

**Cómo citar este artículo:**

Javier Moreno Andrés y otros. “Tratamientos basados en luz ultravioleta para aguas de lastre como opción viable hacia el control de especies invasoras en la bahía de Algeciras”. *Almoraima. Revista de Estudios Campogibraltareses*, 47, septiembre 2017. Algeciras. Instituto de Estudios Campogibraltareses, pp. 159-172.

Recibido: enero de 2014

Aceptado: febrero de 2014

# TRATAMIENTOS BASADOS EN LUZ ULTRAVIOLETA PARA AGUAS DE LASTRE COMO OPCIÓN VIABLE HACIA EL CONTROL DE ESPECIES INVASORAS EN LA BAHÍA DE ALGECIRAS

*Javier Moreno-Andrés / Leonardo Romero-Martínez / Asunción Acevedo-Merino / Enrique Nebot.*

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

## RESUMEN

En numerosas ocasiones los organismos liberados junto al agua de lastre han encontrado un medio que les permite desarrollarse y proliferar en un nuevo hábitat, convirtiéndose en especies invasoras; y poniendo en peligro el ecosistema, así como las actividades humanas, pudiendo generar impactos de grandes dimensiones.

El puerto de Algeciras, uno de los puertos líderes a nivel mundial, adquiere gran importancia en este aspecto debido a su situación estratégica en el estrecho de Gibraltar; lo que hace que figure como una gran puerta de entrada para especies exóticas provenientes de otras zonas geográficas.

Se estima que, aproximadamente, 40 invasiones recientes han sido mediadas por las aguas de lastre. Como ejemplo de casos locales se pueden citar la ostra *Crassostrea gigas*, la cual aparece entre las 100 especies más nocivas del mediterráneo.

Para evitar este problema se deben implementar tratamientos del agua de lastre antes de su vertido. En este trabajo se estudia la eficacia de desinfección microbiológica con tratamientos basados en radiación ultravioleta (UV). Se ha obtenido una mejora considerable al añadir pequeñas concentraciones de  $H_2O_2$ . De esta manera se puede acelerar el lastrado y deslastrado de los procesos; todo ello sin generar ningún residuo que genere impacto ambiental.

Este trabajo se enmarca dentro de la temática de ecología de aguas marinas, incidiendo en la problemática de especies invasoras acuáticas, considerada entre las mayores amenazas mundiales para los océanos.

**Palabras claves:** estrecho de Gibraltar, luz ultravioleta, agua de lastre.

## ABSTRACT

In the most of the cases the organisms released by ballast water have found a way that enables them to develop and grow into a new habitat, becoming invasive species. It can generate large impacts, endangering the ecosystem and human activities.

The port of Algeciras, a leading global port, assumes great importance in this aspect. Due to its strategic location on the Strait of Gibraltar, making it appear as a gateway to alien species from diverse geographic areas.

It is estimated about 40 recent invasions have been mediated by ballast water. As an example of local cases can be cited the oyster *Crassostrea gigas* which appear among the 100 most harmful species of the Mediterranean.

To avoid this problem must be implemented ballast water treatment before water discharge. In this study has been evaluated the effectiveness of microbiological disinfection based on ultraviolet (UV) treatments. UV treatment was improved by adding small concentrations of  $H_2O_2$ . In this way it may speed up ballasting and de-ballasting process. All of it without generating any waste that generates environmental impact.

This work fits on the topic: ecology of marine waters, focusing on the problem of aquatic invasive species, considered among the world's greatest threats to the oceans and its importance in a big gateway such as the Strait of Gibraltar.

**Key Words:** strait of Gibraltar, ultraviolet (UV), ballast water.

## INTRODUCCIÓN

El agua de lastre es la que se carga a bordo de un buque, con la misión de dar mayor estabilidad y maniobrabilidad a las embarcaciones cuando se desplazan sin carga o ésta no es lo suficientemente pesada (Bax *et al.*, 2003; Register, 2014; IMO, 2004).

En los tanques de lastre, además del agua se encuentran partículas de sedimentos y organismos que atraviesan los sistemas de bombeo y conducciones, los cuales pueden ser liberados en el puerto de destino al descargar el agua de lastre (Endresen *et al.*, 2004).

Dado que casi todos los organismos marinos tienen estadios de su vida bajo forma libre planctónica o nadadora, prácticamente cualquier especie acuática es susceptible de ser transportada y liberada en una nueva área geográfica no conectada por vías naturales. Una vez liberados los organismos, su evolución depende de sus características y las condiciones del medio receptor (Seebens *et al.*, 2013).

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. El hecho de introducir una especie invasora pone en peligro el ecosistema, así como las actividades humanas, pudiendo generar un impacto de grandes dimensiones (Streftaris y Zenetos, 2006; DAISIE, 2009).

Datos actuales demuestran que los buques mueven alrededor del 80% de toda la mercancía mundial y transfieren aproximadamente 10 billones de toneladas de aguas de lastre anualmente (Endresen *et al.*, 2004; Tsolaki y Diamadopoulos, 2010; Drake *et al.*, 2014). De hecho, las especies invasoras acuáticas (mayormente derivadas de la transferencia de aguas de lastre) se encuentran entre las 4 mayores amenazas mundiales para los océanos (Seebens *et al.*, 2013; Werschkun *et al.*, 2014). Se estima que más de 3000 especies son transportadas por buques cada día, y que aproximadamente 40 invasiones recientes han sido mediadas por las aguas de lastre (Tsolaki y Diamadopoulos, 2010).

Es imposible prever los efectos que las especies introducidas tendrán sobre la ecología, economía y salud de la zona receptora. Una especie puede no mostrar impactos negativos en su zona de origen y ser desastrosa en otra zona donde no aparece de forma natural. Las consecuencias derivadas de esto pueden agruparse bajo tres grandes apartados (Streftaris y Zenetos, 2006; Bax *et al.*, 2003): impactos ecológicos, socioeconómicos y en la salud pública.

El transporte marítimo ha incrementado considerablemente en las últimas décadas y, consecuentemente, el volumen de agua de lastre transportado. En consecuencia la descarga no controlada de agua de lastre se está convirtiendo en un grave problema a escala mundial.

### **Convenio Internacional de Aguas de Lastre**

Por todo ello, la Organización Marítima Internacional (OMI) desarrolló una normativa para evitar o reducir estos problemas en el futuro, quedando reflejada en el “Convenio Internacional para el control y la gestión del agua de lastre y los sedimentos de los buques” publicado en el año 2004 (IMO 2004); el cual establece que una vez que entre en vigor, todos los buques deberán disponer de un sistema de tratamiento de aguas de lastre que cumpla con una serie de parámetros que se recogen en la Directriz 2 (D-2). En esta directriz denominada “directriz para el muestreo del agua de lastre” se establecen las concentraciones máximas admisibles con la que descargarán los buques que gestionen el agua de lastre. Incluye dos indicadores según el tamaño de los organismos planctónicos, así como tres indicadores referentes a contaminación humana.

La entrada en vigor (Artículo 18) del citado convenio tendrá lugar 12 meses después de ser ratificado por al menos 30 Estados que supongan más del 35% del tonelaje total de la Marina Mercante Mundial. España y Brasil fueron los primeros en firmar, mientras que el último país en ratificar el convenio ha sido Turquía (en octubre de 2014) alcanzando 43 estados y representando el 32.54% del tonelaje total, por lo que aún no ha entrado en vigor, pero su entrada es inminente.

<b>Microorganismos indicadores</b>	<b>Concentración máxima admisible</b>
<i>Vibrio cholerae</i>	1 UFC/100 ml
<i>Escherichia coli</i>	250 UFC/100 ml
<i>Enterococci</i>	100 UFC/100 ml
<b>Tamaño de organismo (T)</b>	<b>Concentración máxima admisible</b>
Organismos mayores a 50 $\mu\text{m}$	10 organismos viables/ $\text{m}^3$
Organismos entre 10 y 50 $\mu\text{m}$	10 organismos viables/ml

**Tabla 1.** Concentraciones máximas admisibles de descarga. Fuente: IMO D-2

### El caso de la bahía de Algeciras

La bahía de Algeciras se encuentra en el límite oriental del estrecho de Gibraltar y constituye la puerta de entrada al mar Mediterráneo desde el Océano Atlántico. Se puede afirmar que la bahía de Algeciras acoge una gran biodiversidad marino-costera en el Atlántico y el Mediterráneo por lo que merece ser un foco de los esfuerzos nacionales e internacionales de conservación (Kloff *et al.*, 2002).

Por otro lado, el puerto Bahía de Algeciras es puerto líder a nivel nacional y está en primeras posiciones a nivel Europeo en relación al transporte de mercancías; lo que supone una amenaza potencial con respecto a la propagación de especies invasoras mediadas por las aguas de lastre. De hecho, el puerto bahía de Algeciras descargó 273.226 toneladas de aguas de lastre entre los años 1996 y 2006 situándolo en séptima posición a nivel Europeo (Butrón *et al.*, 2011).

La introducción de especies invasoras por medio del transporte marítimo supera el 50% a nivel estatal frente a otras vías como la acuicultura (Nunes *et al.*, 2014). Concretamente, en la bahía de Algeciras se han registrado de 21 a 30 nuevas introducciones por esta vía.

Un caso concreto es el de la especie *Crassostrea gigas* (ostra gigante del Pacífico). Se ha encontrado junto a cascos de barcos y en zonas portuarias mostrando impactos socioeconómicos. Por otro lado las cosechas incontroladas de ostras contaminadas pueden conducir a enfermedades en los seres humanos, sin olvidar que los asentamientos extensos conducen a la competencia con la biota nativa por alimento y espacio (DAISIE, 2009).

Otro caso que merece la pena citar es el ejemplo del alga tropical *Caulerpa taxifolia*, conocida como el “alga asesina” y que ha alterado radicalmente la estructura y función de los ecosistemas del Mediterráneo (Streftaris y Zenetos, 2006). Es de rápido crecimiento y fácil dispersión, crece sin potenciales depredadores; lo que conlleva a adquirir una alta capacidad competitiva (Sánchez *et al.*, 1998).

### **Radiación UV y procesos de oxidación avanzada**

Teniendo en cuenta que el principal problema asociado a las aguas de lastre radica en su composición biológica y, sobre todo, en la eliminación de microorganismos, como bacterias, virus o quistes de resistencia, es necesario aplicar tratamientos de desinfección en dichas aguas.

El tratamiento por radiación ultravioleta (UV) es efectivo en la inactivación de un amplio rango de microorganismos sin la formación de subproductos dañinos (Hijnen *et al.*, 2006).

El sistema de desinfección con luz UV transfiere energía electromagnética desde una lámpara de vapor de mercurio al material genético del organismo (ADN o ARN). Numerosos estudios demuestran (Cho *et al.*, 2010) que los ácidos nucleicos y las proteínas absorben fuertemente la radiación UV, aunque los problemas inducidos por la luz UV sobre los microorganismos se deben, fundamentalmente, a los daños en los constituyentes de los ácidos nucleicos, concretamente en el ADN. La región espectral más efectiva para la inactivación de los microorganismos ocurre a una longitud de onda de 240 a 280 nm, siendo la radiación UV más germicida la que presenta una longitud de onda de 254 nm, ya que el ADN expuesto a esta energía presenta un máximo de absorción, y por consiguiente, de inactivación (Taghipour, 2004).

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) representan un grupo de técnicas usadas para el tratamiento de agua caracterizadas por la generación de radicales hidroxilo; algunos de estos tratamientos han sido estudiados como alternativas al tratamiento de aguas: UV/TiO<sub>2</sub> (Romero-Martínez *et al.*, 2014), UV/O<sub>3</sub> (Oh *et al.*, 2014), etc. El tratamiento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es un POA basado en la combinación de radiación UV y el peróxido de hidrógeno, donde gracias a la radiación UV se produce la fotólisis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la consecuente generación de radicales libres (hidroxilo) que atacan a los organismos vivos que contienen las aguas naturales (Legrini *et al.*, 1993), además los radicales hidroxilo generados no implican problemas ambientales, pues su tiempo de vida es muy corto, consumiéndose inmediatamente después de generarse.

El objetivo principal del presente artículo es evaluar el tratamiento por radiación Ultravioleta (UV-C) y mejorar la eficacia del mismo combinándolo con peróxido de hidrógeno, para ello:

Se pretende caracterizar la cinética de desinfección del indicador bacteriano *E. coli*, al tratamiento UV-C; reflejado en la directriz 2 (D-2) del “Convenio Internacional para el control y la gestión del agua de lastre y los sedimentos de los buques”

Se estudiarán los distintos mecanismos de desinfección al utilizar dos tipos de reactores diferentes. Se compararán los resultados obtenidos en un reactor de colimación; en el que todas las condiciones están controladas y que opera en condiciones de mezcla completa, con los obtenidos en una planta de laboratorio, en un reactor de flujo continuo.

## METODOLOGÍA

### Análisis microbiológico

Se utilizaron inóculos de cepas puras del indicador bacteriano *E. coli* (ATCC 11229) obtenido de la *Colección Americana de Microorganismos y Cultivos Celulares*. Primeramente se incubó la cepa, para obtener el inóculo de bacterias y añadir éste al agua problema. Al añadir el inóculo se garantiza una concentración bacteriana inicial de entre 10<sup>5</sup> y 10<sup>8</sup> unidades formadoras de colonias por 100 ml (UFC/100 ml).

Para la determinación del indicador *E. coli* tras el tratamiento se empleó el método de filtración por membrana (APHA, 1998), con una incubación a 37°C durante 24 horas.

Cada muestra fue medida por 4 réplicas, usando como criterio de aceptación un coeficiente de variación menor que 0.3. Los datos fueron rechazados cuando este coeficiente fue más alto.

## REACTORES ULTRAVIOLETA

En el desarrollo de la experimentación se han utilizado dos reactores diferentes: Un reactor de colimación o discontinuo y un reactor de flujo continuo.

### Reactor discontinuo

Se diseñó y construyó un reactor de colimación (rayo de haz colimado) de acuerdo a la configuración y dimensiones estándar marcadas por la USEPA, 2006.

Este tipo de reactor trata pequeños volúmenes de agua en un modo discontinuo y puede ser considerado como el sistema más controlado y que permite a los organismos recibir una dosis similar al valor teórico, especialmente si la muestra se agita suavemente. Se utiliza una lámpara UV-C de baja presión de mercurio de 10 W de potencia.

El tiempo mínimo de exposición en este reactor según los criterios de la USEPA, es de 5 segundos. Al aumentar los tiempos de exposición, aumenta la dosis UV recibida por los microorganismos. En la presente investigación los tiempos máximos han sido de 300 segundos.

La dosis recibida se expresa normalmente en mW\*s/cm<sup>2</sup> y es el producto de la intensidad de radiación (mW/cm<sup>2</sup>) por el tiempo de exposición (s). La inactivación de los microorganismos va a depender de la dosis de radiación que estos reciban.

En este caso para el cálculo de la dosis se han tenido en cuenta diversos factores que afectan a la misma en el haz colimado como la distancia de la lámpara, la reflectancia de la interfase aire-agua, etc.

### Reactor de flujo Continuo

Paralelamente, se diseñó y construyó una planta de laboratorio. Ésta consiste en un tanque de agua, la cual es aspirada por una bomba centrífuga y pasa por un reactor de PVC. En este caso se utiliza la luz UV-C proporcionada por una lámpara de baja presión de mercurio cuya potencia es de 40 W.

La muestra de agua inoculada se bombea a través del reactor, y la velocidad de flujo se regula con una válvula para lograr diferentes tiempos de exposición o diferentes caudales para poder determinar la dosis recibida en cada momento.

En este reactor tubular de flujo continuo la dosis teórica se calcula por integración numérica, teniendo en cuenta el tiempo hidráulico de retención de la planta así como los datos asociados al reactor.

## Procedimiento Experimental

La metodología empleada en esta investigación consiste en la exposición de muestras contaminadas de agua a diferentes dosis de luz UV-C para poder comparar las dinámicas de desinfección en los diferentes reactores.

Todos los ensayos fueron realizados en condiciones totales de esterilidad, en agua destilada tamponada, añadiendo 1.25 ml/l de tampón fosfato para evitar choques osmóticos.

Una vez preparado el inóculo de bacterias, se añadió al agua de ensayo y se dejó en reposo durante un periodo de 30 minutos para la adaptación de las bacterias a las nuevas condiciones ambientales.

En el caso del reactor de colimación, las muestras de agua a tratar consistían en pequeños volúmenes de 20 ml. expuestos a la radiación UV-C durante un intervalo de tiempo determinado. Una vez terminada la exposición la muestra era analizada.

En el reactor tubular la muestra de agua a tratar se almacenaba en un tanque de 20 l., era aspirada por una bomba; en la que con una válvula se fijaba un caudal a través del cual la muestra de agua pasaba por el reactor de UV; la muestra tratada de agua se recogía en frascos pyrex y se almacenaba en oscuridad para el posterior análisis de la supervivencia.

Posteriormente, y una vez caracterizado el tratamiento UV, se evaluó la mejora del mismo en el reactor de colimación a través de un tratamiento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Con el fin de optimizar la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se evaluaron distintas concentraciones: 10 ppm, 30 ppm y 100 ppm. El peróxido de hidrógeno fue añadido mediante una sola dosificación y antes de la irradiación con UV-C para, de esta forma, aprovecharla posible formación de radicales debido a la acción de los rayos UV-C, lo que podría resultar en beneficios sinérgicos del tratamiento.

Al inicio de todos los ensayos se midieron parámetros de conductividad y transmitancia de la muestra inicial. En todos los casos, para asegurar la viabilidad de los inóculos empleados, se conservó una muestra sin tratar en oscuridad, denominada muestra control.

## Tratamiento y Análisis de Datos

Para calcular la inactivación bacteriana y por tanto, evaluar la eficacia de cada tratamiento en la desinfección, se utilizó la supervivencia, que se calcula según la siguiente expresión:

$$\text{Supervivencia} = \log_{10}(N_d/N_0).$$

\*Donde N<sub>0</sub> es la población inicial bacteriana y N<sub>d</sub> la población que sobrevive a una determinada dosis (d), ambos parámetros medidos en UFC/100 ml.

## Modelos de inactivación

Los modelos cinéticos de inactivación microbiana son modelos matemáticos que estudian el ritmo de mortandad de las poblaciones bacterianas a lo largo de un proceso (Lee *et al.*, 2002). Mediante la modelización cinética se pretende obtener una expresión matemática que facilite el diseño adecuado de un sistema de desinfección.

Para calcular los coeficientes cinéticos de cada modelo y tratamiento se ha utilizado la herramienta Solver y el complemento GInaFiT (Geeraerd *et al.*, 2005) de Microsoft Excel.

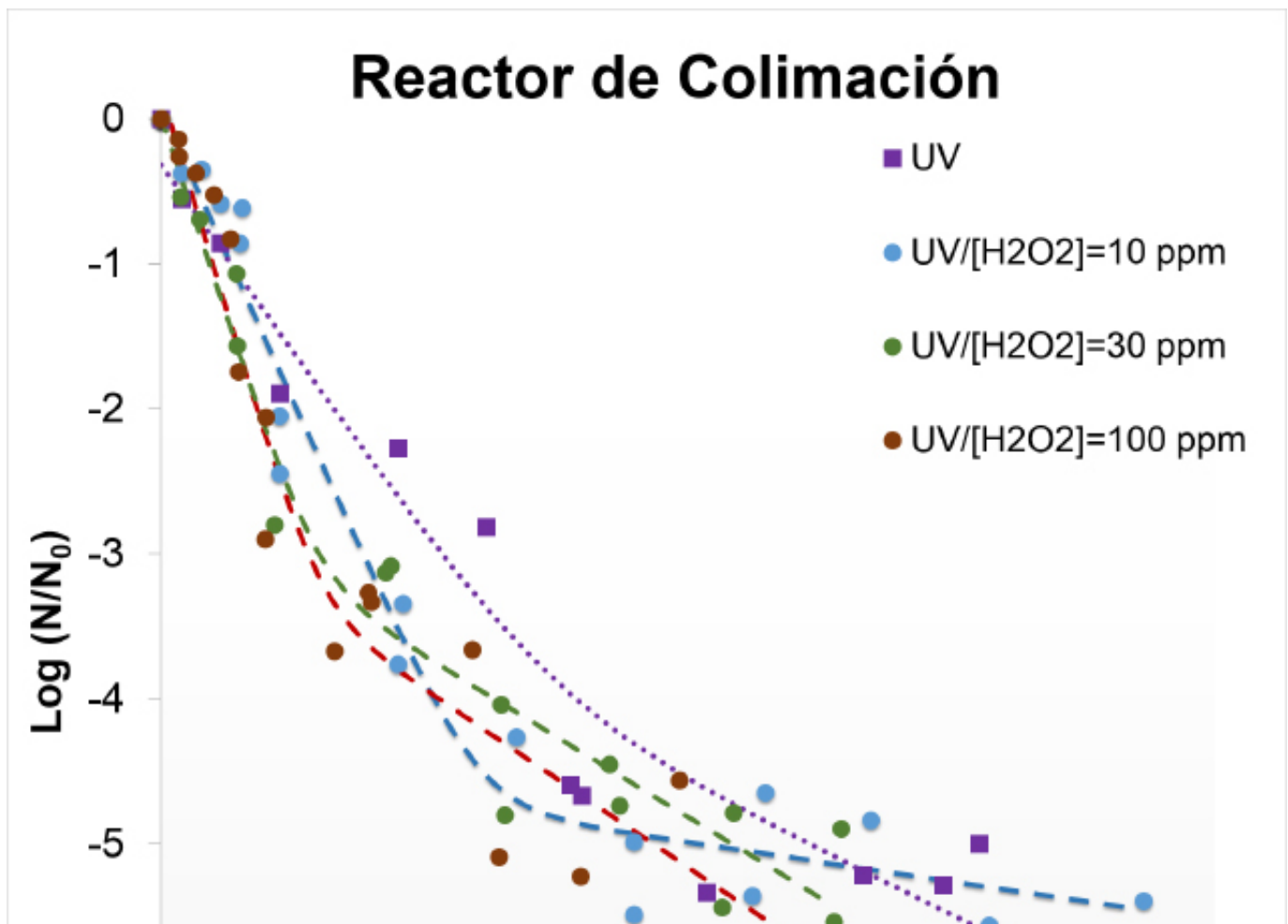
La calidad de los ajustes de los modelos a los datos experimentales obtenidos se evaluó mediante el coeficiente de determinación (R<sup>2</sup>).

## RESULTADOS

La presentación y discusión de los resultados se realizó comparando los diferentes tipos de reactores UV: comparando un tratamiento de radiación UV-C con un proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en agua destilada.

### Reactor Discontinuo

En primer lugar se representa en la Figura 1; la cinética de inactivación del indicador *E. coli* tras sufrir un tratamiento UV y un tratamiento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a distintas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; todo ello en un reactor discontinuo. Se realizó un barrido aplicando diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con el fin de optimizar el tratamiento, buscando el resultado más eficaz con la menor cantidad de reactivo posible.



**Figura 1.** Cinética de desinfección obtenida en un reactor de colimación para *E. coli* en agua destilada para un tratamiento UV-C (cuadrados) y un tratamiento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (círculos) a distintas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, junto con el modelo obtenido (líneas).

Al observar los resultados obtenidos se observa que existe, al menos en una primera fase, una mejora del tratamiento UV-C al añadir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Al modelizar los resultados obtenidos según la metodología descrita anteriormente (representado por líneas en la Fig. 1); el modelo más adecuado ha sido el modelo bifásico propuesto por Cerf (1977); obteniendo un coeficiente de determinación superior a 0.95 en todos los casos.

Este modelo, supone que dentro de la población microbiológica desinfectada, coexisten dos subpoblaciones, una fracción sensible que es fácilmente inactivada por acción de la radiación ultravioleta, que sigue una cinética de primer orden y una fracción resistente a la inactivación que describe una desviación tipo cola o tailing.

La ecuación del modelo es:

$$\log N = \log N_0 + \log [f \cdot e^{(-k_1 \cdot D)} + (1-f) \cdot e^{(-k_2 \cdot D)}]$$

En este modelo  $k_1$  y  $k_2$  [1/unidad de dosis] representan las constantes cinéticas de inactivación específica de las dos poblaciones y  $f$  es la fracción de bacterias que se desinfectan por la vía rápida.

Los parámetros del modelo se pueden observar en la tabla 2:

Tratamiento		f	$k_1$ (cm <sup>2</sup> /mJ) ± S.E.	$k_2$ (cm <sup>2</sup> /mJ) ± S.E.	RMSE
UV		0.99989	0.60 ± 0.03	0.09 ± 0.02	0.29
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 10 ppm	0.99997	0.74 ± 0.06	0.05 ± 0.03	0.26
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 30 ppm	0.97433	0.79 ± 0.18	0.20 ± 0.04	0.29
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 100 ppm	0.99874	1.12 ± 0.13	0.23 ± 0.05	0.26

**Tabla 2.** Parámetros del modelo bifásico obtenidos en un reactor de colimación

Se puede observar que un porcentaje alto de microorganismos ( $f$ ) son inactivados por la vía rápida.

De acuerdo a los parámetros del modelo obtenidos se puede decir, que la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al agua previo al tratamiento por radiación UV mejora la eficacia de desinfección en un reactor discontinuo. Esto se ve reflejado en las constantes cinéticas obtenidas: en todos los casos en los que se ha añadido peróxido de hidrógeno, la constante cinética  $k_1$  ha aumentado, lo que significa que la eficiencia en la desinfección es más rápida.

Por otro lado, se observa que al elevar la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la constante cinética aumenta, concretamente un 23.5% ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 10 ppm); 32.21% ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 30 ppm); y un 88.16% ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 ppm) en comparación con el tratamiento UV.

Tras la obtención de dichos resultados, se escogen las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> correspondientes a 10 ppm y 100 ppm; descartando una concentración de 30 ppm debido a que su efecto en el tratamiento es similar con respecto a la concentración de 10 ppm, apenas se obtiene un 8% de mejora.

## Reactor de Flujo Continuo

En la figura 2 se representan los mismos tratamientos, en este caso en un reactor de flujo continuo; representado el logaritmo de la supervivencia frente a la dosis aplicada.

De igual manera que en el caso anterior se han modelizado los resultados obtenidos. En este caso el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales ha sido el modelo Log-lineal con hombro, propuesto por (Geeraerd *et al.* 2000).

Este modelo matemático se basa en diversos argumentos que describen el comportamiento de los microorganismos cuando se presentan fenómenos de hombro y una fase de inactivación lineal, es decir, cuando describen curvas sigmoideas. Los parámetros del modelo de hombro Log- lineales incluyen una tasa de desinfección máxima ( $k_{max}$ ) y una longitud de hombro (SL).

En este caso, la ecuación que sigue el modelo se expresa como:

$$\log N = \log N_0 \cdot (e^{(-k \cdot D)} \cdot e^{(-k \cdot SL)}) / (1 + e^{(-k \cdot D)} \cdot (e^{(-k \cdot SL)} - 1)).$$

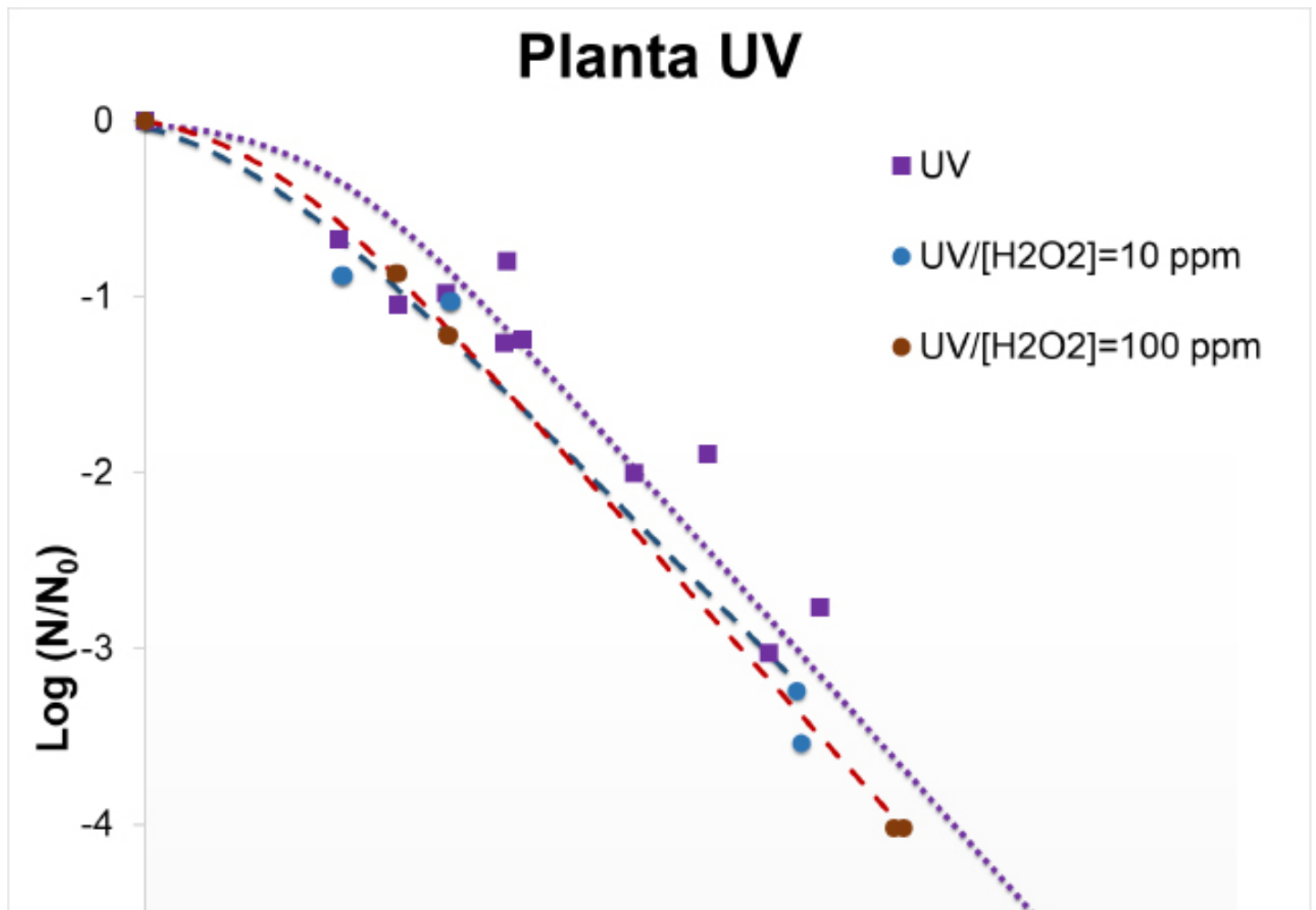


Figura 2. Cinética de desinfección obtenida en un reactor de flujo continuo para *E. coli* en agua destilada para un tratamiento UV-C<sub>g</sub> (cuadrados) y un tratamiento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (círculos) a distintas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, junto con el modelo obtenido (líneas).

Donde  $N$  es la concentración de bacterias supervivientes,  $k$  es la constante específica de inactivación ( $k_{max}$ ) y  $SL$  es el parámetro que representa la duración del hombro ( $mJ/cm^2$ ).

Los parámetros del modelo ajustado aparecen en la tabla 3:

En este caso aparece un nuevo parámetro: “Longitud del hombro”,  $SL$  ( $mJ/cm^2$ ); el cual nos dice que a pequeñas dosis existe una cierta resistencia inicial al tratamiento. Este parámetro es el que marca la diferencia al aplicar el tratamiento en un reactor de flujo continuo. En este caso el parámetro  $SL$  es prácticamente el mismo valor.

Se continua observando una mejoría al añadir  $H_2O_2$ . De acuerdo a los valores de la constante cinética  $k_{max}$ , se produce un aumento del 12.10% ( $[H_2O_2] = 10$  ppm) y del 10.04% ( $[H_2O_2] = 100$  ppm) en comparación con el tratamiento UV.

Aunque los resultados muestran una mejora de la eficacia de desinfección al añadir peróxido, en este caso se observan valores idénticos al añadir una concentración de  $H_2O_2$  de 10 ppm o 100 ppm, apenas existe una diferencia del 2%.

Tratamiento		$k_{max}$ ( $cm^2/mJ$ ) ± S.E.	$SL$ ( $mJ/cm^2$ ) ± S.E.	RMSE
UV		0.41 ± 0.03	5.86 ± 1.11	0.28
UV/ $H_2O_2$	$[H_2O_2]=10$ ppm	0.46 ± 0.02	3.13 ± 0.76	0.30
	$[H_2O_2]=100$ ppm	0.45 ± 0.01	3.78 ± 0.33	0.18

**Tabla 3.** Parámetros del modelo Log-lineal + hombro para el reactor de flujo continuo.

Este hecho muestra que la forma de aplicación UV-C afecta al mecanismo de desinfección y que un exceso de peróxido de hidrógeno puede neutralizar el efecto del tratamiento.

Se ha representado en la Fig. 3 la dosis necesaria para reducir la concentración inicial en uno, dos o tres órdenes de magnitud (1D, 2D, 3D) como referencia para poder estimar de otra forma la eficacia de los tratamientos.

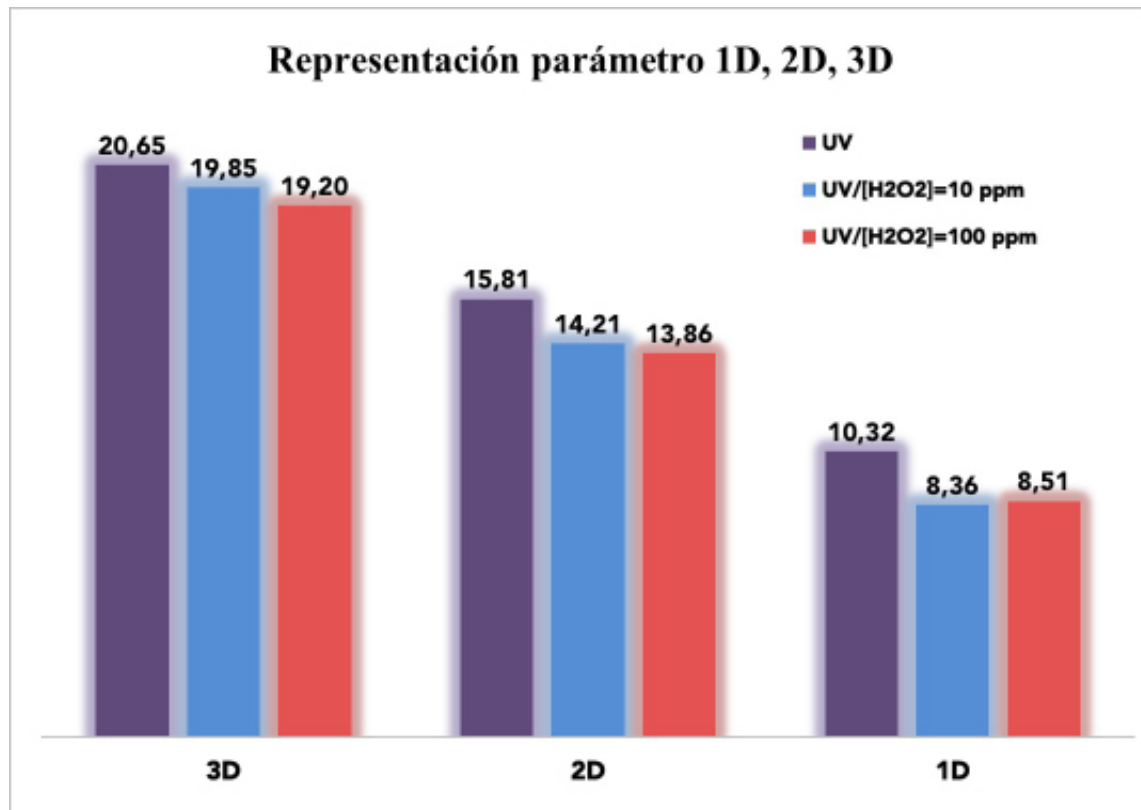


Figura 3. Dosis necesaria para disminuir la población inicial de bacterias hasta en tres órdenes de magnitud para un tratamiento UV y UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Se observa de igual manera que en los resultados anteriores una mayor eficacia de desinfección y por lo tanto una mejora al añadir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al tratamiento UV-C; debido a que es necesaria una dosis UV menor para alcanzar similares rangos de desinfección.

Se corrobora que un exceso de peróxido de hidrógeno neutraliza el tratamiento, obteniendo resultados similares al aumentar la concentración 10 veces; por lo que es necesaria la optimización de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que en este caso ha resultado ser de 10 ppm.

## CONCLUSIONES

De acuerdo al tratamiento utilizado:

Se observa un aumento en la eficacia de desinfección del tratamiento UV-C cuando se añade peróxido de hidrógeno al agua. El tratamiento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produce una desinfección más alta en todos los casos (Fig. 1-2).

Al añadir peróxido de hidrógeno al agua las constantes cinéticas aumentan, lo que significa una mayor rapidez y eficacia en la desinfección. La constante cinética máxima aumenta hasta en un 88,16% en el caso del reactor de colimación o discontinuo (tabla 2) y un 12,10% en el caso del reactor de flujo continuo (tabla 3), obteniendo dosis UV menores para conseguir similares resultados en la desinfección (Fig. 3).

Al añadir concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10 ppm y 100 ppm al tratamiento UV en el reactor de flujo continuo no se han observado grandes diferencias (Fig. 1-2, tabla 2). Esto puede ser debido a que las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en exceso hacen que éste actúe como neutralizador y es necesaria la aplicación de una concentración óptima (Zhang *et al.* 2014; Afzal *et al.* 2012). Por otro lado, al tratarse de microorganismos, éstos requieren menos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que los compuestos orgánicos, ya que poseen tamaños comparativamente más grandes y, por lo tanto, son más factibles de ser atacados por los radicales originados (Benabbou *et al.* 2007; Lanao *et al.* 2010).

Influencia del tipo de reactor:

Los resultados para el reactor de haz colimado muestran una evolución cinética diferente (Fig. 1) en relación con el reactor tubular o de flujo continuo (Fig. 2).

La diferencia en la dinámica de desinfección para ambos tratamientos puede ser causada por la forma en que se aplica la dosis de UV-C. En el reactor de colimación la muestra se agitó continuamente y casi todas las partículas recibieron la misma dosis (mezcla completa); por otro lado en el reactor tubular de flujo continuo se aplica la radiación UV-C al pasar el volumen de agua por una ruta de acceso que puede ser más o menos cercana a la lámpara y distribuir la dosis de manera diferente.

Se han obtenido mejores resultados en el reactor de haz colimado que en el reactor de flujo continuo, lo que puede ser debido a que el peróxido de hidrógeno necesite un tiempo mayor de actuación; es decir, un tiempo mayor de contacto con la radiación UV para que se produzca la fotólisis, hecho que se da en el reactor de colimación, donde los tiempos de exposición son de minutos mientras que en el reactor de flujo continuo son del orden de segundos.

Los tratamientos aplicados para aguas de lastre han sido en situaciones de flujo continuo, ya que los grandes volúmenes de agua a tratar hacen muy difícil el tratamiento en reactores discontinuos. Con los resultados obtenidos en estos experimentos se confirma que la adición de pequeñas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> van a permitir una mejora en el tratamiento UV-C y, de esta manera se podrá acelerar el lastrado y deslastrado de los buques; todo ello sin generar ningún residuo que genere impacto ambiental.

## 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 convocatoria 2014.

## REFERENCIAS

- Afzal, A., Drzewicz, P., Martin, J. W., y Gamal El-Din, M. "Decomposition of cyclohexanoic acid by the UV/2O<sub>2</sub> process under various conditions". *The Science of the total environment*, 426 (2012), pp.387–92.
- APHA: American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20<sup>th</sup> ed. Washington DC. American Public Health Association, American Water Work Association, Water Environment federation, 1998.
- Bax, N., Williamson, A., Aguero, M., Gonzalez, E., y Geeves, W. "Marine invasive alien species: a threat to global biodiversity". *Marine Policy*, 27(4) (2003), pp.313–323.
- Benabbou, A.K., Derriche, Z., Felix, C., Lejeune, P., y Guillard, C. "Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*: Effect of concentration of TiO<sub>2</sub> and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation". *Applied Catalysis B: Environmental*, 76(3-4), (2007), pp.257–263.
- Butrón, A., Orive, E. y Madariaga, I. "Potential risk of harmful algae transport by ballast waters: The case of Bilbao Harbour". *Marine Pollution Bulletin*, 62, (2011), pp.747–757.
- Cho, M., Kim, J., Kim, J. Y., Yoon, J., y Kim, J. H. "Mechanisms of *Escherichia coli* inactivation by several disinfectants". *Water research*, 44(11), (2010), pp.3410–8.
- DAISIE. *Handbook of Alien Species in Europe*. J. A. Drake, ed., Springer. 2009
- David, M. y Gollasch, S. "EU shipping in the dawn of managing the ballast water issue". *Marine pollution bulletin*, 56(12), (2008), pp.1966–72.
- Drake, L.A., Tamburri, M. N., First, M. R., Smith, G. J., y Johengen, T. H. "How many organisms are in ballast water discharge? A framework for validating and selecting compliance monitoring tools". *Marine pollution bulletin*, 86(1-2) (2014), pp.122–8.
- Endresen, Ø., Lee Behrens, H., Brynstad, S., Bjørn Andersen, A., & Skjong, R. "Challenges in global ballast water management". *Marine pollution*

- bulletin*, 48(7-8) (2004), pp.615–23.
- Geeraerd, A.H., Herremans, C.H. y Van Impe, J.F. "Structural model requirements to describe microbial inactivation during a mild heat treatment". *International Journal of Food Microbiology*, 59(3) (2000), pp.185–209.
- Geeraerd, A., Valdramidis, V., & Van Impe, J. "GInaFiT, a freeware tool to assess non-log-linear microbial survivor curves". *International Journal of Food Microbiology*, 102(1)(2005), pp. 95-105.
- Hijnen, W., Beerendonk, E.F. y Medema, G.J. "Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: a review". *Water research*, 40(1) (2006), pp.3–22.
- IMO, International Maritime Organization. International Convention for the Control and Management of Ships' Ballast Water and Sediments.2004. BWM/CONF/36.
- Kloff, S.,Graham N., Ballesta Gómez, J.M. "Bay of Algeciras : Biodiversity Hotspot and Environmental Crisis Area". *Plataforma Crinavis*, (2002), pp.1–11.
- Lanao, M.,Ormad, M. P., Goñi, P., Miguel, N., Mosteo, R., y Ovelleiro, J. L. Inactivation of Clostridium perfringens spores and vegetative cells by photolysis and TiO<sub>2</sub> photocatalysis with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Solar Energy*, 84(4), (2010), pp.703–709.
- Lee, Y. J., y Nam, S. H. "Reflection on kinetic models to the chlorine disinfection for drinking water production". *Journal of microbiology - Seoul*. 40(2) (2002), pp. 119-124.
- Legrini, O., Oliveros, E. y Braun, A. "Photochemical processes for water treatment". *Chemical Reviews*, (1993), pp.671–698.
- Nunes, A.L., Katsanevakis, S., Zenetos, A., y Cardoso, A. C. "Gateways to alien invasions in the European seas". *Aquatic Invasions*, 9(2) (2014), pp.133–144.
- Oh, B.T., Seo Y.S., Sudhakar D., Choe Ji-H., Lee, S.M., Park, Y.J., Cho M. "Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> & UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)". *Journal of hazardous materials*, 279C, (2014), pp.105–110.
- Register, L. "Understanding ballast water management Guidance for shipowners and operators". *Lloyd's Register Marine*. 2014
- Romero-Martínez, L., Moreno□Andrés, J., Acevedo□Merino, A., y Nebot, E. "Improvement of ballast water disinfection using a photocatalytic (UV-C + TiO<sub>2</sub>) flow-through reactor for saltwater treatment". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, (89) (2014), pp.1203–1210.
- Sánchez Moyano, J.E.; Estacio, F.J.; García Adiego, E.M.; García Gómez, J.C. "Las praderas submarinas de la Bahía de Algeciras. Evolución histórica y planes para su restauración y conservación". *Almoraima*, 19, (1998).
- Seebens, H., Gastner, M.T. y Blasius, B. "The risk of marine bioinvasion caused by global shipping". *Ecology letters*, 16(6) (2013), pp.782–90.
- Streftaris, N. y Zenetos, A. "Alien Marine Species in the Mediterranean - the 100 Worst Invasives and their Impact". *Mediterranean Marine Science*, 7(1) (2006), pp.87–117.
- Taghipour, F. "Ultraviolet and ionizing radiation for microorganism inactivation". *Water research*, 38(18) (2004), pp.3940–8.
- Tsolaki, E. y Diamadopoulos, E. "Technologies for ballast water treatment: a review". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(1) (2010), pp.19–32.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency. 2006. EPA 815-R-06- 007.
- Werschkun, B. Banerji, S., Basurko, O. C., David, M., Fuhr, F., Gollasch, S., ... y Höfer, T. "Emerging risks from ballast water treatment: The run-up to the International Ballast Water Management Convention". *Chemosphere*, 112, (2014), pp.256–266.
- Zhang, Y., Zhang Y., Zhou L., Tan, C. "Factors affecting UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inactivation of Bacillus atrophaeus spores in drinking water". *Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology*, 134C, (2014), pp.9–15.