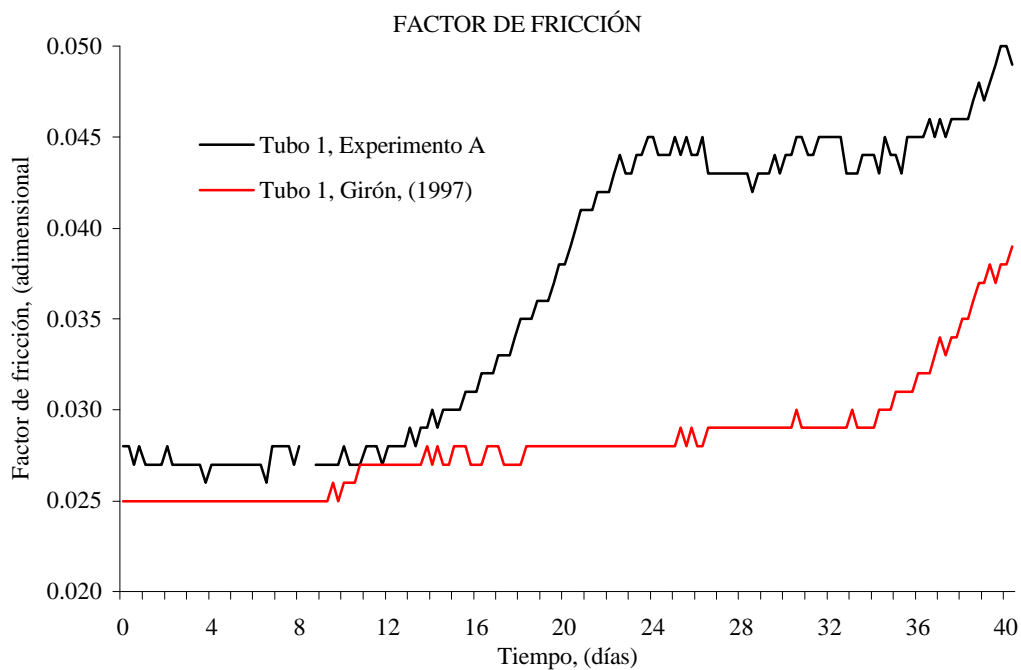


Figura V.87. Comparación de la variable del factor de fricción en dos experimentos diferentes para un tubo de acero AISI 316 L.

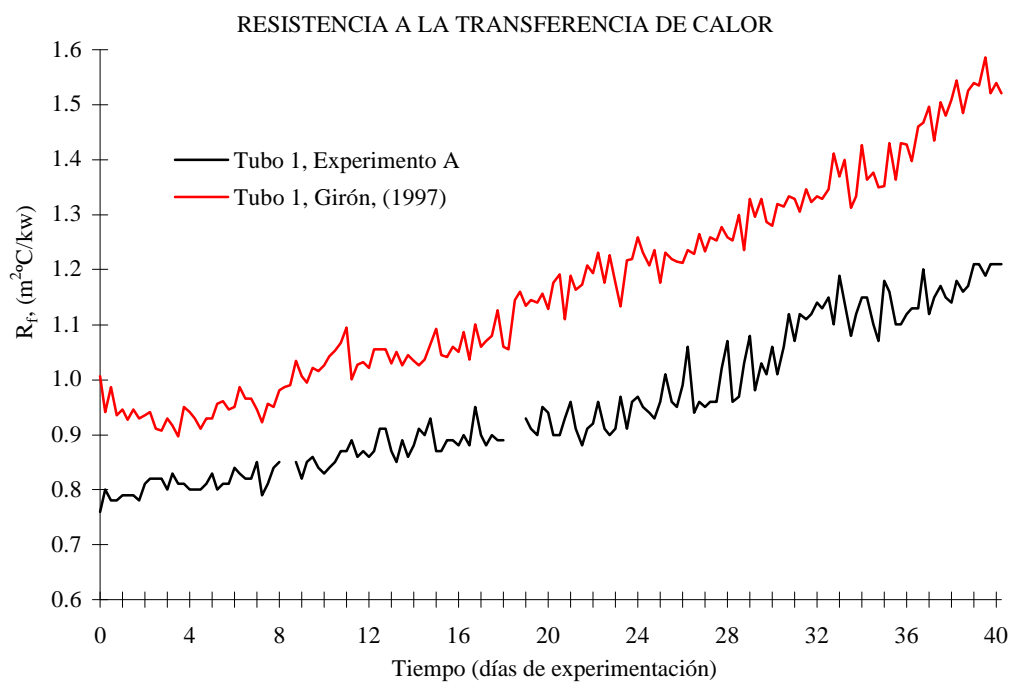


Figura V.88. Resistencia a la transferencia de calor para un tubo de material AISI 316 L, en dos experimentos diferentes.

Si se analizan las tendencias de crecimiento en la fase de crecimiento, se obtiene que la pendiente lineal en el experimento A para esta fase, desde el día 12 al 24 de experimento, es de  $4 \cdot 10^{-4}$ , y para el ensayo de Girón, (1997), donde la fase de crecimiento es del día 34 al 40, el valor de la pendiente es también de  $4 \cdot 10^{-4}$ .

Respecto al parámetro  $R_f$  se observa que las evoluciones en los dos experimentos son muy similares, a continuación, se establecen las ecuaciones exponenciales que aproximan estas tendencias.

Para el experimento A:

$$R_f = 0.7604 e^{0.0027t} \quad [V.92]$$

Para el ensayo de Girón, (1997):

$$R_f = 0.8861 e^{0.0032t} \quad [V.93]$$

Como ambos experimentos se pueden cotejar puesto que los valores están en el mismo orden se van a comparar los tratamientos químicos de eliminación de biofouling. En un principio se va analizar los resultados de los experimentos una vez que existe depósito adherido en el interior de los tubos.

Girón, (1997) llegó a la conclusión de que son más efectivas los tratamientos continuos que los de choque, por este motivo, en las experimentaciones actuales no se ha trabajado con esta última técnica.

Los tubos que se comparan son el 1 del experimento A, y el tubo 2 del ensayo 1 de Girón, (1997), puesto que son dosificados con tratamientos químicos continuos de 12



horas diarias con NaClO. Las gráficas de la figura V.89 y V.99 presentan las evoluciones de  $f$  y  $R_f$  para estos tubos.

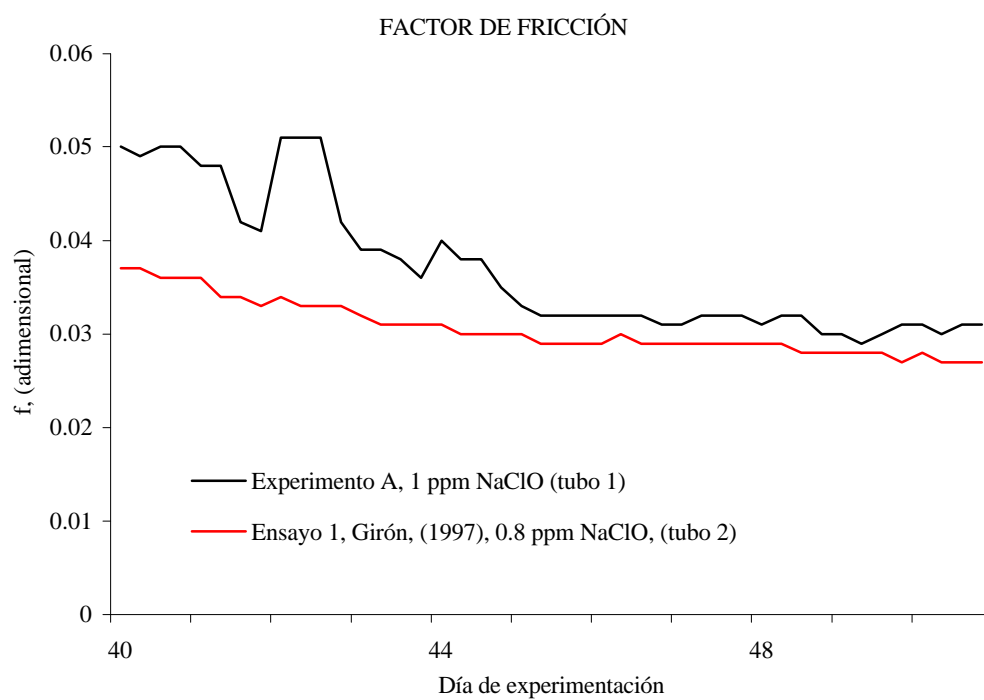


Figura V.89. Evoluciones descendentes de  $f$  en los dos experimentos para los tubos tratados con NaClO.

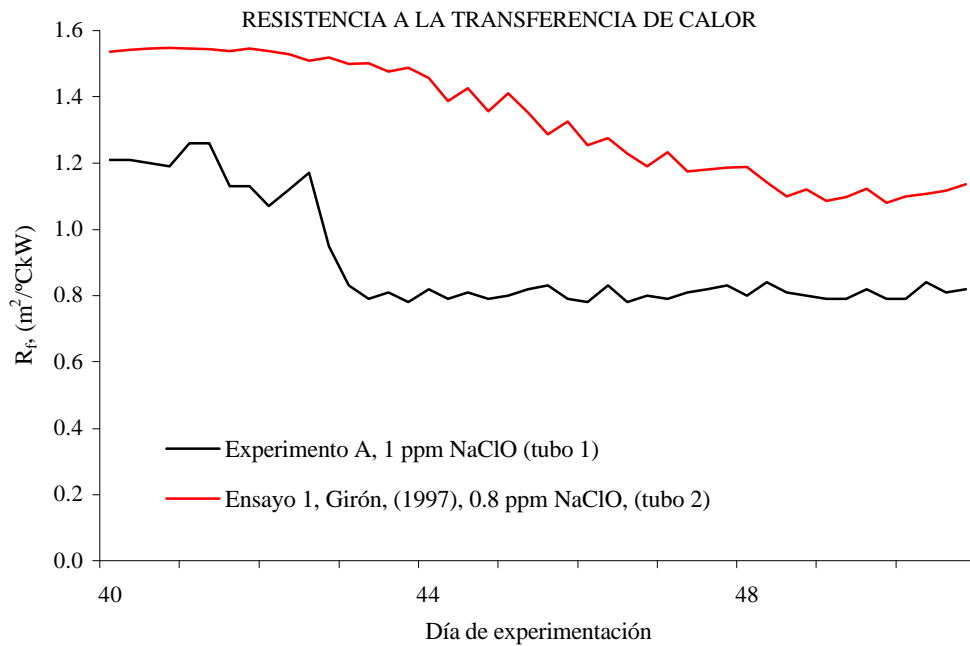


Figura V.90.  $R_f$  en los dos experimentos para los tubos dosificados con NaClO durante 12 h/día.

El ensayo 1 de Girón, (1997) fue del 10 de marzo al 9 de mayo de 1995, mientras que el experimento A, se realizó entre verano y otoño, del 13 de agosto a 5 de octubre de 1997.

De la observación de ambas gráficas se puede decir que tanto  $f$  como  $R_f$  siguen evoluciones similares, luego el aumento de temperatura en carcasa y la influencia estacional, no tienen mucha influencia en la eliminación del biofouling. Con esto, se llega a la conclusión, de que se puede comparar la efectividad de los tratamientos, en diferentes ensayos, independientemente de la época estacional de éstos.

La tabla V.28 presenta las pendientes lineales de eliminación del biofouling para ambos tubos en los experimentos.

Tabla V.29. Pendientes lineales de tratamiento para dos tubos de experimentos diferentes.

	Experimento A, tubo 1 1ppm de NaClO 12 h/día	Ensayo 1 Girón, (1997), tubo 2 0.8 ppm de NaClO 12 h/día
Factor de fricción, $f$	$-5 \cdot 10^{-4}$	-0.01
Resistencia a la transferencia de calor, $R_f$	$-2 \cdot 10^{-4}$	-0.01

La tabla demuestra que las pendientes de tratamiento de  $R_f$  son iguales, mientras que existe una pequeña diferencia en el factor de fricción. Esta diferencia se puede deber a que al tubo del experimento A, se le ha dosificado con 0.2 ppm de biocida más que al tubo del otro experimento, por este motivo presenta una pendiente de eliminación de biofouling sensiblemente más elevada.

#### V.2.1.1. COMPARACIÓN CON LOS ESTUDIOS DEL EPRI

En varias publicaciones que hacen mención a los trabajos del EPRI, se presentan los resultados obtenidos en una planta de intercambiadores de calor donde se controla el biofouling con los biocidas cloro y cobre.<sup>(5,6,170)</sup> La instalación consiste en varios intercambiadores de calor alimentados por el interior de los tubos (acero inoxidable y titanio) con agua de mar como refrigerante. Los resultados de los experimentos se presentan en la figura II.104 de este trabajo.

Las evoluciones de estos tubos se comparan con un tubo de control del experimento A, y con un tubo del experimento B dosificado con 0.2 ppm de NaClO 12 h/día (figura V.91).

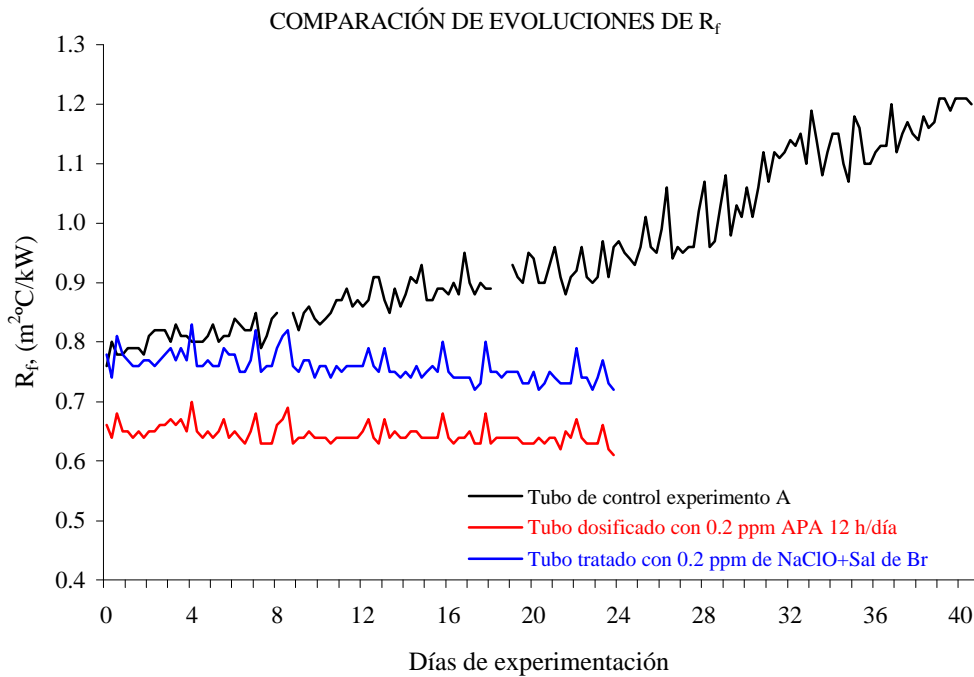


Figura V.92. Evoluciones obtenidas en las experimentaciones actuales.

Las gráficas que se comparan (figura II.104 y V.91) no están dentro del mismo orden en el eje de ordenadas. En los ensayos de la EPRI los valores del eje de ordenadas están comprendidos entre 0 y 0.1  $m^2C/kW$ , mientras que en los experimentos realizados sobre la planta piloto están entre 0.6 y 1.2  $m^2C/kW$ . Esto puede ser debido a muchas causas, como calidad del agua, sensibilidad y calibración de la instrumentación, época estacional, diseño de los intercambiadores de calor, etc.

Lo que si se puede comparar son las evoluciones, los tubos de control siguen la evolución sigmoïdal característica de estos procesos. En los resultados del tubo de control presentado por el EPRI, la fase de inducción tiene una duración de aproximadamente 10 días, y el periodo de aplanamiento comienza en el día 40.

Si se comparan estos periodos con el tubo de control del experimento A, se tiene que en este último, la fase de inducción corresponde aproximadamente hasta el día 12 del experimento, la fase de crecimiento exponencial comienza el día 12 y finaliza el 40

comenzando la fase de aplanamiento (estos periodos están contrarrestados con las evoluciones del factor de fricción).

Respecto a los tubos dosificados, en los experimentos correspondientes a la planta piloto solamente están representadas las evoluciones hasta el día 23 puesto que a partir de este día se suspendió la dosificación. Estas evoluciones presentan pendientes de crecimiento despreciables lo que indica la efectividad de los tratamientos.

También presentan pendientes nulas los tubos presentados por el EPRI correspondientes a la dosificación con cloro/cobre. El tubo que muestra una tendencia al crecimiento es el dosificado con NaClO 2 h/día. Esto quiere decir que es más efectivo el cloro combinado aunque actualmente el cobre no es el biocida idóneo por problemas mediambientales. Por otra parte, contrarrestando con los estudios de Girón, (1997), en una de sus conclusiones se afirma que son más efectivos los tratamientos con tiempo de aplicación amplio (> 6 h/día).

### **V.2.2. CÁLCULO DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA, $\lambda_B$**

En este apartado se calcula la conductividad térmica de la capa de biofouling adherida a la superficie interna de los tubos,  $\lambda_B$ .

La figura V.93 muestra la sección transversal de un tubo con depósito de biofouling, con el detalle de los parámetros característicos.

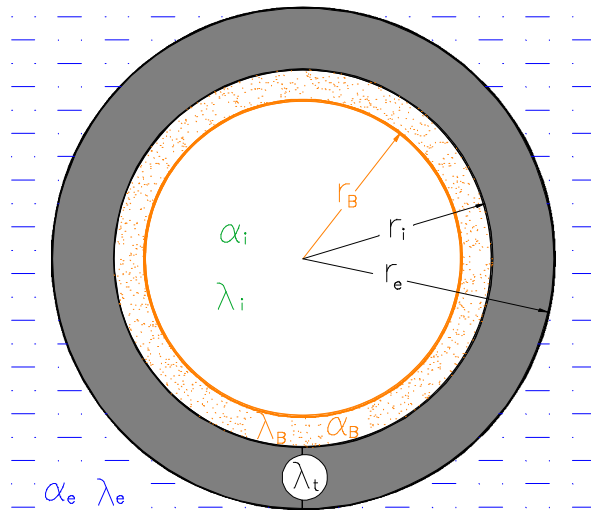


Figura V.93. Sección transversal del tubo una vez adherida la capa de biofouling.

Los datos conocidos del tubo de intercambio de calor son los siguientes:

$$l_e = 0.542 \frac{\text{Kcal}}{\text{m h}^\circ\text{C}} \quad (\text{Brown \& Marco, 1958})^{(239)}$$

$$l_t = 14 \frac{\text{Kcal}}{\text{m h}^\circ\text{C}} \quad (\text{Brown \& Marco, 1958})^{(239)}$$

$$l_i = 0.513 \frac{\text{Kcal}}{\text{m h}^\circ\text{C}} \quad (\text{Brown \& Marco, 1958})^{(239)}$$

$$d_e = 0.0127 \text{ m}$$

$$d_i = 0.0094 \text{ m}$$

Los datos que se van a calcular son:  $\alpha_e$ ,  $\alpha_B$ ,  $r_B$ ,  $\alpha_i$ ,  $\lambda_B$ .

$R_f$  es una variable controlada y se cumple:

$$R_f = \frac{1}{U_s} - \frac{1}{U_L} \quad [\text{V.94}]$$

Sabiendo que  $U_L$ :

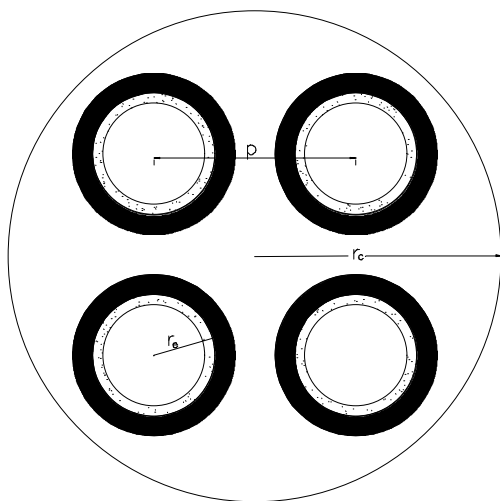
$$U_L = \frac{1}{\frac{1}{a_e} + \frac{d_e \ln \frac{d_e}{d_i}}{2l_t} + \frac{d_e}{d_i a_i}} \quad [V.95]$$

Se puede calcular  $U_s$  y de este coeficiente obtener el  $\lambda_B$ .

Cálculo de  $\alpha_e$ :

Para el cálculo del coeficiente de transmisión de calor por convección del agua dulce de calefacción,  $\alpha_e$ , se tiene que:

$$a_e = \frac{Nu_e \cdot l_e}{d'} \quad [V.96]$$



donde,

$$P = 0.0783 \text{ m}$$

$$r_c = 0.11 \text{ m}$$

Figura V.94. Esquema transversal del intercambiador de calor-condensador.

El área de paso por la sección transversal de la carcasa  $A_t$  es:

$$A_t = p r_c^2 - 4p r_e^2 \quad [V.97]$$

luego,

$$A_t = p \cdot 0.011^2 - 4p (6.35 \cdot 10^{-3})^2 = 0.0375 \text{ m}^2$$

El caudal másico de la carcasa,  $Q_c$  es:

$$Q_c = \frac{m_a}{A_t} \quad [\text{V.98}]$$

donde,

$$m_a = 20000 \text{ Kg/h}$$

y por lo tanto,

$$Q_c = \frac{20000}{0.0375} = 533333.3 \frac{\text{Kg}}{\text{hm}^2}$$

El diámetro equivalente,  $d'$ , para un intercambiador de calor-condensador con disposición de tubos cuadrada es:

$$d' = \frac{4p^2}{p d_e} - d_e \quad [\text{V.99}]$$

$$d' = \frac{4 \cdot 0.0783^2}{p \cdot 0.0127} - 0.0127 = 0.6 \text{ m}$$

El número de Reynolds,  $Re_c$ , en la carcasa será:

$$Re_c = \frac{Q_c \cdot d'}{\eta} \quad [\text{V.100}]$$

donde,

$$\mu_e = 2.61 \frac{\text{kg}}{\text{h m}} \quad (\text{Keenan, \& Keyes, 1936})^{(240)}$$

$$Re_c = \frac{533333.3 \cdot 0.6}{261} = 123004.42$$

Como el régimen es turbulento, el número de Nusselt viene dado por:



$$\text{Nu}_c = 0.027 \cdot \text{Re}_c^m \cdot \text{Pr}_c^n \quad [\text{V.101}]$$

donde,

$$\text{Pr}_c = 4.82$$

luego,

$$\text{Nu}_c = 0.027 \cdot 123004.42^{0.8} \cdot 4.82^{0.4} = 597.749$$

De este modo,  $\alpha_e$ , de la ecuación [V.96] será:

$$a_e = \frac{597.749 \cdot 0.539}{0.6} = 536.98 \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{h}^\circ \text{C}}$$

Cálculo de  $\alpha_i$ :

Como se ha hecho para el  $\alpha_e$ , el cálculo del coeficiente de transmisión de calor por convección del agua dulce de refrigeración,  $\alpha_i$ , será:

$$a_i = \frac{\text{Nu}_i l_i}{d_i} \quad [\text{V.102}]$$

Al ser régimen turbulento en el interior del tubo se puede utilizar la correlación de Sieder y Tate:

$$\text{Nu}_i = 0.027 \cdot \text{Re}_i^m \cdot \text{Pr}_i^n \quad [\text{V.103}]$$

Como se han utilizado dos tipos de tubos en la experimentación con dimensiones diferentes, se van a realizar los cálculos para uno de ellos, el AISI 316 L, cuyo diámetro interior es de 0.0094 m. Además, como el caudal se ha mantenido constante en todos los experimentos en un valor aproximado de 9 l/min, la velocidad del agua de refrigeración se estima en 2.16 m/s. Así, el número de Reynolds en el interior del tubo es de 26079.7.

Siendo,

$$Re_i = 26079.7$$

$$Pr_i = 7.88$$

el número de Nusselt es:

$$Nu_i = 0.027 \cdot 26079.7^{0.8} \cdot 7.88^{0.4} = 210.38$$

y por lo tanto,  $\alpha_i$  será:

$$a_i = \frac{210.38 \cdot 0.513}{0.0094} = 11481.38 \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{h}^\circ \text{C}}$$

A continuación, se calcula el coeficiente de transferencia de calor para el tubo en la condición de limpieza,  $U_L$ , y en la de suciedad,  $U_s$ .

Cálculo de  $U_L$ :

De la ecuación [V.95]:

$$U_L = \frac{1}{\frac{1}{536.98} + \frac{0.0127 \ln \frac{0.0127}{0.0094}}{2 \cdot 14} + \frac{0.0127}{0.0094 \cdot 11481.38}} = 472.49 \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{h}^\circ \text{C}}$$

Cálculo de  $U_s$ :

$$U_s = \frac{1}{\frac{1}{a_e} + \frac{d_e \ln \frac{d_e}{d_i}}{2l_t} + \frac{d_i \ln \frac{d_i}{d_B}}{2l_B} + \frac{d_i}{a_B d_B} + \frac{1}{a_i}} \quad [\text{V.104}]$$

De la ecuación [V.94] obtenemos que  $U_s$  es igual a:

$$U_s = \frac{U_L}{R_f \cdot U_L + 1}$$

En el caso concreto del tubo 5 (AISI 316 L) del experimento B, en el último día de experimentación o en la condición de tubo sucio, se obtiene de los resultados que:

$$R_f = 0.72 \frac{\text{m}^2 \text{°C}}{\text{kW}}$$

Como  $U_L = 472.49 \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2 \text{h} \text{°C}} = 0.546863 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2 \text{°C}}$ , el parámetro  $U_s$  será:

$$U_s = 0.39237 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2 \text{°C}} = 339 \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2 \text{h} \text{°C}}$$

Del tubo 5 se sabe que el espesor,  $e$ , al final del experimento obtenido por las medidas gravimétricas en el sistema portaprobetas es igual a  $255.329 \mu\text{m}$  (tabla V.25). Así, el radio de la biopelícula,  $r_B$ , vendrá dado por la expresión siguiente:

$$r_B = r_i - e \quad [\text{V.105}]$$

Luego,

$$r_B = 4.7 \cdot 10^{-3} - 255.329 \cdot 10^{-6} = 4.44 \cdot 10^{-3} \text{ m.}$$

Por último, se calcula el parámetro,  $\alpha_B$ , para luego obtener el coeficiente de transmisión de calor por conducción de la capa de biofouling adherida a este tubo 5 en el experimento B, ( $\lambda_B$ ). El valor  $\alpha_B$ , se obtiene a través de la publicación de Characklis et al., (1990)<sup>(95)</sup> donde se dice que:

$$U_{\text{conv}} = \frac{r_i}{(r_B - e) \cdot a_B} \quad [\text{V.106}]$$

El valor del coeficiente de transferencia de calor por convección,  $U_{\text{conv.}}$ , se va a obtener de los estudios de Characklis et al., que se ven representados en la figura II.59 de este trabajo. En la figura se muestran los cambios experimentados en la transferencia de calor respecto al tiempo como resultado del desarrollo de la biopelícula adherida a una superficie tubular, de donde se obtiene que la resistencia por convección es aproximadamente el 17% de la resistencia total. De este modo, como la  $R_f$  para el tubo objeto de estudio tiene un valor de  $0.72 \frac{\text{m}^2 \text{°C}}{\text{kW}}$ , la  $U_{\text{conv.}} \approx 7.98 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2 \text{°C}}$ .

Así, sustituyendo valores en la ecuación [V.106], se obtiene el valor de  $\alpha_B$ .

$$a_B = 7.98 \cdot \left( \frac{0.0094}{4.44 \cdot 10^{-3} - 255.329 \cdot 10^{-6}} \right) = 17.92 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}} = 15487.56 \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}}$$

Con todos los datos calculados, y con la ecuación [V.104] se obtiene el coeficiente de transmisión de calor por conducción de la capa de biofouling adherida al

tubo 5 en el experimento B, que tiene un valor de  $\lambda_B = 0.33615 \frac{\text{kcal}}{\text{mh} \cdot ^\circ\text{C}}$ .

## **CAPÍTULO VI**

---

### **CONCLUSIONES**



## VI.1. CONCLUSIONES

A partir del análisis de resultados y su discusión, se pueden destacar las siguientes conclusiones:

1. Existe una diferencia evidente de los valores de factor de fricción y resistencia a la transferencia de calor entre los dos materiales, siendo mayores en el acero austenítico con titanio, esta diferencia es (posiblemente) debida a la rugosidad interna del tubo, luego se puede concluir, que el factor rugosidad interna es una variable de extremada sensibilidad en lo que se refiere a adherencia del biofouling.
2. El tratamiento mecánico de eliminación de biofouling mediante inversión de flujo, si es efectivo en lo que se refiere a la transferencia de calor. Disminuye claramente este factor, mientras que no es apreciativo en el factor de fricción. Esto quiere decir que disminuye de forma evidente el grosor de biofouling pero la rugosidad interna del tubo debido al fenómeno biofouling es grande.
3. Comparando el tratamiento físico de inversión de flujo con el método químico de adición de biocida aplicados a un tubo con biofouling, se tiene que es más efectivo el tratamiento químico, puesto que los tubos tratados con el tratamiento físico no llegan a condición de tubo limpio pues se evidencia la presencia de biofouling en el factor  $f$ . Sin embargo, los tubos 1 y 3 si llegan a esta condición, puesto que los dos parámetros de  $f$  y  $R_f$  disminuyen y alcanzan valores de  $f$  y  $R_f$  próximos a los iniciales.
4. Una vez que existe biopelícula adherida en el interior del tubo, el tratamiento de 1 ppm de NaClO durante 4 días es óptimo puesto que el cloro residual se mantiene en niveles bajos. A partir de este día este tratamiento ya no es el adecuado porque el aumento del cloro en efluente se hace muy acusado.

5. Es posible llegar a optimizar la concentración de biocida a dosificar a través del análisis del biocida residual en el efluente.
6. En los tratamientos químicos aplicados a tubos sucios, el tiempo de reacción del ácido peracético es mayor comparado con el NaClO y con el biocida comercial.
7. En lo que se refiere a eliminación de biofouling mediante métodos químicos, una vez adherido al tubo, el biocida más efectivo es la combinación de la sal de bromo más el NaClO, le sigue el ácido peracético y después el NaClO.
8. Comparando el método físico de inversión de flujo con los métodos químicos, se concluye que se pueden conseguir valores similares en lo que se refiere al parámetro resistencia a la transferencia de calor, la diferencia radica en el factor  $f$  (tubo 2); luego con la inversión de flujo se disminuye la capa de biofouling, pero en el interior del tubo queda adherida una fina capa con una rugosidad elevada que impide al parámetro  $f$  decrecer.
9. En el tratamiento químico con 1 ppm de reactivo, aplicado a una biopelícula ya formada, se han encontrado mayores valores de residuo en el efluente en los tubos tratados con biocida comercial comparado con el NaClO.
10. El tratamiento físico de inversión de flujo aplicado a un tubo sucio, comparado con los tratamientos químicos, presenta los mayores espesores en la capa de biofouling siendo ésta la que tiene menor contenido en agua y mayor porcentaje en materia orgánica. Luego la biopelícula adherida al tubo es más compacta y las fuerzas de adhesión de la biopelícula al tubo serán mayores.
11. Tanto en la planta piloto de intercambiadores de calor como en el monitor MCMDIB se han encontrado las evoluciones propias que definen el crecimiento de biofouling. Los periodos de las tres fases características, de inducción, crecimiento logarítmico y aplanamiento son iguales para las dos instalaciones; además, las evoluciones del parámetro  $R_f$  son similares, lo que motiva el uso de “monitores



portátiles” que trabajen en paralelo con plantas reales de intercambiadores de calor, donde se pueda obtener en un momento determinado una muestra de biofouling, que será de similares características al desarrollado en la planta real.

12. El tratamiento físico de inversión de flujo es efectivo sobre un depósito ya formado, sin embargo, no se obtienen buenos resultados con este método en un tubo en condición de tubo limpio.
13. Cuando la capa de biofouling se trata mediante biocidas, desde la condición de tubo limpio, de los dos utilizados: el biocida comercial y el ácido peracético, resulta más idóneo este último, puesto que si bien los dos mantienen los parámetros  $f$  y  $R_f$  con pendientes nulas (lo que evidencia la ausencia de crecimiento de biofouling), el ácido peracético mantiene el residuo en niveles mucho más bajos. Es decir, el ácido peracético comparado con el biocida comercial reacciona de una forma más eficaz con el agua de mar y con la capa de biofouling.
14. El tratamiento térmico de recirculación del agua de refrigeración con un  $t_{rc}$  de 15 minutos, no resulta ser un método de eliminación efectivo cuando se aplica sobre un depósito ya formado, puesto que no se aprecian descensos en las variables  $f$  y  $R_f$  que indiquen que así lo sea.
15. Los biocidas tienen un efecto remanente una vez que se suspende la dosificación. De la comparación de los biocidas ácido peracético y sal de  $Br + NaClO$ , se tiene que el  $t_{rm}$  es menor en el ácido peracético.
16. A partir de los resultados de la evoluciones de pH en el afluente y los efluentes, se puede concluir que el depósito de biofouling tiene un pH sensiblemente menos básico que el del agua de mar.
17. A la vista de los resultados, el contenido de calcio en el afluente una vez formado el depósito de biofouling es siempre mayor que en los efluentes, luego, el calcio que

contiene el agua de mar se va depositando en los tubos formando fouling por precipitación.

18. La concentración de calcio en el efluente de un intercambiador de calor sometido a un tratamiento químico, es menor que en uno donde no se dosifique biocida, con lo cual, el biocida además de impedir que el biofouling crezca reduce las incrustaciones químicas.

## **CAPÍTULO VII**

---

### **TRABAJOS FUTUROS**



## VII.1. TRABAJOS FUTUROS

Tras el análisis y discusión de los resultados y presentadas las conclusiones obtenidas en los trabajos experimentales se señalan seguidamente una serie de posibles trabajos futuros, enmarcados en el ámbito del estudio de biofouling en instalaciones de intercambiadores de calor.

Actualmente, se está trabajando en una nueva Tesis Doctoral continuación de esta línea de investigación, donde se pretende afrontar el estudio desde un enfoque estrictamente medioambiental.

Este estudio requerirá el empleo de bioindicadores (especies o grupos de organismos capaces de caracterizar condiciones oceanográficas determinadas especialmente como elementos que tipifican masas de agua, perturbaciones anómalas, avances de corrientes oceánicas o costeras, etc.), cuya evolución y desarrollo permita determinar mediante test de toxicidad, el grado de contaminación que el vertido en cuestión provoca sobre la biota existente en el medio receptor.

Inicialmente, se ha pensado en el uso de microalgas como bioindicadores, tales como *Nannochloropsis gaditana* por ser una microalga capaz de desarrollarse a diversas salinidades y, por lo tanto, más resistente y fácil de obtener en un medio de cultivo adecuado. A medida que la experimentación se desarrolle se tratarán otras especies de microalgas esperando además, disponer de cultivos de microorganismos a los que someter a estudio.

Por otro lado, no se descarta un análisis *in situ*, mediante inmersiones, de las macroalgas existentes en la zona de vertido, para su comparación con otras zonas de la bahía de características oceanográficas semejantes, en las que dicho vertido se produzca. Para ello, se basará el estudio en el conocimiento ficológico que se posee del entorno de la Bahía de Santander, donde aparecen, por ejemplo algas del género *Ulva*,

*Codium*, y *Halopteris*, entre otras. Las diferencias existentes entre ambos entornos, confirmarán la existencia o no de un impacto ambiental causado por el vertido.

Se trata pues de analizar si el vertido que desde la planta piloto de intercambiadores de calor se lleva a cabo a la Bahía de Santander, tiene algún tipo de repercusión negativa sobre la biota que en ella habita, aunque inicialmente se parte de la hipótesis de que no será así, debido a las pequeñas concentraciones de biocida que porta el efluente y al gran poder de dilución del medio receptor.

Por otro lado, la búsqueda del biocida más adecuado en el tratamiento de biofouling, conduce al ensayo de otros reactivos distintos a los empleados hasta ahora por el grupo investigador.

Entre las opciones inicialmente propuestas, se encuentra el ozono, molécula formada por la unión de una molécula de oxígeno con un átomo libre de oxígeno. Los átomos libres y consecuentemente el ozono, son el resultado de la disociación de las moléculas de oxígeno cuando éstas se ven sometidas a una fuerte descarga de energía. Gracias a su alto poder oxidante (potencial redox = 2.07 V) el ozono es capaz de atacar y destruir todo tipo de microorganismos, y en consecuencia, el biofouling adherido a los tubos del intercambiador de calor refrigerados con agua de mar. El empleo de este biocida aporta la ventaja de no producir subproductos químicos indeseados, ya que su autodestrucción lo convierte en oxígeno puro.

Así pues, se tiene previsto emplear un generador de ozono para obtener dicha molécula con el fin de estudiar su eficacia y viabilidad económica a escala real (la eficiencia en la producción de ozono por un generador ronda el 10%) bajo diferentes condiciones de ensayo.

## **CAPÍTULO VIII**

---

**REFERENCIAS  
BIBLIOGRÁFICAS**





## VIII.1. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS ORDENADAS SEGÚN APARICIÓN EN EL TEXTO

- (1) Girón Portilla, M. A.; (1997); *Investigación Experimental del Crecimiento de la Película Biológica en Intercambiadores de Calor-Condensadores y Métodos Alternativos para la Eliminación de la Bioincrustación Desarrollada*. Tesis Doctoral. Dpto. Ciencias y Técnicas de la Navegación y de la Construcción Naval, Universidad de Cantabria.
- (2) Flemming, H. C.; (1991); *Biofouling in Water Treatment. Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems*. Ed. Springer-Verlag, pp. 47-80.
- (3) Hillman, R. E.; (1977); *Techniques for Monitoring Reproduction and Growth of Fouling Organisms at Power Plant Intakes*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 5-9.
- (4) Theis, A. B. & Leder, J.; (1992); *Method for the Control of Biofouling*. United States Patent, N° 5, 128, 051.
- (5) Chow, W.; Sengupta, S.; Lira, R.; Poteat, L. & Mussaili, Y.; (1987); *Experimental Test Facility for Evaluating Marine Biofouling in Condensers: Test with Targeted Chlorination*. American Society of Mechanical Engineers Heat Transfer Division, ASME, Vol. 86, pp. 15-22
- (6) Knox; Holmes, B.; (1993); *Biofouling Control with Low Levels of Copper and Chlorine*. Biofouling, Vol. 7, N° 2, pp. 157-166.
- (7) Melo, F. L.; (1997); *An Overview of Biofouling: From Basic Science to Mitigation*. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (8) Al-Hoti, B. A.; (1989); *A Predictive Model to Find the Optimun Chlorine Treatment Scenario for Biofouling Control*. Desalination, Vol. 74, N° 1; 3, pp. 227-241.
- (9) Yang, S. R.; Zhao, X. T.; Chen, J. G.; Wang, J. G. & Xu, Z. M.; (1997); *The Effects of Fouling on the Irriversibility of Heat Exchangers*. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (10) Characklis, W. G.; (1991); *Biofouling: Effects and Control*. Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems. Ed. Springer-Verlag, pp. 7-27.
- (11) Characklis, W. G.; (1990); *Microbial Fouling*. Biofilms, Wiley Series in Ecological and Applied Microbiology, pp. 523-584.

- (12) Chu, K. & Mochizuki, F.; (1985); *The Effect of Biofouling on Fouling Resistance*. EPRI CS; 4339, Proceedings: Condenser Biofouling Control; State-of-the-Art Symposium, Palo Alto, CA., pp. 3-140, 3-150.
- (13) Chenoweth, J. M.; (1990); *Final Report of the HTRI/TEMA Joint Committee to Review the Fouling Section of the TEMA Standards*. Heat Transfer Engineering, Vol. 11, N° 1, pp. 73-107.
- (14) Watkinson, A. P. & Wilson, D. I.; (1997); *Chemical Reaction Fouling: A Review*. *Experimental Thermal and Fluid Science*. Elsevier Science Inc. pp. 14: 361-374.
- (15) Murphy, G. & Campbell, J.; (1992); *Fouling in Refinery Heat Exchangers: Causes, Effects, Measurement and Control*. In *Fouling Mechanisms*, M. Bohnet et al., Ed., GRETh Seminar, Grenoble, pp. 249-261.
- (16) Vanhove, A.; (1997); *Fouling Control in Refinery Process Heat Exchanger Systems by the Use of Chemical Treatment Programs*. BetzDearborn HPG Europe. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (17) Knudsen, J. G.; Dahcheng L. & Ebert W. A.; (1997); *The Determination of the Threshold Fouling Curve for a Crude Oil*. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (18) Panchal, C. B.; Kuru, W. C.; Liao, C. F.; Ebert, W. A. & Palen, J. W.; (1997); *Threshold Conditions for Crude Oil Fouling*. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (19) Wilson D. I. & Vassiliadis, V. S.; (1997); *Mitigation of Refinery Fouling by Management of Cleaning*. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (20) Asomaning, S. & Watkinson, A. P.; (1997); *Deposit Formation by Asphaltene; Rich Heavy Oil Mixtures on Heat Transfer Surfaces*. Depart. of Chemical and Bio; Resource Engin. The University of British Columbia. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (21) Dickakian, G.; (1997); *The Role of Asphaltenes and Polars in the Thermal Fouling of Hydrocarbon Streams*. Fouling and Coking Technology, INC. 1911 Pleasant Creek Drive, Kingwood, Texas, USA. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (22) Cittenden, B. D.; Kolaczowski, S. T. & Phillips, D. Z.; (1997); *Chemical Reaction Fouling*. School of Chemical Engineering, University of Bath, UK. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.

- 
- (23) Rose, I.; Epstein, N. & Watkinson A. P.; (1997); *The Effect of Velocity on the Initial Fouling Rate of Whey Protein Solutions at Elevated Wall and Low Bulk Temperatures*. Depart. of Chemical and Bio. Resource Eng. The University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (24) Somerscales, E. F. C. & Kassemi, M.; (1987); *Fouling Due to Corrosion Products Formed on a Heat Transfer Surface*. Journal of Heat Transfer, Vol. 109, pp. 267-270.
- (25) Río Calonge, B. & Biezma Moraleda, M<sup>a</sup>.V.; (1994); *Pautas del Comportamiento en Corrosión Marina del Acero AISI C1118 con Tratamientos Termoquímicos de Cementación y Nitruración*. Trabajo de Licenciatura. Escuela Superior de la Marina Civil de Santander. Universidad de Cantabria.
- (26) Somerscales, E. F. C.; (1997); *Mitigation of Corrosion Fouling*. Rensselaer Polytechnic Institute. Troy, NY. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (27) Sharivker, S. Y. & Tomin, V. P.; (1988); *Corrosion and Protection of 20 Steel with a Zinc Coating in Water Heat Transfer*. Translated from Zashchita Metallov, Vol. 24, N° 2, pp. 235-237.
- (28) Thomas, A. & Hillis, D. L.; (1989); *Biofouling and Corrosion Research for Marine Heat Exchangers*. Argonne Natl. Lab., Oceans 89 Part 1, IEEE Service Center, pp. 38-41.
- (29) Somerscales, E. F. C.; Dugan, T. & Tse, S. T.; (1985); *Proceedings: Condenser Biofouling Control State-of-the-art Symposium*, W. Chow & Y. Y. Mussali, eds., Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, pp. 2-87 to 2-96.
- (30) González Fernández, J. A.; (1984); *Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión*. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas y Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid.
- (31) Lee, W.; Lewandowski, Z.; Characklis, W. G.; Nielsen, P. H.; (1994); *Microbial Corrosion of Mild Steel in a Biofilm System*. Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems. Lewis Publishers. pp. 205-212.
- (32) Kobrin, G.; (1976); *Corrosion by Microbiological Organisms in Natural Waters*. E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Beaumont, Texas, Materials Performance, pp. 38-43.
- (33) Geesey, G.; (1991); *What is Biocorrosion?*. Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems. Ed. Springer-Verlag, pp. 155-164.
- (34) Ijsseling, F. P.; (1989); *General Guidelines for Corrosion Testing of Materials for Marine Applications*. Br. Corros. J., Vol. 24, N° 1, pp. 55-78.

- (35) Dwivedy, K. K. & Zinkham, S. E.; (1992); *Service Water System Preservation*. PVP; Vol. 240, Service Experience and Life Management in Operating Plants, pp. 1-5.
- (36) Bonis, M. & Crolet, J. L.; (1987); *Practical Aspects of Influence of In Situ pH on H<sub>2</sub>S*. Induced Cracking. *Corros. Sci.*, 27, (10), pp. 1059-1070.
- (37) Schaschl, E.; (1980); *Elemental Sulfur as a Corrodent in Deaerated. Neutral Aqueous Solutions*. *Materials Performance*, pp. 9-12.
- (38) Moreno, D. A. et al; (1992); *Use of Potentiodynamic Polarization to Assess Pitting of Stainless Steels by Sulfate-Reducing Bacteria*. *Corrosion*, Vol. 48, N° 3, pp. 226-229.
- (39) Sharpley, J. M.; (1961); *Microbiological Corrosion in Waterfloods*. *Corrosion*, 17, pp. 386t-390t.
- (40) Lee, W. & Characklis, W. G.; (1993); *Corrosion of Mild Steel Under Anaerobic Biofilm*. *Corros. Sci.*, 49, (3), pp. 186-199.
- (41) Daumas, S.; Massiani, Y. & Crousier, J.; (1988); *Microbiological Battery Induced by Sulphate-Reducing Bacteria*. *Corros. Sci.*, 28, (11), pp. 1041-1050.
- (42) Knudsen, J. G.; (1991); *Conquer Cooling Water Fouling*. *Chemical Engineering Progress*, Vol. 87, N° 4, pp. 42-48.
- (43) Legrand, L. & Leroy, P.; (1990); *Prevention of Corrosion and Scaling in Water Supply Systems*. Ellis Horwood Series in Water and Wastewater Technology.
- (44) Najibi, S. H.; Müller-Steinhagen, H. & Jamialahmadi, M.; (1997); *Calcium Sulphate and Calcium Carbonate Scale Formation During Sub-Cooled Flow Boiling*. *Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation*. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (45) Hasson, D.; Avriel, M.; Resnick, W.; Rozenman, T. & Windreich, S.; (1968); *Mechanism of CaCO<sub>3</sub> Scale Deposition on Heat; transfer Surfaces*. *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 7, pp. 59-65.
- (46) Andritsos, N.; Kontopoulou, M. & Karabelas, A. J.; (1996); *CaCO<sub>3</sub> Deposit Formation Under Isothermal Conditions*. *Canad. J. Chem. Eng.*, 74, pp. 1-9.
- (47) Perrakis, M.; Andritsos, N.; Karabelas, A. J.; (1997); *CaCO<sub>3</sub> Scaling Under Constant Heat Flux*. *Depart. of Chemical Engineering*. Aristotle University of Thessaloniki, Greece. *Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation*. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (48) Hasson, D.; (1997); *Progress in Precipitation Fouling Research-A Review*. *Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation*. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.

- (49) Hasson, D.; (1981); *Precipitation Fouling-A Review*. In *Fouling of Heat Transfer Equipment*. E. F. C. Somerscales and J. G. Knudsen, eds., Hemisphere Publishing Corporation, pp. 527-568.
- (50) Hasson, D. & Bramson, D.; (1985); *Effectiveness of Magnetic Treatment in Suppressing CaCO<sub>3</sub> Scale Deposition*. *Ind. Eng. Chem. Process Design & Develop.*, 24, pp. 588-592.
- (51) Andritsos, N. & Karabelas, A. J.; (1992); *Crystallization Fouling: The Effect of Flow Velocity on Deposition Rate*. Proceedings Eurotherm Seminar N° 23, Grenoble, France, on "Fouling Mechanisms-Theoretical and Practical Aspects", pp. 29-38.
- (52) Bohnet, W. & Augustin, M.; (1993); *Effect of Surface Structure and pH Value on Fouling Behaviour of Heat Exchangers*. Proceedings of 6th International Symp. on "Transport Phenomena in Thermal Engineering", Seoul, pp. 295-300.
- (53) Augustin, M. & Bohnet, W.; (1995); *Influence of the Ratio of Free Hydrogen Ions on Crystallization Fouling*. *Chemical Engineering and Processing*, 34, pp. 79-85.
- (54) Sheikholeslami, R. & Watkinson, A. P.; (1986); *Scaling of Plain and Externally Finned Heat Exchanger Tubes*. *ASME J. of Heat Transfer*, 108, pp. 147-152.
- (55) Ritter, R. B.; (1981); *Crystalline Fouling Studies, in Fouling in Heat Exchange Equipment*. Proceedings of 20th ASME/AIChE Heat Transfer Conference, ASME HTD; Vol. 17, pp. 67-72.
- (56) Bohnet, M.; (1987); *Fouling of Heat Transfer Surfaces*. *Chem. Eng. Technol.*, 10, pp. 113-125.
- (57) Mori, H.; Nakamura, M. & Toyama, S.; (1996); *Crystallization Fouling of CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O on Heat Transfer Surfaces*. *J. Chem. Eng. Japan*, 29, (1), pp. 166-173.
- (58) Andritsos, N. & Karabelas, A. J.; (1991); *Crystallization and Deposit Formation of Lead Sulfide from Aqueous Solutions*. *J. Colloid Interf. Science*, 145, (1); I. "Deposition Rates", pp. 158-169, II. "Morphology of the Deposits", pp. 170-181.
- (59) Hasson, D.; Bramson, D.; Limoni, Relis, B. & Semiat, R.; (1996); *Influence of the Flow System on the Inhibitory Action of CaCO<sub>3</sub> Scale Prevention Additives*. *Desalination*, 108, pp. 67-79.
- (60) Tianqing L. & Xinghai W.; (1997); *Study on Fouling Induction Period of CaCO<sub>3</sub> on Heating Surface*. Dalian University of Technology. Dalian, China. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (61) Bohnet, M.; Augustin, W. & Hirsch H.; (1997); *Influence of Fouling Layer Shear Strength on Removal Behaviour*. Institut für Verfahrens-und Kerntechnik. Braunschweig. Germany. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (62) Krause, S.; (1993); *Fouling of Heat Transfer Surfaces by Crystallization and Sedimentation.*; *Int. Chem. Eng.*, 33, 3, pp. 355-401.

- (63) Müller-Steinhagen, H.; Zhao, Q. & Reiss, M.; (1997); *Ion Implantation - A New Method of Preparing Low Fouling Metal Surfaces*. Dept. of Chemical & Process Engineering. University of Surrey, Guildford, UK. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (64) Müller-Steinhagen, H.; (1996); *Scaling Down Your Surfaces*. The Chemical Engineer, n° 613, pp. 12-14.
- (65) Müller-Steinhagen, H. & Zhao, Q.; (1996); *Development of a Stainless Steel Heat Transfer Surface with Low Scaling Tendency*. Proceedings of 5th World Congress of Chemical Engineering, July 14-18. San Diego, CA, USA.
- (66) Kern, D. Q. & Seaton, R. E.; (1959); *A Theoretical Analysis of Thermal Surface Fouling*. Chem. Eng. Prog., Vol. 4, pp.258-262.
- (67) Epstein, N.; (1983); *Thinking About Heat Transfer Fouling: A 5 x 5 Matrix*. Heat Transfer Engineering, Vol. 4, N° 1, pp. 43-56.
- (68) Xu, Z. M.; Wang, J. G.; Chen, F.; Zhao, X. T. & Yang, S. R.; (1997); *A New Predictive Model for Particulate Fouling*. Northeast China Institute of Electric Power Engineering, Jilin City, China. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (69) Vatisstas, N.; (1988); *Stochastic Model for the Induction Step on Particulate Fouling*. Fouling Science and Technology, Melo, L. F. eds. Kluwer Academic Publishers, pp. 165-171.
- (70) Cleaver, J. W. & Yates, B.; (1976); *The Effect of Re-entrainment on Particle Deposition*. Chem. Eng. Science, Vol. 31, pp. 147-151.
- (71) Morrison, W. R. B.; Bullock, K. L. & Kronauer, R. E. J.; (1971); *Fluid Meeh*, Vol. 47, pp. 639.
- (72) Philips, M.; (1980); *A Force Balance Model for Particle Entrainment into a Fluid Stream*. J. Phys. D. Appl. Phys., Vol. 13, pp. 221-223.
- (73) Epstein, N.; (1997); *Particle Deposition and its Mitigation*. Depart. of Chemical Eng. The University of British Columbia. Canada. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (74) Saffman, P. G.; (1968); *The lift on a Small Sphere in a Slow Shear Flow*. *Carrigendum*, 31, pp. 624.
- (75) Crittenden, B. D.; Kolaczkowski, S. T. & Takemoto, T.; (1994); *Use of Wire Matrix Inserts to Control Hydrocarbon Fouling: Current Achievements and Future Prospects*. Proceedings 10<sup>th</sup> Internat. Heat Transfer Conf. The Industrial Sessions Papers, R. J. Berryman, ed. pp. 213-218, I. Chem. E., Rugby, U. K.

- (76) Taborek, J.; Aoki, T.; Ritter, R. B.; Palen, J. W. & Knudsen, J. G.; (1972); *Fouling: The Major Unresolved Problem in Heat Transfer*. Chem. Eng. Prog., Vol. 68, N° 2, pp. 59-67.
- (77) Kramers, H. & Kreyger, P. J.; (1956); *Mass Transfer Between a Flat Surface and a Falling Liquid Film*. Chem. Eng. Sci., 6, pp. 42-48.
- (78) Mussalli, Y. G.; (1987); *Guidelines on Macrofouling Control Technology*. Presented in EPRI Report CS; 5271, Palo Alto, California, Electric Power Research Institute.
- (79) Chow, W. & Kawaratani, R. K.; (1983); *Biofouling Assessment and Control: An Electric Power Research Institute Overview*. Environmental Impact and Health Effects, Water Chlorination, Vol. 4, pp. 887-900.
- (80) Kaveh, Mr. & Someah, S.; (1995); *Automatic on-line Mechanical Cleaning Systems for Condensers and Heat Exchangers*. PWR; Vol. 27, Industrial Power Conference, pp. 31-42.
- (81) Fava, J. A. & Thomas, D. L.; (1978); *Use of Chlorine to Control OTEC Biofouling*. Ocean Eng., Vol. 5, pp. 269-288.
- (82) Heaton, W. E.; (1990); *Condenser Tube Corrosion in GEGB Seawater Cooled Plant: Recent Service and Research Experience*. Corrosion in Seawater Systems. Ellis Horwood Series in Corrosion and Its Prevention. Ed. Ellis Horwood Limited, pp. 107-124.
- (83) Chow, W.; (1985); *Condenser Biofouling Control: The State of the Art*. EPRI CS; 4339, Proceedings: Condenser Biofouling Control; State-of-the-Art Symposium, Palo Alto, CA., pp. 1.1-1.11
- (84) LeBleu, J. B.; (1990); *Protective Coatings for Cooling Water Systems in Southern Coastal Power Plants*. Journal of Protective Coatings & Linings, Vol. 7, N° 8, pp. 20-25.
- (85) Mitra, S.; (1991); *Marine Growth on Offshore Structures in Indian Offshore Waters and Removal Strategy*. International Society of Offshore and Polar Engineers, Vol. 4, pp.143-147.
- (86) Bidwell, J. R. et al; (1992); *Surveillance of Zebra Mussel (Dreissena Polymorpha), Larval Densities, Settling, and Growth at a Power Plant on Western Lake Erie*. Journal Shellfish Res., Vol. 11, N° 1, p. 218
- (87) Giacomo, R. S. & Cavalcoli, M.; (1992); *Case Studies for the Engineering of Mussel Control Facilities in Raw Water Intake Systems*. Journal Shellfish Res., Vol. 11, N° 1, p. 237
- (88) Martin, B. & Landsberger, S. E.; (1992); *Design of Pipe-Crawling Vehicles for Zebra Mussel Control*. Journal Shellfish Res., Vol. 11, N° 1, p. 232.
- (89) Ludyanskiy, M. et al; (1992); *Soviet Experience on Zebra Mussel Research and Control*. Journal Shellfish Res., Vol. 11, N° 1, pp. 229-230.

- (90) Venugopalan, V. P.; Rajagopal, S.; Sasikumar, N. & Nair, K. V. K.; (1992); *Marine Biology of a Seawater Tunnel on the East Coast of India*. Oceanography of the Indian Ocean, ed. Desai, pp. 253-259.
- (91) García Pastor, B. J.; (1996); *Estudio del Crecimiento del Biofouling sobre Estructuras Artificiales en la Bahía de Santander*. Tesis Doctoral. Dpto. Ciencias y Técnicas de la Navegación y de la Construcción Naval. Director de Tesis: Emilio Eguía López.
- (92) Characklis, W. G.; (1990); *Biofilm Processes*. Biofilms, Wiley Series in Ecological and Applied Microbiology, pp. 195-231.
- (93) Eguía López, E.; (1998); *El Problema del Biofouling en Intercambiadores de Calor-Condensadores Refrigerados por Agua de Mar*. Lección de apertura de curso académico 1998-1999. Universidad de Cantabria. (ISBN 84-8102-207-1).
- (94) Marshall, K. C. & Blainey, B. L.; (1991); *Role of Bacterial Adhesion in Biofilm Formation and Biocorrosion*. Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems. Ed. Springer-Verlag, pp. 29-46.
- (95) Characklis, W. G.; Turakhia, M. H. & Zilver, N.; (1990); *Transport and Interfacial Transfer Phenomena*. Biofilms, Wiley Series in Ecological and Applied Microbiology, pp. 265-340.
- (96) Marshall, K. C.; Stout, R. & Mitchell, R.; (1971); *Mechanisms of the Initial Events in the Sorption of Marine Bacteria to Surfaces*. J. Gen. Microbiol., Vol. 68, pp. 337-348.
- (97) Bryers, J.; (1996); *Future Prospects of Biofouling and Biocides*. International Symposium, VTT Biotechnology and Food Research, Helsinki, Finland.
- (98) Costerton, J. W.; (1994); *Structure of Biofilms*. Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems. Lewis Publishers. pp. 1-14.
- (99) Eguía López, E.; (1991); *Desarrollo de la Biopelícula en Medio Soporte Permeable*. Tesis Doctoral. Departamento de Ciencias y Técnicas del Agua y del Medio Ambiente. Universidad de Cantabria.
- (100) Characklis, W. G.; (1990); *Process Analysis*. Biofilms, Wiley Series in Ecological and Applied Microbiology, pp. 17-54.
- (101) Goss, L. B. & Cain, Jr. C.; (1977); *Power Plant Condenser and Service Water System Fouling by Corbicula, the Asiatic Clam*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 11-17.
- (102) Drake, R. C.; (1977); *Increasing Heat Exchanger Efficiency Through Continuous Mechanical Tube Maintenance*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 43-53.



- 
- (103) Aprosi, G.; (1988); *Bryozoans in the Cooling Water Circuits of a Power Plant*. Verh. Internat. Verein. Limnol., 23, pp. 1542-1547.
- (104) Zilver, N. et al; (1984); *Tube Material, Fluid Velocity, Surface Temperature and Fouling: A Field Study*. CTI paper N° TP; 84-16, Cooling Tower Institute, Houston, TX.
- (105) Al-Hoti, B.; Waite, T. & Chow, W.; (1989); *Development and Calibration of a Model for Predicting Optimum Chlorination Scenarios for Biofouling Control*. Water Chlorination: Chemistry. Environmental Impact and Health Effects, Vol. 6, pp. 521-534.
- (106) Trulear, M. G. & Characklis, W. G.; (1982); J. Wat. Poll. Contr. Fed., 54, p. 1288.
- (107) Bryers, J. D. & Characklis, W. G.; (1980); Water Research, 15, p. 483.
- (108) Hoehn, R. C. & Ray, A. D.; (1973); J. Wat. Poll. Contr. Fed., 46, p. 2302.
- (109) Trulear, M. G.; (1983); *Cellular Reproduction and Extracellular Polymer Formation in the Development of Biofilms*. Tesis Doctoral, Montana State University, Bozeman, MT.
- (110) Picologlou, B. F.; Zilver, N. & Characklis, W. G.; (1980); *Biofilm Growth and Hydraulic Performance*. J. Hyd. Div. ASCE, 106, pp. 733- 746.
- (111) Zilver, N.; (1979); *Biofilm Development and Associated Energy Losses in Water Conduits*. Master of Science thesis, Rice University, Houston, TX.
- (112) Bakke, R.; Trulear, M. G.; Robinson, J. A. & Characklis, W. G.; (1984); Biotech. Bioeng., 26, pp. 1418-1424.
- (113) Little, B. & Lavoie, D.; (1979); *Gulf of Mexico OTEC Biofouling and Corrosion Experiment*. In Proc. OTEC Biofouling, Corrosion and Materials Workshop, Rosslyn, VA., p. 60.
- (114) McCoy, W. F.; (1979); *Immunofluorescence as a Technique to Study Marine Biofouling Bacteria*. Directed Research Project M699, University of Hawaii.
- (115) Costerton, J. W. & Colwell, R. R.; (1979); *Native Aquatic Bacteria: Enumeration, Activity and Ecology*. ASTM Press, Philadelphia.
- (116) Corpe, W. A.; (1973); *Microfouling: The Role of Primary Film; Forming Marine Bacteria*. in Proc. 3rd International Congress Marine Corrosion and Fouling, Northwestern University Press, Evanston, IL, pp. 598-609.
- (117) Gerchakov, S. M.; Marszalek, D. S.; Roth, F. J.; Sallman, B. & Udey, L. R. ; (1977); *Observations on Microfouling Applicable to OTEC Systems*. In Proc. OTEC Biofouling and Corrosion Symposium, Seattle, p. 63.
- (118) Geesey, G. G.; Mutch, R.; Costerton, J. W. & Green, R. B.; (1978); Limnol. Oceanogr., 23, p. 1214.

- (119) LaMotta, E. J.; (1974); *Evaluation of Diffusional Resistances in Substrate Utilization by Biological Films*. Doctoral Dissertation, University of North Carolina at Chapel Hill.
- (120) Bobbie, R. J.; Nickels, J. S. & Davis, W. M.; (1979); *Measurement of Microfouling Mass and Community Structure During Succession in OTEC Simulators*. in Proc. OTEC Biofouling, Corrosion and Materials Workshop, Rosslyn, VA., p. 101.
- (121) Norrman, G.; Characklis, W. G. & Bryers, J. D.; (1977); *Dev. Ind. Microbiol.*, Vol. 18, p. 581-590.
- (122) Characklis, W. G.; Nimmons, M. J. & Picologlou, B. F.; (1981); *Influence of Fouling Biofilms on Heat Transfer*. *J. Heat Transfer Eng.*, Vol. 3, N° 1, pp. 23-37.
- (123) Fetkovich, J. G.; Granneman, G. N.; Mahalingam, L. M. & Meier, D. L.; (1977); *Studies of Biofouling in OTEC Plants*. In Proc. 4th Conference of the OTEC, New Orleans, p. VIII5.
- (124) Knudsen, J. G.; (1980); *Apparatus and Techniques for Measurement of Fouling of Heat Transfer Surfaces*. in J. F. Garey, R. M. Jordan, A. H. Aitken, D. T. Burton & R. H. Gray (eds.). *Condenser Biofouling Control*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, pp. 143.
- (125) Characklis, W. G.; (1990); *Laboratory Biofilm Reactors*. *Biofilms*, Wiley Series in Ecological and Applied Microbiology, pp. 55-89.
- (126) Sanders, W. M.; (1966); *3rd, Int. J. Air Wat. Poll.*, 10, p. 253.
- (127) Turakhia, M. H. & Characklis, W. G.; (1983); *Can. J. Chem. Eng.*, 61, pp. 873-875.
- (128) Bryers, J. D.; (1980); *Dynamics of Early Biofilm Formation in a Turbulent Flow Systems*. Ph. D. Dissertation, Rice University, Houston, TX.
- (129) Nikuradse, J.; (1933); *Forsch. Arb. Ing.; Wes.*, N° 361.
- (130) Schlichting, H.; (1968); *Boundary Layer Theory.*; 6th ed., McGraw; Hill, New York.
- (131) Rodríguez Llorente, C.; (1993); *Proyecto del Diseño de una Instalación para el Estudio del Crecimiento de la Biopelícula en un Intercambiador de Calor*. Trabajo de Licenciatura. Escuela Superior de la Marina Civil de Santander. Universidad de Cantabria.
- (132) Colburn, A. P.; (1933); *A Method of Correlating Forced Convection Heat Transfer Data and a Comparison with Fluid Friction*. *Trans. AIChE*, vol. 29, p. 174
- (133) Kirkpatrick, J. P., McIntire, L. V., & Characklis, W. G.; (1980); *Mass and Heat Transfer in a Circular Tube with Biofouling*. *Water Research*, Vol. 14, p. 117
- (134) Weast, R.C. (ed); (1970); *Handbook of Chemistry and Physics*. 51 st ed., p. E-20, The Chemical Rubber Co., Cleveland.

- (135) Knudsen, J. G. & Hays, G.; (1997); *A description of Three Fouling Monitors*. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- (136) Taborek, J.; Aoki, T.; Ritter, R. B.; Palen, J. W. & Knudsen, J. G.; (1972); *Fouling: The Major Unresolved Problem in Heat Transfer*. Chem. Eng. Prog., Vol. 68, N° 2, pp. 59-67.
- (137) Jou, H. Y.; (1982); *Heat Transfer Coefficients for Water Flowing in an Electrically Heated Annulus*. MS Thesis, Oregon State University, Corvallis, OR.
- (138) Knudsen, J. G.; Jou, H. Y. & Herman K. W. ; (1985); *Heat Transfer Characteristics of an Electrically Heated Annular Test Section for Determining Fouling Resistances*. Corrosion 85, Annual Conference of the National Association of Corrosion Engineers, Boston, MA.
- (139) Monrad, C. C. & Pelton, J. F.; (1942); *Heat Transfer by Convection in Annular Spaces*. Trans. AIChE 38, p. 593.
- (140) Knudsen, J. G.; (1981); *Apparatus and Techniques for Measurement of Fouling of Heat Transfer Surfaces*. In Fouling of Heat Transfer Equipment, eds. E. F. C. Somerscales and Knudsen, p. 57, Hemisphere, Washington, D. C.
- (141) Eguía, E.; Vidart, T. F.; Bezanilla, J. A.; Amieva, J. J.; Otero, F. M.; Río-Calonge, B. & Girón, M. A.; (1997); *Monitoring and Control of Biofouling in Heat Exchangers*. Understanding heat exchanger fouling and its mitigation. I Ciocco Conference Center. Castelvechchio, Pascoli, Barga, Italia.
- (142) Eguía López, E.; Vidart Toubeau, T.F.; Bezanilla Revilla, J.A.; Amieva del Val, J.J.; Otero, F.M.; Río Calonge, B. & Girón Portilla, M.A.; (1996); *Crecimiento del Biofouling en Intercambiadores de Calor-Condensadores Refrigerados con Agua de Mar*. Ingeniería del Agua, Vol. 3, N° 4, Diciembre 1996, pp. 45-56.
- (143) Eguía López, E ; Girón Portilla, M.A.; Amieva del Val, J.J; Vidart Toubeau, T.F.; Bezanilla Revilla, J.A.; Otero González, F.M & Río Calonge, B.; (1997); *Caracterización Física de una Planta Piloto de Intercambiadores de Calor-Condensadores para el Control del Biofouling*. I Congreso Nacional de Investigación e Innovaciones Tecnológicas en el Ámbito Marítimo, Barcelona, (ISBN: 84-7653-637-2), pp. 615-624.
- (144) Eguía López, E ; Girón Portilla, M.A.; Amieva del Val, J.J; Vidart Toubeau, T.F.; Bezanilla Revilla, J.A.; Otero González, F.M & Río Calonge, B.; (1997); *Instrumentación y Sistema de Adquisición de Datos Necesarios para la Monitorización del Biofouling en la Planta Piloto de Intercambiadores de Calor-Condensadores*. I Congreso Nacional de Investigación e Innovaciones Tecnológicas en el Ámbito Marítimo, Barcelona, (ISBN: 84-7653-637-2), pp. 625-636

- (145) Eguía, E.; Girón, M.A.; Amieva, J.J.; Vidart, T.F.; Bezanilla, J.A.; Otero, F.M & Río-Calonge, B.; (1997); *Monitoring and Control of Biofouling Growth in Heat Exchangers in a Ship*. Marine Technology II, Szczecin, Polonia, (ISBN: 1-85312-467-2), pp. 285-294.
- (146) Eguía, E.; Girón, M.A.; Amieva, J.J.; Vidart, T.F.; Bezanilla, J.A.; Otero, F.M & Río-Calonge, B.; (1998); *Elimination of Biofouling in Heat Exchangers; Condensers by Different Chemical Methods*. Maritime Engineering and Ports, Génova, Italia, (ISBN: 1-85312-6012), pp. 301-310.
- (147) Eguía, E.; Girón, M.A.; Vidart, T.F.; Bezanilla, J.A.; Amieva, J.J.; Otero, F.M. & Río-Calonge, B.; (1996); *Control of Biofouling in Heat Exchangers-Condensers Cooled by Sea Water*. Congreso: Future Prospects of Biofouling and Biocides, VTT Symposium 165. Finlandia. Junio 1996.
- (148) Eguía López, E.; Girón Portilla, M.A.; Vidart Toubeau, T.F.; Bezanilla Revilla, J.A.; Amieva del Val, J.J.; Otero González, F.M. & Río Calonge, B.; (1996); *Biofouling Marino: Fenómeno Biológico Estrechamente Relacionado con el Buque y el Puerto*. Congreso: 2ª Jornadas de estudios Portuarios y Marítimos. Bilbao. Octubre 1996.
- (149) Eguía López, E.; Girón Portilla, M.A.; Vidart Toubeau, T.F. Bezanilla Revilla, J.A.; Amieva del Val, J.J.; Otero González, F.M.; Río Calonge, B. & Ruiz García, M.; (1998); *Impacto Ambiental del Efluente Procedente del Tratamiento del Biofouling en Intercambiadores de Calor-Condensadores*. Congreso: III Jornadas de Estudios Portuarios y Marítimos. Mahón, Menorca. Mayo, 1998.
- (150) Panchal, C. B.; (1985); *Heat-Transfer Monitor for Measurements of Fouling of Industrial Heat Exchangers*. Proceedings of Symposium on Condenser Biofouling Control, Lake Buena Vista, FL, USA, 18 Junio 1985, pp. 3.85-3.97
- (151) Licina, G. J.; Nekoksa, G. & Howard, R. L.; (1994); *An Electrochemical Method for On-Line Monitoring of Biofilm Activity in Cooling Water Using the BioGEORGE Probe*. Microbiologically Influenced Corrosion Testing, ASTM STP 1232, J. R. Kearns and B. J. Little Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 118-127.
- (152) Noretani, T.; Hotta, Y.; Sato, S.; Onda, K.; Nakamura, T. & Kato, Y.; (1990); *In-Situ Evaluation of Enhanced Heat Transfer Tubes for Surface Condenser (SC Tubes)*. Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 31, N° 1, pp. 54-64.
- (153) Mussalli, Y. G.; (1990); *Effective Control Technologies for Zebra Mussels: Worldwide Experiences*. Proceedings of the American Power Conference, Vol. 52, pp. 1022-1027.
- (154) Whitehouse, J. W.; (1990); *Marine Fouling Control and Chlorination. Corrosion in Seawater Systems*. Ellis Hordwood Series in Corrosion and Its Prevention. Ed. Ellis Horwood Limited, pp. 53-64.

- (155) White, G. C.; (1992); *Handbook Chlorination and Alternative Disinfectants*. Library of Congress Cataloging in Publication Data, 3<sup>a</sup> Ed.
- (156) Cloromar.; (1988); *Generador Hipoclorito Sódico*. Cloromar, TT; 88-3
- (157) Francis, R.; (1990); *Copper Base Alloys in Chlorinated Waters*. Corrosion in Seawater Systems. Ellis Hordwood Series in Corrosion and Its Prevention. Ed. Ellis Horwood Limited, pp. 65-75.
- (158) Malpas, R. E.; Gallagher, P. & Shone, E. B.; (1990); *Corrosion and Chlorination in Materials for Offshore Seawater Systems*. Corrosion in Seawater Systems. Ellis Hordwood Series in Corrosion and Its Prevention. Ed. Ellis Horwood Limited, pp. 95-106.
- (159) Hooper, R. A. E.; (1984); *Cost Effective Use of Stainless Steel in Topside Module Cladding and Structural Application*. Corrosion and Marine Growth on Offshore Structures, Ellis Horwood Limited, edited by Lewis & Mercer, pp. 106-124.
- (160) Glover, T. J.; (1984); *Corrosion Resistant Materials for Sea-Water Systems*. Corrosion and Marine Growth on Offshore Structures, Ellis Horwood Limited, edited by Lewis & Mercer, pp. 125-138.
- (161) Zhang, Z. & Matson, J. V.; (1989); *Organic Halogen Stabilizers*. Journal of Cooling Tower Institute, Vol. 10, N° 2, pp. 26-34.
- (162) Mangum, D. C. & McIlhenny, W. F.; (1970); *Control of Marine Fouling in Intake Systems. A Comparison of Ozone and Chlorine*. Aquatic Applications of Ozone, W. J. Blogoslawski & R. G. Rice, Editors (Norwalk, CT: Intl. Ozone Assoc.), pp. 138-153.
- (163) Kaiga, N.; Seki, T. & Iyasu, K.; (1989); *Ozone Treatment In Cooling Water Systems*. Ozone Science & Engineering, Vol. 11, N° 3, pp. 325-338.
- (164) Toner, R. C. & Brooks, B.; (1977); *The Effects of Ozone on the Larvae and Juveniles of the Mussel Mytilus Edulis*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 19-22.
- (165) Nishimura, K.; Yasunaga, T.; Ichikawa, S. & Wakao, Y.; (1988); *Development of a New Antifouling Method for a Marine Cooling Water System*. Marine Biology, Vol. 99, pp. 145-150.
- (166) Williams, E. E. et al.; (1988); *A Novel Synergistic Chlorine and Cooper Technique to Control Biofouling with Low Environmental Impact*. Proc. of International Water Conference, IWC; 88; 3, pp. 28-31.
- (167) Ikuta, S. et al.; (1988); *Biofouling Control Using a Synergistic Hydrogen Peroxide and Ferrous Ion Technique*. Proc. of International Water Conference, IWC; 88; 48, pp. 449-458.
- (168) Birn, J.; (1997); *Fouling and Microbial Corrosion in Ship Sea Water Cooling Installations*. Polish Maritime Research, n° 1 (11), Vol. 4.

- (169) Readman, J. W.; Kwong, L. L. W.; Grondin, D.; Bartocci, J.; Villeneuve, J. P. & Mee L. D.; (1993); *Coastal Water Contamination from a Triazine Herbicide Used in Antifouling Paints*. Environ. Sci. Technol., Vol. 27, N° 9, pp. 1940-1942.
- (170) Mussalli, Y. G. & Tsou, J.; (1989); *Advances in Biofouling Control Technologies: U.S. and Japanese Perspectives*. Proceedings of the American Power Conference, Vol. 51, pp. 1094-1099.
- (171) Lindner, E.; (1992); *A Low Surface Free Energy Approach in the Control of Marine Biofouling*. Biofouling, Vol. 6, N° 2, pp. 193-205.
- (172) Dupré, A.; (1869); *Théorie Mécanique de la Chaleur*. Gauthier; Villars, Paris, pp. 369.
- (173) Fox, H. W. & Zisman, W. A.; (1952); *The Spreading of Liquids on Low-Energy Surfaces. II. Modified Tetrafluoroethylene Polymers*. J. Colloid Sci., 7, pp. 109-121.
- (174) Zisman, W. A.; (1964); *Relation of the Equilibrium Contact Angle to liquid and Solid Constitution*. Contact Angle, Wettability and Adhesion, ACS Advances in Chemistry, 43, pp. 1-51.
- (175) Lindner, E.; Dooley, C. A. & Doeff, M.; (1988); *Adhesion of Barnacles and Development of Non-Toxic Antifoulants*. Proc. 7th Int. Congr. Marine Corrosion and Fouling. (Valencia, Spain).
- (176) Mussalli, Y. G. & Tsou, J. L.; (1988); *Nontoxic Fouling Control Technologies: U.S. and Japanese Perspectives*. EPRI Service Water System Reliability Improvement Seminar. October, 1988.
- (177) Stock, J. N. & Strachan, A. R.; (1977); *Heat as a Marine Fouling Control Process at Coastal Electric Generating Stations*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 55-63.
- (178) Fox, D. L. & Corcoran, E. F.; (1957); *Thermal and Osmotic Countermeasures Against Some Typical Marine Fouling Organisms*. Corrosion, 14, pp. 31-32.
- (179) Hutchins, L. W.; (1947); *The Bases for Temperature Zonation in Geographical Distribution*. Ecological Monographs, 17, (3), pp. 325-335.
- (180) Gaucher, T. A.; Menezes, J. K.; Tiller, G. W. & Dolat, S. W.; (1992); *Zebra Mussel Control Using Acoustic Energy*. Proceedings of the American Power Conference, Vol. 54, pt.1, pp. 71-77
- (181) Caolo, A. C. & Spotte, S.; (1990); *Design of a Rapid-Flow Seawater Supply System for the University of Connecticut's Marine Laboratory at Noank*. Ocean Engng, Vol. 17, N° 1; 2, pp. 171-178.
- (182) Characklis, W. G.; (1980); *Biofilm Development and Destruction*. Final Report, Project RP902; 1, Electric Power Research Inst., Palo Alto, CA.
- (183) Benson, P. H.; Brining, D. L. & Perrin, D. W.; (1973); *Marine Fouling and its Prevention*. Mar. Technol. 10, 30-37.

- (184) Cumbie, P. M.; Miskimen, T. A. & Rice, J. K.; (1985); *Environmental Impact of Chlorine Discharges: A Utility Industry Perspective*. In *Water Chlorination Chemistry. Environmental Impact and Health Effects*, R. Jolley et al Eds. (Chelsea, MI: Lewis Publishers, Inc., 1985), pp. 63-71.
- (185) Lamirsa; (1990); *Seminario Sobre Tratamientos de las Aguas de Refrigeración*. Laboratorios Miret S. A.
- (186) Roe, F. L. & Characklis, W. G.; (1983); *A Systematic Approach to Fouling Control*. R. W. Bryers (ed.), *Fouling of Heat Exchange Surfaces*. United Engineering Trustees, New York, pp. 51-68.
- (187) Characklis, W. G.; (1990); *Microbial Biofouling Control*. Biofilms, Wiley Series in Ecological and Applied Microbiology, pp. 585-635.
- (188) Draley, J. E.; (1977); *Biofouling Control in Cooling Towers and Closed Cycle Systems*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 23-28.
- (189) Cole, S. A; (1977); *Chlorination for the Control of Biofouling in Thermal Power Plant Cooling Water Systems*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 29-37.
- (190) Hassan, R. S. & Oh, I. C. P; (1989); *Effect of Sodium Hypochlorite (Clorox) and its Mode of Application on Biofilm Development*. Biofouling, Vol. 1, N° 4, pp. 353-361.
- (191) Trueman, J. R.; (1971); *The Halogens*. ed. Hugo, W.B., *Inhibition and Destruction of Microbial Cells*. Academic Press, London, pp. 137-183.
- (192) Nesaratnam, R. N. & Bott, T. R.; (1984); *Effect of Velocity and Sodium Hypochlorite Derived Chlorine Concentration on Biofilm Removal From Aluminium Tubes*. Proc. Biochem. 19, pp. 14-18.
- (193) Wright, S. J. L.; (1978); *Interaction of Pesticides with Microalgae*. Eds. Hill I. R., Wright, S. J. L. *Pesticide Effects on Non-Target Soil Microorganisms*. Academic Press. London. pp. 535-602.
- (194) Anderson, J. R.; (1978); *Pesticide Effects on Non-Target Soil Microorganisms*. Eds. Hill I. R., Wright, S. J. L. *Pesticide Microbiology*. Academic Press. London. pp. 313-534.
- (195) Bryers, J. D.; (1987); *Biological Active Surfaces: Processes Governing the Formation and Persistence of Biofilm*. Biotech. Prog. 3, pp. 57-68.
- (196) Speece, R. E.; (1987); *Anaerobic Digestion of Biomass*. Toxicity. Eds. Chynoweth, D. P., Issacson, R. Elsevier Applied Science, London. pp. 129-140.
- (197) Atkinson, A.; (1974); *Biocides in Cooling Systems*. Proc. Biochem. 9, p. 31.

- (198) Chow, W.; Maulbetsch, J. S. & Mussalli, Y. G.; (1984); *Biofouling Control Through Targeted Chlorination*. Power Engineering, Vol. 84, Nº 10, pp. 38- 41.
- (199) Novak, L.; (1982); J. Heat Transfer, Vol. 104, pp. 663-669.
- (200) Characklis, W. G.; (1982); *A Rational Approach to Problems of Fouling Deposition*. IWC; 82-10. Pittsburgh: 43<sup>rd</sup> Annual Meeting, International Water Conference.
- (201) Bryers, J. D. & Characklis, W. G.; (1981); *Kinetics of Initial Biofilm Formation Within a Turbulent Flow System*. Fouling of Heat Transfer Equipment, Somerscales, E. F. C. & Knudsen, J. G. eds. New York: MacGraw; Hill Book Company, p. 313.
- (202) Characklis, W. G.; (1981); *Fouling Biofilm Development: A Process Analysis*. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 23, pp. 1923-1960.
- (203) La Motta, E. J.; (1974); *Kinetics of Growth and Substrate Uptake in a Biological Film System*. Ph. D. Thesis, University of North Carolina, Chapel Hill.
- (204) Characklis, W. G.; Bakke, R. & Yeh, A. I.; (1985); *Microbial Fouling and its Control: A Phenomenological Approach*. EPRI CS; 4339. Palo Alto, CA: Electric Power Research Institute, p. 2-1.
- (205) Stewart, P.S.; Hamilton, M. A.; Goldstein, B. R. & Schneider, B. T. ; (1996); *Modeling Biocide Action Against Biofilms*. Biotech. Bioeng., 4, pp. 445-455.
- (206) Wackenhuth, E. C. & Levine, G.; (1977); *Experience in the Use of Bromine Chloride for Antifouling at Steam Electric Generating Stations*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 63-78.
- (207) Franklin, M. J.; Nivens, D. E.; Vass, A. A.; Mittelman, M. W.; Jack, R. F.; Dowling, N. J. E. & White, D. C.; (1991); *Effect of Chlorine and Chlorine/Bromine Biocide Treatments on the Number and Activity of Biofilm Bacteria and Carbon Steel Corrosion*. Corrosion, Vol. 47, Nº 2, pp. 128-134.
- (208) Jolley, R. L. & Carpenter, J. H.; (1983); *A Review of the Chemistry and Environmental Fate of Reactive Oxidant Species in Chlorinated Water*. In: Jolley, R. L. et al. (eds.) Water Chlorination. Environmental Impact & Health Effects, Vol. 4. Proc. 4th Conf. Water Chlorination. Pacific Grove, California, October, 1981. A Ann Arbor Science, Michigan, USA, pp. 3-47.
- (209) Rodier, J.; (1978); *Análisis de las Aguas. Aguas Naturales, Residuales y de Mar*. Ed. Omega.
- (210) Langlais, B. & Triballeau, S.; (1992); *Tests on the Disinfection of a Secondary Effluent Using Peracetic Acid*. Congreso "Waste Water Management in Coastal Areas", pp. 339-343. Montpellier. Marzo 1992.



- (211) Lefevre, F.; Audic, J.M. & Ferrand, F.; (1992); *Peracetic Acid Disinfection of Secondary Effluents Discharged of Coastal Seawater*. Congreso "Waste Water Management in Coastal Areas", pp. 199-208. Montpellier. Marzo 1992.
- (212) Oxymaster®; (1998); *Oxymaster® peracetic acid 12%. Product data booklet*. Interlox Chemicals Limited, Marketing department. England WA4 6HB.
- (213) Oxymaster®; (1997); *A Solution to Sewage Pollution of Bathing Waters*. Interlox Chemicals Limited, Marketing department. England WA4 6HB.
- (214) Martinez, S.; Tejero, J. I. & Canteras, J. C.; (1993); *Desinfección de Agua Residual Bruta con Ácido Peracético para su Posterior Vertido al Mar*. Tesina de Magister. E.T.S. de Caminos, Canales y Puertos. Dpto. Ciencias y Técnicas del Agua y del Medio Ambiente. Universidad de Cantabria.
- (215) Alasri, A.; Roques, C.; Michel, G.; Cabassud, C. & Aptel, P.; (1992); *Bacterial Properties of Peracetic Acid and Hydrogen Peroxide, Alone and in Combination, and Chlorine and Formaldehyde Against Bacterial Water Strains*. Can. J. Microbiol. 38, pp. 635- 642.
- (216) Baldry, M. G. C. & French, M. S.; (1989); *Desinfection of Sewage Effluent Peracetic Acid*. Water Science Technology, Vol. 21, pp. 203-206.
- (217) Berenbaum, M. C.; (1978); A Method for Testing for Synergy with any Number of Agents. J. Infect. Dis., 137, pp. 123-127.
- (218) Moss, R. D.; Magliente, S. H.; Flora, H. B.; Moore, N. D. & Hiltunen, R. A.; (1979); *Chlorine Minimization/Optimization for Condenser Biofouling Control (Phases I and II)*. EPA, Office of Research and Development Industrial Environmental Research Laboratory. Research Triangle Park, NC 2711.
- (219) Feben, D. & Taras, M. J.; (1951); *Studies on Chlorine Demand Constant*. Journal AWWA. 43, (11), pp. 922-932.
- (220) Baker, R. J.; (1977); *The Measurement of Chlorine Compounds*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 39-41.
- (221) Truchan, J. G.; (1977); *Toxicity of Residual Chlorine to Freshwater Fish: Michigan's Experience*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 79-89.
- (222) Seegert, G. L.; Brooks, A .S. & Latimer, D. L.; (1977); *The Effects of a 30-Minute Exposure of Selected Lake Michigan Fishes and Invertebrates to Residual Chlorine*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 91-99.

- (223) Bender, M. E.; Roberts, M. H.; Díaz, R. & Huggett, R. J.; (1977); *Effects of Residual Chlorine on Estuarine Organism. Biofouling Control Procedures*. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 101-113.
- (224) Fisher, D. J.; Burton, D. T.; Yonkos, L. T. & Turley, S. D.; (1994); *Acute and Short-Term Chronic Effects of Continuous and Intermittent Chlorination on Mysisidopsis Bahia and Menidia Beryllina*. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 13, N° 9, pp. 1525- 1534.
- (225) Ram, N. M. et al; (1990); *Total Trihalomethane Formation During Targeted and Conventional Chlorination of Seawater for Biofouling Control*. Research Journal Water Pollution Control Federal, Vol. 62, N° 6, pp. 789-795.
- (226) Morris, R.; (1993); *Reduction of Microbial Levels in Sewage Effluents Using Chlorine and Peracetic Acid Desinfectants*. Wat. Sci. Tech., Vol. 27, N° 3, pp. 387-393.
- (227) Mathieu, L.; Dollard, M. A.; Block, J. C. & Jourdan Laforte, E.; (1990); *Effet de l'Acide Peracetique sur des Bacteries en Suspension et Fixees*. Journal Français d'Hydrologie 21, 1, pp. 101-111.
- (228) Nosetani, T.; Hotta, Y.; Sato, S.; Onda, K.; Nakamura, T. & Kato, Y.; (1989); *Biofouling Control of Titanium Condenser Tubes by New; Type Abrasive Sponge Balls*. HTD; Vol. 108, National Heat Transfer Conference, pp. 281-288.
- (229) Balmer, B.; (1984); *Underwater Inspection for Corrosion*. Corrosion and Marine Growth on Offshore Structures, Ellis Horwood Limited, edited by Lewis & Mercer, pp. 53-60.
- (230) Tood, B. & Lovett, P. A.; (1989); *Selecting Materials for Sea Water Systems*. Marine Engineering Practice, Vol. 1, Part 10. The Institute of Marine Engineers.
- (231) Pourbaix, M.; (1987); *Lecciones de Corrosión Electroquímica*. Ed. Instituto Español de Corrosión y Protección.
- (232) González Fernández, J. A.; (1989); *Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid.
- (233) Kamimura, K. & Araki, M.; (1984); *Control of Microfouling Formed on the Heat Exchanger by Bacteriophage*. Procedure of Pacific Congress on Marine Technology, NMR2, pp. 43-46, Honolulu, Hawaii.
- (234) Leslie, W. C.; (1982); *The Physical Metallurgy of Steels*. Ed. McGraw-Hill. Cap. 12, pp. 350.
- (235) Marshall, P.; (1984); *Austenitic Stainless Steels, Microstructure and Mechanical Properties*. Elsevier Applied Science Publishers.
- (236) Fernández González, M.; Girón Portilla, M. A. & Río Calonge, B.; (1998); *Control y Eliminación del Biofouling Mediante Ácido Peracético en una Planta Piloto de*

---

*Intercambiadores de Calor-Condensadores*. Trabajo de Licenciatura de la Marina Civil, sección Máquinas Navales. Escuela Superior de la Marina Civil. Universidad de Cantabria.

- (237) Creus Solé, A.; (1993); *Instrumentación Industrial*. Marcombo Boixareu Editores, 5ª Ed., Barcelona.
- (238) Fraile Mora, J. & García Gutierrez, P.; (1987); *Instrumentación Aplicada a la Ingeniería. Transductores y Medidas Mecánicas*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad Politécnica de Madrid.

## VIII.2. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS POR ORDEN ALFABÉTICO DEL PRIMER AUTOR

- Alasri, A. et al.; (1992); *Bacterial Properties of Peracetic Acid and Hydrogen Peroxide, Alone and in Combination, and Chlorine and Formaldehyde Against Bacterial Water Strains*. Can. J. Microbiol. 38, pp. 635- 642.
- Al-Hoti, B. A.; (1989); *A Predictive Model to Find the Optimum Chlorine Treatment Scenario for Biofouling Control*. Desalination, Vol. 74, N° 1; 3, pp. 227-241.
- Al-Hoti, B.; Waite, T. & Chow, W.; (1989); *Development and Calibration of a Model for Predicting Optimum Chlorination Scenarios for Biofouling Control*. Water Chlorination: Chemistry. Environmental Impact and Health Effects, Vol. 6, pp. 521-534.
- Anderson, J. R.; (1978); *Pesticide Effects on Non-Target Soil Microorganisms*. Eds. Hill I. R., Wright, S. J. L. Pesticide Microbiology. Academic Press. London. pp. 313-534.
- Andritsos, N. & Karabelas, A. J.; (1991); *Crystallization and Deposit Formation of Lead Sulfide from Aqueous Solutions*. J. Colloid Interf. Science, 145, (1); I. "Deposition Rates", pp. 158-169, II. "Morphology of the Deposits", pp. 170-181.
- Andritsos, N. & Karabelas, A. J.; (1992); *Crystallization Fouling: The Effect of Flow Velocity on Deposition Rate*. Proceedings Eurotherm Seminar N° 23, Grenoble, France, on "Fouling Mechanisms-Theoretical and Practical Aspects", pp. 29-38.
- Andritsos, N. et al.; (1996); *CaCO<sub>3</sub> Deposit Formation Under Isothermal Conditions*. Canad. J. Chem. Eng., 74, pp. 1-9.
- Aprosi, G.; (1988); *Bryozoans in the Cooling Water Circuits of a Power Plant*. Verh. Internat. Verein. Limnol., 23, pp. 1542-1547.
- Asomaning, S. & Watkinson, A. P.; (1997); *Deposit Formation by Asphaltene; Rich Heavy Oil Mixtures on Heat Transfer Surfaces*. Depart. of Chemical and Bio; Resource Engin. The University of British Columbia. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Atkinson, A.; (1974); *Biocides in Cooling Systems*. Proc. Biochem. 9, p. 31.
- Augustin, M. & Bohnet, W.; (1995); *Influence of the Ratio of Free Hydrogen Ions on Crystallization Fouling*. Chemical Engineering and Processing, 34, pp. 79-85.
- Baker, R. J.; (1977); *The Measurement of Chlorine Compounds*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 39-41.

- Bakke, R. et al.; (1984); *Biotech. Bioeng.*, 26, pp. 1418-1424.
- Baldry, M. G. C. & French, M. S.; (1989); *Desinfection of Sewage Effluent Peracetic Acid*. *Water Science Technology*, Vol. 21, pp. 203-206.
- Balmer, B.; (1984); *Underwater Inspection for Corrosion*. *Corrosion and Marine Growth on Offshore Structures*, Ellis Horwood Limited, edited by Lewis & Mercer, pp. 53-60.
- Bender, M. E. et al.; (1977); *Effects of Residual Chlorine on Estuarine Organism. Biofouling Control Procedures*. *Pollution Engineering and Technology*, ed. Loren D. Jensen, pp. 101-113.
- Benson, P. H. et al.; (1973); *Marine Fouling and its Prevention*. *Mar. Technol.* 10, 30-37.
- Berenbaum, M. C.; (1978); A Method for Testing for Synergy with any Number of Agents. *J. Infect. Dis.*, 137, pp. 123-127.
- Bidwell, J. R. et al; (1992); *Surveillance of Zebra Mussel (Dreissena Polymorpha), Larval Densities, Settling, and Growth at a Power Plant on Western Lake Erie*. *Journal Shellfish Res.*, Vol. 11, N° 1, p. 218
- Birn, J.; (1997); *Fouling and Microbial Corrosion in Ship Sea Water Cooling Installations*. *Polish Maritime Research*, n° 1 (11), Vol. 4.
- Bobbie, R. J. et al.; (1979); *Measurement of Microfouling Mass and Community Structure During Succession in OTEC Simulators*. in *Proc. OTEC Biofouling, Corrosion and Materials Workshop*, Rosslyn, VA., p. 101.
- Bohnet, M. et al.; (1997); *Influence of Fouling Layer Shear Strength on Removal Behaviour*. Institut für Verfahrens-und Kerntechnik. Braunschweig. Germany. *Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.*
- Bohnet, M.; (1987); *Fouling of Heat Transfer Surfaces*. *Chem. Eng. Technol.*, 10, pp. 113-125.
- Bohnet, W. & Augustin, M.; (1993); *Effect of Surface Structure and pH Value on Fouling Behaviour of Heat Exchangers*. *Proceedings of 6th International Symp. on "Transport Phenomena in Thermal Engineering"*, Seoul, pp. 295-300.
- Bonis, M. & Crolet, J. L.; (1987); *Practical Aspects of Influence of In Situ pH on H<sub>2</sub>S. Induced Cracking*. *Corros. Sci.*, 27, (10), pp. 1059-1070.
- Bryers, J. D. & Characklis, W. G.; (1980); *Water Research*, 15, p. 483.
- Bryers, J. D. & Characklis, W. G.; (1981); *Kinetics of Initial Biofilm Formation Within a Turbulent Flow System*. *Fouling of Heat Transfer Equipment*, Somerscales, E. F. C. & Knudsen, J. G. eds. New York: MacGraw; Hill Book Company, p. 313.

- Bryers, J. D.; (1980); *Dynamics of Early Biofilm Formation in a Turbulent Flow Systems*. Ph. D. Dissertation, Rice University, Houston, TX.
- Bryers, J. D.; (1987); *Biological Active Surfaces: Processes Governing the Formation and Persistence of Biofilm*. Biotech. Prog. 3, pp. 57-68.
- Bryers, J.; (1996); *Future Prospects of Biofouling and Biocides*. International Symposium, VTT Biotechnology and Food Research, Helsinki, Finland.
- Caolo, A. C. & Spotte, S.; (1990); *Design of a Rapid-Flow Seawater Supply System for the University of Connecticut's Marine Laboratory at Noank*. Ocean Engng, Vol. 17, Nº 1; 2, pp. 171-178.
- Cittenden, B. D. et al.; (1997); *Chemical Reaction Fouling*. School of Chemical Engineering, University of Bath, UK. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Cleaver, J. W. & Yates, B.; (1976); *The Effect of Re-entrainment on Particle Deposition*. Chem. Eng. Science, Vol. 31, pp. 147-151.
- Cloromar.; (1988); *Generador Hipoclorito Sódico*. Cloromar, TT; 88-3
- Colburn, A. P.; (1933); *A Method of Correlating Forced Convection Heat Transfer Data and a Comparison with Fluid Friction*. Trans. AIChE, vol. 29, p. 174
- Cole, S. A.; (1977); *Chlorination for the Control of Biofouling in Thermal Power Plant Cooling Water Systems*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 29-37.
- Corpe, W. A.; (1973); *Microfouling: The Role of Primary Film; Forming Marine Bacteria*. in Proc. 3rd International Congress Marine Corrosion and Fouling, Northwestern University Press, Evanston, IL, pp. 598-609.
- Costerton, J. W. & Colwell, R. R.; (1979); *Native Aquatic Bacteria: Enumeration, Activity and Ecology*. ASTM Press, Philadelphia.
- Costerton, J. W.; (1994); *Structure of Biofilms*. Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems. Lewis Publishers. pp. 1-14.
- Creus, A.; (1993); *Instrumentación Industrial*. Marcombo Boixareu Editores, 5ª Ed., Barcelona.
- Crittenden, B. D. et al.; (1994); *Use of Wire Matrix Inserts to Control Hydrocarbon Fouling: Current Achievements and Future Prospects*. Proceedings 10<sup>th</sup> Internat. Heat Transfer Conf. The Industrial Sessions Papers, R. J. Berryman, ed. pp. 213-218, I. Chem. E., Rugby, U. K.
- Cumbie, P. M. et al.; (1985); *Environmental Impact of Chlorine Discharges: A Utility Industry Perspective*. In Water Chlorination Chemistry. Environmental Impact and Health Effects, R. Jolley et al Eds. (Chelsea, MI: Lewis Publishers, Inc., 1985), pp. 63-71.

- Characklis, W. G. et al.; (1981); *Influence of Fouling Biofilms on Heat Transfer*. J. Heat Transfer Eng., Vol. 3, N° 1, pp. 23-37.
- Characklis, W. G. et al.; (1985); *Microbial Fouling and its Control: A Phenomenological Approach*. EPRI CS; 4339. Palo Alto, CA: Electric Power Research Institute, p. 2-1.
- Characklis, W. G. et al.; (1990); *Transport and Interfacial Transfer Phenomena*. Biofilms, Wiley Series in Ecological and Applied Microbiology, pp. 265-340.
- Characklis, W. G.; (1980); *Biofilm Development and Destruction*. Final Report, Project RP902; 1, Electric Power Research Inst., Palo Alto, CA.
- Characklis, W. G.; (1981); *Fouling Biofilm Development: A Process Analysis*. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 23, pp. 1923-1960.
- Characklis, W. G.; (1982); *A Rational Approach to Problems of Fouling Deposition*. IWC; 82-10. Pittsburgh: 43<sup>rd</sup> Annual Meeting, International Water Conference.
- Characklis, W. G.; (1990); *Biofilm Processes*. Biofilms, Wiley Series in Ecological and Applied Microbiology, pp. 195-231.
- Characklis, W. G.; (1990); *Laboratory Biofilm Reactors*. Biofilms, Wiley Series in Ecological and Applied Microbiology, pp. 55-89.
- Characklis, W. G.; (1990); *Microbial Biofouling Control*. Biofilms, Wiley Series in Ecological and Applied Microbiology, pp. 585-635.
- Characklis, W. G.; (1990); *Microbial Fouling*. Biofilms, Wiley Series in Ecological and Applied Microbiology, pp. 523-584.
- Characklis, W. G.; (1990); *Process Analysis*. Biofilms, Wiley Series in Ecological and Applied Microbiology, pp. 17-54.
- Characklis, W. G.; (1991); *Biofouling: Effects and Control*. Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems. Ed. Springer-Verlag, pp. 7-27.
- Chenoweth, J. M.; (1990); *Final Report of the HTRI/TEMA Joint Committee to Review the Fouling Section of the TEMA Standards*. Heat Transfer Engineering, Vol. 11, N° 1, pp. 73-107.
- Chow, W. & Kawaratani, R. K.; (1983); *Biofouling Assessment and Control: An Electric Power Research Institute Overview*. Environmental Impact and Health Effects, Water Chlorination, Vol. 4, pp. 887-900.
- Chow, W. et al.; (1984); *Biofouling Control Through Targeted Chlorination*. Power Engineering, Vol. 84, N° 10, pp. 38- 41.

- Chow, W. et al.; (1987); *Experimental Test Facility for Evaluating Marine Biofouling in Condensers: Test with Targeted Chlorination*. American Society of Mechanical Engineers Heat Transfer Division, ASME, Vol. 86, pp. 15-22
- Chow, W.; (1985); *Condenser Biofouling Control: The State of the Art*. EPRI CS; 4339, Proceedings: Condenser Biofouling Control; State-of-the-Art Symposium, Palo Alto, CA., pp. 1.1-1.11
- Chu, K. & Mochizuki, F.; (1985); *The Effect of Biofouling on Fouling Resistance*. EPRI CS; 4339, Proceedings: Condenser Biofouling Control; State-of-the-Art Symposium, Palo Alto, CA., pp. 3-140, 3-150.
- Daumas, S. et al.; (1988); *Microbiological Battery Induced by Sulphate-Reducing Bacteria*. Corros. Sci., 28, (11), pp. 1041-1050.
- Dickakian, G.; (1997); *The Role of Asphaltenes and Polars in the Thermal Fouling of Hydrocarbon Streams*. Fouling and Coking Technology, INC. 1911 Pleasant Creek Drive, Kingwood, Texas, USA. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Drake, R. C.; (1977); *Increasing Heat Exchanger Efficiency Through Continuous Mechanical Tube Maintenance*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 43-53.
- Draley, J. E.; (1977); *Biofouling Control in Cooling Towers and Closed Cycle Systems*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 23-28.
- Dupré, A.; (1869); *Théorie Mécanique de la Chaleur*. Gauthier; Villars, Paris, pp. 369.
- Dwivedy, K. K. & Zinkham, S. E.; (1992); *Service Water System Preservation*. PVP; Vol. 240, Service Experience and Life Management in Operating Plants, pp. 1-5.
- Eguía, E.; (1991); *Desarrollo de la Biopelícula en Medio Soporte Permeable*. Tesis Doctoral. Departamento de Ciencias y Técnicas del Agua y del Medio Ambiente. Universidad de Cantabria.
- Eguía, E. et al.; (1996); *Biofouling Marino: Fenómeno Biológico Estrechamente Relacionado con el Buque y el Puerto*. Congreso: 2ª Jornadas de estudios Portuarios y Marítimos. Bilbao. Octubre 1996.
- Eguía, E. et al.; (1996); *Control of Biofouling in Heat Exchangers-Condensers Cooled by Sea Water*. Congreso: Future Prospects of Biofouling and Biocides, VTT Symposium 165. Finlandia. Junio 1996.
- Eguía, E. et al.; (1996); *Crecimiento del Biofouling en Intercambiadores de Calor-Condensadores Refrigerados con Agua de Mar*. Ingeniería del Agua, Vol. 3, Nº 4, Diciembre 1996, pp. 45-56.
- Eguía, E et al.; (1997); *Monitoring and Control of Biofouling Growth in Heat Exchangers in a Ship*. Marine Technology II, Szczecin, Polonia, (ISBN: 1-85312-467-2), pp. 285-294.



- Eguía, E. et al.; (1997); *Caracterización Física de una Planta Piloto de Intercambiadores de Calor-Condensadores para el Control del Biofouling*. I Congreso Nacional de Investigación e Innovaciones Tecnológicas en el Ámbito Marítimo, Barcelona, (ISBN: 84-7653-637-2), pp. 615-624.
- Eguía, E. et al.; (1997); *Monitoring and Control of Biofouling in Heat Exchangers*. Understanding heat exchanger fouling and its mitigation. I Ciocco Conference Center. Castelvechchio, Pascoli, Barga, Italia.
- Eguía, E. et al.; (1997); *Instrumentación y Sistema de Adquisición de Datos Necesarios para la Monitorización del Biofouling en la Planta Piloto de Intercambiadores de Calor-Condensadores*. I Congreso Nacional de Investigación e Innovaciones Tecnológicas en el Ámbito Marítimo, Barcelona, (ISBN: 84-7653-637-2), pp. 625-636
- Eguía, E. et al.; (1998); *Elimination of Biofouling in Heat Exchangers; Condensers by Different Chemical Methods*. Maritime Engineering and Ports, Génova, Italia, (ISBN: 1-85312-6012), pp. 301-310.
- Eguía, E. et al.; (1998); *Impacto Ambiental del Efluente Procedente del Tratamiento del Biofouling en Intercambiadores de Calor-Condensadores*. Congreso: III Jornadas de Estudios Portuarios y Marítimos. Mahón, Menorca. Mayo, 1998.
- Eguía, E.; (1998); *El Problema del Biofouling en Intercambiadores de Calor-Condensadores Refrigerados por Agua de Mar*. Lección de apertura de curso académico 1998-1999. Universidad de Cantabria. (ISBN 84-8102-207-1).
- Epstain, N.; (1983); *Thinking About Heat Transfer Fouling: A 5 x 5 Matrix*. Heat Transfer Engineering, Vol. 4, N° 1, pp. 43-56.
- Epstein, N.; (1997); *Particle Deposition and its Mitigation*. Depart. of Chemical Eng. The University of British Columbia. Canada. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Fava, J. A. & Thomas, D. L.; (1978); *Use of Chlorine to Control OTEC Biofouling*. Ocean Eng., Vol. 5, pp. 269-288.
- Feben, D. & Taras, M. J.; (1951); *Studies on Chlorine Demand Constant*. Journal AWWA. 43, (11), pp. 922-932.
- Fernández, M. et al.; (1998); *Control y Eliminación del Biofouling Mediante Ácido Peracético en una Planta Piloto de Intercambiadores de Calor-Condensadores*. Trabajo de Licenciatura de la Marina Civil, sección Máquinas Navales. Escuela Superior de la Marina Civil. Universidad de Cantabria.
- Fetkovich, J. G. et al.; (1977); *Studies of Biofouling in OTEC Plants*. In Proc. 4th Conference of the OTEC, New Orleans, p. VIII5.

- Fisher, D. J. et al.; (1994); *Acute and Short-Term Chronic Effects of Continuous and Intermittent Chlorination on Mysisopsis Bahía and Menidia Beryllina*. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 13, Nº 9, pp. 1525- 1534.
- Flemming, H. C.; (1991); *Biofouling in Water Treatment. Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems*. Ed. Springer-Verlag, pp. 47-80.
- Fox, D. L. & Corcoran, E. F.; (1957); *Thermal and Osmotic Countermeasures Against Some Typical Marine Fouling Organisms*. Corrosion, 14, pp. 31-32.
- Fox, H. W. & Zisman, W. A.; (1952); *The Spreading of Liquids on Low-Energy Surfaces. II. Modified Tetrafluoroethylene Polymers*. J. Colloid Sci., 7, pp. 109-121.
- Fraile, J. & García, P.; (1987); *Instrumentación Aplicada a la Ingeniería. Transductores y Medidas Mecánicas*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad Politécnica de Madrid.
- Francis, R.; (1990); *Copper Base Alloys in Chlorinated Waters*. Corrosion in Seawater Systems. Ellis Hordwood Series in Corrosion and Its Prevention. Ed. Ellis Horwood Limited, pp. 65-75.
- Franklin, M. J. et al.; (1991); *Effect of Chlorine and Chlorine/Bromine Biocide Treatments on the Number and Activity of Biofilm Bacteria and Carbon Steel Corrosion*. Corrosion, Vol. 47, Nº 2, pp. 128-134.
- García Pastor, B. J.; (1996); *Estudio del Crecimiento del Biofouling sobre Estructuras Artificiales en la Bahía de Santander*. Tesis Doctoral. Dpto. Ciencias y Técnicas de la Navegación y de la Construcción Naval. Director de Tesis: Emilio Eguía López.
- Gaucher, T. A. et al.; (1992); *Zebra Mussel Control Using Acoustic Energy*. Proceedings of the American Power Conference, Vol. 54, pt.1, pp. 71-77
- Geesey, G. G. et al.; (1978); *Limnol. Oceanogr.*, 23, p. 1214.
- Geesey, G.; (1991); *What is Biocorrosion?*. Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems. Ed. Springer-Verlag, pp. 155-164.
- Gerchakov, S. M. et al.; (1977); *Observations on Microfouling Applicable to OTEC Systems*. In Proc. OTEC Biofouling and Corrosion Symposium, Seattle, p. 63.
- Giacomo, R. S. & Cavalcoli, M.; (1992); *Case Studies for the Engineering of Mussel Control Facilities in Raw Water Intake Systems*. Journal Shellfish Res., Vol. 11, Nº 1, p. 237
- Girón Portilla, M. A.; (1997); *Investigación Experimental del Crecimiento de la Película Biológica en Intercambiadores de Calor-Condensadores y Métodos Alternativos para la Eliminación de la Bioincrustación Desarrollada*. Tesis Doctoral. Dpto. Ciencias y Técnicas de la Navegación y de la Construcción Naval, Universidad de Cantabria.

- Glover, T. J.; (1984); *Corrosion Resistant Materials for Sea-Water Systems*. Corrosion and Marine Growth on Offshore Structures, Ellis Horwood Limited, edited by Lewis & Mercer, pp. 125-138.
- González Fernández, J. A.; (1984); *Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión*. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas y Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid.
- González Fernández, J. A.; (1989); *Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid.
- Goss, L. B. & Cain, Jr. C.; (1977); *Power Plant Condenser and Service Water System Fouling by Corbicula, the Asiatic Clam*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 11-17.
- Hassan, R. S. & Oh, I. C. P.; (1989); *Effect of Sodium Hypochlorite (Clorox) and its Mode of Application on Biofilm Development*. Biofouling, Vol. 1, N° 4, pp. 353-361.
- Hasson, D. & Bramson, D.; (1985); *Effectiveness of Magnetic Treatment in Suppressing CaCO<sub>3</sub> Scale Deposition*. Ind. Eng. Chem. Process Design & Develop., 24, pp. 588-592.
- Hasson, D. et al.; (1968); *Mechanism of CaCO<sub>3</sub> Scale Deposition on Heat; transfer Surfaces*. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 7, pp. 59-65.
- Hasson, D. et al.; (1996); *Influence of the Flow System on the Inhibitory Action of CaCO<sub>3</sub> Scale Prevention Additives*. Desalination, 108, pp. 67-79.
- Hasson, D.; (1981); *Precipitation Fouling-A Review*. In Fouling of Heat Transfer Equipment. E. F. C. Somerscales and J. G. Knudsen, eds., Hemisphere Publishing Corporation, pp. 527-568.
- Hasson, D.; (1997); *Progress in Precipitation Fouling Research-A Review*. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Heaton, W. E.; (1990); *Condenser Tube Corrosion in GEGB Seawater Cooled Plant: Recent Service and Research Experience*. Corrosion in Seawater Systems. Ellis Hordwood Series in Corrosion and Its Prevention. Ed. Ellis Horwood Limited, pp. 107-124.
- Hillman, R. E.; (1977); *Techniques for Monitoring Reproduction and Growth of Fouling Organisms at Power Plant Intakes*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 5-9.
- Hoehn, R. C. & Ray, A. D.; (1973); J. Wat. Poll. Contr. Fed., 46, p. 2302.
- Hooper, R. A. E.; (1984); *Cost Effective Use of Stainless Steel in Topside Module Cladding and Structural Application*. Corrosion and Marine Growth on Offshore Structures, Ellis Horwood Limited, edited by Lewis & Mercer, pp. 106-124.

- Hutchins, L. W.; (1947); *The Bases for Temperature Zonation in Geographical Distribution*. Ecological Monographs, 17, (3), pp. 325-335.
- Ijsseling, F. P.; (1989); *General Guidelines for Corrosion Testing of Materials for Marine Applications*. Br. Corros. J., Vol. 24, N° 1, pp. 55-78.
- Ikuta, S. et al.; (1988); *Biofouling Control Using a Synergistic Hydrogen Peroxide and Ferrous Ion Technique*. Proc. of International Water Conference, IWC; 88; 48, pp. 449-458.
- Jolley, R. L. & Carpenter, J. H.; (1983); *A Review of the Chemistry and Environmental Fate of Reactive Oxidant Species in Chlorinated Water*. In: Jolley, R. L. et al. (eds.) Water Chlorination. Environmental Impact & Health Effects, Vol. 4. Proc. 4th Conf. Water Chlorination. Pacific Grove, California, October, 1981. A Ann Arbor Science, Michigan, USA, pp. 3-47.
- Jou, H. Y.; (1982); *Heat Transfer Coefficients for Water Flowing in an Electrically Heated Annulus*. MS Thesis, Oregon State University, Corvallis, OR.
- Kaiga, N. et al.; (1989); *Ozone Treatment In Cooling Water Systems*. Ozone Science & Engineering, Vol. 11, N° 3, pp. 325-338.
- Kamimura, K. & Araki, M.; (1984); *Control of Microfouling Formed on the Heat Exchanger by Bacteriophage*. Procedure of Pacific Congress on Marine Technology, NMR2, pp. 43-46, Honolulu, Hawaii.
- Kaveh, Mr. & Someah, S.; (1995); *Automatic on-line Mechanical Cleaning Systems for Condensers and Heat Exchangers*. PWR; Vol. 27, Industrial Power Conference, pp. 31-42.
- Kern, D. Q. & Seaton, R. E.; (1959); *A Theoretical Analysis of Thermal Surface Fouling*. Chem. Eng. Prog., Vol. 4, pp.258-262.
- Kirkpatrick, J. P. et al.; (1980); *Mass and Heat Transfer in a Circular Tube with Biofouling*. Water Research, Vol. 14, p. 117
- Knox; Holmes, B.; (1993); *Biofouling Control with Low Levels of Copper and Chlorine*. Biofouling, Vol. 7, N° 2, pp. 157-166.
- Knudsen, J. G. & Hays, G.; (1997); *A description of Three Fouling Monitors*. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Knudsen, J. G. et al.; (1985); *Heat Transfer Characteristics of an Electrically Heated Annular Test Section for Determining Fouling Resistances*. Corrosion 85, Annual Conference of the National Association of Corrosion Engineers, Boston, MA.
- Knudsen, J. G. et al.; (1997); *The Determination of the Threshold Fouling Curve for a Crude Oil*. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.

- Knudsen, J. G.; (1980); *Apparatus and Techniques for Measurement of Fouling of Heat Transfer Surfaces*. in J. F. Garey, R. M. Jordan, A. H. Aitken, D. T. Burton & R. H. Gray (eds.). Condenser Biofouling Control, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, pp. 143.
- Knudsen, J. G.; (1981); *Apparatus and Techniques for Measurement of Fouling of Heat Transfer Surfaces*. In *Fouling of Heat Transfer Equipment*, eds. E. F. C. Somerscales and Knudsen, p. 57, Hemisphere, Washington, D. C.
- Knudsen, J. G.; (1991); *Conquer Cooling Water Fouling*. Chemical Engineering Progress, Vol. 87, N° 4, pp. 42-48.
- Kobrin, G.; (1976); *Corrosion by Microbiological Organisms in Natural Waters*. E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Beaumont, Texas, Materials Performance, pp. 38-43.
- Kramers, H. & Kreyger, P. J.; (1956); *Mass Transfer Between a Flat Surface and a Falling Liquid Film*. Chem. Eng. Sci., 6, pp. 42-48.
- Krause, S.; (1993); *Fouling of Heat Transfer Surfaces by Crystallization and Sedimentation*; Int. Chem. Eng., 33, 3, pp. 355-401.
- La Motta, E. J.; (1974); *Kinetics of Growth and Substrate Uptake in a Biological Film System*. Ph. D. Thesis, University of North Carolina, Chapel Hill.
- Lamirsa; (1990); *Seminario Sobre Tratamientos de las Aguas de Refrigeración*. Laboratorios Miret S. A.
- LaMotta, E. J.; (1974); *Evaluation of Diffusional Resistances in Substrate Utilization by Biological Films*. Doctoral Dissertation, University of North Carolina at Chapel Hill.
- Langlais, B. & Triballeau, S.; (1992); *Tests on the Disinfection of a Secondary Effluent Using Peracetic Acid*. Congreso "Waste Water Management in Coastal Areas", pp. 339-343. Montpellier. Marzo 1992.
- LeBleu, J. B.; (1990); *Protective Coatings for Cooling Water Systems in Southern Coastal Power Plants*. Journal of Protective Coatings & Linings, Vol. 7, N° 8, pp. 20-25.
- Lee, W. & Characklis, W. G.; (1993); *Corrosion of Mild Steel Under Anaerobic Biofilm*. Corros. Sci., 49, (3), pp. 186-199.
- Lee, W. et al.; (1994); *Microbial Corrosion of Mild Steel in a Biofilm System*. Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems. Lewis Publishers. pp. 205-212.
- Lefevre, F. et al.; (1992); *Peracetic Acid Disinfection of Secondary Effluents Discharged of Coastal Seawater*. Congreso "Waste Water Management in Coastal Areas", pp. 199-208. Montpellier. Marzo 1992.
- Legrand, L. & Leroy, P.; (1990); *Prevention of Corrosion and Scaling in Water Supply Systems*. Ellis Horwood Series in Water and Wastewater Technology.

- Leslie, W. C.; (1982); *The Physical Metallurgy of Steels*. Ed. McGraw-Hill. Cap. 12, pp. 350.
- Licina, G. J. et al.; (1994); *An Electrochemical Method for On-Line Monitoring of Biofilm Activity in Cooling Water Using the BioGEORGE Probe*. Microbiologically Influenced Corrosion Testing, ASTM STP 1232, J. R. Kearns and B. J. Little Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 118-127.
- Lindner, E. et al.; (1988); *Adhesion of Barnacles and Development of Non-Toxic Antifoulants*. Proc. 7th Int. Congr. Marine Corrosion and Fouling. (Valencia, Spain).
- Lindner, E.; (1992); *A Low Surface Free Energy Approach in the Control of Marine Biofouling*. Biofouling, Vol. 6, N° 2, pp. 193-205.
- Little, B. & Lavoie, D.; (1979); *Gulf of Mexico OTEC Biofouling and Corrosion Experiment*. In Proc. OTEC Biofouling, Corrosion and Materials Workshop, Rosslyn, VA., p. 60.
- Ludyanskiy, M. et al; (1992); *Soviet Experience on Zebra Mussel Research and Control*. Journal Shellfish Res., Vol. 11, N° 1, pp. 229-230.
- Malpas, R. E. et al. (1990); *Corrosion and Chlorination in Materials for Offshore Seawater Systems*. Corrosion in Seawater Systems. Ellis Horwood Series in Corrosion and Its Prevention. Ed. Ellis Horwood Limited, pp. 95-106.
- Mangum, D. C. & McIlhenny, W. F.; (1970); *Control of Marine Fouling in Intake Systems. A Comparison of Ozone and Chlorine*. Aquatic Applications of Ozone, W. J. Blogoslawski & R. G. Rice, Editors (Norwalk, CT: Intl. Ozone Assoc.), pp. 138-153.
- Marshall, K. C. & Blainey, B. L.; (1991); *Role of Bacterial Adhesion in Biofilm Formation and Biocorrosion*. Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems. Ed. Springer-Verlag, pp. 29-46.
- Marshall, K. C. et al.; (1971); *Mechanisms of the Initial Events in the Sorption of Marine Bacteria to Surfaces*. J. Gen. Microbiol., Vol. 68, pp. 337-348.
- Marshall, P.; (1984); *Austenitic Stainless Steels, Microstructure and Mechanical Properties*. Elsevier Applied Science Publishers.
- Martin, B. & Landsberger, S. E.; (1992); *Design of Pipe-Crawling Vehicles for Zebra Mussel Control*. Journal Shellfish Res., Vol. 11, N° 1, p. 232.
- Martinez, S. et al.; (1993); *Desinfección de Agua Residual Bruta con Ácido Peracético para su Posterior Vertido al Mar*. Tesina de Magister. E.T.S. de Caminos, Canales y Puertos. Dpto. Ciencias y Técnicas del Agua y del Medio Ambiente. Universidad de Cantabria.
- Mathieu, L. et al.; (1990); *Effet de l'Acide Peracétique sur des Bacteries en Suspension et Fixees*. Journal Français d'Hydrologie 21, 1, pp. 101-111.

- McCoy, W. F.; (1979); *Immunofluorescence as a Technique to Study Marine Biofouling Bacteria*. Directed Research Project M699, University of Hawaii.
- Melo, F. L.; (1997); *An Overview of Biofouling: From Basic Science to Mitigation*. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Mitra, S.; (1991); *Marine Growth on Offshore Structures in Indian Offshore Waters and Removal Strategy*. International Society of Offshore and Polar Engineers, Vol. 4, pp.143-147.
- Monrad, C. C. & Pelton, J. F.; (1942); *Heat Transfer by Convection in Annular Spaces*. Trans. AIChE 38, p. 593.
- Moreno, D. A. et al; (1992); *Use of Potentiodynamic Polarization to Assess Pitting of Stainless Steels by Sulfate-Reducing Bacteria*. Corrosion, Vol. 48, N° 3, pp. 226-229.
- Mori, H. et al.; (1996); *Crystallization Fouling of CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O on Heat Transfer Surfaces*. J. Chem. Eng. Japan, 29, (1), pp. 166-173.
- Morris, R.; (1993); *Reduction of Microbial Levels in Sewage Effluents Using Chlorine and Peracetic Acid Desinfectants*. Wat. Sci. Tech., Vol. 27, N° 3, pp. 387-393.
- Morrison, W. R. B. et al.; (1971); Fluid Meeh, Vol. 47, pp. 639.
- Moss, R. D. et al.; (1979); *Chlorine Minimization/Optimization for Condenser Biofouling Control (Phases I and II)*. EPA, Office of Research and Development Industrial Environmental Research Laboratory. Research Triangle Park, NC 2711.
- Müller-Steinhagen, H. & Zhao, Q.; (1996); *Development of a Stainless Steel Heat Transfer Surface with Low Scaling Tendency*. Proceedings of 5th World Congress of Chemical Engineering, July 14-18. San Diego, CA, USA.
- Müller-Steinhagen, H. et al.; (1997); *Ion Implantation - A New Method of Preparing Low Fouling Metal Surfaces*. Dept. of Chemical & Process Engineering. University of Surrey, Guildford, UK. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Müller-Steinhagen, H.; (1996); *Scaling Down Your Surfaces*. The Chemical Engineer, n° 613, pp. 12-14.
- Murphy, G. & Campbell, J.; (1992); *Fouling in Refinery Heat Exchangers: Causes, Effects, Measurement and Control*. In Fouling Mechanisms, M. Bohnet et al., Ed., GRETh Seminar, Grenoble, pp. 249-261.
- Mussalli, Y. G. & Tsou, J. L.; (1988); *Nontoxic Fouling Control Technologies: U.S. and Japanese Perspectives*. EPRI Service Water System Reliability Improvement Seminar. October, 1988.

- Mussalli, Y. G. & Tsou, J.; (1989); *Advances in Biofouling Control Technologies: U.S. and Japanese Perspectives*. Proceedings of the American Power Conference, Vol. 51, pp. 1094-1099.
- Mussalli, Y. G.; (1987); *Guidelines on Macrofouling Control Technology*. Presented in EPRI Report CS; 5271, Palo Alto, California, Electric Power Research Institute.
- Mussalli, Y. G.; (1990); *Effective Control Technologies for Zebra Mussels: Worldwide Experiences*. Proceedings of the American Power Conference, Vol. 52, pp. 1022-1027.
- Najibi, S. H. et al.; (1997); *Calcium Sulphate and Calcium Carbonate Scale Formation During Sub-Cooled Flow Boiling*. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Nesaratnam, R. N. & Bott, T. R.; (1984); *Effect of Velocity and Sodium Hypochlorite Derived Chlorine Concentration on Biofilm Removal From Aluminium Tubes*. Proc. Biochem. 19, pp. 14-18.
- Nikuradse, J.; (1933); Forsch. Arb. Ing.; Wes., N° 361.
- Nishimura, K. et al.; (1988); *Development of a New Antifouling Method for a Marine Cooling Water System*. Marine Biology, Vol. 99, pp. 145-150.
- Norrman, G. et al.; (1977); Dev. Ind. Microbiol. , Vol. 18, p. 581-590.
- Nosetani, T. et al.; (1989); *Biofouling Control of Titanium Condenser Tubes by New; Type Abrasive Sponge Balls*. HTD; Vol. 108, National Heat Transfer Conference, pp. 281-288.
- Nosetani, T. et al.; (1990); *In-Situ Evaluation of Enhanced Heat Transfer Tubes for Surface Condenser (SC Tubes)*. Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 31, N° 1, pp. 54-64.
- Novak, L.; (1982); J. Heat Transfer, Vol. 104, pp. 663-669.
- Oxymaster®; (1997); *A Solution to Sewage Pollution of Bathing Waters*. Interlox Chemicals Limited, Marketing department. England WA4 6HB.
- Oxymaster®; (1998); *Oxymaster® peracetic acid 12%. Product data booklet*. Interlox Chemicals Limited, Marketing department. England WA4 6HB.
- Panchal, C. B. et al.; (1997); *Threshold Conditions for Crude Oil Fouling*. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Panchal, C. B.; (1985); *Heat-Transfer Monitor for Measurements of Fouling of Industrial Heat Exchangers*. Proceedings of Symposium on Condenser Biofouling Control, Lake Buena Vista, FL, USA, 18 Junio 1985, pp. 3.85-3.97
- Perrakis, M. et al.; (1997); *CaCO<sub>3</sub> Scaling Under Constant Heat Flux*. Depart. of Chemical Engineering. Aristotle University of Thessaloniki, Greece. Proceedings: Understanding Heat



- Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Phlips, M.; (1980); *A Force Balance Model for Particle Entrainment into a Fluid Stream*. J. Phys. D. Appl. Phys., Vol. 13, pp. 221-223.
- Picologlou, B. F. et al.; (1980); *Biofilm Growth and Hidraulic Perfomance*. J. Hyd. Div. ASCE, 106, pp. 733- 746.
- Pourbaix, M.; (1987); *Lecciones de Corrsosión Electroquímica*. Ed. Instituto Español de Corrosión y Protección.
- Ram, N. M. et al; (1990); *Total Trihalomethane Formation During Targeted and Conventional Chlorination of Seawater for Biofouling Control*. Research Journal Water Pollution Control Federal, Vol. 62, Nº 6, pp. 789-795.
- Readman, J. W. et al.; (1993); *Coastal Water Contamination from a Triazine Herbicide Used in Antifouling Paints*. Environ. Sci. Technol., Vol. 27, Nº 9, pp. 1940- 1942.
- Río Calonge, B. & Biezma Moraleda, M<sup>a</sup>.V.; (1994); *Pautas del Comportamiento en Corrosión Marina del Acero AISI C1118 con Tratamientos Termoquímicos de Cementación y Nitruración*. Trabajo de Licenciatura. Escuela Superior de la Marina Civil de Santander. Universidad de Cantabria.
- Ritter, R. B.; (1981); *Crystalline Fouling Studies, in Fouling in Heat Exchange Equipment*. Proceedings of 20th ASME/AICHe Heat Transfer Conference, ASME HTD; Vol. 17, pp. 67-72.
- Rodier, J.; (1978); *Análisis de las Aguas. Aguas Naturales, Residuales y de Mar*. Ed. Omega.
- Rodríguez Llorente, C.; (1993); *Proyecto del Diseño de una Instalación para el Estudio del Crecimiento de la Biopelícula en un Intercambiador de Calor*. Trabajo de Licenciatura. Escuela Superior de la Marina Civil de Santander. Universidad de Cantabria.
- Roe, F. L. & Characklis, W. G.; (1983); *A Systematic Approach to Fouling Control*. R. W. Bryers (ed.), Fouling of Heat Exchange Surfaces. United Engineering Trustees, New York, pp. 51-68.
- Rose, I. et al.; (1997); *The Effect of Velocity on the Initial Fouling Rate of Whey Protein Solutions at Elevated Wall and Low Bulk Temperatures*. Depart. of Chemical and Bio. Resource Eng. The University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Saffman, P. G.; (1968); *The lift on a Small Sphere in a Slow Shear Flow*. Carrigendum, 31, pp. 624.
- Sanders, W. M.; (1966); 3rd, Int. J. Air Wat. Poll., 10, p. 253.
- Schaschl, E.; (1980); *Elemental Sulfur as a Corrodent in Deaerated. Neutral Aqueous Solutions*. Materials Perfomance, pp. 9-12.

- Schlichting, H.; (1968); *Boundary Layer Theory.*; 6th ed., McGraw; Hill, New York.
- Seegert, G. L. et al.; (1977); *The Effects of a 30-Minute Exposure of Selected Lake Michigan Fishes and Invertebrates to Residual Chlorine.* Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 91-99.
- Sharivker, S. Y. & Tomin, V. P.; (1988); *Corrosion and Protection of 20 Steel with a Zinc Coating in Water Heat Transfer.* Translated from Zashchita Metallov, Vol. 24, N° 2, pp. 235-237.
- Sharpley, J. M.; (1961); *Microbiological Corrosion in Waterfloods.* Corrosion, 17, pp. 386t-390t.
- Sheikholeslami, R. & Watkinson, A. P.; (1986); *Scaling of Plain and Externally Finned Heat Exchanger Tubes.* ASME J. of Heat Transfer, 108, pp. 147-152.
- Somerscales, E. F. C. & Kassemi, M.; (1987); *Fouling Due to Corrosion Products Formed on a Heat Transfer Surface.* Journal of Heat Transfer, Vol. 109, pp. 267-270.
- Somerscales, E. F. C. et al.; (1985); *Proceedings: Condenser Biofouling Control State-of-the-Art Symposium,* W. Chow & Y. Y. Mussali, eds., Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, pp. 2-87 to 2-96.
- Somerscales, E. F. C.; (1997); *Mitigation of Corrosion Fouling.* Rensselaer Polytechnic Institute. Troy, NY. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Speece, R. E.; (1987); *Anaerobic Digestion of Biomass.* Toxicity. Eds. Chynoweth, D. P., Issacson, R. Elsevier Applied Science, London. pp. 129-140.
- Stewart, P.S. et al.; (1996); *Modeling Biocide Action Against Biofilms.* Biotech. Bioeng., 4, pp. 445-455.
- Stock, J. N. & Strachan, A. R.; (1977); *Heat as a Marine Fouling Control Process at Coastal Electric Generating Stations.* Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 55-63.
- Taborek, J. et al.; (1972); *Fouling: The Major Unresolved Problem in Heat Transfer.* Chem. Eng. Prog., Vol. 68, N° 2, pp. 59-67.
- Taborek, J. et al.; (1972); *Fouling: The Major Unresolved Problem in Heat Transfer.* Chem. Eng. Prog., Vol. 68, N° 2, pp. 59-67.
- Theis, A. B. & Leder, J.; (1992); *Method for the Control of Biofouling.* United States Patent, N° 5, 128, 051.
- Thomas, A. & Hillis, D. L.; (1989); *Biofouling and Corrosion Research for Marine Heat Exchangers.* Argonne Natl. Lab., Oceans 89 Part 1, IEEE Service Center, pp. 38-41.

- Tianqing L. & Xinghai W.; (1997); *Study on Fouling Induction Period of CaCO<sub>3</sub> on Heating Surface*. Dalian University of Technology. Dalian, China. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Toner, R. C. & Brooks, B.; (1977); *The Effects of Ozone on the Larvae and Juveniles of the Mussel Mytilus Edulis*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 19-22.
- Tood, B. & Lovett, P. A.; (1989); *Selecting Materials for Sea Water Systems*. Marine Engineering Practice, Vol. 1, Part 10. The Institute of Marine Engineers.
- Truchan, J. G.; (1977); *Toxicity of Residual Chlorine to Freshwater Fish: Michigan's Experience*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 79-89.
- Trueman, J. R.; (1971); *The Halogens*. ed. Hugo, W.B., Inhibition and Destruction of Microbial Cells. Academic Press, London, pp. 137-183.
- Trulear, M. G. & Characklis, W. G.; (1982); *J. Wat. Poll. Contr. Fed.*, 54, p. 1288.
- Trulear, M. G.; (1983); *Cellular Reproduction and Extracellular Polymer Formation in the Development of Biofilms*. Tesis Doctoral, Montana State University, Bozeman, MT.
- Turakhia, M. H. & Characklis, W. G.; (1983); *Can. J. Chem. Eng.*, 61, pp. 873-875.
- Vanhove, A.; (1997); *Fouling Control in Refinery Process Heat Exchanger Systems by the Use of Chemical Treatment Programs*. BetzDearborn HPG Europe. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Vatistas, N.; (1988); *Stochastic Model for the Induction Step on Particulate Fouling*. Fouling Science and Technology, Melo, L. F. eds. Kluwer Academic Publishers, pp. 165-171.
- Venugopalan, V. P. et al.; (1992); *Marine Biology of a Seawater Tunnel on the East Coast of India*. Oceanography of the Indian Ocean, ed. Desai, pp. 253-259.
- Wackenhuth, E. C. & Levine, G.; (1977); *Experience in the Use of Bromine Chloride for Antifouling at Steam Electric Generating Stations*. Biofouling Control Procedures. Pollution Engineering and Technology, ed. Loren D. Jensen, pp. 63-78.
- Watkinson, A. P. & Wilson, D. I.; (1997); *Chemical Reaction Fouling: A Review. Experimental Thermal and Fluid Science*. Elsevier Science Inc. pp. 14: 361-374.
- Weast, R.C. (ed); (1970); *Handbook of Chemistry and Physics*. 51 st ed., p. E; 20, The Chemical Rubber Co., Cleveland.

- White, G. C.; (1992); *Handbook Chlorination and Alternative Disinfectants*. Library of Congress Cataloging in Publication Data, 3<sup>a</sup> Ed.
- Whitehouse, J. W.; (1990); *Marine Fouling Control and Chlorination. Corrosion in Seawater Systems*. Ellis Hordwood Series in Corrosion and Its Prevention. Ed. Ellis Horwood Limited, pp. 53-64.
- Wilson D. I. & Vassiliadis, V. S.; (1997); *Mitigation of Refinery Fouling by Management of Cleaning*. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Williams, E. E. et al.; (1988); *A Novel Synergistic Chlorine and Cooper Technique to Control Biofouling with Low Environmental Impact*. Proc. of International Water Conference, IWC; 88; 3, pp. 28-31.
- Wright, S. J. L.; (1978); *Interaction of Pesticides with Microalgae*. Eds. Hill I. R., Wright, S. J. L. Pesticide Effects on Non; Target Soil Microorganisms. Academic Press. London. pp. 535-602.
- Xu, Z. M. et al.; (1997); *A New Predictive Model for Particulate Fouling*. Northeast China Institute of Electric Power Engineering, Jilin City, China. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Yang, S. R. et al.; (1997); *The Effects of Fouling on the Irriversibility of Heat Exchangers*. Proceedings: Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation. II Ciocco Conference Center. Castelvechchio Pascoli, Italy. Engineering Foundation.
- Zelver, N. et al; (1984); *Tube Material, Fluid Velocity, Surface Temperature and Fouling: A Field Study*. CTI paper N° TP; 84-16, Cooling Tower Institute, Houston, TX.
- Zelver, N.; (1979); *Biofilm Development and Associated Energy Losses in Water Conduits*. Master of Science thesis, Rice University, Houston, TX.
- Zhang, Z. & Matson, J. V.; (1989); *Organic Halogen Stablizers*. Journal of Cooling Tower Institute, Vol. 10, N° 2, pp. 26-34.
- Zisman, W. A.; (1964); *Relation of the Equilibrium Contact Angle to liquid and Solid Constitution*. Contact Angle, Wettability and Adhesion, ACS Advances in Chemistry, 43, pp. 1-51.

## **CAPÍTULO IX**

---

## **APÉNDICE**



## IX.1. NOTACIÓN Y SÍMBOLOS

Las dimensiones se definen según las unidades de medida fundamentales: **A** para amperios, **L** para longitud, **M** para masa, **mol** para moles, **t** para tiempo, **T** para temperatura y **#** para número de celdas (o unidades).

Símbolo	Nombre	Dimensión
A	área del substrato	[L <sup>2</sup> ]
A	área de la superficie de transferencia de calor	[L <sup>2</sup> ]
A <sub>0</sub>	superficie exterior del tubo	[L <sup>2</sup> ]
ACI	American Concrete Institute	/
A <sub>i</sub>	superficie interna del tubo	[L <sup>2</sup> ]
AISI	American Iron and Steel Institute	/
A <sub>I</sub>	2πr <sub>l</sub> L	[L <sup>2</sup> ]
A <sub>m</sub>	superficie exterior del tubo después de aplicar la técnica de mitigación	[L <sup>2</sup> ]
Amertap	método de limpieza por método de bolas abrasivas	/
A <sub>o</sub>	superficie exterior del tubo antes de la aplicación de la técnica de mitigación, π D <sub>o</sub> L	[L <sup>2</sup> ]
APA	ácido peracético	/
APAA	[APA] que produce efectos bactericidas cuando se utiliza solo	[ML <sup>-3</sup> ]
APAc	[APA] que produce los mismos efectos cuando se utiliza en combinación	[ML <sup>-3</sup> ]
A <sub>real</sub> /A <sub>geo</sub>	factor de corrección entre áreas debido a la rugosidad de la superficie por la capa de fouling	—
A <sub>t</sub> '	superficie total de adherencia de biofouling en el	[L <sup>2</sup> ]

	tubo	
$A_t''$	superficie total de adherencia de biofouling en el tubo	$[L^2]$
$b$	constante de re-arrastre	$[t^{-1}]$
BCDMH	desinfectante a base de bromo (1-bromo, 3-cloro, 5.5-dimethylhy-dantoin)	/
$Bi_{rc}$	número resistivo de Biot	—
$C_{\infty 1}$	oxígeno disuelto en el agua, $(kg/m^3)$	$[ML^{-3}]$
$C_1$	velocidad de disolución del depósito de fouling	$[Lt^{-1}]$
$C_a$	concentración de cloro en la biopelícula depositado en la superficie	$[ML^{-3}]$
$C_b$	concentración de partículas	$[ML^{-3}]$
$c_b$	concentración de partículas	$[ML^{-3}]$
CBF	concentración bactericida fraccional	—
$C_d$	concentración de cloro dosificada al agua	$[ML^{-3}]$
$C_e$	concentración de cloro en el efluente	$[ML^{-3}]$
$c_F$	concentración del fluido	$[ML^{-1}]$
$c_f$	concentración de la capa de fouling	$[ML^{-1}]$
COP	carbono orgánico en partículas	
COT	carbono orgánico total	
$C_p$	calor específico del líquido	$[ML^2t^{-2}mol^{-1}T^{-1}]$
CRT	cloro residual total	(ppm)
$c_s$	concentración de saturación	$[ML^{-1}]$
$c_s$	concentración de partículas en suspensión adyacente a la superficie de deposición	$[ML^{-3}]$
$c_w$	concentración de partículas en suspensión adyacente a la pared limpia	$[ML^{-3}]$
$C_w$	demanda de cloro en del agua de refrigeración	$[ML^{-3}]$



$d'$	diámetro interior del tubo	[L]
D	número de dilución	/
D	duración del tratamiento	[t]
D	demanda del agua (alimentado - residual)	[ML <sup>-3</sup> ]
$d_0$	diámetro exterior del tubo	[L]
$D_1$	difusión del oxígeno en le depósito de fouling	[L <sup>2</sup> t <sup>-1</sup> ]
$d_C$	diámetro de la célula	L
$d_f$	diámetro interior del tubo	[L]
DGH	dodecil hidrocloreto guanidina	/
$D_i$	diámetro interior del depósito protector	[L]
$d_i$	diámetro interior	[L]
$d''$	diámetro interior del tubo	[L]
$D_o$	diámetro exterior del depósito protector, (m)	[L]
$d_o$	diámetro exterior	[L]
$d_p$	diámetro medio del cristal	[L]
$d_p$	diámetro de partícula	[L]
$d_p$	diámetro de partícula	[L]
DPD	dietil-p-fenilen diamina	/
Dpto.	departamento	/
DQO	demanda química de oxígeno	[ML <sup>-3</sup> ]
$D_{XB}$	coeficiente de difusión Browniana para células	L <sup>2</sup> t <sup>-1</sup>
E	energía activa	[ML <sup>2</sup> t <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup> ]
e	altura de los elementos rugosos	[L]
e/d	rugosidad relativa	—
$E_0$	energía de incidencia del ion	[ML <sup>2</sup> t <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup> ]
EPA	Environmental Protection Agency	/
EPRI	Electric Power Research Institute	/

EPS	polímeros extracelulares	/
ESEERCO	Empire State Electric Energy Research Corporation	/
ESMC	Escuela Superior de la Marina Civil	/
f	resistencia friccional a un fluido	—
F <sub>c</sub>	factor de conversión de unidades para el cálculo de f	/
F' <sub>c</sub>	factor de conversión de unidades para el cálculo de R <sub>f</sub>	/
F <sub>0</sub>	tasa de fouling sin tratamiento	/
F <sub>a</sub>	fuerza de adhesión	[MLt <sup>-2</sup> ]
F <sub>a0</sub>	valor asintótico de F <sub>a</sub>	[MLt <sup>-2</sup> ]
F <sub>C</sub>	tasa de fouling con tratamiento de cloro	
F <sub>D</sub>	fuerza hidrodinámica	[MLt <sup>-2</sup> ]
F <sub>D</sub>	flujo de dilución	[L <sup>3</sup> t <sup>-1</sup> ]
F <sub>g</sub>	fuerza gravitatoria	[MLt <sup>-2</sup> ]
F <sub>L</sub>	fuerza de disipación	[MLt <sup>-2</sup> ]
F <sub>R</sub>	flujo de recirculación	[L <sup>3</sup> t <sup>-1</sup> ]
G	velocidad del flujo de agua de refrigeración	[L <sup>3</sup> t <sup>-1</sup> ]
h	horas	[t]
h	coeficiente de transferencia de calor por convección	[Mt <sup>-3</sup> T <sup>-1</sup> ]
h <sub>i</sub>	coeficiente de transferencia de calor de la superficie interna del depósito protector	[Mt <sup>-3</sup> T <sup>-1</sup> ]
h <sub>o</sub>	coeficiente de transferencia de calor externa	[Mt <sup>-3</sup> T <sup>-1</sup> ]
Hz	hertzios	[t <sup>-1</sup> ]
K	coeficiente de transformación	
k	conductividad térmica del fluido	[MLt <sup>-3</sup> T <sup>-1</sup> ]
K'	constante de transferencia de masa	—
K''	constante de adherencia	—

$K_1$	$\frac{4 M_{\text{og}}}{z M_1}$	—
$k_1$	coeficiente de transferencia de masa para el oxígeno disuelto en la interfase depósito-agua	$[\text{Lt}^{-1}]$
$K_1, K_2, K_3,$ $K_4$	constantes	—
$k_1, k_2, k_3, k_4$	constantes	—
$K_a$	coeficiente de adherencia	$[\text{Lt}^{-1}]$
$K_a$	coeficiente de tasa específico	—
$k_B$	conductividad térmica aparente de la biopelícula	$[\text{MLt}^{-3}\text{T}^{-1}]$
$k_B$	constante de Boltzmann = $1.3805 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	$[\text{ML}^2\text{t}^{-2}\text{T}^{-1}]$
$k_c$	conductividad térmica del depósito protector	$[\text{MLt}^{-3}\text{T}^{-1}]$
$K_d$	coeficiente de deposición = $\Phi_d/c_b$	$[\text{Lt}^{-1}]$
$K_{\text{do}}$	coeficiente de deposición en tiempo cero = $\Phi_{\text{do}}/c_b$	$[\text{Lt}^{-1}]$
$K_e$	coeficiente de tasa específico	—
$k_f$	conductividad térmica del fouling	$[\text{MLt}^{-3}\text{T}^{-1}]$
$K_m$	coeficiente de transferencia de masa	$[\text{Lt}^{-1}]$
$K_R$	constante de la reacción de superficie	$[\text{Lt}^{-1}]$
$K_s$	constante numérica	—
$K_s$	rugosidad de grano de arena equivalente	$[\text{L}]$
$k_t$	conductividad térmica del tubo	$[\text{MLt}^{-3}\text{T}^{-1}]$
$K_t$	coeficiente de transporte	$[\text{Lt}^{-1}]$
$k_{\text{tubo}}$	conductividad térmica del material del tubo	$[\text{MLt}^{-3}\text{T}^{-1}]$
$L$ ó $l$	longitud del tubo	$[\text{L}]$
$L_f$	espesor de la biopelícula	$[\text{L}]$
$m$	exponente	—
M.A.N.	método de limpieza por método de bolas abrasivas	/

$M_1$	masa molar del oxígeno	[M]
MAPS	Madras Atomic Power Station	/
$M_c$	substrato eliminado por unidad de célula de biopelícula	[M# <sup>-1</sup> ]
MCMDID	Monitor Combinado de Medición Directa e Indirecta de Biofouling	/
$m_f$	masa de fouling depositada por unidad de area	[ML <sup>-2</sup> ]
$m_f^*$	valor asintótico de $m_f$	[ML <sup>-2</sup> ]
$m_{f0}$	valor de $m_f$ en tiempo cero	[ML <sup>-2</sup> ]
$M_g$	masa molar del depósito de fouling	[M]
MIC	corrosión microbiana	/
min	minutos	[t]
$M_m$	substrato eliminado por unidad de masa de biopelícula	[MM <sup>-1</sup> ]
mm Hg	milímetros de mercurio	[L]
$M_s$	masa de substrato eliminada por unidad de superficie humedecida	[ML <sup>-2</sup> ]
$M_v$	masa de substrato eliminada por unidad de volumen de biopelícula	[ML <sup>-3</sup> ]
N	número de defectos estadísticamente distribuidos en la capa	[#]
n	orden del proceso de la velocidad de adherencia	—
n	exponente	—
$n_d$	número de partículas depositadas/área unitaria de superficie	[#L <sup>-2</sup> ]
$n_{db}$	número de partículas depositadas entre choques/ área unitaria de superficie	[#L <sup>-2</sup> ]
$n_{tb}$	número de partículas transportadas entre choques/	[#L <sup>-2</sup> ]

	área unitaria de superficie	
OTEC	Ocean Thermal Energy Conversion	/
P	fuerza de cohesión entre cristales	$[MLt^{-2}]$
P	fracción de superficie de la pared efectiva para los choques durante $t_b$	—
P	diferencia entre el carbono orgánico en partículas, COP, y el carbono orgánico en partículas, x.	
$P_1$	peso de biopelícula húmeda	$[MLt^{-2}]$
$P_2$	peso de sólidos totales, $T^a$ cte. = 105 °C	$[MLt^{-2}]$
$P_3$	peso de sólidos fijos totales adheridos, $T^a$ cte.= 600 °C	$[MLt^{-2}]$
$P_f$	diferencia entre el carbono orgánico en partículas, COP, y el carbono orgánico en partículas, $x_f$ .	
PHa	$[H_2O_2]$ que produce efectos bactericidas cuando se utiliza solo	$[ML^{-3}]$
PHc	$[H_2O_2]$ que produce los mismos efectos cuando se utiliza en combinación	$[ML^{-3}]$
$P_o$	tara inicial de probeta limpia al comienzo del ensayo	$[MLt^{-2}]$
ppb	partes por billón	
ppm	partes por millón	
PTFE	politetrafluoretileno	/
Q	caudal agua de refrigeración	$[L^3t^{-1}]$
$Q(S_i - S)$	grado de eliminación del substrato	$[L^2M]$
$q_2$	flujo de calor en $r_2$	$[Mt^{-3}]$
$q_r$	flujo de calor en la dirección del radio r	$[Mt^{-3}]$
R	campo	[L]
R	constante universal de los gases	$[ML^2t^{-2}T^{-1}mol^{-1}]$
R	reducción de la acumulación del fouling en el	

	condensador debida al tratamiento de cloro	
$r$	distancia radial	[L]
$R(t)$	reducción del fouling en el condensador a tiempo $t$	
$r_1$	radio interior del tubo	[L]
$r_2$	radio exterior del tubo	[L]
$Re$	número de Reynolds	—
$R_f$	resistencia a la transferencia de calor o resistencia al fouling	$[t^3TM^{-1}]$
$R_f^*$	resistencia al fouling asintótico	$[t^3TM^{-1}]$
$R_{fi}$	resistencia térmica al fouling específico en el interior	$[t^3TM^{-1}]$
$R_{fo}$	resistencia térmica al fouling específico en el exterior	$[t^3TM^{-1}]$
$r_i$	radio interior de probeta	[L]
$r_I$	distancia radial de la biopelícula	[L]
$R_p$	campo proyectado	[L]
$R_{tc}$	resistencia total por conducción	$[t^3TM^{-1}]$
$R_{tcv}$	resistencia total por conducción	$[t^3TM^{-1}]$
$R_w$	resistencia térmica de la pared del tubo	$[t^3TM^{-1}]$
$S$	probabilidad de adherencia	—
$s$	substrato carbono	
$Sc$	número de Schmidt = $\nu/D$	—
SCE	Seven of Southern California Edison	/
$S_i$	concentración del substrato en el efluente	$[ML^{-3}]$
SONGS	San Onofre Nuclear Generating Station	/
$S_s$	entropía de superficie	$[ML^2t^{-2}T^{-1}]$
$T$	temperatura	[T]
$t$	tiempo	[t]
$t^*$	tiempo de cloración	[t]

$T_A$	valor alcalimétrico	
$t_b$	periodo medio entre choques	[t]
$T_B$	temperatura del flujo	[T]
$T_b$	temperatura del fluido al lado de la biopelícula	[T]
TBT	tributilestaño	/
$T_{ent.A/R}$	temperatura de entrada del agua de refrigeración	[T]
$T_{cond.}$	temperatura en la carcasa o de simulación de condensación	[T]
$T_i$	temperatura en la pared del tubo en $r_i$	[T]
$T_I$	temperatura en $r_1$	[T]
$T_i$	temperatura en las paredes del tubo a $r_i$	[T]
$t_{ind}$	tiempo de inducción	[t]
$t_p$	tiempo de descanso de las partículas, $= \frac{1}{18} \frac{\rho_p}{\rho} \frac{d_p^2}{\nu}$	[t]
TRAC	tanque reactor agitado continuamente	/
$t_{rc}$	tiempo de recirculación	[t]
$t_{r_f}$	tiempo de reacción del tratamiento de eliminación del biofouling medido en la variable del factor de fricción	[t]
$t_{rm}$	tiempo de remanencia del biocida	[t]
$t_{r_{Rf}}$	tiempo de reacción del tratamiento de eliminación del biofouling medido en la variable de la resistencia a la transferencia de calor	[t]
TRO	oxidantes residuales totales	[ML <sup>-3</sup> ]
$T_s$	temperatura de la pared	[T]
$T_s$	temperatura de la superficie, en la interfase fluido-sólido	[T]
$T_s$	valor promedio de la temperatura del vapor medido	[T]

	mediante sensores en la parte superior del condensador	
$T_{\text{sal.A/R}}$	temperatura de salida del agua de refrigeración	[T]
TSB	caldo de soja tripticasa	/
$T_{\text{WC}}$	temperatura de la pared medida bajo condiciones de tubo limpio al comienzo del ensayo	[T]
$T_{\text{WF}}$	temperatura de la pared medida durante el ensayo	[T]
U	coeficiente total de transferencia de calor	$[\text{Mt}^{-3}\text{T}^{-1}]$
$U_{\text{c}}$	coeficiente total de transferencia de calor del tubo con depósito protector	$[\text{Mt}^{-3}\text{T}^{-1}]$
$U_{\text{L}}$	coeficiente de transferencia de calor en condición de tubo limpio en el inicio del funcionamiento	$[\text{Mt}^{-3}\text{T}^{-1}]$
$U_{\text{m}}$	coeficiente total de transferencia de calor después de aplicar la técnica de mitigación	$[\text{Mt}^{-3}\text{T}^{-1}]$
$U_{\text{s}}$	energía interna de superficie	$[\text{ML}^2\text{t}^{-2}]$
$U_{\text{s}}$	coeficiente de transferencia de calor para el intercambiador sucio	$[\text{Mt}^{-3}\text{T}^{-1}]$
V	velocidad del agua de refrigeración	$[\text{Lt}^{-1}]$
$V^*$	velocidad de fricción de la pared, $=\sqrt{\tau_w / \rho}$	$[\text{Lt}^{-1}]$
$v^*$	velocidad de fricción $=\sqrt{\tau_s / \rho} = \bar{v}\sqrt{f/2}$	$[\text{Lt}^{-1}]$
$V_{\text{d}}$	velocidad de deposición/área unitaria	$[\text{Lt}^{-1}]$
$V_{\text{d}}^+$	flujo de deposición de partículas, $=V_{\text{d}}/V^*$	—
$V_{\text{f}}$	velocidad del flujo de fluido	$[\text{Lt}^{-1}]$
$V_{\text{m}}$	velocidad media del fluido	$[\text{Lt}^{-1}]$
$V_{\text{t}}$	velocidad de transferencia/superficie unitaria	$[\text{Lt}^{-1}]$
$V_{\text{t}}^+$	flujo de transferencia de las partículas, $=V_{\text{t}}/V^*$	—
W	watios	$[\text{ML}^2\text{t}^{-3}]$



$W_a$	trabajo de adhesión	$[ML^2t^{-2}]$
$x$	espesor de la biopelícula	$[L]$
$x$	carbono de las células de la biopelícula	
$X$ ó $x$	longitud de probeta	$[L]$
$X_0$	espesor inicial de la biopelícula	$[L]$
$x_f$	espesor de la capa de fouling	$[L]$
$X_f$	masa de la biopelícula por unidad de área del substrato	$[ML^{-2}]$
$x_f$	carbono de las células de la biopelícula	
$z^+$	$zV^*/V$	—

### IX.1.1. CARACTÉRES GRIEGOS Y OTROS

El orden alfabético de la siguiente relación corresponde a la segunda columna, es decir, al nombre que se le da al símbolo.

Símbolo	Nombre	Dimensión
$\bar{A}_c$	área media logarítmica del depósito protector, $\frac{2\pi L\delta}{\ln(D_o / D_i)}$	$[L^2]$
$\Theta$	ángulo de contacto	—
$K_{a/r}$	coeficiente de correlación (signo negativo)	—
$\kappa$	coeficiente de expansión de temperatura	$[T^{-1}]$
$\beta$	coeficiente de transferencia de masa	$[Lt^{-1}]$
$\lambda$	conductividad térmica	$[MLt^{-3}T^{-1}]$
$\lambda_B$	coeficiente de transmisión por conducción del	$[MLt^{-3}T^{-1}]$

	depósito de biofouling	
$\alpha_B$	coeficiente de transmisión por convección del depósito de biofouling	$[Mt^{-3}T^{-1}]$
$\nu$	constante de destrucción de cloro	$[t^{-1}]$
$\beta$	constante de velocidad de crecimiento de la biopelícula	$[t^{-1}]$
$\mu$	crecimiento específico de la biopelícula de valor constante	$[t^{-1}]$
$\beta$	crecimiento inicial constante, que representa los efectos resultantes de la biomasa, valor de crecimiento, tasa de acumulación de la biopelícula, y número de Reynolds	—
$\delta$	densidad de biopelícula o biofouling	$[ML^{-3}]$
$\partial_f$	densidad de la biopelícula	$[ML^{-3}]$
$\rho_f$	densidad de la capa de fouling	$[ML^{-3}]$
$\rho_p$	densidad de la partícula	$[ML^{-3}]$
$\rho_f$	densidad del depósito de fouling	$[ML^{-3}]$
$\rho$	densidad del fluido	$[ML^{-3}]$
$\rho_p$	densidad del las partículas	$[ML^{-3}]$
$\Delta T$	diferencia de temperatura media logarítmica	$[T]$
$\Delta T_{mc}$	diferencia media de temperatura del depósito protector, (K)	$[T]$
$\Delta T_{mm}$	diferencia media de temperatura después de la mitigación	$[T]$
$\gamma_s$	energía de superficie libre del sólido	$[ML^2t^{-2}]$
$\gamma$	energía libre de superficie	$[ML^2t^{-2}]$
$\tau$	esfuerzo cortante	$[Mt^{-2}L^{-1}]$
$\tau_w$	esfuerzo cortante sobre la pared	$[Mt^{-2}L^{-1}]$

$\varepsilon$	espesor de biopelícula o biofouling adherido	[L]
$\delta$	espesor de depósito, $\frac{D_o - D_i}{2}$	[L]
$\delta$	espesor de la biopelícula	[L]
$\Delta$	espesor de la pared del tubo	[L]
$\delta_v$	espesor de la subcapa viscosa	[L]
$\psi$	factor de resistencia del depósito o resistencia de enlace	[Mt <sup>-2</sup> L <sup>-1</sup> ]
$\Phi_d$	flujo de deposición de partículas	[ML <sup>-2</sup> t <sup>-1</sup> ]
$\Phi_{d0}$	flujo de deposición de partículas en tiempo cero	[ML <sup>-2</sup> t <sup>-1</sup> ]
$\Phi_r$	flujo de re-arrastre de partículas	[ML <sup>-2</sup> t <sup>-1</sup> ]
$\Delta T$	gradiente de temperatura en la capa de fouling	[T]
$\Delta M$	incremento de masa de biopelícula o biofouling, (P <sub>0</sub> - P <sub>3</sub> )	[M]
$X_f''$	masa de la biopelícula	[M]
$\mu$	máx $\frac{S_i}{K_s + S_i}$	[t <sup>-1</sup> ]
$n_f''$	número de células en la biopelícula	[#]
$\theta$	número de tratamientos por día	[#t <sup>-1</sup> ]
$\xi$	porcentaje de desactivación debido a una concentración dada de cloro y un tiempo de contacto	
$\dot{m}_d$	porcentaje de masa depositada	[Mt <sup>-1</sup> ]
$\dot{m}_r$	porcentaje de masa desprendida	[Mt <sup>-1</sup> ]
$\eta$	rendimiento de desprendimiento	—
$\sigma_f$	resistencia al corte	[Mt <sup>-2</sup> L <sup>-1</sup> ]
$\bar{A}_t$	superficie media logarítmica del tubo, $\frac{2\pi L \Delta}{\ln(D_o / D_i)}$	[L <sup>2</sup> ]

$\gamma_c$	tensión crítica de superficie del sólido	$[\text{ML}^2\text{t}^{-2}]$
$\bar{\tau}_s$	tensión de corte del fluido con la superficie	$[\text{Mt}^{-2}\text{L}^{-1}]$
$\gamma_{sl}$	tensión interfacial entre el sólido y el líquido	$[\text{ML}^2\text{t}^{-2}]$
$\gamma_l$	tensión superficial del líquido	$[\text{ML}^2\text{t}^{-2}]$
$\theta$	tiempo	$[\text{t}]$
$\dot{R}_{fo}$	valor del fouling en tiempo cero	$[\text{t}^2\text{TM}^{-1}]$
$\Delta P$	variación de presión	$[\text{Mt}^{-2}\text{L}^{-1}]$
$\bar{v}$	velocidad de fluido	$[\text{Lt}^{-1}]$
$v$	velocidad media	$[\text{Lt}^{-1}]$
$\nu$	viscosidad cinemática	$[\text{L}^2\text{t}^{-1}]$
$\nu$	viscosidad cinemática del fluido = $\mu/\rho$	$[\text{L}^2\text{t}^{-1}]$
$\eta$	viscosidad del fluido	$[\text{ML}^{-1}\text{t}^{-1}]$
$\mu$	viscosidad del fluido	$[\text{t}^3\text{molTM}^{-2}\text{L}^{-1}]$

## IX.1.

## IX.2. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1.	Sistema de agua de refrigeración por recirculación abierta.	18
Figura II.2.	Representación esquemática de procesos que resultan en un conducto de agua.	20
Figura II.3.	a) Etapas generales del mecanismo de fouling por reacción química. b) Aplicación del mecanismo al modelo de soluciones de indeno.	22

---

Figura II.4.	Curvas de resistencia al fouling en el tiempo.	24
Figura II.5.	Tipos básicos de corrosión.	26
Figura II.6.	Esquema ilustrativo de la corrosión electroquímica.	28
Figura II.7.	Gradiente de concentración de oxígeno en una película biológica por actividad respiratoria de los microorganismos.	39
Figura II.8.	Pila de aireación diferencial resultado de la distribución heterogénea de la película biológica formada por los microorganismos sobre la superficie.	40
Figura II.9.	Mecanismos de corrosión bacteriana.	41
Figura II.10.	Despolarización catódica de superficie debido a la utilización de hidrógeno por microorganismos que producen hidrogenasa.	42
Figura II.11.	Despolarización catódica de superficie por sulfuro de hierro como resultado de la respiración de sulfatos de las SRB.	43
Figura II.12.	Despolarización anódica de la superficie del metal causada por la reacción de sulfuro de hidrógeno producido por las SRB.	43
Figura II.13.	Mecanismo de corrosión debido a bacteria de hierro.	44
Figura II.14.	Solubilidad del $\text{CaCO}_3$ en agua en función de la temperatura.	46
Figura II.15.	Solubilidad del $\text{CaSO}_4$ en agua en función de la temperatura.	47
Figura II.16.	Transformación de un proceso de <i>scaling</i> de $\text{CaCO}_3$ linear a uno asintótico por la dosificación de un <i>anti-scaling</i> .	51
Figura II.17.	Aparato experimental para determinar el periodo de inducción del fouling debido al $\text{CaCO}_3$ .	53
Figura II.18.	Analizador de muestras del aparato experimental de la figura II.17.	54
Figura II.19.	Influencia de concentración de calcio en el n° de partículas.	55
Figura II.20.	Influencia de la concentración de calcio en el de las partículas.	55
Figura II.21.	Comparación del número de partículas sobre la superficie de latón con los dos acabados.	57
Figura II.22.	Comparación del diámetro de las partículas sobre la superficie de	57

	latón con los dos acabados.	
Figura II.23.	Efecto de la velocidad sobre el número de partículas.	58
Figura II.24.	Efecto de la velocidad sobre el diámetro de las partículas.	58
Figura II.25.	Efecto de la temperatura de la pared sobre el número de partículas.	59
Figura II.26.	Efecto de la temperatura de la pared sobre el $\varnothing$ de las partículas.	59
Figura II.27.	Efecto de los materiales de la superficie con el número de partículas.	60
Figura II.28.	Procesos de deposición y desprendimiento.	61
Figura II.29.	Disco desgastador y mecanismo de resistencia al corte.	64
Figura II.30.	Resistencia al fouling medida y calculada con el tiempo dependiendo de la velocidad de flujo y de la temperatura de la superficie.	66
Figura II.31.	Trayectoria total del campo, R, y del campo proyectado, Rp.	67
Figura II.32.	Equipo de muestreo de cámara de ebullición.	70
Figura II.33.	Representación esquemática de la vista plana de un modelo de choque turbulento.	75
Figura II.34.	Resistencia al fouling frente al tiempo en el caso de fouling asintótico debido a re-arrastre con: (A) deposición de transporte difusional controlado y (B) deposición de adherencia controlada.	95
Figura II.35.	Organismos de biofouling adheridos a sistemas de refrigeración basándose en el examen de 356 unidades.	97
Figura II.36.	Esquema del sistema de canalización de agua de refrigeración mediante túnel.	103
Figura II.37.	Velocidades de crecimiento de los en el canal de suministro de la planta MAPS y sobre bloques experimentales sumergidos en aguas costeras.	107
Figura II.38.	Diagrama esquemático de un sistema de refrigeración.	108
Figura II.39.	Desarrollo de acumulación de biopelícula según Characklis.	113

---

Figura II.40.	Desarrollo de la acumulación de biopelícula de forma continua.	117
Figura II.41.	Evolución de la biopelícula a lo largo del tiempo, en la que se aprecian las tres fases de inducción, incremento logarítmico y aplanamiento.	118
Figura II.42.	Evolución de la biopelícula a lo largo del tiempo, detallando las cuatro fases denominadas: de retardo, crecimiento logarítmico, fase estacionaria y fase de muerte o lisis.	118
Figura II.43.	Costo anual para el restablecimiento del rendimiento máximo en el caso de una central nuclear y una planta que utilice combustible fósil (carbón o fuel-oil).	122
Figura II.44.	Determinación del espesor de biopelícula húmeda mediante un microscopio óptico.	130
Figura II.45.	Sección de muestreo tubular consistente en numerosas secciones de tubo que pueden retirarse para efectuar el muestreo.	131
Figura II.46.	Equipo para la medición del volumen húmedo de la biopelícula.	132
Figura II.47.	Vista de la sección tubular utilizada para la medición del espesor de la biopelícula húmeda mediante conductancia eléctrica.	133
Figura II.48.	Dispositivo para la medición de la biopelícula mediante conductancia eléctrica.	134
Figura II.49.	Tornillo muestra para la medición directa del biofouling depositado.	135
Figura II.50.	Probeta utilizada para la medición de acumulación de biopelícula adherida a la superficie interior del tubo.	135
Figura II.51.	Gráfico representativo del proceso de análisis del carbono en una muestra de biopelícula.	138
Figura II.52.	Incremento del contenido de polisacárido de la biopelícula durante un experimento en un reactor tubular. El contenido de polisacárido está basado sobre una curva standard de glucosa.	139
Figura II.53.	Evolución del biofouling, a lo largo del tiempo, representado a través de los parámetros de resistencia a la transferencia de calor,	143

---

	resistencia friccional a un fluido y masa de la biopelícula.	
Figura II.54.	Progresión de la caída de presión debida a la acumulación de biopelícula.	145
Figura II.55.	Factores de fricción de <i>Fanning</i> en un tubo con variación de número de Reynolds y la rugosidad del tubo.	147
Figura II.56.	Progresión de la rugosidad de arena equivalente, $K_s$ , como resultado de la acumulación de la biopelícula.	148
Figura II.57.	Variación del factor de fricción con el espesor de la biopelícula en un tubo.	150
Figura II.58.	Comparación de la progresión del factor de fricción en un tubo rugoso inicialmente y un tubo liso.	151
Figura II.59.	Cambios experimentados en la resistencia a la transferencia de calor en el tiempo como resultado del desarrollo de la biopelícula.	154
Figura II.60.	Esquema para el modelo de transferencia de calor en un tubo circular con biofouling.	157
Figura II.61.	Esquema experimental de monitorización de biopelícula.	163
Figura II.62.	Sección transversal esquemática de un monitor de fouling anular.	170
Figura II.63.	Perfil de la temperatura de la superficie del tubo en la cercanía del sensor de temperatura.	171
Figura II.64.	Definición de los términos para el cálculo de la resistencia al fouling.	172
Figura II.65.	Esquema de flujo del monitor KI Rig.	176
Figura II.66.	Sección transversal de una sección de muestreo del monitor de fouling KI Rig.	177
Figura II.67.	Instalación propuesta para monitorización de plantas reales.	179
Figura II.68.	Prototipo propuesto de intercambio de calor para monitorización del biofouling en plantas reales.	180
Figura II.69.	Diagrama esquemático de un monitor de transferencia de calor, (HTM).	181



---

Figura II.70.	Curva típica de fouling a lo largo del tiempo obtenida mediante un HTM.	183
Figura II.71.	Sensores para la medida de temperatura y velocidad del agua.	186
Figura II.72.	Sensor para la medida de la temperatura del vapor instalado en un tubo a través del cual no fluye agua de refrigeración.	187
Figura II.73.	Tiempo de muerte de mejillones utilizando una cloración continua de bajo nivel basado en datos de América del Norte y Europa.	198
Figura II.74.	Esquema de la instalación de un generador de hipoclorito para la eliminación de macro y microfouling.	202
Figura II.75.	Equipo experimental con tratamiento de aire ozonizado para un sistema de refrigeración con agua de mar.	208
Figura II.76.	Variaciones de velocidad de flujo de agua de mar debido al paso de aire ozonizado.	209
Figura II.77.	Técnicas de inyección múltiple de biocida para servicios de abastecimiento de agua.	218
Figura II.78.	Esquema de un sistema dosificador de reactivos múltiple para el control del biofouling.	221
Figura II.79.	Instalación del sistema de refrigeración de un barco para un sistema de tratamiento de biofouling mediante la inyección de cobre y cloro.	223
Figura II.80.	Resultados de un experimento en donde se comparan diferentes biocidas para el control del macrofouling.	225
Figura II.81.	Medida del ángulo de contacto como una herramienta para determinar la tensión de superficie crítica.	229
Figura II.82.	Esquema de un sistema circulación de agua para el control del macrofouling de una planta nuclear con un tratamiento de choque térmico.	231
Figura II.83.	Diagrama esquemático de un sistema de circulación de agua durante una operación normal.	233
Figura II.84.	Diagrama esquemático de un sistema de circulación de agua	234

durante un proceso de tratamiento de calor.

- Figura II.85. Esquema de una instalación durante el funcionamiento normal y durante tratamiento térmico en los conductos de aspiración y descarga para una planta generadora de energía eléctrica refrigerada con agua de mar. 235
- Figura II.86. Curva de temperatura de un tratamiento térmico a un sistema de refrigeración con agua de mar. 237
- Figura II.87. Comparación de las tolerancias y límites de seguridad entre los mejillones de bahía (*Mytilus edulis*), balanos (*Balanus tintinnabulum*) e hidrioides (*Syncoryne eximia*). 239
- Figura II.88. Instalación de un sistema de refrigeración de agua mostrando las válvulas y conductos de conexión necesarios para el control del macrofouling mediante un sistema térmico. 241
- Figura II.89. Vehículo utilizado para eliminación del biofouling en tuberías de gran diámetro. 242
- Figura II.90. Robot de limpieza subacuático para la eliminación de macrofouling. 243
- Figura II.91. Estación de bombeo para una experimentación de control de biofouling mediante el aumento de velocidad del agua de mar. 252
- Figura II.92. Disposición del laboratorio mostrando las líneas de descarga, para un instalación que permite la variación de velocidad del agua de mar para el control de biofouling. 253
- Figura II.93. Representación esquemática de los procesos que tienen lugar cuando una capa de biofouling en un sistema tubular se trata con cloro. 265
- Figura II.94. Resultados de la reacción del cloro dentro de la capa de biofouling. 267
- Figura II.95. Efecto de diferentes concentraciones de *clorox* sobre el espesor de biopelícula cuando se dosifica al inicio del experimento. 273
- Figura II.96. Efecto de diferentes concentraciones de *clorox* sobre el espesor de 275

- biopelícula cuando se dosifica diariamente la décima parte del biocida total que se utilizó en el caso anterior.
- Figura II.97. Efecto de 1.6 mg/l de *clorox* sobre el espesor de la biopelícula cuando se dosifica en las diferentes fases de crecimiento. 277
- Figura II.98. Efecto de las diferentes temperaturas sobre el espesor de la biopelícula cuando se dosifica 1.6 mg/l de *clorox* al comienzo de la dosificación del experimento. Las tendencias de la izquierda pertenecen a los experimento de control, sin ningún tipo de biocida. 278
- Figura II.99. Velocidad de acrecentamiento de biopelícula por coeficiente de tasa específico,  $K_a$ , y  $n$ , (ecuación [II.8]). Se presenta las progresiones hipotéticas para  $n = 0$  y  $n = 1$ . 281
- Figura II.100. Representación del proceso de acumulación y eliminación del biofouling, cuando se lleva a cabo una determinada técnica de cloración. 282
- Figura II.101. Curva típica representativa del fouling en un tubo de condensador. 289
- Figura II.102. Cinéticas de eliminación típicas para un sistema acuático natural usando cloro. 290
- Figura II.103. Instalación de un sistema de refrigeración con dosificación combinada de  $Cl_2$  y  $BrCl$ . 293
- Figura II.104. Resultados experimentales del microfouling adherido a los tubos de un intercambiador de calor, cuando se dosifica con cloro y con cloro/cobre. 297
- Figura II.105. Análisis de la biomasa del depósito cuando se utilizan diferentes técnicas de dosificación. 298
- Figura II.106. Planta piloto de intercambiadores de calor para el control del biofouling. 299
- Figura II.107. Equipo dosificador de reactivos de la planta de intercambiadores de calor. 300
- Figura II.108. Efecto de separación de las células bacterianas para cuatro 303

	dosificaciones diferentes de ozono.	
Figura II.109.	Consumo de ozono disuelto por el fango.	304
Figura II.110.	Aplicación de ozono a un sistema de refrigeración de una planta termoeléctrica.	306
Figura II.111.	Valores de caída del cloro residual.	322
Figura II.112.	Reacción de velocidad típica en la formación de cloraminas.	323
Figura II.113.	Puntos típicos de aplicación de cloro para el control de biofouling en una instalación de condensadores.	325
Figura II.114.	Diseño de sistema de clorinación de precisión.	327
Figura II.115.	Sistema de eliminación del biofouling mediante la inyección de bolas abrasivas.	332
Figura II.116.	Diagrama esquemático del modelo experimental del condensador utilizando un sistema de limpieza mecánico, mediante bolas de esponja abrasivas.	334
Figura II.117.	Tubo de condensador provisto de dos canastas (receptora y portadora) mediante escobilla de limpieza.	335
Figura II.118.	Diagrama esquemático de un sistema de inversión de flujo.	337
Figura II.119.	Modificaciones en la composición de aceros inoxidable austeníticos.	344
Figura IV.1.	Vista general de los intercambiadores de calor-condensadores objeto de estudio.	357
Figura IV.2.	Medidas longitudinales del intercambiador de calor-condensador.	358
Figura IV.3.	Vistas frontales del intercambiador de calor, con sus medidas en milímetros.	358
Figura IV.4.	Diseño de la fijación del haz tubular y disposición de los tubos de refrigeración.	361
Figura IV.5.	Haz tubular del intercambiador de calor.	361
Figura IV.6.	Detalle en el que se aprecia el sistema de sujeción del intercambiador de calor a la pared así como la disposición de los	362

---

	tubos y el material aislante.	
Figura IV.7.	Disposición de un tubo en la placa tubular del intercambiador de calor.	363
Figura IV.8.	Situación geográfica de la ESMC y de la aspiración de agua de mar en el Dique de Gamazo de la bahía de Santander.	364
Figura IV.9.	Esquema de la instalación de suministro de agua, desde la bahía de Santander hasta los laboratorios.	366
Figura IV.10.	Piezas de PVC, con las medidas en mm, para la realización de las pruebas de presión de la tubería de aspiración.	368
Figura IV.11.	Esquema de los tanques de agua de mar situados en el patio interior de la ESMC.	369
Figura IV.12.	Vista frontal del tanque primario de alimentación de agua de mar.	370
Figura IV.13.	Circuito de agua de mar de alimentación en las dependencias de la ESMC.	372
Figura IV.14.	Circuito de agua dulce de calefacción	375
Figura IV.15.	Esquema de la instalación del circuito primario de calefacción funcionando con la caldera auxiliar.	378
Figura IV.16.	Esquema de la instalación del circuito primario de calefacción funcionando con las calderas principales.	379
Figura IV.17.	Simulación de condensación con el detalle de la ecuación de la temperatura media logarítmica (VMLT).	386
Figura IV.18.	Diagrama de instrumentación y adquisición de datos representados en uno de los intercambiadores de calor.	388
Figura IV.19.	Dibujo descriptivo del caudalímetro de agua salada.	390
Figura IV.20.	Circuito analógico FT-420.	390
Figura IV.21.	Sección transversal del transductor de caudal.	392
Figura IV.22.	Transmisor de presión diferencial con detalle de diafragma	395
Figura IV.23.	Puente de Wheatstone en silicio difundido.	396
Figura IV.24.	Sección transversal de la termorresistencia.	397

Figura IV.25.	Curvas de resistencia relativa de varios metales en función de la temperatura.	400
Figura IV.26.	Circuito de puente de Wheatstone a la sonda de resistencia.	402
Figura IV.27.	Esquema de regulación de temperatura en la carcasa de los intercambiadores de calor-condensadores.	403
Figura IV.28.	Vistas y dimensiones del controlador <i>Omron</i> .	411
Figura IV.29.	Entradas y salidas del controlador de temperatura.	412
Figura IV.30.	Esquema y dimensiones en milímetros de la válvula de control de tres vías.	413
Figura IV.31.	Canal 1 de la tarjeta de medición de temperatura con detalles de los potenciómetros de calibración, P <sub>2</sub> , P <sub>3</sub> , y P <sub>5</sub> .	416
Figura IV.32.	Regulador de tensión de referencia.	417
Figura IV.33.	Multiplexor con detalle de la entrada de señales y direccionamientos de la CPU.	417
Figura IV.34.	Esquema detallado del equipo dosificador de reactivos.	427
Figura IV.35.	Descripción de una bomba dosificadora de reactivos.	429
Figura IV.36.	Vista frontal del programador ORBIS DATA MICRO 2.	431
Figura IV.37.	Detalle de la instalación cuando se aplica el tratamiento de inversión de flujo en los tubos 2 y 4.	433
Figura IV.38.	Esquema de la instalación cuando se realiza el tratamiento térmico al intercambiador n° 1.	435
Figura IV.39.	Vista general del monitor MCMDIB.	438
Figura IV.40.	Esquema simplificado del monitor MCMDIB.	439
Figura IV.41.	Esquema detallado del monitor MCMDIB.	441
Figura IV.42.	Medidas longitudinales de la envolvente exterior del monitor MCMDIB.	442
Figura IV.43.	Esquema del circuito de calefacción del monitor MCMDIB.	443
Figura IV.44.	Sistema portaprobetas al final del tubo de refrigeración del intercambiador de calor.	451

---

Figura IV.45.	Detalle del portaprobetas (dimensiones en mm).	452
Figura IV.46.	Probeta de muestreo para la medición directa de biofouling.	454
Figura IV.47.	Disposición de las probetas muestra en el monitor MCMDIB en el experimento que se trabaja con el material AISI 316L.	456
Figura IV.48.	Disposición de las probetas de muestreo en el monitor MCMDIB cuando se trabaja con el material AISI 316 Ti.	457
Figura IV.49.	Variación de la conductividad a 20 °C en función de la naturaleza de las sales y de su concentración.	474
Figura IV.50.	Relación del porcentaje de ácido hipohaloso (sin disociar), para el HClO y el HBrO, frente al pH.	484
Figura IV.51.	Esquema ilustrativo de los tratamientos para 24 horas en la segunda fase del experimento A.	490
Figura IV.52.	Esquema de dosificación en la segunda fase del experimento A.	490
Figura IV.53.	Esquema de tratamiento de eliminación de biofouling en la primera fase del experimento B.	494
Figura IV.54.	Detalle de los tratamientos de eliminación de biofouling para la primera fase del experimento B.	495
Figura IV.55.	Esquema de tratamiento para 24 horas en la última fase del experimento B.	497
Figura IV.56.	Detalle de dosificación para la cuarta fase del experimento B.	498

### IX.3. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla II.1.	Número resistivo de Biot, $Bi_{rc}$ , para depósitos protectores.	34
Tabla II.2.	Serie resumida de potenciales normales de electrodo.	36

---

Tabla II.3.	Serie galvánica en agua de mar.	37
Tabla II.4.	Naturaleza de la curva de precipitación a una temperatura de superficie constante para varios tipos de sal.	49
Tabla II.5.	Condiciones del tratamiento de superficie y resultados de las medidas del ángulo de contacto, para la investigación sobre disminución del fouling mediante el ion de implantación.	69
Tabla II.6.	Resumen de fuerzas y regímenes en condiciones de trabajo críticas.	78
Tabla II.7.	Localización del biofouling en un sistema de agua de refrigeración.	97
Tabla II.8.	Densidad numérica (número de individuos/m <sup>2</sup> ) de varios grupos de organismos en la aspiración del túnel de MAPS.	104
Tabla II.9.	Métodos variados de medición de acumulación de biopelícula.	127
Tabla II.10.	Características y dimensiones principales del sistema experimental de monitorización de biopelícula.	165
Tabla II.11.	Conductividad térmica de biopelícula.	167
Tabla II.12.	Métodos recomendados para el control del biofouling.	193
Tabla II.13.	Adhesión de organismos sobre tubos de titanio no calentados (mg/cm <sup>2</sup> ).	210
Tabla II.14.	Supervivencia de las larvas <i>zebra mussel</i> expuestas a varias concentraciones de ozono a tres temperaturas diferentes.	211
Tabla II.15.	Resultados de los análisis de agua de mar y abundancia de los organismos más extendidos de zooplacton larval.	214
Tabla II.16.	Comparación de los resultados cuantitativos relativos a macrofouling sobre muestras localizadas dentro de un sistema de refrigeración de agua de mar simulado y en un lugar fuera del laboratorio.	219
Tabla II.17.	Comparación de los resultados cuantitativos relativos a microfouling sobre muestras localizadas dentro de un sistema de refrigeración de agua de mar simulado y en un lugar fuera del	220



	laboratorio.	
Tabla II.18.	Resultados experimentales sobre diferentes biocidas aplicados en una planta de inyección múltiple de biocida.	222
Tabla II.19.	Revestimientos no tóxicos probados para el control del macrofouling.	227
Tabla II.20.	Procedimiento del tratamiento térmico en los conductos de refrigeración de la planta generadora de energía eléctrica de San Onofre.	236
Tabla II.21.	Horas necesarias para alcanzar una mortandad del 95%.	240
Tabla II.22.	Tipos de biocidas químicos empleados para el control del biofouling según Chow & Kawaratani, (1983).	258
Tabla II.23.	Parámetros de aplicación de diferentes antimicrobianos, según un laboratorio de fabricación de biocidas.	259
Tabla II.24.	Características de diferentes biocidas actuando sobre distintos organismos.	260
Tabla II.25.	Métodos comunes de control del fouling según los efectos sobre los procesos fundamentales que contribuyen a la acumulación del fouling.	261
Tabla II.26.	Características principales del ácido peracético.	309
Tabla II.27.	Recomendaciones para el cloro residual total en las aguas receptoras.	320
Tabla II.28.	Variación de la DQO según la [APA].	329
Tabla II.29.	Métodos de limpieza mecánica.	330
Tabla II.30.	Tratamientos de calor alternativos.	338
Tabla II.31.	Equivalencias según normativas de los aceros inoxidable objeto de estudio.	343
Tabla II.32.	Composición química ( $T^a > T^a \text{ amb}$ ) del AISI 316L en % en peso.	345
Tabla II.33.	Composición química del AISI 316L ( $T^a = T^a \text{ amb}$ ) en % en peso.	345
Tabla II.34.	Datos de los aceros inoxidable austeníticos <i>standard</i> .	346

Tabla II.35.	Composición química en % en peso del acero AISI 316Ti.	347
Tabla IV.1.	Composición química del acero AISI 304, en % en peso.	356
Tabla IV.2.	Material y medidas de los tubos del intercambiador nº 1.	359
Tabla IV.3.	Material y medidas de los tubos del intercambiador nº 2.	360
Tabla IV.4.	Características del intercambiador de calor de placas <i>Sedical UFX-26 H</i> .	381
Tabla IV.5.	Características de sondas de resistencia.	400
Tabla IV.6.	Valores nominales del controlador <i>Omron E5CK</i> .	408
Tabla IV.7.	Características del controlador PID utilizado en la experimentación.	409
Tabla IV.8.	Características y valores nominales de unidad de salida.	410
Tabla IV.9.	Características y valores nominales de unidad opcional.	410
Tabla IV.10.	Características de las probetas de muestreo utilizadas inicialmente.	453
Tabla IV.11.	Características de las probetas de muestreo utilizadas de reserva.	453
Tabla IV.12.	Características y dimensiones de las probetas muestra de acero inoxidable AISI 316 L.	456
Tabla IV.13.	Características principales de las probetas de muestreo de material AISI 316 Ti en el monitor MCMDIB.	457
Tabla IV.14.	Constantes de las ecuaciones para el cálculo de $f$ y $R_f$ para los dos materiales.	459
Tabla IV.15.	Frecuencia según la conductividad.	468
Tabla IV.16.	Factor de corrección para el cálculo de la conductividad eléctrica a diferente temperatura.	471
Tabla IV.17.	Resumen del plan experimental previsto para en el ensayo B.	492

## A

---

- Acero
- AISI 304, 356
  - AISI 316 L, 343
  - AISI 316 Ti, 344
  - AISI 321, 344
- Acetato de propilendiamina, 216
- Ácido acético, 307
- Ácido peracético, 307
- aplicaciones, 312
  - características, 309
  - efecto DQO, 329
  - efectos residuales, 327
  - recomendaciones, 308
- Actividad microbiana, 140, 141
- Adenosin trifosfato. *Véase* ATP
- Adherencia, 23, 85
- constante,  $K''$ , 85
  - probabilidad,  $S$ , 81
  - velocidad, 83
- Adhesión
- bacteriana, 113
  - fuerza,  $F_a$ , 79
  - irreversible, 115
  - máxima, 66
  - mínima, 66
  - reversible, 115
  - trabajo,  $W_a$ , 228
- Agua oxigenada, 307
- Aireación diferencial, 40
- Alcalinidad, análisis, 475
- Almeja Asiática. *Véase* *Corbicula*
- Aluminio y aleaciones, 34
- Amertap. *Véase* bolas abrasivas
- Amoniaco,  $NH_3$ , 323
- Ánodo, 27, 36
- Anti-precipitación, 50
- APA. *Véase* ácido peracético
- Aragonita, 46
- Arquímedes, principio, 24, 393
- Asentamiento, 24
- Asfixia, 217
- ATP, 141

## B

- 
- Bacteria, 111
- inactivación, 257
- Bacteria de hierro, 44
- Bacterias sulfato reductoras. *Véase* SRB
- Bactericida, 263, 274
- Bacteriofago, 341
- Balano, 99, 214
- T<sup>a</sup>, t y mortandad, 240
  - tensión de adhesión, 229
- Balanos balanoide*. *Véase* macrofouling
- Balanos spp.* *Véase* macrofouling
- Balanus tintinnabulum*, 237
- Bibalbos, 99
- Bioadherencia, 15
- Biocida, 195, 255
- características, 260
  - consideraciones, 310
  - no-oxidante, 215
  - oxidante, 195
  - parámetros, 259
  - residual, 314
- Biocorrosión, 15, 37
- anaerobia, 41
  - bacteria de hierro, 44
  - bacteriana, 41
  - por SRB, 41
- Biodispersante. *Véase* dispersante
- Biofilm. *Véase* biopelícula
- Biofouling, 15
- biocidas, 258
  - concepto, 15
  - control biológico, 341
  - definición, 16
  - efecto T<sup>a</sup>, 277
  - evolución, 143
  - forma de tubos, 189
  - formación, 111
  - influencia en la profundidad, 98
  - influencia estacional, 98
  - localización, 97, 188
  - macrofouling, 100
  - medición, 119
    - directa, 126
    - indirecta, 136
    - métodos, 127
    - sistemas, 125
  - microfouling, 100
  - monitores, 162
  - monitorización, 162
  - organismos, 97
  - pérdidas, 120
    - de energía, 123
    - incremento de costo final, 124
    - incremento de costo inicial, 123
    - paradas imprevistas, 124
    - tiempos muertos, 124
  - problemas
    - control de calidad, 125
    - de seguridad, 125
    - medioambientales, 125
- Bioincrustación, 15
- Biomasa, 103
- Biopelícula, 15
- acumulación, 113
  - acumulación continua, 117
  - bacteriana, 328

- conductividad térmica,  $k_B$ , 167
  - curva sigmoideal, 117
  - evolución, 118
  - fases, 118
  - formación, 111
  - valor inicial de acumulación, 285
  - Biot, número resistivo, 33
  - Bivalvos, 214
  - Blasius, ecuación en flujo turbulento, 146
  - Bolas abrasivas, 330
    - material, 333
  - Bolas de esponja. *Véase* bolas abrasivas
  - Boltzmann, constante, 115
  - BrCl, 292
  - Briozoos, 99
  - Bromaminas, 269
  - Browniano
    - difusión, 114
    - movimiento, 114
- C**
- 
- CaCl<sub>2</sub>, 55
  - CaCO<sub>3</sub>, 48
  - Calcio, análisis, 479
  - Calcita, 46
  - Calor total, 187
  - Campo, R, 67
  - Campos eléctricos, 254
  - Carbono celular, 138
  - Carbono orgánico, 137
  - Carbono y biopelícula, 138
  - Carga superficial, 113
  - CaSO<sub>4</sub>, 49
  - Cátodo, 27, 36
  - Caudalímetro, 387
  - Cavitación, 246
  - CdS, 50
  - Ciclo de vapor, 119
    - mejora, 121
  - Circuito de agua de mar de refrigeración, 363
    - dique de gamazo, 364
  - Circuito de agua dulce de calefacción, 374
    - central térmica, 374
      - caldera auxiliar, 376
      - calderas principales, 374
    - intercambiador de placas, 380
    - tanque de mezcla, 384
  - Cloración, 195
    - continua, 256, 325
    - convencional, 326
    - de precisión, 279, 326, 327
    - intermitente, 256, 325
    - modelos, 280
      - acción del biocida, 291
      - minimización del cloro, 285
      - Novak (1982), 281
  - Cloraminas, 268, 323
    - dicloramina, NHCl<sub>2</sub>, 268
    - formación, 323
    - monocloramina, NH<sub>2</sub>Cl, 268
    - tricloruro de nitrógeno, NCl<sub>3</sub>, 268
  - Cloro, 195
    - aplicación, 325
    - cinéticas de eliminación, 290
    - demanda, 316, 324
    - efecto en peces, 320
    - efecto pH, 267

- 
- efecto  $T^a$ , 269, 321
  - efectos residuales, 314
  - procesos, 265
  - reacción, 267
  - tiempo de contacto, 324
  - Cloro gas, 199
  - Cloro licuado, 199
  - Cloro residual, 318
    - combinado, 318
    - libre, 270, 318, 323
    - recomendaciones, 320
    - total, 318
    - valor de caída, 322
  - Cloro residual total, CRT, 256
  - Cloro/cobre, 216, 297
  - Cloro-bromo, 204
  - Clorox, 272
    - espesor biopelícula, 273
  - Cloruros, análisis, 481
  - Cloruro de bromo, BrCl, 292
  - Cloruro de polivinilo, 52
  - Cobre y cloro, inyección, 223
  - Coefficiente
    - de adherencia,  $K_a$ , 85
    - de deposición para  $t = 0$ ,  $K_{do}$ , 87
    - de deposición,  $K_d$ , 81
    - de transferencia de calor,  $U_L$ , 73
    - de transferencia de calor,  $U_S$ , 73
    - de transferencia de masa,  $K_m$ , 86
  - Coefficiente total de transferencia de calor, U, 173
  - Colburn ecuación, f, St, Pr, 159
  - Colebrook ecuación, relación f y e/d, 146
  - Colebrook-White, Re, f y  $K_s$ , 146
  - Colonización, 101
  - Compuestos sinérgicos, 216
  - Concentración bactericida fraccional, 312
  - [Ca],  $\emptyset$  de partículas, 55
  - [Ca], n° de partículas, 55
  - Conductímetro, 468
  - Conductividad eléctrica, análisis, 467
  - Conductividad térmica de biopelícula,  $k_B$ , 158, 167
  - Conductos de refrigeración
    - control de biofouling, 195
      - métodos químicos, 195
      - métodos físicos, 230
  - Constante de Boltzmann, 114
  - Corbicula*, 216
  - Corrosión, 25, 26
    - anaerobia, 41
    - bacteriana, 41
      - bacteria de hierro, 44
      - mecanismos, 43
    - biocorrosión, 37
      - por SRB, 41
    - electroquímica, 27, 28
    - galvánica, 35
      - por SRB, 41
    - tipos, 26
  - Costo energético, presión de vacío del condensador, 122
  - Cristalización, 48, 61
  - Cyanamer*, 50
  - CH<sub>3</sub>COOH. Véase ácido acético
  - CH<sub>3</sub>COOOH. Véase ácido peracético
  - Chlorophyta*, 220

## D

---

Declaración, 217  
 Demanda química de oxígeno, 137  
 Densidad, análisis, 467  
 Densidad celular, 138  
 Deposición, 62  
     proceso, 61  
 Depósito, 19  
     formación, 66  
 Desinfección, 255  
 Despolarización  
     anódica, 43  
     catódica, 42  
 Desprendimiento, 24, 77, 282  
     proceso, 61  
*Desulfovibrio desulfuricans*, 41  
 $\varnothing$  de partículas, acabado de superficie, 57  
 Difusividad Browniana, 117  
 Dióxido de sulfuro, 217  
 Dique de gamazo, 364  
 Dispersante, 262  
 Dureza, análisis, 476

## E

---

EDTA, 478  
 Eficiencia de transferencia,  $\eta$ , 75  
 Encostramiento. *Véase scaling*  
 Energía acústica, 245  
 Energía de superficie libre del sólido,  $\gamma_s$ , 228  
 Energía libre de superficie,  $\gamma$ , 68  
 Energía libre de un soporte, 113

Energía libre superficial, 112  
 Ensuciamiento biológico, 15  
 Enzima hidrogenasa, 42  
 EPA, 256  
 Epifluorescente, 140  
 Epoxy, 108  
 EPRI, 206, 226, 249, 296  
 EPS, 138  
 Escamación. *Véase scaling*  
 Esfuerzo por cortante, 61  
 Espesor  
     medida, 129  
         conductancia eléctrica, 133, 134  
         método desplazamiento, 131  
         microscopía óptica, 130  
         sistema portaprobetas, 135  
         técnica gravimétrica, 136  
         tornillo muestra, 135  
      $\Delta$  volumen, 132  
 Espesor crítico de biopelícula, 149  
*Esponja*, 99. *Véase macrofouling*  
 Esponjas, 99  
 Estado actual de los conocimientos, 13  
 Exopolisacáridos, 116

## F

---

Factor de fricción de *Fanning*, 146  
 Factor de fricción, espesor de biopelícula, 150  
 Factor de fricción,  $f$ , 144  
 Factor de fricción,  $Re$ ,  $e/d$ , 147  
 Factor de fricción, rugosidad, 151  
 Factor multiplicador limitante, 106  
*Fanning*, factor de fricción, 146

Fase de inducción  
 definición, 74

Fermentador continuo, 163

Flujo  
 de deposición inicial,  $\Phi_{do}$ , 85

Fluorocarburo, 229

Fouling  
 control, 261  
 curva cloro, t, 289  
 definición, 18  
 depósito, 19  
 helado, 95  
 mecanismos de formación, 23  
 microbiano, 21  
 por corrosión, 25  
 biocorrosión, 37  
 corrosión galvánica, 35  
 número resistivo de Biot,  $Bi_{rc}$ , 33  
 por partículas, 71  
 auto-retardo, 88  
 definición, 71  
 mecanismos, 72  
 modelo, 74  
 re-arrastre, 90  
 por precipitación, 45  
 implantación de ion, 67  
 por reacción química, 21  
 por sedimentación, 71  
 precursores, 22  
 procesos, 20  
 tipos, 21

Fouling, curvas resistencia-tiempo, 24

Fouling, flujo, 80

Fragilización por hidrógeno, 46

Fuerza  
 de adhesión,  $F_a$ , 79  
 de arrastre, 79, 115, 393  
 de caída, 77  
 de corriente, 248  
 de interacción viscosa, 84  
 de sustentación, 83  
 dinámica, 114  
 disipación de partículas,  $F_{Ls}$ , 79  
 gravedad esfera,  $F_g$ , 79  
 hidrodinámica, 84  
 interacción capas bipolares, 82  
 London-Van der Waals, 82

---

## G

*Gallionella*, 41

Generadores de hipoclorito sódico, 201

Grado de desorden,  $S_s$ , 68

Grado de interacción, CBF, 312

Grado de sinergia, 313

Grado hidrotimétrico, 476

*Gusano*. Véase macrofouling

---

## H

$H_2O_2$ . Véase agua oxigenada

Hábitat, 101

Heterotrófico, 141  
 potencial, 141

Hidrocarburo, 229

Hidrogenasa, 42

Hidroide



T<sup>a</sup>, t y mortandad, 240  
 Hipoclorito cálcico, Ca(ClO)<sub>2</sub>, 199  
 Hipoclorito sódico, NaClO, 200  
 HTM, monitor de biofouling, 181

I

---

Implantación de ion, 67  
 Incremento de costo final, 124  
 Incremento de costo inicial, 123  
 Inducción, 74  
     fases, 24  
         definición, 52  
 Instrumentación, 387  
     medidores de caudal de agua de calefacción, 391  
     medidores de caudal de agua de refrigeración,  
         387  
     rotámetro, 391  
     termorresistencias, 397  
     transmisores de presión diferencial, 394  
 Intercambiador de calor  
     control del biofouling, 254  
     de tubos corrugados, 188  
     eliminación del biofouling, 254, 329  
     medición del biofouling, 119-190  
 Intercambiador de calor de placas, 380  
 Intercambiadores de calor-condensadores, 356  
     envolvente exterior, 356  
     haz tubular, 359  
         disposición, 361  
         fijación, 361  
         material, 359  
     vista frontal, 358  
     vista general, 357

vista longitudinal, 358

Inversión de flujo, 336

Ion

trayectoria, 67

K

---

Kern-Seaton, ecuación, 91

KI Rig, 176

L

---

Lapa. *Véase* macrofouling

Limpiezas mecánicas, 331

    bolas abrasivas, 331

    escobilla y canasta, 335

M

---

Macrofouling, 100

    eliminación, 194

        asfixia, 217

        biocida no-oxidante, 215

        campos eléctricos, 254

        cloro, 195

            cloro gas, 199

            cloro licuado, 199

            generadores de hipoclorito, 201

            hipoclorito cálcico, 199

            hipoclorito sódico, 200

        cloro-bromo, 204

        energía acústica, 245

        filtrado, 244

- 
- inyección de agua dulce, 244
  - inyección múltiple, 217
  - limpiezas mecánicas, 240
    - robots de limpieza, 241
  - ozono, 203
  - peróxido de hidrógeno con ion ferroso, 212
  - pinturas, 224
  - revestimientos no tóxicos, 225
  - sinergia, 216
  - tratamiento térmico, 230
  - tratamiento ultravioleta, 246
  - $\Delta V$  del agua de refrigeración, 247
  - localización, 219
  - Masa celular, 138
  - Material de superficie, nº de partículas, 60
  - Matriz polimérica, 16
  - Medición
    - directa, 126
      - conductancia eléctrica, 133, 134
      - espesor, 129
      - masa, 128
      - método desplazamiento, 131
      - microscopía óptica, 130
      - sistema portaprobetas, 135
      - técnica gravimétrica, 136
      - tornillo muestra, 135
      - $\Delta$  volumen, 132
    - indirecta, 136
      - actividad microbiana, 140
      - constituyente de la biopelícula, 137
        - COT, 137
        - DQO, 137
        - polisacáridos totales, 139
      - propiedades de transporte, 142
  - factor de fricción,  $f$ , 144
  - resistencia a la transferencia de calor,  $R_f$ , 152
  - Mejillón
    - colonización, 198
    - filtros, 240
    - mortandad, TRO y  $T^a$ , 197
    - $T^a$  y mortandad, 238
    - $T^a$ ,  $t$  y mortandad, 240
    - velocidad de crecimiento, 107
    - zebra mussel*, 101
  - Menidia beryllina, 325
  - Metabisulfito de sodio, 217
  - Método de Mohr, 481
  - Microcolonias, 39
  - Microfouling, 100
    - eliminación
      - $\Delta V$ , 339
      - ácido peracético, 307
      - cloro, 263
      - cloruro de bromo, 292
      - control biológico, 341
      - dispersante, 262
      - inversión de flujo, 336
      - limpiezas mecánicas, 330
        - bolas abrasivas, 331
        - escobilla y canasta, 335
      - ozono, 301
      - tratamiento térmico, 337
  - Modelo
    - acción del biocida, 291
    - de adherencia, 85
    - de choque turbulento, 75
    - de fouling por partículas, 74

de Kern & Seaton, (1959), 72  
 de Novak, (1982), 281  
 de predicción de procesos de fouling, 62  
 de predicción de valor inicial de fouling, 25  
 de transferencia de calor, 157  
 fouling total, 24  
 minimización del cloro, 285  
*Modiolus spp.* Véase macrofouling  
 Monitorización del biofouling, 162  
     características, 165  
     en laboratorio, 163  
     en plantas reales, 179  
     monitor anular, 170  
     monitor HTM, 181  
     monitor KI Rig, 176  
     monitor MCMDIB, 437  
     monitor ONGUARD CFM 1000™, 175  
     monitor P-U-L-S-E™, 174  
     portátil para plantas reales, 180  
 Monotorización, 126  
 Movimiento de nutación, 389  
 Movimiento Browniano, 114  
 Mysidopsis bahia, 325  
*Mytilus edulis*, 97, 237. Véase macrofouling

## N

---

NaHCO<sub>3</sub>, 55  
 NH<sub>2</sub>Cl, 323  
 NH<sub>3</sub>, 323  
 NHCl<sub>2</sub>, 323  
 N° de partículas, acabado de superficie, 57  
 Nucleación, 68  
 Número de Prandtl, Pr, 159

Número de Schmidt, 86  
 Número de Stanton, St, 159  
 Nutación, 389

## O

---

O•. Véase oxígeno atómico  
*Off-line*, 330  
 ONGUARD CFM 1000™, monitor, 175  
 On-line, 330  
 Organismos  
     inmóviles, 98  
         algas marinas, 99  
         balanos, 99  
         briozoos, 99  
         esponjas, 99  
         hidroides, 99  
         moluscos, 99  
     semi móviles, 99  
         anémonas, 99  
         mejillones, 99  
 Ostra. Véase macrofouling  
 Oxidación, 27  
     del hidrógeno catódico, 44  
 Oxígeno atómico, O•, 307  
 Oxígeno disuelto, análisis, 462  
 Oximaster®, 307  
 Ozonización, 206, 301  
 Ozono, O<sub>3</sub>, 206, 301  
     consumo por fango, 304  
     generador, 306

---

## P

---

Paradas imprevistas, 124

PbS, 50

Pérdidas de energía, 123

Perfluorado, 229

Periodo de inducción  
definición, 74

*Perna indica*. Véase macrofouling

*Perna viridis*. Véase macrofouling

Peróxido de hidrógeno, 212, 307

Peróxido de hidrógeno con ion ferroso, 212

Peróxido de hidrógeno/sulfato ferroso, 216

pH, análisis, 464

Pila de aireación diferencial, 40

Pila electroquímica, 29

Pinturas antifouling, 224  
tributilestaño, 224

Pitot, tubo, 185

Plancton, 214

Polihidrometilsiloxano, 230

Polímero, 50

Polímeros extracelulares, EPS, 17, 138, 274

Polimetacrilato de metilo, 219

Poliquetos, 214

Polisacárido, 139, 262

Polisacáridos totales, tiempo, 139

*Pollicipies cornucopia*. Véase macrofouling

Potencial de equilibrio, 35

Potencial heterotrófico, 141

Potenciales de electrodo, 36

Precipitación, 45

Presión de vacío, 121

Presión diferencial, acumulación biopelícula,  
145

Problemas control de calidad, 125

Problemas de seguridad, 125

Problemas medioambientales, 125

Propiedades de transporte del fluido, 142

Proxitane®, 307

PTFE, 59, 66

Puente de Wheatstone, 396

P-U-L-S-E™, monitor, 174

---

## Q

---

Quimiostato, 163

Quimiotaxia, 114

---

## R

---

Rayos ultravioleta, 246

Reacción  
anódica, 27  
catódica, 27  
de oxidación, 27  
de reducción, 27

Reducción, 27

Rendimiento de caída,  $\eta$ , 77

Resistencia a la transferencia de calor ó  
resistencia al fouling,  $R_f$ , 72, 76, 152, 172  
por conducción,  $R_{tc}$ , 152  
por convección,  $R_{tcv}$ , 153  
proceso eliminación, 283  
asintótico,  $R_f^*$ , 77  
sistema monitorizado, 73

Resistencia friccional a un fluido,  $f$ , 144  
 Revestimiento, 225  
 $R_f$ , grosor biopelícula, tiempo, 154  
 $R_f$ ,  $T^a$  de la superficie, 66  
 $R_f$ , velocidad de flujo, 66  
 Robots de limpieza, 241  
 Rotámetro, 391  
 Rugosidad, 52, 150  
 Rugosidad de arena equivalente, tiempo, 148  
 Rugosidad de grano de arena equivalente,  $K_s$ , 147

## S

---

Sal soluble, 61  
*Salissure*, 15  
 Santander  
     plano, 364  
*Scaling*, 19  
 Schmidt, número, 86  
 Sedimentación, 71  
     bacteriana, 114  
 Sensor para medida  $T^a$  vapor, 187  
 Serie galvánica agua de mar, 37  
 Sigmoide, curva de evolución, 117  
 Sinergia, 313  
 Sistema de refrigeración  
     abierto, 18  
 Sistemas de refrigeración  
     canales abiertos, 102  
     características, 101  
     esquema, 108  
     túnel, 103  
*Snails*. Véase macrofouling  
 Solubilidad  $\text{CaCO}_3$ , temperatura, 46

Solubilidad  $\text{CaSO}_4$ , temperatura, 47  
 Solvay Interlox, 307  
*Sphaerotilus*, 41  
 SRB, 38, 41  
     mecanismos, 44  
 Stokes-Einstein, difusión Browniana, 114  
 Subcapa viscosa,  $\delta v$ , 148  
 Subcapa viscosa,  $Re$  y  $f$ , 148  
 Sulfito de sodio, 217  
 Sulfuro de hierro, 42  
*Syncoryne eximia*, 237

## T

---

Temperatura,  $\varnothing$  de partículas, 59  
 Temperatura,  $n^\circ$  de partículas, 59  
 Tensión de superficie crítica,  $\gamma_c$ , 229  
 Tensión interfacial sólido-líquido,  $\gamma_{sl}$ , 228  
 Tensión superficial del líquido,  $\gamma_l$ , 228  
 Termorresistencias, 397  
 Tiempo de residencia, 85  
 Tiempos muertos, 124  
 Tiosulfato de sodio, 217  
 Tornillo muestra, 134  
 Trabajo de adhesión,  $w_a$ , 228  
 Transferencia de calor  
     coeficiente  
         por conducción,  $U_c$ , 153  
         por convección,  $h$ , 153, 158  
         total,  $U$ , 153, 157, 173, 187  
     por convección, 152  
     resistencia, 152  
         por conducción,  $R_{tc}$ , 152  
         por convección,  $R_{tcv}$ , 153

---

Transferencia de masa  
  coeficiente,  $K_m$ , 86  
Transmisores de presión diferencial, 394  
Tratamiento térmico, 230, 337  
Trayectoria del ion, 67  
Tributilestano, 224  
Trihalometano, 216  
  total, THM, 326  
Tunicado, 214, 226  
Turbo-alternadores, 122

## V

---

Valor controlante de etapa, 111

Valor limitante de etapa, 111  
Vapor  
  ciclo, 119  
 $\Delta V$  agua de refrigeración, 247, 339  
Vaterita, 46  
Velocidad media y  $\Delta P$ , 186  
Velocidad,  $\emptyset$  de partículas, 58  
Velocidad, n° de partículas, 58  
Volumen húmedo, 188

## Z

---

*Zebra mussel*, 245  
  efecto del ozono, 211