

El desafío de la gestión de aguas de lastre: tratamientos fotoquímicos avanzados y su aplicación en aguas marinas

E. Nebot, A. Acevedo, J. Moreno-Andrés, L. Romero-Martínez

Dpto. Tecnologías del Medio Ambiente. Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales. Campus de Excelencia Internacional del Mar (CEI-MAR). Universidad de Cádiz. Campus Universitario Puerto Real. 11510 -Puerto Real, Cádiz.

enrique.nebot@uca.es

Resumen

El notable aumento de tráfico marítimo en las últimas décadas exige un mayor control de los impactos ambientales derivados de esta actividad. La gestión del agua en el buque adquiere gran importancia en este sentido, ya que el uso de grandes volúmenes de agua de mar en sus procesos implica la necesidad de desarrollar sistemas de tratamiento de aguas marinas. Desde el punto de vista de las tecnologías utilizadas a bordo de un buque, éstas deben adaptarse a requisitos especiales como el poco espacio disponible, efectividad del tratamiento, etc. Entre las corrientes de agua generadas, aparece el agua de lastre como un nuevo desafío (principalmente en buques de carga), a consecuencia de la liberación de especies invasoras y el gran impacto negativo que causan en los ecosistemas y en el desarrollo de diversas actividades marinas. Se ha evaluado la eficacia de desinfección microbiológica con Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) y su efectividad en aguas marinas. El objetivo ha sido investigar las cinéticas de inactivación microbiológica del indicador *E. faecalis* (establecido en el Convenio Internacional de Aguas de Lastre), a través de UV-C, UV-C/TiO₂ y UV-C/H₂O₂. Al mismo tiempo se ha evaluado la efectividad de la radiación UV-C en otro organismo marino, la microalga *T. lutea*. Los resultados ponen de manifiesto la posible aplicación de tecnologías sostenibles, innovadoras y avanzadas para el tratamiento del agua marina, pudiéndose adaptar a las necesidades de a bordo; por otra parte, se podría aumentar la eficiencia en la gestión del agua, explorando la posibilidad de reutilizar algunas de las corrientes tratadas y reducir los vertidos. Igualmente, estos tratamientos de Oxidación Avanzada se pueden aplicar en otras actividades industriales marinas, con el fin de solventar problemas relacionados con el alto nivel de actividad microbiológica del agua de mar.

Palabras Clave: Aguas de lastre, Inactivación microbiológica, Procesos Oxidación Avanzada, Radiación UV.

Introducción

El desarrollo y optimización de tratamientos de desinfección de aguas han estado centrados hasta el momento en procesos de potabilización y depuración. En los últimos años, se ha producido un incremento del transporte marítimo y diversas actividades industriales, como la acuicultura, que hacen uso de grandes volúmenes de agua de mar en sus procesos. La alta actividad microbiológica de esta matriz salina deriva en problemas ambientales (fouling, especies invasoras) y económicos (deterioro de instalaciones); existiendo una necesidad de controlar o mitigar dichos impactos a través del desarrollo de tratamientos de desinfección en dichas aguas.

Concretamente, el transporte marítimo está sufriendo una continua expansión, cubriendo actualmente el 90% de toda la mercancía mundial (OMI, 2012); en el mismo sentido, la industria de cruceros está sufriendo un aumento exponencial en los últimos años (Cruise Market Watch, 2014). Entre las principales corrientes generadas en estos buques, aparece el agua de lastre como un desafío emergente. Su misión es dar mayor estabilidad y maniobrabilidad a las embarcaciones cuando se desplazan sin carga o ésta no es lo suficientemente pesada. En numerosas ocasiones los organismos liberados junto al agua de lastre han encontrado un medio que les permite desarrollarse y proliferar en el nuevo hábitat, convirtiéndose en especies

invasoras: se estima el transporte de 5.000 millones de toneladas de aguas de lastre anuales, transfiriendo 10.000 especies invasoras al día (Lloyd's Register, 2016); lo que las convierte en una amenaza mundial para los océanos (Werschkun *et al.*, 2014). Por lo tanto, es esencial desarrollar tratamientos y estrategias de gestión para este tipo de aguas, con el fin de minimizar la propagación de organismos en el agua de lastre.

Por lo general, un tratamiento de agua de lastre consiste en una etapa de filtración seguida por una fase de desinfección química o física (Tsolaki & Diamadopoulos, 2010). Estos tratamientos deben tener en cuenta una serie de parámetros establecidos en el "Convenio Internacional para el control y la gestión del agua de lastre y los sedimentos de los buques" (CIAL), desarrollado por la OMI y adoptado en 2004 (OMI, 2004), donde se establecen las concentraciones máximas admisibles para el vertido de aguas de lastre. Actualmente, el CIAL se encuentra ratificado por 49 estados que representan el 34,79% de la flota mercante mundial (OMI, 2016).

De acuerdo a estas directrices y teniendo en cuenta que el principal problema asociado a las aguas de lastre radica en su composición biológica, se pretende evaluar el efecto de Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) para el tratamiento de aguas marinas, incidiendo en el efecto de la salinidad como factor clave, así como la efectividad en distintos tipos de organismos (representantes de la fracción bacteriana y fitoplanctónica). Se evaluará la efectividad del tratamiento UV-C, UV/TiO₂ y UV/H₂O₂ a través del indicador bacteriano *Enterococcus faecalis* (establecido en el CIAL); así como se determinarán los efectos del tratamiento UV-C en otros organismos marinos más resistentes, concretamente en la microalga *Tisochrysis lutea*, como indicador de la fracción fitoplanctónica.

Materiales y Métodos

La metodología empleada en esta investigación consiste en la exposición de inóculos de concentración inicial conocida a diferentes dosis de luz UV-C. Con el fin de comparar las dinámicas de desinfección en los diferentes tratamientos, la eficacia del mismo es evaluada a diferentes dosis UV; ésta fue calculada como el producto de la intensidad media en el reactor por el tiempo teórico de residencia. En el caso del tratamiento UV/H₂O₂, el peróxido de hidrógeno fue dosificado antes del tratamiento hasta alcanzar una concentración de 5 mg H₂O₂/L. Se utilizaron dos reactores UV: Reactor de PVC para el tratamiento UV-C y UV/H₂O₂, así como un reactor de fotocátalisis (con TiO₂ fijado en las paredes internas del reactor) para el tratamiento por fotocátalisis. Ambos son reactores tubulares en régimen de flujo continuo.

Debido a la alta actividad microbiológica del agua de mar, y a fin de conocer los efectos del tratamiento en distintos organismos marinos, se han seleccionado dos indicadores para evaluar el tratamiento:

- Se escogió el indicador bacteriano *E. faecalis* (ATCC 27285), bacteria establecida en el CIAL. Cepas puras fueron inoculadas en agua marina sintética hasta alcanzar una concentración inicial de 10⁶-10⁷ UFC/mL. El análisis microbiológico fue determinado mediante la metodología de filtración por membrana.
- La microalga *T. lutea* (previamente clasificada como *Isochrysis galbana*, *T-Iso*) fue escogida como representante de la fracción fitoplanctónica. Cultivos monoalgales de *T. lutea*, en fase de crecimiento exponencial y a una concentración inicial de 10⁵-10⁶ cél/mL, fueron sometidos a tratamiento UV-C. Los inóculos iniciales fueron suministrados por el Servicio de Cultivos Marinos de la Universidad de Cádiz (ISO 9001:2008; UNE 166002:2006).

Para calcular la inactivación microbiológica y por tanto, evaluar la eficacia de cada tratamiento en la desinfección, se representaron los distintos perfiles dosis-respuesta, de acuerdo a la reducción logarítmica de la supervivencia (Log (N/N₀)); fueron modelizados de acuerdo al modelo de Chick-Watson (Brahmi *et al.* 2010), siguiendo una cinética de primer orden. En el caso de los experimentos con *T. lutea*, fue necesario realizar previamente modelos de crecimiento (Romero-Martínez *et al.*, 2016) para, posteriormente, determinar los perfiles de desinfección; éstos se realizaron en condiciones de luz y oscuridad.

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos de los diferentes tratamientos se muestran en la Fig. 1, donde se representa la inactivación logarítmica frente a la dosis UV.

Los perfiles de desinfección siguen una cinética de primer orden, de acuerdo al modelo Chick-Watson. Los parámetros obtenidos a través de la modelización aparecen reflejados en la Tabla 1.

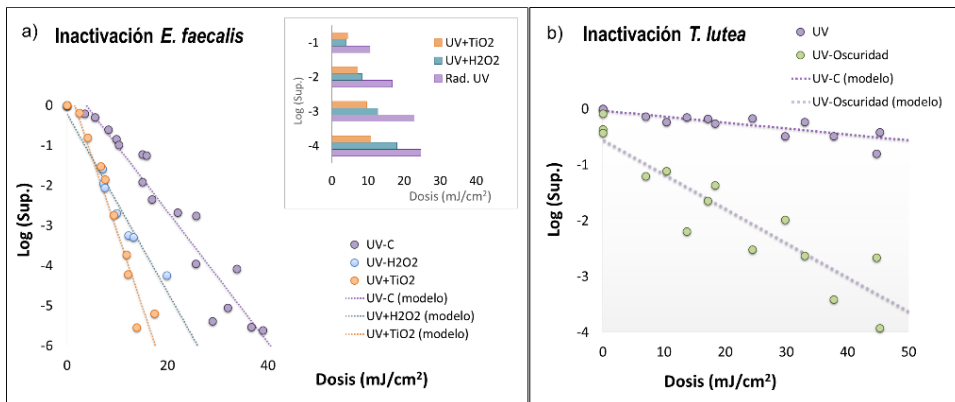


Figura 1. Perfiles dosis-respuesta obtenidos para: a) *E. faecalis* y b) *T. lutea*

Para *E. faecalis* se muestra un aumento de la constante cinética de acuerdo a $UV-C < UV/H_2O_2 < UV/TiO_2$; lo que resulta en una mejora del tratamiento UV-C en ambos POAs. El tratamiento UV/H_2O_2 genera radicales hidroxilo ($\cdot OH$) debido a la fotólisis del peróxido de hidrógeno; siendo estos radicales la principal vía de desinfección y obteniéndose una mejora en la constante cinética del 35,9 %. La concentración de 5 mg H_2O_2/L fue optimizada en estudios anteriores (Moreno-Andrés et al., 2016) con el fin de evitar la recombinación de radicales $\cdot OH$ debido a una excesiva concentración de reactivo químico. El proceso fotocatalítico resulta el más favorable de los tres, mejorando en un 127,8% la constante cinética, y por lo tanto, la efectividad del tratamiento. En este caso, la incidencia de luz en el catalizador fijado es la responsable de la generación de radicales $\cdot OH$, que atacan directamente a las células. La fotocatalisis favorece la no adición de productos químicos al tratamiento; sin embargo, se ha reflejado la pérdida de efectividad del catalizador por ensuciamiento debido a la alta concentración de sales del agua de mar (Rubio et al., 2013); factor que, en cambio, no afecta al proceso UV/H_2O_2 (Moreno-Andrés et al., 2016).

<i>E. faecalis</i>			<i>T. lutea</i>		
Tratamiento	$k_{m\acute{a}x} (cm^2/mJ) \pm E.E.$	R^2	Tratamiento	$k_{m\acute{a}x} (cm^2/mJ) \pm E.E.$	R^2
UV-C	$0,377 \pm 0,020$	0,949	UV-C	$0,025 \pm 0,004$	0,741
UV/H₂O₂	$0,513 \pm 0,020$	0,988	UV-C + Oscuridad	$0,142 \pm 0,015$	0,873
UV/TiO₂	$0,860 \pm 0,058$	0,956			

Tabla 1. Parámetros cinéticos y estadísticos obtenidos al aplicar el modelo Chick-Watson a los datos experimentales.

En el caso de la microalga *T. lutea*, se observa una mayor resistencia al tratamiento UV-C (Fig. 1b), con una constante cinética de $0,025 \pm 0,004 \text{ cm}^2/\text{mJ}$. Factores como la transmitancia o las propias características del organismo, como el tamaño, hacen que los tratamientos basados en luz UV sean menos eficaces en comparación con indicadores bacterianos.

Debido a que los tratamientos pueden ser aplicados en el lastrado o deslastrado de los buques, se puede producir un periodo de oscuridad durante el transporte en los tanques de lastre. Si el agua es tratada en la fase de lastrado, ésta conlleva una fase de oscuridad en los tanques de almacenamiento durante la travesía. Para evaluar este aspecto, crítico en el tratamiento de este tipo de aguas, se evaluaron sus efectos almacenando muestras en oscuridad tras el tratamiento y observando su evolución.

En el caso de *T. lutea* aparece un aumento considerable de la constante cinética (Fig. 1b); llegando a reducir la dosis necesaria hasta en un 75,5% para alcanzar 4 reducciones logarítmicas (Romero-Martínez *et al.*, 2016). La influencia de la dosis UV en los organismos viables después del periodo de oscuridad parece impedir la reparación del daño celular bajo estas condiciones. Este aspecto se podría verse reforzado al aplicar POAs, tal y como se ha visto reflejado en estudios previos con el indicador *E. faecalis* (Moreno-Andrés *et al.* 2016).

Conclusiones

A través del indicador bacteriano *E. faecalis*, los tratamientos UV/TiO₂ y UV/H₂O₂ han mejorado la efectividad del tratamiento UV-C, por lo que ambos POAs han demostrado su viabilidad en la desinfección de aguas marinas. Los perfiles dosis-respuesta en la microalga *T. lutea* representan efectos sinérgicos al combinar la irradiación UV-C y un posterior almacenamiento en oscuridad durante varios días, por lo tanto el impacto del tratamiento UV-C es más efectivo si se aplica durante la operación de lastrado, que conlleva un posterior almacenamiento en oscuridad.

La modelización cinética, tanto de las curvas de crecimiento de microorganismos como de inactivación microbiana, permite comparar los efectos de tecnologías de desinfección en diferentes organismos marinos.

Los resultados hacen posible la apuesta por tecnologías más sostenibles que puedan adaptarse a los requisitos de a bordo. Por otra parte, con estos tratamientos se podría aumentar la eficiencia de la gestión del agua en los buques y explorar la posibilidad de reutilizar algunas de las corrientes tratadas para reducir al mínimo los vertidos nocivos.

Agradecimientos

El presente estudio se enmarca dentro del proyecto AVANTE (Ref: CTM2014-52116-R), concedido por el Ministerio de Economía y Competitividad dentro del programa estatal de I+D+i.

Referencias

1. Brahmi, M., Belhadi, N. H., Hamdi, H., & Hassen, A. (2010). Modeling of secondary treated wastewater disinfection by UV irradiation: Effects of suspended solids content. *Journal of Environmental Sciences*, 22(8), 1218–1224.
2. Cruise Market Watch. (2014). Growth of the Cruise Line Industry.
3. Lloyd's Register (2016). *Ballast water management. Your complete guide to Lloyd's Register's ballast water management services*.
4. Moreno-Andrés, J., Romero-Martínez, L., Acevedo-Merino, A., & Nebot, E. (2016). Determining disinfection efficiency on *E. faecalis* in saltwater by photolysis of H₂O₂: Implications for ballast water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 283, 1339–1348.
5. OMI (2016). Status of Conventions. <http://www.imo.org/en/About/Conventions/StatusOfConventions/Pages/Default.aspx>
6. OMI (2012). *International Shipping Facts and Figures – Information Resources on Trade, Safety, Security, Environment*.
7. OMI (2004). International Convention for the Control and Management of Ships' Ballast Water and Sediments. BWM/CONF/36. London.
8. Romero-Martínez, L., Moreno-Andrés, J., Acevedo-Merino, A., & Nebot, E. (2016). Evaluation of ultraviolet disinfection of microalgae by growth modeling: application to ballast water treatment. *Journal of Applied Phycology*.
9. Rubio, D., Casanueva, J. F., & Nebot, E. (2013). Improving UV seawater disinfection with immobilized TiO₂: Study of the viability of photocatalysis (UV254/TiO₂) as seawater disinfection technology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 271, 16–23.
10. Tsolaki, E., & Diamadopoulos, E. (2010). Technologies for ballast water treatment: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(1), 19–32.
11. Werschkun, B., Banerji, S., Basurko, O. C., David, M., Fuhr, F., Gollasch, S., ... Höfer, T. (2014). Emerging risks from ballast water treatment: The run-up to the International Ballast Water Management Convention. *Chemosphere*, 112, 256–266.