



Universidad de Cantabria

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de
Telecomunicaciones

Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica

**REUTILIZACIÓN DE AGUA DE MAR EN
SISTEMAS ACUÍCOLAS INTENSIVOS MEDIANTE
LA APLICACIÓN DE ELECTRO-OXIDACIÓN**

**(Reuse of seawater in intensive aquaculture systems
based on electrochemical oxidation)**

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de Doctor
por la Universidad de Cantabria

Programa Oficial de Doctorado en Ingeniería Química y de Procesos
(BOE núm. 36, de 10 de febrero de 2010. RUCT: 5311209) con Mención
hacia la Excelencia (BOE núm. 253, de 20 de Octubre de 2011.
Referencia: MEE2011-0031)

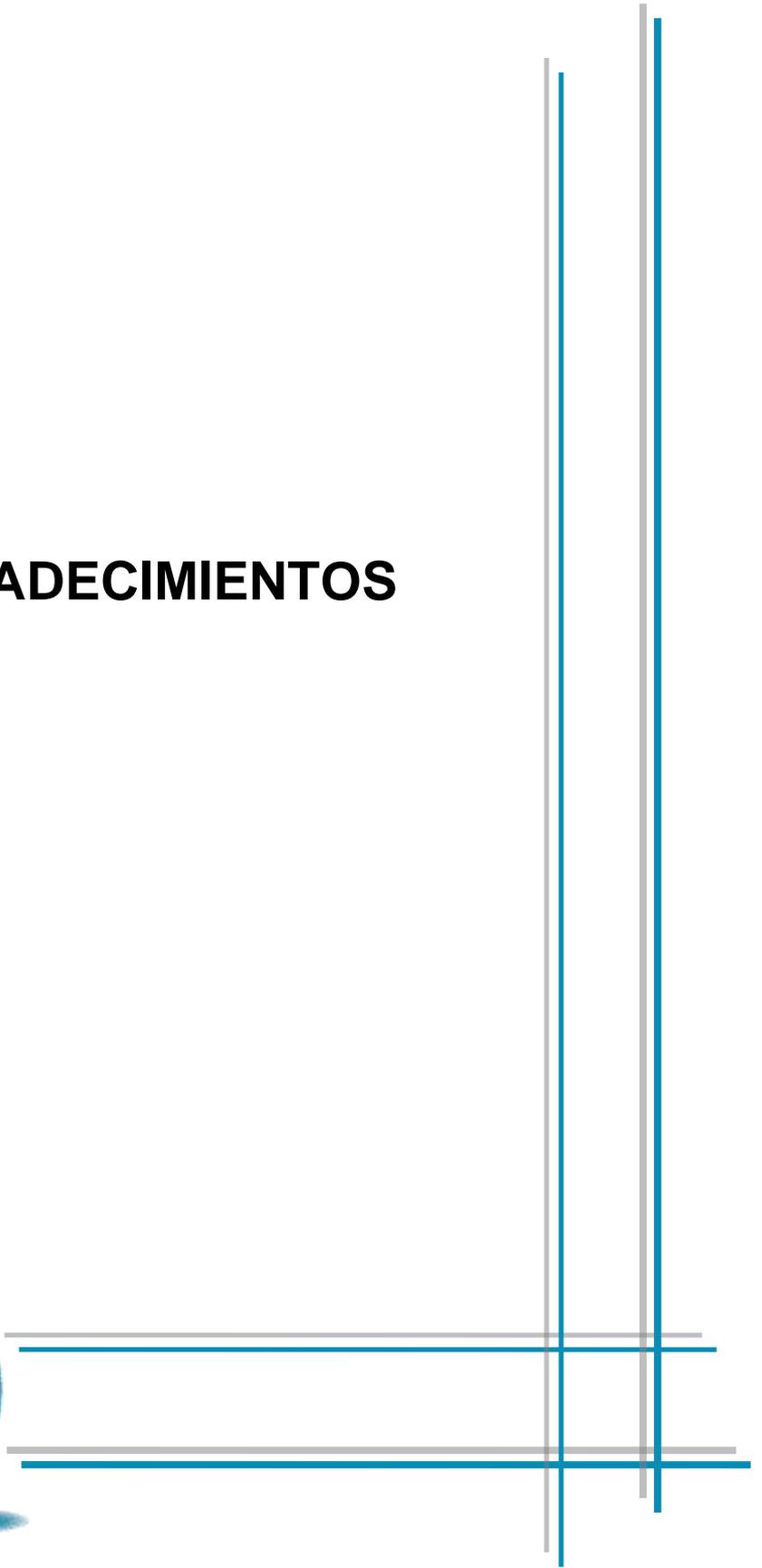
Directoras de Tesis:

Prof. Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Dra. Raquel Ibáñez Mendizábal

Vanesa Díaz Gómez
Santander, Junio 2013

AGRADECIMIENTOS



Llegado a este punto y terminando con una intensa etapa de mi vida, quiero expresar mi gratitud a todos quienes, de una u otra manera, me han acompañado y ayudado en esta aventura que está llegando a su fin.

En primer lugar quiero agradecer a mis directoras de tesis, Raquel Ibáñez e Inmaculada Ortiz, por su dedicación, rigor científico y por sus sugerencias y correcciones a lo largo de todo este tiempo de investigación. Muchas gracias por vuestra confianza, apoyo y disponibilidad desde el primer al último momento.

Quiero agradecer especialmente a Pedro Gómez, por todo el esfuerzo y trabajo que ha hecho junto a mí, por ayudarme en todo momento y estar siempre dispuesto a echar una mano. Gracias de corazón.

Agradezco al Ministerio de Ciencia e Innovación por la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador (FPI) que me ha permitido realizar este trabajo que aquí se presenta.

Gracias al personal del Departamento, Pili, Inma, Elena, Félix, Rafa, Beatriz y Oscar, por vuestra gestión y colaboración en todo momento.

A mis compañeros de laboratorio, por todos los momentos vividos dentro y fuera del departamento, por vuestra ayuda y comprensión: Elia, Antía, Gema, Noe, Montse, Rosa, Raquel, Axel, Virginia, Jorge, Javi, Marcos, Juan, Rubén, David, Esther, Keko, María, Marta, Karima, Mariano y Pilar.

Gracias a lo mejor que me llevo de esta etapa, mi bichito y derecha, por todo lo que me habéis aportado, por vuestra ayuda y vuestros consejos, por hacer que cada día fuera mejor que el anterior y porque siempre estáis ahí y sabéis que nos quedan muchos momentos por compartir.

Gracias a los compañeros de la piscifactoría, y especialmente a Carlos por tu ayuda y porque conseguimos que esos pezqueñinos nos permitieran celebrar los resultados.

Gracias a los compañeros del departamento de Microbiología de la Universidad de Málaga, quienes me ayudaron en el diminuto mundo de los virus.

A mis nuevos compañeros de trabajo, quiénes me han permitido continuar en el mundo de la I+D y me han apoyado para terminar este trabajo.

Gracias a mis amig@s, por todos los ratos que nos faltan por recuperar. Marta y Ana, que sepáis que ya lo terminé y que sigamos celebrando muchos cumpleaños fuera de fecha.

Gracias a mis padres por vuestro cariño, por estar siempre ahí, en los buenos momentos y en los que no lo han sido tanto, porque me habéis enseñado que con esfuerzo y tesón todo se logra. Sin vosotros esto no habría sido posible. Gracias a mis hermanos y a Carlota, por todo lo que me habéis apoyado y ayudado y porque sigáis haciéndolo. A Toño, por tu cariño y comprensión, por estar siempre ahí y apoyarme en cada una de mis decisiones, porque

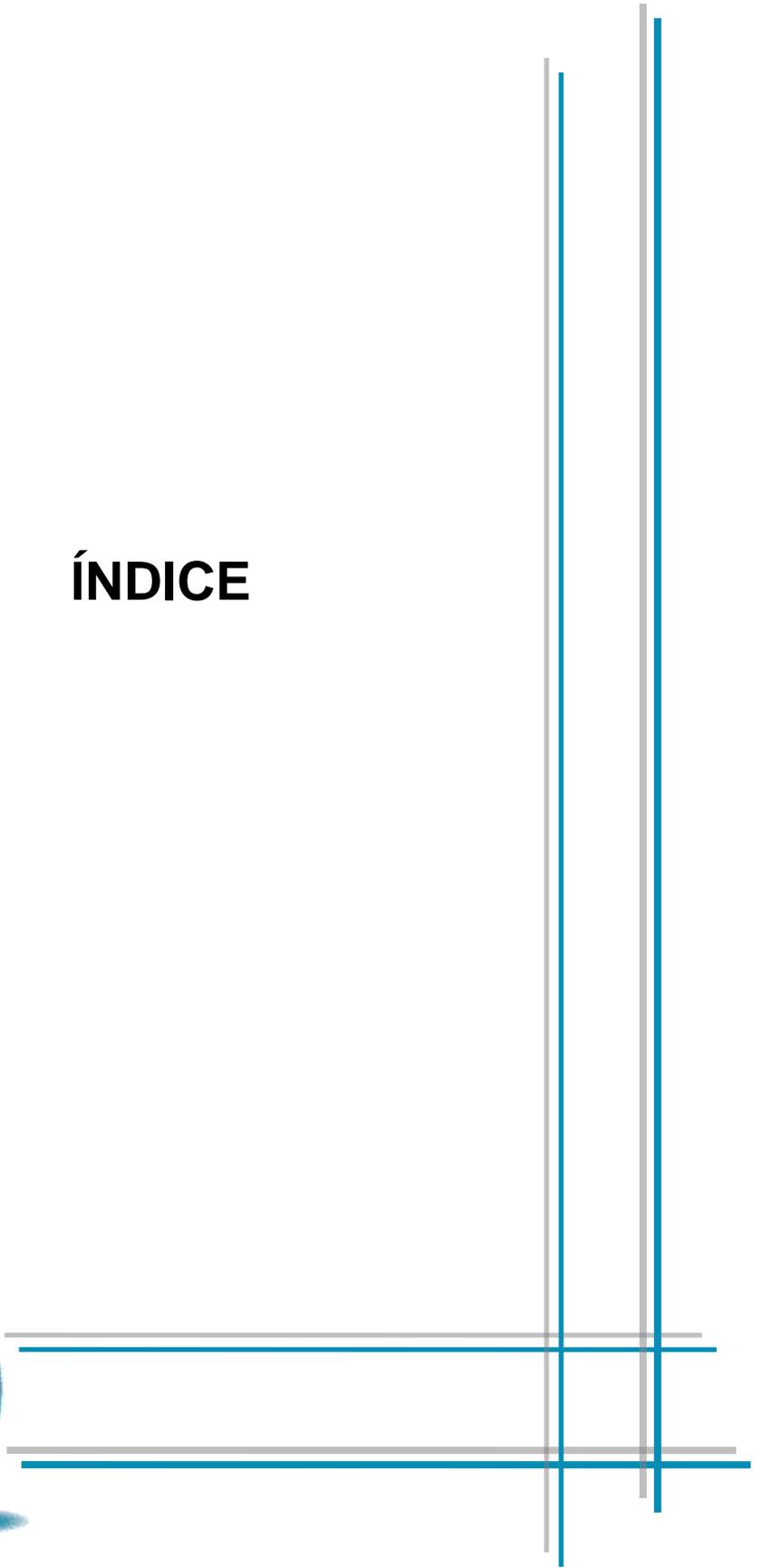
sigamos recorriendo el camino juntos. A vosotros en especial os dedico esta Tesis, porque siempre estaréis a mi lado, y porque gracias a vosotros estoy donde estoy, os quiero.

Cada uno de vosotros, directa o indirectamente, ha sido fundamental en la realización de esta Tesis, por lo tanto, responsables de ella. A todos vosotros, mil gracias.

La confianza en sí mismo es el primer secreto del éxito

(Ralph Waldo Emerson)

ÍNDICE

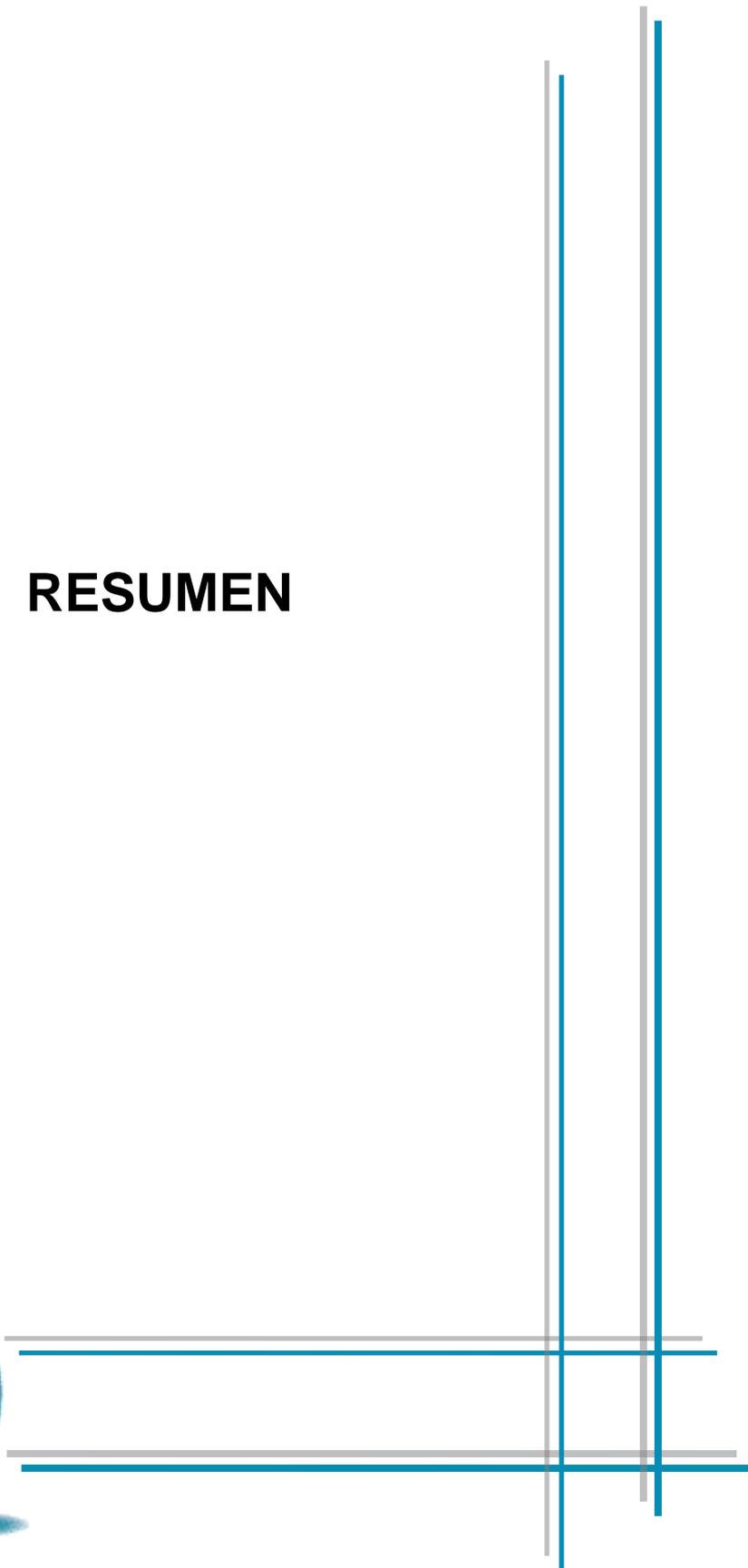


| | |
|--|-----------|
| RESUMEN | 5 |
| 1 INTRODUCCIÓN..... | 13 |
| 1.1 El sector de la acuicultura: Importancia económico-social | 15 |
| 1.1.1 Situación de la acuicultura en el mundo..... | 16 |
| 1.1.2 Situación de la acuicultura en la Unión Europea | 18 |
| 1.1.3 Situación de la acuicultura en España | 21 |
| 1.1.4 Especies acuícolas de interés: dorada y lubina | 25 |
| 1.2 Calidad del agua de cultivo | 31 |
| 1.2.1 Parámetros físico-químicos de calidad de agua | 33 |
| 1.3 Sistemas de recirculación para la acuicultura (SRA) | 44 |
| 1.3.1 Elementos que constituyen un SRA..... | 45 |
| 1.3.2 Tipos de biofiltros | 48 |
| 1.4 Tratamiento Electroquímico | 50 |
| 1.4.1 Procesos de Oxidación Avanzada | 50 |
| 1.4.2 Oxidación Electroquímica..... | 52 |
| 1.4.3 Electro-oxidación en el tratamiento de aguas de cultivo..... | 62 |
| 1.5 Referencias | 66 |
| 2 OBJETIVOS | 73 |
| 2.1 Objetivos generales | 75 |
| 2.2 Objetivos específicos | 75 |
| 2.2.1 Caracterización de un Sistema de Recirculación de agua en Acuicultura..... | 75 |
| 2.2.2 Evaluación técnica de la tecnología de electro-oxidación en la regeneración de agua de mar en un SRA..... | 76 |
| 2.2.3 Evaluación del comportamiento de la electro-oxidación en una planta industrial de cultivo de dorada y lubina | 77 |
| 2.2.4 Diseño de una planta móvil de tratamiento de agua en los camiones de transporte de alevines | 77 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 3 | MATERIALES Y MÉTODOS | 79 |
| 3.1 | Descripción de los sistemas experimentales empleados | 81 |
| 3.1.1 | Sistema de Recirculación en Acuicultura | 81 |
| 3.1.2 | Sistema de tratamiento de electro-oxidación a escala laboratorio | 86 |
| 3.1.3 | Sistema integrado de electro-oxidación y adsorción sobre carbón activo trabajando en la piscifactoría | 88 |
| 3.1.4 | Sistema de electro-oxidación a escala laboratorio para el estudio de la inactivación de virus | 96 |
| 3.2 | Métodos analíticos | 97 |
| 3.2.1 | Parámetros físicos: | 97 |
| 3.2.2 | Parámetros químicos: | 99 |
| 3.2.3 | Parámetros microbiológicos | 108 |
| 3.3 | Referencias: | 112 |
| 4 | RESULTADOS | 117 |
| 4.1 | Caracterización de un Sistema de Recirculación de agua en Acuicultura | 119 |
| 4.1.1 | Comportamiento de un Sistema de Recirculación de agua en Acuicultura comercial | 120 |
| 4.1.2 | Cinética de nitrificación en el sistema de biofiltros | 153 |
| 4.2 | Evaluación técnica de la tecnología de electro-oxidación en la regeneración de agua de mar en un SRA | 159 |
| 4.2.1 | Cinética de oxidación de amonio | 161 |
| 4.2.2 | Cinética de oxidación de nitrito | 165 |
| 4.2.3 | Cinética de oxidación de DQO | 168 |
| 4.2.4 | Formación de cloro, compuestos organoclorados y bromatos durante la electro-oxidación | 171 |
| 4.2.5 | Inactivación de virus | 178 |
| 4.3 | Evaluación del tratamiento mediante electro-oxidación de las aguas de la piscifactoría | 185 |
| 4.3.1 | Capacidad de la columna de carbón activo en la eliminación de subproductos de la electro-oxidación | 188 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 4.3.2 | Influencia de la densidad de corriente sobre la eliminación de amonio, nitrito, DQO, bacterias, pH y cloro | 189 |
| 4.3.3 | Ensayos de viabilidad del tratamiento integrado de electro-oxidación y adsorción en pruebas con peces en el agua a tratar..... | 203 |
| 4.3.4 | Estudio de la electro-oxidación con electrodos de Rutenio | 213 |
| 4.4 | Diseño de una planta móvil de tratamiento del agua en los camiones de transporte de alevines | 235 |
| 4.4.1 | Evaluación económica de la planta móvil de tratamiento | 240 |
| 4.5 | Referencias | 245 |
| 5 | CONCLUSIONES..... | 255 |
| 5.1 | Caracterización de un Sistema de Recirculación de agua en Acuicultura | 257 |
| 5.2 | Evaluación técnica de la tecnología de electro-oxidación en la regeneración de agua de mar de un SRA..... | 258 |
| 5.3 | Evaluación del tratamiento mediante electro-oxidación de las aguas de la piscifactoría | 260 |
| 5.4 | Diseño de una planta móvil de tratamiento en los camiones de transporte de alevines | 263 |
| 6 | DIFUSIÓN DE RESULTADOS | 265 |
| 6.1 | Publicaciones en revistas científicas..... | 267 |
| 6.2 | Contribuciones a congresos..... | 267 |
| 7 | ANEXOS | 269 |
| 7.1 | Listado de figuras..... | 271 |
| 7.2 | Listado de tablas | 279 |

RESUMEN



Esta tesis doctoral se ha realizado en el grupo de investigación Procesos Avanzados de Separación (PAS) en el Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria en colaboración con la empresa Apria Systems S.L y en el marco de una beca FPI (asociada al Proyecto CTQ2008-03225) concedida por el Ministerio de Ciencia e Innovación. El trabajo se enmarca en el campo del desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento y reutilización de agua, en este caso concreto mediante la aplicación de procesos de oxidación avanzada.

La constante amenaza de escasez de agua, hace necesaria la búsqueda de nuevas fuentes de suministro, así como de nuevos sistemas de tratamiento y reutilización de agua. La acuicultura, escenario en el que se centra la presente tesis, es una actividad que consume grandes cantidades de agua cuya calidad se ve alterada mediante la presencia de diversos contaminantes (materia orgánica, compuestos nitrogenados, fósforo, sólidos, bacterias y virus) resultantes de la actividad y que deben ser eliminados del circuito para garantizar la calidad de los productos acuícolas. Por otra parte, las aguas residuales resultantes del sector acuícola deben ser tratadas apropiadamente antes de ser devueltas al medio receptor ya que las normas legales relativas a la gestión de los efluentes de las piscifactorías son cada vez más estrictas.

El tratamiento del agua destinada al cultivo de peces para la eliminación de amonio y nitrito ha sido objeto de numerosas investigaciones utilizando diversas tecnologías tales como intercambio selectivo de iones, floculación, ósmosis inversa, biofiltración y bioreactores de membrana, entre otras. Destaca, la utilización de biofiltros por su uso extensivo. Sin embargo, este sistema requiere suficiente espacio y está sujeto a paradas biológicas y a alteraciones en el proceso de nitrificación por trastornos en las bacterias nitrificantes, por lo que este tratamiento no es siempre suficiente para lograr la calidad del agua de cultivo. Por lo tanto, se requieren nuevos sistemas de tratamiento de agua capaces de asegurar la calidad del agua en la actividad acuícola. Recientemente, la oxidación electroquímica se ha considerada como una alternativa prometedora para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos de nitrógeno, dada las ventajas que presenta de mínima generación de desechos secundarios, fácil operación, control remoto y automatización. Además se trata de un tratamiento robusto que no está sujeto a perturbaciones por la presencia de alta salinidad y variaciones del caudal del agua a tratar, a diferencia de lo que ocurre con la biofiltración. Por otra parte, la electro-oxidación de contaminantes existentes en el agua de mar presenta la ventaja de que no necesita la adición de ningún electrolito al agua a tratar debido a la alta concentración de ion cloruro presente en el agua de mar. Los iones cloruro son oxidados en el ánodo dando lugar a la formación de cloro libre (HClO/OCl^-) un fuerte oxidante, agente que además actúa en la desinfección del agua y que presenta varias ventajas frente a otros desinfectantes ya que se evita el transporte, almacenamiento y dosificación de reactivos químicos y además la generación de cloro activo puede ajustarse en cada momento mediante las condiciones

apropiadas de operación. Todas estas razones, han motivado la selección, en la presente tesis, de la electro-oxidación como tratamiento alternativo y/o complementario a la biofiltración en los sistemas acuícolas y han conducido a la definición del objetivo principal que consiste en demostrar la viabilidad de la electro-oxidación en el tratamiento y reutilización de agua de mar en los circuitos de cultivo intensivo de peces en piscifactoría, eliminando los contaminantes generados por esta actividad (compuestos nitrogenados, materia orgánica, bacterias y virus, principalmente) sin generar productos tóxicos para la vida acuática.

En el primer capítulo de esta tesis se muestra una visión global sobre el estado de la acuicultura y su importancia económica y social. Continúa con una descripción de la calidad del agua de cultivo, describiendo cada uno de los parámetros que deben controlarse en un sistema piscícola y destacando la importancia del riguroso control de los parámetros físicos-químicos y microbiológicos del agua en los sistemas de producción intensivos. A continuación se describen los elementos fundamentales presentes en un sistema de recirculación en acuicultura, basado principalmente en el tratamiento convencional mediante la utilización de biofiltros. La introducción de la presente tesis, finaliza con una explicación de los fundamentos de la oxidación electroquímica, tratamiento que se propone como alternativa a la filtración biológica y con un análisis del estado del arte de la tecnología de electro-oxidación aplicada en el sector acuícola. Esta revisión bibliográfica permite concluir que no se recogen trabajos previos en la literatura sobre el tratamiento electroquímico de aguas reales del sector acuícola con peces, por lo que el trabajo desarrollado en la presente tesis pretende avanzar en este vacío existente en la bibliografía.

En el capítulo de metodología experimental se describen los elementos que constituyen un Sistema de Recirculación en Acuicultura (SRA) instalado en una importante piscifactoría de agua marina dedicada principalmente a la cría de alevines de dorada y lubina. También se recogen en este capítulo las características de los elementos integrantes del tratamiento de electro-oxidación planteado en esta tesis, elementos utilizados tanto a escala laboratorio como en planta. Finalmente se describen los equipos y métodos analíticos utilizados en el desarrollo experimental de este trabajo.

En el capítulo de resultados, en primer lugar, se recoge una caracterización del SRA instalado en la piscifactoría en la que se ha llevado a cabo una gran parte de esta tesis. Dicha caracterización, centrada principalmente en el sistema de biofiltros presentes en el SRA, ha permitido conocer el funcionamiento de una instalación acuícola y los rangos en los que oscilan los diferentes parámetros físico-químicos y microbiológicos del agua de mar de cultivo. Un estudio más exhaustivo se ha realizado sobre las concentraciones de amonio y nitrito en el circuito, analizándose la evolución diaria de estos compuestos, lo que ha permitido obtener las cinéticas de nitrificación del sistema de biofiltros. Las cinéticas de nitrificación fueron satisfactoriamente ajustadas a un modelo orden $\frac{1}{2}$ - orden 0.

En segundo lugar, se recogen los resultados de la electro-oxidación, tratamiento propuesto en este trabajo como alternativa o complemento de los biofiltros. El capítulo comienza con los datos obtenidos en los experimentos de oxidación electroquímica a escala laboratorio para tratar agua de mar de la piscifactoría dopada con cloruro amónico hasta 8 mg/L de nitrógeno amoniacal total (TAN), utilizando electrodos de diamante dopado con boro (DDB) y condiciones galvanostáticas en el rango de densidad de corriente (J), 5 - 50 A/m². Los resultados obtenidos a escala laboratorio mostraron que la densidad de corriente ejerce una fuerte influencia sobre las cinéticas de eliminación de amonio, nitrito y materia orgánica, siendo la oxidación indirecta a través del cloro libre electrogenerado el mecanismo responsable de la oxidación de estos compuestos. Las velocidades de oxidación de amonio, de nitrito y de demanda química de oxígeno (DQO) se obtuvieron a través de las concentraciones analizadas durante la electro-oxidación. Una ecuación de segundo orden correlaciona satisfactoriamente los datos cinéticos de eliminación de amonio, mientras que una cinética de orden cero se ajusta perfectamente a la evolución cinética de nitrito y de DQO. La formación de subproductos indeseados de la electro-oxidación: exceso de cloro libre, cloraminas, bromatos y trihalometanos (THMs) también se ha evaluado durante los experimentos de electro-oxidación. Una elevada producción de cloro libre se produce a partir del momento en el que el amonio se haya oxidado completamente. Bromato no se forma mientras exista amonio en el sistema y el bromoformo es el THM mayoritariamente formado, seguido por el dibromoclorometano. Se ha evaluado la capacidad de la electro-oxidación sobre la inactivación de virus que afectan al cultivo de dorada y lubina, obteniéndose una disminución de al menos dos órdenes de magnitud en la cantidad de virus RGNNV (*Red spotted Grouper Nervous Necrosis Virus*) a partir de los 15 minutos de electro-oxidación a 100 A/m², indicando que la electro-oxidación puede ser un tratamiento efectivo en la inactivación de la cepa RGNNV. De los resultados obtenidos a escala laboratorio se concluye que se deben controlar las condiciones de operación de la electro-oxidación que minimicen la generación de cloro, cloraminas, THMs y bromato, al tratarse de compuestos nocivos para los peces. Un proceso híbrido de electro-oxidación con adsorción sobre carbón activo (para eliminar los subproductos de la electro-oxidación) se propone para los posteriores experimentos.

En tercer lugar y una vez evaluada a escala laboratorio la viabilidad técnica de la electro-oxidación mediante electrodos de DDB en la eliminación de amonio, nitrito, DQO y en la inactivación de virus, se realizaron experimentos de electro-oxidación en planta en la piscifactoría bajo estudio con peces en el tanque de tratamiento. Una etapa de adsorción sobre carbón activo fue integrada junto con la electro-oxidación para eliminar completamente los subproductos del tratamiento electroquímico, pudiendo recircular la corriente de agua tratada al tanque de cultivo sin efectos tóxicos sobre los peces durante las 48 horas de duración de los experimentos. La influencia de la densidad de corriente en el rango 300-1200 A/m² sobre el

comportamiento del amonio, nitrito, DQO y subproductos fue evaluada en planta al tratar una piscina de 1000 litros de agua de mar, con la misma celda con electrodos de DDB que la utilizada en los experimentos en el laboratorio. En los experimentos realizados en planta, a diferencia de los realizados a escala laboratorio, todo el exceso de cloro no consumido en la oxidación de compuestos es eliminado completamente mediante el carbón activo. En todas las pruebas realizadas, se demuestra que la columna de carbón activo es un método efectivo para la completa eliminación de estos subproductos nocivos. También, se ha evaluado en planta la capacidad de la electro-oxidación en la eliminación de bacterias *vibrionáceas* y bacterias totales, obteniéndose una completa eliminación de bacterias *vibrionáceas* y un porcentaje de eliminación de bacterias totales >99,9% a cualquiera de las densidades de corriente ensayadas (300-1200 A/m²). El pH, parámetro crítico en el cultivo de peces, se ha medido a lo largo de los experimentos de electro-oxidación, sin grandes variaciones de pH a lo largo de los experimentos, encontrándose este parámetro siempre en el intervalo óptimo para el cultivo de las especies acuícolas consideradas.

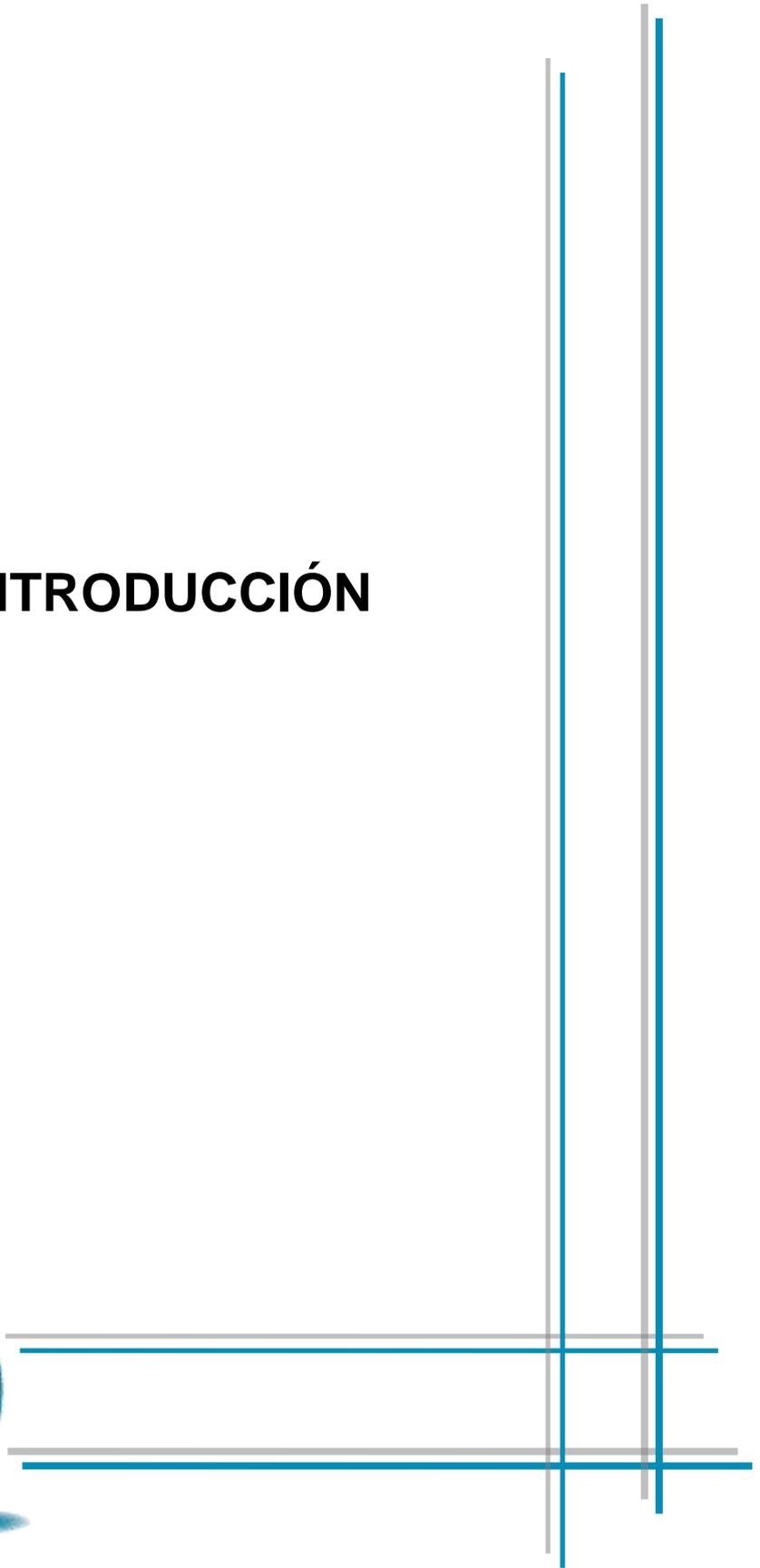
El apartado de electro-oxidación en planta finaliza con los experimentos de oxidación electroquímica realizados utilizando electrodos de titanio recubierto con óxido de rutenio (Ti/RuO₂). La selección de estos nuevos electrodos, responde a la necesidad de reducir los costes de operación del tratamiento electroquímico, los cuales se deben mayoritariamente al coste de los electrodos. Los electrodos de Ti/RuO₂, son mucho más económicos que los de DDB (aproximadamente, 2000 €/m² para electrodos de Ti/RuO₂ frente a 20000 €/m² para el DDB) y además, de acuerdo a la literatura, presentan mayor eficiencia en la producción de cloro que los electrodos de DDB, por lo que mejorarán el rendimiento del tratamiento electroquímico en esta aplicación (en la cual, la oxidación indirecta a través del cloro electrogenerado es el principal mecanismo de oxidación). Los resultados de eliminación de amonio y nitrito obtenidos utilizando electrodos de Ti/RuO₂ son ligeramente superiores a los conseguidos mediante electrodos de DDB. No se pudo realizar una perfecta comparación entre ambas celdas electroquímicas debido a las diferencias de geometría de las celdas y a las diferentes condiciones de operación en las que se han realizado los experimentos. De nuevo, las pruebas realizadas con peces en el tanque de tratamiento y con electrodos de Ti/RuO₂, confirman que la calidad del agua resultante del tratamiento integrado de electro-oxidación y adsorción sobre carbón activo es adecuada para el cultivo de dorada, no produciéndose ninguna baja durante las 48 horas de duración del ensayo.

Todos los experimentos de electro-oxidación realizados en planta se han operado con inversión de polaridad para evitar la formación de depósitos de calcio y magnesio sobre los electrodos, que se traduciría en un incremento de la resistencia eléctrica de la celda.

En último lugar, se propone el dimensionamiento y evaluación económica de un caso real de aplicación del tratamiento estudiado en este trabajo: la instalación de una “planta móvil” de electro-oxidación con adsorción sobre carbón activo en los camiones de transporte de alevines desde las zonas de cría a las instalaciones de engorde. Actualmente en estos transportes no se realiza ningún tipo de tratamiento del agua, por lo que es uno de los posibles escenarios en los que la electro-oxidación es ventajosa frente al tratamiento convencional de biofiltros.

Resumiendo, esta tesis contribuye a aumentar el conocimiento sobre la aplicación de la electro-oxidación en el sector de la acuicultura permitiendo el tratamiento (eliminación de contaminantes y efecto desinfectante) y la reutilización del agua en los circuitos de cultivo intensivo, sin producir efectos nocivos sobre la vida acuática, en una actividad con grandes consumos de agua y en continuo crecimiento, que requiere nuevos tratamientos para poder ofrecer a la población productos sanos, seguros y de calidad.

1 INTRODUCCIÓN



1.1 El sector de la acuicultura: Importancia económico-social

La acuicultura puede definirse como el cultivo de organismos acuáticos con técnicas encaminadas a hacer más eficiente su producción abarcando prácticas muy variadas y una amplia gama de especies, sistemas y técnicas de producción. Una de sus características diferenciales sobre la pesca extractiva es que a lo largo de toda o de al menos una parte de su vida las especies son propiedad de una persona física o jurídica. La acuicultura tiene una historia de 4.000 años, pero ha sido desde hace 50, cuando se ha convertido en una actividad socioeconómica relevante, dando empleo actualmente a más de 12 millones de personas en el mundo (APROMAR, 2012).

El continuo crecimiento de la población mundial y el interés por mejorar la calidad de vida de la ciudadanía a través de una alimentación sana y equilibrada, ha significado un incremento de la demanda de pescado a nivel mundial. Ante este nuevo escenario lo que se pone de manifiesto es que la acuicultura es un valor seguro que ha de jugar un papel fundamental en el futuro garantizando la calidad de los productos pesqueros y que además ha de hacerlo realizando la actividad desde un punto de vista económico viable, socialmente justo y ambientalmente sostenible (Magrama, 2013). Según la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) las actuales capturas de pesca han llegado o están por llegar al límite de su capacidad, es por tanto, el sector acuícola el que deberá afrontar las futuras necesidades mundiales. Estimaciones recientes de la FAO, apuntan a que la producción mundial de comida deberá crecer un 70% entre 2010 y 2050 para hacer frente al aumento de la población, a los cambios en la dieta relacionados con los incrementos en la renta de los países y a la creciente urbanización (APROMAR, 2012). En este contexto la acuicultura ha mostrado un desarrollo destacable en las últimas décadas y es además, el segmento de mayor crecimiento dentro de todos los sectores productores de alimento.

A pesar del crecimiento destacado del sector acuícola, esta actividad, enfrenta una serie de desafíos comunes, entre ellos:

- i) la escasez de tierras disponibles o competitivamente aptas para el desarrollo de actividades de cultivo,
- ii) la creciente demanda de agua y el acceso a aguas de calidad,
- iii) el incremento de restricciones ambientales relacionadas con el aporte de nutrientes al medio ambiente.

La forma de superar estos desafíos involucra por lo general la intensificación de las operaciones de cultivo cuyo objetivo es el aumento de los rendimientos de producción por unidad de recurso limitante. Por ejemplo, si el recurso limitante es la disponibilidad de espacio, entonces la intensificación del cultivo consistirá en incrementar las densidades de cultivo y la productividad por unidad de área (kg biomasa/m²/año). Si, en cambio, el recurso limitante es la disponibilidad de agua, la intensificación del cultivo tendrá como objetivo

incrementar la producción por volumen de agua usada (kg biomasa producida/m³ agua usada). En todos los casos, los procesos de intensificación introducen una mayor sofisticación tecnológica a las operaciones de cultivo.

1.1.1 Situación de la acuicultura en el mundo

La importancia de la acuicultura como fuente de alimento de calidad es creciente en el mundo. Más de la mitad del conjunto de los productos acuáticos consumidos actualmente por la población mundial procede de granjas de acuicultura. Este hito en la alimentación de la humanidad se ha alcanzado después de cuatro décadas de continuo e intenso crecimiento de esta actividad.

La producción mundial de acuicultura ha crecido de manera espectacular desde menos de 0,6 millones de toneladas en 1950 a los 79 millones de toneladas en 2010. FAO estima que para 2030, más del 65% de los alimentos acuáticos procederán de la acuicultura. El año 2010 es el más reciente del que se disponen datos de producción global de acuicultura de la FAO. Según estas cifras, la acuicultura mundial produjo 78,9 millones de toneladas de productos acuáticos en 2010, frente a los 89,5 millones de toneladas capturadas para consumo humano por la pesca. Considerando que unos 24 millones de toneladas de la pesca no van destinados a consumo humano directo (sino piensos para ganadería terrestre u acuicultura), la acuicultura ya provee más comida a la humanidad que la pesca. La Figura 1.1 recoge la evolución de la producción acuática mundial (acuicultura y pesca) en el periodo 1950-2009 (FAO).

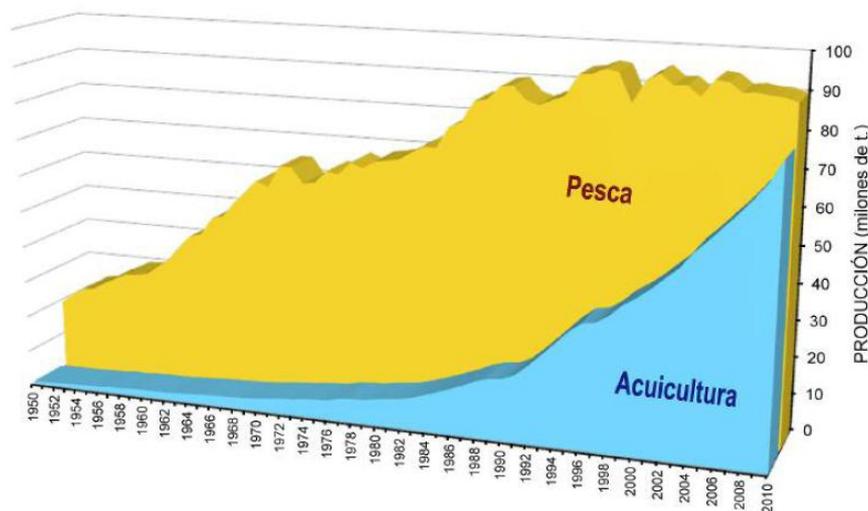


Figura 1.1. Evolución de la producción acuática mundial (pesca y acuicultura) en el periodo 1950-2010 (FAO)

Los productos acuáticos son actualmente una de las más importantes fuentes de proteína animal del mundo, representando el 28% del total de la proteína consumida en los países en

vías de desarrollo y el 14% en Europa y Norteamérica. El consumo per cápita mundial de productos acuáticos ha superado los 18 kg en 2010, lo cual supone un fuerte incremento frente a los 9,9 kg en 1960 (APROMAR, 2012).

La acuicultura tiene a nivel mundial un importante papel que jugar en los esfuerzos por erradicar el hambre y la malnutrición, proveyendo alimentos ricos en proteínas, aceites, vitaminas y minerales. Además, puede contribuir a reducir la pobreza mejorando los ingresos económicos, fomentando el comercio local e internacional, proveyendo divisas, ofreciendo oportunidades de empleo y mejorando los retornos sobre el uso de los recursos. La FAO considera que la acuicultura es una actividad que contribuye a la utilización eficaz de los recursos naturales, a la seguridad alimentaria y al desarrollo económico, con un limitado y controlable impacto sobre el medio ambiente.

A nivel mundial, China es el principal productor mundial de acuicultura, con 47,8 millones de toneladas de producción en 2010, liderando también la pesca. España ocupa la posición 20ª con 252.000 toneladas, mientras que en 2006 ocupaba la 17ª posición. En la Figura 1.2 se muestra la producción acuícola para consumo humano en las diferentes regiones del mundo.

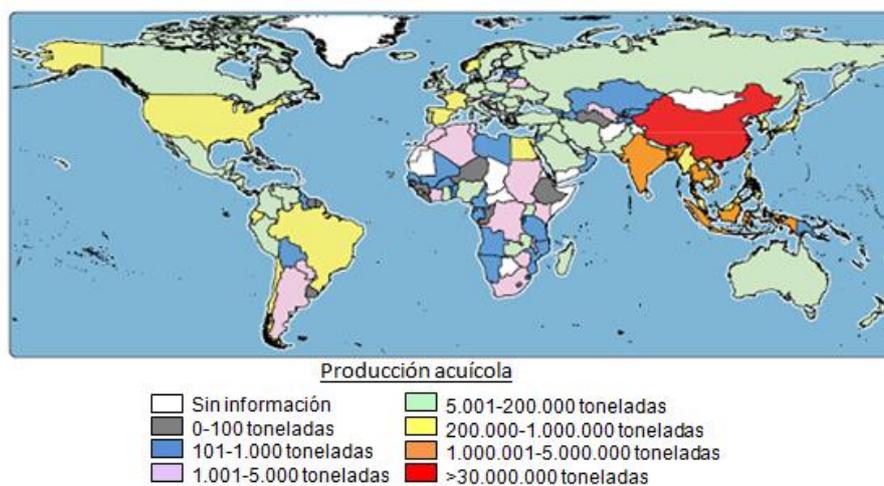


Figura 1.2. Producción mundial de especies acuáticas mediante acuicultura para consumo humano (FAO, 2010)

La principal especie producida mediante acuicultura en el mundo es el alga laminaria japonesa o wakame (*Undaria pinnatifida*), con 5,1 millones de toneladas en 2010. La segunda especie es la carpa herbívora (*Ctenopharyngodon idella*), con 4,3 millones de toneladas. En relación con el valor de la producción es, sin embargo, el langostino blanco (*Litopenaeus vannamei*) la principal especie, seguido por el salmón atlántico (*Salmo salar*) (FAO, 2010).

Casi la mitad de toda la producción mundial de la acuicultura en 2010 consistió en pescado (49,6 %), pero el incremento de la producción ha tenido lugar en todos los grupos de especies. La cosecha de vegetales representó el 24,1 % de las toneladas, la de moluscos el 18,0 %, crustáceos el 7,3 %, el grupo anfibios-reptiles el 0,5 % y los invertebrados el 0,6 % restante (Figura 1.3).

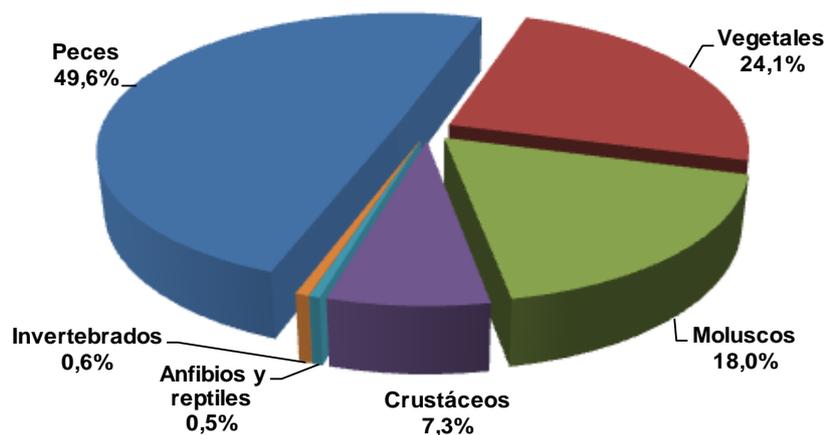


Figura 1.3. Distribución porcentual de la producción acuícola mundial (millones de toneladas) en 2010 por grupos (FAO, 2010)

En cuanto a la producción acuícola en los diferentes medios acuáticos, casi la mitad de la producción se produce en aguas marinas (45,5%) y la otra mitad en aguas dulces (46,9%), siendo muy bajo el porcentaje de producción en aguas salobres (6,6%).

1.1.2 Situación de la acuicultura en la Unión Europea

La acuicultura es una fuente relevante de productos acuáticos de calidad en Europa. En 2010 se obtuvieron 1,2 millones de toneladas de productos de la acuicultura, según estadísticas de FAO. Esta cifra representó el 19,0% del volumen de la producción acuática total (acuicultura y pesca) de la UE, lo que supone un ligero descenso en su importancia relativa respecto del año anterior, en el que fue del 19,5%.

España es el Estado Miembro de la UE con una mayor producción en acuicultura, con 252.000 toneladas en 2010 (20,0% del total de la UE), seguido por Francia con 224.000 toneladas (17,8%) y el Reino Unido con 201.000 toneladas (15,9%), como se muestra en la Figura 1.4. Sin embargo, cuando se considera el valor de la producción, Francia es el principal Estado Miembro productor, seguido por el Reino Unido y España.

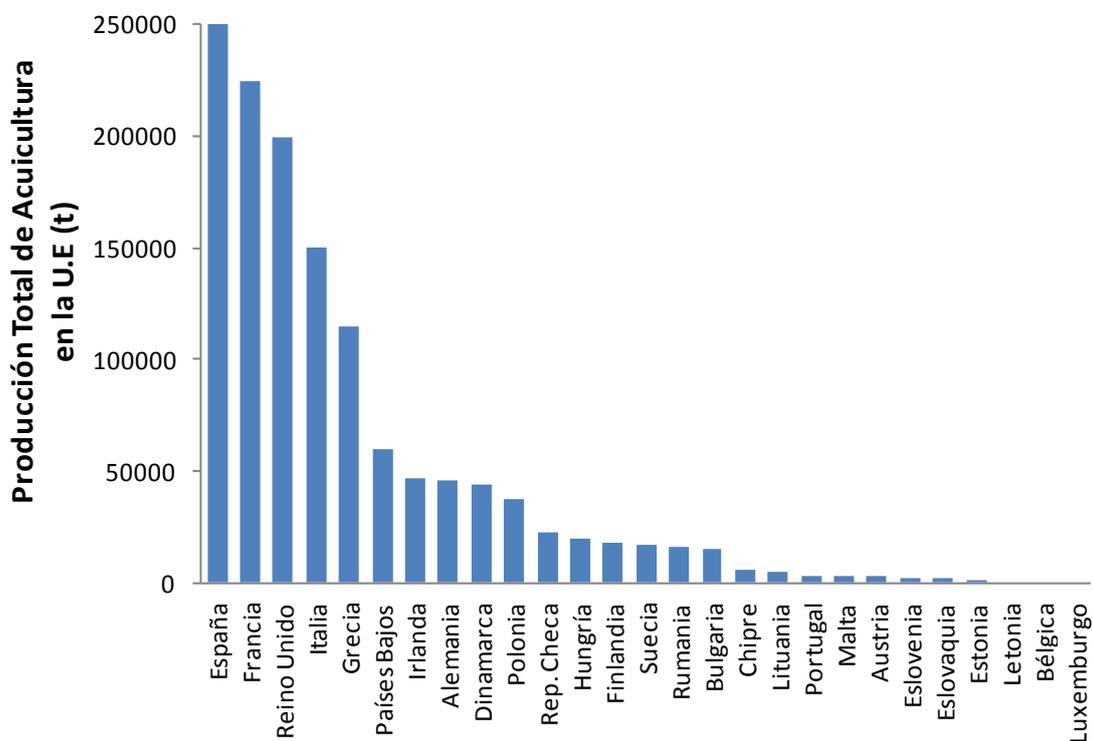


Figura 1.4. Distribución de la producción de acuicultura en los Estados Miembros de la Unión Europea por su volumen (toneladas) en 2010 (FAO, 2010)

En la Unión Europea los principales productos de la acuicultura son los pescados de alto valor comercial y los moluscos. La producción de pescado mediante la acuicultura moderna ha sido desde sus inicios en Europa un satisfactorio ejemplo de desarrollo de una nueva e innovadora actividad económica. La principal especie de pescado de crianza cultivado en la Unión Europea es la trucha arco iris, siendo su producción del 30,3% del total de pescados de acuicultura producidos en 2010. La segunda especie es el salmón atlántico con un 26,9% respecto del total. Y la tercera, la dorada (13,8%). En la Tabla 1.1 se recoge la producción en toneladas de las principales especies de peces producidas mediante acuicultura en la Unión Europea en el año 2010 (FAO, 2010).

Tabla 1.1. Principales especies de peces producidas mediante acuicultura en la Unión Europea por toneladas en 2010 (FAO, 2010)

| Especie | Nombre científico | Toneladas |
|---------------------------|--|-----------|
| Trucha arco iris | (<i>Onchorynchus mykiss</i>) | 192.856 |
| Salmón atlántico | (<i>Salmo salar</i>) | 171.215 |
| Dorada | (<i>Sparus aurata</i>) | 87.596 |
| Carpa común | (<i>Cyprinus carpio</i>) | 65.965 |
| Lubina | (<i>Dicentrarchus labrax</i>) | 53.833 |
| Rodaballo | (<i>Psetta maxima</i>) | 8.549 |
| Anguila | (<i>Anguilla anguilla</i>) | 6.819 |
| Pez gato | (<i>Clarias gariepinus</i>) | 5.308 |
| Trucha común | (<i>Salmo trutta</i>) | 4.502 |
| Carpa plateada | (<i>Hypophthalmichthys molitrix</i>) | 3.329 |
| Total 10 Prales. Especies | | 599.972 |
| Resto de Especies | | 35.850 |
| Total Acuicultura UE | | 635.822 |

En la figura 1.5 se muestra la distribución porcentual de la producción de toneladas de acuicultura en los diferentes medios acuáticos en la Unión Europea en el año 2010. El 73.0% de la acuicultura se realiza en el mar, siendo el 22.3 en agua dulce y un porcentaje muy pequeño en agua salobre (4,7%) (FAO, 2010).

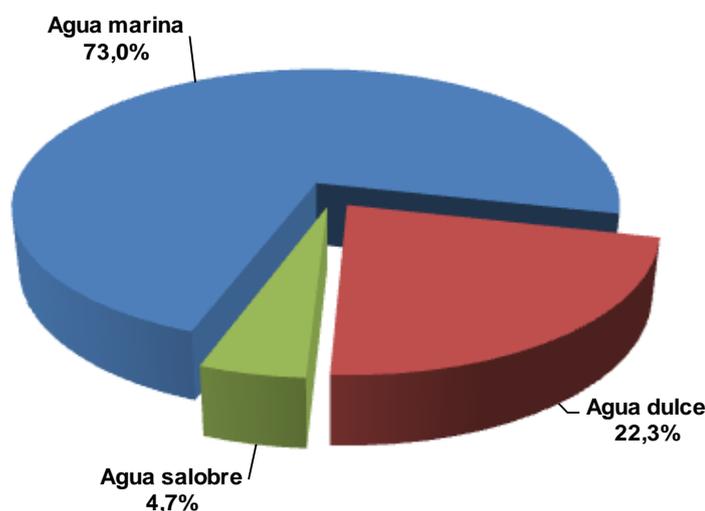


Figura 1.5. Distribución porcentual de la producción (toneladas) de acuicultura en los Estados Miembros de la Unión Europea en 2010 por entornos de producción (FAO, 2010).

Puede concluirse que la piscicultura en la Unión Europea lleva estancada desde el año 2000 y no está explotando su potencial creador de riqueza y de empleo. La Unión Europea

cuenta con la segunda línea de costa más larga del mundo (55.000 Km) después de Canadá, y ofrece unas condiciones ambientales y físicas adecuadas para la acuicultura, además de contar con empresas con tecnología puntera dispuestas a invertir. Por otra parte, este sector ha demostrado contar con los conocimientos y medios para ser una actividad sostenible desde el punto de vista medioambiental, a la vez que ofrece productos sanos, seguros y de calidad. Simultáneamente, la Unión Europea ha ido incrementando cada año sus importaciones de productos acuáticos desde países terceros para satisfacer su demanda interna, siendo esta situación grave, desde el punto de vista económico y social.

Los factores que han motivado el freno tan drástico en el desarrollo de la acuicultura de la Unión Europea son diversos y son en mayor o menor medida comunes para todos los Estados Miembros: el complejo marco legal de la Unión Europea y de sus Estados Miembros, la inexistencia de igualdad de oportunidades antes los productos importados, la lentitud de los trámites administrativos, las limitaciones en el acceso a los espacios de dominio público y las cargas administrativas excesivas que disuaden la inversión y frenan la competitividad de las empresas radicadas en la UE.

1.1.3 Situación de la acuicultura en España

A partir de finales de la década pasada comenzó una fuerte evolución industrial de la acuicultura en España, lo que ha originado que actualmente exista un importante número de industrias consolidadas, que en algunos casos han superado en dimensión a las de la pesca. La cría intensiva de peces marinos en España se inicia con la constitución en 1973 de FINISTERRE-MAR y TINAMENOR. Esta última inició sus actividades como depuradora de moluscos y pronto comenzó a producir semilla de almejas y ostras, y posteriormente alevines de dorada y lubina.

Desde 1969, en España se consideraron los cultivos marinos como una técnica adecuada para asegurar la sostenibilidad de los recursos naturales a través de la Ley de Ordenación Marisquera y los Planes de Explotación Marisquera. La Constitución Española estableció que la acuicultura era una actividad a gestionar por las Comunidades Autónomas y por ello fue necesario establecer criterios comunes para conseguir el desarrollo uniforme de la acuicultura en España. En 1980 se celebró la primera Convención Nacional de Cultivos Marinos y se publicó en 1984 la Ley de Cultivos Marinos (Magrama, 2013).

La acuicultura en España es un motor dinamizador en muchas zonas costeras y rurales, que genera puestos de trabajo y recursos económicos, que incorpora al mercado productos sanos y seguros para el consumidor y que contribuye a la conservación de los recursos naturales (Magrama, 2013).

Las especies que se están desarrollando más son aquellas que alcanzan un valor alto en el mercado y permiten soportar importantes inversiones económicas: dorada, rodaballo, lubina, anguila, besugo, corvina, lenguado y abadejo, además del langostino (crustáceo). Otras especies que se encuentran en fase de investigación avanzada son la seriola, el pargo, el salmonete y el pulpo.

En la Figura 1.6 se muestra la evolución de la producción de pesca y acuicultura en España en el periodo 1950-2009 (FAO, 2010).

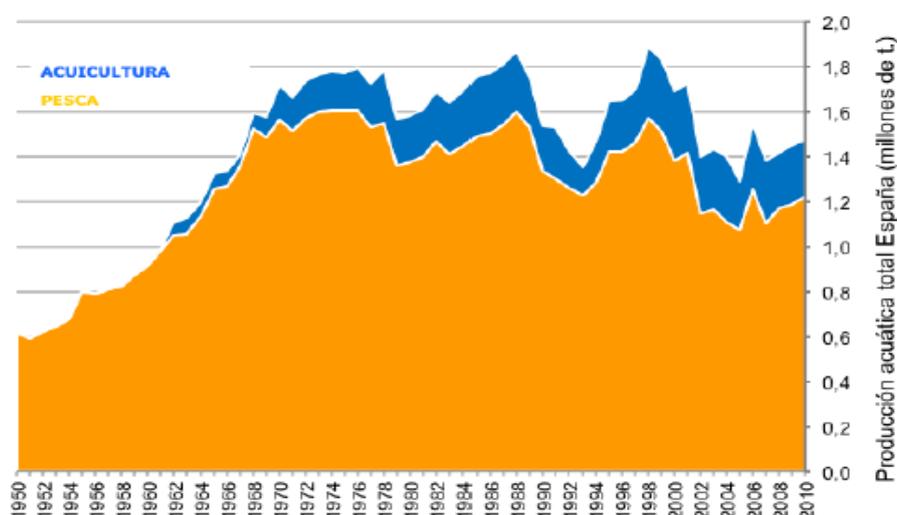


Figura 1.6. Evolución de la producción acuática total (pesca y acuicultura, incluidos moluscos) en España en el periodo 1950-2010 (FAO, 2010)

Producción de dorada en España:

En términos de producción, la dorada constituye la especie piscícola marina más cultivada en España. Aunque hoy en día sigue llegando a los puertos pesqueros españoles una cierta cantidad de dorada silvestre capturada por los barcos de pesca extractiva, su volumen permanece relativamente constante, mientras que la dorada de crianza supone ya más del 95,3% del total. En la Figura 1.7 se recoge la evolución de la obtención de dorada mediante acuicultura y pesca en España, en el periodo 1980 -2010 (FAO, 2010).

En cuanto al mapa de distribución de producción de dorada en España, ésta se concentra en Comunidad Valenciana (40,8%), Murcia (20,5%), Canarias (19,2), Andalucía (10,7%) y Cataluña (8,7%).

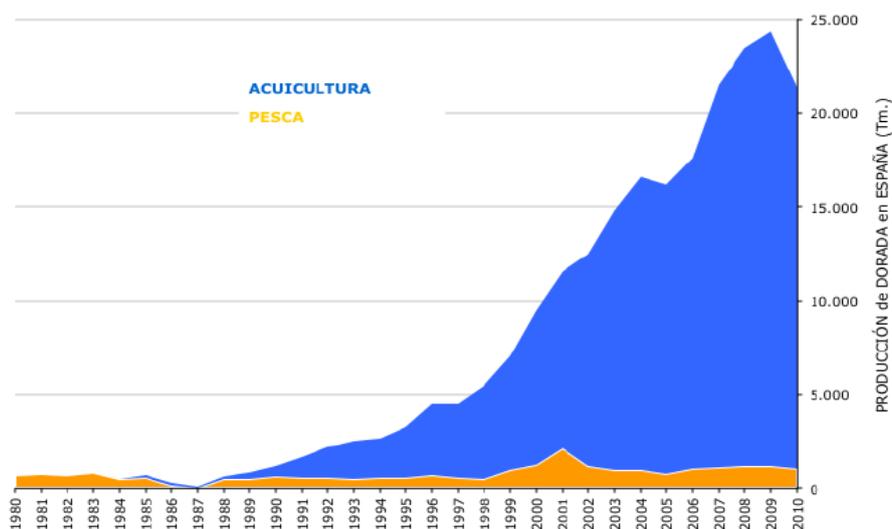


Figura 1.7. Evolución de las fuentes de obtención de dorada (*Sparus aurata*) en España: acuicultura y pesca, en el periodo 1980-2009 (FAO, 2010)

Producción de lubina en España

Al igual que en el caso de la dorada, sigue llegando a los puertos pesqueros españoles una cantidad reducida de lubina procedente de la pesca extractiva, pero la lubina de crianza supone más del 92% del total comercializado (APROMAR, 2012).

En la Figura 1.8 se recoge la evolución de la obtención de lubina mediante acuicultura y pesca, en España en el periodo 1980 - 2010.

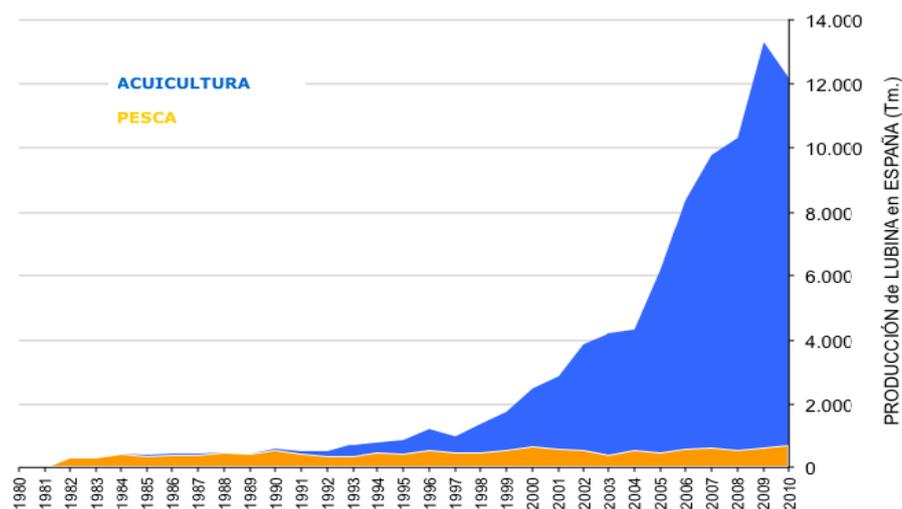


Figura 1.8. Evolución de las fuentes de obtención de lubina en España: acuicultura y pesca, para el periodo 1980-2010 (FAO, 2010).

La producción de lubina por comunidades autónomas es la siguiente: Murcia (27,5%), Andalucía (27,1%), Canarias (24,2%), Comunidad Valenciana (19,4%) y Cataluña (1,7%).

Dadas las similitudes en los requerimientos productivos técnico-ambientales y de las condiciones de comercialización de la dorada y la lubina, estas dos especies son alternativas de producción en las mismas granjas.

Es importante resaltar las diferentes actividades en las que centra el sector acuícola su actividad en España: producción y cría de semilla de moluscos, producción de huevos embrionarios a partir de reproductores, obtención de larvas o alevines, obtención de juveniles y engorde de pescados. Para estas producciones se dispone de instalaciones de reproducción (“hatcheries”), de preengorde y de crianza (engorde).

En lo que respecta a la producción de alevines en España, en 2011 había en funcionamiento 15 instalaciones de cría (“hatcheries”) para la reproducción comercial de peces marinos. De éstas, 14 dedicadas a la reproducción de peces y 1 a crustáceos. La producción de alevines de dorada en España en 2011 ha supuesto un incremento del 45,1% sobre el dato de 2010. En lo que respecta a la producción de alevines de lubina en España, en 2011 se produjo un incremento del 17,6% respecto al año anterior. Baleares es la Comunidad Autónoma con mayor producción de alevines de esta especie (49%). En la Figura 1.9 se muestra la distribución porcentual de la producción de alevines de dorada (izda) y de lubina (dcha) en España por Comunidades Autónomas en 2011.

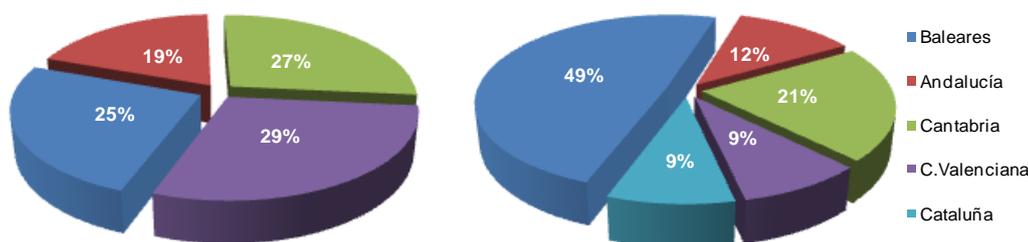


Figura 1.9. Distribución porcentual de la producción de alevines de dorada (izda) y lubina (dcha) por CC.AA en 2011 (APROMAR, 2012).

Legislación y regulaciones en el sector acuícola español:

En lo que respecta a la legislación, la acuicultura marina se encuentra legislada a nivel nacional y a nivel autonómico. A nivel nacional, las normativas aplicables son la Ley de Cultivos Marinos (Ley 23/84, de 25 de Junio) y la Ley de Costas (Ley 22/88, de 28 de Julio), mientras que en las Comunidades Autónomas, aquellas que tienen legislación propia es la que aplican, y aquellas que carecen de ésta, aplican la legislación nacional. En lo que respecta a la acuicultura continental a nivel nacional se encuentra legislada mediante la Ley de Pesca Fluvial

y la Ley de Aguas y en las comunidades autónomas se repite la misma justificación que para la acuicultura marina.

El artículo 148, punto 1, apartado 11 de la Constitución, establece que las Comunidades Autónomas podrán asumir las competencias en materia de acuicultura, competencias que han sido asumidas en los respectivos Estatutos de Autonomía de las Comunidades Autónomas. La gestión de la actividad acuícola es competencia de las Comunidades Autónomas.

1.1.4 Especies acuícolas de interés: dorada y lubina

En este apartado se recogen algunos datos relevantes sobre la dorada (*Sparus aurata*) y la lubina (*Dicentrarchus labrax*) ya que la piscifactoría en la que se ha desarrollado parte de esta tesis se centra en el cultivo de alevines de estas dos especies. La información recogida en este apartado será de utilidad para comprender mejor los resultados que posteriormente se mostrarán respecto al comportamiento de estas especies piscícolas. Además, la dorada y la lubina, junto con el rodaballo son las especies de peces marinos de crianza más importantes producidos en los países europeos meridionales.

Dorada (*Sparus aurata*)

Características generales:

La Figura 1.10 muestra la imagen de una dorada. Sus principales características son: cuerpo ovalado alto y aplanado lateralmente, coloración gris plateada con una característica banda dorada entre los ojos. Alcanza un tamaño de hasta 57 cm de longitud. Se trata de una especie muy sensible a las bajas temperaturas (T^a letal a partir de 4°C).

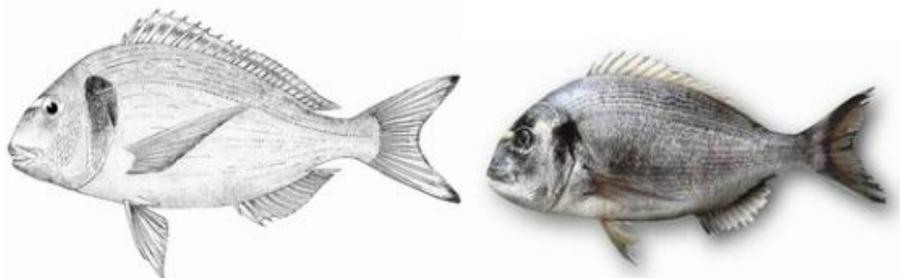


Figura 1.10. Imágenes de una dorada

Hábitat y biología:

Se distribuye por las costas orientales del océano Atlántico, desde Gran Bretaña hasta Cabo Verde, y por todo el mar Mediterráneo. Tolera amplias variaciones de salinidad del agua. Se alimenta principalmente de moluscos, crustáceos y pequeños peces.

Cultivo:

Tradicionalmente, las doradas eran cultivadas extensivamente en lagunas costeras y estanques de agua salada, hasta que se desarrollaron sistemas intensivos de crianza durante los 1980s. Los centros de cría “hatcheries” producen huevos a partir de individuos reproductores en condiciones muy controladas.

La Figura 1.11 muestra el ciclo de producción de dorada en un sistema intensivo, el cual consta de las siguientes fases:

- 1. Mantenimiento de los reproductores:** normalmente cada instalación suele tener sus propias unidades de puesta, en las que los reproductores son mantenidos bajo condiciones controladas. Al principio de la época de puesta, los reproductores seleccionados son transferidos a los tanques de puesta. Cada hembra llega a poner 2 millones de huevos.
- 2. Cultivo Larvario:** en el caso de la dorada la cría de larvas, puede realizarse a pequeña o a gran escala, en función de la capacidad de los tanques y de las densidades de cultivo. Lo más habitual es que los tanques tengan una capacidad de unos 200 m³, y que en ellos se simulen las condiciones de un ecosistema natural, garantizando una mayor calidad de las larvas. Para la alimentación de las larvas se usan, normalmente, organismos vivos: rotíferos (*Brachionus plicatilis*) y *Artemia* salina. En las fases iniciales, para mejorar la calidad del agua se crea “agua verde”, con distintas especies de microalgas.
- 3. Juveniles:** cuando el pez alcanza los 5-10 mg comienza a alimentarse con piensos secos ricos en proteínas (50–60%), fabricados con ingredientes naturales, principalmente marinos.
- 4. Destete:** normalmente a los 45 días, los juveniles son movidos a tanques rectangulares (10-25 m³), para ser destetados. Se les alimenta continuamente, cada dos horas, incrementando el porcentaje de alimento seco gradualmente.
- 5. Engorde:** La dorada puede ser engordada de varias formas: en estanques o lagunas costeras, con métodos extensivos o semi-extensivos. Así como en instalaciones en tierra o en jaulas en el mar, con métodos intensivos. Cada dorada tarda entre 18 y 24 meses en alcanzar 400 g desde que eclosiona del huevo. La talla comercial abarca desde los 250 g hasta más de 1500 g (APROMAR, 2012; FAO © 2005-2013).

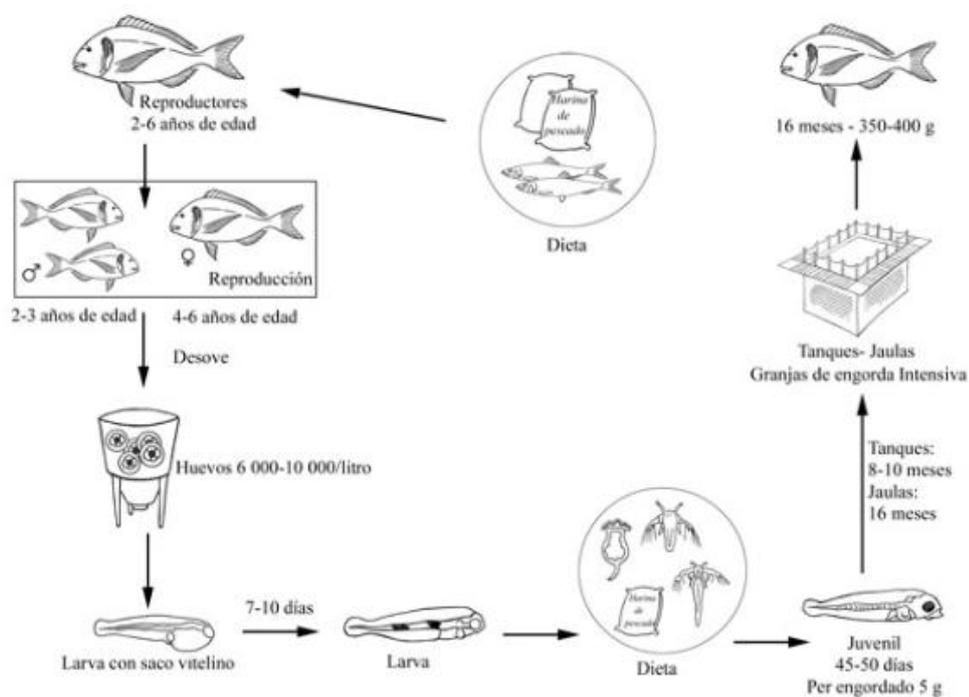


Figura 1.11. Ciclo de producción de dorada (*Sparus aurata*) en un sistema intensivo

En lo que respecta a volúmenes de producción mundial de dorada, la dorada de crianza crece cada año y supone el 95% del total. En la Figura 1.12, se muestra la evolución con los años de la producción de dorada por pesca extractiva y por acuicultura. Los principales países productores de dorada son Grecia, Turquía y España. Pero se realiza su cultivo también en Italia, Egipto, Francia, Chipre, Portugal, Croacia, Malta, Túnez y Marruecos (FAO 2010; APROMAR 2012).

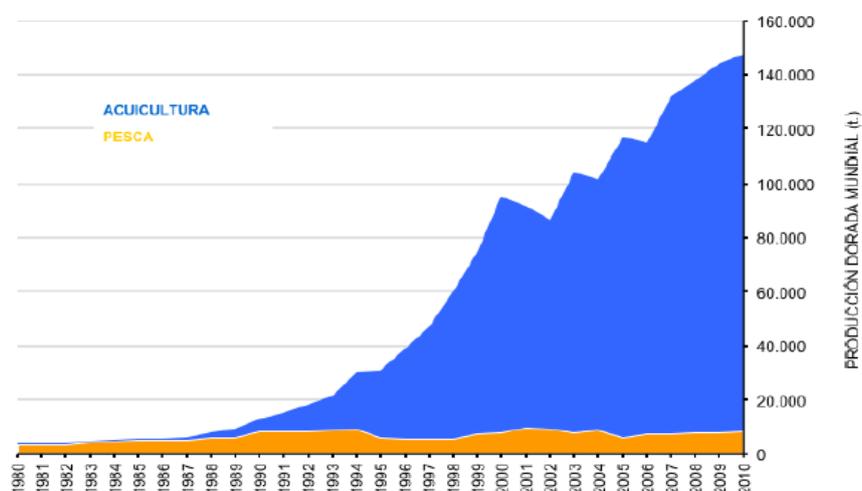


Figura 1.12. Evolución de la producción mundial (toneladas) de dorada mediante acuicultura y pesca en el periodo 1980-2010 (FAO, 2010)

Lubina (*Dicentrarchus labrax*)

Características generales:

La Figura 1.13 muestra la imagen de una lubina. Sus principales características son: cuerpo fusiforme y vigoroso, con grandes escamas, cabeza puntiaguda con las aberturas nasales pequeñas, ojos pequeños y boca grande. Coloración gris plomizo, más oscura en la parte dorsal y laterales plateados. Alcanza un tamaño de hasta 70 cm de longitud. Tolera amplia variaciones de temperatura y salinidad del agua, siendo su óptimo de temperatura los 20-25°C. Las hembras crecen más deprisa, y suelen ser de mayor tamaño que los machos.

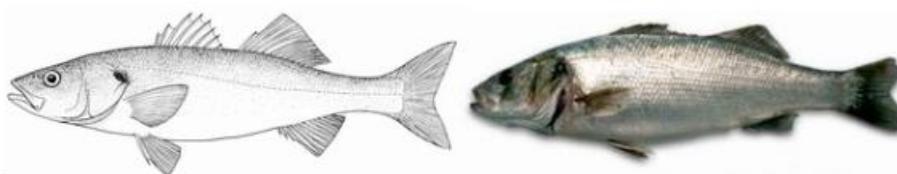


Figura 1.13. Imágenes de una lubina

Hábitat y biología:

Se distribuye por todo el Mediterráneo, Mar Negro y Atlántico nororiental.

Cultivo:

El cultivo de la lubina se inició en Italia en la década de los 60 y se desarrolló en Francia a partir de 1972. La lubina es un pez cuya crianza se realiza en casi todos los países

mediterráneos. Los centros de cría (hatcheries) producen huevos a partir de individuos reproductores en condiciones muy controladas. Cada hembra llega a poner 250.000 huevos de 1mm de diámetro por kilo de peso. Durante su primer mes de vida en cultivo, las larvas se alimentan de organismos vivos: rotíferos y artemia. Después inician una alimentación a base de piensos fabricados con ingredientes naturales principalmente marinos. Las instalaciones de crianza son variadas: viveros flotantes en el mar, tanques de hormigón o estanques de tierra. En el caso de los tanques, éstos se mantienen con agua de mar en sistema de intercambio continuo con la temperatura ambiental. La densidad del stock es elevada (20-35 kg/m³), lo que hace esencial el correcto control de la calidad del agua y de la salud de los peces. Se utiliza un sistema de recirculación, para controlar la temperatura del agua (entre 13-18°C) durante otoño/invierno, frecuentemente a tiempo completo, en el criadero y en la fase de pre-engorde del ciclo de producción; este sistema también es usado para engorde en las granjas de alta tecnología. Esta práctica mejora el crecimiento pero puede ser altamente costosa debido a la tecnología requerida para el control de la calidad del agua (filtración, desgasificación, tratamiento UV, eliminación de catabolitos). Cada dorada tarda entre 20 y 24 meses en alcanzar 400 gramos desde que eclosiona del huevo. La talla comercial abarca desde los 250 gramos hasta más de 1500 gramos.

En la producción intensiva, las unidades de engorde son suministradas con alevines de criadero a los que se les provee una dieta controlada. Los juveniles son vendidos a los cultivadores como peces para engorde, de tamaño 1,5-2,5g. Los juveniles en engorde alcanzan 400-450g en 18-24 meses. Las dietas son distribuidas con alimentadores automáticos cada 10-15 minutos para peces pequeños (2-15g), o manualmente para peces más grandes. La selección es necesaria al menos dos o tres veces por ciclo, para evitar crecimiento diferenciado y canibalismo. El engorde puede ocurrir en sistemas de tanques o en jaulas. La Figura 1.14 muestra el ciclo de producción de lubina en un sistema intensivo.

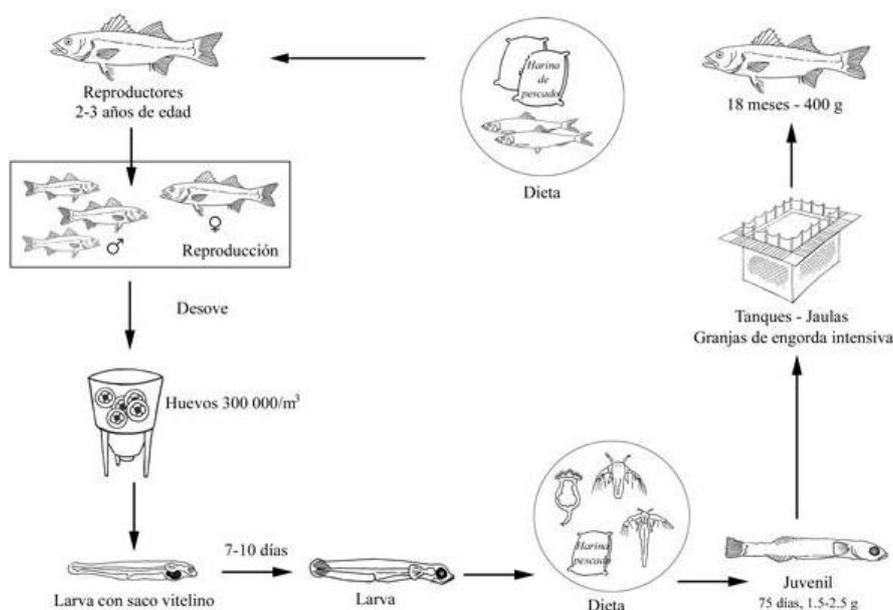


Figura 1.14. Ciclo productivo de lubina (*Dicentrarchus labrax*) en un sistema intensivo

En lo que respecta a volúmenes de producción mundial de lubina, al igual que en el caso de la dorada, la lubina de crianza crece cada año y supone más del 92% del total. En la Figura 1.15, se muestra la evolución con los años de la producción mundial de lubina mediante pesca extractiva y acuicultura. Grecia, Turquía y España son los productores más grandes de lubina. Pero se realiza su cultivo también en Italia, Egipto, Francia, Chipre, Portugal, Croacia, Malta, Túnez y Marruecos (FAO 2010; APROMAR 2012).

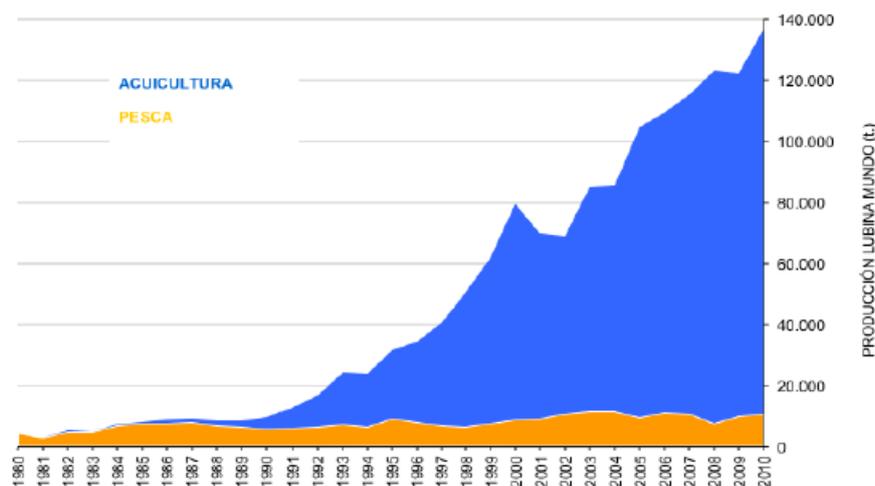


Figura 1.15. Evolución de la producción mundial (toneladas) de lubina mediante acuicultura y pesca en el periodo 1980-2010 (FAO, 2010)

1.2 Calidad del agua de cultivo

Una vez explicada la importancia económico-social del sector acuícola, se describen en este apartado los parámetros de calidad del agua que deben ser controlados en un sistema de cultivo para garantizar la calidad de los productos acuícolas. La calidad del agua de cultivo es un aspecto aún más importante en los sistemas intensivos de producción en los que las altas densidades de cultivo que se alcanzan aceleran el deterioro de la calidad del agua.

Según Boyd (1990) calidad de agua en acuicultura puede definirse como la aptitud del agua para el desarrollo de un cultivo piscícola. En un sentido más amplio, la calidad del agua incluye todos los parámetros físicos, químicos y biológicos que caracterizan un cuerpo de agua. Una de las principales ventajas de los Sistemas intensivos de Recirculación en Acuicultura (SRA) es la capacidad de controlar el ambiente y los numerosos parámetros de calidad de agua para optimizar la salud de los peces y sus tasas de crecimiento. Cada parámetro es importante, pero lo que influye en la salud y la tasa de crecimiento de los peces es la interrelación de todos los parámetros. Cada parámetro de calidad de agua influye e interactúa con otros parámetros, algunas veces de manera compleja. La concentración de un parámetro que podría ser inocua en una situación, podría ser tóxica en otra (Timmons et al., 2009).

Todas las especies cultivables requieren de normas de calidad de agua para asegurar su supervivencia, crecimiento o maduración sexual. Un mantenimiento inadecuado de la calidad de agua o el deterioro de la misma, puede traer consecuencias negativas para el cultivo como la reducción de las tasas de crecimiento de un organismo, el aumento de la susceptibilidad a enfermedades, la interrupción de la maduración sexual o inclusive la muerte de los organismos cultivados.

En la definición de un perfil de calidad de agua para el desarrollo de un cultivo, los parámetros críticos y el rango de valores de dichos parámetros pueden variar de acuerdo con los diferentes estados de desarrollo de la especie (larva, juvenil, maduración, etc.). También, diferentes especies o diferentes estados de desarrollo de una misma especie, pueden mostrar capacidades diferentes de aclimatación a cambios ambientales. Hay además especies capaces de resistir variaciones abruptas de la calidad de agua y otras que requieren de una aclimatación progresiva a las nuevas condiciones ambientales. En general, la extensión del rango de valores de los parámetros de calidad de agua indicará en alguna medida el grado de sensibilidad de la especie a las fluctuaciones ambientales (un rango amplio define una especie más resistente, mientras que un rango menor define una especie más sensible) (Conijeski, 2008). En la Tabla 1.2 se presentan los parámetros más importantes de calidad de agua junto con recomendaciones muy generales de criterios de calidad de agua para cada parámetro (Timmons et al., 2009).

Tabla 1.2. Criterios de calidad de agua para acuicultura (Timmons et al., 2009)

| Parámetro | Concentración (mg/L) |
|--|-------------------------------|
| Alcalinidad (como CaCO ₃) | 50-300 |
| Aluminio (Al) | <0,01 |
| Amoníaco (N-NH ₃) | <0,0125 |
| Arsénico (As) | <0,05 |
| Azufre (S) | <1 |
| Calcio (Ca) | 4-160 |
| Cloro (Cl ₂) | <0,003 |
| Dióxido de carbono(CO ₂) especies sensibles | <20 |
| Dióxido de carbono(CO ₂) especies tolerantes | <60 |
| Dureza total (como CaCO ₃) | >100 |
| Fósforo (P) | 0,01-3,0 |
| Magnesio (Mg) | <15 |
| Manganeso (Mn) | <0,01 |
| Mercurio (Hg) | <0,02 |
| Níquel (Ni) | <0,1 |
| Nitrato (NO ₃ ⁻) | 0-400 o más |
| Nitrito (NO ₂ ⁻) | <1, 0,1 en agua blanda |
| Nitrógeno Amoniacal Total (TAN) peces de agua fría | <1,0 |
| Nitrógeno Amoniacal Total (TAN) peces de agua cálida | <3,0 |
| Oxígeno Disuelto | >5 |
| Ozono (O ₃) | <0,005 |
| pH | 6,5-8,5 |
| Plata (Ag) | <0,003 |
| Potasio (K) | <5 |
| Selenio (Se) | <0,01 |
| Sólidos Disueltos Totales (SDT) | <400 (depende de la especie) |
| Sólidos Suspendidos Totales (SST) | 10-80 (depende de la especie) |
| Sulfato (SO ₄) | <50 |
| Uranio (U) | <0,1 |
| Vanadio (V) | <0,1 |
| Zinc (Zn) | <0,005 |

El rango de valores de un parámetro de calidad de agua puede ser clasificado de acuerdo a las diferentes respuestas fisiológicas de la especie. Así los valores pueden ser definidos como:

- Límites: niveles máximo y mínimo permitidos para mantener vivos a los organismos.
- Óptimo: favorece las tasas de crecimiento máximas.

- Sub-óptimo: reduce la tasa de crecimiento de una especie sin producir otras consecuencias dañinas. Por ejemplo: una especie que posee un crecimiento óptimo a 25°C probablemente crecerá también a 22°C, pero a una tasa inferior.
- Estresante: produce una respuesta fisiológica negativa que tendrá como consecuencia la reducción de rendimiento del cultivo.
- Tóxico o agudo: define una concentración que producirá la muerte de los organismos. Por ejemplo: 96h-LC₅₀ indica que la concentración del compuesto producirá el 50% de mortalidad en 96 horas de exposición (Conijeski, 2008).

En orden de importancia, el factor más relevante, que limita el cultivo de peces, es la concentración de oxígeno disponible en el agua. A continuación, los factores más importantes a considerar son los niveles de amoníaco y de anhídrido carbónico disuelto; estando estos dos últimos parámetros interrelacionados (debido a la acción del anhídrido carbónico sobre los niveles del pH y la relación del pH con la toxicidad del amoníaco). Dado que cada especie posee límites diferentes de seguridad frente a una exposición prolongada de estas variables, los sistemas a emplear deberán mantener los niveles necesarios de oxígeno disuelto en el agua y asegurar asimismo que las cantidades de anhídrido carbónico y los valores de pH se mantengan por debajo de los límites máximos, según la especie bajo cultivo (Conijeski, 2008).

1.2.1 Parámetros físico-químicos de calidad de agua

El oxígeno disuelto, temperatura, turbidez, salinidad, alcalinidad, acidez, dureza, dióxido de carbono, compuestos nitrogenados,... son las propiedades básicas físico-químicas que se deben controlar en un sistema de cría de peces, ya que afectan al crecimiento y salud de los mismos (Zewing et al., 1999).

1. Oxígeno Disuelto:

El oxígeno disuelto es un parámetro complejo porque su concentración está sujeta a muchos procesos; entre los procesos de consumo de oxígeno se encuentran la respiración de los peces y plantas y la degradación de materia orgánica por microorganismos (demanda biológica de oxígeno, DBO). A su vez estos procesos están influenciados por otros factores (temperatura, tipo y tamaño del pez, alimentación,...). Además de la temperatura, la solubilidad del oxígeno depende de la salinidad, presión e impurezas. La solubilidad del oxígeno disminuye a medida que aumenta la salinidad.

Otra forma de expresar la concentración de oxígeno disuelto en el agua es en términos de porcentaje de saturación. El cual se define como la cantidad de oxígeno disuelto en la muestra

de agua comparada con la cantidad máxima que podría estar presente a la misma temperatura. Valores de porcentaje de saturación de oxígeno disuelto de 80-120% se consideran excelentes y valores menores a 60% o superiores a 125% se consideran nocivos para los peces y otros organismos acuáticos. Romaine (1985) señala que el crecimiento se ve afectado si las concentraciones de oxígeno disuelto permanecen por debajo del 75% de la saturación durante largos periodos. Colt (2006) recomienda mantener el oxígeno disuelto al 95% del nivel de saturación para un crecimiento óptimo. El porcentaje de saturación del oxígeno disuelto depende de la temperatura del agua y de la elevación del sitio donde se toma la muestra de agua.

La causa más frecuente de una baja concentración de oxígeno disuelto en una actividad acuícola se debe a una alta concentración de materia orgánica biodegradable (DBO) en el agua. Esto es especialmente significativo a altas temperaturas. Por ello, se deben considerar emparejados los valores de oxígeno disuelto y de DBO para asegurar los niveles de oxígeno apropiados.

En general, los peces de aguas cálidas se alimentan y crecen mejor y más rápidamente, mostrándose más sanos cuando las concentraciones de oxígeno superan los 5 mg/L. En el caso de los peces de aguas frías, por el contrario, necesitan mayor cantidad de oxígeno, entre 7-9 mg/L, para mejorar sus condiciones de vida. En la Tabla 1.8 se recogen las tolerancias de oxígeno disuelto para diferentes especies.

Para aumentar la concentración de oxígeno disuelto se puede emplear aireación. Los sistemas de aireación normalmente emplean mezcla mecánica para aumentar el área superficial del agua expuesta al aire y con ello, la transferencia de oxígeno (Zewing et al., 1999).

2. Temperatura:

La temperatura influye directamente en los procesos fisiológicos, tales como las velocidades de respiración, alimentación y asimilación, metabolismo, crecimiento, comportamiento y reproducción. La temperatura también afecta a procesos importantes en los que influye el nivel de oxígeno disuelto.

Los peces son considerados como poiquilotermos o de "sangre fría", lo que significa que la temperatura de su cuerpo es muy similar a la del ambiente que los rodea. Tradicionalmente, los organismos acuáticos se agrupan en tres categorías dependiendo de la temperatura que mejor toleran: organismos de aguas frías, templadas y cálidas. Los peces de aguas frías, necesitan temperaturas en torno a 15-17°C; mientras que aquellos de aguas cálidas, necesitarán temperaturas por encima de 20°C y óptimas entre 24 y hasta 30°C, según la especie que se trate. La tolerancia de los peces a diferentes temperaturas depende además de

la especie, tamaño, edad, etc. Cada especie tiene un rango óptimo de temperatura que maximiza su crecimiento y rentabilidad, con un límite inferior y superior, por debajo y por encima del cual no pueden sobrevivir. La temperatura en un sistema cerrado de cultivo, debe mantenerse lo más próxima posible al valor óptimo de la especie (Zewing et al., 1999; Timmons et al., 2009). El rango de temperaturas óptimo para varias especies representativas se presenta en Tabla 1.8.

3. Amoníaco/Nitrito/Nitrato:

El nitrógeno es un nutriente esencial para todos los organismos vivos y se encuentra en proteínas, ácidos nucleicos, adenosin fosfatos, nucleótidos de piridina y pigmentos. Sin embargo, las necesidades fisiológicas de los peces se satisfacen en pequeñísimas cantidades y los excedentes se convierten en desechos nitrogenados que es necesario eliminar debido a su alta toxicidad. Los peces producen y excretan diversos productos de desecho por difusión a través de las branquias, por intercambio de cationes en branquias y por medio de la orina y las heces. Además del amoníaco, de la urea, del ácido úrico y de aminoácidos excretados por los peces, los desechos nitrogenados se acumulan a partir de los restos orgánicos de los organismos muertos y moribundos, del alimento que no se ha ingerido y del gas nitrógeno de la atmósfera. En los sistemas intensivos de recirculación acuícola, es muy importante descomponer estos compuestos debido a la toxicidad del amoníaco, del nitrito y, en menor grado, del nitrato. La Figura 1.16 muestra resumidamente el ciclo del nitrógeno: el amoníaco procedente de los desechos, restos orgánicos, excesos de comida y excreciones de los peces es transformado por las bacterias nitrosomonas en nitrito y éste es oxidado por las bacterias nitrobacter en nitrato.

El amoníaco, el nitrito y el nitrato son altamente solubles en agua. Los compuestos inorgánicos de nitrógeno se suelen expresar en términos del nitrógeno que contienen: $N-NH_4^+$ (nitrógeno amoniacal ionizado), $N-NH_3$ (nitrógeno amoniacal no ionizado), $N-NO_2^-$ (nitrógeno de nitrito) y $N-NO_3^-$ (nitrógeno de nitrato). El nitrógeno gas no es tóxico ni para peces ni para invertebrados. A temperaturas normales de las piscinas de cultivo, el agua contiene entre 10 y 20 mg/L de nitrógeno gas en equilibrio.

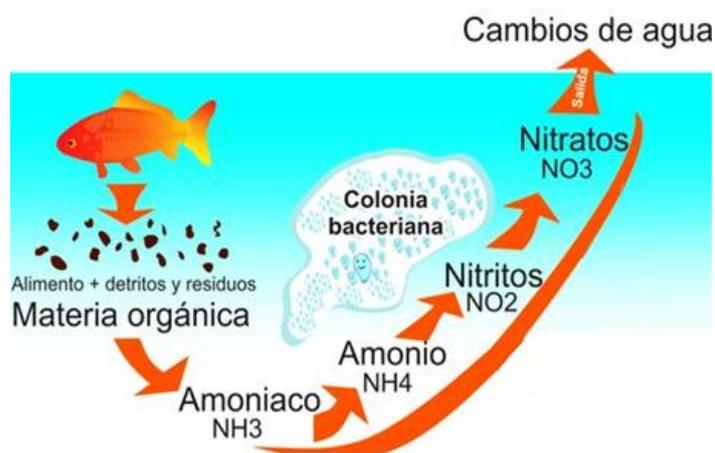


Figura 1.16. Esquema del ciclo del nitrógeno

3.1. Amonio:

El nitrógeno amoniacal existe en dos formas: el amoníaco, NH_3 no ionizado y el ión amonio, NH_4^+ , siendo el nitrógeno amoniacal total (TAN en inglés) la suma de las dos formas: $\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NH}_3$. Las formas ionizadas y no ionizadas están en equilibrio dependiente del pH, de la salinidad y de la temperatura.

El amoníaco (N-NH_3) es la forma más tóxica del nitrógeno amoniacal debido a su capacidad de atravesar membranas, de modo que la toxicidad del nitrógeno amoniacal total depende del porcentaje de éste que se encuentre en la forma no ionizada. Un incremento del pH, temperatura o salinidad aumenta la proporción de la forma no ionizada del nitrógeno amoniacal total. Los procedimientos analíticos, normalmente determinan el Nitrógeno Amoniacal Total, por lo que para conocer la concentración de N-NH_3 , existen en la literatura correlaciones que permiten calcularla a través del pH, la temperatura del agua y la constante de equilibrio entre el ión amonio y el amoníaco. La toxicidad del amonio está influenciada por muchos factores, los principales se resumen en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Factores que afectan a la toxicidad del amonio a los peces (Lloyd, 1992)

| Factor | Efecto |
|-----------------------|--|
| Temperatura | Controla la relación $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ Al aumentar la T^a aumenta la toxicidad del amonio |
| pH | Controla la relación $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ Al aumentar el pH aumenta la toxicidad del amonio |
| Oxígeno Disuelto (OD) | Bajos niveles de OD aumentan la toxicidad del amonio |
| Respiración | Reduce el OD. Incrementa el CO_2 . Disminuye el pH del agua |

En general, los peces de agua templada son más tolerantes al amoníaco que los de agua fría. Y los peces de agua dulce más tolerantes al amoníaco que los de agua salada. En general, se recomienda mantener las concentraciones de amoníaco por debajo de 0,05 mg/L y las concentraciones de TAN por debajo de 1,0 mg/L para exposiciones de largo tiempo. En la Tabla 1.8 se recogen algunos valores de tolerancia del amonio en acuicultura.

3.2. Nitrito:

Se genera básicamente como producto intermedio en el proceso de nitrificación (oxidación del amonio a nitrato). Aunque la conversión de nitrito a nitrato es relativamente rápida mediante ozono o bacterias nitrificantes en un biofiltro adecuadamente equilibrado, constituye un problema en sistemas de recirculación porque puede acumularse fácilmente si la segunda parte del proceso de nitrificación no está funcionando correctamente. Por lo tanto, es un parámetro de calidad del agua importante que hay que monitorizar y corregir cuando se exceden los límites aceptables de la especie bajo cultivo. El nitrito es tóxico porque afecta a la capacidad de la hemoglobina de la sangre para transportar oxígeno. La presencia de iones monovalentes como los cloruros o los bicarbonatos reducen en gran medida la toxicidad de los nitritos, por lo que el efecto tóxico de los mismos se ve atenuado en agua de mar y en agua salobre (Timmons et al., 2009, Zewing et al., 1999). En la Tabla 1.8 se recogen los valores óptimos de concentración de nitrito para el cultivo de diferentes especies en acuicultura.

3.3. Nitrato:

Es el producto final de la nitrificación y el menos tóxico de los compuestos inorgánicos nitrogenados, con valores de CL_{50} 96 h que generalmente exceden los 1000 mg/L $N-NO_3^-$. En los sistemas de recirculación, los niveles de nitrato son generalmente controlados mediante intercambio diario de agua en el sistema. En los sistemas con poco intercambio de agua o largos tiempos de retención hidráulica, la desnitrificación es cada vez más importante (Timmons et al., 2009).

Altas concentraciones de nitrato pueden afectar a la osmoregulación y al transporte de oxígeno, pero sus concentraciones tóxicas son mucho mayores que para el amonio y nitrito. Altos niveles de nitratos conducen a eutrofización y a un crecimiento excesivo de algas y plantas acuáticas, las cuales tienen un efecto negativo sobre las especies en cultivo (Zewing et al., 1999). En la Tabla 1.8 se recogen los niveles de nitrato recomendados para ciertas especies en acuicultura.

4. pH:

El pH de la mayor parte de las aguas es regulado mediante el sistema tampón bicarbonato-carbonato y abarca valores que van desde 5 hasta 9, existiendo sin embargo, algunas excepciones. En el agua de mar el pH es regulado por el sistema tampón bicarbonato-borato y tiene valores relativamente estables, entre 8,0 y 8,5. Los problemas asociados al pH en acuicultura no son debidos normalmente a la fuente de procedencia del agua, sino a los procesos que tienen lugar durante la propia actividad acuícola. Para la mayor parte de los animales acuáticos, el valor óptimo de pH en referencia a su crecimiento y salud, se sitúa en el rango de 6,5 a 9,0. La exposición a un pH extremo puede ser estresante o letal. Aproximadamente a un pH 4 o inferior y pH 11 o superior, la mayoría de las especies mueren. La exposición a un pH extremo puede ser estresante o letal, pero lo más importante en acuicultura son los efectos indirectos resultantes de las interacciones del pH con otras variables. El pH controla una amplia variedad de reacciones de equilibrio y solubilidad, de las cuales la más importante es la relación entre la forma no ionizada y la ionizada del amoníaco y del nitrito. Cuanto mayor es el pH, mayor es la presencia de la forma tóxica del amonio (NH_3) (Zewing et al., 1999; Timmons et al., 2009).

5. Alcalinidad:

Es una medida de la capacidad de neutralización del pH o de la capacidad del agua de neutralizar la acidez. La alcalinidad del agua dulce fluctúa desde menos de 5 mg/L en agua blanda a más de 500 mg/L, y es determinada por la geología del acuífero o vertiente. La alcalinidad del agua de mar es de aproximadamente 120 mg/L como CaCO_3 . La recomendación para su empleo en cultivos es aquella que abarca entre 20 y 400 mg/L. Las concentraciones necesarias de alcalinidad están ligadas directamente al pH del sistema y a las concentraciones de dióxido de carbono.

No existen efectos directos de la alcalinidad sobre el pescado o marisco, pero es un parámetro importante debido a efectos indirectos. El principal es que la alcalinidad protege a los organismos de cambios bruscos de pH. El metabolismo y respiración de peces, microorganismos y bacterias produce desechos y residuos que pueden alterar el pH. Además, algunos procesos biológicos pueden alterar la alcalinidad produciendo o consumiendo ácidos o bases. En la Tabla 1.4 se resumen algunos de los procesos biológicos y su efecto sobre la alcalinidad.

Tabla 1.4. Efecto de procesos biológicos sobre la alcalinidad (Stumm y Morgan 1981)

| Proceso | Cambio en la alcalinidad | Cambio en el pH |
|---------------------------------|--------------------------|-----------------|
| Nitrificación | Disminuye | Disminuye |
| Desnitrificación | Aumenta | Aumenta |
| Oxidación de sulfuro | Disminuye | Disminuye |
| Reducción de sulfato | Aumenta | Aumenta |
| Disolución de CaCO ₃ | Aumenta | No cambia |

Otro efecto indirecto de la alcalinidad sobre la acuicultura es su repercusión sobre la fotosíntesis. Si la alcalinidad es demasiado baja (menos de 20 mg/L), el agua no contiene suficiente dióxido de carbono o carbonatos para que la fotosíntesis tenga lugar, con lo cual se reduce el crecimiento del fitoplancton. En la Tabla 1.5 se recogen los valores de alcalinidad recomendados para acuicultura.

Tabla 1.5. Niveles de tolerancia de alcalinidad para la acuicultura

| Alcalinidad Total (mg/L) | Efecto | Referencia |
|--------------------------|---|----------------------|
| 15 - 20 | Baja producción de fitoplacton | Boyd 1979 |
| <30 | Pobre capacidad tampón frente a cambios rápidos de pH | Timmons et al., 2009 |
| 20 - 400 | Suficiente para propósitos acuícolas | Timmons et al., 2009 |
| >100 ó 150 | Deseable | Timmons et al., 2009 |

En los últimos años, a medida que la densidad de cultivo en sistemas de acuicultura y el tiempo de retención hidráulico han aumentado, la relación entre el pH y la alcalinidad se ha convertido en un tema importante. Esta relación requiere monitorización y ajuste cuidadoso tanto de los niveles de alcalinidad como de los de dióxido de carbono para mantener un pH óptimo tanto para las especies acuáticas que se están cultivando como para los biofiltros. La alcalinidad se ajusta fácilmente mediante la adición de bicarbonato de sodio (NaHCO₃). Pueden utilizarse otros insumos, pero el bicarbonato de sodio es seguro, barato, fácil de usar, tiene una muy alta solubilidad en agua y además se disuelve en ella rápidamente a temperatura ambiente.

6. Dureza:

La dureza total es una medida de la concentración de todos los cationes metálicos con la excepción de los metales alcalinos. En la Tabla 1.6 se muestra una clasificación del agua en función de la dureza.

El calcio es la principal contribución a la dureza en acuicultura. El calcio reduce la toxicidad de metales, amonio y del ión hidrógeno. Además debido a la concentración del ión en aguas duras, las partículas suspendidas se depositan más rápidamente en aguas duras que en aguas blandas (Sawyer et al., 1978).

Tabla 1.6. Niveles de tolerancia de dureza en acuicultura (Sawyer et al., 1978)

| Clasificación del agua | [CaCO ₃] (mg/L) |
|------------------------|-----------------------------|
| Blanda | 0 - 75 |
| Moderada | 75 - 150 |
| Dura | 150 - 300 |
| Muy dura | >300 |

7. Dióxido de carbono:

Es un gas muy soluble en agua, aunque su concentración en agua pura sea baja. La mayor parte del dióxido de carbono en el agua en un sistema acuícola es producida por la respiración de los animales y la descomposición de la materia orgánica. Altos niveles de dióxido de carbono son preocupantes en acuicultura ya que reducen la eficiencia de la respiración y disminuyen la tolerancia a concentraciones bajas de oxígeno disuelto. El nivel recomendado para cultivos, es de 15-20 mg/L. Concentraciones más altas (60-80 mg/L) tienen un efecto narcótico en los animales acuáticos, y a veces son usados temporalmente como un anestésico para reducir el estrés debido a manipulación o en la aplicación de tratamientos.

Algunas especies son capaces de soportar altos niveles de dióxido de carbono. Así, por ejemplo, el bagre puede sobrevivir por encima de los 50mg/L de CO₂, cuando el oxígeno disuelto es suficiente. Muchas especies pueden tolerar altos niveles durante cortos periodos de tiempo. Niveles altos de dióxido de carbono, disminuyen el pH, con el consiguiente efecto negativo sobre los peces.

El hidróxido cálcico o el carbonato sódico pueden ser añadidos al sistema para reducir los niveles de dióxido de carbono. El carbonato sódico es más seguro, y no produce un incremento sustancial en el pH. Sin embargo, el hidróxido sódico es más barato y más ampliamente disponible. La correcta mezcla y aireación ayudan en la eliminación del exceso de dióxido de carbono. En la Tabla 1.8 se recogen algunos niveles de tolerancia de dióxido de carbono en acuicultura.

8. Salinidad:

La salinidad se define como la concentración total de iones disueltos en el agua, y varía desde agua dulce, agua salada y agua de mar. El calcio, el sodio, el potasio, el bicarbonato, el cloro y los sulfatos son los iones disueltos más abundantes en el agua. Generalmente la salinidad se expresa como partes por mil (‰) o gramos de sal por kilogramo de agua. Valores de salinidad comunes en el agua dulce son inferiores a 0.5‰, en el intervalo de 0.5 a 30‰ para agua salada y de 30 a 40‰ para agua de mar.

Cada especie acuática posee rangos óptimos de salinidad para su reproducción y crecimiento, aunque la tolerancia es bastante amplia en la mayoría de las especies acuícolas. En la Tabla 1.8 se muestran los valores de salinidad óptimos para algunas especies.

9. Materia Orgánica:

Se utilizan tres índices para medir la contaminación orgánica de forma global:

- 9.1. Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)
- 9.2. Demanda química de Oxígeno (DQO)
- 9.3. Carbono orgánico total (COT)

9.1. Demanda bioquímica de oxígeno (DBO):

Se define como la cantidad de oxígeno por unidad de volumen que necesitan los microorganismos a 20°C para oxidar (biológicamente) la materia orgánica presente en el agua. Normalmente la DBO se determina tras un periodo de 5 días, por eso se denomina DBO₅. Es un parámetro importante en acuicultura porque la degradación de materia orgánica por parte de los microorganismos es el principal consumo de oxígeno disuelto. Aguas con alta DBO, promueven un importante crecimiento microbiano, especialmente, a elevadas temperaturas. Este crecimiento microbiano y la correspondiente degradación de materia orgánica, dará lugar a un consumo de oxígeno, con el consiguiente trastorno en la vida acuática, pudiendo conducir a la muerte de los peces. El rango recomendado para aguas residuales de piscinas es de 10 – 20mg/L. Estos valores pueden ser usados teniendo en cuenta factores como los requerimientos de oxígeno disuelto por parte del sistema, el grado de aireación de la piscina, cambios de temperatura estacionales y la solubilidad del oxígeno.

Dos opciones de tratamiento para reducir la DBO son la adición de permanganato potásico y la aireación. El permanganato potásico oxida químicamente la materia orgánica, por lo tanto, reduce la DBO. Pero, el método más efectivo para reducir la DBO es proporcionar oxígeno mediante aireación, con lo cual se acelera la degradación de la DBO por parte de

microorganismos. Tras la eliminación de DBO mediante aireación debe utilizarse un filtro de arena para una eliminación rápida de los microorganismos y otras partículas.

9.2. Demanda Química de Oxígeno (DQO):

Es la cantidad de oxígeno consumido por oxidación química de agua contaminada con sustancias orgánicas (biodegradables o no biodegradables). Se cumple que el valor de la DQO es mayor que el de la DBO. La relación DQO/DBO indica la biodegradabilidad de la materia contaminante: valores altos de DQO/DBO indican escasa biodegradación.

9.3. Carbono Orgánico Total (COT):

Se define como la suma del carbono orgánico contenido en la materia disuelta y en suspensión del agua. Una desventaja de la medida del COT es que no proporciona ninguna información respecto del estado de oxidación o del grado de biodegradabilidad de la materia orgánica, por lo que muestras con idéntico COT pueden ejercer un efecto muy diferente.

10. Cloro:

Es descargado a las aguas superficiales procedente de las operaciones de tratamiento de aguas municipales y agrícolas, así como de plantas textiles, químicas y de papel, principalmente. En el agua, el cloro gas se disocia en ácido hipocloroso (HClO) y en ácido hidrocórico (HCl). El ácido hipocloroso a su vez puede disociarse parcialmente en iones hidrógeno e iones hipoclorito (OCl⁻). La proporción de cada especie es función del pH.

El cloro comúnmente reacciona con compuestos de nitrógeno para formar cloroaminas en disolución. El cloro y las cloroaminas son muy tóxicos para los peces. Concentraciones tan bajas como 4 µg/L de HOCl pueden ser perjudiciales para los peces en 4 días de exposición. La USEPA (United States Environmental Protection Agency) recomienda no exceder una concentración de cloro residual de 11 µg/L en agua dulce o de 7,5 µg/L en agua salada. La Unión Europea, recomienda no superar los 6,8 µg/L de cloro libre residual a pH de 6, en actividades de acuicultura continental. A pH mayores, la concentración que se tolera puede ser ligeramente mayor.

Algunos de los tratamientos empleados para reducir el cloro son la adición de tiosulfato sódico: aproximadamente 7 mg/L de tiosulfato sódico pentahidratado eliminan 1 mg/L de cloro libre residual, o mantener el agua en el tanque y que el cloro se disipe mediante la exposición a la luz solar y al aire (Zewing et al., 1999).

11. Sólidos sedimentables, suspendidos y disueltos

Los desechos sólidos que se acumulan en un sistema de acuicultura provienen de alimento no ingerido, partículas finas de alimento, heces de los peces, algas y películas bacterianas desprendidas de los filtros biológicos. Algunos estudios (Cripps y Bergheim, 2000) indican que los peces producen entre 0,3 y 0,4 kg de sólidos suspendidos totales (SST) por cada kilo de alimento ingerido. Los desperdicios sólidos influyen en la eficiencia de todos los demás procesos de un sistema de recirculación. Ellos constituyen una fuente importantísima de demanda de oxígeno e incorporación de nutrientes al agua y pueden afectar directamente a la salud de los peces dentro de los sistemas de recirculación dañando sus branquias y favoreciendo la presencia de patógenos.

Para una operación normal de cultivo de peces, el límite de sólidos totales admitidos suele ser de 10mg/L, alcanzando un límite superior de 25 mg/L. Por lo tanto, la eliminación de sólidos es uno de los procesos más importantes en los sistemas de acuicultura y deben ser eliminados del tanque de cultivo de peces lo antes posible. Los sólidos más difíciles de eliminar son los sólidos disueltos y los finos.

En la Tabla 1.7, se listan los rangos de sólidos suspendidos para los cuales la producción obtenida varía desde buena a moderada. En función de la literatura empleada, estos valores varían (Zewing et al., 1999; Timmons et al., 2009).

Tabla 1.7. Niveles de tolerancia de Sólidos suspendidos en Acuicultura (Boyd, 1990)

| Efecto | [Sólidos suspendidos] (mg/L) |
|------------------------------------|------------------------------|
| Sin efectos nocivos para los peces | 25 |
| Rango aceptable | 25 - 80 |
| Perjudicial para los peces | > 80 |

Tabla 1.8. Calidad del agua para diferentes especies de cultivo

| Especie | [NH ₄ ⁺] (mg/L) | [NO ₂ ⁻] (mg/L) | [NO ₃ ⁻] (mg/L) | [OD] (mg/L) | Salinid. (‰) | [CO ₂] (mg/L) | T ^a (°C) | Referencias |
|------------------|---|---|---|----------------|-----------------|------------------------------|------------------------|---|
| Dorada | <0,50 | 1,64 | 443 | >7,0 | 25-35 | <10 | 22-24 | Person-Le Ruyet et al., 1995; Blancheton, 2000; Eshchar et al., 2006; Conijeski 2008; |
| Lubina | <0,50 | 1,64 | 443 | >7,0 | 25-35 | <10 | 20-25 | Orvay 1993; Person-Le Ruyet et al., 1995; Blancheton, 2000; Eshchar et al., 2006; Conijeski 2008; FAO, 2010 |
| Trucha Arco Iris | <0,01 | <0,48 | <20 | 10 | <20 | <10 | 16-17 | Mckay y Gjerde 1985; Lloyd 1992; Orvay 1993; Timmons et al., 2009 |
| Carpa | <0,30 | <0,50 | <80 | >5,0 | <10-14 | <25 | 18-24 | Maceina y Shineman 1979; Lloyd 1992 |

1.3 Sistemas de recirculación para la acuicultura (SRA)

Los sistemas acuícolas pueden ser extensivos, semi-intensivos o intensivos, dependiendo del número de organismos cultivados por unidad de volumen de agua y de la fuente y disponibilidad de agua. El cultivo en estanques suele ser extensivo, los cultivos en jaulas son semi-intensivos y los Sistemas de Recirculación en Acuicultura (SRA), basados en la reutilización de agua mediante sistemas cerrados de recirculación son intensivos. Los métodos tradicionales de producción en acuicultura, como los estanques y las jaulas, no son sostenibles a largo plazo debido a factores relacionados con el medio ambiente (requieren mucha área, limitaciones geográficas para encontrar el clima adecuado para la especie) y a su incapacidad de garantizar al consumidor la seguridad del producto (vulnerabilidad a enfermedades, depredadores y desastres naturales). En cambio, los SRA presentan una serie de ventajas entre las que cabe destacar (Blancheton, 2000; Timmons et al., 2009; Badiola et al., 2012):

- Son medioambientalmente sostenibles, ya que usan 90-99% menos agua que sistemas convencionales, menos del 1% del área y se prestan al tratamiento de los desechos.
- Los animales se cultivan en condiciones controladas, permitiendo la programación del crecimiento con itinerarios de cosecha predecibles.
- La probabilidad de introducir organismos patógenos es mínima. Y en el caso de que haya una enfermedad, es más fácil tratar a los animales enfermos en un SRA que en un sistema tradicional al aire libre.
- En los SRA se conserva el calor del agua debido a la reutilización del agua tras ser tratada por medio de biofiltros.
- Los SRA están favorecidos por la economía de escala, resultando en las más altas producciones por unidad de área y de trabajo con respecto a otros sistemas acuícolas.
- Se consiguen mayores producciones de peces, al permitir una mayor intensidad de cultivo que otros tipos de sistemas. Los sistemas tradicionales de flujo abierto pueden producir aproximadamente 6 kg de peces anualmente por cada 1L/min de agua. Al reutilizar o reciclar el 80 a 90% del agua antes de eliminarla, los sistemas de reutilización parcial pueden producir hasta 48 kg de peces anuales por cada 1L/min de agua. En el caso extremo de un SRA con un 100% de reutilización, los requerimientos de agua se basan sólo en las pérdidas por evaporación, lavado y purgado de desechos sólidos, por lo que se puede lograr una producción por unidad de volumen de agua, cientos de veces mayor a aquella lograda en sistemas tradicionales de flujo abierto.
- Los SRA permiten producción durante todo el año, volúmenes consistentes de producto y un control ambiental completo, frente a los sistemas de estanques que presentan cosechas estacionales y esporádicas.

- Pueden diseñarse a cualquier escala ya que no hay restricciones de tipo ambiental relacionadas con el tamaño de la instalación, debido a que los desechos pueden tratarse de maneras ambientalmente sostenibles.
- Ofrecen un alto grado de control ambiental, permitiendo un crecimiento optimizado de las especies durante todo el año.
- Los SRA pueden instalarse cerca de los mercados de comercialización, de esta forma se minimiza los costes de transporte y se maximiza para el consumidor la vida útil del pescado.

A parte de las numerosas ventajas que presentan los SRA, también presentan ciertos inconvenientes derivados de su complejidad técnica, de la necesidad de personal más cualificado que en los sistemas tradicionales y de las inversiones elevadas que requieren. La rentabilidad del capital que requieren los SRA es la mayor productividad económica por unidad de volumen de cultivo que se logra en estos sistemas (Timmons et al., 2009; Badiola et al., 2012; Martins et al., 2010; Colt, 2006).

El problema de los sistemas de cultivo es la generación de desechos por parte de los peces que degrada la calidad del agua. Los principales desechos que ejercen un efecto negativo sobre esta calidad son: amoníaco, anhídrido carbónico, materia fecal y otros provenientes del metabolismo de los animales, además de los desperdicios del alimento proporcionado. La materia orgánica (heces) también se degrada, produciendo una cantidad apreciable de amoníaco, nitritos y nitratos. En sistemas cerrados, sin recirculación, el efecto de estas sustancias hace disminuir el pH del agua, consume todo el oxígeno disuelto existente, aumenta la turbidez y convierte al agua en un medio inhóspito para la vida de los peces (Timmons et al., 2009; Díaz et al., 2012).

1.3.1 Elementos que constituyen un SRA

De forma general un sistema de recirculación consta de tanques de agua con peces, una unidad de tratamiento del agua (eliminación de sólidos, conversión de amonio, eliminación de dióxido de carbono o adición de oxígeno, entre otros), bombas y tuberías para el suministro y retorno de agua (Figura 1.17).



Figura 1.17. Unidades de proceso utilizadas en Sistemas de Recirculación en Acuicultura (Losordo y Hobbs, 2000)

El corazón del SRA es la unidad de tratamiento de agua (van Rijn, 2013). Los peces se cultivan en tanques que, en los sistemas más avanzados, están bajo techo, para así también controlar el medio ambiente aéreo. El agua circula a través del sistema y, solamente un pequeño porcentaje del agua es reemplazado diariamente, entre el 10 y el 30% del volumen del sistema por día. Este porcentaje equivale a 150-400 litros de agua por kilogramo de pienso. Si se compara con un sistema convencional de agua, el consumo es de aproximadamente 70 m³ por kilogramo de pienso. La temperatura, la salinidad, el pH, la alcalinidad, la composición química y el oxígeno son medidos y controlados continuamente en un SRA. Los desechos sólidos son filtrados y retirados del sistema, y el oxígeno se aporta para mantener concentraciones suficientes para la densidad de peces en cultivo, finalmente el agua es tratada en un biofiltro para la conversión biológica del nitrógeno amoniacal a nitrato. El agua que se renueva en los SRA se utiliza para el control de los nitratos y para reemplazar el agua que se pierde por evaporación, movimiento de peces y lavado de los filtros. En la Tabla 1.9 se resumen los procesos utilizados en los sistemas de recirculación. Se incluyen procesos de naturaleza física, química y biológica. Muchos de los procesos recogidos en la Tabla 1.9 han sido verificados individualmente y combinados en forma experimental en el pasado pero no resultan económicamente viables para la fase comercial. Los principales procesos utilizados en los tratamientos comerciales son: filtración mecánica, filtración biológica, aireación y

desinfección. El agua en un sistema de recirculación recibe como mínimo el tratamiento completo de 1 a 2 veces/hora.

Tabla 1.9. Procesos utilizados en sistemas de recirculación

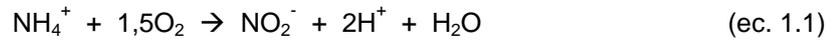
| Físicos | Químicos | Biológicos |
|------------------------|---------------------------|-------------------|
| Sedimentación | Aireación | Nitrificación |
| Filtración mecánica | Inyección de oxígeno puro | Desnitrificación |
| Centrifugación | Control de alcalinidad y | |
| Control de temperatura | Dureza del agua. | |
| Esterilización por UV | Control del pH | |
| | Adsorción de carbono | |
| | Ozonización | |
| | Osmosis inversa | |
| | Degasificación | |
| | Intercambio de iones | |

El filtro biológico, donde tiene lugar la nitrificación y/o desnitrificación, dentro de un sistema de recirculación es el componente más complejo y de mayor importancia, dada la toxicidad del amoníaco, nitrito y en menor grado del nitrato para los peces. El proceso de eliminación de nitrógeno amoniacal en un filtro biológico se denomina nitrificación, y consiste en la oxidación sucesiva de amoníaco a nitrito y de nitrito a nitrato, mediante bacterias autotróficas aerobias (que consumen dióxido de carbono y requieren oxígeno para desarrollarse). Las *Nitrosomonas sp.* y *Nitrobacter sp.* son las principales bacterias nitrificadoras en los sistemas de cultivo. La desnitrificación es el último estado de la filtración biológica. Se trata de un proceso anaerobio en el cual el nitrato es convertido en nitrógeno gas. A pesar de que el proceso de desnitrificación se ha empleado solamente en sistemas de cultivo de especies muy sensibles al nitrato, su uso se está haciendo cada vez más necesario, en particular en sistemas marinos donde las altas densidades de cultivo y las bajas tasas de recambio de agua resultan en excesivos niveles de nitrato en el sistema de cultivo.

Como ya se ha comentado la nitrificación es un proceso de dos etapas las cuales normalmente, se llevan a cabo de forma consecutiva. Debido a que la primera etapa tiene una tasa de reacción más alta que la segunda, la cinética del proceso completo es normalmente controlada por la oxidación del amoníaco, por lo que no debería existir acumulación apreciable de nitrito. Las ecuaciones 1.1 a 1.3 muestran las conversiones químicas básicas que ocurren

durante la oxidación realizada por *Nitrosomonas* y *Nitrobacter* y la reacción completa de oxidación (Ebeling et al., 2006).

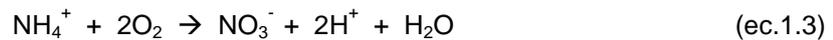
Nitrosomonas



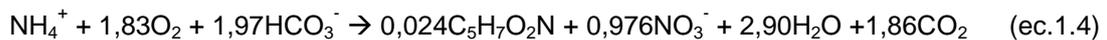
Nitrobacter



Total



Otra forma de expresar la reacción completa de la nitrificación y formación de biomasa celular es la ecuación 1.4:



De acuerdo a la relación estequiométrica anterior, por cada gramo de nitrógeno amoniacal convertido a nitrógeno de nitrato, 4,18 gramos de oxígeno disuelto y 7,05 gramos de alcalinidad (como CaCO_3) son consumidos y 0,20 gramos de biomasa microbiana y 5,85 gramos de CO_2 son producidos (Ebeling et al., 2006).

Como la nitrificación es un proceso con formación de ácido, el agua en los sistemas cerrados debe ser equilibrada para evitar la disminución del pH, ya que un medio ácido afectaría a los peces. Para mantener la alcalinidad en los SRA se requiere la adición de reactivos químicos como el bicarbonato de sodio, que es relativamente seguro, fácil de conseguir y se disuelve rápido y completamente en el agua (Timmons et al., 2009).

1.3.2 Tipos de biofiltros

No hay consenso ni en la literatura ni en la industria sobre cuál es la tecnología de biofiltro más apropiada para aplicaciones de acuicultura intensiva. La tarea es aún más complicada debido a la amplia variedad de requerimientos de calidad de agua y de condiciones ambientales exhibidas por los SRA. Un biofiltro ideal maximizaría el área superficial específica del medio de soporte y eliminaría el 100% de la concentración de amoníaco del flujo de entrada, generaría muy poco nitrito, maximizaría la transferencia de oxígeno, requeriría un espacio de instalación relativamente pequeño, usaría un medio de soporte barato, tendría una pérdida de carga hidráulica mínima, requeriría muy poco mantenimiento para operar, y no capturaría sólidos. Desafortunadamente, no existe un biofiltro que cumpla con todos estos

ideales. Cada biofiltro tiene sus propias ventajas y desventajas y sus áreas de mejor aplicación. Actualmente, los sistemas de recirculación a gran escala se mueven en la dirección del uso de biofiltros granulares (lecho expandido, lecho fluidizado y lechos de gránulos flotantes). Sin embargo, existe una gran variedad de biofiltros que se usan comúnmente en SRA intensivos: biofiltros sumergidos, biofiltros percoladores, contactores biológicos rotatorios, biofiltros de gránulos flotantes, biofiltros de lecho en movimiento, biofiltros de lecho fluidizado y un sinnúmero de otros (Malone y Pfeiffer, 2006; Timmons et al., 2009; Guerdat et al., 2010).

Existen numerosos factores de origen físico, químico y biológico que pueden afectar el buen funcionamiento de un biofiltro. Los factores químicos se relacionan con el pH del medio, la alcalinidad del agua, la concentración de amoníaco y nitrito, el oxígeno existente, los sólidos suspendidos, la salinidad o la tasa de difusión de los gases; mientras que los factores físicos abarcan la temperatura, la profundidad de ubicación del filtro, la sección transversal de éste, el material del filtro, la luz, etc. Finalmente, los factores biológicos también influyen. Por ejemplo, la cantidad en peso de las células bacterianas existentes, la formación de un lecho de bacterias para el inicio del funcionamiento del biofiltro, etc. Es importante que los biofiltros posean un área superficial suficiente para la fijación de las bacterias. Los biofiltros necesitan varias semanas para iniciar su funcionamiento (etapa de aclimatación). Este proceso de aclimatación puede acelerarse mediante inóculos de bacterias vivas que pueden agregarse al filtro. Algunos de los aspectos a considerar en el diseño y selección de un biofiltro son: la producción de nitrógeno amoniacal total (g/día), la superficie de filtración biológica, el área específica del material filtrante (m^2/m^3) y el volumen del biofiltro (m^3) (Losordo y Hobbs, 2000; Timmons et al., 2009).

Existe muy poca información en la literatura sobre el potencial de la nitrificación en sistemas marinos. Chen et al., 2006 y Rusten et al., 2006 señalan que la tasa de eliminación de amonio en agua salada es inferior a la de agua dulce, que el periodo de aclimatación para un biofiltro en agua salada es mayor que en agua dulce y que cambios abruptos de salinidad de más de 5g/L producen un shock en las bacterias nitrificadoras, causando una disminución de las tasas de eliminación de amonio. Por estas y otras razones en el apartado 1.4 se describen los Procesos de Oxidación Avanzada, concretamente la tecnología de electro-oxidación como alternativa de tratamiento al biofiltro en los sistemas de recirculación acuícola (Díaz et al., 2011).

1.4 Tratamiento Electroquímico

1.4.1 Procesos de Oxidación Avanzada

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes y las regulaciones cada vez más estrictas, han impulsado en las últimas décadas el desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento. En la práctica, la aplicación de métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas del agua a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el posterior uso del agua tratada. En estos casos y de forma creciente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).

Los POAs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto de POAs fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores (1987) (Glaze, 1987; Huang et al., 1993), quienes definieron los POAs como procesos de oxidación que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), en cantidad suficiente para interactuar con los contaminantes del medio. Se trata de un grupo de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales hidroxilo y que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan (Domènech et al., 2001). La Tabla 1.10 muestra el poder oxidante de diferentes especies, donde se observa que después del flúor, el radical hidroxilo es el oxidante más energético (Legrini et al., 1993).

Tabla 1.10. Potenciales Redox de algunos agentes oxidantes ^(*)

| Especie | E° (V, 25°C) |
|-----------------------|---------------------|
| Flúor | 3,03 |
| Radical hidroxilo | 2,80 |
| Oxígeno atómico | 2,42 |
| Ozono | 2,07 |
| Peróxido de hidrógeno | 1,78 |
| Radical perhidroxilo | 1,70 |
| Permanganato | 1,68 |
| Dióxido de cloro | 1,57 |
| Ácido hipocloroso | 1,49 |
| Cloro | 1,36 |
| Bromo | 1,09 |
| Yodo | 0,54 |

(*) Potenciales expresados con relación al electrodo de hidrógeno

Existen distintos POAs, siendo los más comunes los que utilizan combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno, radiación ultravioleta y fotocátalisis (Domènech et al., 2001). La Tabla 1.11 recoge el listado de los POAs, clasificados en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.

Tabla 1.11. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (Domènech et al., 2001)

| Procesos no fotoquímicos | Procesos fotoquímicos |
|---|--|
| Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-) | Oxidación en agua sub- y supercrítica |
| Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) | Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) |
| Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) | UV/peróxido de hidrógeno |
| Oxidación electroquímica | UV/ O_3 |
| Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones | Foto-Fenton |
| Descarga electrohidráulica-Ultrasonido | Fotocátalisis heterogénea |
| Plasma no térmico | |

Las principales ventajas de los POAs frente a los métodos convencionales son (Brillas et al., 2000; Cañizares et al., 2002; Casado et al., 2005; Prato, 2007; Pérez, 2012):

- No sólo cambian de fase al contaminante, sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la completa mineralización del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia.
- Son muy útiles para la eliminación de contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Son capaces de eliminar contaminantes en muy baja concentración ($\mu g/L$)
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables a continuación por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan los posibles efectos sobre la salud que pueden ocasionar los desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.
- Permiten la desinfección por inactivación de bacterias y virus.
- No generan lodos que a su vez requerirían de un proceso de tratamiento, excepto en el proceso Fenton.

El grado de desarrollo y comercialización de los POAs es variado y sujeto a los actuales avances científicos y tecnológicos en esta área. De entre todos los procesos de oxidación avanzada en la presente tesis se ha seleccionado la oxidación electroquímica para el tratamiento y reutilización de agua de mar del sector acuícola, como alternativa al tratamiento biológico existente en la piscifactoría bajo estudio.

1.4.2 Oxidación Electroquímica

La oxidación electroquímica o electro-oxidación es un proceso innovador de oxidación avanzada aplicado al tratamiento y regeneración de agua. Los procesos electroquímicos empleados en el tratamiento de aguas utilizan corriente eléctrica entre dos electrodos adecuados para producir una reacción química destinada a la eliminación o destrucción del contaminante presente en el agua, sin la necesidad de adición de reactivos químicos. Hoy en día los procesos electroquímicos han alcanzado un estado en el cual no son solamente comparables desde el punto de vista económico con otros procesos sino que también son más versátiles, eficientes, compactos y automatizados (Agudo-Alonso, 2010).

Un sistema electroquímico (Figura 1.18) está formado básicamente por un ánodo, donde ocurre la oxidación, un cátodo, donde tiene lugar la reducción y una fuente de potencia encargada de suministrar la electricidad. El uso de la electro-oxidación implica que el agua a tratar debe tener un conductor iónico, en caso contrario, se consigue mediante la adición de un electrolito, para conducir la corriente eléctrica. Los parámetros claves a la hora de aplicar un proceso electrolítico son: diseño del reactor, naturaleza de los electrodos, y diferencia de potencial y/o corriente de trabajo (Sáez, 2004; Agudo-Alonso, 2010).

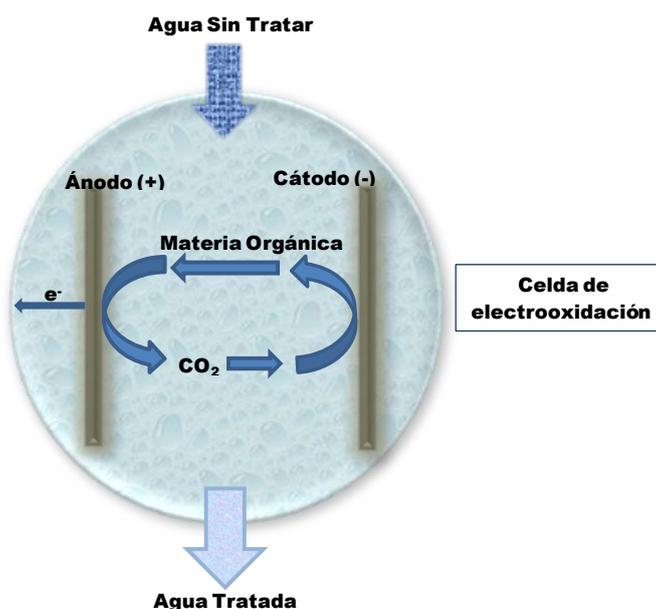


Figura 1.18. Esquema del proceso de electro-oxidación

Dependiendo de cómo y dónde se produzcan las reacciones de oxidación-reducción de los contaminantes, se pueden diferenciar dos tipos de procesos electroquímicos de tratamiento de agua: directos e indirectos. En la Figura 1.19 se muestra un esquema de los posibles mecanismos de oxidación de contaminantes en una celda electroquímica. La presente tesis se centra principalmente en los tratamientos de electro-oxidación, por lo que se explicarán los mecanismos de reacción en base a la oxidación, pero el fundamento es el mismo para la reacción de reducción, salvo que los electrones son cedidos en lugar de captados.



Figura 1.19. Mecanismos de eliminación de contaminantes mediante procesos electroquímicos: a) directo; b) a través de los radicales hidroxilo producidos y c) a través de mediadores inorgánicos

Los mecanismos de oxidación electroquímica directos son aquellos en los que la oxidación de la especie contaminante se realiza directamente sobre la superficie del electrodo. Por el contrario, los indirectos son aquellos en los que sobre la superficie de los electrodos se genera un agente oxidante ($\cdot OH$, $HClO$, $H_2S_2O_8$, etc.) que posteriormente oxida/reduce a los contaminantes contenidos en el agua tratada. Normalmente, durante el tratamiento de aguas residuales coexisten ambos tipos de mecanismos. Sin embargo, existen procesos en los que se intenta favorecer uno de los mecanismos frente al otro, con el fin de optimizar las condiciones de operación del proceso (Sáez, 2004).

Procesos electroquímicos directos:

Los procesos de oxidación electroquímica directos son aquellos en los que la oxidación de los contaminantes contenidos en el agua residual puede tener lugar mediante dos vías: i) la adsorción de la especie contaminante sobre la superficie anódica, y la posterior sustracción de electrones a esta especie para generar un nuevo compuesto químico, que puede continuar adsorbido y ser oxidado a otras especies diferentes, o bien ser desorbido y pasar al líquido en tratamiento como producto final de la reacción y ii) a través de la generación de oxígeno activo mediante la reacción anódica directa del agua a tratar (Sáez, 2004).

En el primer caso (oxidación sobre la superficie anódica) la transferencia de los contaminantes desde el fluido hasta la superficie del electrodo tiene una gran importancia. En la mayor parte de los casos, la velocidad de transferencia de materia es inferior a la velocidad

del proceso electroquímico en sí (reacción superficial de oxidación), convirtiéndose la transferencia de materia en el factor limitante del proceso. Este hecho es de gran importancia, dado que si no llegan suficientes contaminantes a la superficie del electrodo, los electrones involucrados en el tratamiento serán consumidos en la oxidación del agua para generar oxígeno, produciéndose una pérdida de eficacia del proceso.

En el segundo caso (oxidación por acción de los radicales hidroxilo generados en el ánodo por la descomposición oxidativa del agua), los radicales hidroxilo son agentes oxidantes muy energéticos pero con un tiempo de vida muy corto por lo que una vez generados reaccionan rápidamente con la materia orgánica contenida en el agua residual, se combinan entre sí para formar oxígeno, o reaccionan con otros componentes del fluido para generar nuevas especies oxidantes. La mayor importancia de este planteamiento radica en que es capaz de justificar las diferencias observadas en la oxidación de los contaminantes orgánicos en función de las características del material del electrodo. Por lo tanto, parte de la oxidación de los contaminantes presentes en los efluentes acuosos se produce por reacción con radicales hidroxilo y no por acción directa de la molécula sobre la superficie anódica (Sáez, 2004).

En estos procesos el material del electrodo ejerce gran influencia, ya que puede dar lugar a que los radicales hidroxilo sean adsorbidos química o físicamente en la superficie del electrodo (Simond et al., 1997; Sáez, 2004; Panizza, 2009; Anglada, 2010). Dependiendo del tipo de interacción entre el electrodo y el radical hidroxilo se distinguen dos tipos de electrodos: activos y no activos. Cuando los radicales hidroxilo están adsorbidos químicamente en la superficie del electrodo causando cambios en la composición química de este último durante el tratamiento electroquímico se dice que los electrodos son activos. Por el contrario, cuando la interacción entre los radicales hidroxilo y la superficie del electrodo no es tan fuerte, se dice que los radicales hidroxilo están fisiorbidos, y los electrodos se denominan no activos. En estos últimos los centros activos no reaccionan químicamente con los radicales hidroxilo y la composición química del electrodo permanece sin cambios durante el tratamiento electroquímico. Este hecho es de gran importancia dado que en los electrodos activos es el nuevo compuesto químico generado en la superficie electródica el que oxida los contaminantes, y se produce una "oxidación suave". En cambio en el caso de los electrodos no activos la oxidación se realiza directamente mediante los radicales hidroxilo y se asume que es una oxidación más energética.

Procesos electroquímicos indirectos:

En los procesos indirectos, el intercambio de electrones no se produce directamente sobre la superficie del electrodo, sino que se produce a través de especies "mediadoras" generadas en el electrodo, que actúan de intermediarios para que tenga lugar el intercambio de electrones entre contaminante y electrodo. Esas especies se denominan oxidantes secundarios y son los

que posteriormente degradan a los contaminantes del fluido, por lo que estos procesos tienen lugar en el seno del fluido a tratar.

Con el fin de incrementar el rendimiento del proceso electroquímico se puede añadir al agua a tratar, especies químicas susceptibles de actuar como oxidantes una vez activadas en los electrodos. Suelen ser iones inorgánicos, siendo el ejemplo más común la adición de iones cloruro que una vez oxidado en el ánodo da lugar a la formación de cloro libre (HClO/OCl⁻) que aumenta la velocidad del proceso de oxidación. También se añaden iones metálicos (Ag²⁺, Co³⁺, Fe³⁺, etc) aunque en muchos casos constituye un problema dada la peligrosidad de los efluentes contaminados con estos iones.

Ventajas e inconvenientes de los tratamientos electroquímicos

A continuación se enumeran las principales ventajas que presenta el proceso electroquímico para el tratamiento y reutilización de agua (Foti et al., 1997; Szpyrkowicz et al., 2001; Cabeza et al., 2007; Anglada et al., 2009; Anglada, 2010):

- Sencillez de los equipos que requieren, fácil operación y bajo tiempo de retención.
- Procesos versátiles: capacidad de tratamiento para una infinidad de contaminantes y para adaptarse a todo tipo de volúmenes de tratamiento. Fácil cambio de escala mediante sistemas modulares.
- Procesos robustos: la reacción puede detenerse y restablecerse rápidamente si hubiera algún problema en el sistema.
- Posibilidad de automatización: las dos variables a controlar en el proceso (intensidad y voltaje) son perfectamente adecuadas para la automatización y control del proceso.
- Tratamiento compatible con el medio ambiente, ya que no requiere (en la mayor parte de los casos) el uso de reactivos, sólo corriente eléctrica para la generación de electrones.
- Capacidad de desinfección del agua electro-oxidada sin necesidad de añadir reactivos químicos. Capacidad de inactivación de bacterias y virus.

Entre las desventajas del tratamiento electroquímico destacan (Sáiz, 2004; Pérez, 2012):

- Alto coste de operación debido al consumo energético, por lo que es imprescindible la optimización del proceso.
- Posible formación de subproductos, principalmente especies cloradas en los procesos de oxidación indirecta, por lo que se requiere el control y optimización de las variables para impedir/minimizar la formación de estas especies indeseadas.
- Adición de reactivos para aumentar la conductividad del fluido a tratar, si éste no posee suficiente conductividad.

- Ensuciamiento/taponamiento de los electrodos, debido a la deposición de compuestos sobre su superficie, lo cual se puede evitar mediante un correcto protocolo de limpieza.

Variables de operación en el tratamiento electroquímico

El tratamiento electroquímico de un agua residual está influenciado por numerosos factores, entre los que destacan el material electrodico, el voltaje de la celda o su correspondiente densidad de corriente, J . Los principales componentes de una celda electroquímica son los electrodos (número y tipo), los separadores de compartimentos anódicos y catódicos (espaciadores porosos, diafragmas o membranas) y los promotores de turbulencia (elementos que favorecen el transporte de productos desde y hacia los electrodos).

La velocidad de oxidación está fuertemente influenciada por la densidad de corriente aplicada. La densidad de corriente, J , es la intensidad de corriente por unidad de área efectiva de electrodo. El uso de elevados potenciales de oxidación favorece la aparición de oxidantes químicos inorgánicos (favorece la oxidación indirecta), aunque trae asociada una disminución en el rendimiento electroquímico que favorece la evolución anódica del oxígeno. Operar a alto voltaje o densidad de corriente supone un elevado coste. Los costes de un proceso electroquímico se incrementan notablemente cuando se opera a elevados potenciales (modo potencioestático), o a elevadas densidades de corriente (modo galvanostático), ya que el consumo energético de la celda (W) es directamente proporcional al potencial aplicado (V) según se muestra en la ecuación 1.5, en la que J es la densidad de corriente, y A es el área del electrodo.

$$W = J \cdot A \cdot V \quad (\text{ec. 1.5})$$

Respecto a los electrodos, éstos constituyen un elemento clave en los procesos electroquímicos. La correcta elección del material de los electrodos es un factor crítico para determinar la viabilidad del proceso, ya que influyen tanto en la selectividad como en el consumo específico de energía. Su elección debe soportarse en el análisis de las siguientes características:

- Estabilidad física: el electrodo debe presentar una adecuada resistencia mecánica a la erosión provocada por el electrolito, los reactivos y/o los productos.
- Estabilidad química: se traduce en resistencia a la corrosión, así como a la formación de recubrimientos pasivos que impidan la transferencia de electrones.
- Morfología: su geometría debe ser la adecuada para facilitar el proceso.
- Conductividad eléctrica: debe ser alta para reducir el consumo de energía.
- Capacidad catalítica: facilita la reacción de interés y evita las reacciones no deseadas.
- Grandes sobre-potenciales de evolución de oxígeno e hidrógeno, para el proceso de oxidación del agua.

- Relación coste/vida media: debe ser baja, a fin de que el coste del electrodo no grave en exceso el coste total del tratamiento (Sáez, 2004; Anglada et al., 2009).

Es precisamente, en el desarrollo de materiales electródicos donde se ha registrado un mayor avance técnico en los últimos años. Básicamente se han utilizado tres tipos de electrodos como material anódico: metales, óxidos metálicos y carbono. Con respecto a los electrodos metálicos, presentan una serie de problemas como “fouling” o ensuciamiento, haciendo que la eficiencia de la corriente eléctrica sea muy baja, velocidad de oxidación lenta y desarrollo en gran medida de la reacción no deseada de evolución anódica del oxígeno, como consecuencia de la oxidación de la molécula de agua. El segundo tipo de electrodos utilizados en el tratamiento electroquímico son los recubrimientos de óxidos metálicos (IrO_2 , RuO_2 , PbO_2 , SnO_2) sobre metales como titanio, zirconio, tántalo, niobio o acero inoxidable. Con respecto a estos recubrimientos, algunos presentan un comportamiento similar al descrito para los metales (generación de abundantes compuestos intermedios, elevada formación de oxígeno y tendencia al “fouling”). El tercer grupo de materiales electródicos lo constituyen aquellos cuyo principal componente es el carbono. Entre estos electrodos destacan los electrodos de diamante dopado con boro (DDB). Este material ha sido objeto de numerosos estudios, por su gran resistencia química y unas inmejorables propiedades electroquímicas (Polcaro et al., 2003; Rychen et al., 2003; Sáez, 2004; Panizza y Cerisola, 2005; Cabeza et al., 2007).

Electrodos de Diamante Dopado con Boro (DDB):

Electrodos de DDB se han utilizado en la parte experimental de la presente tesis. El diamante es un material muy apreciado desde la antigüedad tanto por su valor ornamental como por sus excelentes propiedades físico-químicas (Tabla 1.12).

Tabla 1.12. Algunas propiedades del diamante (Sáez, 2004)

| Propiedad | Valor |
|-------------------------|--------------------------------------|
| Dureza | 10000 kg/mm ² |
| Fuerza, tensión | >1,2 GPa |
| Densidad | 3,52 g/cm ³ |
| Densidad atómica | $1,77 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ |
| Módulo de Young | 1,140 GPa |
| Constante dieléctrica | 5.7 |
| Conductividad térmica | 20,0 W/cm·K |
| Movilidad de electrones | 2200 cm ² /(Vs) |
| Ancho de banda | 5,45 eV |
| Resistividad | 1013-1016 W·cm |

Entre otras características, el diamante es un material conocido por las siguientes propiedades (Prelas et al., 1998):

- Elevada resistencia
- Extrema dureza
- Transparencia óptica
- Inercia química
- Bajo coeficiente de expansión térmica
- Baja fricción
- Elevada velocidad de propagación del sonido
- Resistencia a la corrosión química
- Compatibilidad biológica

El diamante es un excelente aislante eléctrico, pero convenientemente dopado, con boro, flúor o nitrógeno, se puede convertir en conductor de electricidad, mostrando características de material semiconductor o incluso de conductor metálico en función de la concentración de agente dopante utilizada en su síntesis. El diamante dopado con boro, además de conservar la mayor parte de las propiedades físico-químicas que caracterizan al diamante, muestra unas inmejorables propiedades electroquímicas:

- Amplia ventana electroquímica con respecto a la evolución de oxígeno e hidrógeno que da lugar a la generación de especies fuertemente oxidantes (ozono, peroxodisulfato y radicales hidroxilo). Esta propiedad hace posible que tenga lugar un amplio número de reacciones que permiten la eliminación de una amplia variedad de contaminantes, alcanzándose rendimientos eléctricos muy elevados.
- Alta estabilidad frente a la corrosión en medios agresivos comparada con otros electrodos que sufren con facilidad ataques químicos por parte de los componentes del agua a tratar.
- Superficie inerte con bajas propiedades de adsorción.

Todas estas propiedades hacen del diamante dopado con boro un material muy adecuado para su utilización como electrodo en los procesos electroquímicos en una amplia variedad de aplicaciones. Sin embargo, la oxidación electroquímica por medio de ánodos de DDB presenta varios inconvenientes, como la parcial oxidación de amonio a nitrato, la formación de clorato y perclorato y el elevado consumo energético. Para reducir el coste energético, el uso de fuentes de energía renovables es una alternativa (Anglada, 2010). Pero, el principal inconveniente del DDB para la aplicación industrial radica en el elevado precio que presentan los recubrimientos de diamante con respecto a otros materiales existentes en el mercado. Sin embargo, el desarrollo de nuevas técnicas de síntesis y fabricación de electrodos de DDB, con costes de

producción inferiores, inspira un futuro prometedor para el empleo de este material en el tratamiento electroquímico de aguas residuales.

Electrodos RuO₂/Ti:

Los electrodos de metales preciosos (titanio, platino, etc.) recubiertos por óxidos de metales, conocidos como electrodos MMO (Mixed Metal Oxide) han revolucionado desde 1970 la industria electroquímica, especialmente en el campo de la producción de cloro, clorato sódico e hipoclorito sódico. Entre los electrodos MMO destacan los electrodos de titanio recubiertos por óxido de rutenio (RuO₂) o por óxido de iridio (IrO₂). El titanio presenta una excelente resistencia a la corrosión y erosión en agua de mar, pero para poder utilizar este material como electrodo es necesario recubrirlo con una capa conductora para evitar que se forme la capa pasiva de óxido de titanio. El primer recubrimiento desarrollado para el titanio fue el platino. El electrodo Pt/Ti se presentaba como alternativa al ánodo de grafito en la producción comercial de cloro. Pero pronto empezaban los primeros problemas del ánodo Pt/Ti: alto coste tanto del platino como del titanio, elevada velocidad de corrosión del platino en el tratamiento de disoluciones salinas y reducción en la vida del electrodo en presencia de compuestos orgánicos en la disolución. Como alternativa al recubrimiento de platino, surgieron los recubrimientos de óxido de rutenio, mostrando superioridad frente a los electrodos de platino o de platino/iridio. El recubrimiento Ti/RuO₂ sobre titanio fue el primer electrodo MMO comercial con buenos resultados. Los electrodos MMO utilizados comercialmente son las mezclas de TiO₂-RuO₂, TiO₂-RuO₂-IrO₂, TiO₂-RuO₂-SnO₂ y TaO₂-IrO₂. Los electrodos de Pt/Ti y de grafito han sido completamente reemplazados por los electrodos MMO en la producción comercial de cloro e hidróxido sódico por sus numerosas ventajas (Water Star):

- Reducen significativamente el sobrepotencial del ánodo, y por consiguiente el potencial de la celda.
- Elevada resistencia a la corrosión, lo que hace posible trabajar a altas densidades de corriente.
- Alta eficiencia en la producción de cloro: la reacción de evolución de cloro es la reacción de electrodo dominante (frente a la reacción de evolución del oxígeno).
- Reducen los costes energéticos, conduciendo a una producción de cloro más económica.

En la parte experimental de la presente tesis, se ha utilizado una celda con electrodos de DDB y una celda con electrodos de Ti/RuO₂, para el tratamiento de agua de mar en la piscifactoría bajo estudio, mediante la producción electroquímica de cloro activo. Tal y como se recoge en la literatura (Ponzano, 2007; Kraft, 2008) existen grandes diferencias en la eficiencia de producción de cloro entre diferentes materiales electródicos, tanto a bajas concentraciones

de cloruro (Figura 1.20) como a altas concentraciones de cloruro (Figura 1.21). La Figura 1.20 muestra la eficiencia de producción de cloro libre en la electrólisis de agua con diferente concentración de cloruro (en el rango 0-180 mg/L) para cuatro materiales anódicos diferentes: ánodo de óxido de Iridio (IrO_2), ánodo con mezclas de óxidos de Iridio y Rutenio ($\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$), ánodo de platino (Pt) y ánodo de diamante dopado con boro (DDB). En la Figura 1.20 se observa que los electrodos IrO_2 y $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ claramente presentan mayor eficiencia en la producción de cloro libre que los electrodos de Pt y DDB (Kraft, 2008). La Figura 1.21 muestra la producción de cloro activo de diferentes ánodos: Ti/Pt, Ti/ RuO_2 y grafito durante la electrólisis de agua con altas concentraciones de NaCl (0-240 g/L NaCl). De nuevo se observa que el ánodo de Ti/ RuO_2 produce mayor concentración de cloro libre que el de grafito (Ponzano, 2007). Otra de las ventajas señaladas en la literatura sobre los electrodos de Ti/Pt con recubrimiento de RuO_2 y/o IrO_2 frente a los electrodos de diamante es que no producen clorato y perclorato. Sin embargo, el DDB debido al alto sobrepotencial del oxígeno y del cloro puede producir la oxidación de hipoclorito a clorato y perclorato (Kraft, 2008).

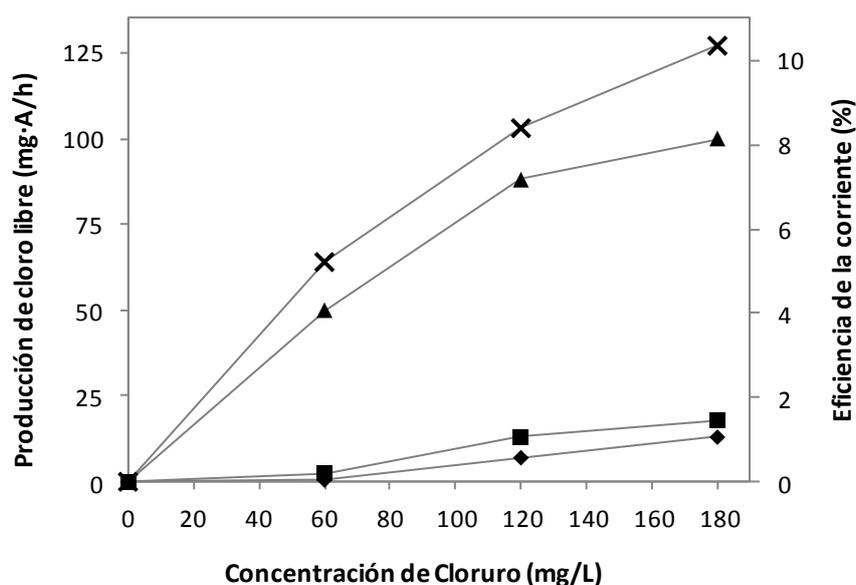


Figura 1.20. Efecto del material anódico (x IrO_2 ; ▲ $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$; ■ DDB; ◆ Pt) sobre la eficiencia de producción de cloro libre durante la electrólisis de agua para bajas concentraciones de cloruro (0-180 mg/L Cl⁻) (Kraft, 2008)

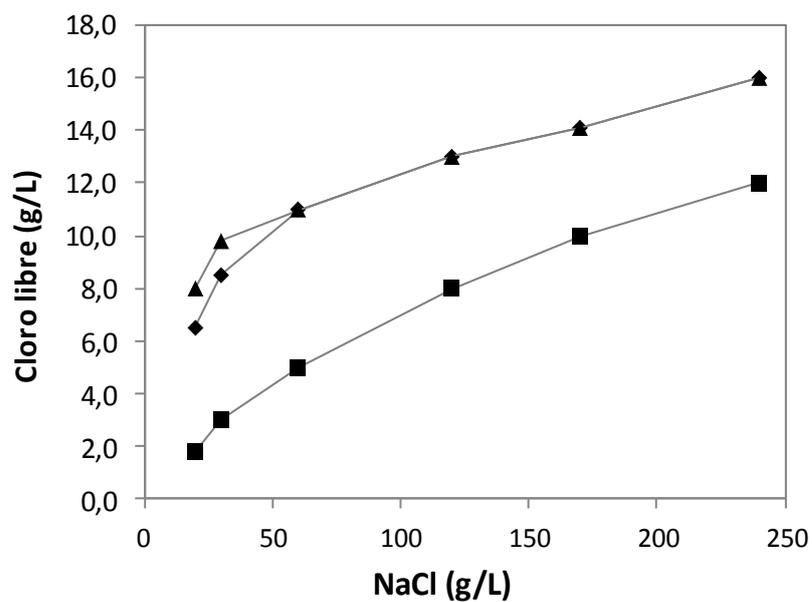


Figura 1.21. Efecto del material anódico (■Grafito; ▲Ti/RuO₂; ◆Ti/Pt) sobre la producción de cloro libre durante la electrólisis de agua para altas concentraciones de cloruro (0-146 g/L Cl⁻) (Ponzano, 2007)

1.4.3 Electro-oxidación en el tratamiento de aguas de cultivo

Como ya se ha comentado al principio de la introducción, la acuicultura es una actividad que consume grandes cantidades de agua y produce diversos contaminantes (materia orgánica, compuestos nitrogenados, fósforo, sólidos, bacterias, virus y patógenos). Además, en la gestión de la calidad del agua, las aguas residuales resultantes del sector acuícola deben ser tratadas apropiadamente antes de ser devueltas al medio receptor ya que las normas legales relativas a la gestión de los efluentes de las piscifactorías son cada vez más estrictas (Colt, 2006).

El tratamiento del agua destinada al cultivo de peces para la eliminación de amonio y nitrito ha sido tratado por numerosos investigadores basado en métodos de intercambio selectivo de iones (Miladinovic y Weatherley, 2008), floculación (Ebeling et al., 2005), biofiltración (Palacios y Timmons, 2001; Timmons et al., 2009) y biorreactores de membrana (Sharrer et al., 2007; Pulefou et al., 2008), entre otros tratamientos. De entre estos tratamientos, la utilización de biofiltros ha sido extensivamente empleada. Sin embargo, este sistema requiere suficiente espacio, está sujeto a paradas biológicas y a alteraciones en el proceso de nitrificación por trastornos en las bacterias nitrificantes.

En los últimos años, la oxidación de compuestos nitrogenados por métodos químicos: ozono (Krumins et al., 2001; Tango y Gagnon, 2003), UV (Bronk et al., 2000) y cloración al punto de ruptura (breakpoint) (Potts y Boyd, 1998) ha recibido una especial atención. A pesar de que estos métodos han demostrado ser capaces de eliminar nitrito y amonio, tienen también varias limitaciones, como los altos costes de operación e instrumentación y el uso frecuente de reactivos (Sun y Chou, 1999). Existe una tendencia mundial en el sector acuícola para reducir el uso de productos químicos. Así, por ejemplo, en Japón, el nuevo Derecho Farmacéutico emitido en julio de 2003 regula estrictamente el uso de productos químicos en el cultivo de peces (Jorquera et al., 2002; Kasai et al., 2002).

Recientemente la oxidación electroquímica se ha considerado como una alternativa prometedora para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos de nitrógeno debido a sus ventajas de mínima generación de desechos secundarios, fácil operación y control remoto. Además, el tratamiento electroquímico no está sujeto a perturbaciones por la presencia de alta salinidad y variaciones del caudal del agua a tratar, a diferencia de lo que ocurre con los biofiltros (Vijayaraghavan et al., 2008). En la bibliografía se recogen numerosos trabajos sobre la aplicación de la oxidación electroquímica a la mineralización de compuestos orgánicos y amonio contenidos en el agua residual (Szpyrkowicz et al., 2001; Szpyrkowicz y Radaelli, 2006; Urtiaga et al., 2009; Li y Liu, 2009; Díaz et al., 2011).

En el contexto de la acuicultura en agua de mar, la oxidación electroquímica no ha recibido aún mucha atención (Díaz et al., 2011). Cuando el agua de mar es tratada mediante

electro-oxidación, se produce la oxidación de los iones cloruro a cloro y éste es posteriormente hidrolizado para formar ácido hipocloroso (de acuerdo a las ecuaciones 1.6-1.7).



El ácido hipocloroso y el anión hipoclorito se mantienen en equilibrio dependiente del pH (ecuación 1.8):



El ácido hipocloroso tiene efecto desinfectante por sí mismo cuando reacciona con sustancias orgánicas e iones bromo para generar compuestos orgánicos halogenados y ácido hipobromoso. El ácido hipobromoso también tiene un fuerte efecto desinfectante y puede reaccionar con sustancias orgánicas para generar compuestos orgánicos halogenados (Vijayaraghavan et al., 2008). El tratamiento electroquímico de agua de mar presenta varias ventajas, ya que la alta salinidad asegura una excelente conductividad eléctrica con lo que el consumo energético se reduce y la alta concentración de cloruro mejora la oxidación indirecta mediante la electro-generación de oxidantes fuertes como ácido hipocloroso. El tratamiento electroquímico evita el manejo de cloro gas tóxico utilizado en el proceso de cloración en el breakpoint, ya que los oxidantes son electroquímicamente generados in situ y esta generación puede ser controlada mediante apropiadas condiciones de operación del tratamiento electroquímico (Alfafara et al., 2004; Díaz et al., 2011). Además, el agua electrolizada posee un fuerte efecto desinfectante (Jorquera et al., 2002). Varios autores han estudiado la influencia de las condiciones de operación del tratamiento electroquímico, pH, conductividad, composición físico-química del agua o densidad de corriente aplicada, en la oxidación de nitrito, amonio y/o materia orgánica usando agua dulce sintética (Lin y Wu, 1996; Abuzaid et al., 1999), agua de mar preparada (Lin y Wu, 1997; Sun y Chou, 1999; Lee et al., 2002; Wijesekara et al., 2005) o efluentes de piscifactorías (Katayose et al., 2007; Vijayaraghavan et al., 2008).

En la Tabla 1.13 se resume el estado del arte de la tecnología de electro-oxidación en el sector acuícola. La electro-oxidación de agua de mar puede convertirse en un tratamiento eficaz para cumplir los requisitos de calidad del agua existentes en el sector acuícola. Desde un punto de vista económico, el coste de la electro-oxidación del agua de mar es razonable en comparación con otros tratamientos como la luz ultravioleta, ozono o el tratamiento con hipoclorito sódico (Katayose et al., 2007).

Tabla 1.13. Estado del arte del tratamiento de electro-oxidación en el sector acuícola

| Autores (Año) | Agua a tratar | Material electrodos | Área electrodo (cm²) | J (A/m²) | Escalado |
|-------------------------------|---|--|---|----------------------------|-----------------------------|
| Díaz et al., (2011) | Agua de mar de una piscifactoría | Cátodo y Ánodo de DDB, sobre p-silicio | Ambos electrodos: 70 cm ² | 5 - 50 | Laboratorio |
| Taparhudee et al., (2008) | Agua de mar de una piscifactoría | Cátodo de Titanio recubierto con TiO ₂ ; Ánodo de Titanio recubierto con aleación de Aluminio | Ambos electrodos: 9 cm ² | 111 - 1555 | Laboratorio |
| Vijayaraghavan et al., (2008) | Agua de mar piscifactoría | Ánodo de Grafito. Cátodo de acero inoxidable | Ánodo: 508,68 cm ² Cátodo: 135 cm ² | 372 - 745 | Planta |
| Katayose et al., (2007) | Agua de mar de piscifactoría | Ánodo y cátodo de Titanio recubierto con Pt | Ambos electrodos: 392 cm ² | 2,6 - 127,6 | Laboratorio |
| Wijesekara et al., (2005) | Agua de mar sintética dopada con amonio | Ánodo de Titanio cubierto con Pt, Ru y Pd; Cátodo: acero inoxidable | Ambos electrodos: 15 cm ² | 67 | Laboratorio |
| Alfafara et al., (2004) | Salmuera | Ánodo de platino; Cátodo: aleación de Titanio | Ambos electrodos: 50 cm ² (laboratorio); 1612 cm ² (piloto) | Labor: 1000; Piloto: 1550 | Laboratorio y escala piloto |
| Jorquera et al., (2002) | Agua de mar piscifactoría | — | — | Intensidad: 1,0 - 2,0 A | Laboratorio |
| Lee et al., (2002) | Agua de mar sintética dopada con NH ₄ Cl | Cátodo y ánodo DSEs (Electrodos Dimensionalmente Estables) | Ambos electrodos: 30 cm ² | 16 - 66 | Laboratorio |
| Abuzaid et al., (1999) | Agua sintética con nitrito y 3g/L NaCl | Cátodos y ánodos de acero inoxidable | 3 ánodos con área total=150 cm ² 3 cátodos con área total=150 cm ² | 3,3 - 133,3 | Laboratorio |
| Sun and Chou, (1999) | Agua sintética con NaCl y NaNO ₂ | Cátodo y ánodo de grafito | Ambos electrodos: 4,90 cm ² | 20,4 - 81,6 | Laboratorio |
| Lin and Wu, (1997) | Agua de mar dopada con NaNO ₂ , NH ₄ Cl | Ánodo: grafito; Cátodo: óxido de titanio | Ambos electrodos: 22,6 cm ² | 114 - 342 | Laboratorio |
| Lin and Wu, (1996) | Agua sintética con NH ₄ Cl/NaNO ₂ | Ánodo: grafito; Cátodo: dióxido de titanio | Ambos electrodos: 22,6 cm ² | 442 - 1106 | Laboratorio |
| Lin and Wu, (1996) | Agua sintética con NH ₄ Cl/NaNO ₂ | Ánodo: grafito; Cátodo: dióxido de titanio | Ambos electrodos: 22,6 cm ² | 442 - 1106 | Laboratorio |

El tratamiento mediante electro-oxidación de aguas en sistemas cerrados de acuicultura requiere de la integración de un sistema de eliminación del exceso de cloro generado durante el tratamiento electroquímico, además de otros posibles subproductos de la electro-oxidación letales para los peces (Lee et al., 2002; Katayose et al., 2007; Taparhudee et al., 2008). Para neutralizar el exceso de cloro y los compuestos organoclorados de las aguas existen diferentes agentes químicos, como el dióxido de azufre, sulfito sódico, bisulfito sódico, tiosulfato sódico, tiosulfato cálcico, peróxido de hidrógeno o el ascorbato sódico. En la presente tesis, en los experimentos realizados en la piscifactoría se ha utilizado la adsorción sobre carbón activo como método efectivo para la eliminación del exceso de cloro y compuestos organoclorados, con el fin de evitar el manejo y la adición de productos químicos. En las pruebas de laboratorio realizadas para el estudio de inactivación de virus, se empleó tiosulfato sódico y ascorbato sódico para la neutralización del exceso de cloro.

1.5 Referencias

- Abuzaid, N. S., Al-Hamouz, Z., Bukhari, A. A., Essa, M. H. 1999. Electrochemical treatment of nitrite using stainless steel electrodes. *Water Air Soil Pollution*. 109 (1-4), 429-442.
- Agudo-Alonso, J. 2010. Tratamiento electroquímico de aguas residuales <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2010/09/17/131491>.
- Alfafara G.C., Kawamori T., Nomura N., Kiuchi M. and Matsumura M. 2004. Electrolytic removal of ammonia from brine wastewater: scale-up, operation and pilot-scale evaluation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79, 291-298.
- Anglada, A. 2010. Electrooxidation on boron-doped diamond anodes of ammonia and organic pollutants in landfill leachate. Tesis Doctoral. Dep. Ingeniería Química y QI. Universidad de Cantabria.
- Anglada, A., Urtiaga, A., Ortiz, I. 2009. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84, 1747-1755.
- APROMAR. 2012. La Acuicultura Marina en España, 2012. Editor APROMAR. Chiclana. Cádiz.
- Badiola, M., Mendiola, D., Bostock, J. 2012. Recirculating Aquaculture Systems (RAS) analysis: Main issues on management and future challenges. *Aquacultural Engineering* 51, 26-35.
- Blancheton J. P. 2000. Developments in recirculation systems for Mediterranean fish species. *Aquacultural Engineering* 22, 17-31.
- Boyd, C.E. 1979. Determination of total ammonia nitrogen and chemical oxygen demand in fish culture systems. *Transactions of the American Fisheries Society* 108: 314-319.
- Boyd, C.E. 1990. *Water Quality in Ponds for Aquaculture*. Alabama Agricultural Experiment Station, Auburn University, 482 pp.
- Brillas, E., Calpe, J.C., Casado, J. 2000. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Research* 34, 2253-2262.
- Bronk, D. A., Lomas, M. W., Glibert, P. M., Schukert, K. J., Sanderson, M. P. 2000. Total dissolved nitrogen analysis: Comparisons between the persulfate, UV and high temperature oxidation methods. *Marine Chemistry*. 69(1-2), 163-178.

- Cabeza, A., Urtiaga, A. M., Ortiz, I. 2007. Electrochemical treatment of landfill leachates using a boron-doped diamond anode. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46(5), 1439-1446.
- Cañizares, P., Diaz, M., Dominguez, J.A., Garcia-Gomez, J., Rodrigo, M.A. 2002. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes on synthetic diamond thin film electrodes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41, 4187-4194.
- Casado, J. Fornaguera, J., Galan, M.I. 2005. Mineralization of aromatics in water by sunlight assisted electro-fenton technology in a pilot reactor. *Environmental Science & Technology* 39, 1843-1847.
- Chen, S., Ling, J., Blancheton, J., 2006. Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors. *Aquacultural Engineering* 34, 179-197.
- Colt J., 2006. Water quality requirements for reuse systems, *Aquacultural Engineering* 34, 143-156.
- Conijeski D. 2008. PLANDAC (Plan Nacional de Desarrollo de la Acuicultura), Proyect TCP/URU/3101.
www.dinara.gub.uy/web_dinara/images/stories/file/Curso_Ingenieria_Cultivos.pdf
- Cripps, S.J., Bergheim, A., 2000. Solids management and removal for intensive land based aquaculture systems. *Aquacultural Engineering* 22 (1-2), 33–56.
- Díaz, V., Ibáñez, R., Gomez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. 2011. Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes. *Water Research* 45, 125-134.
- Díaz, V., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. 2012. Kinetics of nitrogen compounds in a comercial marine Recirculating Aquaculture System. *Aquacultural Engineering* 50, 20-27.
- Domènech, X., Jardim, W., Litter, M. 2001. Tecnologías avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes, Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, M.A. Blesa. Capítulo 1, p. 3. ISBN 987 43 3809 1.
- Ebeling, J.M., Rishel, K.L., Sibrell, P.L., 2005. Screening and evaluation of polymers as flocculation aids for the treatment of aquacultural effluents. *Aquacultural Engineering* 33 (4), 235-249.
- Ebeling, J.M., Timmons, M.B. Bisogni, J.J., 2006. Engineering analysis of the stoichiometry of photoautotrophic, autotrophic, and heterotrophic control of ammonia-nitrogen in aquaculture production systems. *Aquaculture* 257:346-358.

-
- Eshchar M., Lahav O., Mozes N., Peduel A., Ron B., 2006. Intensive fish culture at high ammonium and low pH. *Aquaculture* 255, 301-313.
 - FAO ©, 2005-2013. Programa de información de especies acuáticas. *Sparus aurata*. Programa de información de especies acuáticas. Texto de Colloca, F.; Cerasi, S. In: Departamento de Pesca y Acuicultura de la FAO [en línea]. Roma. Actualizado 8 February 2005 [Citado 12 Enero 2013].
http://www.fao.org/fishery/culturedspecies/Sparus_aurata/es.
 - FAO, 2010. El estado mundial de la pesca y la acuicultura 2010. Roma.
 - Foti, G., Gandini, D., Comninellis, C. 1997. Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. *Current Topics in Electrochemistry* 5, 71-91.
 - Glaze, W.H. 1987. Drinking-water treatment with ozone. *Environmental Science & Technology* 21, 224-230.
 - Guerdat, T.C., Losordo, T.M., Classen, J.J., Osborne, J.A., DeLong, D.P. 2010. An evaluation of commercially available biological filters for recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering* 42 (1), 38-49.
 - Huang, C.P., Dong, Ch., Tang, Z. 1993. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management* 13, 361-377.
 - Jorquera, M.A., Valencia, G., Eguchi, M., Katayose, M., Riquelme, C. 2002. Disinfection of seawater for hatchery aquaculture systems using electrolytic water treatment. *Aquaculture* 207, 213-224.
 - Kasai, H., Yoshimizu, M., Ezura, Y. 2002. Disinfection of Water for Aquaculture. *Fisheries Science*, Volume 68, Supplement 1, 821-824.
 - Katayose, M., Yoshida, K., Achiwa, N., Eguchi, M., 2007. Safety of electrolyzed seawater for use in aquaculture. *Aquaculture* 264 (1-4), 119-129.
 - Kraft A. 2008. Electrochemical water disinfection: A short review. *Platinum Metals Review*, 52 (3), 177-185.
 - Krumins, V., Ebeling, J., Wheaton, F. 2001. Part-day ozonation for nitrogen and organic carbon control in recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering* 24(3), 231-241.
 - Lee, J., Lee, K., Hong, S., Kim, K., Lee, B., Lim, J. 2002. Residual chlorine distribution and disinfection during electrochemical removal of dilute ammonia from an aqueous solution. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 35(3), 285-289.

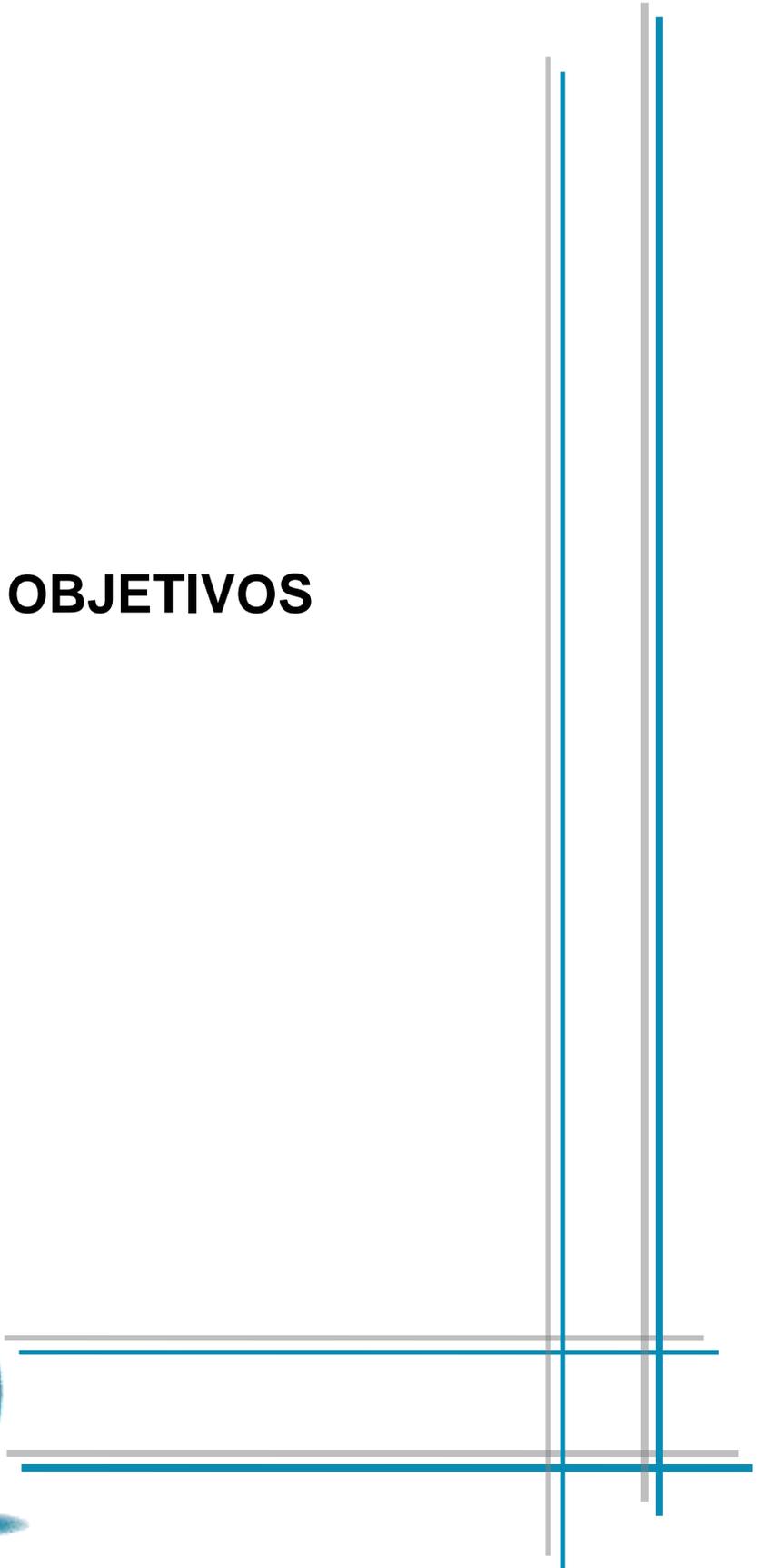
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical reviews* 93, 671-698.
- Li, L. and Liu, Y. 2009. Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 161(2-3), 1010-1016.
- Lin, S. H. and Wu, C. L. 1996. Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture. *Water Res.* 30(3), 715-721.
- Lin, S. H. and Wu, C. L. 1997. Electrochemical nitrite and ammonia oxidation in sea water. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 32(8), 2125-2138.
- Lloyd, R. 1992. *Pollution and Freshwater Fish*. Fishing News Books, 176 pp.
- Losordo, T.M., Hobbs, A.O., 2000. Using computer spreadsheets for water flow and biofilter sizing in recirculating aquaculture production systems. *Aquacultural Engineering* 23 (1-3), 95-102.
- Maceina, M. J., Shineman J. V. 1979. Grass Carp: Effect of salinity on survival, weight loss and muscle tissue water content. *Progressive Fish Culturist* 41: 69-73.
- Magrama 2013. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. http://www.magrama.gob.es/es/pesca/temas/acuicultura/acui_garantia_futuro_extenso_tm7-215355.pdf
- Malone, R.F., Pfeiffer, T.J., 2006. Rating fixed film nitrifying biofilters used in recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering* 34: 389-402.
- Martins, C.I.M., Eding, E.H., Verdegem, M.C.J., Heinsbroek, L.T.N., Schneider, O., Blancheton, J.P., d'Orbcastel, E.R., Verreth, J.A.J. 2010. New developments in recirculating aquaculture systems in Europe: A perspective on environmental sustainability. *Aquacultural Engineering* 43 (3), 83-93.
- Mckay, L. R., Gjerde B. 1985. The Effect of Salinity on Growth of Rainbow Trout. *Aquaculture* 49: 325-31.
- Miladinovic, N., Weatherley, L.R., 2008. Intensification of ammonia removal in a combined ion-exchange and nitrification column. *Chemical Engineering Journal* 135 (1-2), 15-24.
- Orvay, F.C.1993. *Acuicultura marina: fundamentos biológicos y tecnología de la producción*. Edicions Universitat Barcelona. 739 pp
- Palacios, G.L., Timmons, M.B., 2001. Determining design parameters for recovery of aquaculture wastewater using sand beds. *Aquacultural Engineering* 24 (4), 289-299.

- Panizza, M., Cerisola, G. 2005. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta* 51, 191-199.
- Panizza, M. 2009. Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment. En: *Electrochemistry for the environment*, C.Comninellis and G.Chen (editors) 1st edition. Springer. Nueva York, pp. 25-55.
- Pérez G. 2012. Nuevas tecnologías en la regeneración de aguas basadas en la eliminación electroquímica de contaminantes. Tesis Doctoral. Dep. Ingeniería Química y QI. Universidad de Cantabria.
- Person-Le Ruyet, J., Chartois, H., Quemener, L., 1995. Comparative acute ammonia toxicity in marine fish and plasma ammonia response. *Aquaculture* 136, 181-194.
- Polcaro, A. M, Vacca, A., Palmas, S., Mascia, M. 2003. Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: oxidation at borondoped diamond electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 33(10), 885-892.
- Ponzano G. 2007. Sodium Hypochlorite: History, Properties, Electrochemical Production. Ronco C, Mishkin GJ (eds): *Disinfection by Sodium Hypochlorite: Dialysis Applications*. *Contrib Nephrol*. Basel, Karger. Vol 154, 7-23.
- Potts, A. C. and Boyd, C. E. 1998. Chlorination of channel catfish ponds. *Journal of The World Aquaculture Society* 29(4), 432-440.
- Prato, D. 2007. Tratamiento de aguas residuales industriales fenólicas sintéticas mediante procesos avanzados de oxidación. Tesis Doctoral. Universidad Iberoamericana. México.
- Prelas, M.A.; Popovici, G.; Bigelow, L.K. 1998. *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, Marcel Dekker, New York, p. 1023.
- Pulefou, T., Jegatheesan, V., Steicke, C., Kim, S. 2008. Application of submerged membrane bioreactor for aquaculture effluent reuse. *Desalination* 221(1-3), 534-542.
- Romaine, R. P. 1985. Water Quality, Crustacean and Mollusk Aquaculture in the United States. In J. V. Huner and E. E. Brown, eds. Westport: AVI Publishing.
- Rusten, B., Eikebrokk, B., Ulgenes, Y., Lygren, E., 2006. Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. *Aquacultural Engineering* 34, 322-331.
- Rychen, P., Pupunat, L., Haenni, W., Santoli, E. 2003. Water Treatment Applications with BDD electrodes and eh DiaCell Concept. *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 13(2) 109-117.

- Sáez, C. 2004. Oxidación electroquímica de aguas residuales con ánodos de diamante dopado con boro. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Castilla La Mancha.
- Sawyer, C. N., and P. L. McCarty. 1978. Chemistry for Environmental Engineers. New York: McGraw Hill.
- Sharrer, M.J., Tal, Y., Ferrier, D., Hankins, J.A., Summerfelt, S.T. 2007. Membrane biological reactor treatment of a saline backwash flow from a recirculating aquaculture system. *Aquacultural Engineering* 36 (2), 159-176.
- Simond, O., Schaller, V., Comninelis, C. 1997. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta* 42, 2009-2012.
- Stumm, W., and Morgan, J.J. 1981. *Aquatic Chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. Wiley, 1981, 780 pp.
- Sun, C. and Chou, T. 1999. Kinetics of anodic oxidation of nitrite ion using in situ electrogenerated HClO in a NaCl aqueous solution. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38(12), 4545-4551.
- Szpyrkowicz, L. and Radaelli, M. 2006. Scale-up of an electrochemical reactor for treatment of industrial wastewater with an electrochemically generated redox mediator. *Journal of Applied Electrochemistry* 36(10), 1151-1156.
- Szpyrkowicz, L., Kelsall, G. H., Kaul, S. N., De Faveri, M. 2001. Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters. *Chemical Engineering Science* 56(4), 1579-1586.
- Tango, M. S. and Gagnon, G. A. 2003. Impact of ozonation on water quality in marine recirculation systems. *Aquacultural Engineering* 29(3-4), 125-137.
- Taparhudee, W., Suksamran, S., Srisapoome, P., Chuchird, N., 2008. Application of an electrolytic water treatment technique in a *Litopenaeus vannamei* (Boone, 1931) closed-hatchery system. *Kasetsart Journal of Natural Science* 42 (3), 503-512.
- Timmons, M.B; Ebeling, J.M.; Piedrahita, R.H. 2009. *Acuicultura en Sistemas de Recirculación*. Edición en español de la Fundación Chile, Santiago, Chile, 959 pp.
- Urtiaga, A., Rueda, A., Anglada, A., Ortiz, I. 2009. Integrated treatment of landfill leachates including electro-oxidation of pilot plant scale. *Journal of Hazardous Materials* 166, 1530-1534.
- van Rijn, J. 2013. Waste treatment in recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering* 53, 49-56.

- Vijayaraghavan K., Ahmad D., Syahman T. 2008. In situ hypochlorous acid generation for the treatment of brackish shrimp aquaculture wastewater. *Aquaculture Research* 39, 449-456.
- Water Star: [http://www.waterstarinc.com/files/Resources/White paper.pdf](http://www.waterstarinc.com/files/Resources/White%20paper.pdf)
- Wijesekara, R. G. S., Nomura, N., Matsumura, M. 2005. Electrochemical removal of ammonia, chemical oxygen demand and energy consumption from aquaculture waters containing different marine algal species. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80(12), 1408-1415.
- Zewing, R. D, Morton, J. D., Stewart, M. M. 1999. *Source Water Quality for Aquaculture: A guide for assessment*.

2 OBJETIVOS



2.1 Objetivos generales

El objetivo principal de la presente tesis es demostrar la viabilidad de la utilización de la tecnología de electro-oxidación para el tratamiento y reutilización del agua de mar utilizada en los circuitos de cultivo intensivo de una piscifactoría, eliminando los contaminantes producidos por esta actividad (amonio, nitrito, materia orgánica, bacterias y virus), sin generar efectos nocivos sobre la vida acuática. Esta tesis supone, por tanto, una contribución a una aplicación poco conocida de la electro-oxidación como es el tratamiento de aguas del sector acuícola, un sector económico en continuo crecimiento, que requiere de grandes cantidades de agua y en el que el correcto tratamiento del agua es fundamental para el desarrollo satisfactorio de la actividad.

La consecución del objetivo general se ha realizado definiendo los siguientes objetivos particulares:

- Caracterización de un Sistema de Recirculación de agua en Acuicultura (SRA)
- Evaluación técnica de la tecnología de electro-oxidación en la regeneración de agua de mar en un SRA
- Evaluación del comportamiento de la electro-oxidación en una planta industrial de cultivo de dorada y lubina
- Diseño de una planta móvil de tratamiento de agua en los camiones de transporte de alevines

2.2 Objetivos específicos

2.2.1 Caracterización de un Sistema de Recirculación de agua en Acuicultura

El origen de esta tesis se inicia en la actividad acuícola de una importante piscifactoría, la cual posee un SRA en el que el tratamiento del agua de cultivo tiene lugar principalmente, mediante filtración mecánica y biológica (biofiltros). La continua producción de desechos por parte de los peces y del propio pienso no consumido degrada la calidad del agua de cultivo, disminuyendo la tasa de crecimiento y la imposibilidad de incrementar la densidad de cultivo en los tanques. En la primera parte de esta tesis se ha llevado a cabo una exhaustiva caracterización del sistema de tratamiento instalado en la piscifactoría, centrando el estudio en el principal elemento del SRA: el sistema de biofiltros. La caracterización se ha realizado a través de la determinación de parámetros físicos, químicos y microbiológicos en la corriente de entrada y salida del tratamiento biológico a lo largo del día y en diferentes estaciones del año, con el fin de determinar la variabilidad de la calidad del agua en el sistema de cultivo. Como resultado de la caracterización se determinó la cinética de nitrificación en los biofiltros.

Dicha caracterización ha demostrado que el tratamiento biológico no es suficiente para mantener la calidad del agua de cultivo y que no es capaz de hacer frente a fuertes perturbaciones en la calidad del agua de entrada al tratamiento, por lo que se hace necesaria la entrada de agua nueva y su acondicionamiento para diluir los contaminantes. El análisis del estado del arte del tratamiento biológico en sistemas acuícolas revela que la velocidad promedio de eliminación de amonio es mucho menor en agua salada que en agua dulce y que cambios abruptos de salinidad de más de 5 g/L bloquean la actividad de las bacterias nitrificadoras, causando una disminución en las tasas de eliminación de amonio. Además, el porcentaje de amonio no ionizado, principal componente tóxico para los peces, aumenta al aumentar el pH del agua, por lo que se espera que en sistemas marinos se encuentren niveles más altos de este compuesto (donde el pH está en torno a 8,0). Por todas estas razones se debe prestar especial atención al desarrollo de nuevos tratamientos de agua en el sector acuícola, principalmente en sistemas marinos de cultivo.

A partir de los resultados obtenidos se propone utilizar la tecnología de electro-oxidación con electrodos de diamante dopado con boro (DDB) como alternativa de tratamiento del sistema de biofiltros analizado.

2.2.2 Evaluación técnica de la tecnología de electro-oxidación en la regeneración de agua de mar en un SRA

De la necesidad de un tratamiento que mejore la calidad del agua de cultivo se propone la tecnología de electro-oxidación con electrodos de diamante dopado con boro (DDB) como alternativa para degradar los principales contaminantes existentes en el SRA, sin la necesidad de añadir sustancias químicas al circuito de cultivo.

Al no existir referencias previas en la literatura sobre la utilización de electrodos de DDB en el tratamiento mediante electro-oxidación de agua de mar procedente del sector acuícola se ha comenzado evaluando la viabilidad de la tecnología para el tratamiento y reutilización del agua de mar procedente de un SRA, para lograr la eliminación de amonio, nitrito y DQO, así como la capacidad desinfectante del agua electro-oxidada para la inactivación de virus. Se ha analizado la influencia de la densidad de corriente ($5-50\text{A/m}^2$) en la velocidad de eliminación de estos contaminantes proponiendo las ecuaciones y parámetros cinéticos respectivos; simultáneamente se ha evaluado la generación de subproductos de la electro-oxidación (cloro, trihalometanos y bromatos)

2.2.3 Evaluación del comportamiento de la electro-oxidación en una planta industrial de cultivo de dorada y lubina

Demostrada la viabilidad de la electro-oxidación para la eliminación de amonio, nitrito, materia orgánica, bacterias y virus presentes en el agua de mar de cultivo, se procede a la realización de ensayos en las instalaciones de la piscifactoría bajo estudio.

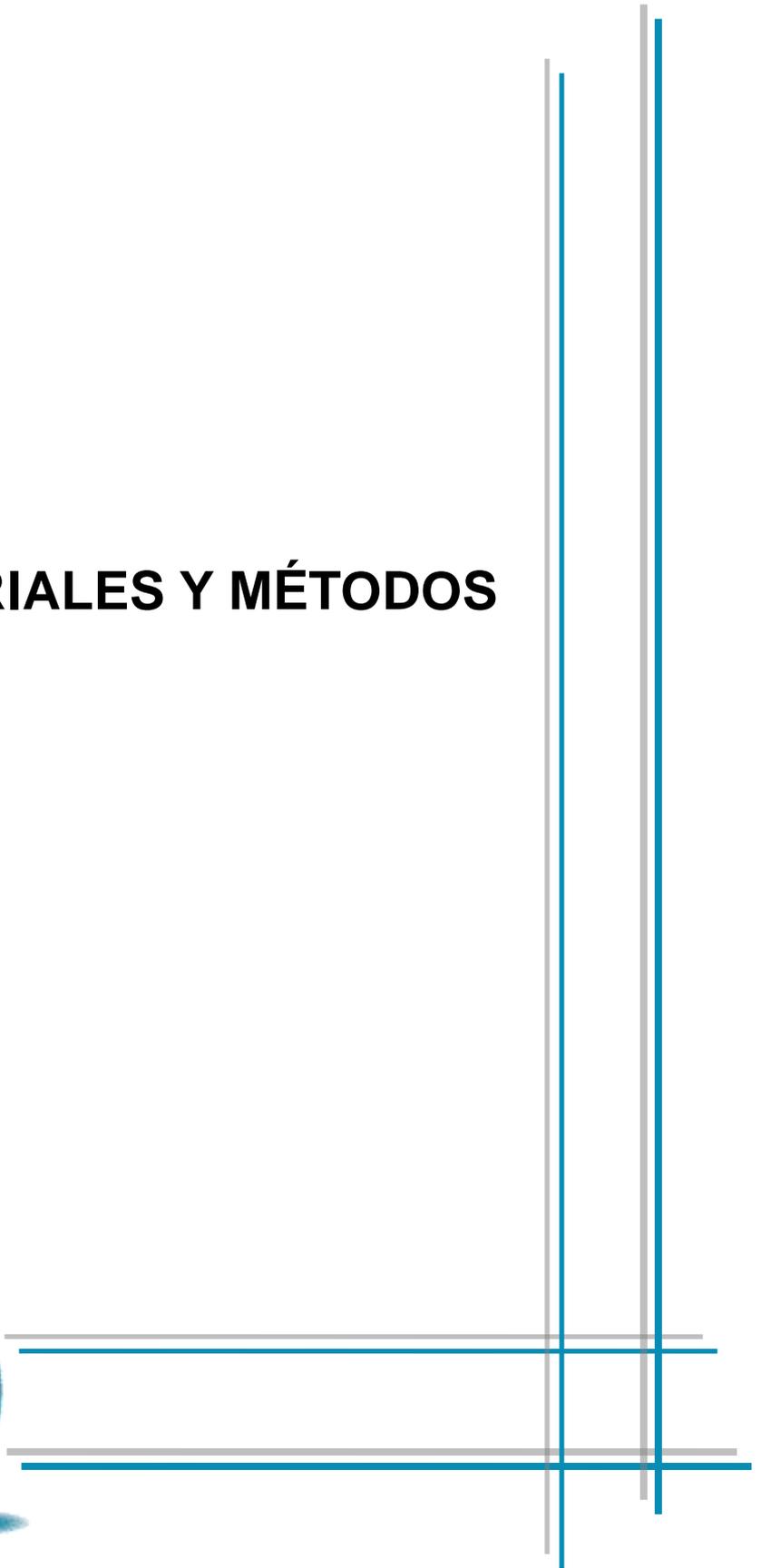
No se recogen en la literatura trabajos sobre el tratamiento electroquímico de aguas reales del sector acuícola con peces. Por ello, la presente tesis pretende completar ese vacío existente en la bibliografía con el fin de determinar las condiciones de operación más adecuadas para el tratamiento en planta, así como las medidas a tomar para lograr un resultado satisfactorio en el tratamiento de estas aguas sin efectos nocivos sobre los peces. En este sentido, fue necesaria la instalación de una columna de carbón activo con el fin de eliminar el exceso de cloro y otros compuestos organoclorados generados durante la electro-oxidación, logrando que la corriente de salida de este tratamiento pueda ser devuelta a los tanques de cultivo sin poner en peligro la vida acuática. Se han realizado ensayos de electro-oxidación con peces en el tanque de tratamiento durante 48 horas a densidad de corriente constante y variable con el fin de definir las condiciones de operación más adecuadas en cada momento. También se ha evaluado la capacidad de eliminación de bacterias en el agua de cultivo.

Dado que el principal coste de inversión asociado al tratamiento electroquímico reside en el coste de la celda electroquímica, y este último se debe mayoritariamente al material de los electrodos, y que la oxidación indirecta por medio del cloro libre electro-generado es el mecanismo responsable de la oxidación de los contaminantes en esta aplicación, se han realizado ensayos de electro-oxidación en la piscifactoría, utilizando dos celdas con materiales de electrodo diferentes: diamante dopado con boro (DDB) y titanio recubierto con óxido de rutenio (Ti/RuO₂). Este último material es más económico que el DDB y de acuerdo a la literatura, con elevada eficacia en la producción de cloro.

2.2.4 Diseño de una planta móvil de tratamiento de agua en los camiones de transporte de alevines

Evaluada la viabilidad técnica del sistema integrado de electro-oxidación y adsorción sobre carbón activo para el tratamiento y reutilización de agua de mar en los circuitos de cultivo de peces, se plantean diferentes escenarios de aplicación de este tratamiento dentro de la actividad acuícola. Uno de los posibles escenarios en los que la electro-oxidación es un tratamiento competitivo frente a los biofiltros es en los camiones de transporte de alevines desde las zonas de cría hasta las zonas de engorde. El objetivo de este último apartado es dimensionar una planta móvil en los camiones de transporte y evaluar económicamente esta propuesta, considerando los diferentes costes de operación y de inversión.

3 MATERIALES Y MÉTODOS



3.1 Descripción de los sistemas experimentales empleados

En el desarrollo de la parte experimental de la presente tesis se han utilizado diferentes sistemas experimentales e instalaciones. En primer lugar se realizó una caracterización in situ del sistema de recirculación (SRA) instalado en una piscifactoría localizada en la costa norte de España. En este apartado se describirán cada uno de los elementos que constituyen dicho SRA. Una vez analizado el comportamiento de este sistema y con motivo de mejorar la calidad del agua de las piscinas de la piscifactoría, se propone como alternativa de tratamiento del agua en el sector acuícola la electro-oxidación. Esta alternativa se plantea en base a la información obtenida tanto de la revisión bibliográfica sobre el estado del arte de las tecnologías de tratamiento del agua en la acuicultura, como de la caracterización del sistema de recirculación bajo estudio. Elegida la electro-oxidación como tratamiento alternativo o complementario al existente en el SRA, se realizan experimentos en una planta de electro-oxidación instalada en uno de los laboratorios del departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria. Cada uno de los elementos de esta instalación se describe en este capítulo. Una vez demostrada la viabilidad de la electro-oxidación en la eliminación de amonio y otros compuestos del agua de mar, se decide realizar experimentos de electro-oxidación in situ en la piscifactoría. La descripción de dicho sistema también se recoge en este apartado. Para el estudio de la capacidad de la electro-oxidación en la inactivación de virus, se realizaron experimentos de electro-oxidación en el departamento de Microbiología de la Universidad de Málaga. Los principales elementos y condiciones experimentales se recogen en el punto 3.1.4.

3.1.1 Sistema de Recirculación en Acuicultura

El Sistema de Recirculación en Acuicultura bajo estudio está situado en una piscifactoría localizada en la costa norte de España. Esta empresa centra su actividad en la cría de alevines de dorada (*Sparus aurata*) y lubina (*Dicentrarchus labrax*) y semilla de moluscos, para su posterior suministro a las principales granjas de engorde de Europa. Su producción anual de alevines es de aproximadamente 24 millones.

El sistema de recirculación instalado en la piscifactoría bajo estudio y analizado durante la parte experimental de la presente tesis se muestra esquemáticamente en la Figura 3.1.

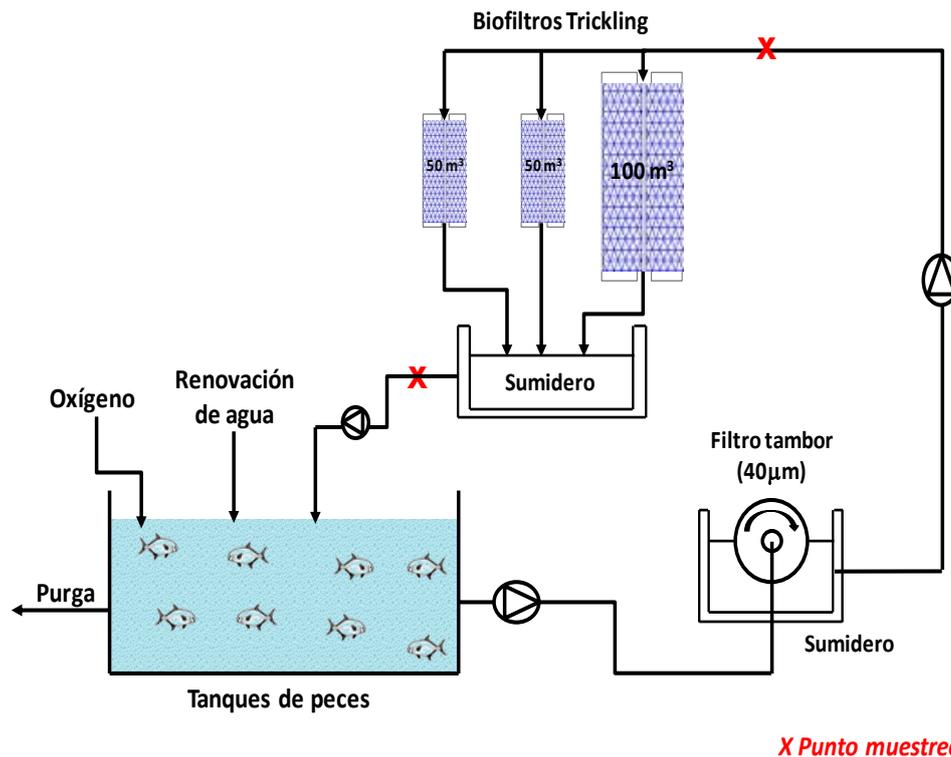


Figura 3.1. Esquema del Sistema de Recirculación instalado en la piscifactoría

Dicho SRA está constituido principalmente por los siguientes elementos:

1. **Tanques de cultivo:** el SRA bajo estudio consta de 40 tanques de cultivo de 5 m³ y 8 piscinas de 20 m³ cada una. En la Figura 3.2 se muestra la imagen de un tanque y una piscina de cultivo. La superficie lisa interior de los tanques previene las abrasiones en la piel y las infecciones de los peces. Los tanques incorporan un tubo de distribución del agua de entrada que combina una sección vertical y una sección horizontal, de esta forma se consigue una mezcla más homogénea, velocidades de rotación uniformes y mejor eliminación de sólidos (Timmons et al., 1998). Los tanques circulares incorporan desagües centrales. Estos tanques concentran en su fondo y centro sólidos sedimentables (materia fecal, residuos finos del alimento y alimento no consumido), de ahí la ubicación lógica del drenaje en el fondo. En estos tanques un rebosadero externo controla la profundidad del agua, por lo que para excluir los peces del drenaje central, se utiliza una rejilla perforada con ranuras ovaladas, que permite la salida de los sólidos del tanque, pero evita el paso de los peces.



Figura 3.2. Tanques y piscinas de cultivo instaladas en la piscifactoría

Los tanques circulares son muy utilizados en los SRA porque crean corrientes concéntricas en su interior que facilitan la autolimpieza, además se forma un vórtice que aumenta la incorporación del oxígeno al agua y los sólidos sedimentables pueden ser rápidamente eliminados a través del drenaje central. Por el contrario, los sistemas rectangulares presentan problemas para mantener la temperatura y concentración de oxígeno estables: se crean puntos muertos donde no circula el agua, por lo que la densidad de cultivo en estas piscinas es menor (Timmons et al., 1998).

Los peces son alimentados mediante comederos automáticos instalados en cada uno de los tanques. Dichos comederos se rellenan diariamente entre las 7 y las 8 de la mañana con la correspondiente cantidad de pienso. Estos dispositivos distribuyen uniformemente el pienso en el tanque cada 10-15 minutos durante aproximadamente 8 horas. Se añade oxígeno puro a los tanques a través de difusores de oxígeno (ver apartado Sistema de oxigenación).

El volumen total de agua de cultivo utilizada durante el estudio varió entre 260 y 375 m³. La biomasa de alevines de dorada en el sistema durante el periodo estudiado osciló entre 5000 y 10640 kg, siendo el intervalo de pienso proporcionado 140-520 kg/día. La elevada densidad de cultivo en estos tanques desencadena la rápida contaminación del agua de cultivo por lo que se hace necesario tratar el agua para mantener la calidad óptima del agua del sistema y permitir su recirculación y reutilización en circuito cerrado.

- 2. Filtro de tambor rotario:** El agua de mar procedente de los tanques de alevines es filtrada a través de un filtro de tambor rotatorio, un filtro de microtamiz (modelo HDF1604-1H Hydrotech) con un mallado de 40µm para eliminar los sólidos suspendidos. En la Figura 3.3 se muestra una imagen del filtro tambor instalado en la piscifactoría. El agua filtrada fluye a un pozo colector donde por bombeo es elevada al tratamiento biológico. El retrolavado del filtro tambor se realiza automáticamente a una frecuencia que es función del tipo y cantidad de sólidos. Los sólidos separados se recogen en un canal de recolección. Una limpieza manual de la malla filtrante con agua a fuerte presión tiene lugar

semanalmente con el fin de mejorar el rendimiento. El filtro tambor rotatorio, junto con el filtro de discos y el filtro de banda inclinada son los filtros más utilizados en acuicultura (Ebeling et al., 2006).



Figura 3.3. Filtro de tambor rotatorio HDF1604-1H (Hydrotech)

- 3. Sistema de filtros biológicos tipo Trickling:** El tratamiento biológico consiste en 3 filtros trickling nitrificantes instalados en paralelo, con un volumen total de 200 m^3 (dos de ellos con un volumen de 50 m^3 y un tercero de 100 m^3), con relleno de polipropileno. Dicho relleno posee un área superficial específica superior a $160 \text{ m}^2/\text{m}^3$, forma esférica de 70mm de diámetro, superficie rugosa, un 96% de volumen libre del relleno y una densidad de $30 \text{ kg}/\text{m}^3$ y colocación del relleno al azar en el biofiltro (ADJ Serveis Tècnics, S.L.). En este conjunto de biofiltros tiene lugar la nitrificación por medio de las bacterias nitrificantes, reduciendo la concentración del amonio procedente de las excreciones metabólicas de los peces y de la materia orgánica excedente del pienso no consumido. Durante el periodo muestreado, la carga hidráulica de los filtros biológicos se mantuvo en el rango $200\text{-}340 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{día}$. Estos valores están en el rango de carga hidráulica para filtros trickling recogido en la literatura (Eding et al., 2006). En la Figura 3.4 se muestra el esquema de un biofiltro tipo trickling y del relleno presente en los biofiltros estudiados en la presente tesis.

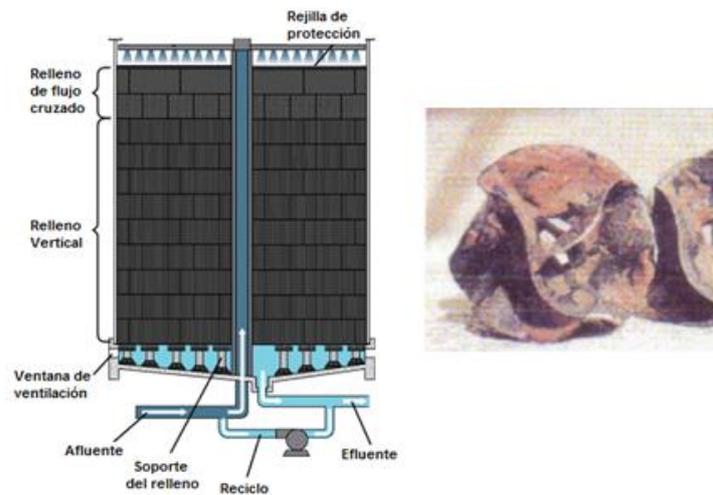


Figura 3.4. Esquema de un biofiltro trickling (izda) y fotografía del relleno de los biofiltros (dcha)

4. **Sistema de bombeo:** El sistema de recirculación consta de 3 bombas que proporcionan 2 renovaciones completas del agua por hora, dependiendo de la carga de desechos. Por consiguiente, el caudal varió entre 520 y 750 m³/h; el caudal a través de los biofiltros fue el 80% del total, es decir, el caudal a través de los biofiltros osciló entre 416 y 600 m³/h. La renovación de agua en el circuito de alevines se determinó mediante diferencia de las lecturas de los contadores, oscilando entre 39 y 189 m³/día.

5. **Sistema de oxigenación:** La introducción de oxígeno mediante aireación y difusores de oxígeno puro (que liberan pequeñas burbujas del oxígeno proveniente de tanques de oxígeno líquido) en los tanques de cultivo permite mantener este parámetro en niveles adecuados para conseguir las velocidades de conversión del alimento y de crecimiento de los peces deseadas asegurando de esta forma el funcionamiento correcto de la actividad acuícola. El oxígeno no es sólo consumido en la respiración de los peces, sino que también es necesario en los biofiltros ya que las bacterias nitrificantes son aerobias. La piscifactoría bajo estudio dispone de varios depósitos criogénicos de almacenamiento de oxígeno líquido. Este tipo de contenedores es necesario ya que a presión atmosférica el oxígeno líquido hierve a -182,6°C, por lo que son necesarios tanques criogénicos con aislamiento térmico para su almacenamiento. El sistema de suministro de oxígeno líquido está compuesto del depósito, un vaporizador, filtros y reguladores de presión ya que el oxígeno líquido antes de ser utilizado se vaporiza al pasar por un intercambiador de calor.

6. **Otros elementos:** Además del sistema de recirculación descrito en este apartado, la piscifactoría dispone de un pozo de agua salada, que permite contar con una fuente de

suministro de agua en caso de contaminación o riada, tres muelles de carga para los camiones de transporte de alevines vivos y una depuradora para el tratamiento de aguas residuales que contribuye a mantener la calidad medioambiental del entorno.

3.1.2 Sistema de tratamiento de electro-oxidación a escala laboratorio

Otro sistema utilizado en la parte experimental de la presente tesis y que se describe en este punto es la planta de electro-oxidación utilizada en los experimentos de electro-oxidación realizados en el departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria. Un esquema de la instalación utilizada se muestra en la Figura 3.5.

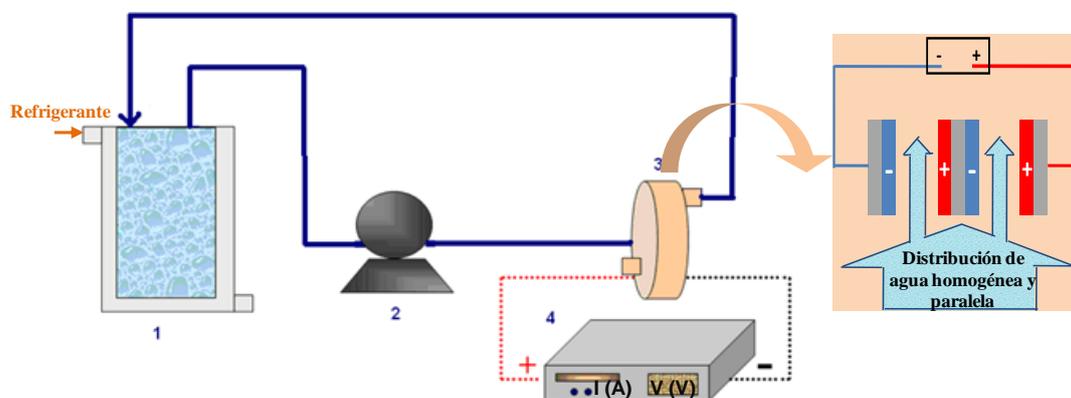


Figura 3.5. Esquema de la instalación de electro-oxidación utilizada en el laboratorio

Los elementos que constituyen dicha instalación se detallan a continuación:

1. **Tanque de alimentación encamisado:** depósito transparente de 2L de capacidad. Para mantener la temperatura constante en $25 \pm 2^\circ\text{C}$ durante los experimentos de electro-oxidación, se utilizó un baño de circulación refrigerado de PolyScience (Modelo ref. PS9510) con microprocesador programable y sonda externa de temperatura PT100 PT100 (AFORA, ref. PS60101). El líquido refrigerante es etilenglicol. El tanque de alimentación cerrado posee 4 entradas: una entrada para que el fluido pase del tanque a la celda de electro-oxidación impulsado por la bomba, una segunda entrada del tanque para la recirculación del agua tratada, otra entrada para la toma de muestras y la cuarta entrada para introducir la sonda externa de temperatura y de esta forma controlar la temperatura del fluido en el tanque de alimentación. El agua de mar a tratar durante los experimentos de electro-oxidación realizados en la instalación de la Figura 3.5, procede de la piscifactoría bajo estudio y es previamente filtrada ($25\mu\text{m}$) antes de incorporarla al tanque de alimentación.

2. **Bomba:** bomba de arrastre magnético de engranajes (Modelo T1079 MV-T7055), con controlador de velocidad Multi-drive, modelo KBMD-240D. El caudal de recirculación del agua a tratar a través de la celda de electro-oxidación es de 360 L/h por compartimento de la celda.
3. **Celda de electro-oxidación:** Celda electroquímica DiaCell® 201 PP fabricada por Adamant Technologies S.A. En la Figura 3.6 se muestra una fotografía de la celda así como un esquema de la distribución de agua en los compartimentos de dicha celda. Sus principales características son:
 - Posee 2 compartimentos
 - Cátodo de DDB sobre p-silicio. Área electrodo, 70 cm² (Adamant®-Electrodes)
 - Ánodo de DDB, sobre p-silicio. Área electrodo, 70 cm² (Adamant®-Electrodes)
 - Un electrodo bipolar autopolarizable. Ambas caras del electrodo con DDB (Adamant®-Electrodes)
 - Electrodo de forma circular, 100 mm de diámetro exterior
 - Espesor de la capa de silicio: 2mm
 - Espesor del recubrimiento de diamante: 1-3 μm
 - Separación entre electrodos: 1mm
 - Presión máxima de operación para la celda: 6 bares
 - Pérdida de presión en la celda: 0,2 bares
 - Caudal de operación: 150-400 L/h por compartimento
 - Rango de temperatura de operación: 5 - 45°C
 - Prefiltración del agua de entrada a la celda recomendado: 50 μm

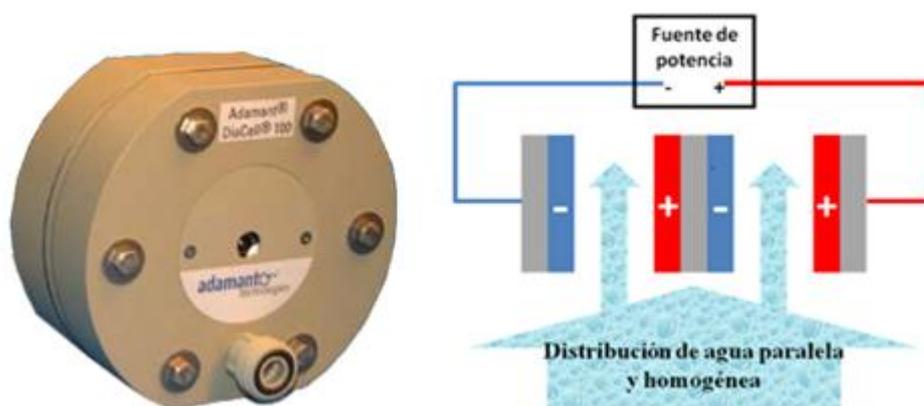


Figura 3.6. Fotografía de la celda DiaCell® (izda) y esquema de los compartimentos de la celda (dcha)

4. **Fuente de alimentación CA/CC** (Figura 3.7): Modelo 6654A (Agilent). Esta fuente proporciona corriente a la celda electroquímica. Es capaz de operar a potenciales

comprendidos en el intervalo 0 - 60 V (precisión 0,001V) y con intensidades de corriente en el rango 0 - 9 A (precisión 0,001 A). La celda electroquímica se conecta directamente a los terminales de la fuente de alimentación. Se utilizaron condiciones galvanostáticas en los experimentos de electro-oxidación. El rango de densidad de corriente aplicado en los experimentos de electro-oxidación a escala laboratorio fue 5-50 A/m².



Figura 3.7. Fuente de alimentación Modelo 6654A (Agilent) utilizada en el laboratorio

3.1.3 Sistema integrado de electro-oxidación y adsorción sobre carbón activo trabajando en la piscifactoría

Descrito el sistema experimental de electro-oxidación a escala laboratorio se define a continuación la planta de electro-oxidación instalada en la piscifactoría bajo estudio. Las principales diferencias de esta instalación respecto a la descrita en el punto anterior son: el tanque de alimentación de mayor capacidad, el filtro de anillas y la columna de carbón activo. Éste último elemento fue de gran importancia para poder realizar con éxito las pruebas de viabilidad de la electro-oxidación con peces en el agua a tratar.

En la Figura 3.8 se muestra un esquema de la instalación de tratamiento in situ en la piscifactoría. En la Figura 3.8 también se han señalado los puntos de muestreo para el análisis físico-químico y microbiológico. De una manera simplificada el tratamiento consiste en: el agua del tanque se bombea en primer lugar a un filtro automático de anillas instalado a la entrada de la celda de electro-oxidación en la que tiene lugar la oxidación de compuestos orgánicos y nitrogenados y esta corriente de agua electro-oxidada se hace pasar por una columna de carbón activo para eliminar el exceso de cloro y los compuestos organoclorados generados en la electro-oxidación, consiguiendo de esta forma una corriente de agua tratada que se recircula al tanque de tratamiento.

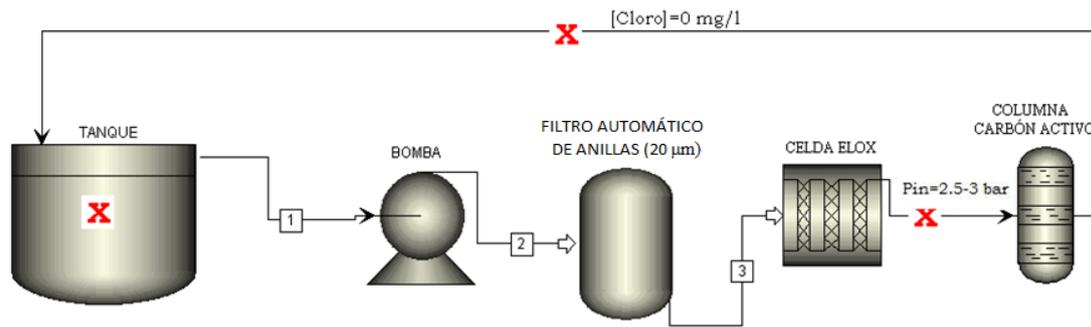


Figura 3.8. Esquema de la instalación de tratamiento in situ

En la Figura 3.9 se muestra una fotografía del sistema de tratamiento instalado en la piscifactoría bajo estudio.



Figura 3.9. Fotografía de la instalación de tratamiento utilizada en la piscifactoría

Los principales elementos de esta instalación son:

1. **Tanque:** se utiliza uno de los tanques de cultivo de la piscifactoría descritos en el punto 3.1.1. El tanque se llena cada día de ensayo con 1000 litros de agua de mar recogidos a la salida del filtro tambor del circuito de alevines de la piscifactoría. Al tanque de cultivo se conecta una tubería de salida de agua hacia el siguiente elemento de la instalación (celda de electro-oxidación) y una tubería de recirculación del agua tratada. Se utiliza una bomba sumergida en el tanque en los ensayos para mejorar la agitación y mezcla del agua y ayudar a introducir oxígeno en el agua y a evacuar el CO_2 . Para las pruebas de viabilidad de la electro-oxidación con peces se utiliza un difusor de oxígeno en el fondo del tanque que libera burbujas de oxígeno. Un caudalímetro conectado a la red general de oxígeno de la piscifactoría es utilizado para controlar el aporte de oxígeno al tanque. Además, se

instala un comedero automático en el tanque de estudio durante las pruebas con peces con la cantidad de pienso correspondiente.

2. **Bomba:** Bomba CRN 1S-5 (Grundfos). Se trata de una bomba centrífuga vertical multicelular, no autocebante, con un caudal nominal de 900 L/h. El material del cuerpo hidráulico es acero inoxidable 1.4408 y 1.4401 (resistentes al agua de mar). El caudal de operación en esta instalación de electro-oxidación es de 600L/h.
3. **Filtro automático de anillas:** El fabricante de este filtro es Novhidro S.L. El cuerpo del filtro es de poliamida reforzada y las anillas del filtro de Polietileno de Alta Densidad (HDPE) con un tamaño de poro promedio de las anillas filtrantes de 20 micras. Este filtro se coloca previo a la celda de electro-oxidación para evitar posibles daños en la misma (el fabricante recomienda una filtración previa a la electro-oxidación de 50 micras). Un programador de limpieza de filtros (AGP-RD) para realizar automáticamente la limpieza es acoplado al filtro. Para la limpieza se requiere una presión de contralavado de 2,5 bares. Se utiliza agua dulce de red para limpieza del filtro. En la Figura 3.10 se muestra una fotografía y esquema del filtro automático. Se coloca un manómetro a la entrada y a la salida del filtro automático de anillas para controlar la presión de operación y la presión necesaria en las limpiezas automáticas del filtro. Este filtro automático sustituyó a unos filtros cartucho Polygard®-CR utilizados anteriormente debido a los problemas de atascamiento continuos que teníamos con este último tipo de filtros.

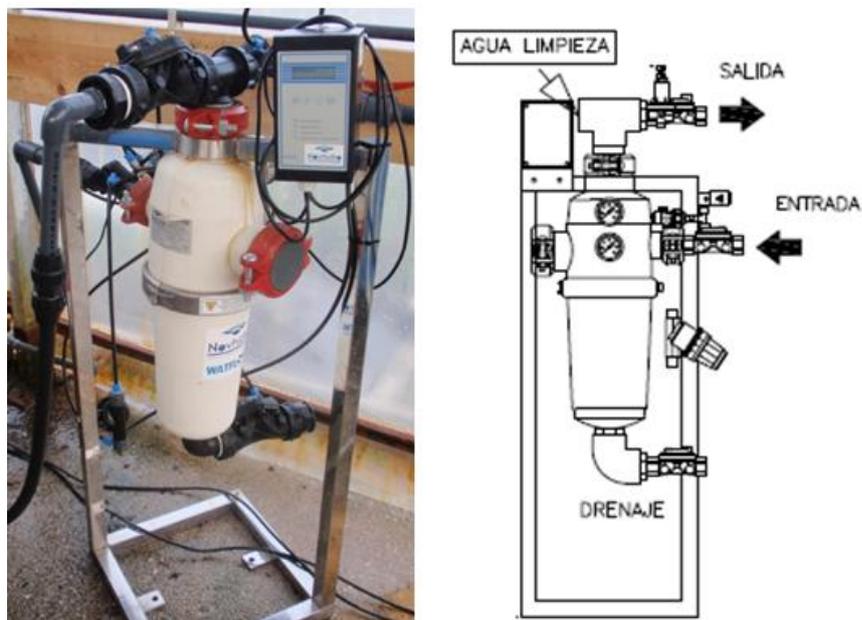


Figura 3.10. Fotografía del filtro automático de anillas (izda) y esquema de las corrientes de agua en el filtro (dcha)

4. **Celda de electro-oxidación:** Celda electroquímica DiaCell® 201 PP fabricada por Adamant Technologies SA. Ésta es la misma celda que la utilizada en los experimentos a escala laboratorio (ver apartado 3.1.2). El rango de densidad de corriente al que se operó con la celda DiaCell® 201 PP en la piscifactoría fue 300-1200 A/m².

Durante los experimentos de electro-oxidación en planta se utilizó además de la celda DiaCell® 201 PP, una celda con electrodos de titanio con recubrimiento de rutenio. Esta celda fue proporcionada por Magneto Special Anodes B.V.; esta empresa fabricante de celdas electroquímicas según las necesidades del usuario cuenta con importante experiencia en el desarrollo y ensamblaje de celdas completas de electro cloración, utilizadas fundamentalmente en electrólisis de agua de mar. En la Figura 3.11 se recogen varias fotografías de la celda de Magneto Special Anodes B.V. Las características fundamentales de esta celda de electro-oxidación son:

- Posee un único compartimento
- Electrodos de Titanio con recubrimiento de óxido de rutenio (Ti/RuO₂)
- Área de ambos electrodos: 189 cm² (sección rectangular 21x9 cm²)
- Separación entre electrodos: 3 mm (con posibilidad de alcanzar una separación entre electrodos de hasta 7 mm utilizando un espaciador)
- Rango de densidades de corriente al que se ha trabajado con esta celda: 119 – 794 A/m² (I=2.25 – 15 Amperios).



Figura 3.11. Fotografías de la celda de electro-oxidación Magneto Special Anodes B.V.

La principal ventaja de las dos celdas de electro-oxidación utilizadas en la presente tesis (celda de Adamant Technologies S.A. y celda de Magneto Special Anodes B.V.) es la

posibilidad de intercambiar la funcionalidad ánodo-cátodo de cada electrodo, al estar constituidos ambos electrodos de cada una de estas celdas por el mismo material (en el caso de la celda de Adamant, por electrodos de DDB sobre p-silicio y en el caso de la celda de Magneto por electrodos de Ti/RuO₂). Esta posibilidad de intercambio de funcionalidad ánodo-cátodo se realiza mediante la inversión de la polaridad de la fuente de potencia que alimenta la celda. Esta inversión de polaridad resulta de vital importancia cuando se llevan a cabo tratamientos de aguas con elevada dureza, que ocasionan ensuciamiento sobre la superficie del cátodo por depósitos e incrustaciones, principalmente carbonato cálcico y carbonato de magnesio (Lee et al., 2012), lo cual se traduce tanto en un incremento de la resistencia eléctrica en la celda, con el consiguiente aumento progresivo del potencial aplicado y del consumo energético, como en un riesgo de integridad mecánica de la propia celda por taponamientos, tensiones y desgastes que pueden destruir la capa de material activo del electrodo. La inversión de la polaridad permite que dichos depósitos e incrustaciones se redisuelvan en el agua a tratar sin la necesidad de detener el tratamiento. Valores de dureza tan bajos como 5 °F pueden ocasionar problemas de ensuciamiento en este tipo de celdas. La inversión de polaridad fue necesaria durante los experimentos de electro-oxidación realizados in situ en la piscifactoría, dada la presencia de compuestos recalcitrantes presentes en el agua de mar tratada. Esta inversión de polaridad se ha realizado en los primeros ensayos de forma manual cada hora y después se instaló un dispositivo que permitía la inversión de polaridad de forma automática a intervalos regulares de tiempo (cada 30-60 minutos). La importancia de la inversión de polaridad para eliminar los depósitos calcáreos durante los tratamientos electroquímicos aparece recogida en la bibliografía (Jan et al 1993; Kraft et al., 1999; Rychen et al., 2003; Panizza y Cerisola, 2005; Schmalz et al., 2009; El-Sherif et al., 2010; Lee et al., 2012; Mook et al., 2012; Gendel y Lahav, 2013).

Además de la inversión de polaridad, dependiendo de la duración de los experimentos y de la frecuencia de los mismos, se realiza una limpieza ácido/base de la celda. Para lo cual se utiliza una disolución de HCl 10% y una disolución de NaOH 5%. El procedimiento de limpieza química a seguir es el siguiente:

- Aclarado con agua de red durante 10 minutos.
- Dosificación de ácido clorhídrico al 10 %, durante 15 minutos.
- Aclarado con agua de red durante 10 minutos.
- Dosificación de sosa cáustica al 5%, durante 15 minutos.
- Aclarado con agua de red durante 10 minutos.

5. **Fuente de alimentación:** la fuente de potencia utilizada en los ensayos en la piscifactoría fue distinta a la de las pruebas en laboratorio, ya que las densidades de corriente utilizadas en los experimentos in situ fueron mayores ($119 - 1200 \text{ A/m}^2$) que las densidades de corriente a las que se operó en laboratorio ($5 - 50 \text{ Am}^2$), esta diferencia de densidades de corriente se justifica por la necesidad de tratar in situ un volumen de 1000 L de agua de mar en un tiempo razonable. La fuente de potencia utilizada in situ es el modelo GPR-6015HD (Figura 3.12). Rango de operación: 0-60 Voltios y 0-15 Amperios.



Figura 3.12. Fuente de alimentación Modelo GPR-6015HD utilizada en los experimentos de electro-oxidación en piscifactoría

6. **Columna de carbón activo:** la integración de la etapa de adsorción sobre carbón activo se hace necesaria en los experimentos en la piscifactoría para eliminar completamente el exceso de cloro y compuestos organoclorados generados en la electro-oxidación de agua de cultivo, ya que estos compuestos son letales para los peces. La corriente de salida de la columna de carbón activo (libre de cloro y compuestos organoclorados) se recircula al tanque de tratamiento. Se ha utilizado un declorador SIATA modelo 132D cronométrico, relleno con carbón activo granular CG 900. Un esquema del declorador utilizado se muestra en la Figura 3.13. La botella bobinada de poliéster reforzado con fibra de vidrio alberga en su interior 80 kilogramos de una mezcla de carbón activo (49 kg), grava (16 kg) y arena (15 kg).

La presión del agua de entrada al declorador debe estar en el rango $2-6 \text{ kg/cm}^2$. Se instaló una línea de drenaje de tubo flexible. El programador de la válvula del declorador se conecta a la red de alimentación 220V-50Hz. El lavado del carbón activo es necesario para que el relleno recupere las características iniciales de retención de partículas. El lavado puede realizarse de forma automática o manual y consta de 3 ciclos:

- Primer ciclo: consiste en realizar un lavado en contracorriente para esponjar, desapelmazar el carbón y para eliminar la suciedad acumulada en la parte superior del lecho.
- Segundo ciclo: en este ciclo se procede al asentamiento del carbón activo.
- Tercer ciclo: corresponde a la operación normal de filtración.

Al finalizar cada día de ensayos en la instalación de la piscifactoría se procede a la limpieza del decolorador. Una vez realizadas las limpiezas, el agua sale limpia y transparente del decolorador.

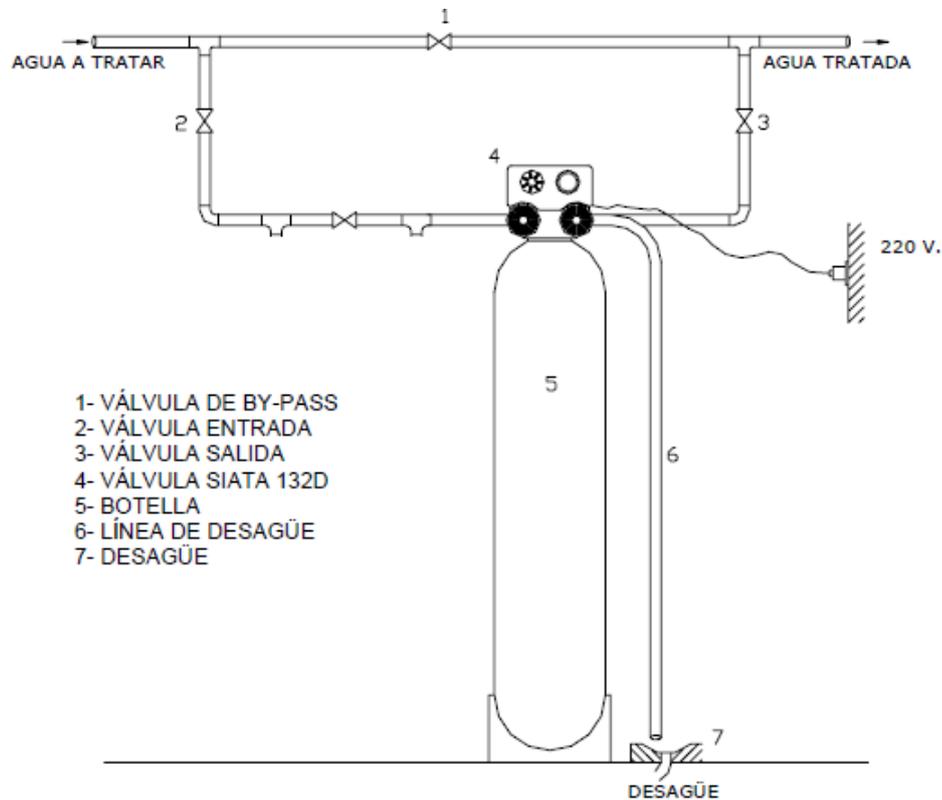


Figura 3.13. Esquema del decolorador SIATA 132D con carbón activo utilizado en la instalación de tratamiento in situ

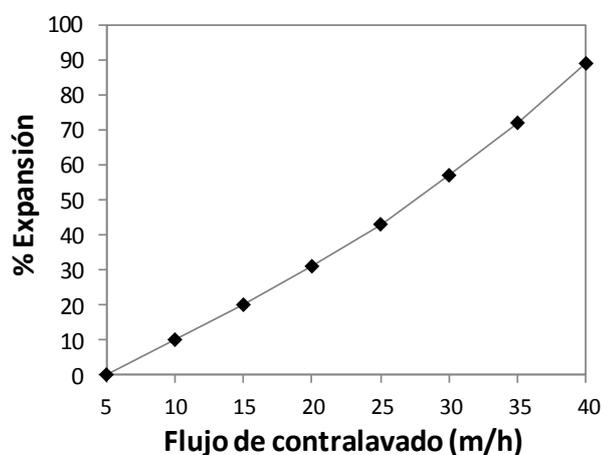
El carbón activo utilizado en la instalación de tratamiento es un carbón activo granular CG 900. Se trata de un producto de una capacidad muy alta para retener contaminantes de diversos fluidos. Este carbón activo fabricado a partir de cáscara de coco se caracteriza por contener una gran proporción de microporos con el diámetro más adecuado para la eliminación de moléculas pequeñas. Son estos poros el motivo de que se consigan excelentes resultados en la decoloración del agua, eliminación de sabor y olor en el agua así como en la retención de contaminantes orgánicos de bajo peso molecular, como pesticidas, fenoles, detergentes, aceites disueltos y compuestos cancerígenos. Muchos de estos últimos compuestos son formados al reaccionar el cloro libre (generado en la electro-oxidación) con materia orgánica disuelta en agua. Los carbonos CG 900 tienen mayor dureza que cualquier otro carbón activo en el mercado, y por lo tanto presentan mayor resistencia a la erosión. Las principales características del carbón activo empleado en este trabajo se recogen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Principales especificaciones del carbón activo utilizado

| Especificaciones | Valor típico | Unidades | Método |
|--------------------------|--------------|-------------------|-----------|
| Número de yodo | Mín. 900 | mg/g | ASTM 4607 |
| Dureza | Mín. 98 | | ASTM 3802 |
| Contenido en cenizas | Máx. 3 | % | ASTM 2866 |
| pH del extracto acuoso | 8,0-9,5 | | ASTM 3838 |
| Densidad aparente | 500±20 | Kg/m ³ | ASTM 2854 |
| Talla efectiva | 0,8-0,9 | mm | |
| Coefficiente Uniformidad | 1,4 | mm | |
| Solubles en agua | Máx. 2 | % | CEFIC |
| Granulometría | 12x40 | mm | ASTM 2862 |

Un contralavado regular del carbón activo ayuda a preservar la capacidad de filtración y de adsorción, evita la compactación del lecho y permite un control sobre el crecimiento bacteriano. Para el contralavado es necesario conseguir una expansión del lecho de aproximadamente entre el 20%-y el 30%. En la Figura 3.14 se muestra el porcentaje de expansión del lecho de carbón conseguido según el flujo de contralavado empleado. El flujo de contralavado mediante agua de red al que se operó en la piscifactoría fue de 20,6 m/h, consiguiendo de esta forma una expansión del lecho de aproximadamente el 30%.

La toma de muestras a la salida de la columna de carbón activo fue fundamental durante los ensayos de electro-oxidación para la comprobación continua de que la concentración de cloro libre y total a la salida del declorador era nula, evitando de esta forma el efecto nocivo de las especies de cloro sobre los peces.

**Figura 3.14. Expansión del lecho conseguida en función del flujo de contralavado**

3.1.4 Sistema de electro-oxidación a escala laboratorio para el estudio de la inactivación de virus

En la Figura 3.15 se muestra el sistema experimental utilizado en los experimentos de electro-oxidación para el estudio de inactivación de virus realizados en el departamento de Microbiología de la Universidad de Málaga. Esta instalación comparte los mismos elementos que los utilizados en los experimentos de electro-oxidación realizados en el departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Cantabria. Dichos elementos: tanque de alimentación con encamisado, baño de refrigeración, bomba, celda DiaCell201 y fuente de alimentación se describen en el apartado 3.1.2. Las principales diferencias entre los experimentos de electro-oxidación realizados en uno y otro departamento, fueron principalmente las extremas condiciones de esterilización necesarias en los ensayos de inactivación de virus, por lo que el agua de mar sintética y el material de vidrio que se utilizó durante los ensayos fueron previamente esterilizados en autoclave. Otra diferencia a destacar fue que la disolución a tratar en los experimentos de inactivación de virus consistió en una disolución de agua de mar sintética preparada a partir de agua desionizada y sal Instant Ocean®. La concentración de sal en la disolución a tratar fue de 31,89 g/L y el volumen a tratar de 700 mL. Este volumen fue elegido como el volumen mínimo necesario para la electro-oxidación en la celda DiaCell201, y a la vez minimizar el consumo de virus dada la escasez de stock vírico de que se disponía en el momento de los experimentos en el departamento de Microbiología. Justo al inicio de los experimentos se añade la cantidad de virus objeto de estudio en la disolución de agua marina (previa esterilización en autoclave). La recogida de muestras y la inoculación de las mismas en las células se realiza mediante material estéril. Las disoluciones de ascorbato sódico y tiosulfato sódico empleadas en la neutralización del exceso de cloro de las muestras electro-oxidadas también fueron autoclavadas. El caudal de operación en estos experimentos de electro-oxidación fue de 600 L/h y la duración de los ensayos de electro-oxidación para el estudio de la inactivación de virus fue de 2 horas.



Figura 3.15. Sistema experimental utilizado en los experimentos de inactivación de virus mediante electro-oxidación

3.2 Métodos analíticos

En este apartado se recogen los métodos analíticos utilizados para el análisis de diferentes parámetros considerados en esta tesis. Todos los métodos puestos a punto son específicos para la medida de los parámetros deseados en la matriz de agua de mar. Uno de los primeros retos a afrontar en el desarrollo de la presente tesis fue la puesta a punto de métodos aptos para el análisis de agua de mar.

Para la descripción de cada uno de los métodos analíticos utilizados en el presente trabajo, los parámetros analizados se han clasificado en parámetros físicos, químicos y microbiológicos.

Entre los parámetros físicos analizados en agua de mar cabe destacar: pH, potencial redox, alcalinidad, conductividad, salinidad, temperatura, turbidez y color. Entre los parámetros químicos se han analizado, compuestos nitrogenados (amonio, nitrito y nitrato), fósforo y ortofosfato, gases disueltos (oxígeno y dióxido de carbono), materia orgánica (DBO₅, DQO, COT), cloruro, sulfato, trihalometanos, cloro libre y combinado, bromuro y bromato. Y como parámetros microbiológicos del agua se han analizado microorganismos patógenos: bacterias y virus.

3.2.1 Parámetros físicos:

1. pH y Potencial Redox

El pH es uno de los parámetros que requiere ser controlado con frecuencia en los sistemas acuícolas, ya que regula la proporción de amoniaco y amonio ionizado en el agua. Se ha utilizado un pHmetro portátil CRISON PH 25 para la medida de pH, agitando la muestra durante la medición. Este equipo también permite la determinación del potencial Redox, y presenta sensor de temperatura. De esta forma se determina el pH y el potencial Redox a cada temperatura. La calibración del pHmetro se realiza varias veces al día en tres puntos mediante disoluciones patrón CRISON, cuyos valores de pH a 25°C (4,01, 7,00 y 9,21) garantizan la correcta medida del pH. El pH para el cultivo de dorada y lubina debe mantenerse en el rango 6,5-8,3. (Conijeski, 2008; García, 1998).

2. Alcalinidad

La alcalinidad de una muestra de agua es su capacidad para neutralizar ácidos. La alcalinidad es causada principalmente por los bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos presentes en disolución. En el presente trabajo, la alcalinidad se ha medido por titulación de una alícuota de muestra con HCl 0,02 N y utilizando indicador fenolftaleína, de acuerdo a UNE-EN ISO

9963-1,2 (AENOR, 1996a, 1996b). El rango crítico de reserva alcalina en la piscifactoría bajo estudio es: <120 y >300 mg HCO_3^-/L .

3. Conductividad y salinidad

Para la medida de conductividad, de acuerdo a UNE-EN 27888 (AENOR, 1994c) se empleó un conductivímetro portátil CRISON CM 35. Se trata de un equipo portátil que permite medir tanto la conductividad como la salinidad y que presenta sensor de temperatura, determinando por lo tanto, la salinidad y conductividad a cada temperatura. Este equipo mide el flujo de la corriente eléctrica entre dos electrodos sumergidos en el agua que es directamente proporcional a la concentración de iones (sales) en el agua.

Previo a realizar las medidas de conductividad, se lleva a cabo el calibrado diario del equipo en tres puntos, para lo cual se emplean disoluciones patrón CRISON cuyos valores de conductividad a 25°C son: $147 \mu\text{S}/\text{cm}$, $1413 \mu\text{S}/\text{cm}$ y $12.88 \text{ mS}/\text{cm}$. Al igual que con el pHmetro, durante la medida de conductividad la muestra se mantiene agitada.

La dorada es una especie que soporta variaciones de salinidad entre 5 y 44 ‰. Siendo un intervalo óptimo de salinidad 25-35 ‰ (Conijeski, 2008).

4. Temperatura

La temperatura se midió mediante la sonda que incorpora el oxímetro, el conductivímetro y el pHmetro. La dorada es una especie euriterma, con un margen de tolerancia a las variaciones de temperatura entre 10 y 33°C , aunque el valor óptimo para el cultivo de alevines de dorada y lubina se encuentra en el intervalo $20 - 26^\circ\text{C}$. Y las temperaturas estresantes para estas especies son $<16^\circ\text{C}$ y $>27^\circ\text{C}$ (Conijeski, 2008).

5. Turbidez

El procedimiento empleado en el presente trabajo para la determinación de turbidez es análogo a UNE-EN ISO 7027 (AENOR, 2001). Este método se basa en la medida de las Unidades de Turbidez Nefelométricas (UTN) según el método Standard Methods 2130 (APHA, 1998). El equipo de medida utilizado es un turbidímetro Turbiquant 3000 IR (Figura 3.17) el cual consta de una fuente de luz (una lámpara de tungsteno), una lente, un separador de haz y cuatro detectores. Los rayos de luz de las partículas no disueltas están desviados 90° , el equipo los detecta y muestra el resultado en UTN. El valor óptimo para el desarrollo de las especies de interés en la piscifactoría bajo estudio es un valor de turbidez inferior a 5 UTN (Conijeski, 2008).

6. Color

Para la determinación del color se ha empleado la espectrofotometría de absorción UV-Visible, de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 7887 (AENOR, 2012). La intensidad de color de una muestra de agua se caracteriza por su grado de absorción de la luz a una longitud de onda determinada y es cuantificada por la medición del coeficiente de absorción. De acuerdo con esta norma internacional, el color del agua se determina como mínimo a tres longitudes de onda distribuidas por el conjunto del espectro visible (436, 525 y 620 nm). Antes de la medición, las muestras se filtraron a 0,45 μm con el fin de evitar interferencias debidas a la presencia de sustancias no disueltas. A partir de los coeficientes de absorción a estas tres longitudes de onda, se define el parámetro índice de color, CN de acuerdo a la ecuación 3.1.

$$\text{CN} = \frac{\text{Abs}_{436}^2 + \text{Abs}_{525}^2 + \text{Abs}_{620}^2}{\text{Abs}_{436} + \text{Abs}_{525} + \text{Abs}_{620}} \quad (\text{ec. 3.1})$$

3.2.2 Parámetros químicos

1. Compuestos nitrogenados

Los compuestos nitrogenados (amonio, nitrito y nitrato) podrían determinarse mediante cromatografía iónica. Pero dada la baja concentración de los iones amonio, nitrito y nitrato en el agua de mar de cultivo en relación con la alta concentración de ión cloruro, sería necesaria una gran dilución para tratar de reducir la concentración de cloruro en la muestra, con la consiguiente dilución de los compuestos nitrogenados, por lo que la precisión de la medida de estos iones se reduce y se hace prácticamente imposible la determinación de los mismos mediante cromatografía iónica. De esta explicación, se concluye la necesidad de recurrir a la determinación de estos iones mediante colorimetría y espectrofotometría. El equipo utilizado en el presente trabajo es un espectrofotómetro VIS Spectroquant Pharo 100 (Merck) con un rango de longitud de onda entre 320 y 1100 nm y cubetas de 10 mm de paso óptico (Figura 3.17). Para la determinación fotométrica, las muestras turbias se deben filtrar y deben analizarse inmediatamente después de la toma de muestras.

1.1. Amonio

El amonio es uno de los parámetros fundamentales a controlar en un sistema acuícola. La concentración óptima de amonio para el cultivo de dorada y lubina debe ser inferior a 0,50 mg/L de nitrógeno amoniacal total (TAN) (Blancheton, 2000; Eshchar et al., 2006; Conijeski, 2008). El método fotométrico utilizado en este trabajo para la determinación de amonio es el método

del azul de indofenol: el ión amonio presente en el agua de mar reacciona en un medio alcalino con hipoclorito de sodio para formar monocloramina, la cual en presencia de fenol y nitropruciato de sodio, que actúa como catalizador, forma azul de indofenol y un complejo de citrato con los iones Ca y Mg, eliminando así, la interferencia que estos puedan causar al precipitarse durante el análisis. La absorbancia de la disolución resultante se mide espectrofotométricamente a 690 nm.

El método utilizado en el presente trabajo es análogo a EPA 350.1 (EPA, 1993), Standard Methods 4500-NH3 D (APHA, 1998) e ISO 7150/1 (ISO, 1984) (Riley, 1953 y Rodier, 1981).

El intervalo de medida del test empleado es 0,05-3,00 mg/L de N-NH_4^+ . Este test determina tanto los iones amonio como amoníaco disuelto, es decir, el test proporciona la medida del nitrógeno amoniacal total (TAN).

La recta de calibrado utilizada para la determinación de la concentración de amonio en la muestra aparece en la ecuación 3.2

$$[\text{N-NH}_4^+] = 1,1964 \cdot \text{Absorbancia} (\lambda=690 \text{ nm}) \quad (R^2=0,9991) \quad (\text{ec. 3.2})$$

La desviación estándar del procedimiento empleado es $\pm 0,023$ mg/L.

1.2. Nitrito

La concentración de nitrito en un sistema de cultivo de dorada y lubina debe controlarse para mantenerla por debajo de los 0,50 mg/L (Blancheton, 2000). El nitrito es determinado fotométricamente a través del método de formación de un compuesto azul púrpura producido a un pH de 2 a 2,5 acoplado sulfanilamida diazotizada con N-(1-naftil)etilendiamina dicloruro. Este colorante se determina fotométricamente a 525 nm. El desarrollo de la coloración se completa a los 10 minutos y permanece constante por lo menos dos horas, después de las cuales puede haber alteración. El procedimiento utilizado en el presente trabajo es análogo a EPA 354.1 (EPA, 1996b), APHA 4500-NO2-B (APHA, 1998) y UNE-EN 26777 (AENOR, 1994b). El método es aplicable a todo tipo de aguas, especialmente, agua de mar (Bendschneider y Robinson, 1952). El intervalo de medida del test empleado es 0,02-1,00 mg/L de N-NO_2^- .

La recta de calibrado utilizada para la determinación de la concentración de nitrito en la muestra se muestra en la ecuación 3.3:

$$[\text{N-NO}_2^-] = 0,3671 \cdot \text{Absorbancia} (\lambda=525 \text{ nm}) \quad (R^2=0,9997) \quad (\text{ec. 3.3})$$

La desviación estándar del procedimiento empleado es $\pm 0,006$ mg/L.

1.3. Nitrato

En disolución fuertemente sulfúrica y en presencia de cloruros, los iones nitrato forman con resorcina un colorante de indofenol violeta rojizo que se determina fotométricamente a una longitud de onda de 500 nm, de acuerdo a APHA 4500-NO₃-B (APHA, 1998). Cabe destacar que la mayor interferencia en la determinación de nitratos es el ion cloruro. Pero el método utilizado en la presente tesis permite la determinación de nitratos en agua de mar. El intervalo de medida del test empleado para la determinación del nitrato es 0,2-17,0 mg/L de N- NO₃⁻

La desviación estándar del procedimiento empleado es ±0,15 mg/L.

2. Fosfato

El fósforo se encuentra en el agua en una diversidad de formas disueltas y particuladas. En el mar, los iones fosfato junto con los nitritos, son un factor limitante para el crecimiento del plancton. El test utilizado para la determinación de fosfatos en agua de mar se basa en la reacción de los iones fosfatos con una disolución compuesta de ácido molibdico, ácido ascórbico y antimonio trivalente que actúa como catalizador. El complejo resultante se reduce in situ para dar un compuesto azul (azul de fosfomolibdeno) que se mide espectrofotométricamente a 690 nm en cubetas de 10 mm. El intervalo de medida del test en cubetas empleado para la determinación de fosfatos es: 0,05-5,00 mg/L de P-PO₄³⁻. El procedimiento es análogo a EPA 365.2 (EPA, 1996c), APHA 4500-P E (APHA, 1998) y UNE-EN 1189 (AENOR, 1997a).

La recta de calibrado utilizada para la determinación de la concentración de fosfato en la muestra se recoge en la ecuación 3.4:

$$[\text{P-PO}_4^{3-}] = 2,0486 \cdot \text{Absorbancia} (\lambda = 690 \text{ nm}) \quad (R^2 = 0,9996) \quad (\text{ec. 3.4})$$

La desviación estándar del procedimiento empleado es ±0,018 mg/L.

3. Cloruro y Sulfato

Los cloruros y sulfatos son dos parámetros de menor importancia en el desarrollo de la actividad acuícola, por lo que pueden ser controlados con menor frecuencia (generalmente diaria o semanalmente). En caso de ser necesario por algún problema operacional, la frecuencia de monitoreo puede ser aumentada.

Para la determinación de los iones cloruro y sulfato en agua de mar se utilizó la cromatografía iónica, de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 10304-2 (AENOR, 1997b). La cromatografía iónica es una variante de la Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC). Este método permite la separación y determinación de iones basado en el uso de resinas de

intercambio iónico. Cuando una muestra iónica atraviesa la columna, los iones presentes sufren una separación debido a las diferentes retenciones que suceden al interactuar con la fase fija de las columnas analíticas. Una vez separada, la muestra pasa a través de un detector conductímetro donde se registra la señal obtenida respecto al tiempo de retención.

El equipo empleado es un cromatógrafo iónico marca DIONEX modelo DX-120, que se muestra en la Figura 3.17. Este equipo está constituido por una bomba, un detector y una válvula de inyección. La columna cromatográfica es Ion Pac modelo As9-HC de 4 mm, el SRS (Self Regenerating Suppressor) de 4 mm modelo P/N 53946. El eluyente que transporta la muestra a analizar es una disolución acuosa 9 mM de Na_2CO_3 . El equipo dispone de un muestreador automático, modelo AS 40. Tras la incorporación de la muestra al eluyente, la mezcla pasa a través de una precolumna que retiene cualquier sólido suspendido que pudiera ocasionar algún daño en la columna. El detector de conductividad ASR-ULTRA mide la conductividad de la disolución en cada momento. Tras la medición, la señal se recoge en la estación de trabajo (software PeakNet) donde se integra y se traduce a unidades de concentración mediante una calibración previa. El equipo proporciona unos cromatogramas donde la posición de los máximos indica el ión presente (carácter cualitativo) y su área indica la cantidad existente de dicho ión (carácter cuantitativo). Para la determinación de los iones cloruro y sulfato en muestras de agua de mar fue necesario un factor de dilución de 500 previo a introducir las muestras al equipo, dado que una concentración de 65 mg/L de cloruros es el límite para asegurar el correcto funcionamiento del cromatógrafo utilizado. Dada la elevada concentración del ión cloruro en agua de mar, esa gran dilución era necesaria. Además de los iones cloruro y sulfato, también fue posible la lectura de nitratos mediante esta técnica, comparando de esta forma las concentraciones de nitrato medidas mediante cromatografía iónica y mediante espectrofotometría. En la Figura 3.16 se muestra un cromatograma de una de las muestras de agua de mar analizadas mediante este equipo. En este cromatograma se refleja la elevada presencia del ión cloruro respecto a los otros dos iones detectados (nitrato y sulfato).

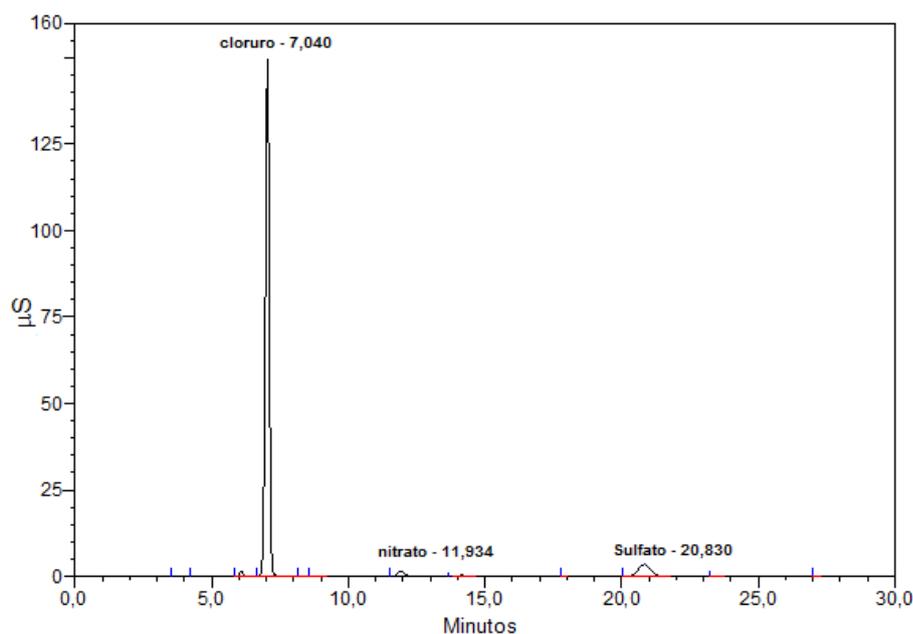


Figura 3.16. Cromatograma de agua de mar obtenido mediante el cromatógrafo iónico DIONEX modelo DX-120

4. Materia Orgánica

4.1. Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅)

La medida de DBO₅ se realiza mediante botellas Oxitop (Figura 3.17), de acuerdo al método descrito en el Standard Methods 5210-B (APHA, 1998).

4.2. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

El método de determinación de demanda química de oxígeno (DQO) definido por el Standard Methods, establece que para concentraciones mayores de 2000 mg Cl⁻/L, el método analítico conduce a resultados erróneos. Por ello, para determinar la DQO de muestras de agua de mar se ha empleado el método "heat of dilution" definido por Ruttanagosrigit y Boyd (1989), referido a la determinación de DQO en aguas procedentes de la acuicultura, es decir, aguas con alta concentración de cloruros y valores de DQO menores de 250 mg/L.

Para eliminar la interferencia de cloruros se añade sulfato mercurico en una relación HgSO₄:Cl⁻ de 1:10. Como agente químico oxidante se utiliza dicromato potásico 0,05N y como solución ácida, ácido sulfúrico concentrado. La determinación de DQO se realiza valorando la muestra con sulfato amónico ferroso (FAS).

Para comprobar la reproducibilidad de las medidas y la idoneidad del método empleado para la determinación de la DQO, se realizaron varias medidas de cada muestra, y el valor del

titrante gastado desde la bureta para la valoración se mantenía constante. Lo mismo ocurría en la valoración del blanco. Con lo cual se confirma la reproducibilidad de las medidas.

4.3. Carbono Orgánico Total (COT)

El equipo empleado para la determinación del COT es un analizador de carbono orgánico total TOC-V Shimadzu (Figura 3.17). Este equipo efectúa el análisis de COT en agua mediante oxidación química a alta temperatura (combustión) y posterior detección por infrarrojo no dispersivo (IRND) del CO₂ generado. La medida de COT se realiza de acuerdo a la norma UNE-EN 1484 (AENOR, 1998). Si las muestras se introducen filtradas al equipo, la medida que éste proporciona es el carbono orgánico disuelto (COD).

5. Oxígeno disuelto

El oxígeno disuelto es uno de los parámetros fundamentales que es necesario controlar y monitorear, para el correcto funcionamiento de la actividad acuícola. Puede determinarse analíticamente usando el método Winkler y una sencilla titulación, sin embargo para la medida del oxígeno disuelto en agua en el presente trabajo se empleó el medidor HACH Sension 6 (Figura 3.17). La medida se realiza de acuerdo a la norma UNE-EN 25814 (AENOR, 1994a). El medidor consta de un electrodo que produce una señal proporcional a la concentración del oxígeno en el agua. La calibración de este equipo es rápida, ya que se realiza en un solo punto. Y presenta compensación de temperatura, presión atmosférica y salinidad, proporcionando de forma precisa la concentración de oxígeno disuelto. Este medidor proporciona además la concentración de oxígeno disuelto en términos de porcentaje de saturación. El porcentaje de saturación es la cantidad de oxígeno disuelto en la muestra de agua comparada con la cantidad máxima que podría estar presente a la misma temperatura.

La calibración continua de este equipo garantiza la correcta medida en el rango de concentraciones 0-20 mg/L, ó 0-200% saturación, con una resolución de 0,01 mg/L en el intervalo de temperaturas 0-50 °C.

El rango óptimo de oxígeno disuelto para el cultivo de dorada es del 90-100% de saturación (Blancheton, 2000). Concentraciones inferiores al 70% y superiores al 110% de saturación son estresantes para el crecimiento de esta especie en circuito cerrado.

6. Dióxido de Carbono

El dióxido de carbono es otro de los parámetros fundamentales que debe controlarse en el cultivo de dorada y lubina. Concentraciones inferiores a 10 mg/L de CO₂ deben mantenerse para el desarrollo óptimo de estas especies (Lawson, 1995). Para la medida del dióxido de

carbono disuelto en agua se ha empleado el medidor portátil Oxyguard GO2P (Figura 3.17). Este instrumento proporciona la medida de CO₂ libre disuelto en agua, que es el CO₂ que afecta a los peces. La medida realizada por este instrumento se obtiene a partir de la presión parcial del dióxido de carbono en el agua y no se basa en la medida del pH, como sucede en otros medidores de CO₂. La medida realizada por el equipo Oxyguard GO2P no incluye carbonatos u otras sustancias disueltas, por tanto, es una medida más exacta que la obtenida por titración, cuya lectura sí incluye la presencia de carbonatos u otras especies. Además la medida obtenida está compensada con la temperatura en el rango 3 – 35°C. El intervalo de medida del equipo utilizado es de 0 a 50 mg/L de dióxido de carbono disuelto.

Este equipo es fácil de calibrar y la calibración se mantiene durante largos periodos de tiempo. El equipo proporciona directamente la medida al introducir la sonda calibrada en el agua.

7. Cloro libre y cloro combinado

El cloro libre y cloro combinado (cloraminas) es un subproducto resultante del tratamiento de electro-oxidación de aguas con cloruro. Es uno de los parámetros más controlados durante los experimentos de electro-oxidación realizados en la presente tesis, por razones de seguridad, ya que tanto el cloro libre como las cloraminas son nocivos para los peces.

El cloro presente en las muestras fue medido mediante el método colorimétrico DPD (N,N-dietil-p-fenilendiamina), que es el único método de los propuestos en el Standard Methods recomendado para la medida de cloro en agua de mar y estuarios. El método está basado en la oxidación de N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPD), el cual se torna a rosa en presencia de fuertes oxidantes. La intensidad del color rosa es proporcional a la concentración de cloro presente en la muestra. La intensidad del color fue medida mediante un espectrofotómetro HANNA, modelo HI 95734 (Figura 3.17). Este equipo permite el análisis de concentraciones de cloro libre y total en el rango 0,00 - 10,00 mg/L. El equipo se calibra fácilmente y de forma precisa mediante soluciones estándar certificadas.

El método en el que se basa el medidor HI 95734 es una adaptación del método EPA 330.5 (EPA, 1996a) y del método 4500-Cl G del Standard Methods (APHA, 1998).

8. Bromuro y bromato

El ión bromuro está presente en agua de mar en una concentración promedio de 65 mg/L. La dilución de la muestra (necesaria por la alta concentración de cloruro) para la determinación de la concentración de bromuro en el cromatógrafo iónico no es posible dado que la concentración de ión cloruro en agua de mar es unas 270 veces superior a la del bromuro, por

lo que la dilución “enmascara” la concentración real de bromuro en agua de mar. Por lo tanto, para la determinación de bromuro en presencia de tan alta concentración de cloruro sólo es posible mediante la eliminación previa de los cloruros al análisis por cromatografía. Para la eliminación de cloruros se han empleado unos filtros de plata (OnGuard II Ag, Dionex Corporation), en los que precipita el cloruro de la muestra. Una vez precipitados los cloruros, la muestra se analiza en el cromatógrafo iónico.

La concentración de bromuro contenida en el agua de mar representa un potencial de formación de bromatos durante la electro-oxidación. La determinación analítica de bromatos en muestras electro-oxidadas se realizó de acuerdo a UNE-EN ISO 15061 (AENOR, 2002). Previo al análisis de bromatos, se añade tiosulfato sódico a las muestras electro-oxidadas para detener la reacción con el cloro libre. La formación de bromatos se produce durante la electro-oxidación, al final de los experimentos cuando se ha eliminado más del 85% de amonio inicial a oxidar.

9. Trihalometanos (THMs)

Los trihalometanos son compuestos no frecuentes en agua de mar procedente del sector acuícola, pero son uno de los subproductos más comunes encontrados tras el tratamiento de aguas mediante electro-oxidación y cuya concentración debe ser controlada. Se trata de compuestos químicos volátiles que se generan durante el proceso de electro-oxidación del agua por la reacción de la materia orgánica, aún no tratada, con el cloro producido durante el tratamiento electroquímico. En esta reacción se reemplazan tres de los cuatro átomos de hidrógeno del metano (CH_4) por átomos halógenos.

Muchos trihalometanos son considerados peligrosos para la salud y el medio ambiente e incluso carcinógenos (Budziak et al., 2007). En la Tabla 3.2 se recogen los trihalometanos más comunes, ordenados por peso molecular.

El procedimiento utilizado en el presente trabajo para el análisis de estos compuestos está basado en el método EPA 8021 B (EPA 1996d) y APHA 6232 C (APHA, 1998), para la determinación de compuestos orgánicos volátiles halogenados, mediante cromatografía de gases con inyección acuosa directa y detector de captura de electrones. La introducción de la muestra se realiza mediante un inyector headspace 7694 Agilent y una columna HP-1 metilsilicona (30 mm x 0,53 mm y espesor 2,65 micras).

Los principales THMs detectados en las muestras de agua electrooxidadas en este trabajo son: cloroformo (CHCl_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) y bromoformo (CHBr_3).

Tabla 3.2. THMs más comunes ordenados por peso molecular

| Fórmula Molecular | Nombre IUPAC | Nombre común | Molécula |
|----------------------|---------------------|--------------|--|
| CHF ₃ | trifluorometano | fluoroformo |  |
| CHClF ₂ | clorodifluorometano | - |  |
| CHCl ₃ | triclorometano | cloroformo |  |
| CHBrCl ₂ | bromodiclorometano | - |  |
| CHBr ₂ Cl | dibromoclorometano | - |  |
| CHBr ₃ | tribromometano | bromoformo |  |
| CHI ₃ | triiodometano | iodoformo |  |

En la Figura 3.17 se recogen las imágenes de algunos de los equipos utilizados en los análisis físico-químicos realizados a las muestras de agua de mar recogidas en la piscifactoría.



Figura 3.17. Equipos utilizados en los análisis físico-químicos de agua de mar

3.2.3 Parámetros microbiológicos

Otro parámetro que fue analizado en la parte experimental de la presente tesis fue la concentración de patógenos (bacterias y virus) presente en los circuitos de cultivo de la piscifactoría bajo estudio. Conocida la metodología para el análisis de bacterias y virus, se pasó a estudiar el efecto de la tecnología de electro-oxidación sobre la eliminación y/o inactivación de dichos patógenos.

1. Bacterias

El género bacteriano que más habitualmente se ha relacionado con la mortalidad, tanto de moluscos como de peces y crustáceos, es el género *Vibrio*. La *Vibriosis* es la forma genérica para denominar las enfermedades causadas por especies del género *Vibrio* en animales acuáticos. La *vibriosis* está presente en todo el mundo y el cultivo intensivo de estos animales en sistemas de acuicultura favorece la aparición de esta enfermedad. En peces, la *vibriosis* es una de las enfermedades más problemáticas y prevalentes en especies cultivadas y silvestres, que puede causar grandes mortalidades y que implica graves pérdidas para la acuicultura. Afecta principalmente a especies marinas y de aguas salobres, pero también a especies de agua dulce (López, 2012). El principal factor desencadenante de los brotes de *Vibriosis* es el aumento de la temperatura, aunque también influye el hacinamiento y la contaminación orgánica del agua (REDVET, 2008).

Durante la parte experimental de este trabajo fueron analizadas bacterias totales y *Vibrionáceas*. El laboratorio con el que cuenta la piscifactoría bajo estudio, tiene puesta a punto la técnica de medición de estas bacterias, midiéndose periódicamente en el agua de entrada a las piscinas y tras los sistemas de tratamiento. Para la determinación de las Unidades Formadoras de Colonias (UFC) de las bacterias totales se hicieron siembras en placas de Agar Marino, un medio no selectivo en el que crecen todo tipo de bacterias. Las diluciones se prepararon mediante disolución estéril de NaCl 34 g/L. Para el conteo de las bacterias *vibrionáceas*, las siembras se realizaron en Agar TCBS (Agar Tiosulfato-Citrato-Bilis-Sacarosa) un medio de cultivo altamente selectivo para el cultivo y aislamiento de bacterias *vibrio* e inhibidor para la mayoría de las bacterias, debido a sus componentes nutricionales, la concentración de sales y el pH fuertemente alcalino. Este medio permite diferenciar las *vibrio* presentes de otras bacterias. La misma muestra de agua de cultivo fue sembrada en Agar Marino y en Agar TCBS, para determinar qué porcentaje del total de bacterias pertenecen al género *Vibrio*. Para la bacteriología en agua, las muestras se recogen en frascos estériles y se llenan dos tercios del volumen total del recipiente. Se recoge 1,0 mL de la muestra y se pone en un tubo con 9 mL de disolución salina. Se coge de nuevo 1,0 mL de la primera dilución y se pone en otro tubo con otros 9 mL de disolución salina, de esta forma se tiene en el primer tubo

una dilución de 10^{-1} y en el segundo tubo una de 10^{-3} . Se retira 1,0 mL de cada dilución y se siembra en placas petri con Agar Marino y con Agar TCBS, consiguiendo en las placas una dilución final de 10^{-3} y 10^{-4} , respectivamente. Las muestras se incuban a 37°C durante 24 - 48 horas, transcurrido este tiempo, se cuentan las UFC. La determinación fue realizada según los métodos de cultivo y recuento de bacterias definidos en el Standard Methods 9260 (APHA, 1998). En la Figura 3.18 se muestran las placas petri con medio de cultivo Agar Marino (placa de la izquierda) y con medio Agar TCBS (placa de la derecha). El medio TCBS distingue los vibrios no fermentadores de sacarosa (SNFV), donde se incluye *Vibrio parahaemolyticus* (colonias de color verde en la placa tras la incubación) y los vibrios fermentadores de sacarosa (SFV), donde se incluye el *Vibrio cholera* (colonias de color amarillo en la placa).



Figura 3.18. Medios de cultivo: Agar Marino (izda) y Agar TCBS (dcha)

2. Virus

La metodología y estudio de la inactivación de virus mediante la tecnología de electro-oxidación fue llevada a cabo en el departamento de Microbiología de la Universidad de Málaga, contando con los equipos e instrumentación y la experiencia en el campo de análisis microbiológico centrado en virus, con que cuenta este grupo investigador. Los virus bajo estudio fueron: VNNV, RGNNV, LCDV y EHNV.

La detección del genoma viral en cultivos celulares se realizó mediante la técnica de amplificación genómica a tiempo real, RT-PCR. El RNA se extrajo a partir de 3 pocillos inoculados con una misma dilución vírica utilizando el kit Total RNA from Tissues and Cells (REAL), siguiendo las recomendaciones de la casa comercial. La síntesis de ADN se realizó utilizando cebadores arbitrarios con el kit comercial GoScript™ Reverse Transcriptase System (Promega).

En la Tabla 3.3 se resume la metodología y el equipo empleado en el análisis de cada uno de los parámetros de calidad de agua considerados en esta tesis.

Tabla 3.3. Métodos utilizados en el análisis físico-químico y microbiológico de las aguas de la piscifactoría

| | Parámetro | Método-Standard utilizado | Equipo |
|----------|---------------------------|--|--|
| FÍSICOS | pH, potencial Redox | APHA 4500-H ⁺ B. Potenciometría con electrodo específico. | pHmetro portátil Crison PH-25 |
| | Alcalinidad | UNE-EN ISO 9963-1:1996; UNE-EN ISO 9963-2:1996 | Valoración con HCl y fenolftaleína |
| | Conductividad | UNE-EN 27888:1994; APHA-2520 B | Conductímetro portátil Crison CM-35 |
| | Salinidad | UNE-EN 27888:1994 | Conductímetro portátil Crison CM-35 |
| | Temperatura | APHA-2550 | Sonda de temperatura |
| | Turbidez | APHA-2130B; UNE-EN ISO 7027:2001 | Turbidímetro y cubetas Turbiquant 3000 IR |
| | Color | UNE-EN ISO 7887:2012 | Espectrofotómetro VIS Spectroquant Pharo 100 (Merck) |
| QUÍMICOS | Nitrógeno Amoniacal Total | EPA 350.1; APHA 4500-NH3-D; ISO 7150/1; | Espectrofotómetro VIS Spectroquant Pharo 100 (Merck) |
| | Nitrito | EPA 354.1; APHA 4500-NO2-B; UNE-EN 26777 | Espectrofotómetro VIS Spectroquant Pharo 100 (Merck) |
| | Nitrato | APHA 4500-NO3-B | Espectrofotómetro VIS Spectroquant Pharo 100 (Merck) |
| | Fosfato | EPA 365.2; APHA 4500-P E; UNE-EN 1189 | Espectrofotómetro VIS Spectroquant Pharo 100 (Merck) |
| | Cloruro | APHA 4500-CL-F; UNE-EN ISO 10304-2:1997 | Cromatógrafo iónico DIONEX modelo DX-120 |
| | Sulfato | UNE-EN ISO 10304-2:1997 | Cromatógrafo iónico DIONEX modelo DX-120 |
| | DBO ₅ | APHA 5210-B | Botellas Oxitop |
| | DQO | Heat of Dilution (Ruttanagosrigit y Boyd, 1989) | Valoración con FAS |
| | COT | UNE-EN 1484 | Combustión catalítica y medida del dióxido de carbono producido mediante Analizador TOC-V Shimadzu.) |
| | Oxígeno disuelto | UNE-EN 25814:1994 | Sonda portátil HACH Sension 6 |
| | Dióxido de carbono | -- | Sonda portátil Oxyguard GO2P |

Tabla 3.3. (Continuación) Métodos utilizados en el análisis físico-químico y microbiológico de las aguas de la piscifactoría

| | Parámetro | Método-Standard utilizado | Equipo |
|-----------------|-------------------------|---|--|
| QUÍMICOS | Cloro Libre y Combinado | Método colorimétrico DPD (N,N-dietil-p-fenilendiamina): EPA 330.5; APHA 4500-Cl | Espectrofotómetro HANNA, modelo HI 95734 |
| | Bromuro | UNE-EN ISO 10304-2:1997 | Filtros de plata (OnGuard II Ag, Dionex Corporation) y cromatógrafo iónico DIONEX |
| | Bromato | UNE-EN ISO 15061:2002 | Filtros de plata (OnGuard II Ag, Dionex Corporation) y cromatógrafo iónico DIONEX |
| | Trihalometanos | EPA 8021 B y APHA 6232 C | Cromatógrafo de gases con inyección acuosa directa y detector de captura de electrones |
| MICROB. | Bacterias | APHA 9260 | Conteo en placas Petri con Agar Marino y Agar TCBS |
| | Virus | Técnica de amplificación genómica a tiempo real, RT-PCR | Kit Total RNA from Tissues and Cells (REAL) y kit comercial GoScript™ Reverse Transcriptase System (Promega) |

3.3 Referencias:

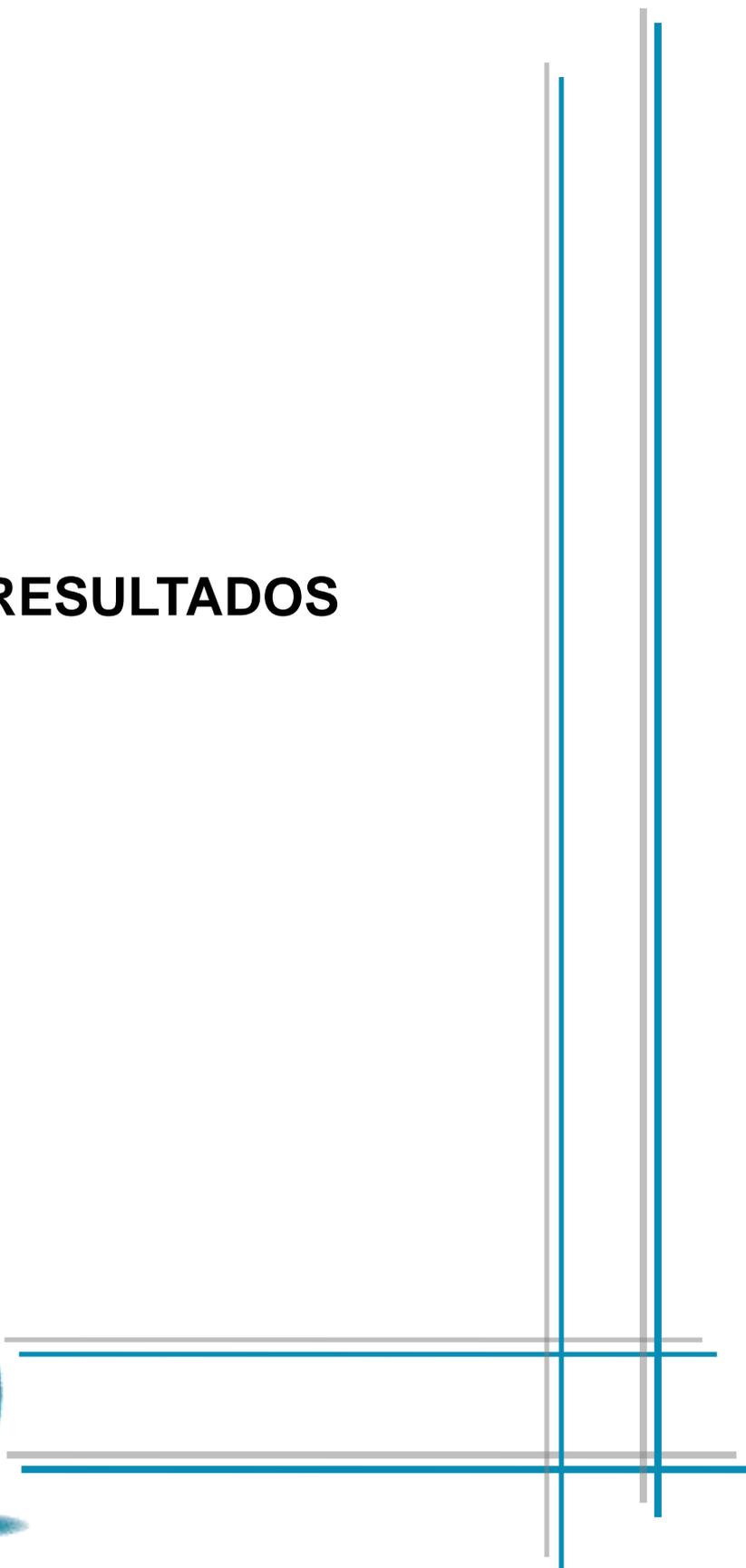
- AENOR, 1994a. UNE-EN 25814. Calidad del agua. Determinación del oxígeno disuelto. Método electroquímico (ISO 5814:1990).
- AENOR, 1994b. UNE-EN 26777. Calidad del agua. Determinación de nitrito. Método de espectrofotometría de absorción molecular (ISO 6777:1984).
- AENOR, 1994c. UNE-EN 27888. Calidad del agua. Determinación de la conductividad eléctrica (ISO 7888:1985).
- AENOR, 1996a. UNE-EN ISO 9963-1. Calidad del agua. Determinación de la alcalinidad. Parte 1: Determinación de la alcalinidad total y compuesta (ISO 9963-1:1994).
- AENOR, 1996b. UNE-EN ISO 9963-2. Calidad del agua. Determinación de la alcalinidad. Parte 2: Determinación de la alcalinidad del carbonato (ISO 9963-2:1994).
- AENOR, 1997a. UNE-EN 1189. Calidad del agua. Determinación del fósforo. Método espectrométrico con molibdato amónico.
- AENOR, 1997b. UNE-EN ISO 10304-2. Calidad del agua. Determinación de aniones disueltos por cromatografía iónica en fase líquida. Parte 2: Determinación de bromuro, cloruro, nitrato, nitrito, ortofosfato y sulfato en aguas residuales (ISO 10304-2:1995).
- AENOR, 1998. UNE-EN 1484. Análisis del agua. Directrices para la determinación del carbono orgánico total (COT) y del carbono orgánico disuelto (COD).
- AENOR, 2001. UNE-EN ISO 7027:2001. Calidad del agua. Determinación de la turbiedad. (ISO 7027:1999).
- AENOR, 2002. UNE-EN ISO 15061. Calidad del agua. Determinación del bromato disuelto. Método por cromatografía iónica en fase líquida (ISO 15061:2001).
- AENOR, 2012. UNE-EN ISO 7887. Calidad del agua. Examen y determinación del color (ISO 7887:2011).
- APHA, 1998. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 20th ed.; American Public Health Association, Washington, DC.
- Bendschneider, K, Robinson, R. 1952. A New Spectrophotometric Method for the Determination of Nitrite in Sea Water. Journal of Marine Research 11:87 - 96.
- Blancheton J. P. 2000. Developments in recirculation systems for Mediterranean fish species. Aquacultural Engineering 22, 17-31.

- Budziak, D., Richard, Jr., L., Beltrame, E., Carasek, E., 2007. Monitoring the formation of trihalomethanes in the effluents from a shrimp hatchery. *Environmental Monitoring and Assessment* 127 (1-3), 435-444.
- Conijeski D. 2008. PLANDAC (Plan Nacional de Desarrollo de la Acuicultura), Proyect TCP/URU/3101.
www.dinara.gub.uy/web_dinara/images/stories/file/Curso_Ingenieria_Cultivos.pdf
- Ebeling, J.M., Welsh, C.F., rishell, K.L. 2006. Performance evaluation of the Hydrotech belt filter using coagulation/flocculation aids (alum/polymers) for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating microscreen backwash effluent. *Aquacultural Engineering* 35, 61-77.
- Eding, E.H., Kamstra, A., Verreth, J.A.J., Huisman, E.A., Klapwijk, A., 2006. Design and operation of nitrifying trickling filters in recirculating aquaculture: A review. *Aquacultural Engineering* 34, 234-260.
- El-Sherif S., Bejan D., Bunce N. 2010. Electrochemical oxidation of sulfide ion in synthetic sour brines using periodic polarity reversal at Ebonex® electrodes. *Canadian Journal of Chemistry*, 88 (9), 928-936.
- EPA, 1993. Method 350.1. Determination of ammonia nitrogen by semi-automated colorimetry. Environmental Protection Agency. Washington, D.C.
- EPA, 1996a. Method 330.5. Total Residual Chlorine by spectrophotometer. Environmental Protection Agency. Washington, D.C.
- EPA, 1996b. Method 354.1. Nitrite by spectrophotometry. Environmental Protection Agency. Washington, D.C.
- EPA, 1996c. Method 365.2. Phosphorus by colorimetry. Environmental Protection Agency. Washington, D.C.
- EPA, 1996d. Method 8021 B. Aromatic Halogenated Volatiles by Gas Chromatography using photoionization and/or electrolytic conductivity detectors. Environmental Protection Agency. Washington, D.C.
- Eshchar M., Lahav O., Mozes N., Peduel A., Ron B., 2006. Intensive fish culture at high ammonium and low pH. *Aquaculture* 255, 301-313.
- García, A. 1998. Influencia de la alimentación de los reproductores en la calidad de la puesta y el cultivo larvario de la dorada (*Sparus aurata* L.). Tesis Doctoral. Dep. Fisiología y Farmacología. Universidad de Murcia.

- Gendel, Y., Lahav, O. 2013. A novel approach for ammonia removal from fresh-water recirculated aquaculture systems, comprising ion exchange and electrochemical regeneration. *Aquacultural Engineering* 52, 27-38.
- ISO, 1984. ISO 7150-1. Water quality. Determination of ammonium. Part 1: Manual spectrometric method.
- Jan, J.-F., White, R.E., Griffin, R.B., 1993. Parametric studies of the formation of calcareous deposits on cathodically protected steel in seawater. *Journal of the Electrochemical Society*, 140, 1275–1280.
- Kraft A, Stadelmann M, Blaschke M, Kreysig D, Sandt B, Schroder F, Rennan J. 1999. Electrochemical water disinfection. Part II. Hypochlorite production from potable water, chlorine consumption and the problem of calcareous deposits. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (8) 895-902.
- Lawson, T. B. 1995. *Fundamentals of Aquacultural Engineering*. New York: Chapman and Hall, New York. 355 pp.
- Lee, H.-J., Hong M.-K., Moon, S.-H. 2012. A feasibility study on water softening by electrodeionization with the periodic polarity change. *Desalination* 284, 221-227.
- López, M.C., 2012. Epidemiología y cinética de crecimiento y supervivencia de vibrio parahaemolyticus en moluscos bivalvos de interés comercial. Tesis Doctoral. Dep. Patología Animal. Universidad de Zaragoza.
- Mook, W.T., Chakrabarti, M.H., Aroua, M.K., Khan, G.M.A., Ali, B.S., Islam, M.S., Abu Hassan, M.A. 2012. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review. *Desalination* 285, 1–13
- Panizza M., Cerisola G. 2005. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta* 51, 191-199.
- REDVET. 2008. Revista electrónica de Veterinaria. Principales patologías bacterianas en la piscicultura española www.veterinaria.org/revistas/redvet/
- Riley, J.P. 1953. The Spectrophotometric Determination of ammonia in natural water with particular reference to sea-water. *Analytica Chimica Acta* 9, 575-589.
- Rodier, J. 1981. *Análisis de las aguas. Aguas naturales, aguas residuales y agua de mar*. Ediciones Omega. Barcelona-España, pp.1059.
- Ruttanagosrigit, W., Boyd, C.E., 1989. Measurement of chemical oxygen demand in waters of high chloride concentration. *J. Aquacult. Soc.* 20, 170–172.

- Rychen, P., Pupunat, L., Haenni, W., Santoli, E. 2003. Water treatment applications with BDD electrodes and the DiaCell_ concept. *New diamond and frontier carbon technology* 13 (2), 109–117.
- Schmalz V, Dittmar T, Haaken D, Worch E. 2009. Electrochemical disinfection of biologically treated wastewater from small treatment systems by using boron-doped diamond (BDD) electrodes – Contribution for direct reuse of domestic wastewater. *Water Research*, Volume 43, Issue 20, 5260-5266.
- Timmons, M.B., Summerfelt, S.T., Vinci, B.J., 1998. Review of circular tank technology and management. *Aquacultural Engineering* 18, 51-69.

4 RESULTADOS



4.1 Caracterización de un Sistema de Recirculación de agua en Acuicultura

Los Sistemas de Recirculación de agua en Acuicultura (SRA) son la tecnología preferida para proporcionar una adecuada calidad del agua de cultivo en sistemas intensivos de acuicultura, ya que son sostenibles, compatibles con el medio ambiente y tienen la capacidad de garantizar la seguridad y la calidad del pescado producido.

Un elemento fundamental de los SRA es el biofiltro donde tiene lugar la nitrificación, es decir, la oxidación del amonio (Timmons et al., 2009). A pesar de las importantes ventajas de los SRA existe muy poca información sobre el impacto de la salinidad en la nitrificación. Varios autores (Chen et al., 2006; Rusten et al., 2006) han señalado que la velocidad promedio de eliminación de amonio se reduce en agua salada frente al agua dulce. Chen et al. (2006) reportaron que muchas compañías de ingeniería, así como resultados obtenidos en experimentos a escala piloto a largo plazo, con sistemas de recirculación de agua dulce y salada, sugieren que la tasa de eliminación promedio de amonio en agua salada es aproximadamente 37% menor que en agua dulce. Rusten et al. (2006) reportaron, a partir de datos de granjas comerciales de cultivo de peces que operan a una salinidad de 21.000 – 24.000 mg/L, que la tasa de nitrificación era aproximadamente un 60% de la esperada en un sistema de agua dulce. Estos autores también han observado que toma significativamente más tiempo aclimatar completamente un biofiltro en agua salada que en agua dulce. Además, cambios abruptos de salinidad de más de 5 g/L producen un shock en las bacterias nitrificadoras y causan una disminución de las tasas de eliminación, tanto de nitrógeno amoniacal, como de nitrógeno en forma de nitrito (Hochheimer, 1990). Además, el porcentaje de amonio no ionizado incrementa al aumentar el pH del agua, por lo tanto, se esperan mayores niveles de amonio no ionizado en sistemas marinos, donde el pH está en torno a 8,0. Por lo tanto, se debe prestar mayor atención al diseño de biofiltros para tratamiento de agua salada que para tratamiento de agua dulce.

Dada la limitada información en la literatura sobre el potencial de la nitrificación en sistemas acuícolas marinos, este trabajo pretende contribuir a una mejor comprensión de los biofiltros instalados en este tipo de sistemas. Para ello se ha caracterizado el comportamiento de un SRA marino instalado en una piscifactoría ubicada en Cantabria. A continuación se recoge, la caracterización del comportamiento de los biofiltros trickle realizada por comparación de las propiedades físicas, químicas y microbiológicas del agua de mar recogida a la entrada y salida del tratamiento biológico. Además, se ha estudiado la cinética de nitrificación y se han obtenido las constantes cinéticas de oxidación de amonio en los biofitros (apartado 4.1.2). Estos resultados ayudarán a un mejor diseño y a la mejora del rendimiento del sistema de recirculación comercial bajo estudio.

4.1.1 Comportamiento de un Sistema de Recirculación de agua en Acuicultura comercial.

El análisis del sistema de recirculación bajo estudio, descrito en el apartado 3.1.1, fue llevado a cabo durante 2 años en diferentes periodos discontinuos (invierno 2008 y primavera 2009), con el fin de caracterizar el funcionamiento del SRA y establecer diferencias de comportamiento en el mismo, acusadas por la variabilidad de la calidad del agua. Los resultados que se recogen a continuación corresponden al comportamiento del sistema de biofiltros presente en dicho SRA. Para lo cual se analizaron parámetros físicos, químicos y microbiológicos del agua de mar a la entrada y salida del sistema de biofiltros trickle.

Como ya se ha mencionado en la introducción de la presente tesis, las principales consideraciones sobre el manejo de sistemas de recirculación abarcan: el control del nitrógeno amoniacal total (TAN), los nitritos, la demanda biológica de oxígeno, la temperatura del agua y el anhídrido carbónico. De ahí que en esta sección se recojan los principales resultados referentes a estos parámetros que se deben controlar en sistemas de acuicultura intensivos. Estos parámetros de calidad de agua no actúan independientemente, sino que están interrelacionados, de tal forma, que el control del sistema de cultivo puede resultar complejo. Por ello es importante entender las interrelaciones existentes entre los parámetros de calidad de agua, para lo cual se debe efectuar con continuidad el monitoreo de los mismos para que los valores de dichas variables sean los permitidos y no excedan los correctos para cada especie en cultivo, evitando el estrés de los animales, el retraso de su crecimiento e incluso la muerte con la pérdida total de la producción.

Con el fin de facilitar la caracterización del sistema de recirculación bajo estudio, se recoge de nuevo el diagrama de dicho SRA (Figura 4.1). Cada uno de los elementos que constituyen este sistema de tratamiento se ha descrito en el apartado 3.1.1.

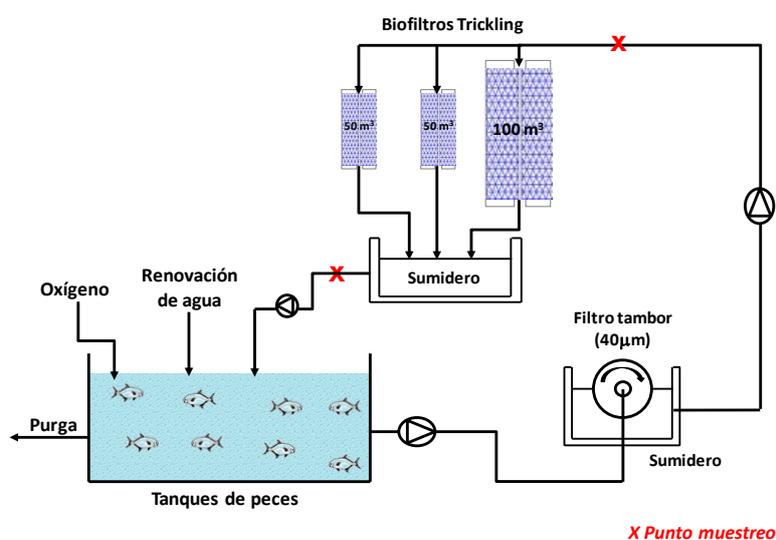


Figura 4.1. Esquema del Sistema de Recirculación instalado en la piscifactoría

En la Tabla 4.1 se recogen las principales características de operación del SRA en el periodo muestreado.

Tabla 4.1. Características de operación del Sistema de Recirculación bajo estudio

| Especie cultivada | Peso pez (g) | Biomasa (kg) | Pienso (kg/día) | Volumen de agua a tratar (m³) | Densidad de cultivo (kg/m³) |
|--------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|---|---|
| Alevines de dorada | 3,46 - 5,18 (4,32) | 5716 - 10083 (8018) | 140 - 520 (328) | 260 - 375 (343) | 16,1 - 32,4 (24) |

() Entre paréntesis se recogen los valores promedio durante el periodo muestreado

Tal y como se indica en la Tabla 4.1, la especie de cultivo analizada en el SRA fueron alevines de dorada, cuyo peso promedio durante los 18 días de muestreo fue de 4,32 gramos. La densidad de cultivo en este sistema, es decir, la biomasa de peces cultivada por unidad de volumen de agua, osciló entre 16 y 32 kg/m³, siendo el valor promedio de 24 kg/m³. Estas densidades de cultivo están en concordancia con los valores recogidos en la bibliografía (Papoutsoglou et al., 1999; Halachmi, 2007, 2012; Sammouth et al., 2009). De acuerdo a la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, FAO (2005-2013) cuando las doradas son criadas en tanques, se usan densidades muy altas entre 15-45 kg/m³, por lo que se necesita la inyección de oxígeno para asegurar la supervivencia de los peces.

La alimentación proporcionada a los alevines de dorada en el periodo estudiado osciló entre 140 y 520 kg de pienso. Se trata de una dieta artificial seca formulada, rica en proteínas (50-60%). La ración de pienso proporcionada a los peces en relación a la biomasa existente osciló entre 2,1 y 3,4 % para el periodo de invierno 2008 y entre 4,7 y 5,9% para el segundo periodo muestreado (primavera 2009). El pienso que se proporciona al sistema es directamente proporcional a la biomasa de peces existente en el sistema y al peso promedio de los mismos. Como ya se ha descrito en la parte experimental de la presente tesis, los peces son alimentados mediante comederos automáticos que dispersan uniformemente el alimento en el tanque cada 10-15 minutos durante aproximadamente 8 horas. Los operarios de la piscifactoría añaden cada día el pienso correspondiente a primera hora de la mañana (7:00).

En la Tabla 4.2 se recogen los valores de biomasa de peces, volumen de agua de cultivo, densidad de cultivo y pienso alimentado al sistema para los 18 días de muestreo en el SRA.

Tabla 4.2. Características de operación en los diferentes días muestreados en el circuito de alevines

| Muestreo | Día | Biomasa de peces (kg) | Volumen de cultivo (m ³) | Densidad de cultivo (kg/m ³) | Masa de pienso alimentado (kg) |
|----------------|-----|-----------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------|
| Invierno 2008 | D1 | 6013 | 340 | 17,68 | 150 |
| | D2 | 5822 | 340 | 17,12 | 140 |
| | D3 | 5459 | 340 | 16,06 | 170 |
| | D4 | 6619 | 340 | 19,47 | 150 |
| | D5 | 9627 | 360 | 26,74 | 150 |
| | D6 | 7785 | 340 | 22,9 | 200 |
| | D7 | 8063 | 340 | 23,71 | 265 |
| | D8 | 8904 | 320 | 27,82 | 275 |
| | D9 | 8426 | 260 | 32,41 | 280 |
| | D10 | 8261 | 280 | 29,5 | 280 |
| Primavera 2009 | D11 | 8582 | 360 | 23,84 | 450 |
| | D12 | 9394 | 375 | 25,05 | 500 |
| | D13 | 8821 | 375 | 23,52 | 500 |
| | D14 | 10083 | 375 | 26,89 | 510 |
| | D15 | 8840 | 325 | 27,2 | 520 |
| | D16 | 8044 | 365 | 22,04 | 380 |
| | D17 | 8365 | 365 | 22,92 | 473 |
| | D18 | 9220 | 365 | 25,26 | 504 |

En la Figura 4.2 se muestra la evolución del peso promedio de los peces (eje vertical principal), de la biomasa de peces (eje vertical secundario) y de la masa de pienso suministrado durante los diferentes días muestreados. En la Figura 4.2 se observa que cuanto mayor es la biomasa que se cría, mayor es la cantidad de pienso que es necesario alimentar al sistema.

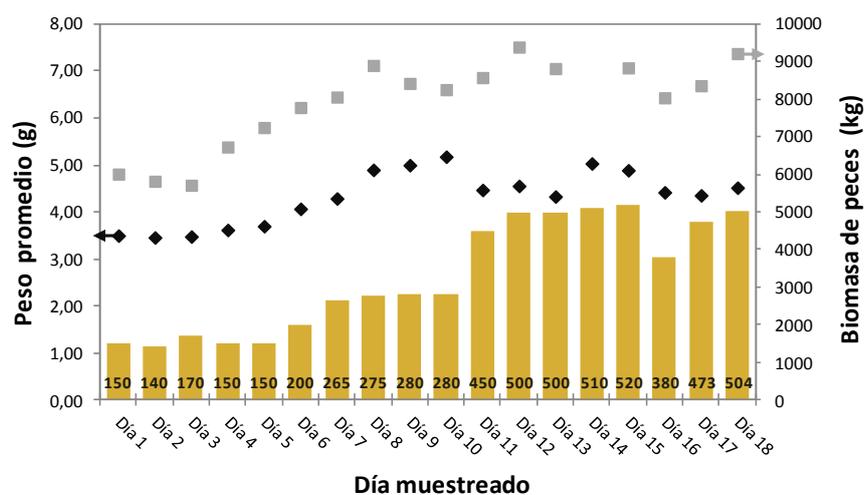


Figura 4.2. Evolución del peso promedio (◆), de la biomasa de los alevines de dorada (■) y de la masa de pienso alimentado al circuito (■) durante los 18 días muestreados

Las altas densidades de cultivo y el pienso no consumido están asociados a un deterioro de la calidad del agua de cultivo, de ahí la necesidad de un profundo control y conocimiento del sistema de tratamiento.

A continuación se recogen cada uno de los parámetros analizados en la corriente de agua a la entrada y salida del tratamiento biológico, constituido por 3 biofiltros trickle conectados en paralelo. Como parámetros químicos se han analizado: compuestos nitrogenados (amonio, nitrito y nitrato), materia orgánica (DBO₅, DQO y COT), gases en disolución (O₂ y CO₂), fosfatos y Trihalometanos (cloroformo, bromoformo, bromodiclorometano y dibromoclorometano). Como parámetros físicos del agua de cultivo se han analizado: temperatura, pH, turbidez, color y alcalinidad y como parámetros microbiológicos, se han analizado bacterias *Vibrio ssp.* y bacterias totales.

4.1.1.1 Parámetros químicos

1. Compuestos nitrogenados

Como ya se ha indicado en el apartado 1.2 de descripción de la calidad del agua de cultivo en los sistemas intensivos de recirculación acuícola, es vital la correcta eliminación de los compuestos nitrogenados dada la toxicidad del amoniaco, del nitrito y, en menor grado, del nitrato.

1.1. Amonio. Nitrógeno Amoniacal Total (TAN)

El amonio procedente de las excreciones de los peces y de la materia orgánica excedente del pienso no consumido debe ser eliminado para evitar su acumulación en el circuito de cultivo y que se alcancen niveles tóxicos para los peces. De acuerdo a la bibliografía (Blancheton, 2000; Eshchar et al., 2006) el nivel seguro de nitrógeno amoniacal total para el cultivo de alevines de dorada y lubina es <0,50 mg/L, para larvas <0,20 mg/L y para adultos de dorada y lubina <2 mg/L. El amoniaco es altamente tóxico para los peces, a muy baja concentración: 0,05-0,27 mg/L (Wajsbrodt et al., 1993; Person-Le Ruyet et al., 1997; Lemarie et al., 2004; Eshchar et al., 2006).

A continuación se recogen los valores de la concentración de TAN analizados a la entrada y salida del sistema de biofiltros durante el periodo muestreado. En la Figura 4.3 se muestra la evolución de la concentración de amonio en la corriente de entrada del sistema biológico, analizada durante 10 días consecutivos en el muestreo de invierno (diciembre 2008) en la franja horaria: 8:00 – 17:00 horas. En la Figura 4.3 se recoge en forma de barras, los kilogramos de pienso alimentados diariamente a la biomasa de peces existente en el circuito de alevines. Como se observa en la Figura 4.3, la tendencia del amonio durante los diferentes días es idéntica, creciente desde las 8:00 hasta las 16:00 horas. Además, se observa en esta Figura

que cuanto mayor es la cantidad de pienso proporcionada a los tanques, mayor es la concentración de amonio analizada en el agua a tratar en los biofiltros.

En la Figura 4.4 se muestra la evolución de la concentración de amonio analizada en las corrientes de entrada y salida del tratamiento biológico, durante 8 días sucesivos en el muestreo de primavera (marzo-abril 2009). Además se incluye en la Figura 4.4 la cantidad de pienso proporcionada cada uno de esos días. Al igual que en la Figura 4.3, en la Figura 4.4 se observa que la concentración de amonio a la entrada del sistema de tratamiento es creciente desde las 7:00 de la mañana (hora en que se comienza a alimentar a los peces) hasta aproximadamente las 18:00 - 19:00 horas. Algunos días (días 16 y 17 de la Figura 4.4), la concentración de amonio tras alcanzar su valor máximo, se mantiene constante durante una o varias horas. A partir de las 19:00 horas, la concentración de amonio disminuye progresivamente hasta la mañana siguiente, cuando se rellenan los comederos automáticos con la masa de pienso correspondiente. Los valores más bajos de concentración de amonio se logran en las horas nocturnas, alcanzándose el mínimo sobre las 06:00 horas. Al igual que se observaba en la Figura 4.3, cuanto mayor es la cantidad de pienso suministrado al sistema, mayor es la concentración de amonio muestreada. En la Figura 4.4 se recoge, además de la concentración de amonio a la entrada del tratamiento, la concentración de este compuesto a la salida del sistema biológico. Como se observa en la Figura 4.4, las diferencias de concentración de amonio entre el afluente y efluente del tratamiento biológico son mayores durante las horas diurnas que durante la noche. Es decir, durante la noche, la velocidad de nitrificación (oxidación de amonio a nitrito y posteriormente a nitrato) es menor que durante el día. Una disminución acusada en la biomasa de peces en las piscinas se traduce en una reducción de los niveles de amonio excretados (véase días 15 y 16 en la Figura 4.4): el día 16 se produjo la salida de peces hacia otras instalaciones de engorde, de ahí que los niveles de amonio de ese día sean menores.

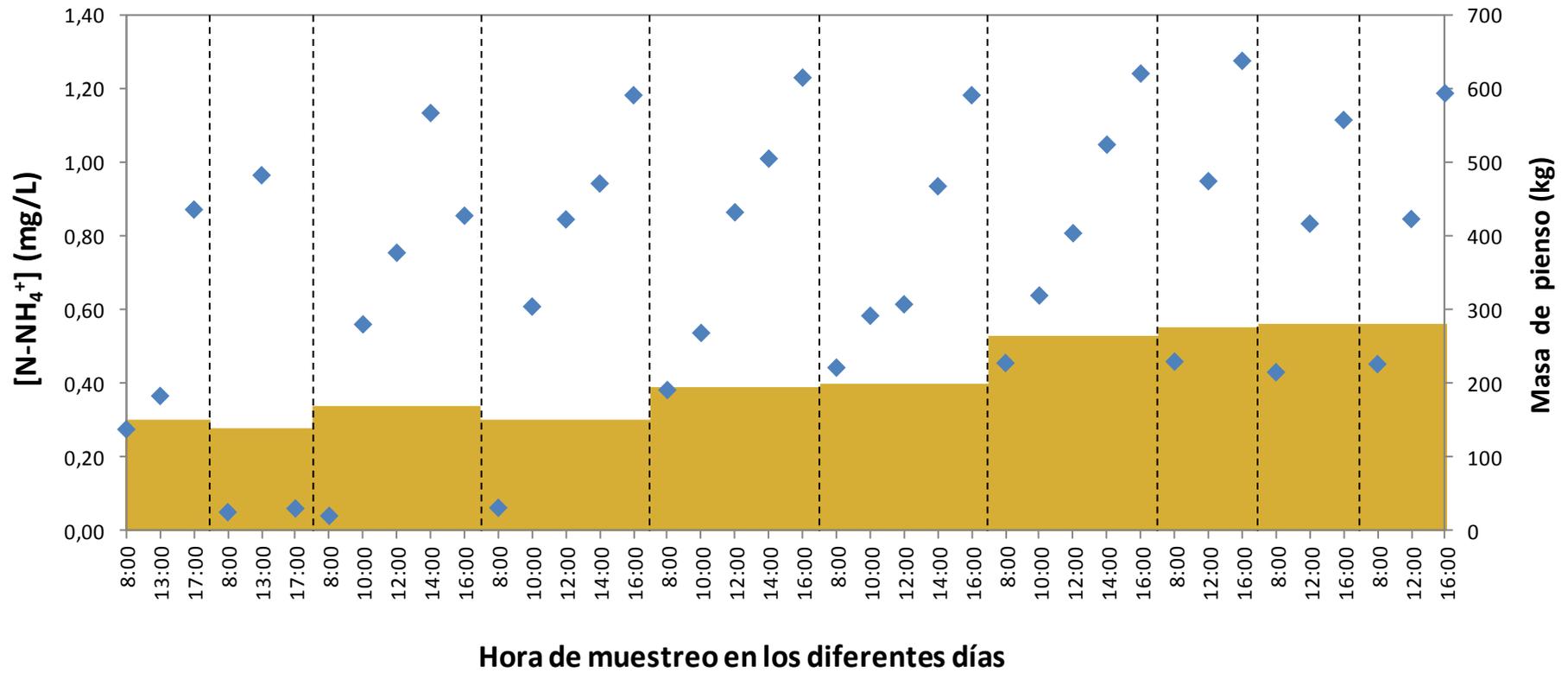


Figura 4.3. Evolución de la concentración de amonio (♦) a la entrada del sistema biológico durante diferentes días muestreados. Efecto de la masa de pienso diario proporcionado (■)

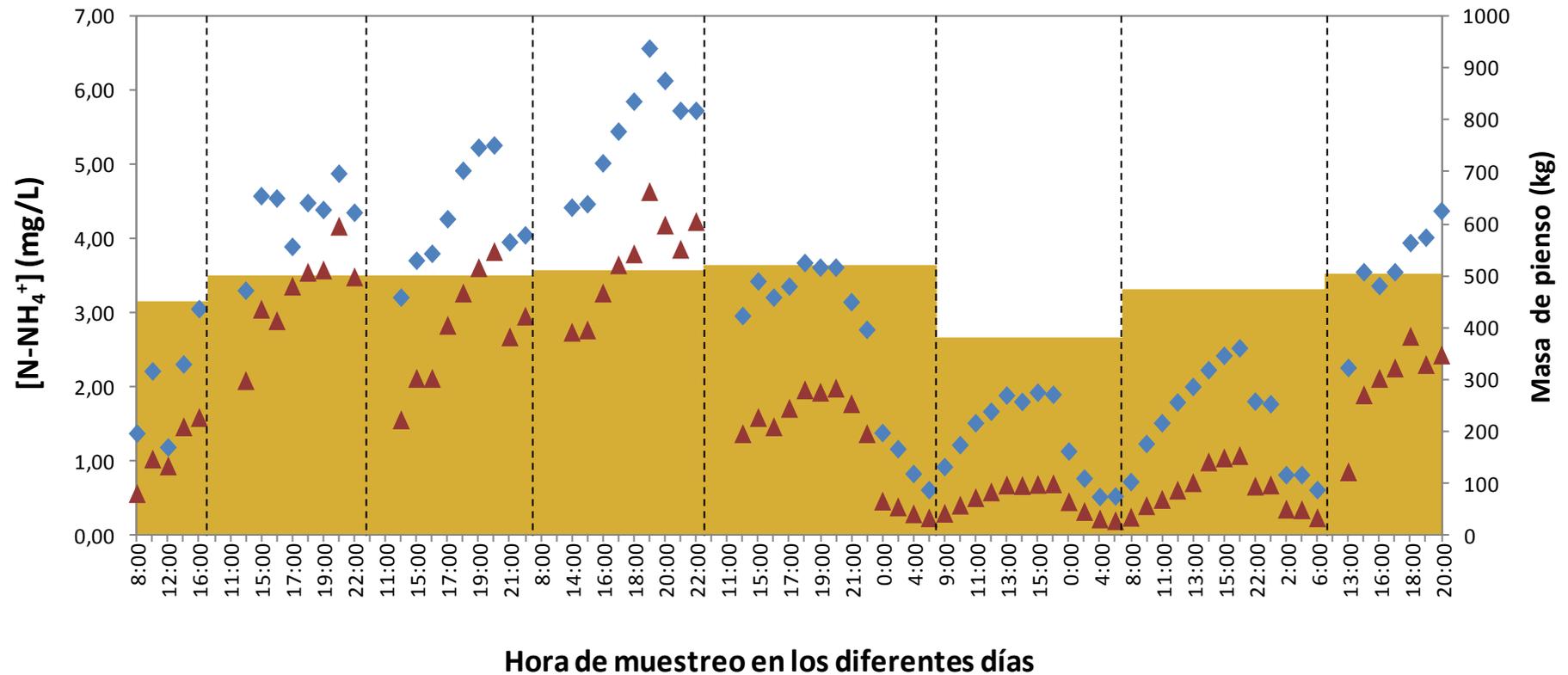


Figura 4.4. Evolución de la concentración de amonio a la entrada (\diamond) y salida (\blacktriangle) del sistema biológico durante diferentes días muestreados. Efecto de la masa de pienso diario proporcionado (\blacksquare)

En la Figura 4.5, se ha representado la evolución de la concentración de amonio analizada en 4 días sucesivos (días 12-15), entre las 14:00 y las 22:00 horas. Con objeto de eliminar la influencia de la masa de pienso en las concentraciones de amonio analizadas, se han normalizado dichas concentraciones con los kilogramos de pienso alimentado. En esta Figura, también se recogen los porcentajes de renovación de agua utilizados en cada uno de esos días durante las 8 horas muestreadas, observándose una evolución idéntica del amonio en los 4 días representados: la concentración de amonio es creciente hasta alcanzar el pico a las 19:00 – 20:00 horas, disminuyendo la concentración de amonio a partir de esa hora. Como se observa en la Figura 4.5, la renovación de agua en el sistema tiene una clara influencia sobre las concentraciones de amonio muestreadas. Cuanto mayor es el porcentaje de agua nueva añadida al circuito de cultivo, menor es la concentración de amonio muestreada (efecto de dilución). Así, se observa una clara diferencia en los niveles de amonio muestreados entre los días 15 y los días 12, 13 y 14. Ya que en el día 15, se produjo un 23% de renovación de agua, frente a los 2,9, 1,3 y 0 % de renovación, respectivamente, que se produce en los otros 3 días. La renovación de agua varía en función de las pérdidas de agua producidas en el circuito a consecuencia del movimiento de peces durante los periodos de vacunación, transporte y selección habituales en la piscifactoría, así como el agua necesaria para el lavado de los filtros mecánicos y la dilución de la concentración de nitrato.

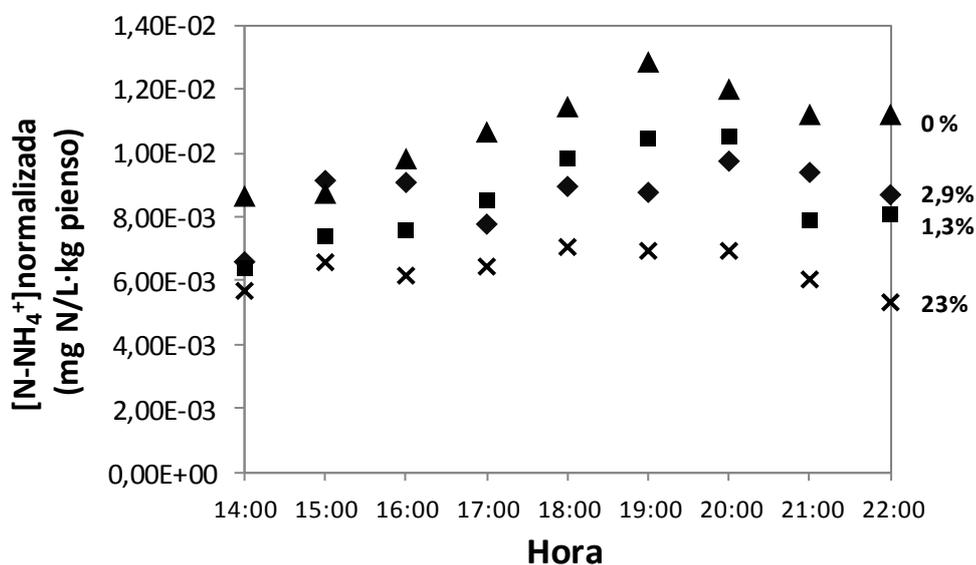


Figura 4.5. Comparativa de la evolución de la concentración normalizada de amonio en 4 días muestreados (día 12 ◆; día 13 ■; día 14 ▲; día 15 x). Influencia del porcentaje de renovación de agua.

En la Figura 4.6 se recoge la distribución en cada hora de agua nueva introducida en el sistema durante los 4 días sucesivos recogidos en la Figura 4.5. Salvo el día 15, los otros 3 días tienen una renovación de agua muy baja en el intervalo horario representado (14:00 – 22:00 horas).

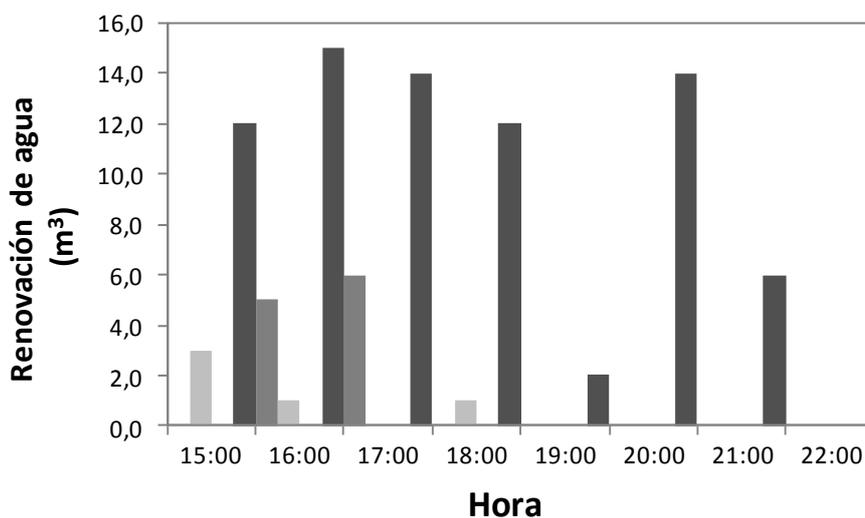


Figura 4.6. Evolución del volumen de agua nueva introducida en el sistema durante la tarde en 4 días sucesivos (día 12 ■; día 13 ■; día 14 ■; día 15 ■)

En la Tabla 4.3 se recogen los valores pico de amonio registrados en los días 12-15 y la hora en la que se registran. Además se incluye la cantidad de pienso suministrada y el volumen de agua renovada.

Tabla 4.3. Concentración de amonio máxima muestreada y hora de registro

| Nº día | Hora de [N-NH ₄ ⁺] _{máxima} | [N-NH ₄ ⁺] _{máxima} (mg/L) | Pienso (kg) | Renovación de agua (m ³) |
|--------|---|--|-------------|--------------------------------------|
| D12 | 20:00 | 4,88 | 500 | 11 |
| D13 | 20:00 | 5,26 | 500 | 5 |
| D14 | 19:00 | 6,56 | 510 | 0 |
| D15 | 20:00 | 3,67 | 520 | 75 |

En la Figura 4.7 se recoge la relación entre la biomasa de peces y la concentración de amonio analizada a la entrada de los biofiltros durante 10 días consecutivos. En esta Figura, se ha representado la concentración de TAN medida a lo largo de esos días a una hora concreta (las 16:00 horas) junto al correspondiente nivel de biomasa de peces existente en el circuito. De acuerdo a esta Figura, la concentración de TAN fluctúa ligeramente en el rango: 0,86 – 1,28

mg N-NH_4^+ /L en el periodo muestreado, de acuerdo al incremento de la biomasa de peces (5480 – 9290 kg de alevines de doradas). Por lo tanto, cuanto mayor es la biomasa de peces en cultivo en la piscifactoría, mayor es la concentración de amonio muestreada. Fluctuaciones en la asimilación del pienso suministrado pueden alterar la producción de productos de desecho a lo largo del día, y por consiguiente la relación mostrada en esta Figura, puede verse afectada.

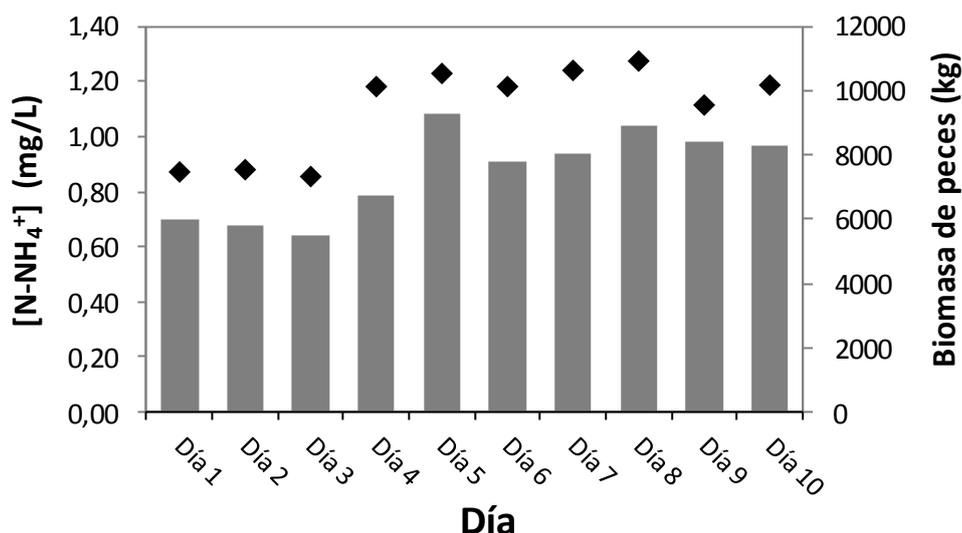


Figura 4.7. Efecto de la biomasa de peces (■) en la concentración de amonio muestreada a la entrada (◆) de los biofiltros. Muestras recogidas a las 16:00 horas durante 10 días

En la Figura 4.8 se recoge la evolución de la concentración de amonio a la entrada y salida del tratamiento biológico durante 24 horas consecutivas, comenzando a las 14:00 horas. El patrón mostrado en esta Figura responde al modelo de alimentación que se suministra en este sistema: los peces son alimentados mediante comederos automáticos en los que se añade el pienso diariamente entre las 7:00-8:00 de la mañana. Estos dispositivos distribuyen uniformemente el pienso en los tanques cada 10-15 minutos durante aproximadamente 8 horas. De ahí que la concentración de amonio en el sistema se incrementa rápidamente después del comienzo de alimentación, alcanzándose un máximo aproximadamente 8 horas después del inicio de la alimentación, a continuación la concentración de amonio disminuye, definiendo un patrón cíclico hasta la alimentación del día siguiente. El perfil del amonio muestra únicamente un máximo de concentración ya que los peces son alimentados una vez al día. Este patrón de excreción de amonio posprandial se recoge en la literatura (Dosdat et al., 1996; Robaina et al., 1999; Gómez-Requeni et al., 2003; Eschar et al., 2006; Pedersen et al., 2012). Los niveles de amonio en el sistema fluctúan con un factor de 4 - 5 a lo largo de las 24 horas. Como se muestra en la Figura 4.8, los cambios en la concentración de amonio en el afluente quedan reflejados en la concentración de amonio del efluente de los biofiltros. La renovación de

agua a lo largo de 24 horas se recoge también en la Figura 4.8. En esta Figura se refleja de nuevo, la estrecha relación que existe entre la concentración de amonio y la renovación de agua.

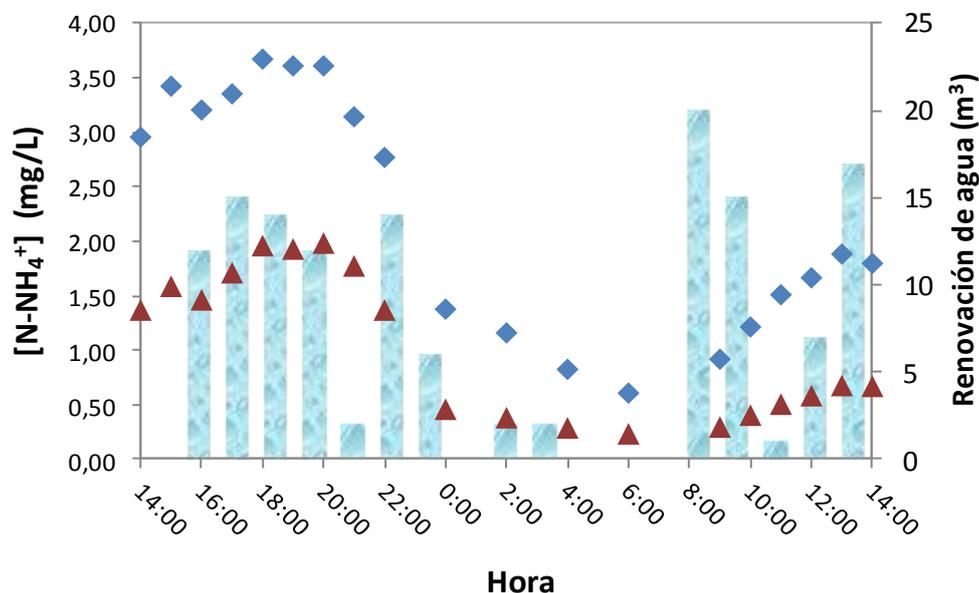


Figura 4.8. Evolución de la concentración de amonio a la entrada (◆) y salida (▲) del tratamiento biológico durante 24 horas. El volumen de renovación de agua se representa mediante barras

Como se observa en las Figuras 4.3, 4.4, 4.7 y 4.8, la concentración de amonio analizada en el sistema acuícola supera el valor óptimo (<0,50 mg/L TAN) para el cultivo de dorada y lubina, incluso en la corriente de agua a la salida de los biofiltros y con el efecto de la renovación de agua. De ahí la necesidad de un tratamiento eficaz en la eliminación de amonio que mantenga los niveles óptimos para el cultivo de estas especies. En la presente tesis, se propone la electro-oxidación como solución y alternativa al tratamiento biológico en los filtros trickle.

De acuerdo a los valores de concentración de amonio analizados durante el periodo muestreado (rango analizado: 0,06-6,56 mg/L N-NH₄⁺) y del historial de valores de concentración de amonio que dispone la piscifactoría bajo estudio, se obtiene que la máxima concentración que se ha alcanzado bajo las condiciones de operación de este sistema de recirculación es en torno a 8 mg/L de N-NH₄⁺. Como se explicará en el capítulo 4.2 de la presente tesis, este valor de concentración de amonio es la concentración de amonio inicial elegida para los experimentos de electro-oxidación.

1.2. Nitrito

Otro parámetro de calidad de agua importante de los sistemas de recirculación de acuicultura es el nitrito. El nitrito es un producto intermedio en el proceso de nitrificación de amonio a nitrato. Aunque generalmente, el nitrito es convertido en nitrato según se forma, una posible perturbación del tratamiento biológico, resultará en niveles altos de nitritos que pueden ser tóxicos para los peces. Sin embargo, en agua de mar la toxicidad del nitrito para los peces es menor debida a la presencia de iones cloruro (Timmons et al., 2009). Una concentración inferior a 0,50 mg N-NO₂⁻/L, aparece en la bibliografía como nivel seguro de concentración de nitritos para el cultivo de alevines de dorada y lubina (Blancheton, 2000).

La Figura 4.9 muestra la evolución de la concentración de nitrito muestreada en la corriente de entrada del tratamiento biológico durante el muestreo de invierno, en la franja horaria: 8:00 a 17:00 horas durante 10 días consecutivos. En esa Figura se recogen además, en forma de barras, los kilogramos de pienso proporcionados diariamente al circuito de alevines. Como se observa en la Figura 4.9, la tendencia del nitrito durante los diferentes días es idéntica, creciente desde las 8:00 hasta las 17:00 horas.

En la Figura 4.10 se muestra la evolución de la concentración de nitrito analizada en las corrientes de entrada y salida del tratamiento biológico, durante 8 días sucesivos en el muestreo de primavera (marzo-abril 2009). Además, en la Figura 4.10 se incluye la cantidad de pienso proporcionada cada uno de esos días. Al igual que en la Figura 4.9 y de forma similar a como sucedía con el amonio, se observa que la concentración de nitrito es creciente entre las 8:00 y las 22:00 horas y con un perfil decreciente durante la noche hasta la mañana siguiente en la que se reponen los comederos automáticos con la cantidad de pienso correspondiente. En la Figura 4.10 también se observa que cuanto mayor es la cantidad de pienso suministrada al circuito, mayor es la concentración de nitrito analizada.

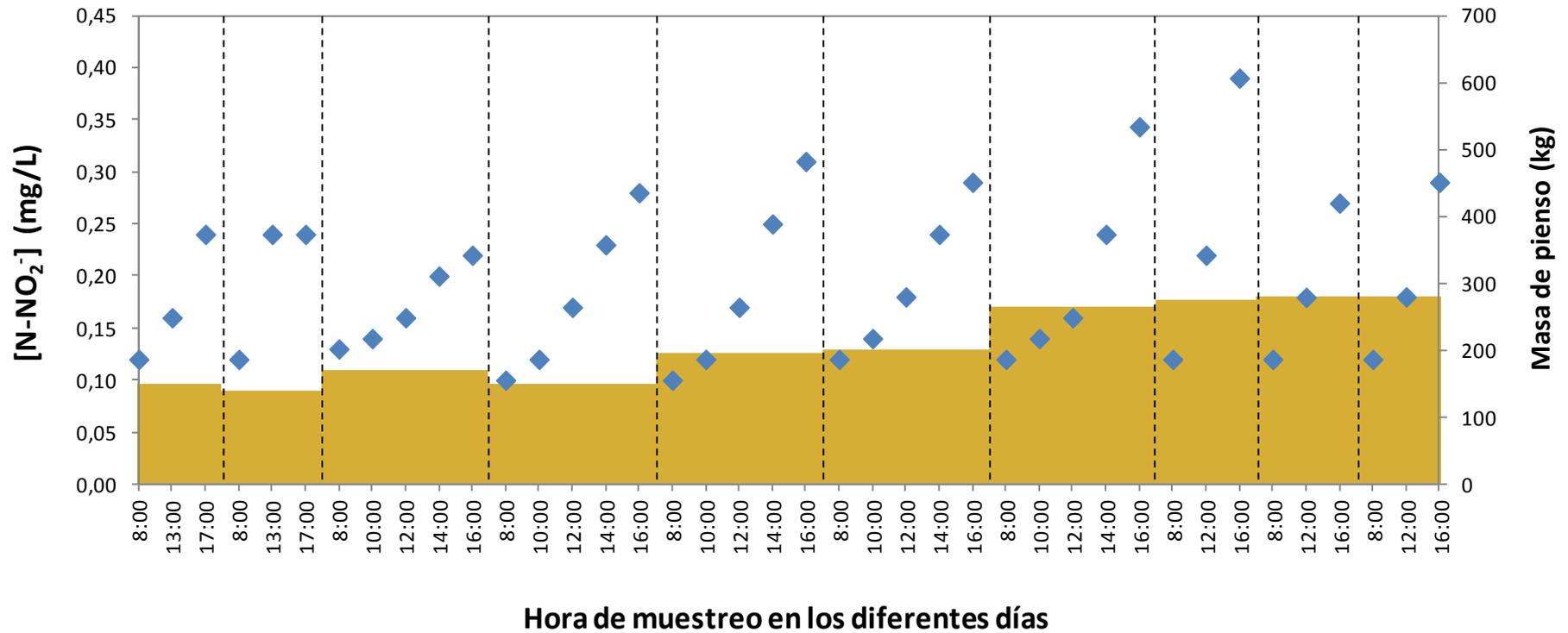


Figura 4.9. Evolución de la concentración de nitrito ($N-NO_2^-$) a la entrada (\blacklozenge) del sistema biológico durante diferentes días del muestreo de invierno. Efecto de la masa de pienso diario proporcionado (\blacksquare)

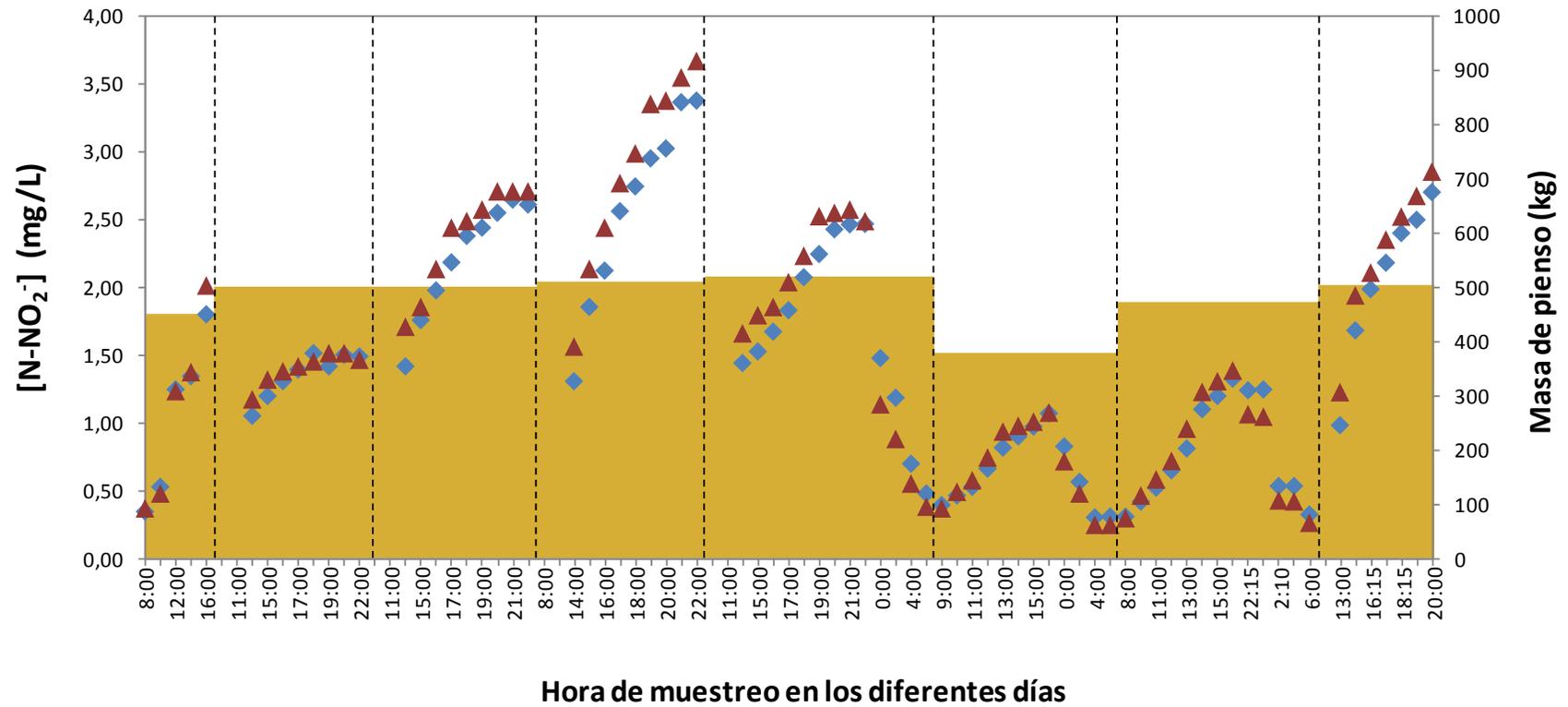


Figura 4.10. Evolución de la concentración de nitrito (N-NO_2^-) a la entrada (◆) y salida (▲) del sistema biológico durante diferentes días muestreados. Efecto de la masa de pienso diario proporcionado (■)

En la Figura 4.11 se muestra la influencia de la renovación de agua en el sistema de cultivo sobre la concentración normalizada de nitrito. Se ha normalizado la concentración de este compuesto con respecto a la masa de pienso correspondiente, para eliminar el efecto de esta variable. De acuerdo a los valores recogidos en la Figura 4.11, para los 4 días muestreados, se observa que los niveles de nitrito alcanzados a las 16:00 horas para los días 7 y 8 son similares y más elevados que los alcanzados en los días 9 y 10. Ello se debe a que la renovación de agua promedio de los dos primeros días fue mucho menor, aproximadamente 47 m^3 de agua nueva frente a los 94 m^3 de agua renovada los días 9 y 10 (para el mismo periodo de tiempo muestreado, 8:00-16:00 horas).

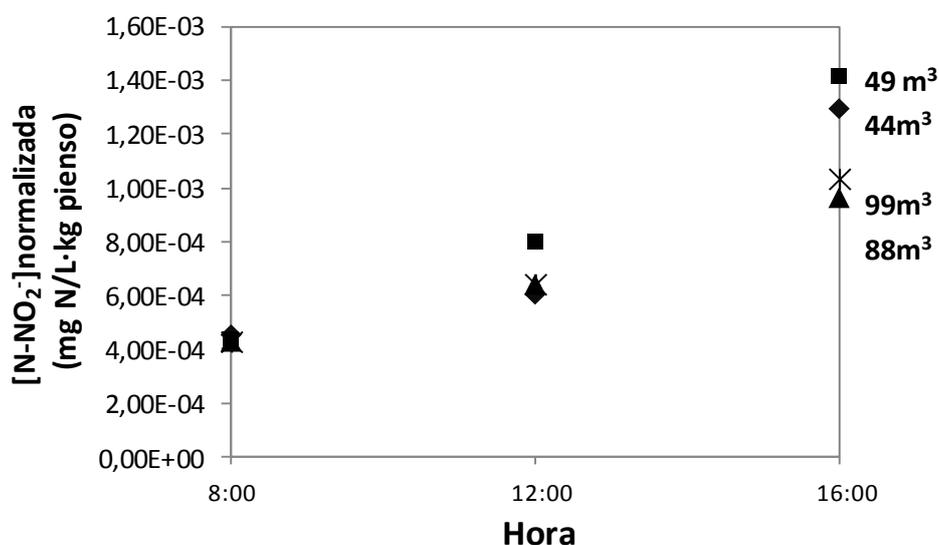


Figura 4.11. Efecto de la renovación de agua en el circuito sobre la concentración normalizada de nitrito en 4 días muestreados (día 7 ♦; día 8 ■; día 9 ▲; día 10 x)

En la Figura 4.12 se recoge la evolución de la concentración de nitrito analizada a la entrada y salida del tratamiento biológico durante 24 horas consecutivas, comenzando el muestreo a las 14:00 horas. En esta Figura se representa además, el volumen de agua nueva introducida a lo largo de esas 24 horas. El perfil del nitrito diario es muy similar al del amonio mostrado en la Figura 4.8, ya que el nitrito es constantemente formado como producto intermedio durante la oxidación biológica del amonio a nitrato. El rango de concentración de nitrito analizado en la corriente de entrada al sistema de biofiltros es de $0,10\text{-}3,37 \text{ mg N-NO}_2^-/\text{L}$.

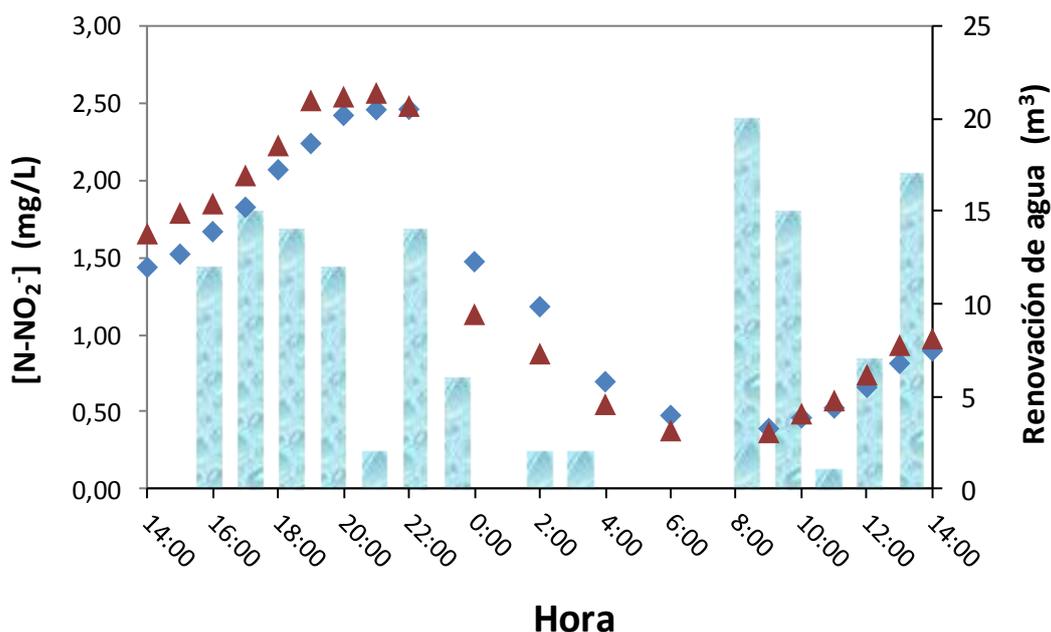


Figura 4.12. Evolución de la concentración de nitrito a la entrada (◆) y salida (▲) del tratamiento biológico durante 24 horas. El volumen de renovación de agua se representa mediante barras.

De acuerdo a los valores de concentración de nitrito analizados en la corriente de entrada y salida de los biofiltros, no se observan importantes diferencias entre ambas corrientes: entre las 8:00 y las 22:00 horas la concentración de nitrito a la salida de los biofiltros es ligeramente superior a su correspondiente valor en la corriente de entrada, debido a la oxidación del amonio en nitrito (y posteriormente en nitrato). En cambio durante la noche, el comportamiento de las corrientes es inverso. Esto se debe a que durante la noche la concentración de amonio a eliminar en los biofiltros es muy baja, no existe amonio a oxidar, y el nitrito del sistema se va oxidando a nitrato. La nitrificación es un proceso en dos etapas, donde el amoniaco se oxida primero a nitrito y luego a nitrato. Normalmente los dos pasos de la reacción se llevan a cabo uno después del otro. La primera etapa tiene una tasa de reacción más alta que la segunda, por lo que la cinética del proceso completo es normalmente controlada por la oxidación del amoniaco, por lo tanto, no debe existir una acumulación apreciable de nitrito. Pedersen et al., 2012, obtienen el mismo comportamiento.

Van Rijn y Rivera (1990) indicaron que la eliminación de nitrito en los biofiltros tiene lugar cuando la concentración de amonio en el sistema es inferior a $1 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{L}$, mientras que a concentraciones de amonio superiores a dicho valor, el nitrito se acumula. El tratamiento biológico bajo estudio responde a un comportamiento similar al analizado por Van Rijn y Rivera (1990), tal y como se muestra en la Figura 4.13.

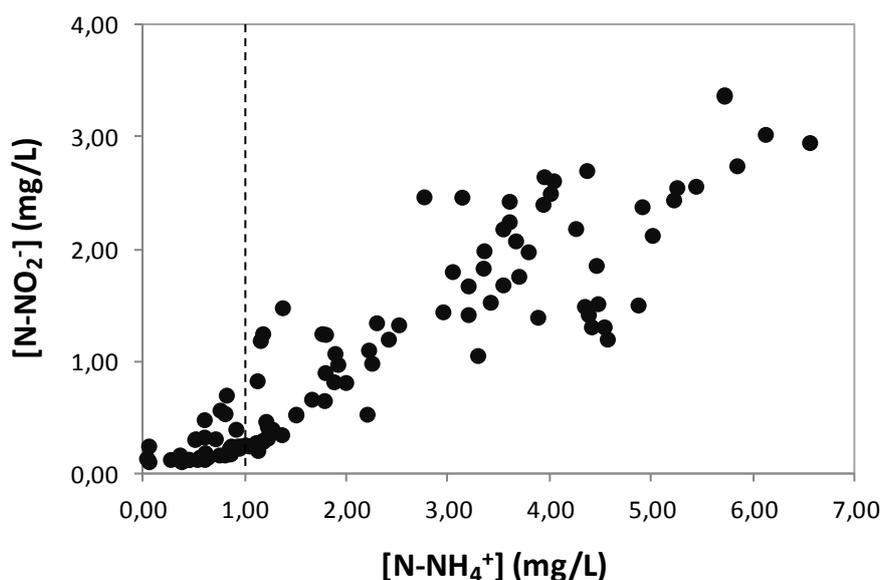


Figura 4.13. Concentraciones de amonio y nitrito a la entrada de los biofiltros

1.3. Nitrato

El nitrato es el producto final de la nitrificación y es menos tóxico que el nitrito y el amonio. En la Figura 4.14 se muestra la evolución de la concentración de nitrato en las corrientes de entrada y salida de los biofiltros en diferentes días muestreados. En la Figura 4.14 se observa que la concentración de nitrato a la salida de los filtros biológicos es ligeramente superior a la de la entrada debido a la oxidación biológica del amonio a nitrato (nitrificación). La concentración de nitrato a lo largo de todo el periodo estudiado fluctuó entre 22,33 y 55,44 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$ en la corriente de entrada a los biofiltros y entre 25,10 y 62,77 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$ en la corriente de salida. La eficiencia de conversión aparente del N-NO_2^- a N-NO_3^- en los biofiltros fue calculada, obteniéndose durante la noche un valor promedio de 19,5% por paso a través del sistema de tratamiento biológico. El límite máximo de nitrato para los requerimientos productivos en la piscifactoría bajo estudio es de 46 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$. Una concentración en torno a 50 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$ es generalmente aceptada como límite seguro de nitrato en sistemas piscícolas, aunque esta concentración varía ampliamente según la especie y la etapa de crecimiento (Gutierrez-Wing y Malone, 2006). Así, para el cultivo de juveniles de dorada y lubina Blancheton (2000) propone una concentración de nitrato inferior a 100 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$ como nivel seguro. El nivel de nitrato en la piscifactoría bajo estudio se controla mediante recambio diario de agua, dado que no dispone de ningún sistema de desnitrificación u otra alternativa para la eliminación de nitrato. Esta misma práctica es utilizada en los trabajos de Van Rijn et al., (2006), Singer et al., (2008) y Van Kessel et al., (2010).

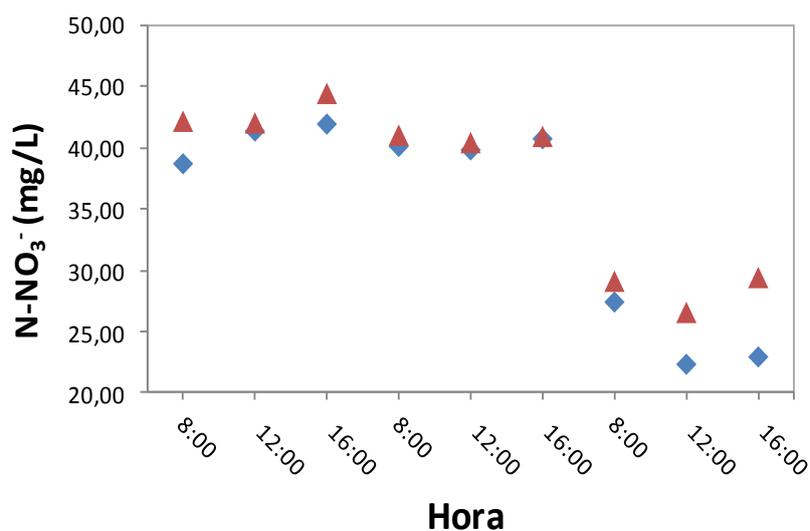


Figura 4.14. Evolución de la concentración de nitratos (N-NO₃⁻) a la entrada (◆) y salida (▲) del tratamiento biológico

2. Materia orgánica

La materia orgánica es otro de los parámetros esenciales que debe ser controlado en un Sistema de Recirculación de Acuicultura. Los compuestos orgánicos son el resultado de la materia fecal excretada por los peces y del alimento no consumido. Varios autores (Zhu y Chen, 2001; Leonard et al., 2002; Ling y Chen, 2005; Chen et al., 2006; Michaud et al., 2006) han reportado la importancia de eliminar los compuestos orgánicos del SRA en cuanto sea posible para evitar la inhibición del proceso de nitrificación, dada la competición entre bacterias nitrificantes autótrofas y bacterias heterótrofas. Dado que las bacterias heterótrofas tienen una velocidad de crecimiento 5 veces superior a la de las bacterias nitrificantes autótrofas (Ling y Chen, 2005) la velocidad de eliminación de amonio se verá reducida cuanto mayor sea la carga orgánica presente en el circuito.

A continuación se recogen las concentraciones de materia orgánica analizadas en el sistema acuícola bajo estudio. Dichas concentraciones, se han analizado en términos de demanda bioquímica de oxígeno, demanda química de oxígeno y carbono orgánico total.

2.1. Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅)

La Demanda Bioquímica de Oxígeno es la medida más adecuada de la materia orgánica disponible y del potencial de inhibición de nitrificación. Chen et al., (2006) señalan que un nivel de concentración de DBO mayor que 30 mg/L inhibe el proceso de nitrificación.

En la Tabla 4.4 se recogen los valores de DBO_5 durante 8 horas muestreadas en los dos puntos de interés en este estudio: la entrada y la salida de los biofiltros. Como se observa en la Tabla 4.4, las concentraciones de DBO_5 son relativamente bajas: 8,00-16,00 $\text{mg O}_2/\text{L}$, esto puede ser debido a la elevada renovación de agua en el sistema y a la aereación. Similares valores de DBO_5 aparecen en los trabajos de Krüner y Rosenthal (1983) y Davidson et al., (2013). El rango recomendado para aguas residuales de piscinas de cultivo es de 10 – 20 mg/L (Timmons et al., 2009). Por lo tanto, los valores de DBO_5 analizados se encuentran dentro de los límites aceptables para el cultivo de especies acuícolas.

En la Tabla 4.4 se recoge además la relación de concentraciones de DBO_5 entre la salida y la entrada de los biofiltros. El valor promedio de dicha relación es 0,74. Es decir, el biofiltro consigue eliminar el 26% de la DBO_5 presente en la corriente de entrada. Davidson et al., (2013) muestran un porcentaje similar (15%) de eliminación de DBO_5 en un biofiltro de arena fluidizada utilizado en un SRA.

Tabla 4.4. Concentración de DBO_5 analizada en diferentes horas a la entrada y salida del tratamiento biológico

| Punto de muestreo | Hora | DBO_5 ($\text{mg O}_2/\text{L}$) | Relación $\text{DBO}_{5,\text{sal}}/\text{DBO}_{5,\text{ent}}$ |
|--------------------|-------|---|--|
| Entrada Biofiltros | 14:00 | 14,0 | 0,57 |
| Salida Biofiltros | | 8,0 | |
| Entrada Biofiltros | 16:00 | 12,0 | 0,83 |
| Salida Biofiltros | | 10,0 | |
| Entrada Biofiltros | 17:00 | 16,0 | 0,75 |
| Salida Biofiltros | | 12,0 | |
| Entrada Biofiltros | 19:00 | 16,0 | 0,75 |
| Salida Biofiltros | | 12,0 | |
| Entrada Biofiltros | 20:00 | 14,0 | 0,71 |
| Salida Biofiltros | | 10,0 | |
| Entrada Biofiltros | 22:00 | 12,0 | 0,83 |
| Salida Biofiltros | | 10,0 | |
| | | Relación promedio: | $\text{DBO}_{5,\text{sal}}=0,74*\text{DBO}_{5,\text{ent}}$ |

2.2. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) fue también medida en el agua de mar de la piscifactoría. En la Figura 4.15 se muestra la evolución de la concentración de DQO en la corriente de entrada a los filtros biológicos a lo largo de diferentes días de muestreo. Como se observa en esta Figura, la concentración de DQO a la entrada del tratamiento es relativamente baja (<40 $\text{mg O}_2/\text{L}$). En la Figura 4.15 se refleja el efecto de la limpieza en contracorriente del

filtro tambor (tal como se ha mencionado en la descripción del filtro tambor) traducida en valores de DQO muy altos (en torno a 150 mg O₂/L).

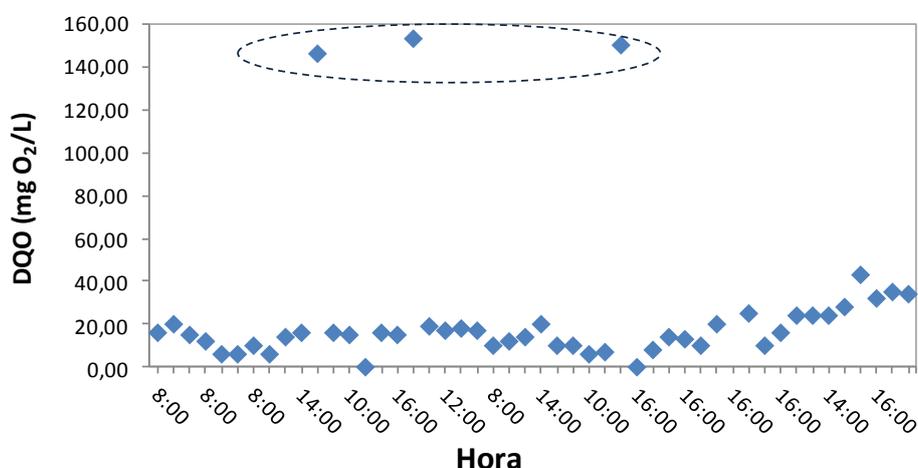


Figura 4.15. Evolución de la concentración de DQO en la corriente de entrada al tratamiento biológico durante diferentes días muestreados

En la Figura 4.16, se muestra la comparativa de valores de DQO analizados en las corrientes de entrada y salida del tratamiento biológico. No se observa una gran influencia de los biofiltros en cuanto a la eliminación de DQO, no encontrándose diferencias significativas de DQO entre ambas corrientes.

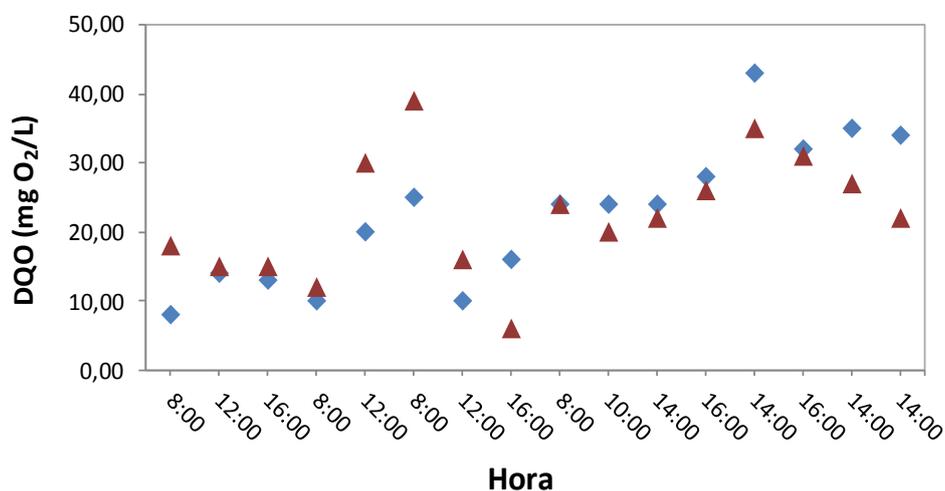


Figura 4.16. Comparativa de las concentraciones de DQO a la entrada (♦) y salida (▲) del tratamiento biológico

De acuerdo a los valores de DQO y DBO₅ analizados en las muestras de la piscifactoría, el índice de biodegradabilidad (DBO₅/DQO) de estas muestras varía entre 0,23 - 0,38 en la corriente de entrada a los biofiltros. Similares índices de biodegradabilidad (DBO₅/DQO=0,24-

0,29) fueron recogidos en el trabajo de Sandu et al. (2008) en la entrada del filtro biológico de un sistema comercial de acuicultura. Una baja biodegradabilidad es común en Sistemas de Recirculación de agua en Acuicultura.

2.3. Carbono Orgánico Total (COT)

La concentración promedio de COT analizada a la entrada de los biofiltros fue de $14,07 \pm 2,06$ mg /L y $11,86 \pm 0,08$ mg /L a la salida de los biofiltros. Se trata de concentraciones bajas, permisibles en los sistemas acuícolas.

3. Gases disueltos

3.1. Oxígeno disuelto (O₂)

El primer y más importante factor limitante que rige la densidad de los peces cultivados en un sistema, es la concentración de oxígeno disuelto que está a disposición de los peces. Es por lo tanto, un indicador importante de la calidad del agua de cultivo de peces. La concentración de oxígeno disuelta está sujeta a fluctuaciones diarias y estacionales, debido entre otras razones, a variaciones en la temperatura y en la materia orgánica en descomposición en el agua. De acuerdo a Boyd (1998) un nivel de oxígeno disuelto aceptable en acuicultura es de 4 mg/L y un nivel recomendable 5 mg/L. Un porcentaje de saturación de oxígeno mayor del 90% es un nivel seguro para el cultivo de dorada y lubina, tanto en la fase de larva, alevín y adulto (Blancheton, 2000). Valores inferiores al 90% son considerados como hipoxia y valores superiores al 105% se considera supersaturación. Los peces no comen si la concentración de oxígeno disuelto en el agua del estanque es muy baja, lo cual se produce por el exceso de comida. Si el consumo de oxígeno es elevado, los peces pueden morir asfixiados.

En la Figura 4.17 se muestra la evolución de la concentración de oxígeno disuelto y los correspondientes valores de porcentaje de saturación de oxígeno, ambos valores corresponden a la corriente de entrada a los biofiltros en el muestreo de invierno. La concentración de oxígeno disuelto en las muestras de agua de mar durante el muestreo de invierno fue de $5,93 \pm 0,42$ mg/L, lo que corresponde, en términos de porcentaje de saturación de oxígeno a un 62%. Se trata de un porcentaje de saturación de oxígeno bajo para el cultivo de dorada y lubina.

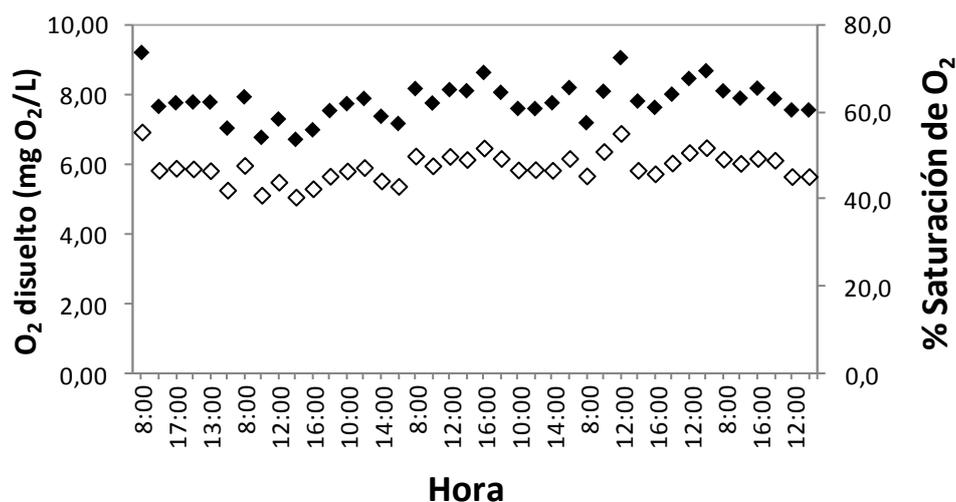


Figura 4.17. Evolución de la concentración de oxígeno disuelto (\diamond) y del % de saturación de oxígeno (\blacklozenge) en la corriente de entrada a los biofiltros durante el muestreo de invierno ($T^a = 18,21 \pm 0,63^\circ\text{C}$)

La Figura 4.18 recoge la misma información que la Figura 4.17, pero los valores corresponden al muestreo de primavera. En ella se observa que la concentración de oxígeno promedio en este periodo de estudio fue de $4,71 \pm 0,44$ mg/L. En términos de porcentaje de saturación, el valor correspondiente es $57,46 \pm 4,91$ %.

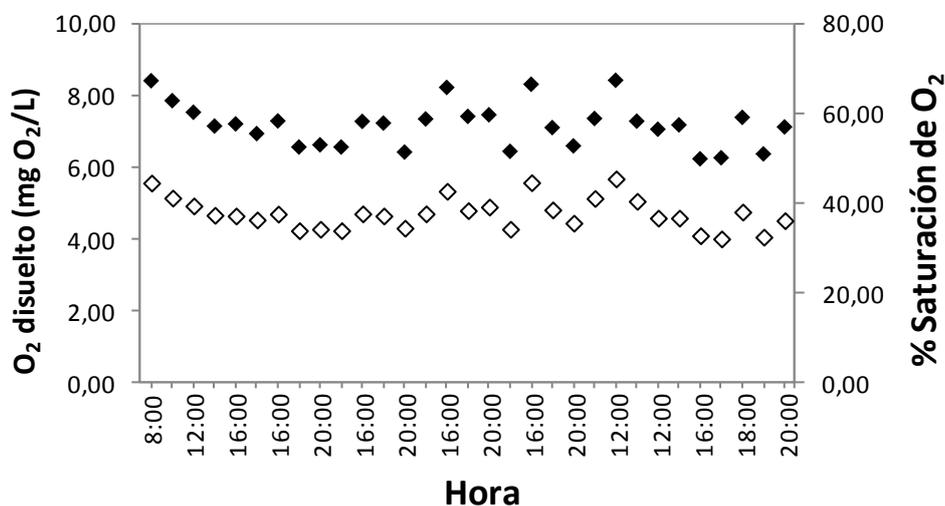


Figura 4.18. Evolución de la concentración de oxígeno disuelto (\diamond) y del % de saturación de oxígeno (\blacklozenge) en la corriente de entrada a los biofiltros durante el muestreo de primavera ($T^a = 26,00 \pm 1,44^\circ\text{C}$)

Comparando los valores de concentración de oxígeno disuelto en los dos periodos muestreados (Figuras 4.17 y 4.18) se obtienen concentraciones de oxígeno disuelto más elevadas durante el primer periodo estudiado. Esto es debido a que las temperaturas del primer

periodo (invierno) eran más bajas, $18,21 \pm 0,63$ °C, que las del segundo periodo muestreado (primavera), $26,00 \pm 1,44$ °C. Y la concentración de oxígeno en agua es inversamente proporcional a la temperatura. Los cambios estacionales generan alteraciones significativas en la temperatura del agua. Dichas alteraciones en temperatura tienen, a su vez, un efecto sobre los niveles de oxígeno disuelto. Aumentos en la temperatura del agua traen como consecuencia una disminución en los niveles de oxígeno disuelto.

La Figura 4.19 muestra una comparativa entre los valores de concentración de oxígeno disuelto a la entrada y salida del tratamiento biológico durante diferentes días muestreados. Como se observa en la Figura 4.19 las concentraciones de oxígeno disuelto a la salida del tratamiento biológico son inferiores a sus respectivos valores de entrada. Ello se debe al consumo de oxígeno en la respiración de las bacterias nitrificantes. Como regla general, por cada gramo de nitrógeno amoniacal nitrificado se requieren 4,57 gramos de oxígeno. Las concentraciones de oxígeno disuelto reflejadas en las Figuras 4.17-4.19 no son suficientemente altas para el desarrollo de dorada y lubina. Por ello se hace necesaria la utilización de contactores de oxígeno que añadan oxígeno puro a los tanques de peces. En la Figura 4.19 se representa en forma de barras, la cantidad de pienso diario suministrado al sistema. De acuerdo a la evolución mostrada en la Figura 4.19, se observa que las concentraciones más altas de oxígeno disuelto se consiguen cuando la cantidad de pienso aportada es mínima. Esto se debe a la relación que existe entre la masa de pienso suministrada al sistema y el oxígeno que es necesario aportar al circuito: hay que aportar aproximadamente unos 500 gramos de oxígeno por cada kilogramo de pienso suministrado a los peces (Timmons et al., 2009).

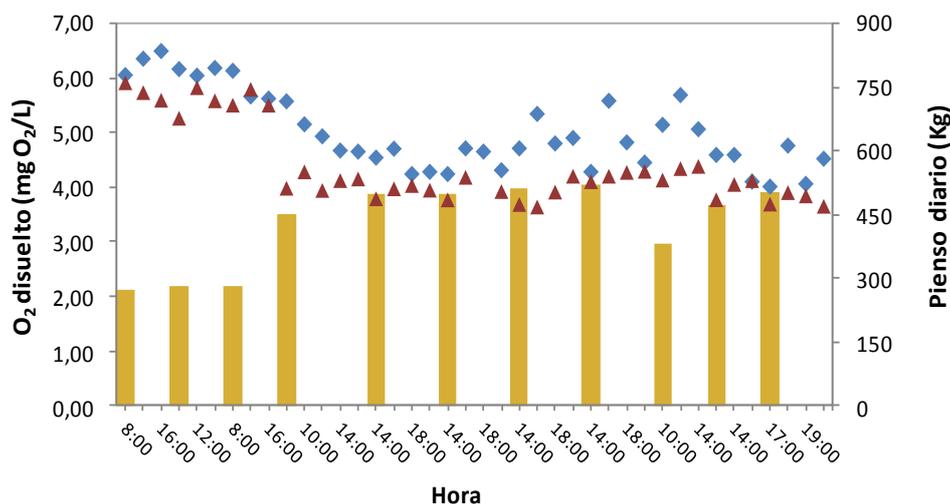


Figura 4.19. Concentración de oxígeno disuelto a la entrada (◆) y salida (▲) del tratamiento biológico durante diferentes días muestreados. Efecto de la masa de pienso suministrada diariamente (■)

3.2. Dióxido de carbono (CO₂)

Otro de los parámetros a controlar en un Sistema de Recirculación en Acuicultura es el dióxido de carbono. Este compuesto resultante de la respiración de los peces y las bacterias debe ser eliminado ya que es tóxico para la vida acuática. Normalmente se utiliza aireación o columnas de desgasificación para su eliminación. De acuerdo a la literatura (Eshchar et al., 2006 y Timmons et al., 2009), por cada kilogramo de pienso suministrado a las doradas, éstas excretan 748 gramos de CO₂. La toxicidad del CO₂ hacia los peces es mucho menor que la toxicidad del amonio. El límite de CO₂ seguro para el cultivo de dorada es de 10 mg/L (Eshchar et al., 2006).

En la Figura 4.20 se muestran los valores de CO₂ analizados en las corrientes de entrada y salida del tratamiento biológico. Los valores a la entrada de dicho tratamiento se encuentran en el rango 2,00 – 6,00 mg/L de CO₂, mientras que a la salida del tratamiento biológico, los valores de dióxido de carbono están en el rango: 1,00 – 3,00 mg/L de CO₂. Estos valores son adecuados para el cultivo de dorada. Se observa una reducción de la concentración de CO₂ de aproximadamente el 57% tras el tratamiento biológico. En esta misma figura se representa en forma de barras el pienso alimentado diariamente. No se observa una clara relación entre la evolución diaria del pienso y las concentraciones de dióxido de carbono en el sistema, en el intervalo de pienso recogido en la Figura 4.20.

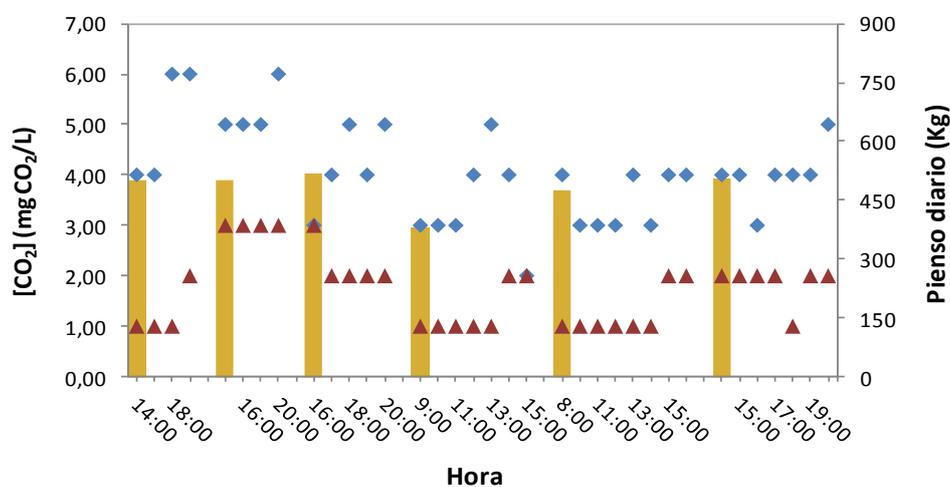


Figura 4.20. Concentración de dióxido de carbono en las corrientes de entrada (♦) y salida (▲) del tratamiento biológico durante diferentes días muestreados. Efecto de la masa de pienso suministrada diariamente (■)

4. Fosfatos

El fosfato procede del pienso proporcionado a los peces. El porcentaje de fósforo total presente en el pienso suministrado a las doradas es de 1,0-1,2% (aproximadamente 17 g P/kg pienso). La presencia de fosfato en el agua se debe a que los peces no han utilizado parte del fósforo presente en el pienso.

En la Figura 4.21 se recoge la evolución de la concentración de fosfato (expresada como P-PO_4^{3-}) a la entrada y salida del tratamiento biológico, durante diferentes días. Como se observa en esta Figura, no se encuentran grandes diferencias entre las concentraciones analizadas en una y otra corriente de agua. Los valores de fosfatos en la corriente de entrada oscilan entre 2,80 y 5,00 mg/L P-PO_4^{3-} y en la corriente de salida, entre 2,70 y 4,80 mg/L P-PO_4^{3-} . Una evolución similar de la concentración de fosfatos a lo largo de diferentes días de muestreo se recoge en el trabajo de Barak y Rijn (2000). Estos autores confirman que el fósforo no se acumula en el biofiltro trickle.

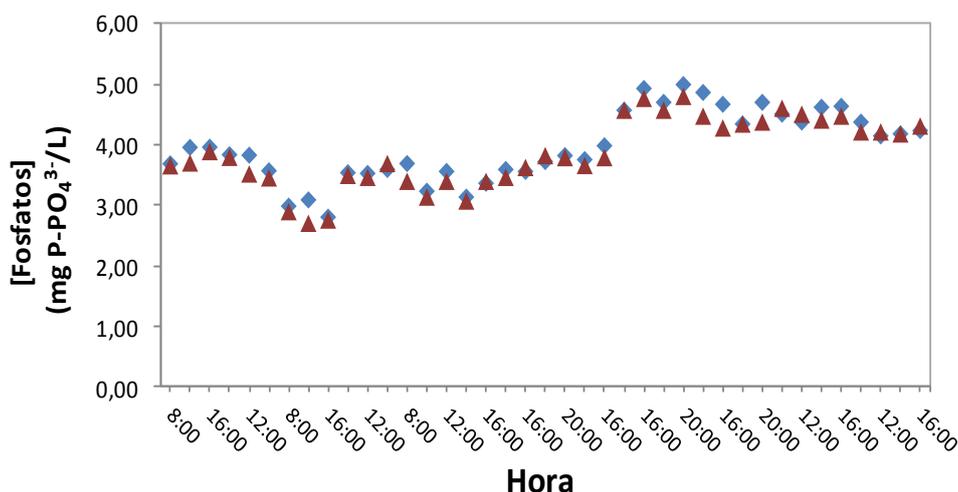


Figura 4.21. Evolución de la concentración de fosfatos en la corriente de entrada (◆) y salida (▲) de los biofiltros durante diferentes días muestreados

5. Trihalometanos (THMs)

La medida de trihalometanos se llevó a cabo en los muestreos con el fin de establecer el nivel de referencia de estos compuestos en el agua de cultivo. Ya que a pesar de no ser un parámetro de calidad de agua determinante en aguas piscícolas, sí es un parámetro crítico en los tratamientos de electro-oxidación, dado el potencial de formación de THMs durante los procesos de oxidación avanzada. En la Tabla 4.5 se recogen los valores de concentración de los 4 compuestos trihalometanos analizados: cloroformo, bromoformo, dibromoclorometano y

bromodichlorometano, así como la suma de esos cuatro compuestos, a la que nos referimos en el presente trabajo como concentración total de trihalometanos (TTHMs). Se recogen las concentraciones analizadas en una muestra tomada del circuito de alevines a la misma hora en los diferentes días de muestreo. La concentración de THMs en la piscifactoría bajo estudio se encuentra en el intervalo: 0,02-2,72 ppb, siendo cloroformo y bromoformo, los compuestos mayoritarios.

Tabla 4.5. Concentración de Trihalometanos analizada en el circuito de alevines

| Día | Concentración de Trihalometanos (ug/L) | | | | TTHMs |
|--------|--|---------------------|----------------------|-------------------|-------|
| | CHCl ₃ | CHBrCl ₂ | CHBr ₂ Cl | CHBr ₃ | |
| Día 1 | 0,50 | - | - | 0,19 | 0,69 |
| Día 2 | 0,32 | - | - | - | 0,32 |
| Día 3 | - | - | - | 0,07 | 0,07 |
| Día 4 | - | - | - | 0,02 | 0,02 |
| Día 5 | - | 0,03 | 0,10 | 2,59 | 2,72 |
| Día 6 | - | 0,04 | 0,05 | 1,68 | 1,77 |
| Día 7 | - | - | - | 0,43 | 0,43 |
| Día 9 | 0,29 | - | - | 0,18 | 0,47 |
| Día 10 | - | - | - | 0,33 | 0,33 |

4.1.1.2 Parámetros físicos:

1. Alcalinidad

Como ya se ha comentado la alcalinidad es una medida de la capacidad del agua de resistir cambios en el pH. Durante la nitrificación en los biofiltros se produce ácido y si el agua del sistema no posee buena capacidad tampón, el pH bajará afectando al desarrollo del biofiltro. De acuerdo a la bibliografía (Timmons et al., 2009), por cada gramo de nitrógeno amoniacal oxidado a nitrógeno de nitrato, se consumen 7,05 gramos de alcalinidad (CaCO₃). Para reponer esa alcalinidad consumida durante la nitrificación, en el sistema acuícola estudiado, se dosifica bicarbonato sódico (NaHCO₃) al agua de salida de los biofiltros. La dosificación es función de la masa de pienso suministrado al sistema.

La alcalinidad del agua de cultivo analizada en la piscifactoría se encuentra en el rango 190 - 250 mg/L HCO₃⁻. El rango crítico de la reserva alcalina en la piscifactoría bajo estudio es: 120-300 mg/L HCO₃⁻. Por lo tanto, la alcalinidad del sistema de cultivo se mantiene dentro de los valores adecuados para el cultivo piscícola.

2. pH

El pH es otro de los parámetros que requiere ser controlado con frecuencia en los sistemas acuícolas, ya que el pH regula la proporción de amoníaco/amonio ionizado en el agua, siendo el amoníaco altamente tóxico para los peces. Un aumento de pH aumenta la proporción de la forma no ionizada. Como se ha comentado en el punto anterior, la nitrificación es un proceso con formación de ácido, por lo que el agua de los sistemas cerrados debe ser equilibrada para evitar la disminución del pH, con el consiguiente efecto negativo para los peces. Por ello, la necesidad de adicionar bicarbonato sódico al sistema.

En la Figura 4.22 se representa la evolución del pH analizado en las corrientes de entrada y salida de los biofiltros durante diferentes días muestreados. En dicha Figura se muestra el efecto de adición de bicarbonato sódico al sistema, ya que el pH analizado en la corriente de salida de los biofiltros es siempre superior al pH de la corriente de entrada, de no haberse añadido dicha base, la tendencia del pH de ambas corrientes sería opuesta, ya que la nitrificación es un proceso con formación de ácido. El rango de pH del agua de entrada al tratamiento biológico fue 6,5 - 7,2 y el rango de pH para la corriente de salida 6,9 - 7,6. De acuerdo a la bibliografía (García, 1998; Blancheton, 2000; Conijeski, 2008) los valores de pH seguros para el cultivo piscícola de dorada y lubina son 7,5 – 8,3 para larvas, 6,5 – 8,3 para alevines y 6,5 – 8,3 para juveniles. Por lo tanto, el pH del sistema acuícola se encuentra dentro de los valores seguros para el cultivo de estas especies.

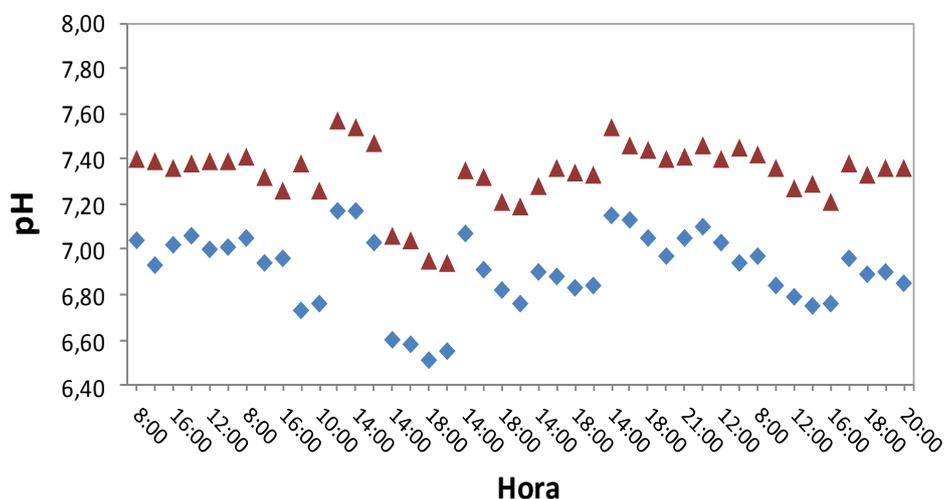


Figura 4.22. Evolución del pH del agua en la corriente de entrada (◆) y salida (▲) de los biofiltros durante diferentes días muestreados

3. Temperatura del agua

La temperatura de agua en los sistemas de acuicultura es un parámetro fundamental ya que determina los requerimientos metabólicos y gobierna los procesos relacionados con la transformación del alimento. En la piscifactoría bajo estudio se requiere de un riguroso control de la temperatura del agua (calentamiento-enfriamiento) que constituye un importante gasto energético ya que los circuitos de las piscinas son abiertos. En la Figura 4.23 se muestra la evolución de la temperatura del circuito de alevines durante los meses de enero 2008 a abril 2009. Las barras de error muestran la desviación estándar de la temperatura en cada uno de los meses. Los valores térmicos están influenciados por las condiciones estivales correspondientes. La temperatura más baja en el circuito de alevines fue de $18,68 \pm 0,63^{\circ}\text{C}$ registrada en diciembre 2008. Y la más alta fue de $26,95 \pm 0,97^{\circ}\text{C}$, registrada en abril 2009. De acuerdo a Blancheton (2000) la temperatura óptima para el cultivo de dorada es de $16\text{-}20^{\circ}\text{C}$ en la fase larvaria, $22\text{-}24^{\circ}\text{C}$ en la fase de alevines y $22\text{-}24^{\circ}\text{C}$ para los juveniles.

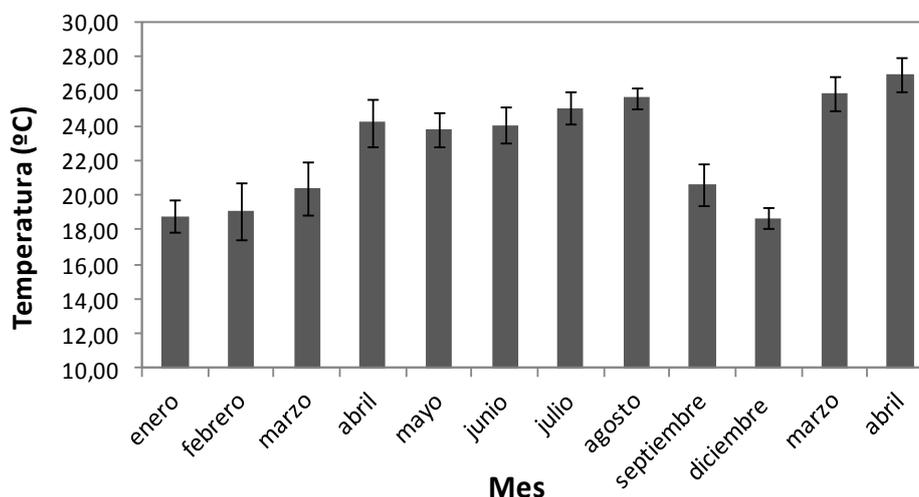


Figura 4.23. Evolución de la temperatura en el circuito de alevines durante los meses de enero 2008 a abril 2009

En el trabajo de Martínez (2002) realizado a escala laboratorio se estudió el efecto de la temperatura del agua de cultivo sobre la excreción de amonio en doradas, concluyendo que la temperatura ejercía un efecto sobre el metabolismo de las doradas, incrementándose la excreción diaria de amonio de acuerdo al aumento de temperatura de 15 a 25°C . Los mayores niveles de excreción de amonio se presentaron para los peces mantenidos a la temperatura más alta (25°C).

En la presente tesis, centrada en la caracterización de un sistema real no ha sido posible cuantificar el efecto de la temperatura del agua sobre la excreción de amonio, ya que aunque se han realizado muestreos en diferentes meses del año, otras variables del sistema (carga de

peces, masa de pienso, peso promedio de los peces, etc.) influyen sobre la excreción de amonio, no pudiendo discretizar el efecto singular de la temperatura sobre el metabolismo de los peces. En el trabajo de Martínez (2002) los acuarios se mantuvieron en una cámara isotérmica, por lo que el estudio del efecto de la temperatura sobre la excreción de amonio sí fue posible.

4. Turbidez

Otro de los parámetros que fue medido durante las campañas de muestreo fue la turbidez de las muestras de agua a la entrada y salida del tratamiento biológico. De acuerdo a los valores recogidos en la Tabla 4.6 se observa que la turbidez de las muestras a la entrada del tratamiento biológico es ligeramente mayor que la turbidez que presentan a la salida de los biofiltros. La turbidez en la corriente de entrada varía entre 4,0 y 19,0 UTN y en la corriente de salida se encuentran en el rango 4,0 – 16,0 UTN.

Tabla 4.6. Valores de turbidez de las muestras de agua de mar de la piscifactoría

| TURBIDEZ (UTN) | | | |
|-----------------------|-------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Día | Hora | Entrada de los biofiltros | Salida de los biofiltros |
| Día 12 | 14:00 | 8,5 | 8,0 |
| | 16:00 | 14,0 | 9,0 |
| | 18:00 | 12,0 | 13,0 |
| Día 13 | 14:00 | 11,0 | 8,0 |
| | 16:00 | 17,0 | 16,0 |
| | 18:00 | 19,0 | 15,0 |
| Día 14 | 14:00 | 10,0 | 9,0 |
| | 16:00 | 10,0 | 10,0 |
| | 18:00 | 14,0 | 11,0 |
| | 20:00 | 12,0 | 11,0 |
| Día 15 | 8:00 | 4,0 | 4,0 |
| | 16:00 | 8,0 | 6,0 |
| | 18:00 | 8,0 | 7,0 |

5. Color

En la Tabla 4.7 se recogen los valores de color de las muestras recogidas en la piscifactoría a la entrada y salida de los biofiltros. Para la determinación del color, las muestras de agua de mar se filtraron previamente a través de filtros de membrana de diámetro de poro de 0,45 μm . Las muestras tomadas a la salida del tratamiento biológico presentan un valor de

CN (índice de color) ligeramente inferior al de las muestras a la entrada al tratamiento biológico.

Tabla 4.7. Valores de color de las muestras de agua de mar de la piscifactoría

| Día | Hora | COEFICIENTE CN (Índice de color) (cm ⁻¹) | |
|--------|-------|--|--------------------------|
| | | Entrada de los biofiltros | Salida de los biofiltros |
| Día 10 | 8:00 | 2,40 | 2,00 |
| | 12:00 | 2,31 | 1,82 |
| | 16:00 | 2,84 | 1,82 |
| Día 11 | 8:00 | 2,20 | 2,18 |
| | 10:00 | 2,26 | 1,66 |
| | 12:00 | 2,32 | 2,17 |
| | 14:00 | 2,33 | 2,25 |
| | 16:00 | 3,36 | 2,10 |
| Día 12 | 14:00 | 2,79 | 2,26 |
| | 16:00 | 2,77 | 1,98 |
| | 18:00 | 2,71 | 2,54 |
| Día 13 | 14:00 | 2,44 | 2,40 |
| | 16:00 | 3,59 | 3,08 |
| | 20:00 | 3,74 | 3,21 |
| Día 14 | 14:00 | 2,39 | 2,26 |
| | 16:00 | 2,81 | 2,57 |
| | 18:00 | 3,23 | 2,71 |
| | 20:00 | 3,16 | 2,95 |
| Día 15 | 8:00 | 1,58 | 1,37 |
| | 16:00 | 2,22 | 1,80 |
| | 18:00 | 2,35 | 1,85 |

4.1.1.3 Parámetros microbiológicos:

Otro parámetro cuyo control en un sistema de acuicultura es importante es la concentración de bacterias en el agua de cultivo. El análisis microbiológico de bacterias (bacterias *Vibrio ssp.* y bacterias totales) fue llevado a cabo in situ. El número total de colonias se determina en Agar Marino (AM) y el recuento de *Vibrio ssp.* en medio de Agar Tiosulfato Citrato Bilis Sacarosa (TCBS) mediante la técnica de recuento en placa. Agar marino es un medio no selectivo en el que crecen bacterias en general, en cambio, TCBS es un medio selectivo en el que sólo crecen bacterias *vibrionáceas*. La misma muestra se sembró en MA y en TCBS, y de esta forma se calculó la cantidad de unidades formadoras de colonias (UFCs)

de bacterias totales y de ellas, qué proporción son *vibrionáceas*. Las *vibrionáceas* son de una gran variedad, y algunas de ellas son de patogeneidad importante.

En la Figura 4.24 se muestra el conteo de bacterias totales y de *vibrionáceas* analizadas en el circuito de alevines durante diferentes días muestreados. El recuento bacteriano sobre Agar marino estuvo en el rango de $1,1 \cdot 10^5 - 5,9 \cdot 10^5$ UFC/mL. El recuento de *Vibrionáceas* en esas mismas muestras osciló entre $1,8 \cdot 10^3 - 3,2 \cdot 10^4$ UFC/mL. Esto supone que entre 1,0 - 5,4 % del total de las bacterias corresponde a la especie vibrionácea.

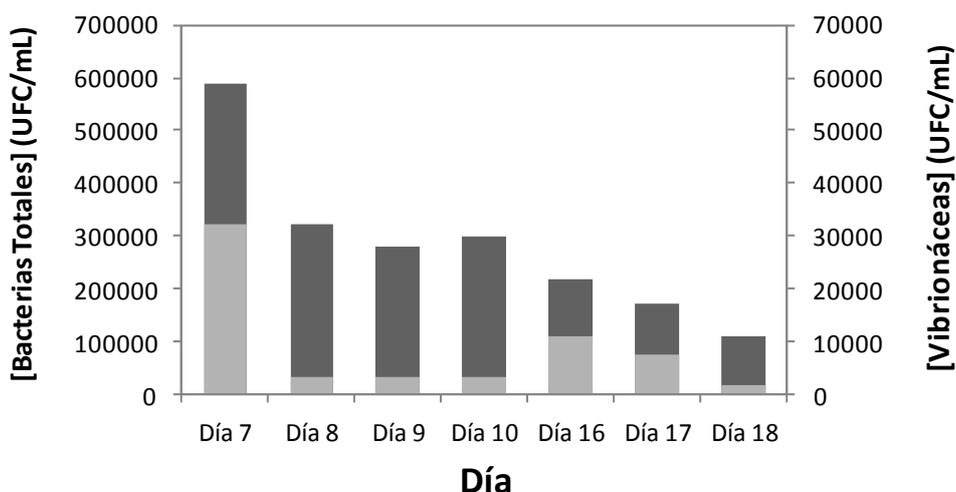


Figura 4.24. Recuento de bacterias Totales (UFC/mL) en Agar Marino (■) y bacterias vibrionáceas (■) en TCBS en el circuito de alevines durante diferentes días de muestreo

En la Figura 4.25 se representa la concentración de bacterias totales (figura a) y de bacterias *Vibrio ssp.* (figura b) en la corriente de entrada y en la corriente de salida del tratamiento biológico. Se observa una diferencia significativa de concentración de bacterias (totales y *vibrionáceas*) entre esas dos corrientes. En ambas figuras también se recoge en forma de puntos los porcentajes de eliminación de dichas bacterias en los biofiltros, siendo el valor promedio de eliminación el 53% para bacterias totales y el 51% para bacterias vibrionáceas.

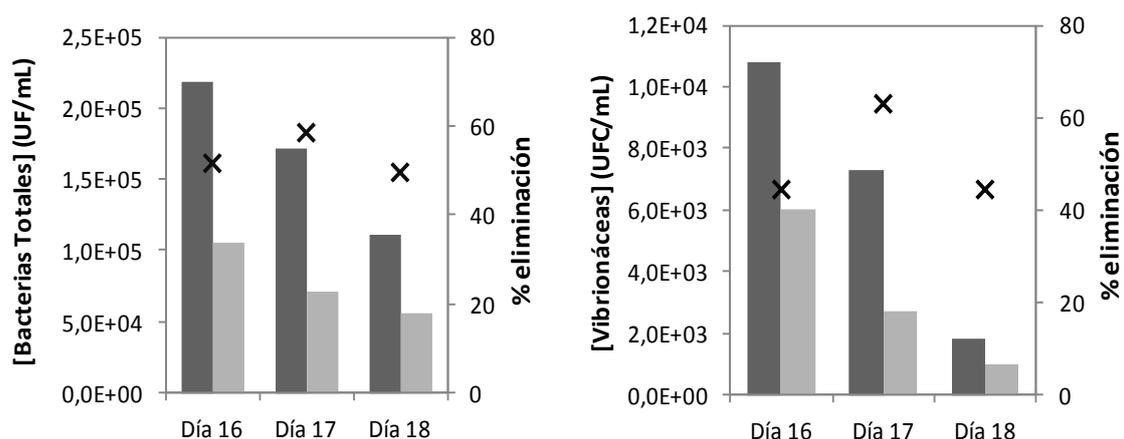


Figura 4.25. Concentración de a) bacterias totales y b) *Vibrio ssp.* a la entrada (■) y salida (□) del tratamiento biológico. Porcentajes de eliminación de bacterias en los biofiltros (x)

En la Tabla 4.8 se recogen los valores de concentración de bacterias en el circuito de alevines, junto con las condiciones de temperatura y pienso correspondientes. De acuerdo a los valores recogidos en la Tabla 4.8 la concentración de bacterias totales en el sistema es menor en los días en los que la temperatura del agua y el pienso alimentado son más altos. En cambio, el porcentaje de *vibrionáceas* es más elevado durante los días muestreados más cálidos.

Tabla 4.8. Concentración de bacterias en el circuito de alevines. Influencia de las condiciones del sistema

| Día | Bacterias totales (UFC/mL) | Vibrionáceas (%) | T ^a agua (°C) | Masa pienso (kg) |
|--------|----------------------------|------------------|--------------------------|------------------|
| Día 7 | 5,90E+05 | 5,42 | 17,5 | 180 |
| Día 8 | 3,20E+05 | 1,00 | 16,5 | 210 |
| Día 9 | 2,80E+05 | 1,07 | 16,5 | 200 |
| Día 10 | 3,00E+05 | 1,00 | 16,5 | 230 |
| Día 16 | 2,20E+05 | 4,93 | 27,0 | 400 |
| Día 17 | 1,70E+05 | 4,27 | 26,5 | 400 |
| Día 18 | 1,10E+05 | 1,62 | 26,5 | 460 |

En la Tabla 4.9 se resume la caracterización del SRA bajo estudio, indicando los valores en los que oscila cada parámetro en la corriente de entrada y salida y también se compara la calidad del agua analizada con los valores óptimos de cada parámetro para el cultivo de alevines de dorada y lubina.

Tabla 4.9. Resumen de la caracterización del agua del SRA

| Parámetro | Unidades | Entrada biofiltro | | Salida biofiltro | | Valor óptimo Cultivo | Calidad | |
|-----------|-------------------------|---------------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|---------------|---|
| | | Mínimo | Máximo | Mínimo | Máximo | | | |
| QUÍMICOS | Amonio (TAN) | (mg N/L) | 0,06 | 6,56 | 0,13 | 4,64 | <0,50 | x |
| | Nitrito | (mg N/L) | 0,10 | 3,37 | 0,08 | 3,66 | <0,50 | x |
| | Nitrato | (mg N/L) | 22,33 | 55,44 | 25,10 | 62,77 | 50,00 | x |
| | DBO ₅ | (mg/L) | 12,00 | 16,00 | 8,00 | 12,00 | 10,00 - 20,00 | ✓ |
| | DQO | (mg O ₂ /L) | 6,00 | 43,00 | 6,00 | 35,00 | 55,00 | ✓ |
| | COT | (mg/L) | 12,61 | 15,53 | 11,80 | 11,91 | – | – |
| | O ₂ (%sat.)* | % | 32 | 73,70 | 34,67 | 62,39 | 90-100 | x |
| | CO ₂ | (mg/L) | 1 | 9 | 1 | 4 | 10 | ✓ |
| | Fosfato | (mg P/L) | 2,40 | 4,99 | 2,70 | 4,80 | – | – |
| | Cloruro | (mg/L) | 16493,07 | 17822,71 | 16493,07 | 17822,71 | 13500-19500 | ✓ |
| | TTHMs | (ug/L) | 0,02 | 2,71 | 0,18 | 0,47 | <100 | ✓ |
| FÍSICOS | Alcalinidad | (mg HCO ₃ ⁻ /L) | 190 | 250 | 180 | 270 | 120-300 | ✓ |
| | pH | | 6,51 | 7,31 | 6,94 | 7,57 | 6,50 - 8,30 | ✓ |
| | Temperatura | (°C) | 16,3 | 28 | 17 | 28 | 20,0 - 26,0 | x |
| | Turbidez | (UTN) | 4 | 19 | 4 | 16 | <5 | x |
| | Color | | 1,58 | 3,74 | 1,37 | 3,21 | – | – |
| | Conductividad | (mS/cm) | 33,3 | 51,1 | 47,5 | 51,3 | 30,0-70,0 | ✓ |
| | Salinidad | (mg/L) | 29800 | 32200 | 29800 | 32200 | 25000-35000 | ✓ |
| MICRO. | Vibrio sp. | (UFC/mL) | 1,8·10 ³ | 3,2·10 ⁴ | 1,0·10 ³ | 6,0·10 ³ | – | – |
| | Bacterias Totales | (UFC/mL) | 1,11·10 ⁵ | 5,9·10 ⁵ | 5,6·10 ⁴ | 1,06·10 ⁵ | – | – |

4.1.2 Cinética de nitrificación en el sistema de biofiltros

Una vez descrito el sistema de recirculación bajo estudio, caracterizado su comportamiento a través del análisis físico-químico de la calidad del agua a la entrada y salida del tratamiento biológico, la siguiente tarea consistió en el estudio cinético de la nitrificación en los biofiltros trickle existentes en la piscifactoría. En este trabajo se recogen por primera vez la cinética de oxidación de amonio en biofiltros trickle comerciales instalados en un sistema de Recirculación de agua marina, ya que no existen trabajos previos en la bibliografía para este tipo de biofiltros en sistemas comerciales y de agua salada (Díaz et al., 2012). Estos resultados son de gran utilidad para el correcto diseño y dimensionamiento del biofiltro necesario para optimizar la calidad del agua y reducir la necesidad de intercambio y renovación de agua. Las velocidades de nitrificación y los valores de las constantes cinéticas de oxidación de amonio han sido obtenidas por medio de los análisis de amonio (N-NH_4^+) realizados sobre muestras recogidas a la entrada y salida de los biofiltros.

En el presente trabajo, la cinética de nitrificación de los filtros trickle se ha expresado en términos de velocidad de eliminación superficial de amonio, definida como la cantidad de amonio eliminada al día por unidad de área de medio filtrante contenido en el biofiltro. La ecuación 4.1 muestra la expresión utilizada para el cálculo de la velocidad. En esta ecuación, r_{TAN} es la velocidad de eliminación de amonio en el biofiltro ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$), $[\text{N-NH}_4^+]_{\text{in}}$ y $[\text{N-NH}_4^+]_{\text{out}}$ son la concentración de amonio medidas a la entrada y salida del sistema de filtros trickle (g/m^3), respectivamente, Q es el caudal total a través del sistema de tratamiento biológico ($\text{m}^3/\text{día}$), V_{relleno} es el volumen del lecho filtrante (m^3) y s es la superficie específica del relleno empleado en los biofiltros (m^2/m^3).

$$r_{\text{TAN}} = \frac{([\text{N-NH}_4^+]_{\text{in}} - [\text{N-NH}_4^+]_{\text{out}})Q}{V_{\text{relleno}}s} \quad (\text{ec. 4.1})$$

En la Figura 4.26 se ha representado la velocidad de eliminación de amonio frente a su correspondiente concentración de amonio analizada a la entrada del tratamiento biológico. De acuerdo a la Figura 4.26 las velocidades de eliminación de amonio incrementan al aumentar la concentración de amonio a la entrada hasta una concentración de entrada máxima de $3,50 \text{ g}/\text{m}^3$. Para concentraciones de amonio en la corriente de entrada mayor a este valor, la velocidad de eliminación de amonio es constante e independiente de la concentración en la corriente de entrada.

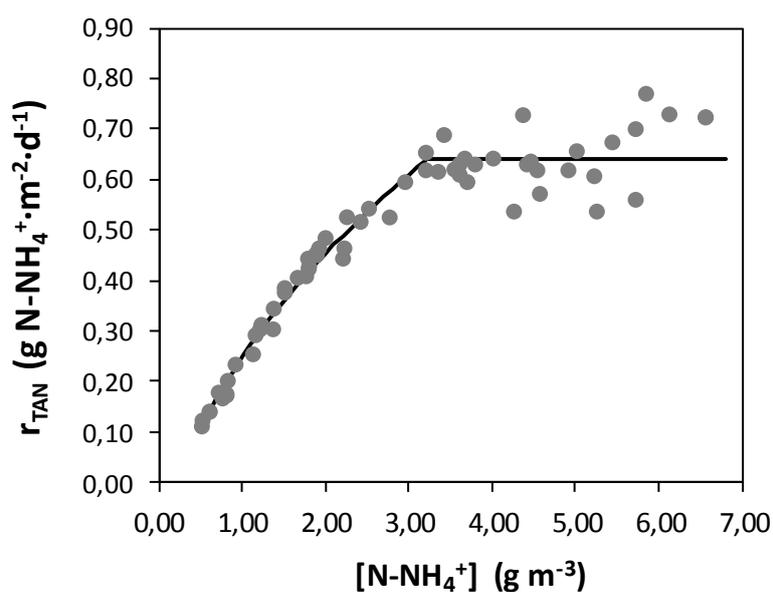


Figura 4.26. Velocidades de eliminación de amonio experimentales y modeladas (modelo cinético $\frac{1}{2}$ -orden/0-orden) como función de la concentración de amonio a la entrada de los biofiltros

De la revisión bibliográfica realizada sobre cinéticas de nitrificación en biofiltros, se desprende que aunque se han realizado importantes estudios sobre biofiltración en Sistemas de Recirculación en Acuicultura, la información relativa a cinéticas de nitrificación es aún escasa. Algunos estudios comparativos recogidos en la literatura (Crab et al., 2007; Guerdat et al., 2010) muestran que los contactores biológicos rotatorios (RBCs), los biofiltros sumergidos, los filtros trickle y los biofiltros de lecho fluidizado todos tienen diferente rendimiento en términos de eliminación de amonio. Las cinéticas de nitrificación varían según los diferentes tipos de biofiltros debido a las diferencias de diseño y operación (Ling y Chen, 2005).

En la Tabla 4.10 se recoge una comparativa del comportamiento de diferentes tipos de biofiltros utilizados en sistemas acuícolas, en cuanto a las velocidades de eliminación de amonio conseguidas en cada uno de ellos. De acuerdo a los valores recogidos en la Tabla 4.10, las mayores velocidades de eliminación de amonio se logran en los contactores biológicos rotatorios seguido por los biofiltros trickle y los de lecho en movimiento. Siendo los biofiltros de arena fluidizada los de menor capacidad de eliminación de amonio.

Tabla 4.10. Visión general de las velocidades promedio de eliminación de TAN conseguidas en biofiltros comúnmente utilizados en sistemas acuícolas

| Tipo de biofiltro | Velocidad, r_{TAN} (g TAN·m ⁻² ·día ⁻¹) | Referencias |
|---|---|--|
| Contactores biológicos rotatorios | 0,19 - 0,79 | Miller y Libey, 1985; Brazil, 2006 |
| Biofiltros Trickle | 0,24 - 0,64 | Kamstra et al., 1998; Schnel et al., 2002; Eding et al., 2006; Lyssenko y Wheaton, 2006; Díaz et al., 2012 |
| Filtros de lecho en movimiento | 0,30 - 0,60 | Greiner y Timmons, 1998; Timmons et al., 2006 |
| Biofiltros de lecho de arena fluidizada | 0,24 | Miller y Libey, 1985; Timmons y Summerfelt, 1998 |

De acuerdo a la literatura (Eding et al., 2006), la eliminación de sustratos en un filtro trickle está determinada por sus velocidades difusionales en el biofilm. Los sustratos son consumidos en el biofilm por las bacterias. La velocidad de nitrificación en el biofilm depende de factores externos (por ejemplo, temperatura, salinidad, pH o concentración de amonio, oxígeno, DQO y nitrito en el agua) o de propiedades internas (por ejemplo, espesor del biofilm, masa de bacterias nitrificantes o carga hidráulica). Según se ha destacado al principio de este apartado, las cinéticas de nitrificación de biofiltros trickle en sistemas acuícolas comerciales que utilizan agua de mar en su cultivo, no han recibido aún mucha atención. En la presente tesis, todos los datos experimentales recogidos en la Figura 4.26 (representados por puntos) se ajustan satisfactoriamente a un modelo cinético de ½-orden/0-orden, representado mediante una línea continua en la Figura 4.26. Por lo tanto, la cinética de nitrificación de los sistemas trickle bajo estudio puede ser descrita a través de las ecuaciones 4.2 - 4.4.

$$r_{TAN} = 0,49 \cdot C_{TAN}^{0,5} - 0,24 \quad \text{para } C_{TAN} < 3,50 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \quad (\text{ec. 4.2})$$

$$r_{TAN} = 0,64 \quad \text{para } C_{TAN} \geq 3,50 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \quad (\text{ec. 4.3})$$

$$C_{TAN}^* = 3,2 \text{ g N} - \text{NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3} \quad (\text{ec. 4.4})$$

Los valores de las constantes cinéticas obtenidas para el sistema de biofiltros bajo estudio son: $k_{(\text{orden } 1/2)} = 0,49 \text{ g}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1/2} \cdot \text{día}^{-1}$ y $k_{(\text{orden } 0)} = 0,64 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$.

En las ecuaciones 4.2 y 4.3, r_{TAN} es la velocidad de eliminación de amonio ($\text{g N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$); C_{TAN} es la concentración de nitrógeno amoniacal (g/m^3) a la entrada del tratamiento biológico; C_{TAN}^* es la concentración de transición de velocidad de orden $\frac{1}{2}$ a velocidad de orden 0 ($\text{g N-NH}_4^+/\text{m}^3$). El valor de C_{TAN}^* depende de la concentración de oxígeno y de las restricciones metabólicas de las bacterias nitrificantes y es un parámetro muy importante en el rendimiento de biofiltros, ya que un valor bajo de C_{TAN}^* puede indicar bajos niveles de oxígeno en los biofiltros o altas concentraciones de DQO, que reducen los valores de velocidad de eliminación de amonio de orden 0 (Eding et al., 2006). En el presente trabajo el valor de la concentración de transición es de $3,2 \text{ g/m}^3$. La máxima capacidad de nitrificación ($0,64 \text{ g N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$) del sistema biológico bajo estudio se alcanza para una concentración de amonio a la entrada de $3,2 \text{ g/m}^3$, para concentraciones de entrada mayores, toda la columna filtrante está operando bajo condiciones de orden 0.

La desviación estándar promedio calculada mediante la ecuación 4.5 a partir de los valores de concentración de amonio experimentales y los valores simulados por el modelo cinético de $\frac{1}{2}$ -orden/0-orden utilizado en el presente trabajo, es de $\sigma_w=0,077$, confirmando de esta forma que el modelo cinético propuesto describe satisfactoriamente la cinética de eliminación de amonio en el sistema biológico estudiado.

$$\sigma_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n ((C_{\text{exp}} - C_{\text{sim}}) / C_{\text{exp}})^2}{N - 1}} \quad (\text{ec. 4.5})$$

Cabe mencionar que las velocidades de eliminación de amonio mostradas en la Figura 4.26, no representan la velocidad de la nitrificación completa a nitrato, sino únicamente las velocidades de oxidación de amonio bajo las condiciones experimentales de la piscifactoría durante el periodo ensayado. La temperatura del agua durante dicho periodo varió entre $16,3^\circ\text{C}$ y $28,0^\circ\text{C}$ (rango aceptable para el cultivo de dorada y lubina) siendo la temperatura promedio de $21,5^\circ\text{C}$.

El modelo cinético de nitrificación descrito en el presente trabajo constituye una herramienta útil para el diseño de biofiltros utilizados en Sistemas de Recirculación marinos. Trabajos anteriores recogidos en la bibliografía utilizan modelos cinéticos de orden $\frac{1}{2}$ - 0 para la descripción a escala laboratorio o escala piloto del comportamiento de biofiltros utilizados en el tratamiento de agua salada (Bovendeur et al., 1987; Nijhof, 1995). Kamstra et al., (1998) validaron el modelo cinético de orde $\frac{1}{2}$ - 0 para un amplio rango de biofiltros comerciales utilizados en el tratamiento de agua dulce. Los resultados recogidos en la presente tesis

permiten validar el modelo cinético de nitrificación en un sistema biológico comercial para tratamiento de agua salada.

La Tabla 4.11 resume los valores de velocidad de eliminación de amonio recogidos en la bibliografía obtenidos mediante el modelo cinético de orden $\frac{1}{2}$ - 0 en biofiltros trickle bajo diferentes condiciones de operación. Como se muestra en la Tabla 4.11 la capacidad de nitrificación es menor en sistemas salinos que en sistemas de tratamiento de agua dulce, este hecho se atribuye a que los biofiltros utilizados en sistemas salados necesitan un mayor tiempo de arranque que los sistemas de agua dulce y al efecto inhibitorio del cloruro sobre las cinéticas de nitrificación (Nijhof y Bovendeur, 1990; Campos et al., 2002; Rusten et al., 2006). De acuerdo a los valores de C_{TAN}^* recogidos en la Tabla 4.11, los valores de C_{TAN}^* en sistemas marinos son ligeramente superiores a los correspondientes en agua dulce. La velocidad máxima de eliminación de amonio encontrada en los biofiltros bajo estudio en la presente tesis fue $0,64 \text{ g N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Este valor es superior al valor de $0,28 \text{ g N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ obtenido por Nijhof y Bovendeur (1990). Siendo ambos valores obtenidos en biofiltros instalados en sistemas de recirculación marinos. El valor de C_{TAN}^* obtenido en esta tesis, $3,2 \text{ g/m}^3$, es muy similar al obtenido en los trabajos de Nijhof y Bovendeur (1990).

Tabla 4.11. Comparativa de las velocidades de eliminación de amonio en biofiltros trickle (cinética de orden $\frac{1}{2}$ - 0)

| Orden $\frac{1}{2}$ ($\text{g NH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) | Orden 0 ($\text{g NH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) | C_{TAN}^* ($\text{g NH}_4^+ \cdot \text{N/m}^3$) | Agua tratada | Escala Filtro | Referencias |
|---|---|---|-----------------|------------------|--------------------------------|
| $0.49 \cdot C_{TAN}^{0.5} - 0.24$ | 0,64 | 3,2 | Agua de mar | Comercial | Díaz et al., 2012 |
| $0.23 \cdot C_{TAN}^{0.5} - 0.11$ | 0,28 | 3 | Agua de mar | Laboratorio | Nijhof y Bovendeur, 1990 |
| $0.55 \cdot C_{TAN}^{0.5} - 0.11$ | 0,69 | 2,2 | Agua dulce | Escala Piloto | Nijhof, 1995 |
| $0.76 \cdot C_{TAN}^{0.5} - 0.10$ | 0,98 | 2 | Agua dulce | Comercial | Kamstra et al., 1998 |
| $0.47 \cdot C_{TAN}^{0.5} - 0.10$ | 0,57 | 2 | Agua dulce | Comercial | Kamstra et al., 1998 |
| $0.32 \cdot C_{TAN}^{0.5} - 0.10$ | 0,35 | 2 | Agua dulce | Comercial | Kamstra et al., 1998 |

Resumiendo, en este apartado, dividido a su vez en otros dos subapartados (comportamiento de un SRA y cinéticas de nitrificación de los biofiltros), se ha evaluado el

rendimiento de un sistema de recirculación comercial dedicado al cultivo de alevines de dorada (con una densidad de cultivo: 16,1-32,4 kg/m³) mediante el análisis y comparación de propiedades físicas, químicas y microbiológicas analizadas en las muestras de agua de mar recogidas a la entrada y salida del sistema de biofiltros.

Se observa que la concentración de amonio en el sistema incrementa rápidamente a partir del comienzo de la alimentación de los peces, alcanzándose concentraciones por encima de los requerimientos de calidad de la piscifactoría (>0,50 mg/L TAN) y disminuyendo durante la noche, cuando los peces no son alimentados. En lo que respecta al nitrito, no se observan, durante el día, grandes diferencias entre la concentración de nitrito analizada en la corriente de entrada y en la corriente de salida, variando su concentración entre 0,08 y 3,66 mg/L N-NO₂⁻. La concentración de nitrato, producto final de la nitrificación y el compuesto menos tóxico para los peces, fluctuó entre 22,3 y 55,4 mg N-NO₃⁻/L en la corriente de entrada a los biofiltros y entre 25,1 y 62,8 mg N-NO₃⁻/L en la corriente de salida, siendo 50 mg N-NO₃⁻/L el límite máximo permitido en la piscifactoría para el cultivo de dorada. El control de este compuesto en la piscifactoría se realiza mediante recambio diario de agua (que oscila entre 0 – 23% del volumen total del sistema), dada la ausencia de sistemas de desnitrificación u otra alternativa de eliminación de nitrato. En la corriente de entrada a los biofiltros se calcularon y obtuvieron bajos valores de índice de biodegradabilidad (DBO₅/DQO), entre 0,23 y 0,38. Los análisis microbiológicos revelaron la presencia de un total de 1,1·10⁵ – 5,9·10⁵ UFC/mL de bacterias. Entre un 1,0 y un 5,4% del total de las bacterias corresponde a la especie *vibrionácea*.

Las cinéticas de nitrificación del sistema de biofiltros fueron satisfactoriamente ajustadas a un modelo de orden variable ½ - 0. Los valores de las constantes cinéticas son: $k_{(\text{orden } 1/2)}=0,49 \text{ g}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1/2} \cdot \text{día}^{-1}$ y $k_{(0-\text{orden})}=0,64 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$, siendo, 3,2 g N-NH₄⁺/m³ el valor de la concentración de amonio de transición de orden ½ a orden 0.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este apartado, sería necesario, bien un apropiado diseño del tratamiento biológico o bien una alternativa de tratamiento, para maximizar la eliminación de amonio, maximizar la reutilización de agua, minimizar el impacto del amonio sobre los peces y minimizar el intercambio de agua. Para el diseño del tratamiento biológico hay que tener presentes todos los factores que intervienen en la capacidad nitrificante de los biofiltros: el tipo de relleno filtrante, el área superficial específica del relleno, el volumen de filtro, la carga de amonio y la carga hidráulica, entre otros factores. Entre las alternativas de tratamiento al sistema de biofiltros, destaca la oxidación electroquímica, ya que, además de ser una tecnología robusta y modular, se beneficia de la presencia de iones cloruro que contribuyen a la oxidación indirecta del amonio y nitrito a través del ácido hipocloroso electrogenerado. En la presente tesis la electro-oxidación se propone como alternativa de tratamiento y sus resultados se exponen en los tres apartados siguientes (apartados 4.2, 4.3 y 4.4 de la presente tesis).

4.2 Evaluación técnica de la tecnología de electro-oxidación en la regeneración de agua de mar en un SRA

En el apartado anterior, se ha presentado el estudio realizado in situ en la piscifactoría para la caracterización del sistema de recirculación y en particular, para el análisis de la capacidad de los biofiltros en la eliminación de amonio. Dicha caracterización y la cinética de nitrificación de los biofiltros también recogida en el apartado 4.1, demuestran que el tratamiento biológico no es suficiente para mantener la calidad del agua de cultivo. En este sentido se propone en este apartado el uso de la tecnología de electro-oxidación con electrodos de diamante dopado con boro (DDB) como alternativa de tratamiento del sistema de biofiltros analizado.

En el contexto de la acuicultura marina, la electro-oxidación no ha recibido aún mucha atención. Sin embargo, el tratamiento electroquímico de agua de mar presenta importantes ventajas, ya que la alta salinidad asegura una excelente conductividad eléctrica reduciendo el consumo energético y la alta concentración de cloruro presente en el agua salina mejora la oxidación indirecta mediante la electro-generación de fuertes oxidantes como el ácido hipocloroso. Además, el tratamiento electroquímico evita el manejo de cloro gas tóxico usado en los tratamientos de cloración, ya que los oxidantes son electrogenerados in situ y esta generación puede ser controlada a través de las condiciones de operación de la electro-oxidación (Díaz et al., 2011).

Varios autores han estudiado la influencia de las condiciones de operación del tratamiento electroquímico (pH, conductividad, concentración inicial de contaminantes o densidad de corriente aplicada) en la oxidación de nitrito, amonio y/o materia orgánica usando agua dulce sintética (Lin y Wu, 1996; Abuzaid et al., 1999), agua de mar preparada (Lin y Wu, 1997; Sun y Chou, 1999; Lee et al., 2002; Wijesekara et al., 2005) o agua de mar residual recogida de piscifactorías (Katayose et al., 2007; Vijayaraghavan et al., 2008).

A pesar de no existir referencias previas en la literatura respecto a la electro-oxidación de agua de mar procedente del sector acuícola mediante electrodos DDB, este material presenta muchas ventajas respecto a otros materiales anódicos recogidos en bibliografía, como grafito o aleaciones de titanio y platino (Rychen et al., 2003; Chen et al., 2003; Cabeza et al., 2007; Chatzisyneon et al., 2009; Polcaro et al., 2009; Pérez et al., 2010; Díaz et al., 2011).

En este apartado se recogen los resultados relativos al estudio de viabilidad y cinética de la tecnología de electro-oxidación con electrodos de diamante dopado con boro (DDB) para el tratamiento y reutilización de agua de mar procedente de un Sistema de Recirculación de agua en Acuicultura (SRA), para lograr la eliminación de amonio, nitrito y DQO. Este tratamiento se ofrece como alternativa a los filtros biológicos que actualmente operan en la piscifactoría bajo

estudio. La formación de subproductos: trihalometanos, cloro libre y bromatos también son evaluados en este apartado.

Los experimentos recogidos en este apartado fueron realizados a escala laboratorio utilizando el sistema experimental descrito en el apartado 3.1.2. Se trató un volumen de 2 litros de agua de mar en cada experimento. El agua a tratar fue obtenida de la piscifactoría bajo estudio, en la que previamente se realizó una caracterización físico-química y microbiológica del agua de cultivo (mostrada en el apartado 4.1.1). Las características físico-químicas del agua de mar utilizada en todos los experimentos a escala laboratorio recogidos en este apartado, se muestran en la Tabla 4.12. Una caracterización similar de aguas recolectadas de sistemas de cultivo de alta densidad aparece en la bibliografía (Taparhudee et al., 2008). La alta conductividad que presenta el agua de mar permite la aplicación directa de la electro-oxidación sin la necesidad de añadir ningún electrolito. La concentración de amonio inicial en todos los experimentos de electro-oxidación se fijó en 8 mg/L, para lo cual fue necesario dopar con cloruro amónico el agua procedente de la piscifactoría hasta conseguir ese valor de amonio de partida. Esta concentración de amonio (8 mg/L) es el límite máximo muestreado en la piscifactoría tanto en las campañas de muestreo realizadas durante el desarrollo experimental de la presente tesis, como del historial analítico registrado en la piscifactoría, tal y como se ha comentado en la caracterización del tratamiento biológico.

Tabla 4.12. Caracterización físico-química inicial del agua de mar utilizada en los experimentos

| Parámetro | Valor |
|-------------------------------|--------------|
| pH | 7,0 ± 0,2 |
| Potencial Redox (mV) | -31 ± 2 |
| Conductividad (mS/cm) | 51,1 ± 1,7 |
| Salinidad (‰) | 32,2 ± 1,2 |
| Temperatura (°C) | 24,7 ± 0,5 |
| DQO (mg O ₂ /L) | 53,7 ± 4,2 |
| TAN (mg/L) | 7,98 ± 0,6 |
| Nitrito (mg/L) | 82,6 ± 5,7 |
| Nitrato (mg/L) | 425 ± 20 |
| Cloruro (mg/L) | 17170 ± 100 |
| Sulfato (mg/L) | 3500 ± 73 |
| Bromuro (mg/L) | 59,5 ± 0,5 |
| Trihalometanos totales (µg/L) | 2,25 ± 0,05 |
| Cloro libre (mg/L) | 0,00 ± 0,01 |

En cuanto a la operación de electro-oxidación uno de los parámetros a tener en cuenta durante el ensayo es la evolución del voltaje de la celda. Dado que la matriz a electrooxidar es agua de mar que contiene iones calcio y magnesio, existe el riesgo de que se formen depósitos sobre los electrodos durante la electro-oxidación y que no se disuelvan, lo cual se traduce en un incremento de la resistencia eléctrica en la celda, con el consiguiente aumento progresivo del potencial aplicado y del consumo energético, así como en un riesgo de integridad mecánico por taponamientos, tensiones y desgastes que pueden destruir la capa de material activo del electrodo. Para evitar esto se debe realizar periódicamente inversión de la polaridad, que permite que dichos depósitos e incrustaciones se redisuelvan en el agua a tratar sin la necesidad de detener el tratamiento.

En los experimentos de electro-oxidación realizados en la presente tesis se operó con inversión de polaridad. En los primeros ensayos de electro-oxidación, la inversión de polaridad se realizó de forma manual, hasta la instalación de un dispositivo junto a la fuente de potencia que permitiese la inversión automática de la polaridad de forma periódica.

Los experimentos de electro-oxidación recogidos en este apartado finalizaban cuando la concentración de amonio era menor de 0,06 mg/L, que se corresponde con el límite de detección del método analítico utilizado. Durante los ensayos de electro-oxidación se analizó pH, temperatura, conductividad, salinidad, DQO, compuestos nitrogenados (amonio, nitrito y nitrato), cloruro, sulfato, cloro libre y combinado y trihalometanos (THMs) de acuerdo a los métodos de análisis descritos en el apartado 3.2. Todos los análisis fueron realizados inmediatamente después de la recogida de la muestra y por duplicado. Excepto la determinación de los THMs, para la que las muestras fueron almacenadas a 4°C durante 48 horas después del experimento.

La influencia de la densidad de corriente, en el rango 5-50 A/m² sobre la eliminación de TAN, nitrito y demanda química de oxígeno (DQO) fue analizada a través de los diferentes ensayos de electro-oxidación realizados. Las cinéticas de oxidación de amonio, nitrito y DQO fueron también determinadas a través de estos ensayos.

4.2.1 Cinética de oxidación de amonio

La Figura 4.27 muestra la influencia de la densidad de corriente aplicada sobre la eliminación de amonio en el rango 5 - 50 A/m². Se ha representado la concentración adimensional de amonio para una mejor comparación de los resultados, ya que la concentración de amonio inicial en cada experimento varía ligeramente en torno a 8 mg/L. De acuerdo a la Figura 4.27, al aumentar la densidad de corriente se mejora la eliminación de amonio, tal y como se muestra en la literatura (Lin y Wu, 1997; Lee et al., 2002; Cabeza et al., 2007; Anglada et al., 2009; Li y Liu, 2009).

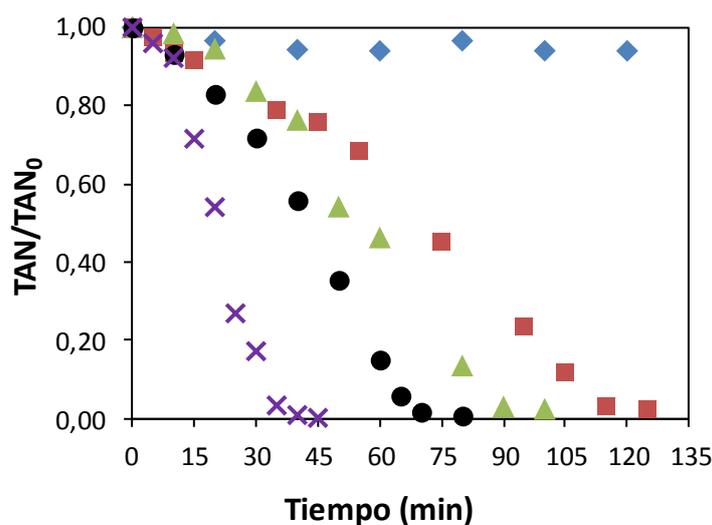


Figura 4.27. Influencia de la densidad de corriente (♦5 A/m²; ■10 A/m²; ▲20 A/m²; ●30 A/m²; ×50 A/m²) en la evolución de TAN normalizada (TAN₀ ~8,0 mg/L)

De acuerdo a la Figura 4.27, una densidad de corriente de 5 A/m² no reduce significativamente la concentración inicial de amonio. Este hecho puede explicarse de acuerdo a los trabajos de Cabeza et al., (2007). En ese trabajo, los autores demostraron que si el amonio y la DQO tienen que ser eliminados simultáneamente, se debe operar a una densidad de corriente superior a la $J_{lim,DQO}$, siendo $J_{lim,DQO}$ el valor de densidad de corriente para el cual la acumulación de sustancias oxidables sobre la superficie del ánodo es nula. En el presente trabajo, el valor de $J_{lim,DQO}$ es 13,09 A/m². Por otra parte, en el rango 10 - 50 A/m² se logra una completa eliminación de amonio. A $J=10$ A/m², un valor de densidad de corriente próximo a $J_{lim,DQO}$, se logra una completa eliminación de amonio después de 115 minutos de electro-oxidación. A $J=50$ A/m², fueron necesarios 40 minutos para lograr la completa eliminación del amonio presente en el agua. De acuerdo a Deng y Englehardt (2007), la regla de competición entre la eliminación de DQO y la eliminación de amonio favorece la eliminación de amonio cuando la oxidación indirecta es el mecanismo de oxidación dominante, mientras que la eliminación de DQO tiene lugar principalmente por oxidación directa sobre el ánodo.

En el presente trabajo, la oxidación de amonio tiene lugar por el mecanismo de oxidación indirecta a través del ácido hipocloroso electrogenerado, mediante un mecanismo similar al de las reacciones de cloración en el punto de ruptura, breakpoint (Szpyrkowicz et al., 2001; Lee et al., 2002; Li y Liu, 2009; Anglada et al., 2010; Díaz et al., 2011). Además del ácido hipocloroso, algunos autores (Alfajara et al., 2004; Wijesekara et al., 2005) consideran la formación de otros oxidantes, como el ácido hipobromoso (HBrO), pero el HBrO no es tan eficaz como el HClO.

Teniendo en cuenta que el pH del agua de mar de sistemas de cultivo se encuentra en el rango 6 - 7,5, más del 98% del nitrógeno amoniacal total (TAN) se presenta en la forma de iones amonio (NH_4^+) y el HOCl es el principal componente del cloro libre en ese intervalo de pH, por lo tanto, la reacción global entre HOCl y NH_4^+ se recoge en la ecuación 4.6.



Xu et al. (2008), Anglada et al. (2009) y Díaz et al. (2011) propusieron una ecuación cinética de segundo orden para describir la oxidación de amonio por el cloro libre. Szpyrkowicz y Radaelli (2006) también propusieron una cinética de segundo orden para describir las velocidades de decoloración vía electro-oxidación indirecta.

Una cinética de orden cero (perfil lineal) se propone en la literatura (Cabeza et al., 2007; Díaz et al., 2011) cuando se trabaja con altas densidades de corriente, mientras que evoluciones curvadas con un cierto retraso inicial se obtienen cuando se opera a bajos valores de densidad de corriente.

En la presente tesis, la información experimental de la desaparición de amonio con el tiempo durante la electro-oxidación mostrada en la Figura 4.27 fue ajustada a la ecuación 4.7:

$$\frac{d[\text{TAN}]}{dt} = -k \cdot [\text{TAN}] \cdot [\text{HOCl}] \quad (\text{ec. 4.7})$$

donde, k es la constante cinética ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) y $[\text{HOCl}]$ es la concentración de ácido hipocloroso (mg/L). En esta ecuación se asume que las velocidades de desaparición de cloro por i) la reducción catódica de cloro activo, ii) la oxidación anódica a ClO_3^- e, iii) la reacción homogénea con TAN, son mucho menores que la velocidad de producción de cloro en el ánodo, dada la alta concentración de cloruro presente en el agua de mar. Por lo tanto, la variación de la concentración de cloro con el tiempo (hasta saturación) puede describirse mediante la ecuación 4.8:

$$\frac{d[\text{HOCl}]}{dt} = \frac{\varphi AJ}{nFV} \quad (\text{ec. 4.8})$$

Donde, F es la constante de Faraday (96485 C/mol) y φ es la eficiencia de la corriente para la producción de cloro, la cual depende de la densidad de corriente aplicada y del coeficiente de transporte de materia (Anglada et al., 2009). En este trabajo, se asume que la concentración de cloruro permanece constante durante la electro-oxidación y que la evolución del cloro libre es la principal reacción anódica. Consecuentemente, la sustitución de la forma integrada de la ecuación 4.8 en la ecuación 4.7, y su posterior integración, resulta en la ecuación 4.9:

$$\ln \frac{[\text{TAN}]}{[\text{TAN}]_0} = -\frac{k\phi AJt^2}{4FV} = -k't^2 \quad (\text{ec. 4.9})$$

Los valores de la constante cinética aparente, k' (min^{-2}) presentados en la Tabla 4.13 fueron obtenidos de las pendientes de la representación $\ln([\text{TAN}]/[\text{TAN}]_0)$ vs. el tiempo de electro-oxidación al cuadrado, para las diferentes densidades de corriente aplicadas. En la Tabla 4.13 también se recogen los respectivos coeficientes de correlación.

Tabla 4.13. Valores de k' para la oxidación de TAN a las diferentes densidades de corriente aplicadas

| J (A/m^2) | k' (min^{-2}) | R^2 |
|-----------------------------|----------------------------|-------|
| 10 | $1,55 \cdot 10^{-4}$ | 0,991 |
| 20 | $2,78 \cdot 10^{-4}$ | 0,953 |
| 30 | $4,71 \cdot 10^{-4}$ | 0,965 |
| 50 | $1,92 \cdot 10^{-3}$ | 0,979 |

La constante cinética aparente de eliminación de amonio (k') incrementa exponencialmente con la densidad de corriente aplicada de acuerdo a la ecuación 4.10, obtenida del ajuste de los datos recogidos en la tabla 4.13:

$$k' = 7,86 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(6,30 \cdot 10^{-2} \cdot J) \quad (R^2=0,997) \quad (\text{ec. 4.10})$$

La ecuación 4.11, obtenida de la combinación de las ecuaciones 4.9 y 4.10, es el modelo cinético de segundo orden desarrollado para describir las velocidades de eliminación de amonio durante la electro-oxidación de agua de mar procedente de una piscifactoría, como función de la variable de operación, J , en el rango 10 – 50 A/m^2 y considerando la oxidación indirecta a través del cloro activo electrogenerado en la celda de electro-oxidación.

$$\ln \frac{[\text{TAN}]}{[\text{TAN}]_0} = -7,86 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(6,30 \cdot 10^{-2} \cdot J) \cdot t^2 \quad (\text{ec. 4.11})$$

En la Figura 4.28 se muestra un gráfico de paridad de la concentración normalizada de amonio para todos los experimentos de electro-oxidación realizados. Se observa en esta figura el buen ajuste entre los datos experimentales (C_{exp}) y los simulados (C_{sim}), ya que más del 80% de los resultados de C_{sim} entran en el rango $C_{\text{exp}} \pm 15\%$ (Díaz et al., 2011).

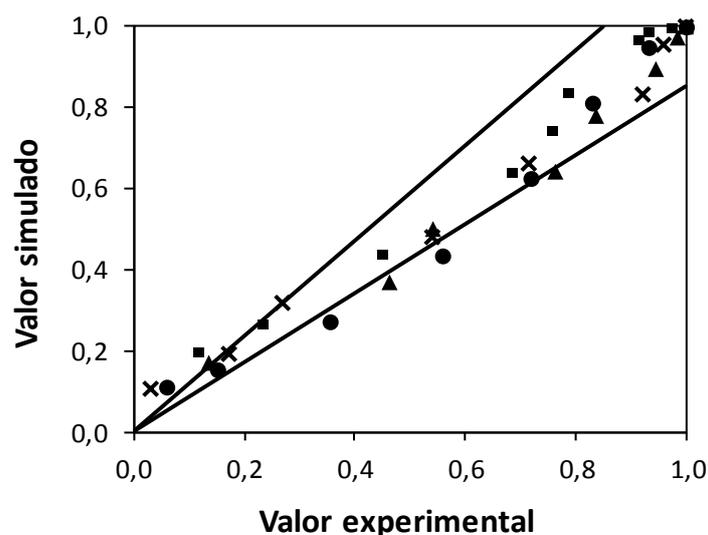


Figura 4.28. Gráfico de paridad de la concentración normalizada de amonio a las diferentes densidades de corriente aplicadas (■10 A/m²; ▲20 A/m²; ●30 A/m²; x50 A/m²)

4.2.2 Cinética de oxidación de nitrito

Al igual que se ha determinado la cinética de eliminación de amonio mediante electro-oxidación, se ha utilizado la información de esos experimentos para obtener la cinética de oxidación del nitrito (Díaz et al., 2011). Los experimentos fueron realizados con una concentración promedio de nitrito inicial de 80,0 mg/L, concentración encontrada en el agua recibida de la piscifactoría.

La Figura 4.29 muestra la evolución de la concentración de nitrito normalizada durante la electro-oxidación de agua de mar a las diferentes densidades de corriente aplicadas, en el rango, 5 – 50 A/m². Más del 90% de la concentración de nitrito inicial fue eliminada en el rango de densidades de corriente indicado, manteniendo un adecuado tiempo de operación. En la Figura 4.29, se observa que la eliminación de nitrito está fuertemente influenciada por la densidad de corriente aplicada.

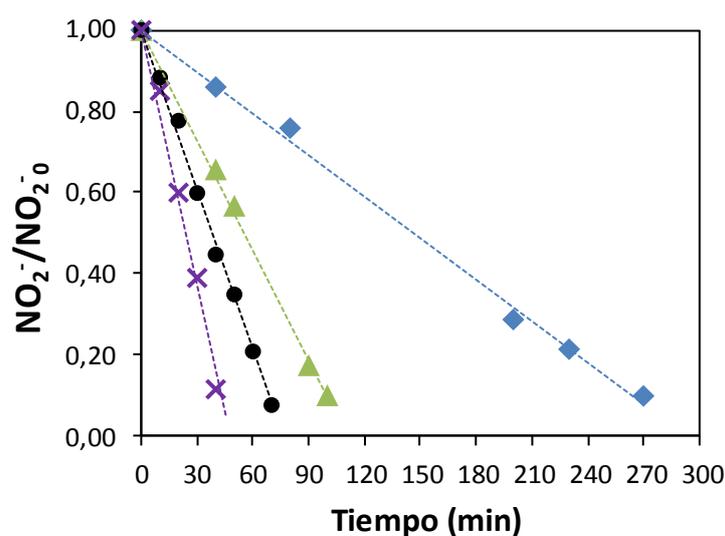
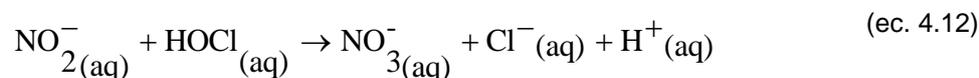


Figura 4.29. Influencia de la densidad de corriente aplicada (◆5 A/m²; ▲20 A/m²; ●30 A/m²; ×50 A/m²) en la evolución de nitrito normalizado (NO₂⁻ ~80,0 mg/L)

Respecto a la eliminación de nitrito, la ecuación 4.12 refleja un mecanismo basado en la reacción de oxidación indirecta entre el nitrito y el oxidante HOCl, generado en el ánodo, tal y como se recoge en bibliografía (Sun y Chou, 1999):



Muy pocos trabajos se recogen en la bibliografía describiendo la influencia de la densidad de corriente aplicada sobre la cinética de electro-oxidación del nitrito (Lin y Wu, 1996, 1997). Sun y Chou (1999) utilizaron la ecuación de Butler-Volmer para definir el efecto de la densidad de corriente sobre la cinética de eliminación de nitrito. En ese trabajo, la velocidad de oxidación de nitrito fue expresada de acuerdo a la ecuación 4.13:

$$-\frac{d[\text{NO}_2^-]}{dt} = \left(\frac{kK[\text{NO}_2^-]}{1 + K[\text{NO}_2^-]} \right) \quad (\text{ec. 4.13})$$

donde k y K son constantes cinéticas expresadas en mol·L⁻¹·min⁻¹ y L/mol, respectivamente.

En la presente tesis, la ecuación 4.13 se utiliza para describir el comportamiento del nitrito en nuestro sistema experimental. Si partimos de una concentración de nitrito inicial de 80 mg/L y empleando un valor de K de $2,48 \cdot 10^4$ L/mol obtenido por Sun y Chou (1999) para un sistema

similar al nuestro, resulta un valor de $K[\text{NO}_2^-]$ de 43,13; dado que $1 \ll K[\text{NO}_2^-]$, la ecuación 4.13 puede simplificarse a la ecuación 4.14. De acuerdo a la ecuación 4.14, la velocidad de oxidación del nitrito responde a una expresión de orden cero, en el rango de variables estudiado. Lin y Wu (1997) también describieron la electro-oxidación de nitrito por medio de una cinética de orden cero.

$$-\frac{d[\text{NO}_2^-]}{dt} = k \quad (\text{ec. 4.14})$$

La ecuación 4.15 resulta de la integración de la ecuación 4.14:

$$\frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{NO}_2^-]_0} = 1 - \frac{k}{[\text{NO}_2^-]_0} \cdot t = 1 - k' \cdot t \quad (\text{ec. 4.15})$$

Los valores de la constante cinética aparente, k' (min^{-1}) se recogen en la Tabla 4.14 para cada una de las densidades de corriente aplicadas. Estos valores de k' fueron obtenidos de la pendiente de la representación de la concentración normalizada de nitrito frente al tiempo de electro-oxidación (Figura 4.29). En todos los casos, los coeficientes de correlación obtenidos son mayores de 0,980 (Tabla 4.14). La Tabla 4.14 también recoge los valores de k ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) calculados a partir de los valores de k' y de la concentración de nitrito inicial (80 mg/L). Se observa que un incremento en la densidad de corriente conduce a un incremento significativo de la velocidad específica de eliminación de nitrito.

Tabla 4.14. Valores de k' y k para la oxidación de nitrito a las diferentes densidades de corriente aplicadas

| J (A/m^2) | k' (min^{-1}) | R^2 | $[\text{NO}_2^-]_0$ (mg/L) | k ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) |
|--------------------------------|-------------------------------|-------|-------------------------------|--|
| 5 | $3,44 \cdot 10^{-3}$ | 0,995 | 80 | 0,272 |
| 20 | $8,99 \cdot 10^{-3}$ | 0,998 | | 0,720 |
| 30 | $1,32 \cdot 10^{-2}$ | 0,997 | | 1,056 |
| 50 | $2,11 \cdot 10^{-2}$ | 0,987 | | 1,688 |

La constante cinética de eliminación de nitrito (k) incrementa linealmente con la densidad de corriente aplicada de acuerdo a la ecuación 4.16. Similar relación entre k y J fue reportada en los trabajos de Lin y Wu (1997).

$$k = 3,43 \cdot 10^{-2} \cdot J \quad (R^2 = 0.998) \quad (\text{ec. 4.16})$$

Un gráfico de paridad de la concentración normalizada de nitrito con todos los experimentos realizados se muestra en la Figura 4.30. Se observa en esta figura el buen ajuste

entre los datos experimentales (C_{exp}) y los simulados (C_{sim}) mediante las ecuaciones 4.15 y 4.16, ya que más del 90% de los resultados de C_{sim} entran en el rango $C_{exp} \pm 10\%$.

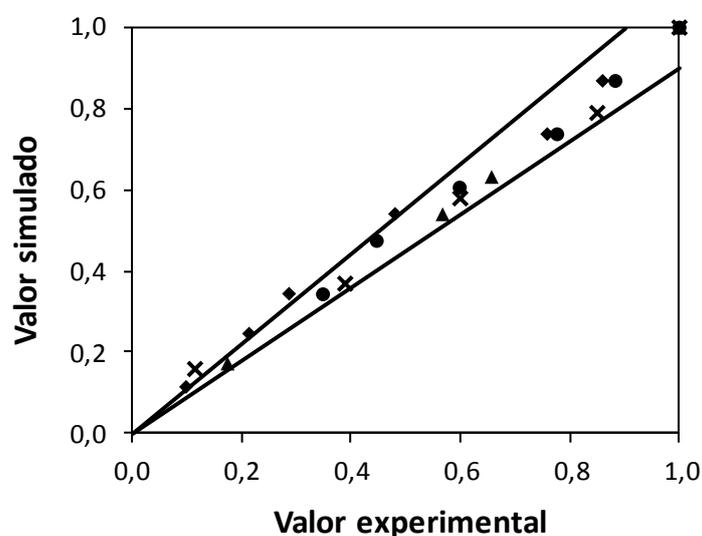


Figura 4.30. Gráfico de paridad de la concentración normalizada de nitrito a las diferentes densidades de corriente aplicadas (\blacktriangle 5 A/m²; \blacktriangle 20 A/m²; \bullet 30 A/m²; \times 50 A/m²)

Los valores de las constantes cinéticas de orden cero de oxidación de nitrito obtenidas en los experimentos de electro-oxidación de la presente tesis utilizando agua de mar de una piscifactoría son mayores que los reportados por Lin y Wu (1997), quienes oxidaron nitrito en muestras sintéticas de agua de mar, utilizando ánodos de grafito y operando a densidades de corriente entre 68 y 182 A/m².

4.2.3 Cinética de oxidación de DQO

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) de aguas de piscinas de cultivo puede utilizarse como un índice del contenido de materia orgánica. En presencia de materia orgánica, los oxidantes (HOBr y HOCl) generados durante la electro-oxidación de agua de mar son también consumidos por oxidación de los compuestos orgánicos (Westerhoff et al., 2004; Wijesekara et al., 2005).

La Figura 4.31 muestra la influencia de la densidad de corriente aplicada en el rango 5 – 50 A/m² sobre la eliminación de DQO, partiendo de agua de mar de la piscifactoría bajo estudio con una concentración promedio inicial de DQO de 54,8 mg/L. La eliminación de DQO sigue una tendencia lineal con el tiempo en el rango completo de J considerado, concluyendo que cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada, más rápida es la eliminación de DQO.

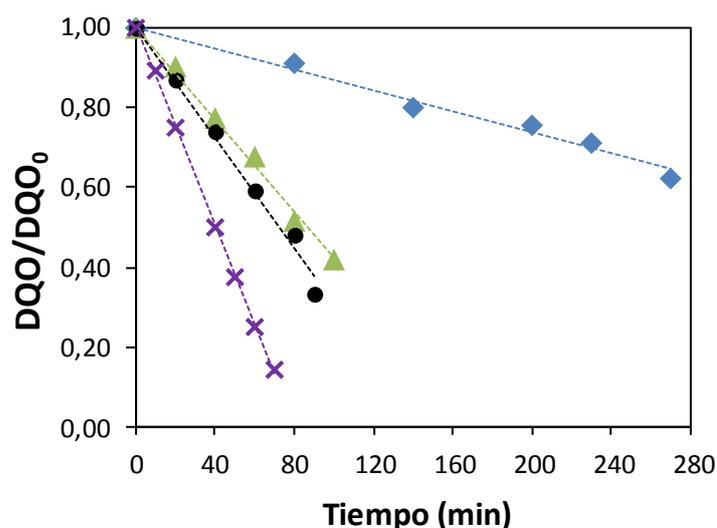


Figura 4.31. Influencia de la densidad de corriente aplicada (◆5 A/m²; ▲20 A/m²; ●30 A/m²; ×50 A/m²) en la evolución de DQO normalizada (DQO₀~54,8 mg/L)

Similar comportamiento sobre la eliminación de DQO con el tiempo, operando bajo condiciones galvanostáticas se recoge en los trabajos de Vijayaraghavan et al. (2008), quienes trataron agua residual de una piscifactoría de camarón, con una concentración inicial de DQO de 1730 mg/L, a 372 y 745 A/m² utilizando ánodo de grafito, consiguiendo una concentración de DQO al final del experimento de aproximadamente 50 mg/L. La concentración inicial de DQO utilizada en la presente tesis (54,8 mg/L) es representativa de los sistemas acuícolas de producción de dorada.

Comninellis y colaboradores (Panizza et al., 2001) desarrollaron uno de los modelos más citados para describir la electro-oxidación de compuestos orgánicos, DQO, sobre electrodos de DDB (Cañizares et al., 2005; Cabeza et al., 2007). En este modelo, se distinguen dos regímenes diferentes de operación, dependiendo de la densidad de corriente aplicada, J_{apl} , y del valor de la densidad de corriente límite, J_{lim} :

- Si $J_{apl} < J_{lim}$, el proceso de electro-oxidación está controlado por la transferencia de carga (control de la densidad de corriente) y se produce una disminución lineal de la DQO con el tiempo.
- Si $J_{apl} > J_{lim}$, el proceso de electro-oxidación está controlado por la transferencia de materia y la disminución de DQO con el tiempo de electro-oxidación es exponencial.

Sin embargo, en aquellas matrices donde el cloruro es el principal componente como sucede en el agua de mar, la producción de cloro durante la electro-oxidación consume un alto porcentaje de la corriente aplicada.

En la presente tesis, el agua a tratar contiene una concentración de cloruro inicial unas 500 veces superior a la concentración de DQO inicial, por lo que la mayor parte de la densidad de corriente aplicada se emplea en la oxidación del cloruro. De acuerdo a lo comentado, y aunque la densidad de corriente total aplicada en este trabajo (rango 5 – 50A/m²) es mayor que la $J_{lim,DQO}$ (13,09 A/m²), la densidad de corriente efectiva para la oxidación de DQO es tan sólo una fracción de la densidad de corriente aplicada, por lo que se sugiere un régimen de operación controlado por la densidad de corriente.

Tal y como se muestra en la Figura 4.31, se produce una reducción lineal de la concentración normalizada de DQO con el tiempo de electro-oxidación, confirmando la hipótesis anterior sobre el régimen controlante. Por consiguiente, la ecuación 4.17 puede ser utilizada para describir la evolución de la DQO durante el tratamiento de electro-oxidación a las diferentes densidades de corriente utilizadas.

$$\frac{d[DQO]}{dt} = -k \quad (\text{ec. 4.17})$$

La forma integrada de la ecuación 4.17 se muestra en la ecuación 4.18:

$$\frac{[DQO]}{[DQO]_0} = 1 - \frac{k}{[DQO]_0} \cdot t = 1 - k' \cdot t \quad (\text{ec. 4.18})$$

En la Tabla 4.15 se muestran los valores de la constante cinética, k , correspondientes a las diferentes densidades de corriente aplicadas. Estos valores fueron calculados a partir de las pendientes (k') de la evolución de la concentración normalizada de DQO con el tiempo de electro-oxidación (Figura 4.31) para las diferentes densidades de corriente aplicadas y utilizando el valor de concentración de DQO inicial (54,8 mg/L). En todos los experimentos realizados, se consiguieron coeficientes de correlación superiores a 0,980.

Tabla 4.15. Valores de k en la oxidación de DQO a las densidades de corriente aplicadas

| J (A/m ²) | k' (min ⁻¹) | [DQO] ₀ (mg/L) | k (mg/L·min) |
|--------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------|
| 5 | 1,32·10 ⁻³ | 54,8 | 0,072 |
| 20 | 5,78·10 ⁻³ | | 0,316 |
| 30 | 6,91·10 ⁻³ | | 0,379 |
| 50 | 1,24·10 ⁻² | | 0,679 |

La información recogida en la Figura 4.15, muestra una relación lineal entre k y J , y puede expresarse mediante la ecuación 4.19:

$$k = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ J} \quad (R^2=0,985) \quad (\text{ec. 4.19})$$

Consecuentemente, la sustitución de la ecuación 4.19 en la ecuación 4.18, resulta en la ecuación 4.20. Esta ecuación describe la evolución de la concentración de DQO como una función de la densidad de corriente aplicada, en el rango estudiado, 5 – 50 A/m², durante la electro-oxidación de una matriz tan compleja como es el agua de mar procedente de una piscifactoría.

$$\text{DQO} = \text{DQO}_0 - 1,35 \cdot 10^{-2} \cdot \text{J} \cdot t \quad (\text{ec. 4.20})$$

Un gráfico de paridad de la concentración normalizada de DQO para todos los experimentos realizados se recoge en la Figura 4.32, en ella se observa el buen ajuste entre los datos experimentales (C_{exp}) y los simulados (C_{sim}), ya que más del 90% de los resultados de C_{sim} entran en el rango C_{exp}±10%.

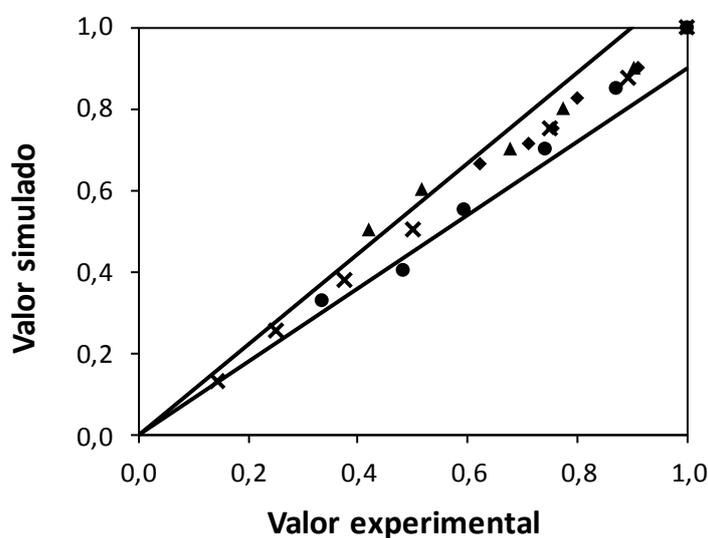


Figura 4.32. Gráfico de paridad de la concentración normalizada de DQO a las diferentes densidades de corriente aplicada (♦5 A/m²; ▲20 A/m²; ●30 A/m²; x50 A/m²)

4.2.4 Formación de cloro, compuestos organoclorados y bromatos durante la electro-oxidación

Durante la oxidación electroquímica de agua de mar, el cloro gas generado en el ánodo es convertido en ácido hipocloroso (HOCl), como se muestra en las ecuaciones 4.21 y 4.22. La suma de las tres especies: cloro gas disuelto (Cl₂), ácido hipocloroso (HOCl) e ión hipoclorito (OCl⁻) se denomina cloro libre. En el rango de pH habitual para el agua de mar destinado al cultivo de dorada en piscifactoría, 6 - 7,5, el ácido hipocloroso es el principal componente del cloro libre.



Además del cloro libre generado durante la electro-oxidación de aguas con presencia de cloruro, se forman otros subproductos como cloraminas, clorato o perclorato. La formación de estos subproductos ha sido estudiada profundamente en los trabajos de Pérez et al., (2012). Estos autores reflejan la influencia de la concentración inicial de cloruro en el agua sobre la oxidación de amonio y la formación de subproductos, concluyendo que la oxidación de amonio tiene lugar principalmente por un mecanismo de oxidación indirecta que implica la formación de nitrógeno gas y nitratos. A altas concentraciones de cloruro tanto la eliminación de amonio como la formación de nitrógeno gas están favorecidas, además, las altas concentraciones de cloruro dificultan la formación de cloraminas, clorato y perclorato, al contrario de lo que sucede cuando se trabaja a bajas concentraciones de cloruro. Oh et al., (2010) también confirman que cuanto mayor es la concentración de cloruro menor es la formación de perclorato durante la electro-oxidación.

En los experimentos de electro-oxidación realizados a escala laboratorio se ha analizado el cloro libre, los compuestos organoclorados (THMs) y el bromato, con el fin de conocer qué grado de formación de cada uno de los compuestos tiene lugar durante la electro-oxidación de agua de mar de los circuitos acuícolas, dada la ausencia de información de estos subproductos durante la electro-oxidación de agua de mar de sistemas piscícolas (Díaz et al., 2011).

En la Figura 4.33 se muestra la evolución de la concentración de cloro libre con el tiempo de electro-oxidación, para las diferentes densidades de corriente aplicadas (5 - 50 A/m²). La concentración de cloro libre aumenta según transcurre el tiempo de electro-oxidación y con la densidad de corriente aplicada, en el rango de valores de J considerado.

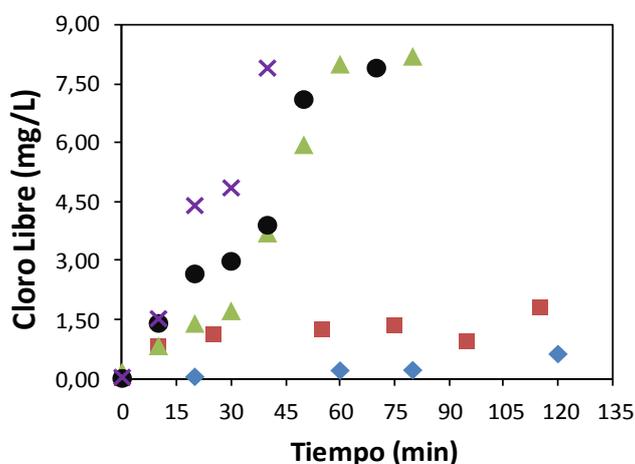


Figura 4.33. Influencia de la densidad de corriente aplicada (◆5 A/m²; ■10 A/m²; ▲20 A/m²; ●30 A/m²; ×50 A/m²) en la evolución de la concentración de cloro libre

Un incremento en la formación de cloro conduce a una mayor eficacia en la electro-oxidación cuando la oxidación indirecta es el principal mecanismo de oxidación. Este mismo comportamiento aparece recogido en los trabajos de Lee et al. (2002), Katayose et al. (2007), Taparhudee et al. (2008) y Vijayaraghavan et al. (2008).

Por otra parte, un efecto indeseable del cloro libre es la formación de compuestos organoclorados. Los trihalometanos (THMs) son los principales subproductos halogenados formados tras la electro-oxidación de agua. El ácido hipocloroso generado en la electro-oxidación de agua de mar reacciona con los compuestos orgánicos disueltos, resultando en la formación de halometanos clorados. El HOCl también oxida el ión bromuro presente en agua de mar, que reacciona rápidamente con la materia orgánica para formar halometanos bromados.

Como ya se ha comentado anteriormente, el análisis de THMs no se realizó inmediatamente tras la recogida de las muestras, sino que las muestras fueron almacenadas en frío durante 48 horas previo a su determinación. Durante este tiempo de almacenamiento no se añadió a las muestras ningún reactivo que neutralizase el cloro disponible. Estudios recogidos en bibliografía muestran que la adición de reactivos (ácido ascórbico, tiosulfato sódico o sulfato amónico) a las muestras con cloro es necesaria para inhibir y detener la reacción del cloro residual con la materia orgánica durante el transporte y almacenamiento de las muestras, evitando de esta forma la generación adicional de THMs (Serrano y Gallego, 2007).

En el presente estudio, cuatro compuestos orgánicos halogenados han sido detectados: bromoformo, dibromoclorometano, bromodiclorometano y cloroformo. En la Figura 4.34a) se muestra la influencia de la densidad de corriente aplicada en el rango 10-50 A/m² sobre la evolución de la concentración total de trihalometanos (TTHM), resultante de la suma de esos cuatro compuestos orgánicos halogenados. Como se observa en la Figura 4.34a) la concentración de TTHM aumenta al aumentar la concentración de cloro disponible, formada durante la electro-oxidación, para cualquier valor de densidad de corriente aplicada.

La Figura 4.34b) muestra las concentraciones de los compuestos orgánicos halogenados al final de cada experimento de electro-oxidación. En todos los experimentos, el bromoformo fue el subproducto mayoritariamente formado, con un porcentaje en peso promedio de 85,3% seguido por el dibromoclorometano (10,2%) y trazas de bromodiclorometano (3,1%) y cloroformo (1,4%).

Estos altos niveles de subproductos bromados son atribuidos a la presencia del ión bromuro en agua de mar (Allonier et al., 2000; Budziak et al., 2007; Katayose et al., 2007).

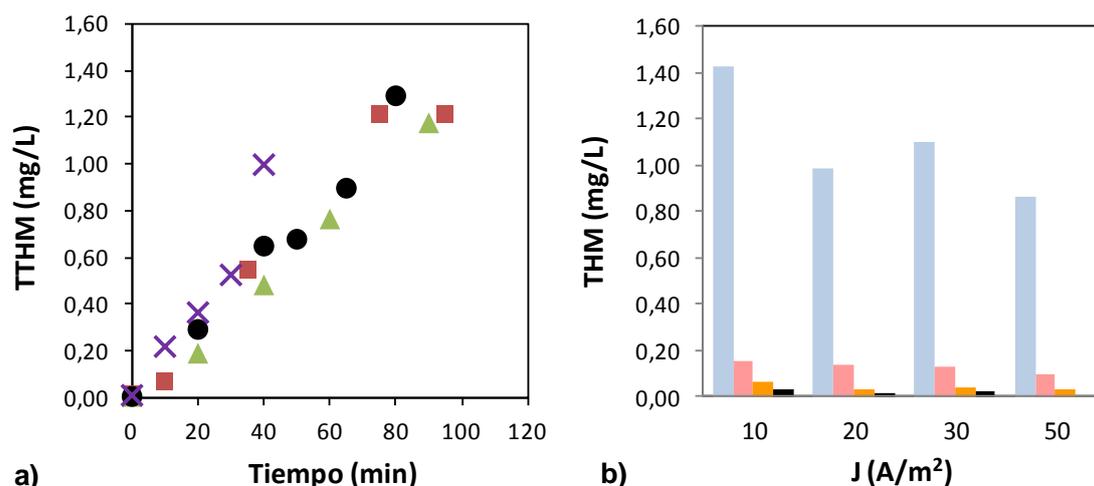


Figura 4.34. Formación de THM durante la electro-oxidación: a) influencia de la densidad de corriente aplicada (◆5 A/m²; ■10 A/m²; ▲20 A/m²; ●30 A/m²; ×50 A/m²) sobre la evolución de la concentración de TTHM; b) Concentración de los diferentes THMs (■CHBr₃; ■CHBr₂Cl; ■CHBrCl₂; ■CHCl₃) al final de los experimentos de electro-oxidación

Otro de los subproductos de la electro-oxidación de agua de mar es el bromato (BrO_3^-), producto final de la oxidación del ión bromuro (Br^-) presente en agua marina. El bromato es un compuesto estable cuya toxicidad para larvas (96 h LC_{50}) es de de 31 mg BrO_3^-/L (Hutchinson et al., 1997). Además, el bromato es un compuesto cancerígeno animal, identificado por la USEPA (2004) como posible cancerígeno humano. La preocupación sobre su posible bioacumulación e impacto crónico sobre los peces está incrementando (Tango y Gagnon, 2003).

Para el estudio de formación de este compuesto se han realizado experimentos de electro-oxidación en condiciones similares a las señaladas anteriormente en este apartado. La concentración de bromuro presente en el agua de la piscifactoría es de 59,5 mg/L (Tabla 4.12). Este agua se dopa hasta 8 mg/L de amonio, para cuantificar la formación de bromato que se produce hasta lograr la eliminación completa del amonio durante la electro-oxidación. Los experimentos se realizaron a temperatura controlada de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Se tomaron muestras durante los experimentos para el análisis de amonio, cloruro, bromuro y bromato.

En la Figura 4.35 se muestra la evolución de la concentración de cloruro durante los experimentos de electro-oxidación de agua de cultivo a dos densidades de corriente (10 y 50 A/m²). Como se observa en esta figura, la variación que experimenta la concentración de cloruros tiene lugar durante los cinco primeros minutos de electro-oxidación. Siendo esta variación prácticamente idéntica para las dos densidades de corriente ensayadas. La concentración de cloruro permanece prácticamente constante después de esos 5 primeros minutos de reacción.

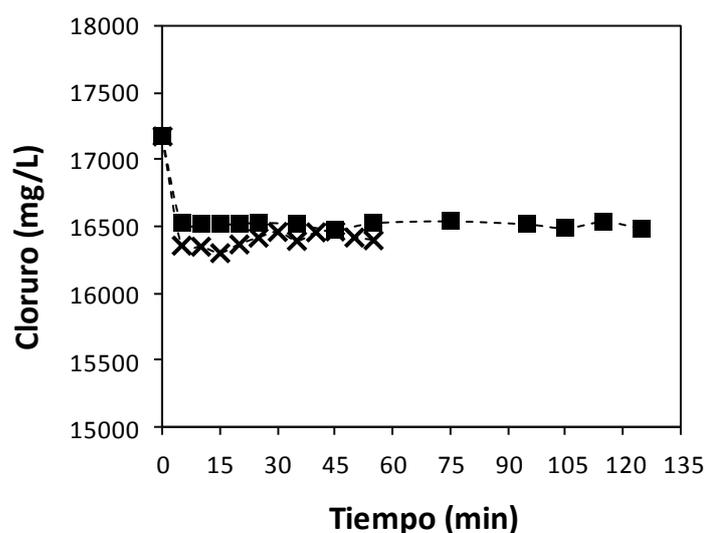


Figura 4.35. Evolución de la concentración de cloruro durante la electro-oxidación (\blacksquare 10 A/m²; x50 A/m²) $[\text{Cl}^-]_0=17170,3$ mg/L

En la Figura 4.36 se muestra la evolución de la concentración de bromuro durante la electro-oxidación a $J=10$ y 50 A/m². En esta figura se observa que la disminución más acusada de bromuro se produce en los primeros 15 minutos de electro-oxidación para ambas densidades de corriente. Esa disminución de bromuros se traduce en formación de bromatos y compuestos organobromados.

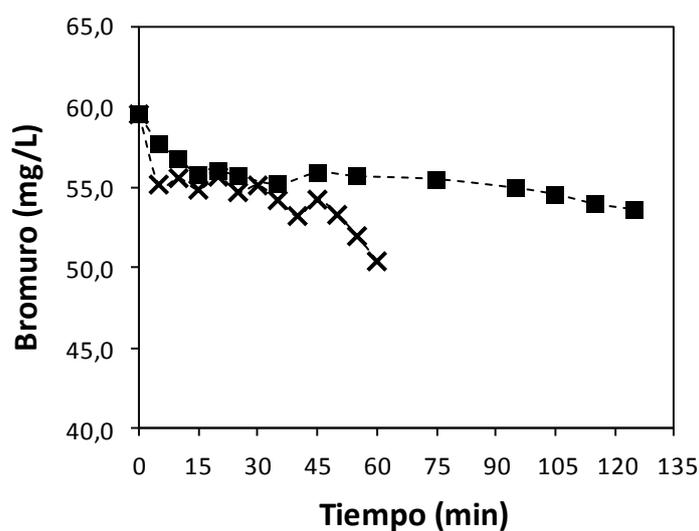


Figura 4.36. Evolución de la concentración de bromuro durante la electro-oxidación (\blacksquare 10 A/m²; x50 A/m²) $[\text{Br}^-]_0=59,53$ mg/L

En la Figura 4.37a) se muestra la evolución de la concentración de bromatos durante la electro-oxidación a las 2 densidades de corriente ensayadas (10 y 50 A/m²). Como se observa en la Figura 4.37a), cuanto mayor es la densidad de corriente más rápido se forma el bromato y en mayor cantidad. Así, cuando se opera a J=50 A/m² el bromato se forma a partir de los 20 minutos de electro-oxidación y su tendencia es creciente desde ese tiempo. En cambio cuando se opera a J=10 A/m², no se detecta bromato hasta los 100 minutos de electro-oxidación y su comportamiento a partir de ese tiempo también es creciente. En la Figura 4.37b) se muestra conjuntamente la formación de bromato y la eliminación de amonio en los experimentos realizados a 10 y 50 A/m². Como se observa en la Figura 4.37b), el bromato no se forma mientras exista amonio en el sistema. La presencia de amonio inhibe la formación de bromato al reaccionar el amonio con otros oxidantes formando bromoaminas. Este mismo comportamiento se refleja en los trabajos de ozonización de agua de mar de Hofmann y Andrews (2001), Tanaka y Matsumura (2002) y Tango y Gagnon (2003). Para evitar la formación de bromatos durante el tratamiento electroquímico, se debe detener la electro-oxidación cuando el porcentaje de eliminación de amonio sea superior al 90% del amonio presente inicialmente.

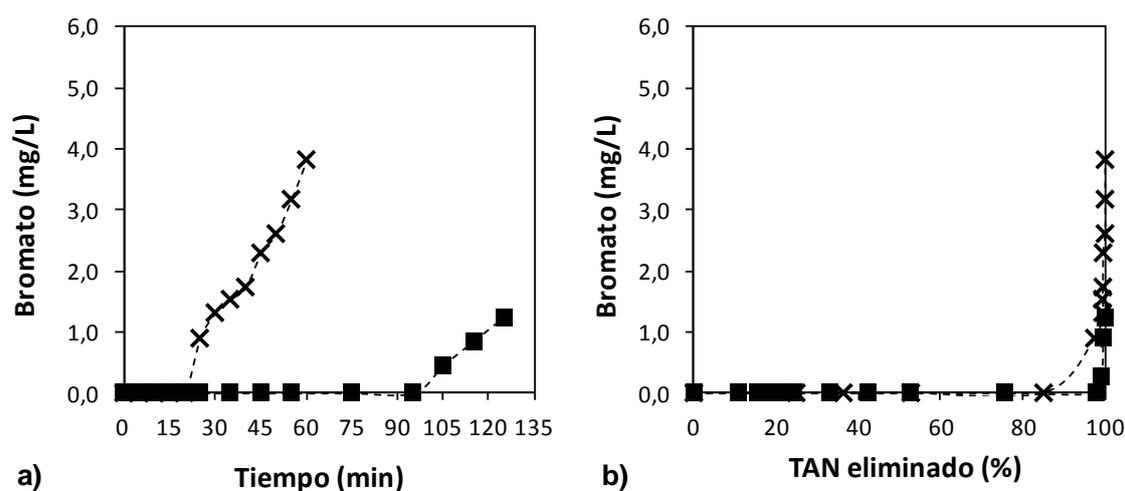


Figura 4.37. a) Evolución de la concentración de bromato durante la electro-oxidación; b) Formación de bromato según el porcentaje de amonio eliminado: ■10 A/m²; x50 A/m²; [BrO₃]₀=0 mg/L

En cuanto al mecanismo de formación de bromato durante la electro-oxidación, Oh et al., (2010) electrooxidaron agua de mar natural y sintética (20000 mg/L de Cl⁻ y 65 mg/L de Br⁻) mediante electrodos de Pt/Ti y operaron a densidades de corriente entre 550 - 2200 A/m². Estos autores señalan que en ausencia de amonio, los bromatos se forman proporcionalmente al tiempo de electro-oxidación para todas las densidades de corriente ensayadas. La concentración de bromatos detectada por Oh et al., (2010) en agua de mar natural llegó a alcanzar los 20 mg/L tras 5 minutos de electro-oxidación. Estos autores también confirman que

la presencia de iones cloruro provoca un importante incremento en la formación de bromato. En la Figura 4.38 se muestran los esquemas de formación de perclorato (a) y bromato (b) durante las reacciones electroquímicas. Cada una de esas rutas puede ser dividida en formación directa vía electrolisis (oxidación anódica) y formación indirecta vía reacciones con las especies reactivas del oxígeno (ozono o radicales hidroxilo). De acuerdo a la Figura 4.38a), un incremento de la concentración de cloruro favorece la formación de perclorato ya que los iones cloruro (Cl^-) actúan como fuente inicial para la generación de perclorato. Sin embargo, a elevadas concentraciones de cloruro este efecto deja de tener lugar (Pérez et al., 2012). En el caso del bromato, la formación de esta especie está más favorecida por la ruta directa a través de la oxidación anódica. Y, además, el HOCl/OCl^- producidos vía oxidación indirecta de los iones cloruro son transformados a HOBr/OBr^- , por medio de las reacciones con los iones bromuro.

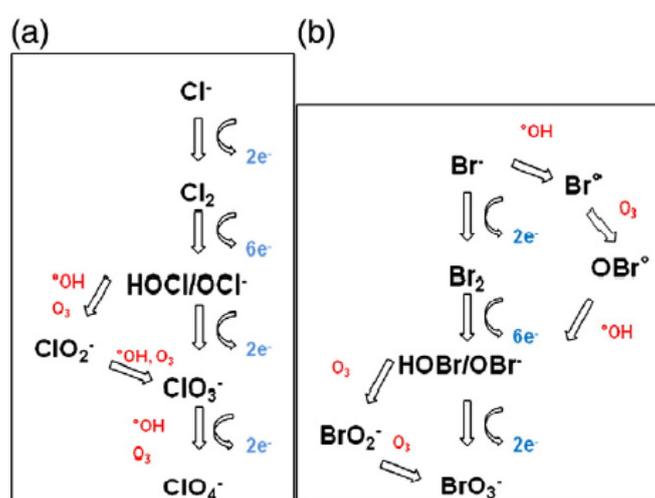
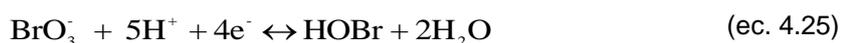


Figura 4.38. Rutas de formación de perclorato (a) y bromato (b) durante la electro-oxidación de agua de mar (Oh et al., 2010)

A continuación se resumen las reacciones electroquímicas (ecuaciones 4.23 - 4.25) implicadas en la formación de bromatos (Oh et al., 2010):



Los resultados recogidos en la presente tesis respecto a la formación de bromatos durante la electro-oxidación de agua de mar del sector acuícola son de vital importancia para garantizar las condiciones seguras de la aplicación de esta tecnología en esta actividad, ya que no existen trabajos previos en la literatura al respecto. Existe muy poca información en la literatura sobre

la eliminación en agua de mar del bromato por filtración en carbón activo. Liltved et al., (2006) demostraron la eliminación efectiva, mediante adsorción en carbón activo granular, de bromato, THMs y oxidantes residuales generados en la ozonización de agua de mar.

El exceso de cloro, los THMs y el bromato formados durante la electro-oxidación de agua de mar son compuestos nocivos para los peces (Lee et al., 2002; Tanaka y Matsumura, 2002; Tango y Gagnon, 2003; Katayose et al., 2007; Taparhudee et al., 2008) por lo que se deben considerar las condiciones de operación de la electrooxidación que minimicen su generación y combinar la tecnología de adsorción sobre carbón activo con la electro-oxidación para la eliminación de dichos subproductos. Esta solución se plasma en los experimentos de electro-oxidación en planta acuícola recogidos en el próximo capítulo (apartado 4.3).

4.2.5 Inactivación de virus

Además de estudiar el efecto de la electro-oxidación sobre la eliminación de contaminantes químicos (amonio, nitrito, DQO), una parte experimental de la presente tesis fue llevada a cabo en los laboratorios del departamento de Microbiología de la Universidad de Málaga, con el fin de evaluar el efecto de la electro-oxidación sobre la inactivación de virus que afectan al sector acuícola, debido a que las mortalidades importantes de larvas y alevines de peces marinos cultivados se deben frecuentemente a infecciones de origen viral, como las causadas por el virus de la necrosis pancreática infecciosa (IPNV), el virus de la necrosis nerviosa vírica (VNNV o nodavirus), el virus de la septicemia hemorrágica viral (VHSV) o el virus linfocistis (LCDV) (Borrego et al., 2001; Cano et al., 2007).

La desinfección del agua en el sector acuícola es crítica para prevenir la introducción y expansión de enfermedades infecciosas. El nodavirus causa una alta mortalidad en juveniles. El conocimiento sobre métodos efectivos para minimizar la presencia de patógenos virales en el agua de entrada y de recirculación es fundamental en el sector acuícola. La ozonización y la radiación ultravioleta son los métodos más frecuentemente utilizados para el control de virus en sistemas de acuicultura. Estudios recogidos en la bibliografía (Frerichs et al., 2000; Liltved et al., 2006) muestran la gran diferencia de resistencia a la ozonización y a la radiación ultravioleta (UV) de diferentes virus preocupantes para el sector acuícola. Dichos estudios señalan al nodavirus y al IPNV como dos de los virus más resistentes a la radiación UV. Yoshimizu et al., (2005) estudió la capacidad de inactivación de diferentes virus mediante radiación ultravioleta, ozonización y electro-oxidación, encontrando una alta resistencia de los virus IPNV, CSV (Chum Salmon Virus) y BFNNV (Barfin Flounder Nervous Necrosis Virus) frente a otros virus estudiados.

Dada la escasez de información publicada en la bibliografía sobre la inactivación de virus en agua de mar mediante la tecnología de electro-oxidación, se recogen en este apartado los resultados del estudio preliminar realizado sobre la capacidad de la electro-oxidación para la inactivación de virus que afectan al cultivo de lubina y dorada. Dichos virus son: el VNNV (Viral Nervous Necrosis Virus), el RGNNV (Red spotted Grouper Nervous Necrosis Virus, un genotipo del virus VNNV), el LCDV (Lymphocystis Disease Virus) y el virus causante necrosis hematopoyética infecciosa (EHNV).

Se resumen a continuación cada una de las etapas de trabajo realizadas en colaboración con el departamento de Microbiología de la Universidad de Málaga durante los ensayos de inactivación de virus:

- Dada la ausencia de información en la bibliografía sobre la capacidad de la electro-oxidación en la inactivación de los virus mencionados anteriormente, se propuso un rango de densidad de corriente 0 - 100 A/m² en el que realizar los ensayos de electro-oxidación con virus en la disolución a tratar. Para ello se realizaron experimentos de electro-oxidación a J=10, 50 y 100 A/m² en los laboratorios del departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Cantabria, en las mismas condiciones que los ensayos que posteriormente se realizarían con virus en la Universidad de Málaga. Estas pruebas iniciales permitieron conocer los niveles de concentración de cloro y la evolución del pH de la disolución salina durante la electro-oxidación. Las muestras recogidas durante la electro-oxidación fueron neutralizadas con tiosulfato sódico 0,1 M estéril, comprobando mediante el colorímetro que las muestras neutralizadas no poseían cloro.

La Figura 4.39 recoge las concentraciones de cloro total producidas durante la electro-oxidación a 10, 50 y 100 A/m². Los experimentos se realizaron a un caudal de 600 L/h y una duración de 2 horas de tratamiento.

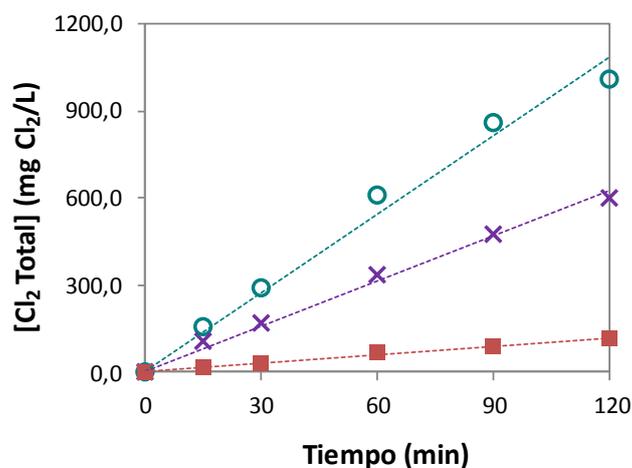


Figura 4.39. Evolución de la concentración de cloro total durante las pruebas preliminares de electro-oxidación sin virus (■10 A/m²; ×50 A/m²; ○100 A/m²)

En la Tabla 4.16, se recogen los ajustes lineales de la producción de cloro a las 3 densidades de corriente ensayadas. La ecuación 4.26 permite obtener la velocidad de producción de cloro total a lo largo de la electro-oxidación de agua de mar sintética en función de la densidad de corriente aplicada, en el rango 0-100 A/m².

$$\text{Producción de cloro (mg/L}\cdot\text{min)}=0,0932\cdot J \text{ (A/m}^2\text{)} \quad (R^2=0,993) \quad (\text{ec. 4.26})$$

Tabla 4.16. Velocidades de producción de cloro a diferentes densidades de corriente

| J (A/m ²) | k (mg Cl ₂ /L·min) | R ² |
|--------------------------|----------------------------------|----------------|
| 10 | 0,991 | 0,994 |
| 50 | 5,198 | 0,992 |
| 100 | 9,045 | 0,984 |

En la Figura 4.40 se muestra la evolución del pH durante la electro-oxidación a las diferentes densidades de corriente. El pH se mantiene en el rango 7,10 y 7,78 para los diferentes experimentos realizados. Este rango de pH es un rango óptimo para la inoculación de las muestras electrooxidadas a las células.

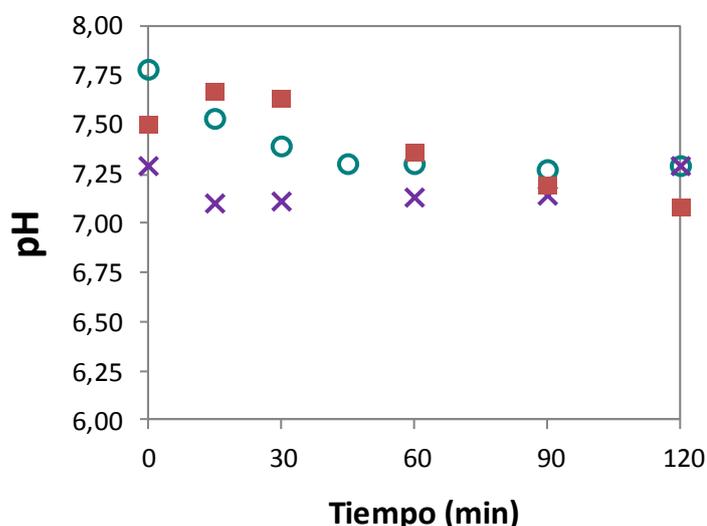


Figura 4.40. Evolución del pH durante los experimentos de electro-oxidación a las diferentes densidades de corriente (■10 A/m²; x50 A/m²; o100 A/m²)

- Para el estudio de la inactivación de virus se necesitan células en las que estudiar la inactivación o no de los virus. Las líneas celulares utilizadas en este trabajo fueron: células E-11 para el cultivo y titulación del virus VNNV, células CHSE-214 (células embrionarias de salmón) utilizadas para el cultivo y titulación del virus EHNV y células SAF-1 (células

derivadas de la aleta de dorada) utilizadas para el cultivo y titulación del virus LCDV (Iwamoto et al., 2000; Bejar et al., 2005).

- El medio de crecimiento utilizado para el cultivo celular consistió en medio L-15 de Leibovitz suplementado con penicilina-estreptomicina al 1%, glutamina al 2% y suero fetal bovino, incubándose a temperatura adecuada (25°C para E-11 y SAF-1 y 20°C para CHSE-214) hasta obtener monocapas semiconfluentes. El tiempo de incubación varió dependiendo del tipo celular y de la superficie de los recipientes de cultivo utilizados, oscilando entre 2 – 5 días.
- Los aislados víricos utilizados fueron una cepa de VNNV aislada de lubina, perteneciente al genotipo RGNNV, una cepa de EHNV de colección y una cepa de LCDV aislada de dorada.
- Para la propagación vírica se utilizaron monocapas semiconfluentes de las células adecuadas crecidas en frascos de cultivo de 25 cm². Las células se inocularon con el stock vírico en medio de mantenimiento (medio de crecimiento adecuado para cada tipo celular con sólo un 2% de suero fetal bovino) y se incubaron a 25°C (RGNNV) o 20°C (EHNV y LCDV) hasta la aparición de efectos citopáticos generalizados (7-14 días postinoculación). Las monocapas celulares se desprendieron y las células se rompieron por ultrasonido a 40W durante 20 segundos. Posteriormente, se eliminaron los restos celulares mediante centrifugación y el sobrenadante se tituló a -80°C hasta su uso.
- Para la determinación del título infectivo para los aislados de VNNV y EHNV se sembraron células E-11 y CHSE-214 en placas de 96 pocillos hasta obtener monocapas semiconfluentes que se inocularon por triplicado con 50 µL de diluciones seriadas de los stocks víricos en medio de inoculación (medio de crecimiento sin suero fetal bovino). Tras una hora de adsorción a la temperatura adecuada (25°C para RGNNV y 20°C para EHNV) se retiró el inóculo de cada pocillo y se le añadió medio de mantenimiento. Las células inoculadas se incubaron a la temperatura adecuada hasta la aparición de efectos citopáticos, 7-10 días postinoculación.
- El título vírico, expresado como 50% de la dosis infectiva en cultivos celulares por unidad de volumen (TCID₅₀/mL) se define como el recíproco de la dilución vírica que origina la aparición de efectos citopáticos en el 50% de los cultivos inoculados. Para estimar dicha dilución final de efecto citopático se empleó el método descrito por Reed y Muench (1938).
- La determinación de la presencia de RNA viral en cultivos celulares se realizó mediante la técnica de amplificación genómica a tiempo real, RT-PCR. El RNA se extrajo a partir de los 3 pocillos inoculados con una misma dilución vírica utilizando el kit Total RNA from Tissues y Cells (Ko et al., 2003, Lopez-Jimena et al., 2011).

En cuanto a los experimentos de electro-oxidación, se utilizó agua de mar artificial (disolviendo la sal Instant Ocean en agua destilada) con una salinidad de 31,89 g/L (que es la salinidad promedio medida en la piscifactoría bajo estudio durante los muestreos realizados). El pH inicial de la disolución se mantuvo entre 7,0 - 7,5. La disolución salina preparada se esterilizó en autoclave (121°C durante 15 minutos). El volumen de agua a electrooxidar fue de 700 mL operando con un caudal de recirculación de 600 L/h. A este volumen se añadió una cepa bien del virus RGNNV, añadiendo 13,5 mL de dicho virus, que corresponde a una carga vírica inicial, TCID₅₀/mL, de $1,6 - 3,1 \cdot 10^7$, ó bien del virus EHNV, con una concentración inicial, TCID₅₀/mL, de $7-7,1 \cdot 10^5$.

Se realizaron experimentos de electro-oxidación a densidades de corriente 10, 50 y 100 A/m². Dos mililitros de muestra fueron retirados durante la electro-oxidación mediante pipeta estéril a intervalos regulares de tiempo, hasta una duración total del ensayo de 2 horas. La temperatura del agua de mar se mantuvo constante durante el ensayo a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, mediante un baño de refrigeración. Se midió el cloro total de las muestras recogidas durante la electro-oxidación y se neutralizó con tiosulfato sódico 0,1 M estéril (también se utilizó ascorbato sódico 10g/L estéril en tampón fosfato salino, PBS 1%), con el fin de inocular a las células la muestra electrooxidada y neutralizada. El pH de las muestras retiradas durante la electro-oxidación se midió antes y después de la neutralización. Siendo el pH una variable importante a controlar para inocular las muestras a las células. Finalmente se sembraron 0,1 mL de esas muestras (sin diluir, o una dilución 1:10) en placas de las células mencionadas anteriormente. Tras 1 h de exposición (2 horas en el caso de células SAF-1), se retiró el inóculo y se añadió medio de mantenimiento, incubándose posteriormente a la temperatura adecuada durante 7 días. Los ensayos de electro-oxidación se realizaron por duplicado. Tras la inoculación, se procedió a la determinación del título infectivo viral en las distintas muestras.

Los principales resultados obtenidos sobre el tratamiento de la electro-oxidación en la inactivación de virus son:

- Para la realización de ensayos de inactivación viral se requieren stocks víricos con títulos superiores a 10^7 TCID₅₀/mL. Estos stocks sólo pueden conseguirse mediante la multiplicación del virus en células susceptibles. En el caso del virus EHNV, se repitió varias veces la propagación vírica en células CHSE-214, obteniéndose distintos stocks, con títulos que oscilaron entre $7,1 \cdot 10^5$ y $7 \cdot 10^6$ TCID₅₀/mL. Dado que fue imposible la obtención de stocks de alto título, no fue posible la inclusión del virus EHNV en los ensayos de inactivación mediante electro-oxidación. En cambio, la propagación del aislado de RGNNV fue satisfactoria, obteniéndose stocks víricos cuyos títulos oscilaron entre $1,6 \cdot 10^7$ y $3,1 \cdot 10^7$ TCID₅₀/mL. Por último, no fue posible la obtención de muestras de

doradas infectadas con linfocistis, con lo que no fue posible hasta el momento realizar ensayos de electro-oxidación con el virus LCDV.

- En cuanto a la susceptibilidad de las líneas celulares a las muestras de agua de mar sometidas a electro-oxidación, se constató en el caso de las células CHSE-214 y SAF-1, que no se producían daños citotóxicos a los 7 días de post-exposición. En el caso de las células E-11 se observaron daños en un primer ensayo de electro-oxidación, debido probablemente a los valores de pH alcanzados. Tras repetir el ensayo de electro-oxidación controlando el pH de las muestras a inocular a las células se observaron efectos citotóxicos sólo en una de las muestras (la muestra transcurridos 120 min de electro-oxidación a $J=100 \text{ A/m}^2$).

El resultado más importante respecto al tratamiento de electro-oxidación frente a la inactivación de virus, se resume en la Tabla 4.17, donde se reflejan las muestras de electro-oxidación que fueron inoculadas a las células. Se consigue una disminución de al menos dos órdenes de magnitud en la cantidad de virus (RGNNV) inoculado en el agua de mar artificial a partir de los 15 minutos de electro-oxidación trabajando a un caudal de recirculación de 600 L/h y a una densidad de corriente de 100 A/m^2 y utilizando electrodos de DDB. La cantidad de cloro generada a ese tiempo de electro-oxidación fue de 156 mg/L. Por lo tanto, de estas primeras pruebas de estudio de inactivación de virus mediante la tecnología de electro-oxidación, se concluye que este tratamiento es efectivo en la inactivación de la cepa RGNNV utilizada, bajo las condiciones ensayadas.

Tabla 4.17. Detección del virus RGNNV mediante la técnica PCR a tiempo real

| Muestra | Cloro Total ^a (mg/L) | C _T ^b | RGNNV ^c |
|---|------------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| Control negativo | 0 | 31,19 | - |
| Tiempo 0 (100 A/m^2), dilución -3 | 0 | 30,03 | + |
| Tiempo 15 min (100 A/m^2), dilución -1 | 156 | 34,11 | - |
| Tiempo 90 min (100 A/m^2), dilución -1 | 860 | 35,55 | - |
| Tiempo 120 min (100 A/m^2), dilución -1 | 1010 | 33,80 | - |

^a Concentración de cloro total (mg/L) en la muestra durante la electro-oxidación a la densidad de corriente y tiempo indicados

^b C_T: Cycle Threshold. El valor de C_T es proporcional al logaritmo negativo de la cantidad inicial de ADN. El valor de C_T que aparece en la tabla es la media de los valores de C_T para 3 réplicas

^c Detección del genoma viral. Resultado positivo indica que se detecta presencia del virus; negativo, no se detecta presencia del virus

En definitiva, en este apartado, se ha investigado la viabilidad de la electro-oxidación con electrodos de DDB en el tratamiento de agua de mar procedente de un SRA instalado en la piscifactoría bajo estudio. Agua de mar recogida a la entrada del tratamiento biológico con una $[\text{TAN}]_0=8,0 \text{ mg/L}$, $[\text{NO}_2^-]_0=80,0 \text{ mg/L}$, $[\text{DQO}]_0=54,80 \text{ mg/L}$ y $[\text{Cl}^-]_0=26167 \text{ mg/L}$ fue utilizada en los experimentos de electro-oxidación realizados a una densidad de corriente en el rango 5 – 50 A/m^2 . En estos experimentos se observa que la densidad de corriente ejerce un fuerte efecto sobre la eliminación de amonio, nitrito y DQO. Los resultados experimentales han permitido obtener las cinéticas de oxidación de estos compuestos. Una ecuación de segundo orden correlaciona satisfactoriamente los datos cinéticos de eliminación de amonio, mientras que una cinética de orden cero se ajusta perfectamente a la evolución cinética de nitrito y demanda química de oxígeno. Los valores de las constantes cinéticas implicadas se recogen en este capítulo de resultados.

Además se ha evaluado la formación de productos derivados de la oxidación del cloruro y del bromuro, que además de producir el cloro y bromo libre responsables de la oxidación indirecta del amonio, nitrito y DQO, dan lugar a la formación de subproductos indeseados: cloraminas, cloratos, percloratos, bromatos y trihalometanos.

En este apartado también se ha evaluado el efecto de la electro-oxidación sobre la inactivación de virus preocupantes en el sector acuícola, cuyos primeros resultados concluyen que la tecnología de electro-oxidación es un tratamiento efectivo en la inactivación de la cepa RGNNV utilizada en los ensayos. Más ensayos de electro-oxidación son necesarios para determinar la capacidad del tratamiento electroquímico en la inactivación del virus linfocistis (LCDV).

Tras la realización de estos experimentos, se concluye la necesidad de controlar las condiciones de operación del proceso electroquímico para minimizar la generación de subproductos indeseados. Se propone la adsorción sobre carbón activo como método eficaz para la eliminación de estos subproductos.

El siguiente paso es evaluar la capacidad de la electro-oxidación in situ, en la piscifactoría bajo estudio y en condiciones próximas a la aplicación final: pruebas de electro-oxidación con peces en el agua a tratar, mayores volúmenes de tratamiento y funcionamiento en continuo. Los experimentos a realizar en planta combinarán el tratamiento electroquímico con una posterior etapa de adsorción sobre carbón activo. Se deben realizar experimentos para evaluar el efecto del agua electrolizada sobre los peces.

4.3 Evaluación del tratamiento mediante electro-oxidación de las aguas de la piscifactoría

Demostrada la viabilidad a escala laboratorio de la electro-oxidación para la regeneración de agua de mar de cultivo (apartado 4.2), consiguiendo un 99% de eliminación de amonio bajo condiciones de operación apropiadas, se procede a la realización de ensayos de electro-oxidación en las instalaciones de la piscifactoría bajo estudio.

No se recogen trabajos en la literatura sobre el tratamiento electroquímico de aguas reales del sector acuícola con peces (Mook et al., 2012). La presente tesis pretende avanzar en ese vacío existente en la bibliografía sobre pruebas de electro-oxidación con aguas reales y especies piscícolas, con el fin de determinar las condiciones que se requieren en planta, así como las medidas a tomar para obtener un resultado satisfactorio del tratamiento de este tipo de aguas, sin causar efectos nocivos para los peces.

En los experimentos de electro-oxidación a escala laboratorio no sólo se demostró la viabilidad de la eliminación de amonio, nitrito y materia orgánica, sino que también, se evaluó la formación de subproductos como el cloro libre, cloraminas y trihalometanos, concluyendo, en el apartado 4.2, la necesidad de integrar junto a la electro-oxidación, un tratamiento para el control y eliminación de esos subproductos de electro-oxidación que son nocivos para los peces (Lee et al., 2002; Katayose et al., 2007; Taparhudee et al., 2008; Díaz et al., 2011).

De las diferentes técnicas de eliminación de cloro y compuestos organoclorados mencionados en el apartado 1.4.3 de la introducción y de pruebas preliminares de adsorción sobre carbón activo, se propone en la presente tesis, la adsorción en carbón activo como método eficaz para la eliminación de los subproductos mencionados ya que es un adsorbente con una elevada área superficial, alta estabilidad térmica, baja reactividad ácido/base y con sencillez de operación (Mook et al., 2012).

En este capítulo se recogen los experimentos realizados en la piscifactoría consistentes en una etapa de electro-oxidación seguida de otra etapa de adsorción sobre carbón activo con el fin de evaluar el comportamiento del tratamiento integrado en la reutilización del agua de mar del sector acuícola.

El diagrama de flujo del tratamiento integrado se refleja en la Figura 4.41. Los dos elementos fundamentales de esta instalación son la celda de electro-oxidación y la columna de carbón activo. El excedente de cloro, que no participa en la oxidación de los compuestos orgánicos y nitrogenados, junto con los compuestos organoclorados debe ser eliminado antes de que llegue al tanque de cultivo y provoque efectos no deseados en los peces.

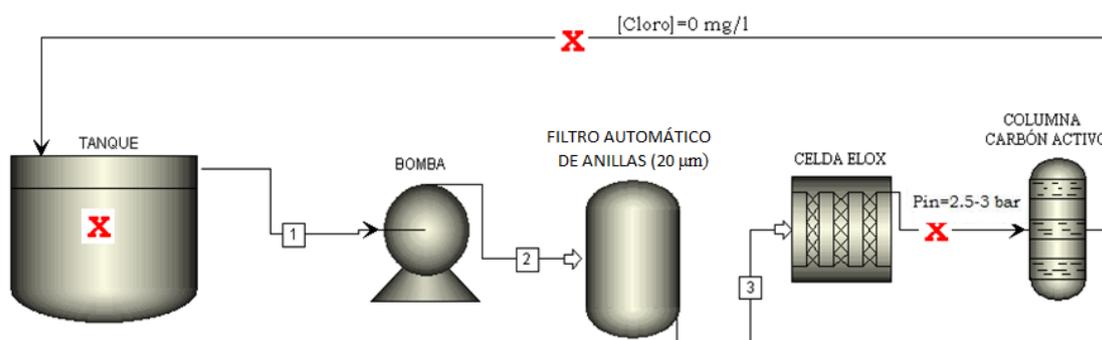


Figura 4.41. Esquema del sistema de tratamiento en planta en la piscifactoría

En la Figura 4.41 se han señalado los puntos de muestreo, donde se analizan diferentes parámetros físicos, químicos y microbiológicos (señalados en el apartado 3.2). Se recogieron muestras de agua en el tanque, a la salida de la celda de electro-oxidación y a la salida de la columna de carbón activo, con el fin de controlar el correcto funcionamiento de cada uno de los elementos que constituyen la instalación. A la salida de la celda de electro-oxidación se debe comprobar la eliminación de compuestos nitrogenados y la generación de subproductos (cloro y THMs) y a la salida de la columna de carbón activo, se debe comprobar la eliminación completa del cloro y de los compuestos organoclorados. Aunque no se recoge en la Figura 4.41, se instalaron varios depósitos para realizar la limpieza química de la celda de electro-oxidación.

Las condiciones de operación de los experimentos realizados en planta se resumen en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18. Condiciones de operación de los experimentos realizados en la piscifactoría

| J (A/m ²) | Q (L/h) | Objetivo | Análisis realizados |
|--------------------------|------------|---|--|
| 300 – 1200 | 600 | Reducir principalmente la [TAN] en el tanque hasta ~0,1 mg/L. Así como controlar otros parámetros físico-químicos del agua de cultivo | Amonio, nitrito, nitrato, cloro libre y total, THMs, pH, salinidad, T ^a y bacterias |

En la Tabla 4.19 se enumeran todos los experimentos de electro-oxidación realizados en planta mediante la celda con electrodos de DDB. En esta tabla se especifican las características iniciales del agua en el tanque, así como la densidad de corriente a la que se ha operado en cada ensayo. En esta tabla no se recogen los ensayos de electro-oxidación con peces en el tanque de cultivo que se describirán más adelante.

Tabla 4.19. Resumen de las condiciones de los experimentos de electro-oxidación en planta con electrodos DDB

| Experimento | J (A/m ²) | Características iniciales del agua del tanque a tratar | | | | |
|-------------|--------------------------|--|---|-----------------|------------------------|------------------|
| | | TAN ₀ (mg/L) | NO ₂ ⁻ ₀ (mg/L) | pH ₀ | T ^a (°C) | Salinidad (‰) |
| Exp 1 | 1200 | 0,68 | 0,70 | 7,22 | 19,80 | 30,90 |
| Exp 2 | 1200 | 0,64 | 0,80 | 7,10 | 20,50 | 30,90 |
| Exp 3 | 1200 | 0,82 | 1,42 | 7,39 | 19,60 | 30,80 |
| Exp 4 | 300 | 0,72 | 1,23 | 7,25 | 19,30 | 30,80 |
| Exp 5 | 600 | 1,80 | 1,29 | 7,32 | 20,30 | 30,80 |
| Exp 6 | 600 | 0,95 | 1,49 | 7,00 | 19,60 | 30,80 |
| Exp 7 | 1200 | 4,50 | 0,69 | 7,33 | 20,00 | 30,90 |
| Exp 8 | 600 | 2,18 | 1,26 | 6,95 | 19,50 | 30,60 |
| Exp 9 | 1200 | 0,86 | 0,80 | 7,05 | 18,80 | 31,00 |
| Exp 10 | 1200 | 0,53 | 0,74 | 7,16 | 17,20 | 31,00 |
| Exp 11 | 1200 | 3,64 | 0,58 | 7,48 | 20,10 | 31,00 |
| Exp 12 | 300 | 0,61 | 0,68 | 7,23 | 20,10 | 28,90 |
| Exp 13 | 600 | 0,46 | 0,66 | 7,30 | 19,60 | 28,30 |
| Exp 14 | 600 | 4,22 | 0,72 | 7,06 | 21,90 | 31,40 |
| Exp 15 | 300 | 3,86 | 0,76 | 7,08 | 21,00 | 31,90 |
| Exp 16 | 1200 | 0,64 | 0,74 | 7,16 | 23,30 | 31,90 |
| Exp 17 | 1200 | 0,73 | 0,69 | 7,55 | 25,20 | 31,80 |
| Exp 18 | 1200 | 8,80 | 0,50 | 7,47 | 26,20 | 32,20 |
| Exp 19 | 600 | 7,88 | 0,60 | 7,26 | 25,30 | 32,00 |

Con el fin de clarificar los resultados recogidos en este capítulo y comprender el desarrollo de cada uno de ellos, se propone a continuación un breve esquema de los diferentes apartados en los que se divide este capítulo:

- 4.3.1. Capacidad de la columna de carbón activo en la eliminación de subproductos de la electro-oxidación
- 4.3.2. Influencia de la densidad de corriente sobre la eliminación de amonio, nitrito, DQO, bacterias, pH y cloro
- 4.3.3. Ensayos de viabilidad del tratamiento integrado de electro-oxidación y adsorción en pruebas con peces en el agua a tratar
- 4.3.4. Estudio de la electro-oxidación con electrodos de Rutenio

4.3.1 Capacidad de la columna de carbón activo en la eliminación de subproductos de la electro-oxidación

En este apartado se refleja la importancia de integrar la adsorción en carbón activo tras la etapa de electro-oxidación para eliminar completamente los subproductos (cloro libre, cloro total y trihalometanos) que se generan en el tratamiento electroquímico.

En la Figura 4.42, se muestra la evolución de la concentración de cloro total analizada a la salida de la celda de electro-oxidación y a la salida de la columna de carbón activo para los experimentos realizados a 3 densidades de corriente diferentes: 1200, 600 y 300 A/m². Los puntos rellenos corresponden a concentraciones de cloro total tras la electro-oxidación y los puntos sin relleno corresponden a las respectivas concentraciones tras la etapa de adsorción. Como se observa en esta figura, se consigue la eliminación completa de cloro total en la columna de carbón activo a todas las densidades de corriente ensayadas.

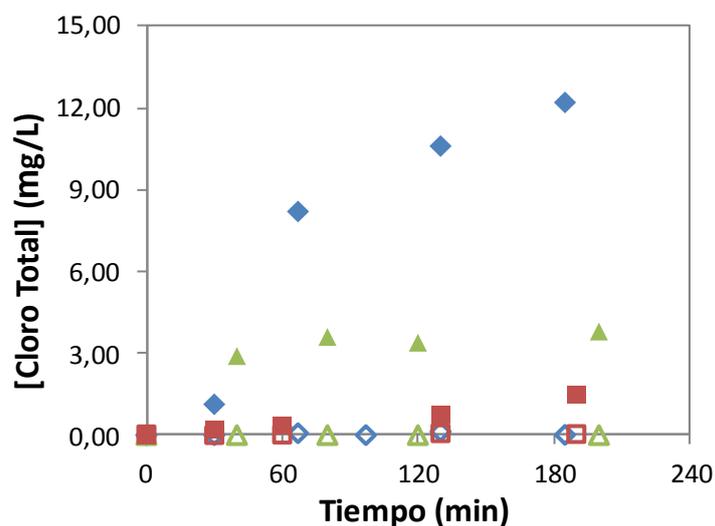


Figura 4.42. Evolución de la concentración de cloro total a la salida de la celda (◆1200 A/m²; ▲600A/m²; ■300 A/m²) y a la salida de la columna de carbón activo (◇1200 A/m²; △600 A/m²; □300 A/m²)

En la Figura 4.43, se muestra una representación análoga a la figura anterior, pero en este caso se ha representado la evolución de la concentración total de trihalometanos (bromoforno+bromodichlorometano+cloroformo+dichlorometano) a la salida de la celda electroquímica y a la salida de la columna de carbón activo, para 3 densidades de corriente ensayadas. Como ya se comentó en el apartado 4.2 de electro-oxidación a escala laboratorio, el principal compuesto orgánico halogenado que se genera en la electro-oxidación de agua de mar es el bromoformo. Al igual que sucedía con el cloro, se observa que el carbón activo

utilizado es capaz de eliminar completamente los trihalometanos resultantes de la electro-oxidación.

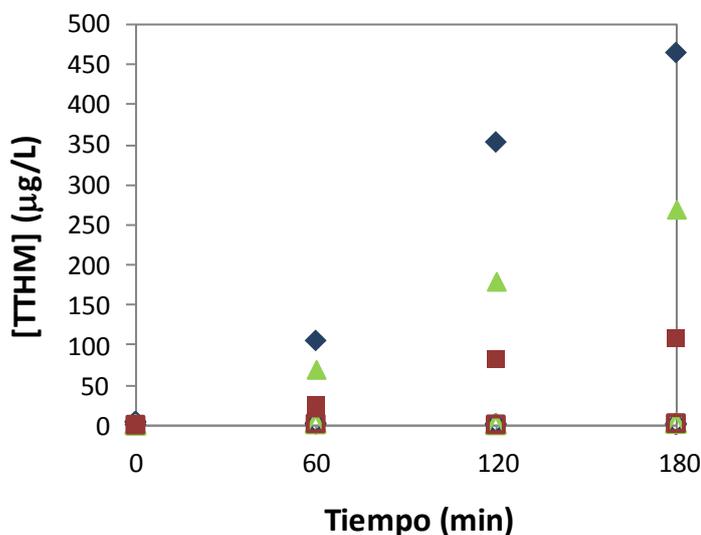


Figura 4.43. Evolución de la concentración de TTHMs a la salida de la celda (\blacklozenge 1200 A/m²; \blacktriangle 600 A/m²; \blacksquare 300 A/m²) y a la salida de la columna de carbón activo (\lozenge 1200 A/m²; \triangle 600 A/m²; \square 300 A/m²)

Por lo tanto, de acuerdo a estos resultados, el tratamiento integrado de electro-oxidación y adsorción sobre carbón activo puede ser viable para el tratamiento de aguas reales de piscifactoría con peces en el agua a tratar, ya que la corriente de recirculación al tanque de cultivo está exenta de subproductos de electro-oxidación nocivos para los peces. Los resultados correspondientes a los experimentos realizados con peces se recogen en el apartado 4.3.3.

4.3.2 Influencia de la densidad de corriente sobre la eliminación de amonio, nitrito, DQO, bacterias, pH y cloro

Una vez evaluada la capacidad de eliminación completa de cloro y compuestos organoclorados en la etapa de adsorción sobre carbón activo, se procede a evaluar cómo se comportan los otros compuestos (amonio, nitrito, DQO, bacterias) durante los experimentos de electro-oxidación realizados a 3 densidades de corriente diferentes: 300, 600 y 1200 A/m².

Cabe resaltar en este apartado, que el modelo cinético propuesto de los experimentos realizados a escala laboratorio en el rango de densidades de corriente 5 - 50 A/m² (apartado 4.2), no es válido para los experimentos realizados en planta, ya que a escala laboratorio, los experimentos fueron realizados sin eliminación de cloro tras la electro-oxidación, por lo tanto,

concurren 2 fenómenos en lo que respecta a la eliminación de compuestos: la oxidación indirecta de los compuestos a través del cloro producido durante la electro-oxidación y la oxidación directa sobre el ánodo de la celda electroquímica. En cambio en los experimentos realizados en planta, todo el exceso de cloro que no se consume en la oxidación de compuestos se elimina completamente en la etapa siguiente de adsorción sobre carbón activo. Como el volumen a tratar en planta (1000L) es 500 veces superior al volumen tratado a escala laboratorio y además se elimina todo el exceso de cloro, se propone para los experimentos realizados en planta un rango de densidad de corriente superior al utilizado en el laboratorio, 300-1200 A/m², que permita eliminar los contaminantes de interés a lo largo de una jornada laboral de 8 horas aproximadamente, para poder ver la evolución de los mismos durante los experimentos diarios.

4.3.2.1 Amonio

El efecto de la densidad de corriente sobre la eliminación de amonio se determinó mediante experimentos realizados a $J=300, 600$ y 1200 A/m², y partiendo de una concentración de amonio inicial a oxidar idéntica (8, 4 y <1 mg/L amonio) para los 3 valores de densidad de corriente propuestos.

En cuanto al efecto de la concentración de amonio en el tanque a tratar, en los experimentos de electro-oxidación a escala laboratorio todos los experimentos fueron realizados a una concentración inicial de $[TAN]_0=8$ mg/L, con ello se demostró la viabilidad y se obtuvo la cinética de oxidación del amonio. En cambio, los experimentos en planta se realizaron a diferentes concentraciones de amonio, ya que durante la caracterización del sistema de recirculación se detectó una variación de amonio a lo largo del día. Por ello en este punto el estudio se realiza a 3 concentraciones de amonio iniciales diferentes, representativas de los niveles que se alcanzan en el sistema de cultivo: por la mañana, al mediodía y por acumulación continuada, de acuerdo al metabolismo de los peces (ver apartado 4.1.1 de la caracterización del SRA). Se han realizado experimentos a concentraciones inferiores a 1 mg/L de TAN, concentraciones en torno a 4mg/L de TAN y concentraciones en torno a 8 mg/L de TAN. Para lograr los niveles de amonio de 4 mg/L y 8 mg/L se dopó el agua de cultivo recogida a primera hora de la mañana con cloruro amónico, hasta conseguir las concentraciones deseadas.

El efecto de estas 2 variables J (300 - 1200 A/m²) y $[TAN]_0=0,06 - 8$ mg/L sobre la eliminación de amonio se muestra en la Figura 4.44. En la gráfica a) se han representado los experimentos 4, 6 y 17 de la Tabla 4.18; en la figura b) se recogen los datos de los experimentos 15, 14 y 11 y en la figura c) los de los experimentos 18 y 19. En la Figura 4.44c)

sólo se recogen 2 experimentos de electro-oxidación: a 600 y 1200 A/m². No se realizó el experimento a 300 A/m² ya que el tiempo requerido para lograr la eliminación de amonio en el tanque a esta densidad de corriente era muy elevado y materialmente no era posible realizarlo en la escala de tiempo de la que se disponía.

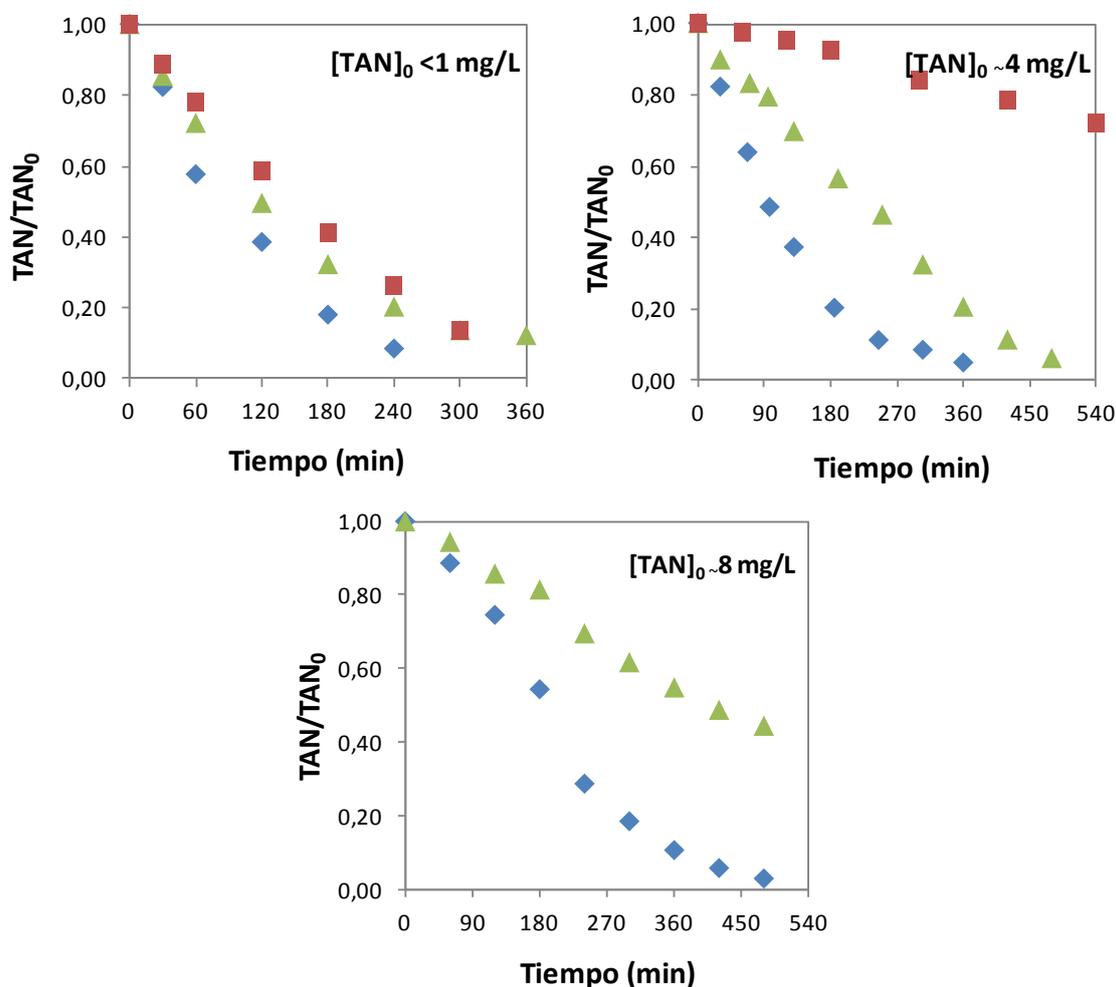


Figura 4.44. Evolución de de la concentración normalizada de amonio en el tanque durante la electro-oxidación: a) $[TAN]_0 < 1 \text{ mg/L}$; b) $[TAN]_0 \sim 4 \text{ mg/L}$ y c) $[TAN]_0 \sim 8 \text{ mg/L}$ a 3 densidades de corriente $\blacklozenge 1200 \text{ A/m}^2$; $\blacktriangle 600 \text{ A/m}^2$; $\blacksquare 300 \text{ A/m}^2$

De acuerdo a la Figura 4.44a) para concentraciones de amonio en el tanque inferiores a 1 mg/L, el efecto de la densidad de corriente sobre la eliminación de amonio es muy pequeño. Ello se debe a que a concentraciones tan bajas de amonio, este compuesto se elimina completamente en un paso por la celda a cualquiera de las densidades de corriente ensayadas. Por lo tanto, para concentraciones inferiores a 1 mg/L y con el esquema de trabajo reflejado en la Figura 4.41, es suficiente con trabajar a 300 A/m² para lograr la eliminación completa de amonio en un intervalo de tiempo razonable para la empresa piscícola, ya que el consumo energético a 300 A/m² es mucho menor que a 600 y 1200 A/m², lográndose la misma

eliminación y generándose menores nivel de cloro y otros subproductos que es necesario eliminar en la adsorción sobre carbón activo. En cambio, en las figuras 4.44 b) y c) se observa que la densidad de corriente tiene una marcada influencia sobre la eliminación de amonio en el tanque, cuando la concentración de amonio inicial es aproximadamente, 4 y 8 mg/L. La eliminación de amonio que se consigue a 300 A/m^2 es muy baja comparada con la lograda cuando se opera a 600 y 1200 A/m^2 . Durante 9 horas de electro-oxidación a 300 A/m^2 tan sólo se logra eliminar el 25% del amonio inicial (4mg/L) presente en el tanque de cultivo. Hecho por el cual, cuando las aguas se doparon hasta 8 mg/L de amonio, únicamente se operó a 600 y 1200 A/m^2 , y no a 300 A/m^2 , ya que el tiempo necesario para observar una eliminación de amonio importante en el tanque no era asumible bajo las condiciones de operación del sistema. Cuando las concentraciones de amonio en el circuito de cultivo de peces son altas ($\sim 8\text{mg/L}$) es necesario operar a $J=1200 \text{ A/m}^2$ para lograr una eliminación suficientemente rápida del amonio en el tanque.

Este efecto de la concentración de amonio inicial sobre la eliminación de este compuesto no fue estudiado en el laboratorio (apartado 4.2) y es fundamental para ajustarse a las condiciones reales de una piscifactoría, donde la concentración de amonio varía a lo largo del día y por tanto, la densidad de corriente a la que debería operarse en el supuesto de una instalación de electro-oxidación en la piscifactoría, debe ajustarse en función de la concentración de amonio a tratar.

4.3.2.2 Nitrito

En relación a la eliminación de nitrito durante los experimentos de electro-oxidación se muestra en la Figura 4.45 la evolución de la concentración normalizada de nitrito ($\text{NO}_2/\text{NO}_{2,0}$) en el tanque durante la electro-oxidación, para las tres densidades de corriente ensayadas. Los 3 experimentos recogidos en la Figura 4.45, parten de una concentración inicial promedio de amonio de 4 mg/L y de nitrito de 0,70 mg/L (datos correspondientes a los experimentos 11, 14 y 15 de la Tabla 4.19). Según se observa en la Figura 4.45, la velocidad de eliminación de nitrito está fuertemente influenciada por la densidad de corriente aplicada, tal y como se había reflejado en los experimentos de electro-oxidación realizados en el laboratorio.

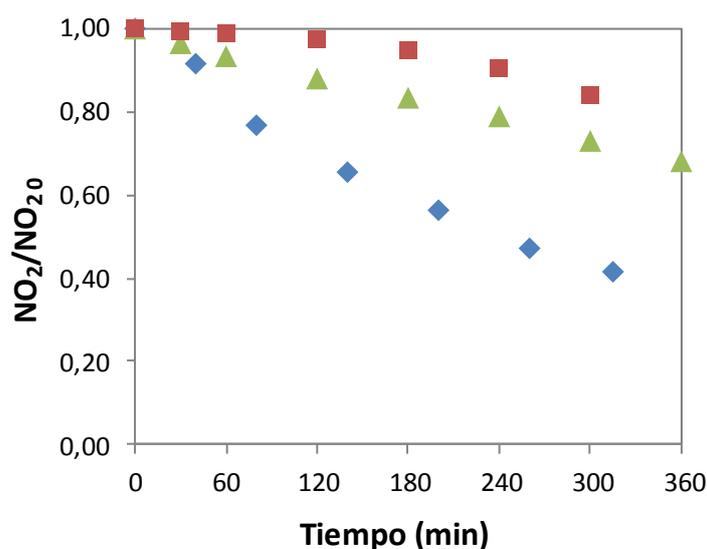


Figura 4.45. Efecto de la densidad de corriente en la evolución de la concentración de nitrito normalizada en el tanque durante la electro-oxidación ($[TAN]_0 \sim 4 \text{ mg/L}$; $[NO_2^-]_0 \sim 0,70 \text{ mg/L}$) \blacklozenge 1200 A/m²; \blacktriangle 600 A/m²; \blacksquare 300 A/m²

En la Figura 4.46, se muestra el ajuste de los datos experimentales de evolución de nitritos recogidos en la Figura 4.45, a una expresión cinética de primer orden, según la ecuación 4.27:

$$\ln \frac{[NO_2^-]}{[NO_2^-]_0} = -K \cdot t \quad (\text{ec. 4.27})$$

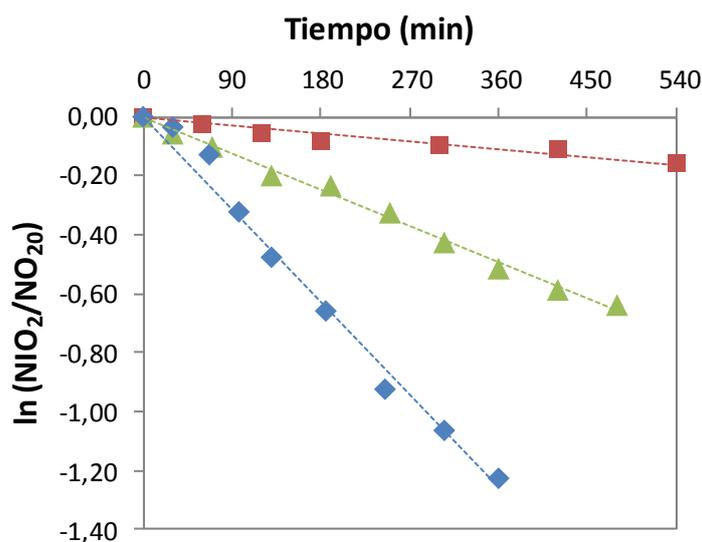


Figura 4.46. Ajuste cinético de primer orden para la evolución de la concentración de nitrito en el tanque durante la electro-oxidación \blacklozenge 1200 A/m²; \blacktriangle 600 A/m²; \blacksquare 300 A/m²

En la Tabla 4.20 se recogen los valores de la constante cinética de primer orden de eliminación de nitrito en el tanque a las diferentes densidades de corriente, junto con sus coeficientes de correlación.

Tabla 4.20. Constantes cinéticas de primer orden de eliminación de nitrito a diferentes densidades de corriente

| J (A/m ²) | k (min ⁻¹) | R ² |
|--------------------------|---------------------------|----------------|
| 300 | 3,01·10 ⁻⁴ | 0,911 |
| 600 | 1,37·10 ⁻³ | 0,994 |
| 1200 | 3,49·10 ⁻³ | 0,987 |

El ajuste de la constante cinética aparente, k (min⁻¹) con la densidad de corriente aplicada se recoge en la ecuación 4.28:

$$k=3,54 \cdot 10^{-6} \cdot J - 7,59 \cdot 10^{-4} \quad (R^2=1,0) \quad (\text{ec. 4.28})$$

No resulta aconsejable hacer la comparación del comportamiento del nitrito en los experimentos en planta y en los experimentos realizados a escala laboratorio debido principalmente a la diferencia de concentraciones de nitrito (80 mg/L en laboratorio y 0,70 mg/L en planta) y al modo de operación (en los experimentos a escala laboratorio, la corriente de salida de la celda se recircula al tanque sin eliminar el cloro, en cambio en las pruebas realizadas en planta todo el exceso de cloro a la salida de la celda electroquímica se elimina en la columna de carbón activo). De todas estas diferencias se tiene que el comportamiento del nitrito en los experimentos realizados en laboratorio responde satisfactoriamente a una cinética de orden cero, y, en cambio los experimentos realizados en planta se ajustan a una cinética de primer orden. Si la concentración de nitrito en los experimentos de laboratorio no hubiese sido tan alta, su cinética sería un orden 1 (igual que la cinética de los ensayos en planta), que es característica de los procesos con control del transporte de materia.

4.3.2.3 Demanda Química de Oxígeno

De acuerdo a la literatura (Anglada, 2010) existe una fuerte competencia entre la oxidación anódica de amonio y de la materia orgánica, en presencia de cloruro. Debido a la mayor selectividad del cloro activo hacia el amonio que hacia la oxidación de compuestos orgánicos, el cloro se consume principalmente en la reacción del amonio. Como resultado, en presencia de amonio, la eficiencia de la corriente para la oxidación de la DQO por medio del OH⁻ electrogenado es menor.

En la Figura 4.47, se muestra la evolución de la Demanda Química de Oxígeno normalizada (DQO/DQO_0) para los experimentos 2 y 13, a 1200 y 600 A/m^2 , respectivamente, siendo la concentración inicial promedio de DQO en ambos experimentos de 20mg/L. En ambos experimentos se logra una eliminación superior al 50% de la DQO inicial después de 120 minutos de electro-oxidación.

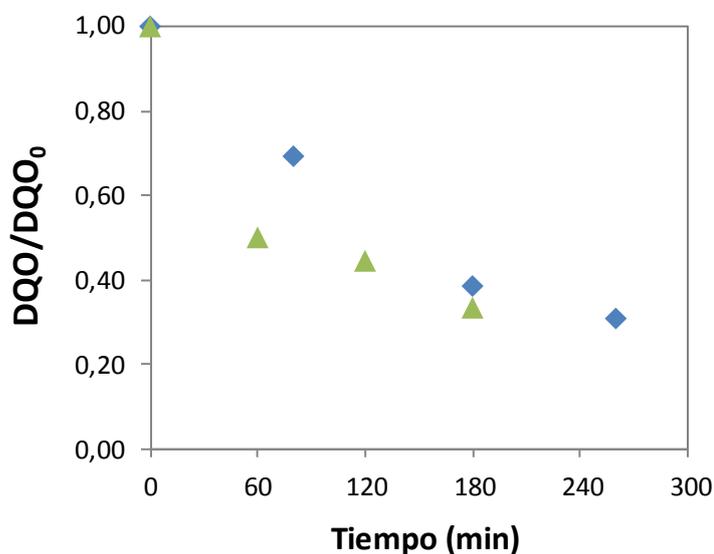


Figura 4.47. Evolución de la DQO normalizada en el tanque durante la electro-oxidación $DQO_0 \sim 20\text{mg/L}$, (\blacklozenge 1200 A/m^2 ; \blacktriangle 600 A/m^2)

4.3.2.4 Bacterias

Otra de las necesidades de la piscifactoría en cuanto al tratamiento de electro-oxidación, además de la eliminación de compuestos nitrogenados y orgánicos, era estudiar la eliminación de patógenos (bacterias y virus) mediante esta tecnología. En este apartado se recoge la información referente a las bacterias; los resultados relativos a la inactivación de virus se han recogido en los experimentos de electro-oxidación realizados a escala laboratorio (apartado 4.2.5).

En la piscifactoría bajo estudio, el patógeno más preocupante en el cultivo de dorada y lubina es una bacteria del género *Vibrio*, concretamente la especie *Vibrio anguillarum*, agente causal de la *Vibriosis* Clásica. La *vibriosis* es probablemente la enfermedad de mayor incidencia en peces marinos a nivel mundial, por lo que interesa la eliminación de este tipo de bacterias para el desarrollo satisfactorio de la producción acuícola.

La fuente de infección de los peces de la piscifactoría por esta bacteria parece ser los rotíferos utilizados en la alimentación durante la etapa larvaria de doradas y lubinas. Los billones de rotíferos que se mantienen en el cultivo y su alimento constituyen una alta carga de

materia orgánica que es colonizada rápidamente por las bacterias. Los rotíferos infectados con esta bacteria son transferidos a los peces en su fase larval resultando en una reducida supervivencia y crecimiento de las especies piscícolas. Por ello, es muy importante controlar el ambiente, la microbiota potencialmente nociva en cultivos de rotíferos y microalgas para combatir la vibriosis en larvas de peces, siendo los tanques de rotíferos un foco de limpieza importante (Dhert et al., 2001, Thompson y Polz, 2006).

Los trabajos recogidos en la literatura (FAO, 2010b) respecto al tratamiento de patógenos del género *Vibrio* utilizan técnicas de depuración mediante el uso de antibióticos, cloro, luz ultravioleta u ozono, en recirculación o en circuito abierto y concluyen que estas técnicas no son suficientemente efectivas para reducir la carga bacteriana de algunas especies de *Vibrio* patógenas, sobre todo si la salinidad se encuentra dentro de un rango entre 10 a 30 ppt y la temperatura es suficientemente alta, superior a los 20°C (López, 2012).

En Europa la práctica de la depuración está muy extendida. En este sentido, la depuración de los moluscos que se comercializan está regulada por la Unión Europea, que establece los valores aceptables de contaminación fecal en las zonas de cría de moluscos bivalvos. La depuración también se utiliza en Estados Unidos, Australia, Japón y Nueva Zelanda (Tabla 4.21).

Tabla 4.21. Métodos de depuración en distintos países del mundo (FAO, 2010b)

| País | Principales especies depuradas | Sistema | Desinfección agua marina |
|--------------|---|--|-----------------------------------|
| China | Almejas y ostras | Recirculación Sistema abierto | UV, ozono |
| España | Almejas, berberechos, mejillones y ostras | Recirculación Sistema abierto | Cloro |
| Filipinas | Mejillones y ostras | Estático Sistema abierto | UV, ozono, cloro, PVP-iodo |
| Francia | Almejas, berberechos, mejillones y ostras | Estático Recirculación Sistema abierto | UV, ozono, cloro, aireación |
| Irlanda | Mejillones y ostras | Recirculación | UV, agua de pozo |
| Italia | Almejas, chirlas y mejillones | Recirculación Sistema abierto | UV, ozono, cloro |
| Japón | Ostras y vieiras | Estático Recirculación Sistema abierto | UV, ozono, cloro, electrolización |
| Malasia | Ostras | Recirculación | UV |
| Marruecos | Almejas, mejillones y ostras | Estático Recirculación | UV, cloro |
| Países Bajos | Mejillones y ostras | Recirculación Sistema abierto | UV |
| Portugal | Almejas, mejillones y ostras | Estático Recirculación Sistema abierto | UV, Cloro |
| Reino Unido | Almejas, berberechos, mejillones y ostras | Recirculación Sistema abierto | UV |

Respecto a lo anterior, los autores Jones et al., (1991) y Murphree y Tamplin (1995) indican que algunas especies *Vibrio* pueden persistir tras el proceso de depuración e, incluso, multiplicarse. Además el proceso de depuración tampoco elimina las partículas virales, por lo que su efectividad para evitar brotes de enfermedades víricas es reducida. Por lo tanto, se deben considerar nuevos tratamientos para eliminar estos patógenos.

La electro-oxidación puede ser un tratamiento efectivo en la eliminación de estos patógenos. La presente Tesis Doctoral pretende cubrir parte del vacío existente en cuanto a la capacidad del tratamiento electroquímico en la inactivación de bacterias. Jorquera et al., (2002) mostraron la acción efectiva de la electrolisis en la reducción del patógeno *Vibrio Anguillarum* dosificado en agua de mar, indicando además que el tratamiento electroquímico del agua puede ser más efectivo contra los microorganismos que la adición de hipoclorito sódico.

Los resultados obtenidos en esta tesis respecto a la capacidad de la electro-oxidación en la eliminación de bacterias se muestran en la Figura 4.48 y en la Tabla 4.22. La Figura 4.48 refleja la capacidad de la electro-oxidación para eliminar bacterias totales y *vibrionáceas*. En esta figura se recoge el número de unidades formadoras de colonias por mililitro (UFC/mL) en diferentes muestras de agua analizadas: en el tanque de 1000 Litros de agua de mar a tratar antes de comenzar la electro-oxidación (tanque t0) y en el tanque a diferentes tiempos de electro-oxidación (tanque t120 min, tanque t260 min, tanque t180 min), así como a la salida de la celda de electro-oxidación a diferentes tiempos de tratamiento (celda t120min, celda t0min, celda t260 min, celda t180min) para experimentos realizados a 3 densidades de corriente: a)1200, b) 600 y c) 300 A/m².

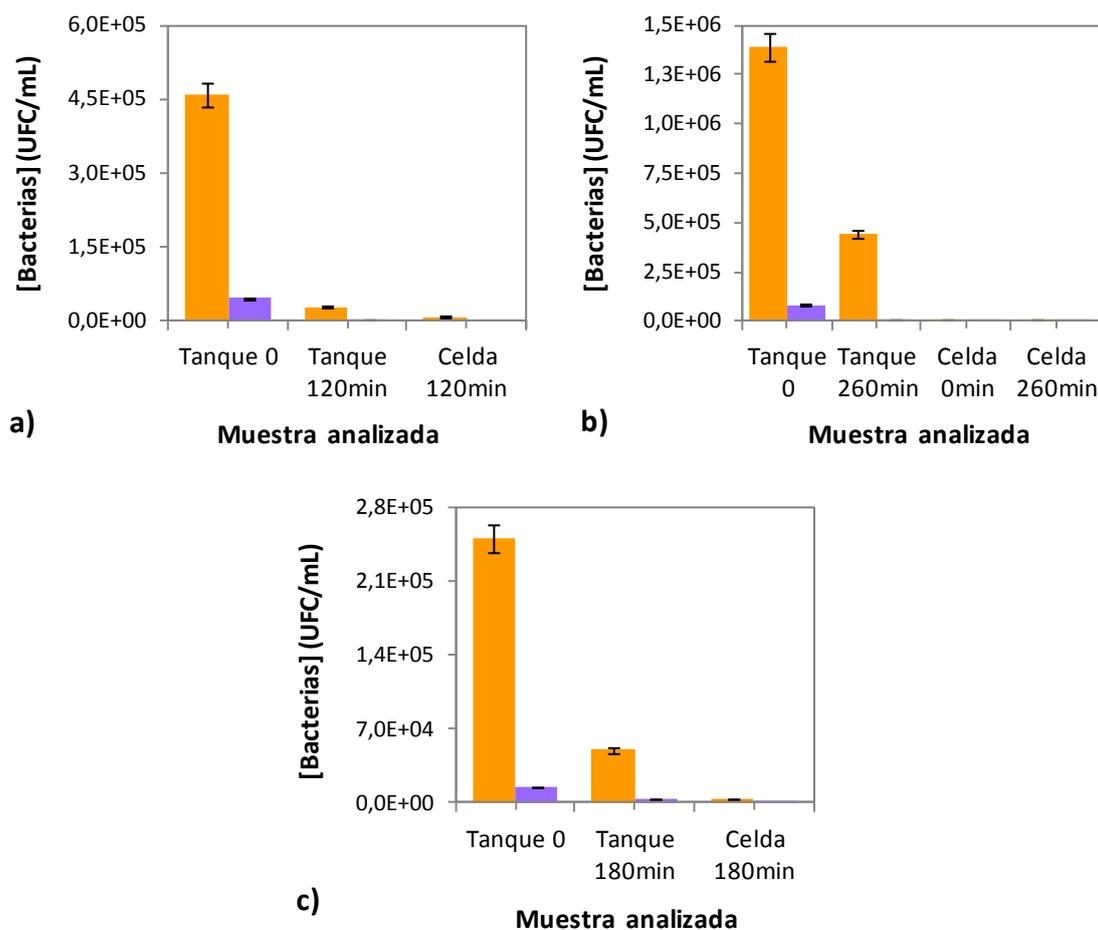


Figura 4.48. Capacidad de la electro-oxidación para la eliminación de bacterias (■ bacterias totales; ■ *Vibrios*) en agua de mar a diferentes densidades de corriente a)1200 A/m²; b)600 A/m²; c)300A/m²

Existe muy poco conocimiento sobre la importancia de la biomasa microbiana en los sistemas acuícolas pero se sabe que la microflora asociada juega un papel fundamental en la inestabilidad y variabilidad de los cultivos de rotíferos. Dhert et al., (2001) publicaron un conteo promedio de la población de bacterias aerobias de 10^4 a 10^7 UFC/mL en tanques de cultivo. En los experimentos realizados en la piscifactoría, el rango de concentración de bacterias analizado en las muestras recogidas en el tanque antes del tratamiento de electro-oxidación (Muestras Tanque t0) fue de $2,5 \cdot 10^5$ a $1,4 \cdot 10^6$ UFC/mL, encontrándose estos valores dentro del intervalo publicado por Dhert et al., (2001). En cuanto a las bacterias del género *Vibrio*, su presencia inicial en el tanque representa entre un 6 y un 10% de las bacterias cultivables en ambientes marinos. Porcentajes mayores al 10% de presencia de *vibrionáceas* han sido señalados en los trabajos de Lopez (2012) y Thompson et al., (2004). Las concentraciones de bacterias totales y *vibrionáceas* encontradas en el agua de mar durante los experimentos de electro-oxidación realizados en la piscifactoría son similares a las concentraciones analizadas

durante la caracterización del sistema de recirculación instalado en dicha piscifactoría (apartado 4.1.1.3).

Como se observa en la Figura 4.48, la electro-oxidación es capaz de eliminar completamente las bacterias *Vibrionáceas* presentes en el agua de mar de cultivo, a cualquiera de las densidades de corriente ensayadas (300-1200 A/m²). En la celda de electro-oxidación las bacterias se eliminan completamente por paso por la celda, desde el momento en que se conecta la fuente de potencia. Se han logrado en la celda de electro-oxidación, porcentajes de eliminación de bacterias >99,9% (3 log UFC/mL) en todos los experimentos.

En la Tabla 4.22 se muestra la disminución de bacterias totales y de *Vibrionáceas* en el tanque de cultivo, alcanzada en diferentes experimentos de electro-oxidación. La disminución de bacterias se expresa en porcentaje y en forma de logaritmo.

Tabla 4.22. Porcentajes de disminución de bacterias totales y *Vibrionáceas* durante la electro-oxidación

| Nº exper. | J (A/m ²) | Tiempo de electro- oxidación (min) | Disminución de la carga bacteriana en el tanque de cultivo | |
|--------------|--------------------------|--|---|---------------------------|
| | | | Bacterias totales | <i>Vibrionáceas</i> |
| 1 | | 120 | 96,5% (1,46log UFC/mL) | 84,2% (0,80log UFC/mL) |
| 7 | 1200 | 120 | 93,7% (1,20log UFC/mL) | 91,5% (1,07log UFC/mL) |
| 10 | | 90 | 44,4% (0,25log UFC/mL) | 85,0% (0,82log UFC/mL) |
| 6 | 600 | 260 | 68,4% (0,50log UFC/mL) | 93,9% (1,21log UFC/mL) |
| 13 | | 120 | 65,0% (0,46log UFC/mL) | 75,0% (0,60log UFC/mL) |
| 12 | 300 | 180 | 80,0% (0,70log UFC/mL) | 74,0% (0,58log UFC/mL) |

Cabe resaltar que las bacterias estudiadas en la presente tesis y que se eliminan durante los experimentos de electro-oxidación son nocivas para las especies cultivadas por lo que el control de bacterias de este tipo en sistemas acuícolas es de vital importancia. La electro-oxidación de agua de mar parece ser eficaz en la eliminación de estos patógenos por lo que se convierte en un tratamiento beneficioso para el cultivo de peces, con lo que su utilización permitirá lograr mayor supervivencia de peces y aumentar la densidad de cultivo en un mismo volumen de agua, además de reducir el uso de antibióticos con el consiguiente ahorro económico. Existen otras muchas bacterias que no son directamente patógenas para los peces, pero que su proliferación debe ser evitada ya que constituyen un riesgo de acumulación

y transferencia en la cadena de alimento causando efectos negativos en las especies piscícolas. Por otra parte, también existen algunas bacterias que son beneficiosas en los cultivos de producción de rotíferos mejorando las velocidades de reproducción.

4.3.2.5 pH

Otro de los parámetros importantes en el cultivo de peces es el pH del agua. El pH debe controlarse con frecuencia debido a que el pH tiene influencia directa sobre la toxicidad del amonio, ya que controla la relación $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, como se ha comentado en la introducción de la presente tesis. Un incremento de pH aumenta la proporción de amoníaco (NH_3). El intervalo de pH óptimo para el cultivo de alevines de dorada y lubina es de 6,5 – 8,3 (García, 1998; Blancheton et al., 2000; Conijeski, 2008). Por lo tanto, se debe controlar que el pH del agua del tanque de estudio se encuentre en ese intervalo. En la Tabla 4.23, se muestran los valores inicial y final del pH del agua del tanque para diferentes experimentos de electro-oxidación realizados en planta. De acuerdo a los valores de la Tabla 4.23, el pH del agua del tanque a tratar se encuentra en ese intervalo óptimo de pH tanto al inicio como al final de cada experimento de electro-oxidación. En la Tabla 4.23, se muestra además el incremento de pH que se produce a lo largo de esos experimentos de electro-oxidación, siendo el valor promedio de incremento de pH de 0,34 unidades.

Tabla 4.23. Valor inicial y final del pH del agua en el tanque durante la electro-oxidación

| Nº Exper. | J(A/m ²) | Duración electro-oxidación (min) | pH ₀ | pH _f | ΔpH |
|-----------|----------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|------|
| Exp 2 | | 310 | 7,10 | 7,92 | 0,82 |
| Exp 3 | | 260 | 7,39 | 7,73 | 0,34 |
| Exp 7 | | 360 | 7,33 | 7,54 | 0,21 |
| Exp 10 | 1200 | 180 | 7,16 | 7,61 | 0,45 |
| Exp 11 | | 305 | 7,48 | 7,55 | 0,07 |
| Exp 16 | | 190 | 7,16 | 7,50 | 0,34 |
| Exp 18 | | 480 | 7,47 | 7,67 | 0,20 |
| Exp 6 | | 360 | 7,00 | 7,47 | 0,47 |
| Exp 8 | | 360 | 6,95 | 7,38 | 0,43 |
| Exp 13 | 600 | 180 | 7,30 | 7,56 | 0,26 |
| Exp 14 | | 480 | 7,06 | 7,50 | 0,44 |
| Exp 19 | | 480 | 7,26 | 7,39 | 0,13 |
| Exp 4 | | 260 | 7,25 | 7,60 | 0,35 |
| Exp 12 | 300 | 245 | 7,23 | 7,51 | 0,28 |
| Exp 15 | | 540 | 7,08 | 7,39 | 0,31 |

4.3.2.6 Cloro

Antes de presentar los resultados de las pruebas realizadas con peces en el tanque de cultivo a tratar, se recogen en este apartado los resultados referentes al comportamiento del cloro durante la electro-oxidación. Es decir, en este apartado se quiere plasmar cómo influyen las condiciones de operación de la electro-oxidación en la generación de cloro. El cloro es el principal oxidante que interviene en la eliminación de los compuestos nitrogenados, materia orgánica y microflora.

En la Figura 4.49, se muestra la evolución de la concentración de cloro libre analizada en las muestras recogidas a la salida de la celda de electro-oxidación (antes de pasar por la columna de carbón activo) durante los diferentes experimentos de electro-oxidación realizados en planta. Los experimentos se han agrupado, de acuerdo a la densidad de corriente a la que se ha trabajado (1200, 600 y 300 A/m²). Se observa en la Figura 4.49, que la concentración de cloro libre que se produce, aumenta al aumentar la densidad de corriente a la que se trabaja. Cabe destacar que la concentración de cloro libre disponible a la salida de la celda, depende de la concentración de amonio y otros compuestos nitrogenados, que se encuentren en el agua y que puedan ser oxidados.

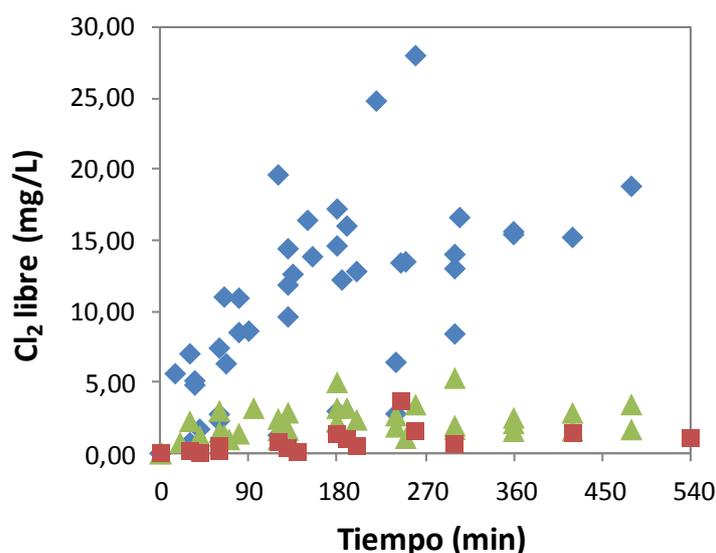


Figura 4.49. Evolución de la concentración de cloro libre a la salida de la celda de electro-oxidación para los diferentes experimentos de electro-oxidación realizados:
 ◆ 1200 A/m²; ▲ 600 A/m²; ■ 300 A/m²

En la Figura 4.51 se recoge la evolución de la concentración de cloro libre a la salida de la celda y la concentración de amonio en el tanque y a la salida de la celda, para un experimento en el que la concentración de amonio inicial en el tanque es muy pequeña (<1mg/L, experimento 2) (a) y la misma representación, cuando la concentración inicial en el tanque es elevada (8,80 mg/L, experimento 18) (b). Se observa en las representaciones (a) y (b) una

clara diferencia en la evolución del cloro libre generado durante la electro-oxidación que tiene lugar en ambos experimentos. En la Figura 4.50a), la evolución de cloro libre es creciente desde el momento en que se conecta la fuente de potencia y se comienza a electrooxidar. La producción de cloro libre es creciente porque en ese experimento, todo el amonio que entra a la celda se elimina completamente por paso por la celda y existe cloro libre en exceso, que no tiene amonio con el que reaccionar. En cambio en la Figura 4.50b), la concentración de amonio en la corriente de entrada a la celda de electro-oxidación es más elevada y no se elimina completamente por paso a través de la celda (la corriente de salida de la celda de electro-oxidación, no está exenta de amonio) hasta transcurridos 240 minutos de electro-oxidación. Por lo que hasta ese tiempo, la concentración de cloro a la salida de la celda es muy baja, ya que todo el cloro que se genera se consume en la oxidación del amonio y es insuficiente para lograr una corriente a la salida de la celda libre de amonio. En cambio, a partir de los 240 minutos de electro-oxidación, se consigue eliminar completamente el amonio por paso por celda, por lo que el exceso de cloro que se genera no tiene con qué reaccionar y a partir de ese momento se dispara la concentración de cloro libre a la salida de la celda. Un comportamiento similar del cloro cuando se oxida una considerable cantidad de amonio se recoge en la literatura (Van Hege et al., 2004).

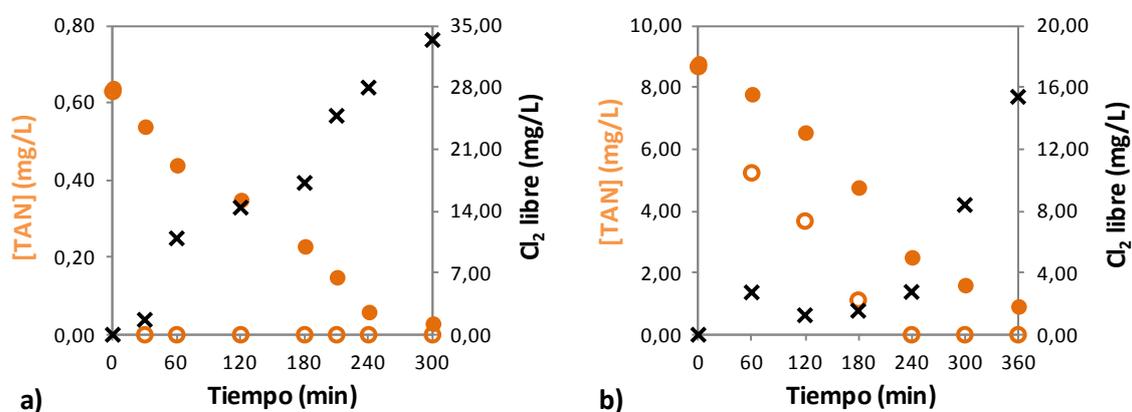


Figura 4.50. Evolución de las concentraciones de cloro libre a la salida de la celda (x), de TAN en el tanque (●) y de TAN a la salida de la celda (○) durante la electro-oxidación a 1200 A/m² para dos concentraciones de TAN inicial diferentes: a) [TAN₀]=0,64 mg/L y b) [TAN₀]=8,80 mg/L

4.3.3 Ensayos de viabilidad del tratamiento integrado de electro-oxidación y adsorción en pruebas con peces en el agua a tratar

Una vez evaluada en planta la viabilidad del tratamiento integrado de electro-oxidación y adsorción sobre carbón activo, junto con el estudio del efecto de la densidad de corriente sobre la calidad del agua, el siguiente paso es realizar ensayos en planta con peces en el tanque de tratamiento. El objetivo de estos ensayos es comprobar que el tratamiento del agua de mar mediante el sistema integrado de electro-oxidación y adsorción reúne los requisitos de calidad del agua para el desarrollo satisfactorio de las doradas, sin que se produzcan bajas de peces durante el tratamiento. Con estos resultados la presente Tesis Doctoral contribuye al vacío existente de este tipo de experimentos en planta, tal y como reclaman Mook et al., 2012.

En primer lugar se realizó un ensayo “blanco” que consistió en analizar en el tiempo la calidad del agua de un tanque con peces pero sin ningún tratamiento del agua, para conocer de esta forma la velocidad de generación de amonio y nitrito provocado por el metabolismo de los peces. En la Tabla 4.24 se resumen las condiciones del ensayo “blanco”.

Tabla 4.24. Condiciones del ensayo “blanco”

| Biomasa (peces) | Peso promedio | Alimentación | Tanque de estudio |
|------------------------|---|---|---|
| 1000 doradas | 2,1 g/dorada  | Sin pienso en el tanque. Peces alimentados previamente en otro tanque | 1000 litros de agua de mar salida filtro tambor [TAN] ₀ =0,45mg/L; [NO ₂] ₀ =1,70mg/L |

Para el ensayo “blanco” un millar de alevines de doradas alimentadas a primera hora de la mañana en una piscina del circuito de alevines se trasvasaron al tanque experimental de estudio con 1000 litros de agua de mar recogidos de la salida del filtro tambor. La concentración de amonio inicial medida en el tanque de estudio fue de 0,45 mg/L. Los peces no tuvieron alimentación en dicho tanque. Una fotografía de las doradas en el tanque durante el ensayo blanco se muestra en la Figura 4.51.



Figura 4.51. Fotografía de las doradas en el tanque de tratamiento en el ensayo “blanco”

En la Figura 4.52, se muestra la evolución de la concentración de amonio y nitrito en el tanque de estudio, producidos por el metabolismo de los peces durante el ensayo “blanco”. Para el amonio, se observa una tendencia creciente de producción según avanza el tiempo, ocasionada únicamente por la excreción de los peces resultante de la alimentación inicial de las doradas en otra piscina del sistema antes del trasvase al tanque experimental. En condiciones normales de funcionamiento de un tanque de cultivo de doradas, la velocidad de generación de amonio sería aún mayor a la mostrada en la Figura 4.52, ya que los peces estarían continuamente alimentados mediante pienso en un comedero automático colocado en cada piscina. Por lo tanto, las concentraciones de amonio que se analizarían en el tanque serían mayores. En la ecuación 4.29 se muestra el ajuste de los datos de la concentración de amonio con el tiempo del ensayo “blanco”.

$$[\text{TAN}] \text{ (mg/L)} = 4,43 \cdot 10^{-3} t(\text{min}) + 0,5654 \quad (R^2=0,960) \quad (\text{ec. 4.29})$$

De acuerdo al ajuste de la ecuación 4.29, la velocidad de producción de TAN debida al metabolismo del millar de doradas de carga en el tanque es de $4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mg/(L}\cdot\text{min)}$, es decir, 6,3 g TAN/día. De acuerdo a la información proporcionada por la piscifactoría bajo estudio, la producción de amonio (P_{TAN}) como consecuencia del metabolismo de los peces es función del alimento proporcionado a los peces y puede estimarse a través del nivel de ingesta diario y del porcentaje de proteína en el pienso suministrado. El contenido de proteína del pienso suministrado en la piscifactoría es del 50%. El 16% del contenido proteico, es nitrógeno y de éste el 80% es asimilable (el 20% restante va en las heces). El 80% del asimilable es excretado por los peces siendo el 90% de la excreción, TAN (el 10% restante es urea). Por lo tanto,

teniendo en cuenta todos los porcentajes anteriores, se obtiene una producción de amonio diaria, $P_{\text{TAN}} (\text{g TAN/día}) = 0,046 \cdot \text{Feed rate} (\text{g pienso/día})$.

De acuerdo a los resultados de la caracterización del SRA (recogidos en el apartado 4.1), la curva de excreción de amonio por parte de los peces a lo largo del día no es una curva creciente durante 24 horas, es decir, la tendencia lineal que se recoge en la Figura 4.52 durante las 4 horas del ensayo blanco no se mantiene durante el resto del día. Sino que la excreción de amonio incrementa en las horas siguientes al comienzo de la alimentación hasta alcanzar un máximo. A partir de dicho máximo, la tasa de excreción de amonio disminuye hasta alcanzar el nivel inicial hacia las últimas horas del día para permanecer sin cambios durante la noche, como se recoge en la Figura 4.8 del apartado 4.1 de caracterización del SRA.

En la Figura 4.52 también se recoge la evolución de la concentración de nitrito en el tanque durante el ensayo "blanco". De acuerdo a la Figura 4.52, la concentración de nitrito permaneció prácticamente constante durante las 4 horas de experimento blanco: $[\text{NO}_2^-]_{t=0} = 1,70 \text{ mg/L}$; $[\text{NO}_2^-]_{t=4\text{h}} = 1,78 \text{ mg/L}$ (aproximadamente un 4,7 % de aumento de nitrito al final del experimento).

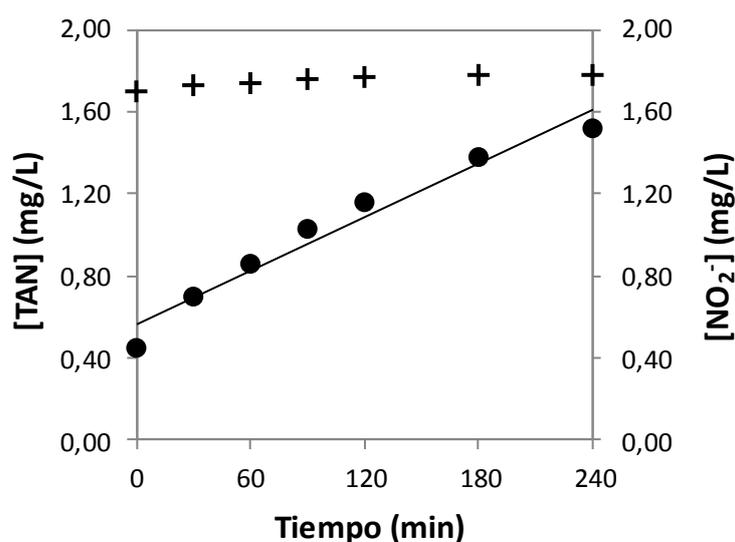


Figura 4.52. Evolución de la concentración de amonio (●) y nitrito (+) producidos por el metabolismo de los peces durante el ensayo "blanco" con peces y sin tratamiento del agua

Como conclusión de este ensayo blanco, se obtiene cuál es la mínima velocidad de producción de amonio y nitrito en el sistema, en ausencia de pienso, durante las primeras horas de la mañana, ya que en condiciones normales los peces serían alimentados continuamente.

En una segunda etapa, se realizaron ensayos de electro-oxidación (y adsorción sobre carbón activo) con peces en el tanque de tratamiento. En la Tabla 4.25 se detallan las condiciones experimentales de un ensayo tipo de electro-oxidación con peces en el tanque de tratamiento realizado en la piscifactoría. La primera prueba de tratamiento con peces que se realizó en planta fue a una densidad de corriente constante de 1200 A/m^2 durante 7 horas de electro-oxidación. Se decide operar a esta densidad de corriente, a pesar de ser un valor elevado para la baja concentración de amonio inicial en el tanque, para considerar el “worst case”, ya que 1200 A/m^2 es el valor de densidad de corriente ensayado, en el que mayor producción de cloro y compuestos organoclorados se genera. Por lo tanto, si los resultados de esta prueba resultan positivos en relación a la calidad del agua y al 0% de bajas de peces durante el ensayo, una reducción de la densidad de corriente no va a suponer ningún problema para la viabilidad del tratamiento sobre la vida acuática. En la Figura 4.53 se muestra una imagen de las doradas comiendo pienso en el tanque de tratamiento y del anillo difusor de oxígeno que se introduce en el tanque.

Tabla 4.25. Condiciones experimentales del ensayo de electro-oxidación con peces en el tanque

| | |
|---|---|
| Especie en el tanque | Doradas |
| Peso promedio | 2,05 g/pez |
| Carga de peces | 1500 peces |
| Pienso alimentado | 200 g desde el inicio del experimento |
| Ración de alimento | 6% PT (Peso Total del pez) |
| Agua a tratar | Agua de mar del filtro tambor del circuito de alevines |
| Volumen de agua | 1000 L |
| Características iniciales del agua | pH: 7,46 |
| | T ^a : 24,4°C |
| | Salinidad: 33,5 g/L |
| | [TAN] ₀ =0,46 mg/L |
| | [NO ₂ ⁻] ₀ =0,63 mg/L |
| Condiciones operación | Densidad de corriente: 1200 A/m^2 |
| | Caudal de recirculación: 600 L/h |
| | Sistema de oxigenación: difusor de oxígeno |
| | Duración del experimento: 7 h |



Figura 4.53. Fotografía de las doradas comiendo pienso durante el ensayo de tratamiento de electro-oxidación y adsorción con carbón activo.

A continuación se recogen los resultados relativos a la calidad del agua de cultivo durante el experimento con peces en el tanque. El principal resultado de esta prueba es que durante las 7 horas que duró el tratamiento de electro-oxidación con peces en el tanque no se produjo ninguna baja (Figura 4.54). Además, al finalizar el experimento se recogieron algunas muestras de peces para enviar al laboratorio de Biología Animal de la Facultad de Veterinaria de la Universidad Autónoma de Barcelona, para realizar un diagnóstico patológico sobre las doradas. Los resultados de estos análisis fueron correctos, no observándose ninguna patología en las muestras.

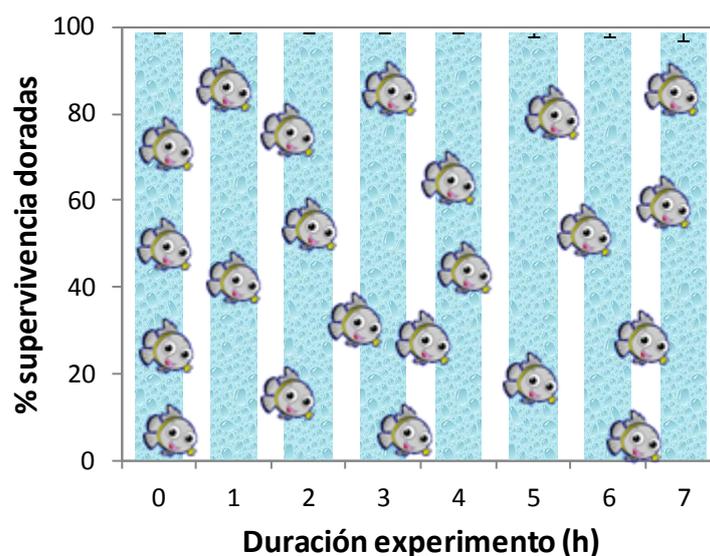


Figura 4.54. Viabilidad del tratamiento integrado de electro-oxidación y adsorción sobre carbón activo en la supervivencia de los peces en el tanque

4.3.3.1 Amonio

A continuación se muestran los resultados relativos a la concentración de amonio, nitrito y cloro y los resultados del comportamiento del pH y de otras propiedades físicas durante el experimento de electro-oxidación a $J=1200 \text{ A/m}^2$ con peces. En la Figura 4.55 se recoge la evolución de la concentración de amonio en los tres puntos muestreados: en el tanque, a la salida de la celda y a la salida del carbón activo, para la prueba de electro-oxidación a $J=1200 \text{ A/m}^2$, con una carga de 1500 peces en el tanque de estudio y con una alimentación continua desde el primer momento del experimento de 200 gramos de pienso. En la Figura 4.55, también se ha representado la evolución teórica de la concentración de amonio en el tanque debida al metabolismo de los peces originado por los 200 gramos de pienso alimentados. Esta evolución de amonio se produciría si el agua no fuera tratada. De acuerdo a la Figura 4.55 se observa que la concentración de amonio muestreada en el tanque disminuye desde 0,46 mg/L hasta 0,32 mg/L durante las 7 horas de experimento, pero hay que resaltar que durante ese tiempo no sólo se ha producido la eliminación del amonio resultante de la diferencia de esos dos valores (0,46-0,32 mg/L), sino que se debe tener en cuenta el incremento continuo de amonio en el tanque resultante del metabolismo de los peces que están continuamente alimentándose (cuya velocidad de producción de amonio, pero sin alimento continuo de los peces, se recoge en la Figura 4.52 del ensayo "blanco"). Para poder evaluar exactamente la velocidad de eliminación de amonio en la celda de electro-oxidación deberíamos conocer la velocidad de generación de amonio de los peces con alimento y sin tratamiento del agua. Como ya se ha comentado anteriormente, según datos reportados por la empresa acuícola analizada, la velocidad de producción de amonio (g TAN/día) resultante del metabolismo de los peces es $0,046 \cdot \text{masa pienso/día alimentado}$. De acuerdo a esta velocidad de generación de amonio y teniendo en cuenta que se alimentaron 200 g de pienso a las doradas del experimento, la velocidad de producción de amonio sería de 0,38 g TAN/h, por lo tanto, al cabo de las 7 horas de duración del experimento se acumularían 2,68 g TAN en el tanque, que añadidos al amonio inicial en el agua del tanque, sumarían un total de 3,14 g TAN al final del experimento sino se tratara el agua del tanque, que expresado en términos de concentración equivale a 3,14 mg/L. Por lo tanto, el tratamiento mediante electro-oxidación, consigue disminuir la concentración de amonio en el tanque de alimentación durante las horas de duración del experimento, consiguiendo que al final de las 7 horas de electro-oxidación, la concentración de amonio en el tanque sea de 0,32 mg/L, en lugar de 3,14 mg/L. En la Figura 4.55, se observa que la corriente de salida de la celda de electro-oxidación (y por consiguiente la corriente de salida de la columna de carbón activo) no contiene amonio. Desde el momento en que se conecta la fuente de potencia ($t=0$) y operando a 1200 A/m^2 , se consigue eliminar completamente el amonio por paso por celda.

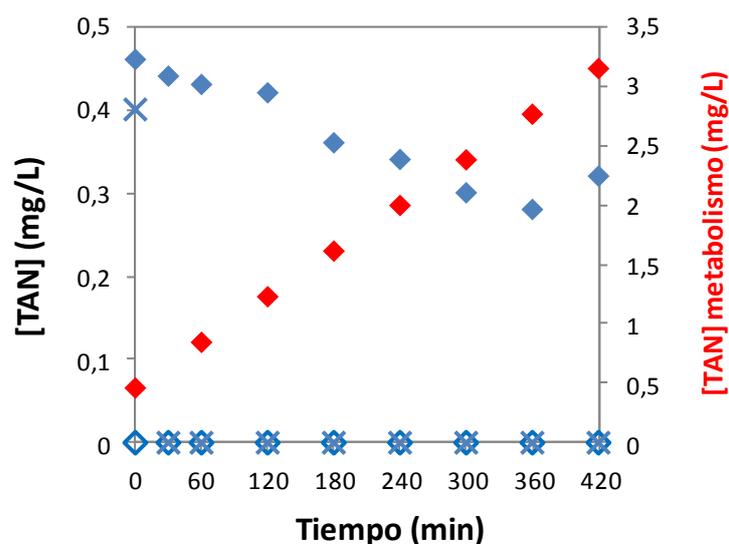


Figura 4.55. Evolución de la concentración de amonio en el tanque (◆), a la salida de la celda electroquímica (◇) y a la salida de la columna de carbón activo (x) en el experimento con peces a $J=1200 \text{ A/m}^2$. TAN generado por el metabolismo de los peces (◆ rojo)

4.3.3.2 Nitrito

En la Figura 4.56 se muestra la evolución de la concentración de nitrito en dos puntos muestreados del sistema experimental: en el tanque de alimentación y a la salida de la columna de carbón activo. El valor inicial de nitrito en el tanque es de 0,63 mg/L y al final de la electro-oxidación durante 7 horas, la concentración en el tanque se ha reducido hasta 0,18 mg/L. Tal y como se había reflejado en la Figura 4.52, la concentración de nitrito en el ensayo blanco permanecía prácticamente constante durante las 4 horas del ensayo. Por tanto, la eliminación de nitrito que se consigue en el tanque con peces durante 7 horas de electro-oxidación es superior al 70% respecto al nitrito inicial existente en el tanque. El valor inicial de nitrito a la salida de la columna de carbón activo, corresponde a la concentración existente a la salida de la columna de adsorción sin haber conectado la fuente de potencia ($t=0$ horas).

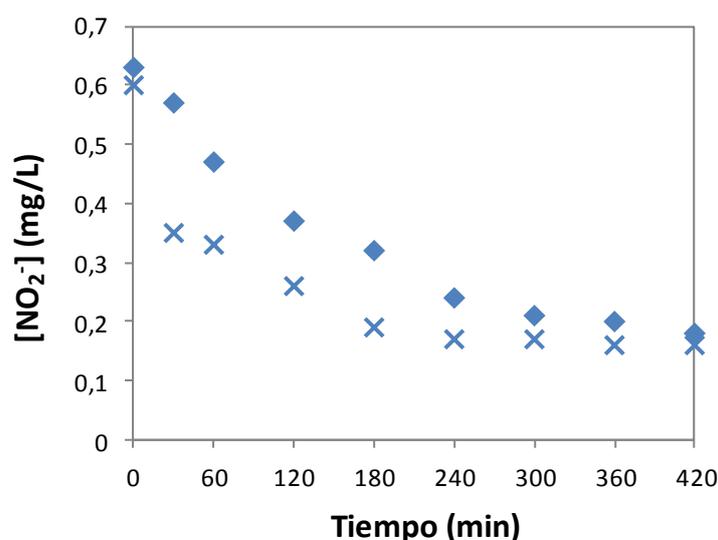


Figura 4.56. Evolución de la concentración de nitrito en el tanque (♦) y a la salida de la columna de carbón activo (x) en el experimento con peces a $J=1200 \text{ A/m}^2$

4.3.3.3 pH y Oxígeno disuelto:

En la Figura 4.57 se muestra la evolución del pH del agua del tanque y del pH de la corriente de salida de la columna de carbón activo. En esa misma figura también se recoge la evolución de la concentración de oxígeno disuelto en el tanque expresado como porcentaje de saturación. Como ya se ha comentado anteriormente en esta tesis, el pH y el oxígeno disuelto son dos parámetros fundamentales en el desarrollo de los peces. Se observa que el pH del agua del tanque se mantiene prácticamente constante durante el experimento de electro-oxidación ($\text{pH}_{t=0}=7,46$; $\text{pH}_{t=7h}=7,50$), ya que mientras los peces están comiendo, el pH del agua tiende a bajar, pero el pH de la corriente de salida del carbón activo, tiene una cierta tendencia básica, con lo que se compensan los dos valores de pH, consiguiendo una evolución constante del pH en el agua del tanque. En cuanto al oxígeno disuelto en el tanque, los valores se encuentran en torno al 100% de saturación, valor óptimo para el desarrollo de los peces, salvo en las dos últimas horas del ensayo en el que la concentración disminuye por debajo del 100%. Si el ensayo hubiese proseguido se hubiera aumentado el caudal de oxígeno en el tanque, para mantenerlo en torno al 100% en las horas sucesivas.

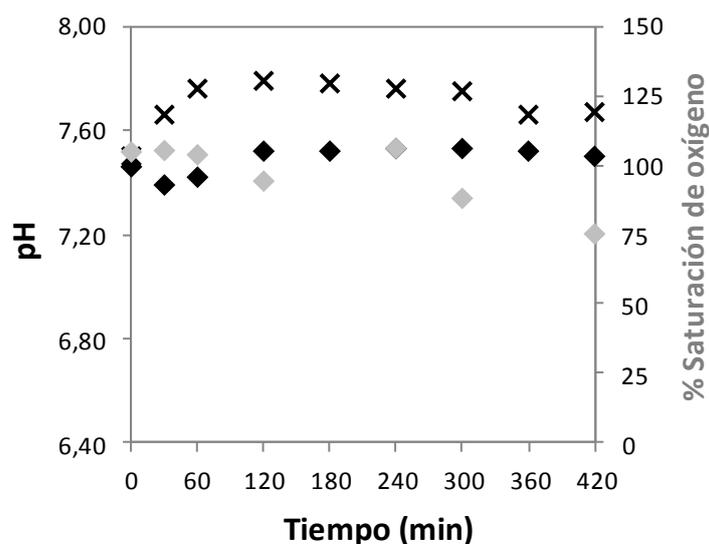


Figura 4.57. Evolución del pH en el tanque de peces (♦) y a la salida de la columna de carbón activo (x). Concentración de oxígeno disuelto en el tanque (♦) en el experimento con peces a $J=1200 \text{ A/m}^2$

4.3.3.4 Cloro y Trihalometanos

En la Figura 4.58 se muestra la evolución de la concentración de cloro total medida a la salida de la celda electroquímica y en el tanque de peces. En la Figura 4.58 también se recoge la concentración de trihalometanos totales analizados en el tanque durante el ensayo de electro-oxidación. Como puede comprobarse en la Figura 4.58, al tanque no llega cloro ni THMs ($<10 \text{ ug/L}$) ya que son eliminados completamente en la columna de carbón activo (tal y como se había demostrado en el análisis del funcionamiento del tratamiento integrado, apartado 4.3.1). La concentración de cloro total a la salida de la celda durante la electrooxidación a $J=1200 \text{ A/m}^2$ se mantiene entre 9 y 14 mg/L. Estos valores indican una generación de cloro en exceso, debido a que $J=1200 \text{ A/m}^2$ es una densidad de corriente elevada para tratar la baja concentración de amonio existente en el tanque. Se está aplicando corriente en exceso, con la consiguiente producción elevada de cloro a la salida de la celda. Pero como ya se ha comentado anteriormente, el fin de operar a $J=1200 \text{ A/m}^2$ en el experimento con peces en el tanque, a pesar de la baja concentración de amonio, es comprobar el efecto del “worst case” en la viabilidad del tratamiento de electro-oxidación sobre los peces.

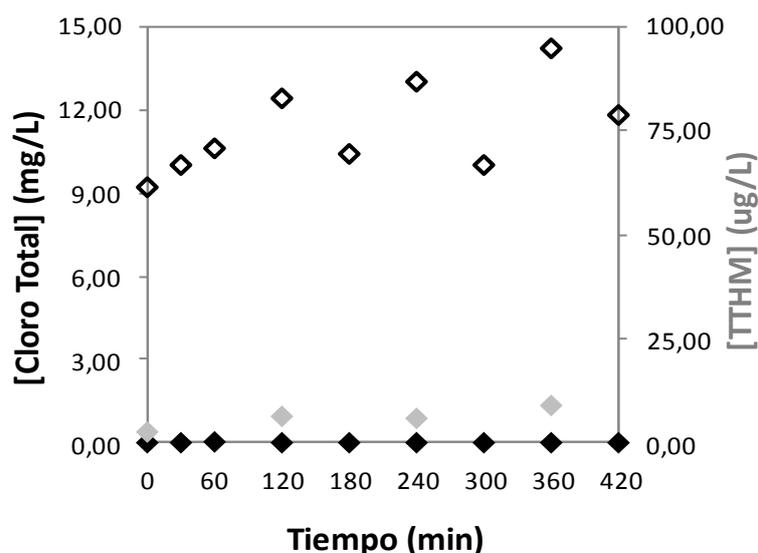


Figura 4.58. Evolución de la concentración de cloro total en el tanque (◆) y a la salida de la celda de electro-oxidación (◇) y de la concentración de trihalometanos totales en el tanque (◇) en el experimento con peces a $J=1200 \text{ A/m}^2$

4.3.3.5 Turbidez

Otro de los parámetros medido durante los ensayos con peces alimentados continuamente con pienso fue la turbidez del agua. En la Figura 4.59 se muestra la evolución de la turbidez del agua del tanque de estudio, en el que se encuentra una carga de 1500 peces y una alimentación continua de pienso. Durante el ensayo, se observa una tendencia creciente de la turbidez, producida por las heces y el pienso no consumido, pero dentro de unos valores correctos para la actividad acuícola (Conijeski, 2008).

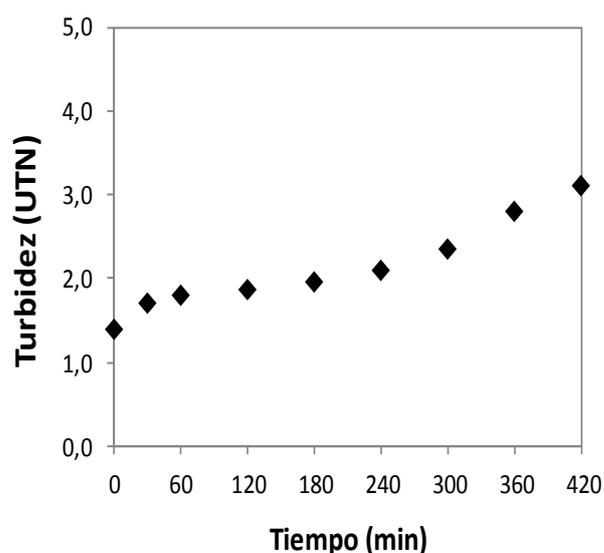


Figura 4.59. Evolución de la turbidez del agua del tanque en el experimento de electro-oxidación con peces a $J=1200 \text{ A/m}^2$

En la Tabla 4.26 se resumen las características iniciales y finales del agua del tanque con peces durante el ensayo de electro-oxidación de 7 horas a $J=1200 \text{ A/m}^2$.

Tabla 4.26. Calidad inicial y final del agua del tanque con peces durante la electro-oxidación a $J=1200 \text{ A/m}^2$

| Parámetro | Valor inicial | Valor final (t=7 h) | Calidad del agua |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|------------------|
| pH | 7,46 | 7,50 | ✓ |
| T (°C) | 24,40 | 26,10 | ✓ |
| Salinidad (g/L) | 33,50 | 33,60 | ✓ |
| TAN (mg/L) | 0,46 ^(*) | 0,32 | ✓ |
| NO ₂ ⁻ (mg/L) | 0,63 | 0,18 | ✓ |
| Cloro libre (mg/L) | 0,00 | 0,00 | ✓ |
| Cloro total (mg/L) | 0,00 | 0,00 | ✓ |
| TTHM (ug/L) | 2,58 | <10 | ✓ |
| Peces (ud.) | 1500 | 1500 | ✓ |

(*) Se debe tener en cuenta la continua producción de amonio por el metabolismo de los peces

De acuerdo a los resultados de este apartado, relativos a experimentos con peces en el tanque continuamente alimentados con pienso, la electro-oxidación con electrodos de DDB junto con la etapa de adsorción sobre carbón activo ha demostrado ser un tratamiento eficaz para aguas de cultivo acuícola, permitiendo eliminar contaminantes como el amonio y nitrito sin producir ninguna baja en las doradas utilizadas durante el ensayo.

4.3.4 Estudio de la electro-oxidación con electrodos de Rutenio

Tal y como se ha concluido en el apartado 4.3.3. la electro-oxidación con DDB y adsorción sobre carbón activo es viable para el tratamiento y reutilización de agua de mar del sector acuícola. Dado que los costes asociados a la electro-oxidación son relativamente altos y que se deben mayoritariamente al coste de los electrodos (Cañizares et al., 2009), como se detallará en el apartado 4.4 de evaluación económica de la electro-oxidación, se propone en este apartado utilizar una celda electroquímica, cuyos electrodos son de Ti/RuO₂, siendo el rutenio (aproximadamente 1000-2000 €/m²) un material mucho más económico que el Diamante Dopado con Boro (aproximadamente 20000-22000€/m²).

La elección del rutenio como material anódico alternativo se propuso no sólo por su precio más económico que el DDB sino por sus propiedades: apenas se produce alteración del pH de la disolución a tratar durante la electro-oxidación y se consigue una producción de cloro similar o superior a la que se consigue utilizando DDB, de acuerdo a la bibliografía consultada (Van Hege et al., 2004). Otros materiales ánodos considerados en la literatura como el SnO_2 o el PbO_2 muestran baja estabilidad y producen un incremento elevado del pH de la disolución y la consecuente precipitación de compuestos de calcio y magnesio sobre su superficie (Van Hege et al., 2004), por lo que no son aptos para la aplicación de la electro-oxidación de la presente tesis.

Con el fin de obtener un tratamiento viable técnica y económicamente se realizaron ensayos de electro-oxidación utilizando una celda con electrodos rectangulares de Ti/RuO_2 con una superficie electródica 189 cm^2 . Todos los ensayos con la celda de rutenio fueron realizados en la planta de la piscifactoría bajo estudio. Al igual que se hizo con la celda de DDB, se han realizado experimentos con la celda de Rutenio utilizando aguas del circuito de alevines dopadas con cloruro amónico hasta una concentración de amonio inicial de 8 mg/L . Y se ha operado a densidades de corriente de $476,2 \text{ A/m}^2$ y $793,7 \text{ A/m}^2$. También se han realizado ensayos de electro-oxidación con peces en el tanque de tratamiento. Al final de este apartado se muestra una comparativa del comportamiento durante la electro-oxidación de agua de mar con los electrodos de DDB y de Ti/RuO_2 utilizados en la parte experimental de esta tesis.

4.3.4.1 Tratamiento integrado de electro-oxidación con electrodos de Ti/RuO_2 y adsorción sobre carbón activo

A continuación se recogen los principales resultados obtenidos en el tratamiento integrado de electro-oxidación con electrodos de rutenio y adsorción sobre carbón activo a una densidad de corriente de $476,2 \text{ A/m}^2$. Se recogen los valores de cada parámetro (amonio, nitrito, cloro y pH) en los diferentes puntos muestreados (tanque, salida de la celda y salida del carbón activo).

En la Figura 4.60 se muestra la evolución de la concentración de amonio en los tres puntos muestreados: en el tanque, a la salida de la celda de electro-oxidación y a la salida de la columna de carbón de activo. De acuerdo a los datos mostrados en la Figura 4.60, la celda electroquímica a $J=476,2 \text{ A/m}^2$ no es capaz de eliminar completamente el amonio por paso por celda hasta la séptima hora de experimento en que la concentración de amonio a la entrada de la celda es de $1,15 \text{ mg/L}$ y a la salida de la celda es prácticamente nula. Se requieren 8 horas para lograr reducir más del 90% la concentración inicial de amonio en el tanque experimental.

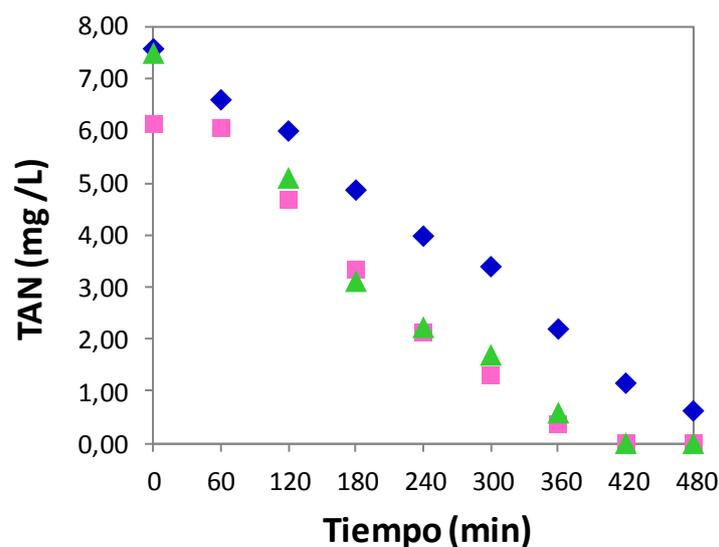


Figura 4.60. Evolución de la concentración de amonio en el tanque (◆), a la salida de la celda (■) y a la salida de la columna de carbón activo (▲) $J=476,2 \text{ A/m}^2$

En la Figura 4.61 se muestra la evolución de la concentración de nitrito en el tanque y a la salida de la columna de carbón activo. En esta figura se observa que la celda electroquímica no elimina completamente el nitrito por paso por celda, ya que la corriente de salida de la columna de carbón activo posee nitrito durante las horas de experimento.

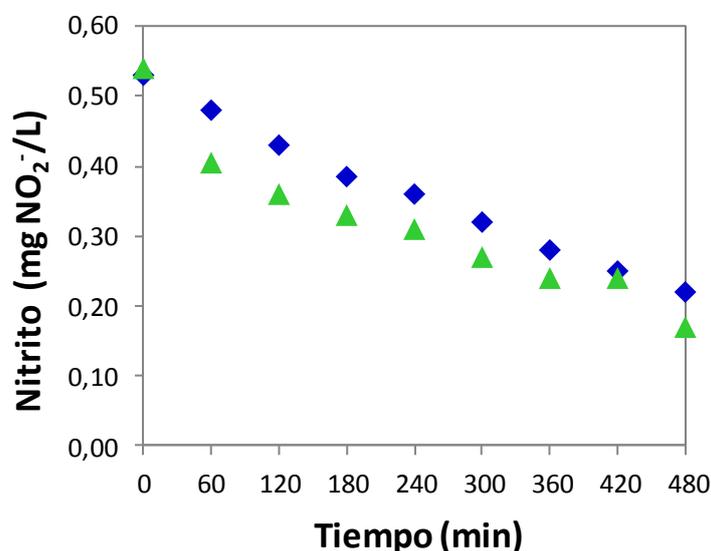


Figura 4.61. Evolución de la concentración de nitrito en el tanque (◆) y a la salida de la columna de carbón activo (▲) $J=476,2 \text{ A/m}^2$

En la Figura 4.62 se muestra la evolución de la concentración de cloro libre y cloro combinado (cloraminas) a la salida de la celda de electro-oxidación cuando se opera a 476,2

A/m^2 . No se ha representado la concentración de cloro libre y total ni en el tanque ni en la columna de carbón activo ya que el carbón activo adsorbe todo el exceso de cloro no consumido en la oxidación de compuestos. La concentración de cloro libre a la salida de la celda de electro-oxidación se mantiene entre 3,50 y 4,00 mg/L durante las 4 primeras horas de electro-oxidación y su concentración disminuye a partir de ese momento hasta alcanzar el mínimo a las 6 horas de electro-oxidación, tiempo en el que prácticamente todo el amonio que entra a la celda se elimina completamente por paso por celda. A partir de las 6 horas la concentración de cloro libre comienza a crecer, ya que el cloro generado durante la electro-oxidación no tiene suficiente amonio con el que reaccionar. La concentración de cloraminas se mantiene durante todo el experimento entre 0,80 y 1,47 mg Cl_2/L .

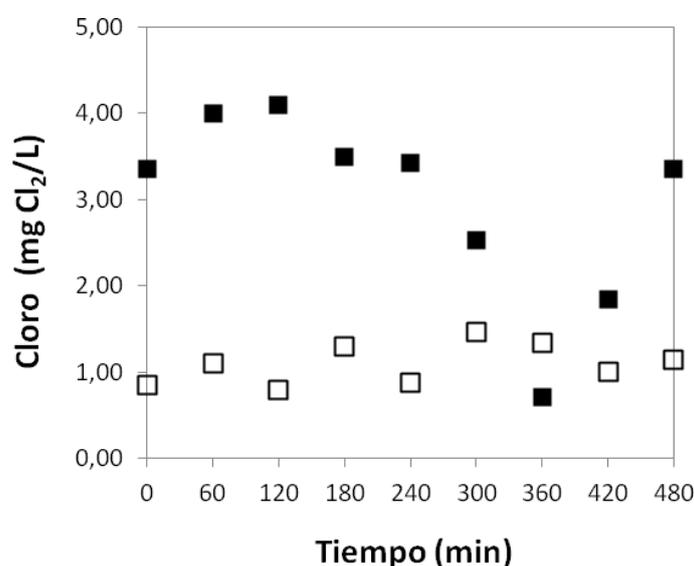


Figura 4.62. Evolución de la concentración de cloro libre (■) y cloraminas (□) a la salida de la celda de electro-oxidación $J=476,2 A/m^2$

La Figura 4.63 muestra la evolución del pH en los tres puntos muestreados: en el tanque experimental, a la salida de la celda de electro-oxidación y a la salida de la columna de carbón activo. El pH del agua del tanque aumenta ligeramente durante la electro-oxidación. El incremento de pH que se produce a lo largo de las 8 horas de electro-oxidación es de 0,15 unidades, se trata de un incremento de pH apto para la aplicación acuícola.

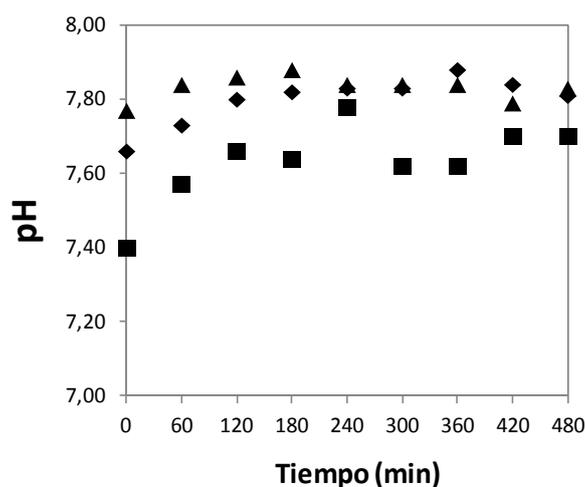


Figura 4.63. Evolución del pH en el tanque (◆), a la salida de la celda (■) y a la salida de la columna de carbón activo (▲) $J=476,2 \text{ A/m}^2$

4.3.4.2 Cinéticas de eliminación de amonio y nitrito mediante electrodos de Rutenio

A continuación se recogen los resultados relativos a las cinéticas de oxidación de amonio y nitrito en el tanque con agua a electrooxidar con electrodos de Ti/RuO_2 , a densidades de corriente, $J=476,2 \text{ A/m}^2$ ($I=9 \text{ A}$) y $793,7 \text{ A/m}^2$ ($I=15 \text{ A}$).

En la Figura 4.64 se recoge la evolución de la concentración de amonio normalizada en el tanque experimental para las dos densidades de corriente ensayadas. Se observa que la velocidad de eliminación de amonio está fuertemente influenciada por la densidad de corriente aplicada. Se ha realizado el ajuste de las concentraciones de amonio a una cinética de orden cero, de acuerdo a la ecuación 4.30:

$$\frac{dC}{dt} = -K \cdot C^0 \rightarrow \frac{C}{C_0} = 1 - \frac{K}{C_0} \cdot t = 1 - k_{\text{amonio}} \cdot t \quad (\text{ec. 4.30})$$

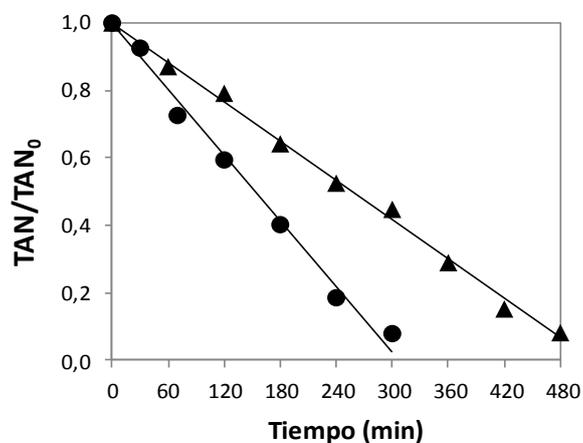


Figura 4.64. Influencia de la densidad de corriente ▲ $476,2 \text{ A/m}^2$, ● $793,7 \text{ A/m}^2$ sobre la evolución del amonio normalizado en el tanque experimental $[\text{TAN}]_0 = 7,62 \text{ mg/L}$

La Tabla 4.27 recoge los valores de la constante de cinética de eliminación de amonio en el tanque a las dos densidades de corriente ensayadas utilizando electrodos de Ti/RuO₂.

Tabla 4.27. Valores de la constante cinética de oxidación de amonio en el tanque a las diferentes densidades de corriente ensayadas utilizando electrodos de Ti/RuO₂

| J (A/m ²) | k' _{TAN,tanque} (min ⁻¹) | R ² | [TAN] ₀ (mg/L) | k (mg·L ⁻¹ ·min ⁻¹) |
|--------------------------|--|----------------|------------------------------|---|
| 476,2 | 1,95·10 ⁻³ | 0,996 | 7,62 | 1,49·10 ⁻² |
| 793,7 | 3,24·10 ⁻³ | 0,990 | | 2,47·10 ⁻² |

En la Figura 4.65, se recoge la evolución de la concentración de nitrito normalizada en el tanque experimental para las dos densidades de corriente ensayadas. Se observa en esta figura que la velocidad de eliminación de nitrito en el tanque está influenciada por la densidad de corriente aplicada y que responde a una cinética de orden 0, al igual que el amonio. Los valores de la constante cinética de eliminación de nitrito en el tanque mediante la celda de rutenio se recogen en la Tabla 4.28.

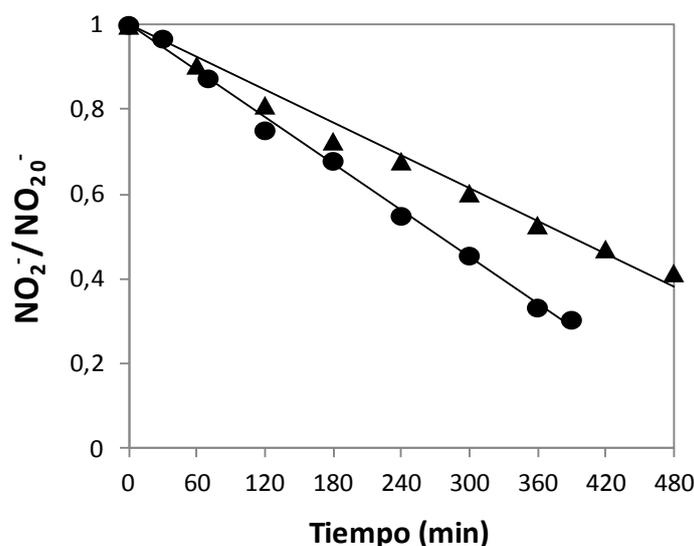


Figura 4.65. Efecto de la densidad de corriente ▲ 476,2 A/m², ● 793,7 A/m² sobre la evolución de nitrito normalizada en el tanque experimental [NO₂⁻]₀ ~ 0,62 mg/L

Tabla 4.28. Valores de la constante cinética de oxidación de nitrito en el tanque a las diferentes densidades de corriente ensayadas utilizando electrodos de Ti/RuO₂

| J (A/m ²) | k' _{NO₂,tanque} (min ⁻¹) | R ² | [NO ₂ ⁻] ₀ (mg/L) | k (mg·L ⁻¹ ·min ⁻¹) |
|--------------------------|---|----------------|--|---|
| 476,2 | 1,29·10 ⁻³ | 0,985 | 0,62 | 8,00·10 ⁻⁴ |
| 793,7 | 1,83·10 ⁻³ | 0,996 | | 1,13·10 ⁻³ |

De acuerdo a los valores de las constantes cinéticas de oxidación de amonio y de oxidación de nitrito en el tanque, recogidos en las tablas 4.27 y 4.28, respectivamente, se observa que la eliminación de amonio es más rápida que la del nitrito. Así, por ejemplo, cuando se opera a $476,2 \text{ A/m}^2$, durante 8 horas de electro-oxidación, se logra un 60% de eliminación de nitrito y un 90% de eliminación de amonio, ambos porcentajes respecto a sus respectivas concentraciones iniciales: $[\text{N-NH}_4^+]_0 = 7,62 \text{ mg/L}$ y $[\text{N-NO}_2^-]_0 = 0,19 \text{ mg/L}$.

En la Figura 4.66 se muestra la influencia de la densidad de corriente en la concentración de cloro libre a la salida de la celda de electro-oxidación con electrodos de Ti/RuO_2 . La concentración de cloro libre a la salida de la celda cuando se opera a $J=793,7 \text{ A/m}^2$, permanece en el rango $1,00 - 3,00 \text{ mg/L Cl}_2$ durante las 3 primeras horas de electro-oxidación. A partir de ese tiempo, la concentración de cloro libre se dispara y crece continuamente durante las siguientes horas de experimento. Este comportamiento se produce porque a partir de las 3 horas de electro-oxidación, la corriente de entrada a la celda tiene un contenido bajo en amonio por lo que se elimina completamente por paso por la celda y el exceso de cloro generado no tiene suficiente amonio con el que reaccionar en cada paso por la celda. En cambio para el experimento a $J=476,2 \text{ A/m}^2$, la concentración de cloro libre crece a partir de las 6 horas de electro-oxidación, momento en el que todo el amonio que entra a la celda se elimina completamente por paso por celda y se está generando cloro en exceso que no tiene suficiente amonio con el que reaccionar.

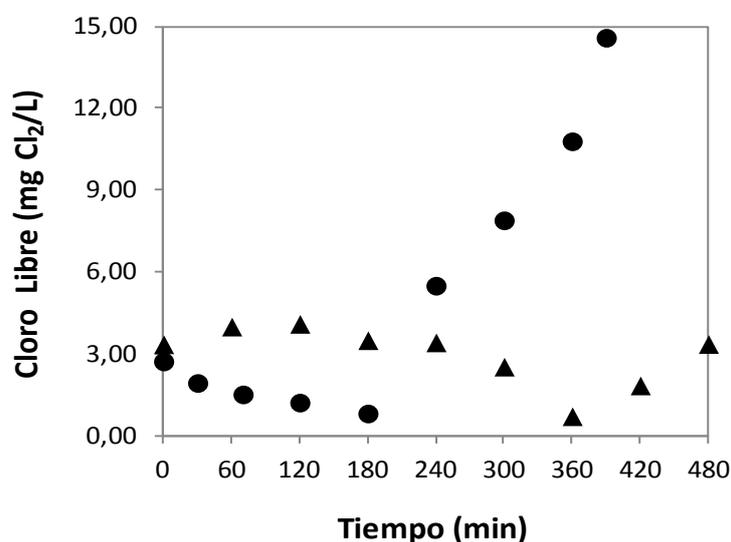


Figura 4.66. Efecto de la densidad de corriente ▲ $476,2 \text{ A/m}^2$, ● $793,7 \text{ A/m}^2$ sobre la generación de cloro libre a la salida de la celda de electro-oxidación

4.3.4.3 Ensayos de electro-oxidación con Celda Ti/RuO₂ y peces en el tanque:

De los resultados satisfactorios de las pruebas de electro-oxidación con electrodos de Ti/RuO₂, se decide la realización de pruebas de tratamiento integrado con peces en el tanque de alimentación durante tiempos largos (48-53 horas). En este apartado se recogen los resultados de un experimento tipo de electro-oxidación realizado con electrodos de Rutenio y con peces en el tanque experimental. El ensayo consistió en el tratamiento de agua de mar en un tanque con 1000 Litros de agua procedente de los filtros tambor situados en el circuito de alevines, al que se añadieron 1500 alevines de doradas alimentándolos con pienso en un comedero automático. Además se instaló un difusor de oxígeno en el tanque para proporcionar el oxígeno necesario para los peces. La duración del ensayo fue de 48 horas.

En la Tabla 4.29, se detallan las condiciones experimentales de dicha prueba realizada en planta en la piscifactoría. Durante este ensayo, la densidad de corriente fue variable, ajustándose de forma manual en función de la carga contaminante del tanque experimental (la calidad del agua está influenciada por el metabolismo de los peces). El rango de densidad de corriente en el que se operó durante las 48 horas de duración fue 119 - 476,2 A/m².

Tabla 4.29. Condiciones experimentales del ensayo de electro-oxidación con peces en el tanque y con electrodos de Ti/RuO₂

| | |
|---|--|
| Especie en el tanque | Doradas |
| Peso promedio | 3,20 g/pez |
| Carga de peces | 1500 peces |
| Pienso alimentado | ~210 g repartidos en los dos días |
| Ración de alimento | 2,2% PT (Peso Total del pez) |
| Agua a tratar | Agua de mar a la salida del filtro tambor del circuito de alevines |
| Volumen de agua | 1000 L |
| Características iniciales del agua | pH: 7,07 T ^a : 22,9°C Salinidad: 34,3 g/L [TAN] ₀ =0,57 mg/L [NO ₂ ⁻] ₀ =0,75 mg/L |
| Condiciones de operación | Densidad de corriente variable: 119-476,2 A/m ² Caudal de recirculación: 600 L/h Sistema de oxigenación: difusor de oxígeno Duración del experimento: 48 h |

En la Figura 4.67 se recoge la evolución de la concentración de amonio en dos puntos muestreados: en el tanque con peces y a la salida del carbón activo, a lo largo de las 48 horas de duración del ensayo. También se recoge (mediante líneas negras) la densidad de corriente a la que se ha operado en cada momento. Durante la primera noche, el sistema se dejó funcionando a $J=119 \text{ A/m}^2$, mientras que en la segunda noche se operó a $238,1 \text{ A/m}^2$. Como se observa en la Figura 4.67 la concentración de amonio tras el tratamiento de electro-oxidación es en la mayoría de los tiempos muestreados inferior a $0,12 \text{ mg/L NH}_4^+$. Por lo tanto, la corriente de recirculación tratada prácticamente no contiene amonio, por lo que las densidades de corriente a las que se ha operado son suficientes para lograr tratar el agua del tanque e impedir que el metabolismo de los peces, los cuales están con alimentación desde el inicio del experimento, dispare las concentraciones de amonio en el tanque. La producción de amonio de acuerdo al pienso proporcionado a los peces (y a la relación proteica proporcionada por personal de la piscifactoría) es de $4,83 \text{ g}$ de amonio diarios, por lo que si no se tratase el agua mediante electro-oxidación, el nivel de amonio en el tanque el primer día sería de $5,40 \text{ mg/L}$ y en el segundo día de ensayo, alcanzaría los $10,23 \text{ mg/L}$ de amonio. Sin embargo, de acuerdo a los valores recogidos en la Figura 4.67, el valor más alto de amonio registrado en el tanque durante el ensayo de 48 horas con peces es de $0,88 \text{ mg/L}$, por lo que se logra una importante eliminación de amonio con el tratamiento integrado de electro-oxidación y adsorción sobre carbón activo.

En la Figura 4.68 se muestra la evolución de la concentración de nitrito en dos puntos muestreados: en el tanque con peces y a la salida del carbón activo, durante las 48 horas de duración del ensayo. También se recoge la densidad de corriente a la que se ha operado en cada momento. El porcentaje de eliminación de nitrito durante el tratamiento del agua del tanque es inferior al del amonio, aproximadamente se elimina por paso por la celda un 22% del nitrito de entrada al tratamiento. Pero es suficiente para mantener los niveles de nitrito controlados y conseguir durante las 48 horas una tendencia decreciente del nitrito.

En la Figura 4.69 se muestra la evolución del cloro libre y cloro total a la salida de la celda de electro-oxidación, durante 48 horas. No se muestra la concentración de cloro en los otros dos puntos muestreados (tanque y salida de la columna de carbón activo) por ser nula la concentración de cloro en esos puntos de muestreo ya que se elimina completamente en la columna de carbón activo. Durante las horas nocturnas no se recogieron muestras de cloro, pero se fijaron valores de densidad de corriente por lo que la producción de cloro durante la noche fue mínima, ya que no era necesaria mayor producción de cloro dados los bajos niveles de amonio que se alcanzan durante la noche. La concentración de cloro total medida fue menor de $8 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$ en todos los tiempos analizados.

En la Figura 4.70 se muestra la evolución del pH del agua del tanque y del pH de la corriente de salida de la columna de carbón activo. En esa misma figura también se recoge la evolución de la concentración de oxígeno disuelto en el tanque expresado como porcentaje de saturación. Se observa que el pH del agua del tanque durante las 48 horas de ensayo se mantiene en el rango 6,75 – 7,30, Se trata de valores de pH seguros para el cultivo de alevines (6,50 – 8,30). El pH a la salida del carbón activo es superior al del tanque de esta forma la corriente de recirculación al tanque compensa el pH del tanque que tiende a disminuir mientras los peces están comiendo. En cuanto al oxígeno disuelto en el tanque, se tuvieron problemas con el difusor de oxígeno para mantener la concentración de oxígeno disuelto en torno al 100-110% de saturación. Disparándose las concentraciones de oxígeno, en algunos momentos del ensayo muy por encima de este valor. Este problema se solucionó mediante la colocación de un nuevo difusor en los sucesivos ensayos con peces que se hicieron en planta.

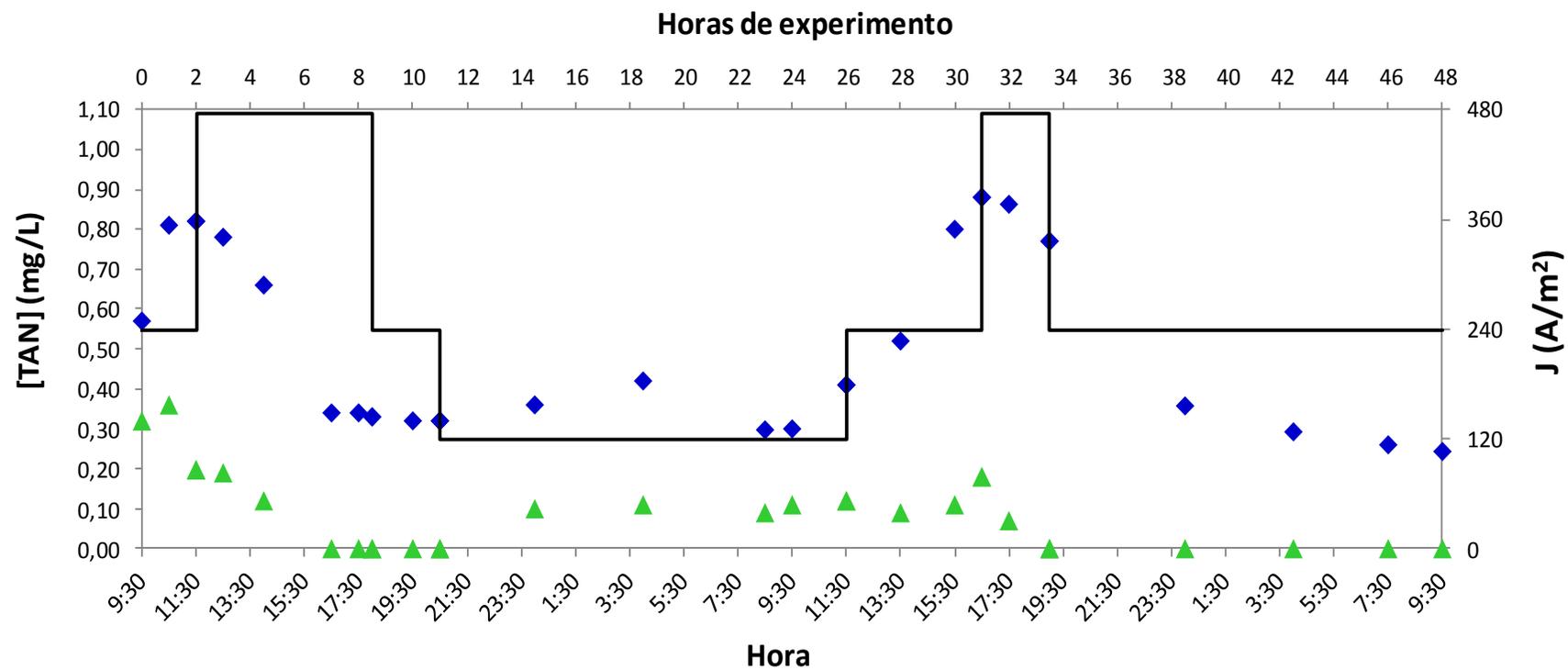


Figura 4.67. Evolución de la concentración de amonio en el tanque (◆) y a la salida de la columna de carbón activo (▲) durante el ensayo de electro-oxidación con electrodos de Ti/RuO₂ a diferentes densidades de corriente (—) y con peces en el tanque

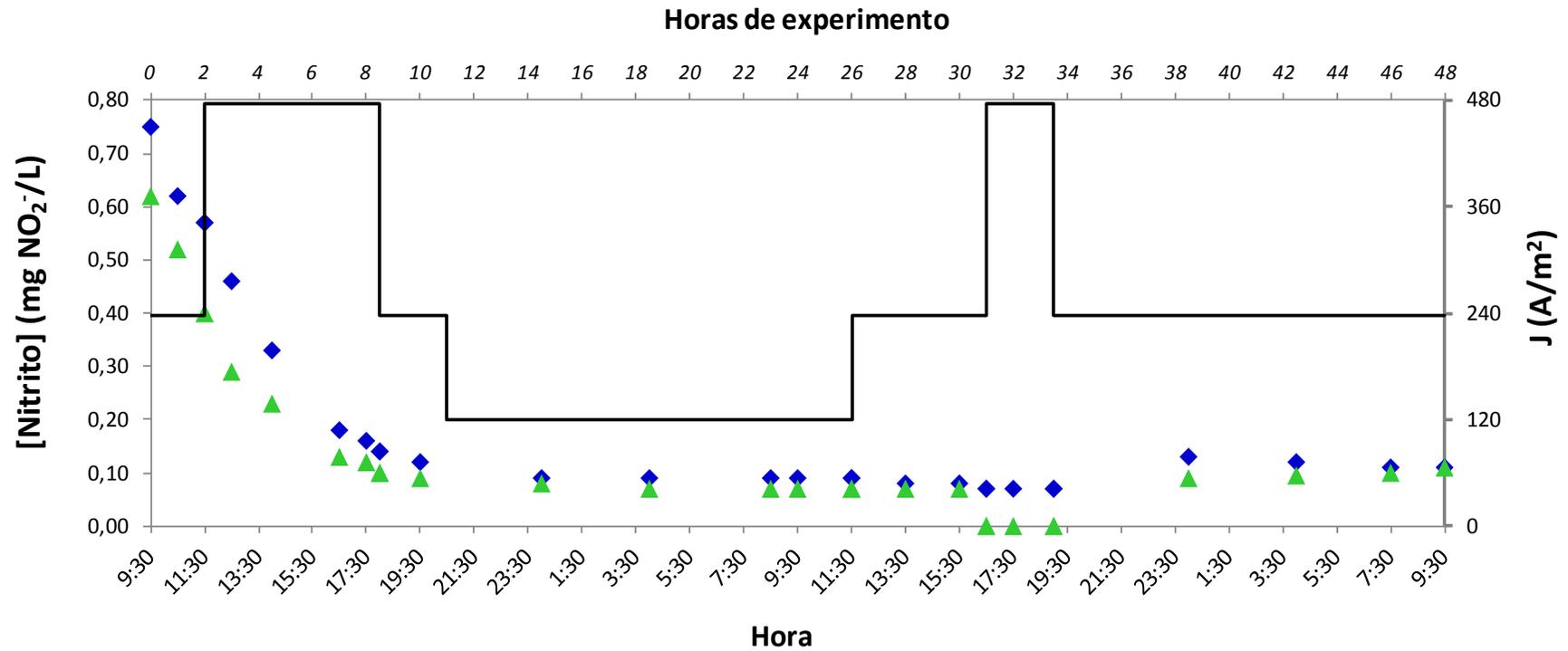


Figura 4.68. Evolución de la concentración de nitrito en el tanque (♦) y a la salida de la columna de carbón activo (▲) durante el ensayo de electrooxidación con electrodos de Ti/RuO₂ a diferentes densidades de corriente (—) y con peces en el tanque

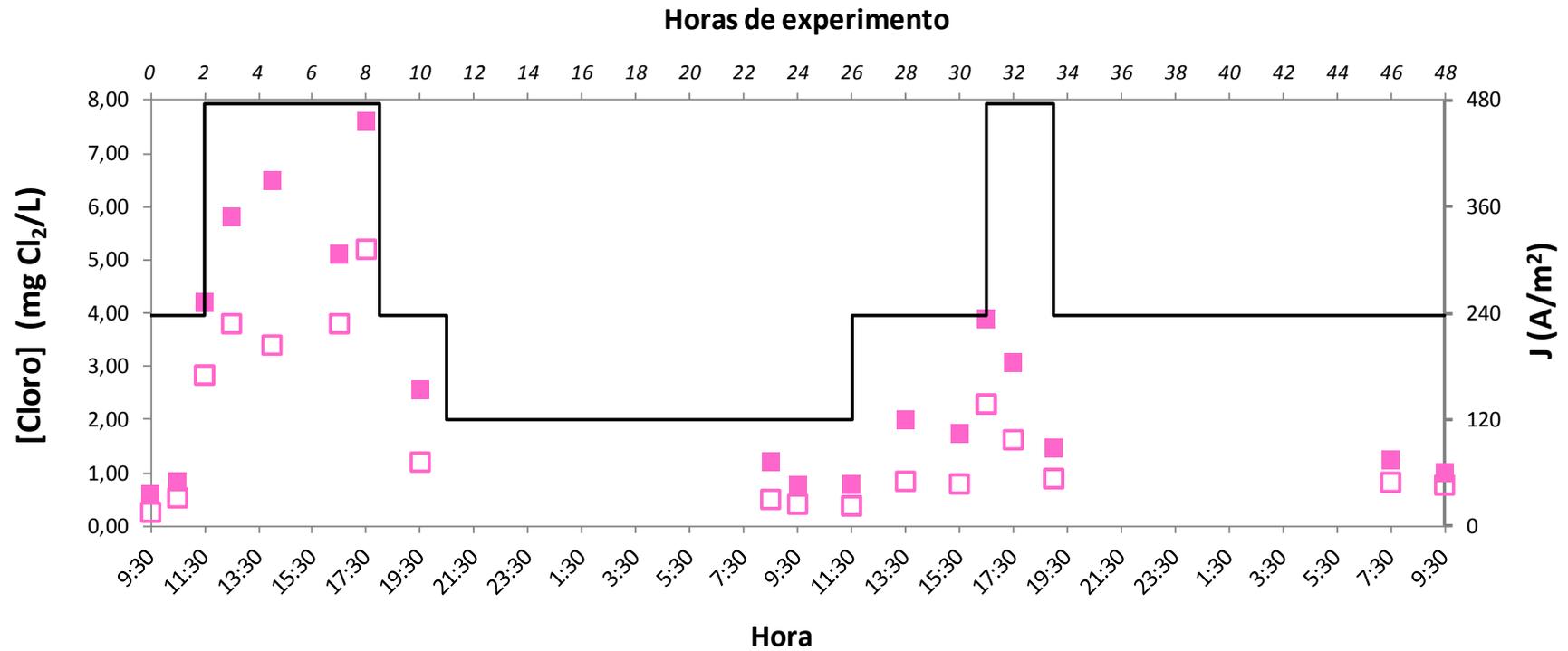


Figura 4.69. Evolución de la concentración de cloro total (■) y de cloro libre (□) a la salida de la celda durante el ensayo de electro-oxidación con electrodos de Ti/RuO₂ a diferentes densidades de corriente (—) y con peces en el tanque

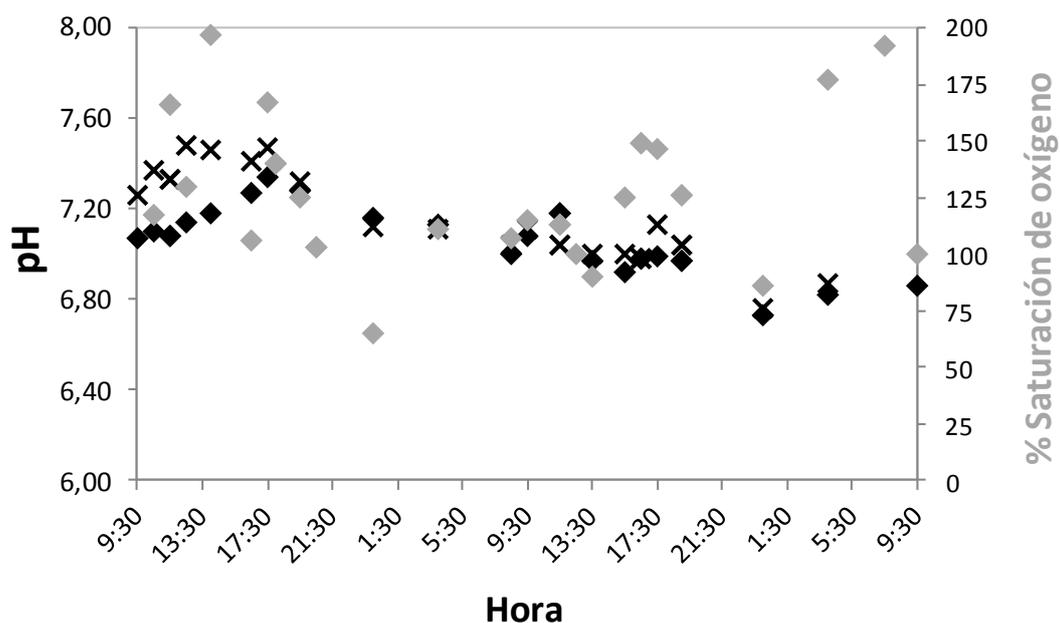


Figura 4.70. Evolución del pH en el tanque de peces (◆) y a la salida de la columna de carbón activo (x). Porcentaje de saturación de oxígeno en el tanque (▲) con peces durante las 48 horas de ensayo de electro-oxidación con electrodos Ti/RuO₂

En la Tabla 4.30 se resumen las características iniciales y finales del agua del tanque con peces durante el ensayo de electro-oxidación con electrodos de rutenio y de 48 horas de duración.

Tabla 4.30. Calidad inicial y final del agua del tanque con peces durante la electro-oxidación con electrodos de Ti/RuO₂

| Parámetro | Valor inicial | Valor final (t=48 h) | Calidad del agua |
|-------------------------------------|---------------------|----------------------|------------------|
| pH | 7,07 | 6,86 | ✓ |
| T (°C) | 22,90 | 21,40 | ✓ |
| Salinidad (g/L) | 34,30 | 34,30 | ✓ |
| TAN (mg/L) | 0,57 ^(*) | 0,24 | ✓ |
| NO ₂ ⁻ (mg/L) | 0,75 | 0,11 | ✓ |
| Cloro libre (mg/L) | 0,00 | 0,00 | ✓ |
| Cloro total (mg/L) | 0,00 | 0,00 | ✓ |
| Peces (ud.) | 1500 | 1500 | ✓ |

(*) Se debe tener en cuenta la continua producción de amonio por el metabolismo de los peces

De acuerdo a todos los resultados anteriormente expuestos relativos al experimento de electro-oxidación con electrodos de rutenio y con peces y pienso en el tanque de cultivo, se cumple que la calidad del agua resultante del tratamiento integrado de electro-oxidación y adsorción sobre carbón activo es adecuada para el cultivo de la dorada. No produciéndose ninguna baja durante las 48 horas de duración del ensayo.

En la Figura 4.71 se muestra la evolución del voltaje de la celda durante el experimento de 48 horas de duración con peces. Durante este ensayo no se operó a densidad de corriente constante (de ahí los diferentes tramos de voltaje correspondientes a cada densidad de corriente a la que se ha operado). Como se observa en la Figura 4.71 no se detecta un incremento significativo del voltaje para cada densidad de corriente a la que se ha operado, por lo que la inversión de polaridad realizada de forma automática cada hora (mediante la instalación de un dispositivo de inversión junto a la fuente de potencia) es adecuada para evitar la formación de depósitos sobre los electrodos y por consiguiente, evitar el incremento de voltaje para una misma densidad de corriente aplicada.

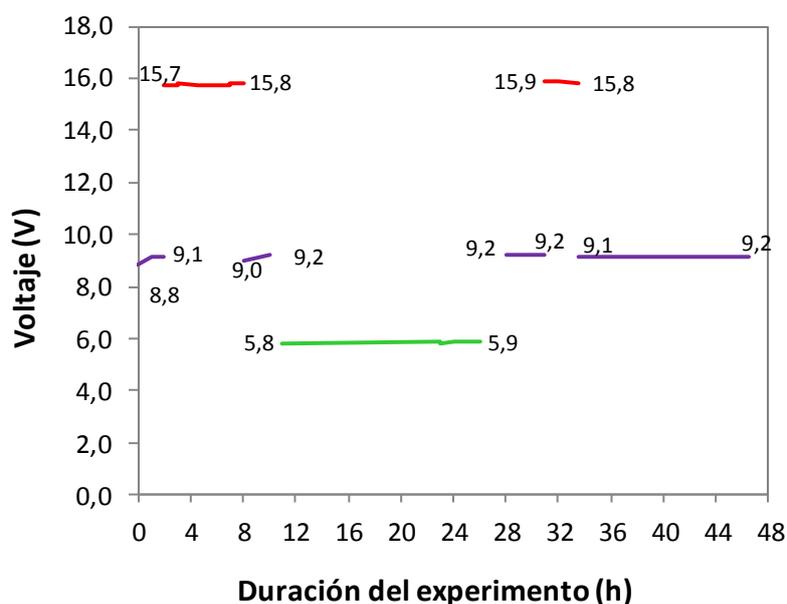


Figura 4.71. Evolución del voltaje de la celda durante el ensayo de 48 horas de duración con peces en el tanque y operando a J variable: —119 A/m²; —238,1 A/m² y —476,2 A/m² con inversión de polaridad cada hora

4.3.4.4 Comparativa de los experimentos con ánodo de DDB y con ánodo Ti/RuO₂

En este apartado se recoge una comparativa de los resultados obtenidos con las dos celdas de electro-oxidación utilizadas: celda con electrodos DDB y celda con electrodos de Ti/RuO₂. Los valores de densidad de corriente a los que se ha operado con cada celda son muy diferentes: 476,2 y 793,7 A/m² (celda Ti/RuO₂) y 600 y 1200 A/m² (celda DDB), debido a que el área inicial proporcionada por el fabricante de la celda de rutenio (Magneto Special Anodes B.V.) fue 150 cm², con lo que el experimento a una intensidad de 9 Amperios, equivalía a una J=600 A/m², idéntica densidad de corriente que la utilizada con DDB; sin embargo, al abrir la celda, se obtiene que el valor del área de electrodo no era correcto y que la verdadera área era 189 cm², con lo que el recalcu de la densidad de corriente, dio un valor de 476,2 A/m², en lugar de 600 A/m². El ensayo realizado a 793,7 A/m² corresponde a la máxima intensidad de corriente (I=15 A) que permite la fuente de alimentación utilizada en los ensayos en planta. En la Tabla 4.31 se resumen las características de los ensayos de electro-oxidación que se comparan en este apartado, realizados con la Celda DDB y la Celda de Ti/RuO₂.

Tabla 4.31. Condiciones experimentales de los ensayos de electro-oxidación con ánodo de Rutenio y con ánodo de DDB

| | Celda Ti/RuO ₂ | Celda DDB | |
|---|---|---|-------------------------------|
| Especie en el tanque | Sin peces | | |
| Agua a tratar | Agua de mar a la salida del filtro tambor del circuito de alevines. Dopada con NH ₄ Cl | | |
| Volumen de agua | 1000 L | | |
| Características iniciales del agua | pH ₀ | 7,47 | 7,37 |
| | T ₀ ^a (°C) | 22,90 | 25,80 |
| | Salinidad (g/L) | 33,20 | 32,10 |
| | [TAN] ₀ (mg/L) | 7,62 | 8,34 |
| | [NO ₂ ⁻] ₀ (mg/L) | 0,62 | 0,55 |
| Celda Electroquímica | Fabricante | Magneto Special Anodes B.V. | Adamant Technologies S.A |
| | Electrodos | Ti/RuO ₂ con óxidos de metales preciosos | DDB |
| | Área (cm²) | 189 (rectangular 21x9 cm ²) | 70 cm ² (circular) |
| | Separación entre electrodos | 3 mm | 1 mm |
| | Nº compartimentos | 1 | 2 |
| Condiciones de operación | Intensidad (A) | 9 y 15 | 4,2 y 8,4 |
| | Densidad de corriente (A/m²) | 476,2 y 793,7 | 600 y 1200 |
| | Caudal de recirculación (L/h) | 600 | 300/compartimento |
| | Duración del experimento (h) | 8 | 8 |
| | Inversión de polaridad | Cada hora de forma automática | Cada hora de forma manual |

Amonio

En la Figura 4.75 se recoge la evolución en el tanque de la concentración de amonio normalizada durante los experimentos realizados con cada una de las celdas a las correspondientes densidades de corriente. Se ha realizado un ajuste lineal de la evolución de la concentración de amonio con el tiempo para cada una de las densidades de corriente ensayadas.

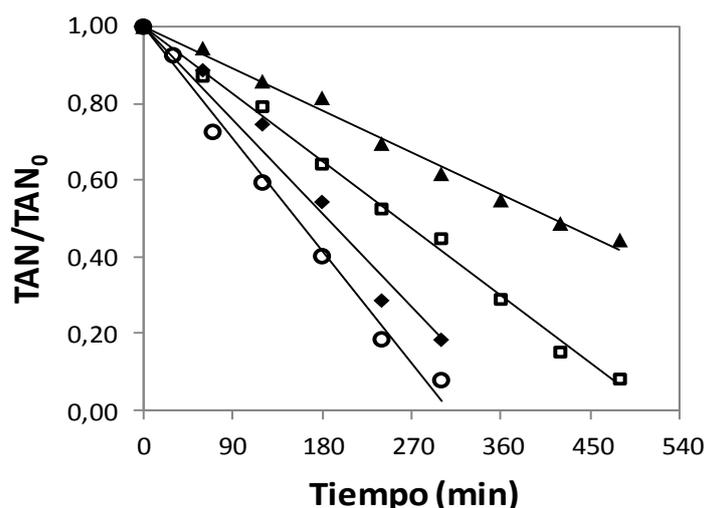


Figura 4.72. Concentración normalizada de amonio ($TAN_0 \sim 8 \text{ mg/L}$) en el tanque con celda de DDB ($\blacktriangle 600 \text{ A/m}^2$, $\blacklozenge 1200 \text{ A/m}^2$) y con celda Ti/RuO_2 ($\square 476,2 \text{ A/m}^2$; $\circ 793,7 \text{ A/m}^2$)

En la Tabla 4.32, se recogen las constantes cinéticas de eliminación de amonio en el tanque para los diferentes experimentos recogidos en la Figura 4.72. De acuerdo a los valores recogidos en la Tabla 4.32, se observa que la velocidad de eliminación de amonio muestra la siguiente tendencia: $k(793 \text{ A/m}^2 \text{ Ti/RuO}_2) > k(1200 \text{ A/m}^2 \text{ DDB}) > k(476,2 \text{ A/m}^2 \text{ Ti/RuO}_2) > k(600 \text{ A/m}^2 \text{ DDB})$, por lo tanto, la eliminación de amonio en el tanque es más rápida cuando se utiliza la celda de Ti/RuO_2 que cuando se utiliza la celda de DDB, ya que a menor densidad de corriente con Ti/RuO_2 que con DDB se logra una eliminación de amonio más rápida.

Tabla 4.32. Comparativa de la constante cinética de oxidación de amonio en el tanque con electrodos de DDB y con electrodos de Ti/RuO_2

| Electrodos | J (A/m^2) | $k^1_{TAN,tanque}$ (min^{-1}) | R^2 | $[TAN]_0$ (mg/L) | k ($mg \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$) |
|------------|------------------|--------------------------------------|-------|-------------------------|---|
| Ti/RuO_2 | 476,2 | $1,95 \cdot 10^{-3}$ | 0,996 | 7,62 | $1,49 \cdot 10^{-2}$ |
| | 793,7 | $3,24 \cdot 10^{-3}$ | 0,990 | | $2,47 \cdot 10^{-2}$ |
| DDB | 600 | $1,21 \cdot 10^{-3}$ | 0,991 | 8,34 | $1,01 \cdot 10^{-2}$ |
| | 1200 | $2,71 \cdot 10^{-3}$ | 0,977 | | $2,26 \cdot 10^{-2}$ |

Nitrito

En cuanto al comportamiento del nitrito durante la electro-oxidación, en la Figura 4.73 se recoge la evolución en el tanque de la concentración de nitrito normalizada durante los experimentos realizados con cada una de las celdas a las correspondientes densidades de corriente. Al igual que sucede con el amonio, la velocidad de eliminación de nitrito es más rápida durante la electrooxidación con Ti/RuO₂ que con electrodos de DDB.

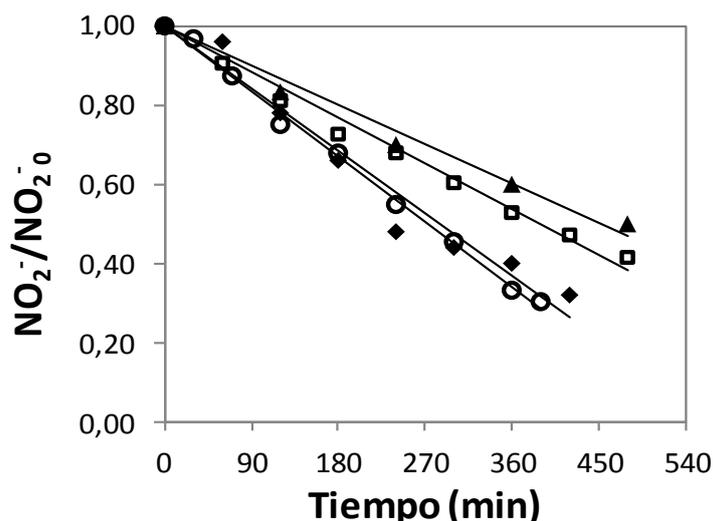


Figura 4.73. Concentración normalizada de nitrito ($[\text{NO}_2^-]_0 \sim 0,60 \text{ mg/L}$; $\text{TAN}_0 \sim 8 \text{ mg/L}$) en el tanque con celda de DDB ($\blacktriangle 600 \text{ A/m}^2$, $\blacklozenge 1200 \text{ A/m}^2$) y celda Ti/RuO₂ ($\square 476,2 \text{ A/m}^2$; $\circ 793,7 \text{ A/m}^2$)

En la Tabla 4.33 se recogen las constantes cinéticas de eliminación de nitrito en el tanque para los experimentos representados en la Figura 4.73. De acuerdo a los valores recogidos en la Tabla 4.33, se observa que la velocidad de eliminación de nitrito en el tanque muestra la siguiente tendencia (idéntica a la del amonio): $k(793 \text{ A/m}^2 \text{ Ti/RuO}_2) > k(1200 \text{ A/m}^2 \text{ DDB}) > k(476,2 \text{ A/m}^2 \text{ Ti/RuO}_2) > k(600 \text{ A/m}^2 \text{ DDB})$, por lo tanto, la eliminación de nitrito es más rápida cuando se utiliza la celda de Ti/RuO₂ que cuando se utiliza la celda de DDB, ya que a menor densidad de corriente con Ti/RuO₂ que con DDB se logra una eliminación de nitrito más rápida.

Tabla 4.33. Comparativa de la constante cinética de oxidación de nitrito en el tanque con electrodos de DDB y con electrodos de Ti/RuO₂

| Electrodos | J (A/m ²) | k ^{Nitrito,tanque} (min ⁻¹) | R ² | [NO ₂ ⁻] ₀ (mg/L) | k (mg·L ⁻¹ ·min ⁻¹) |
|---------------------|--------------------------|---|----------------|--|---|
| Ti/RuO ₂ | 476,2 | $1,29 \cdot 10^{-3}$ | 0,985 | 0,62 | $8,00 \cdot 10^{-4}$ |
| | 793,7 | $1,83 \cdot 10^{-3}$ | 0,996 | | $1,13 \cdot 10^{-3}$ |
| DDB | 600 | $1,10 \cdot 10^{-3}$ | 0,979 | 0,55 | $6,05 \cdot 10^{-4}$ |
| | 1200 | $1,75 \cdot 10^{-3}$ | 0,958 | | $9,63 \cdot 10^{-4}$ |

Cloro

En la Figura 4.74 se recoge la evolución de la concentración de cloro libre a la salida de la celda de electro-oxidación para los experimentos realizados con las dos celdas electroquímicas. No se ha representado la concentración de cloro en el tanque por ser su valor cero en todos los experimentos ya que el cloro se elimina completamente en la columna de carbón activo. El comportamiento del cloro libre a la salida de la celda de electro-oxidación está directamente relacionado con la concentración de amonio a la salida de la celda electroquímica: cuando la concentración de amonio a la salida de la celda no es cero, debido a que el amonio no se elimina completamente por paso por la celda, la concentración de cloro libre a la salida de la celda es baja ($<4 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$). Esto sucede en los experimentos realizados a 476 y 600 A/m^2 ; en cambio cuando la corriente de salida de la celda está exenta de amonio, la concentración de cloro se dispara, ya que se está generando cloro en exceso que no tiene amonio con el que reaccionar (este comportamiento se observa a partir de la 3ª hora para el ensayo a $J=794$ y a partir de la 4ª hora para el ensayo a 1200 A/m^2).

En la Figura 4.74b) se recoge la evolución de la concentración del cloro libre a la salida de las celdas frente a la carga eléctrica específica, Q , calculada mediante la ecuación 4.33

$$Q = \frac{J \cdot A \cdot t}{V} \left[\frac{\text{A} \cdot \text{h}}{\text{L}} \right] \quad (\text{ec. 4.33})$$

donde:

Q : carga eléctrica específica ($\text{A} \cdot \text{h}/\text{L}$)

A : área de electrodo (m^2)

J : densidad de corriente aplicada (A/m^2)

t : tiempo de duración del tratamiento (h)

V : volumen de agua tratada (L)

De acuerdo a la literatura (Van Hege et al., 2004), existe un valor de carga eléctrica, Q^* , a partir de la cual la concentración de amonio a la salida de la celda es cero y la concentración de cloro analizada es elevada. Estos autores electrooxidaron concentrados de ósmosis inversa utilizando una celda con electrodos de DDB y una celda con electrodos de Ti/RuO_2 , ambas celdas fabricadas por Magneto Special Anodes B.V. (mismo fabricante que el de la Celda de Ti/RuO_2 utilizada en la presente tesis). Estos autores compararon el comportamiento de esos dos materiales a densidades de corriente entre 100 y 300 A/m^2 . Los valores de Q^* , obtenidos por estos autores, a partir de los cuales consiguen la eliminación completa del amonio en la celda fueron $1 \text{ A} \cdot \text{h}/\text{L}$ para el DDB y $1,5 \text{ A} \cdot \text{h}/\text{L}$ para el Ti/RuO_2 . Los valores de Q^* obtenidos en la presente tesis son: $0,045 \text{ A} \cdot \text{h}/\text{L}$ para el ensayo a 794 A/m^2 (ánodo de Ti/RuO_2) y $0,034 \text{ A} \cdot \text{h}/\text{L}$ para el ensayo a 1200 A/m^2 (ánodo de DDB).

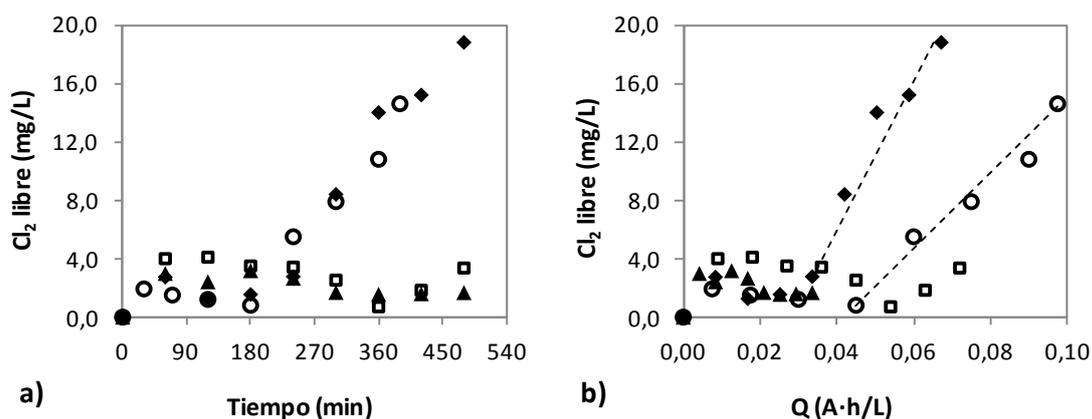


Figura 4.74. Concentración de cloro libre a la salida de la celda electroquímica en los experimentos con celda DDB (\blacktriangle 600 A/m^2 , \blacklozenge 1200 A/m^2) y con celda Ti/RuO_2 (\square 476,2 A/m^2 ; \circ 793,7 A/m^2) a) frente al tiempo; b) frente a la carga eléctrica específica. $[\text{TAN}]_0 \sim 8 \text{ mg/L}$

pH

En la Figura 4.75 se muestra la evolución del pH del agua del tanque durante los experimentos realizados con las 2 celdas electroquímicas a diferentes densidades de corriente. En todos los experimentos realizados el incremento de pH del agua entre el inicio y el final del experimento es de aproximadamente 0,20 unidades. Esta evolución del pH no presenta ningún inconveniente para la aplicación en el sector acuícola. Similares tendencias del pH del agua tratada con DDB y con Ti/RuO_2 se reflejan en los trabajos de Van Hege et al., 2004.

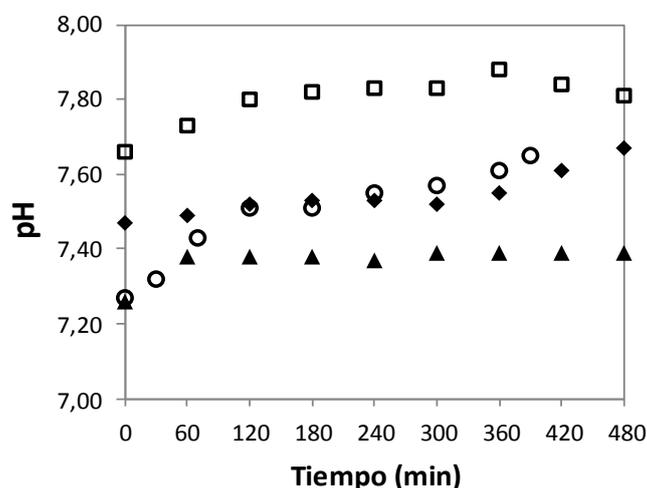


Figura 4.75. Evolución del pH del agua del tanque durante los experimentos de electro-oxidación con celda DDB (\blacktriangle 600 A/m^2 , \blacklozenge 1200 A/m^2) y con celda Ti/RuO_2 (\square 476,2 A/m^2 ; \circ 793,7 A/m^2)

Tras la comparación realizada entre la celda con ánodo de DDB y la celda con ánodo de Ti/RuO_2 y óxidos de metales preciosos, se concluye que este último puede ser una alternativa

de material anódico más económica que el DDB para la aplicación que se propone en la presente tesis. La eliminación de amonio y nitrito es más rápida cuando se trabaja con electrodos de rutenio que cuando se trabaja con electrodos de diamante dopado con boro, ya que trabajando a menores densidades de corriente con el rutenio se consiguen mayores velocidades de eliminación de amonio y nitrito.

Resumiendo, en este apartado se recogen los resultados de los experimentos realizados en planta en la piscifactoría bajo estudio, mediante el tratamiento integrado de electro-oxidación y adsorción sobre carbón activo.

Se ha evaluado la capacidad de la columna de carbón activo en la eliminación de subproductos de electro-oxidación nocivos para los peces. Gracias a este adsorbente, la corriente de recirculación está exenta de estos productos.

Se han realizado experimentos de electro-oxidación in situ utilizando una celda con ánodo de DDB y una celda con ánodo de Ti/RuO_2 , a diferentes densidades de corriente: 300-1200 A/m^2 para el caso del DDB y 476,2 y 793,7 A/m^2 , para el Ti/RuO_2 .

Con el fin de determinar el efecto sobre los peces del agua tratada mediante el sistema integrado de electro-oxidación y adsorción, se han llevado a cabo experimentos con doradas en el tanque de tratamiento durante 48 horas de operación, con los dos tipos de celdas utilizadas. Los resultados demuestran que el tratamiento propuesto en la presente tesis constituye un tratamiento eficaz para aguas de cultivo acuícola, permitiendo eliminar contaminantes como el amonio y nitrito sin producir ninguna baja en las doradas presentes en el agua de cultivo durante los experimentos.

La comparativa de los experimentos realizados con la celda con ánodo de DDB y con la celda con electrodos de rutenio, permite concluir que el rutenio puede considerarse como alternativa de material anódico para la aplicación que se plantea en la presente tesis, ya que las velocidades de eliminación de amonio y nitrito que se consiguen con el rutenio son mayores por lo que el rutenio permite trabajar a densidades de corriente más bajas para conseguir la misma velocidad de eliminación. Al trabajar a menores densidades de corriente, el consumo de carbón activo que se consigue al operar con Ti/RuO_2 también es menor, con el consiguiente ahorro económico.

La inversión de polaridad (automática o manual) durante los ensayos de electro-oxidación realizados en la piscifactoría evita la formación de depósitos sobre los electrodos y por consiguiente, evita el incremento de voltaje que se traduce en un menor consumo energético.

De acuerdo a todos los resultados obtenidos en este capítulo quedaría pendiente evaluar el consumo energético de la electro-oxidación, y el consumo de carbón activo producido según el volumen de agua de mar a tratar.

4.4 Diseño de una planta móvil de tratamiento del agua en los camiones de transporte de alevines

Los posibles escenarios en los que la electro-oxidación es ventajosa frente al tratamiento convencional en biofiltros son:

- En el transporte de alevines en camiones desde las zonas de cría a las instalaciones de engorde. En el transporte se requiere de un sistema compacto que requiera poco espacio.
- En periodos de cuarentena, en los que se requiere del control de patógenos. La electro-oxidación tiene capacidad desinfectante frente al biológico que no desinfecta.
- En situaciones en las que se requiera de una mejora de la calidad del agua y del control de los niveles de contaminantes incluyendo patógenos.

De estos posibles escenarios, el estudio realizado en este apartado se centra en el primer caso: una planta móvil de tratamiento electroquímico en los tanques de los camiones de transporte de alevines desde las instalaciones de cría hasta las instalaciones de engorde. En esta situación, la electro-oxidación es claramente competitiva frente al biológico, ya que la oxidación electroquímica es una tecnología de tratamiento robusta, que requiere poco espacio y con posibilidad de automatización y control remoto de las condiciones de operación. Actualmente, para el traslado de los alevines de dorada y lubina (desde las instalaciones de la piscifactoría en Cantabria) a las jaulas de engorde (instaladas en la costa de Gran Canaria) se utilizan camiones especialmente diseñados para este fin, con una plataforma sobre la que se ubican una serie de depósitos isoterms con un sistema de distribución y difusión de oxígeno al agua de transporte y con sistemas de control automático que detectan y avisan de cualquier variación de las condiciones fijadas para el transporte, de modo que se puede seguir la evolución del mismo vía GPRS desde la instalación base. Sin embargo, actualmente, durante el transporte no existe ningún tratamiento para la eliminación de compuestos nitrogenados y materia orgánica del agua, por lo que para evitar el continuo deterioro del agua, los peces durante el transporte no son alimentados y se mantienen en ayunas varias horas antes de proceder al traslado. Esto obliga a limitar la densidad de biomasa posible en los tanques de transporte y trae como consecuencias la pérdida de peso de los alevines, e incluso la aparición de bajas de peces durante el transporte.

En la Figura 4.76 se representa esquemáticamente el transporte de alevines desde los tanques hasta las instalaciones de engorde en jaulas flotantes.



Figura 4.76. Esquema del proceso de transporte de alevines desde los tanques de cultivo hacia las jaulas flotantes

Una instalación de electro-oxidación y adsorción sobre carbón activo en los camiones de transporte permitiría garantizar la calidad de las aguas en los tanques incluso incrementando la densidad de biomasa habitual y alimentando a los peces durante el trayecto para evitar pérdidas de peso. En la Figura 4.77 se muestra esquemáticamente el sistema de planta móvil que se propone para los camiones de transporte. El número de piscinas en los camiones de transporte oscila entre 8 y 12 tanques, con un volumen por tanque entre 1,5 y 2,5 m³, por lo que el volumen total de agua habitual en los camiones de transporte es de 20 m³. Como ya se ha comentado, durante el transporte no se aporta ningún tipo de alimentación a los peces.

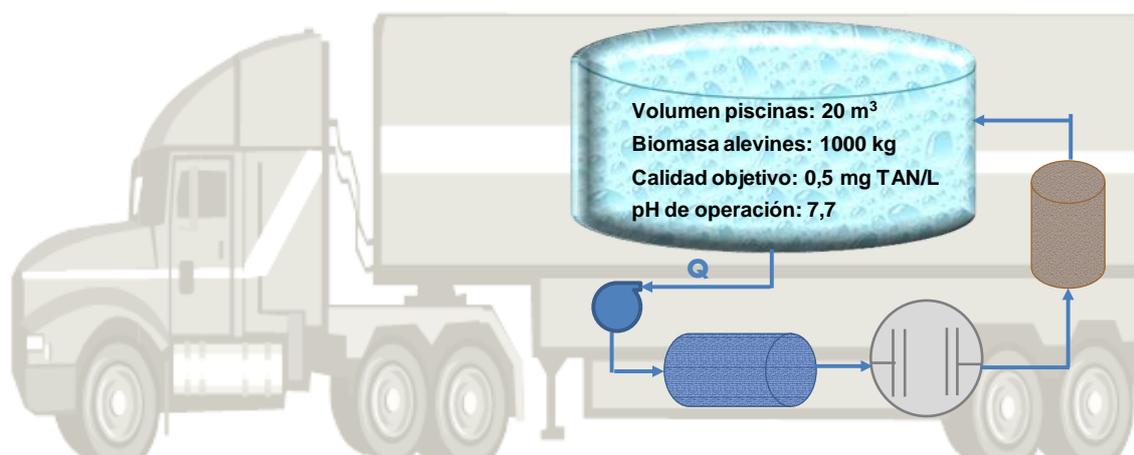


Figura 4.77. Esquema de la planta de tratamiento móvil propuesta para los camiones de transporte

Con objeto de llevar a cabo los cálculos necesarios para el dimensionamiento de la instalación electroquímica necesaria, se ha elaborado una hoja de cálculo en la que se ha tenido en cuenta toda la información obtenida de la caracterización del SRA (para el cálculo de la producción de amonio por los peces y su evolución a lo largo del día) y de los experimentos de electro-oxidación realizados en planta.

Para el sistema de tratamiento que se plantea en los camiones, la celda electroquímica a utilizar es de electrodos de titanio con recubrimiento de óxido de rutenio (y otros óxidos de metales preciosos), ya que de acuerdo a lo comentado en el capítulo anterior de este trabajo, el

rutenio es un material mucho más económico que el DDB con el que se obtienen resultados satisfactorios.

La Figura 4.78 es una imagen del programa creado para calcular las necesidades de funcionamiento de la instalación en el camión. Las condiciones del sistema aparecen en celdas de color verde, mientras que los datos que calcula el programa aparecen en celdas de color gris.

Las características de las piscinas presentes en el camión de transporte y que se fijan en el programa de cálculo son las siguientes:

- Volumen de piscinas: 20 m³.
- Biomasa de peces: 1000 kg.
- Pienso suministrado: 0% de la biomasa. Para esta simulación, no se realiza aporte de alimento a los peces. Los peces se encuentran en metabolismo basal donde el amonio que se excreta equivale al 20% del amonio excretado en un metabolismo normal.
- Calidad del agua objetivo: 1 mg/L de amonio durante los transportes. De acuerdo a los datos proporcionados por la piscifactoría, se propone un valor óptimo de amonio igual (o inferior) a 1 mg/L de TAN durante el transporte de los alevines.
- pH del agua: 7,7. Este valor permite determinar el porcentaje de NH₃ y de NH₄⁺.

Las características de las celdas electroquímicas utilizadas para esta aplicación son:

- Electroodos de Ti/RuO₂.
- Área anódica por celda: 4860 cm².

Las características de las columnas de carbón activo a utilizar son:

- Columnas industriales de capacidad: 400 kg de carbón activo.
- Características del relleno de la columna: idénticas al utilizado en los ensayos en planta (descrito en el apartado 3.1.3 de la presente tesis).

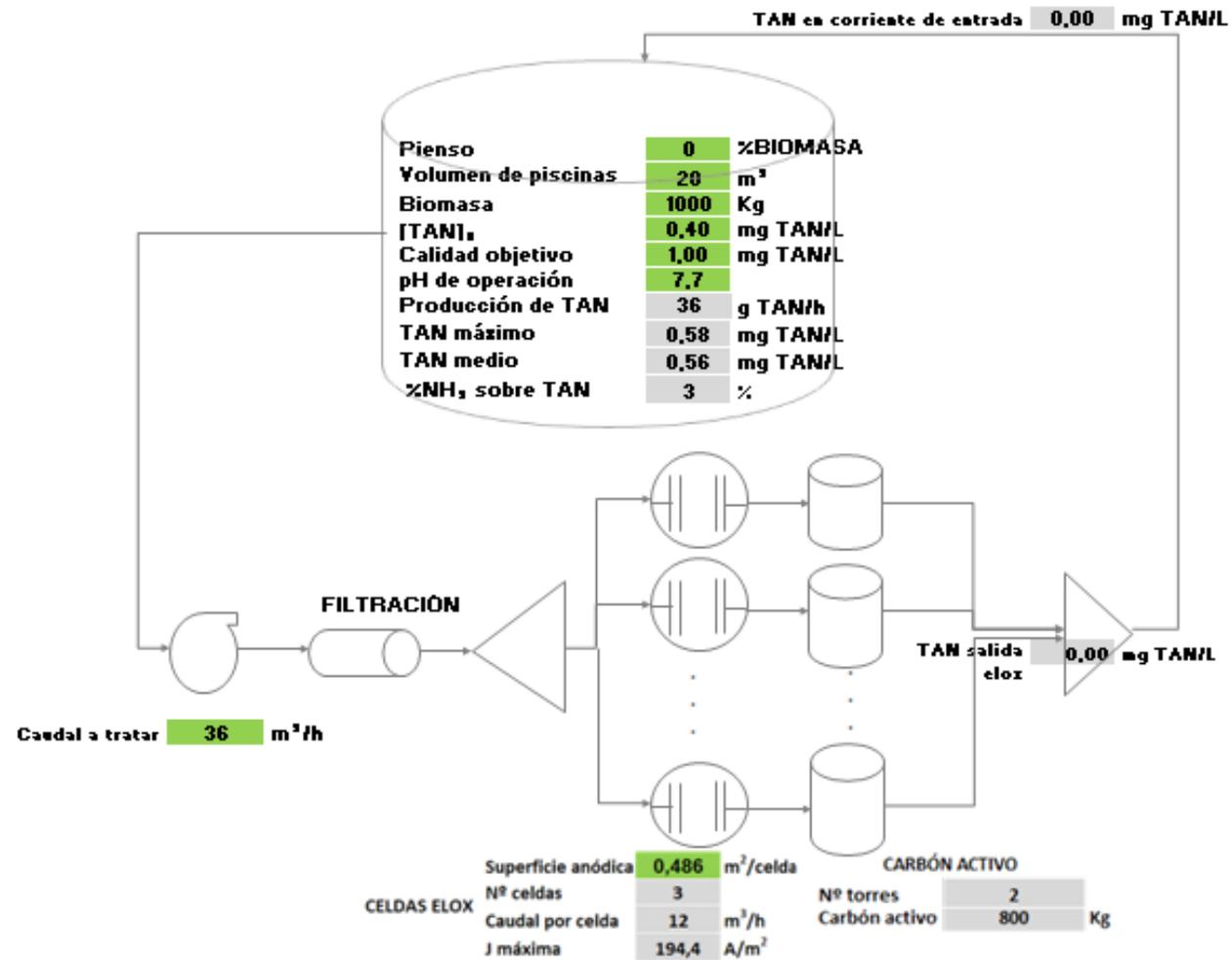


Figura 4.78. Esquema de las condiciones de operación de la planta móvil en los camiones de transporte de alevines (Apria Systems S.L)

Lo que se persigue con esta aplicación es determinar las condiciones de operación necesarias (densidad de corriente aplicada, número de celdas electroquímicas y columnas de carbón activo que se necesitan) para conseguir que la concentración de amonio en el tanque no supere el valor objetivo. Así mismo, es deseable poder alcanzar una concentración de amonio estable y segura lo más pronto posible, es decir, alcanzar a la mayor brevedad las condiciones del estado estacionario de forma que los peces se encuentren la mayor parte del tiempo con unas condiciones y características del agua adecuadas.

Para el cálculo de estas condiciones debemos tener presente que en los tanques de peces, además de una concentración de partida inicial (momento en que comienza el tratamiento electroquímico) que se ha fijado en 0,40 mg TAN/L (amonio medio presente en las aguas de renovación de los circuitos), existe una producción continua de amonio debida al metabolismo de los peces. Se trata de un metabolismo basal, ya que los peces no son alimentados durante el transporte dando lugar a una producción de amonio menor a la normal. Según datos de la piscifactoría, la producción de amonio en un metabolismo basal es el 20% respecto de un metabolismo normal con alimentación en el tanque. En un metabolismo normal, los 1000 kg peces (utilizados en este estudio económico) serían alimentados a razón de 0,08 kg pienso/kg pez (según datos de la piscifactoría) y considerando una producción de amonio debido al pienso suministrado de 0,027kg TAN/kg pienso (este pienso alimentado posee un contenido proteico inferior al utilizado en las piscinas de alevines en tierra) y que los peces comen durante 12 horas, se obtiene que la producción de amonio en un metabolismo normal sería de 180 g TAN/h, como los peces en este caso de estudio están en ayunas, la producción de amonio es el 20%, es decir, 36 g TAN/h en las condiciones de cantidad de biomasa planteadas. Por lo tanto, la eliminación de amonio en las celdas debe ser lo suficientemente rápida y elevada para evitar que el amonio se dispare por encima de la calidad objetivo.

Tal y como se recoge en la Figura 4.78, el caudal a tratar que permite asegurar una calidad óptima del agua en las piscinas y alcanzar un estado estacionario rápido, es 36 m³/h, requiriéndose 3 celdas de electro-oxidación con las características mencionadas anteriormente, y una densidad de corriente máxima a aplicar de 194 A/m², es decir, durante el transporte se debe operar a 194 A/m² para garantizar que el amonio de las piscinas sea de 1 mg/L. La instalación además debe contar con dos columnas de 400 kg de carbón activo cada una para asegurar la eliminación del exceso de cloro y compuestos organoclorados producidos durante la electro-oxidación.

En la Figura 4.79 se muestra la evolución con el tiempo de la concentración de amonio en las piscinas de transporte y de la densidad de corriente a la que se opera durante 48 horas. Se ha considerado esta duración de la simulación suficiente para poder alcanzar el estado estacionario. Las condiciones que permiten obtener esta evolución son las descritas en la Figura 4.78. Como se muestra en la Figura 4.79, el estado estacionario se alcanza rápidamente

tras dos horas de tratamiento, consiguiendo que el valor de la concentración de amonio en el tanque en estado estacionario tome el valor de concentración límite objetivo (1 mg TAN/L). En la Figura 4.79, se observa también que la densidad de corriente, a la que opera el sistema para que el valor de la concentración de amonio a la salida de las celdas electroquímicas sea próxima a cero (máxima eficiencia), evoluciona con el tiempo hasta alcanzar un máximo de 194 A/m².

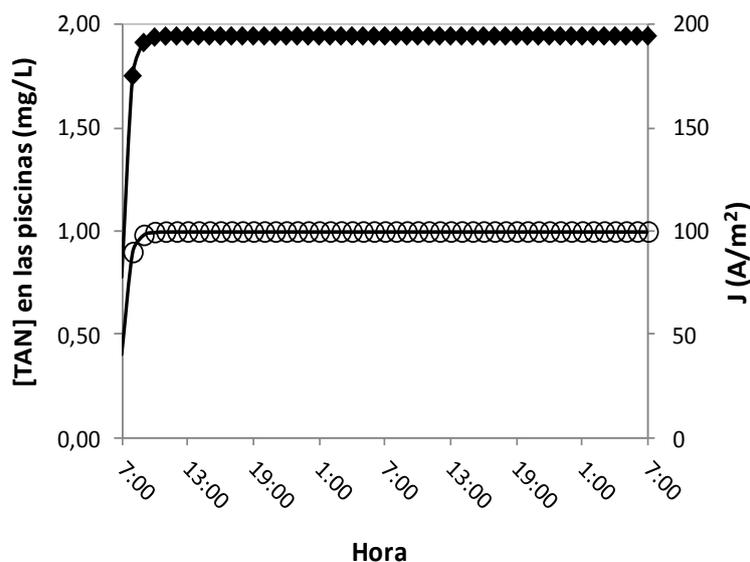


Figura 4.79. Evolución de la concentración de amonio (o) y de la densidad de corriente (♦) durante 48 horas de duración del transporte

4.4.1 Evaluación económica de la planta móvil de tratamiento

Comprobada la viabilidad técnica del tratamiento integrado de electro-oxidación y adsorción en carbón activo, para la reutilización y tratamiento de agua en sistemas intensivos de cultivo, se procede en este apartado a la evaluación económica de la planta móvil de tratamiento propuesta para los camiones de transporte de alevines. En electro-oxidación, la viabilidad técnica del proceso se evalúa, de forma usual, en términos de porcentaje de eliminación del principal contaminante, mientras que la viabilidad económica es determinada a través del consumo de energía.

La viabilidad económica es un factor clave para la aplicación industrial de un proceso. En el caso de la oxidación electroquímica, el coste de operación está asociado principalmente al consumo de energía (consumo energético de la fuente de potencia que alimenta a la celda y

consumo energético del bombeo). El consumo energético de una celda es directamente proporcional al potencial aplicado, de acuerdo a la ecuación 4.34, donde W es el consumo energético (kW), V es el potencial aplicado (V), J es la densidad de corriente (A/m^2) y A es el área de electrodo (m^2):

$$W = J \cdot A \cdot V \quad (\text{ec. 4.34})$$

En la Tabla 4.34, se resumen algunos datos necesarios para la evaluación económica de la planta móvil diseñada para los camiones de transporte de alevines.

Tabla 4.34. Variables necesarias para la evaluación económica del tratamiento

| Variable | Valor |
|--------------------------|-------|
| J promedio (A/m^2) | 192 |
| J máxima (A/m^2) | 194 |
| I promedio (A) | 140 |
| I máxima (A) | 142 |
| V promedio (V) | 15,8 |
| V máxima (V) | 16,0 |
| W promedio (kWh/m^3) | 0,06 |
| W máximo (kWh/m^3) | 0,06 |

Tal y como se recoge en la Tabla 4.34, $0,06 kWh/m^3$ es el consumo de energía del tratamiento electroquímico para el caso planteado: $20 m^3$ de piscinas con una concentración inicial de $0,4 mg/L$ de TAN, una producción basal de amonio de $36 g TAN/h$ y un caudal de tratamiento de $36 m^3/h$. Suponiendo un valor del coste industrial de la energía de $0,1154 €/kWh$ se obtiene que los costes energéticos diarios en el transporte de peces serían $6,1 €/día$. Considerando que el transporte dura de 3 a 5 días, el coste energético promedio del transporte sería de $24,4 €$.

Otro de los costes variables a tener en cuenta en la planta móvil es el coste de bombeo. Para el cálculo de estos costes se ha tenido en cuenta el caudal de electro-oxidación, el coste de la energía y datos técnicos de las bombas a utilizar proporcionados por Bombas Grundfos España S.A. Teniendo todo esto cuenta, los costes diarios de bombeo para el caso planteado son $7,4 €/día$.

En cuanto a los costes fijos de operación, éstos incluyen los costes de personal y los costes de mantenimiento. Para el cálculo de los costes de personal se ha tenido en cuenta la jornada de trabajo de 1800 horas anuales, una dedicación del 10% del total del trabajador

dedicada a controlar y operar la planta móvil de tratamiento, y un coste del operario de 20,66 €/h. Teniendo todo esto en cuenta, el coste fijo de personal anual es de 3718,8 €/año (que en términos de coste diario, equivale a 10,2 €/día).

Respecto a los costes de mantenimiento, se ha estimado un 2% del total del coste de inversión de la instalación. En el cálculo de los costes de inversión se deben tener en cuenta los costes de las celdas electroquímicas, de la adsorción con carbón activo, de la fuente de potencia, de la bomba, del prefiltrado a la electro-oxidación y los costes de automatización, instrumentación y conexionado.

Para el cálculo de los costes de inversión de las celdas electroquímicas, se ha utilizado el coste unitario (6500 €/celda) proporcionado por la empresa fabricante de una celda industrial con electrodos de Ti/RuO₂ y una superficie anódica total de 4860 cm². Del coste total de la celda, aproximadamente 4500€ corresponden a los electrodos. Para el cálculo del coste de la fuente de potencia se han tenido en cuenta datos aportados por fabricantes especializados de fuentes de potencia (con funcionalidad de inversión de polaridad) en función de la intensidad y el voltaje máximo al que permiten operar. Para el cálculo del coste de las bombas se han considerado datos económicos proporcionados por la empresa Grundfos España S.A. Los costes de inversión relativos a la adsorción sobre carbón activo se obtuvieron a partir de datos económicos de columnas de adsorción a escala industrial. El coste de automatización, instrumentación y conexionado se ha estimado un 20% respecto del coste total de inversión de los equipos utilizados.

Respecto de los costes de amortización y financiación se ha considerado un plazo de amortización de la inversión de 12 años, con un tipo de interés de 5,3%. Para el coste de sustitución del carbón activo se ha estimado una vida útil de 18 meses, y para la sustitución de los electrodos de Ti/RuO₂ se ha estimado una vida útil mínima de 3 años.

Todos los costes contemplados en la evaluación económica de la planta móvil se recogen en la Tabla 4.35. En esta tabla se recogen los costes de operación expresados por metro cúbico de agua tratada así como los costes de operación diarios. De acuerdo a los valores recogidos en la Tabla 4.35, se observa que el coste de inversión asciende a algo más de 66.000 €, mientras que el coste total de tratamiento resulta de 7,74 c€/m³ o 67 €/día.

El coste resultante es ligeramente superior a los costes por metro cúbico descritos en la literatura para otras tecnologías de oxidación como la ozonización (2,5c€/m³) recogido en el trabajo de Rojas-Valencia et al., 2008. Esto es así, ya que no es posible establecer una comparativa en las mismas condiciones debido a las siguientes consideraciones:

- La producción de TAN durante el transporte sin alimentación es sólo un 20% (metabolismo basal) del equivalente que se produce con la misma cantidad de biomasa en un SRA operando normalmente con alimentación regular.

- La densidad de biomasa por metro cúbico en una operación de transporte es típicamente de 50 kg/m^3 frente a los 15 kg/m^3 de la operación normal de un circuito SRA.
- Tanto los costes fijos como los de amortización y financiación de la planta están fuertemente influenciados por la economía de escala del proceso. En consecuencia, su peso específico sobre el coste de operación es más relevante en aplicaciones a pequeña escala como la de transporte objeto de estudio en este caso, que en aplicaciones a mayor escala como en un SRA de una planta acuícola.
- La comparación directa del coste de tratamiento entre tecnologías solo será posible si se han determinado dichos costes sobre la base de métodos igualmente rigurosos.

Tabla 4.35. Resumen de los costes asociados a la planta móvil en camiones de transporte de alevines (Apria Systems S.L.)

| Cálculo de costes | | |
|--|--|------------------|
| Costes de inversión (€) | | 66.076,70 |
| Coste celdas | | 19.500,00 |
| Coste Absorción carbón activo | | 16.016,00 |
| Coste Fuente potencia | | 2.268,70 |
| Coste bombas | | 2.279,20 |
| Coste Prefiltrado | | 15.000,00 |
| Automatización, instrumentación, conexionado, etc | | 11.012,80 |
| Costes variables de operación | €/m³ | €/día |
| Bombeo | $8,55 \cdot 10^{-3}$ | 7,40 |
| Coste energía ELOX | $7,08 \cdot 10^{-3}$ | 6,10 |
| Subtotal 1 | $1,56 \cdot 10^{-2}$ | 13,50 |
| Costes fijos de operación | €/m³ | €/día |
| Personal | $1,18 \cdot 10^{-2}$ | 10,20 |
| Mantenimiento | $4,19 \cdot 10^{-3}$ | 5,90 |
| Subtotal 2 | $1,60 \cdot 10^{-2}$ | 16,10 |
| Amortización y Financiación | €/m³ | |
| Inmovilizado e intereses | $2,36 \cdot 10^{-2}$ | |
| Coste sustitución carbón activo (vida útil 18 meses) | $8,29 \cdot 10^{-3}$ | |
| Electrodos (vida útil mínima 3 años) | $1,39 \cdot 10^{-2}$ | |
| TOTAL Costes de Amortización y Financiación | $4,58 \cdot 10^{-2}$ | |
| TOTAL Costes de Tratamiento | $7,74 \cdot 10^{-2}$ | |

En la Figura 4.80 se resumen los porcentajes respecto del total de cada uno de los costes de inversión. En esta figura se observa que el principal coste de inversión está asociado al coste de las celdas electroquímicas. En la Figura 4.81 se recoge la correspondiente distribución porcentual de los costes de operación resultantes de esta planta móvil diseñada.

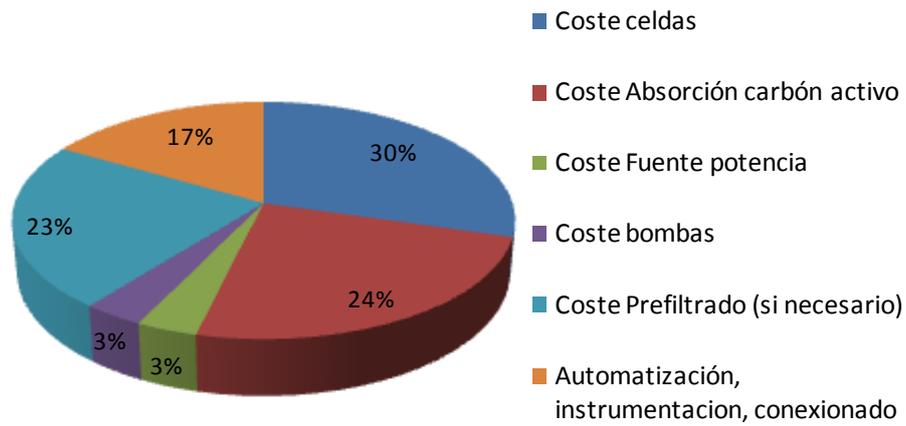


Figura 4.80. Distribución porcentual de los costes de inversión (Apria Systems S.L.)

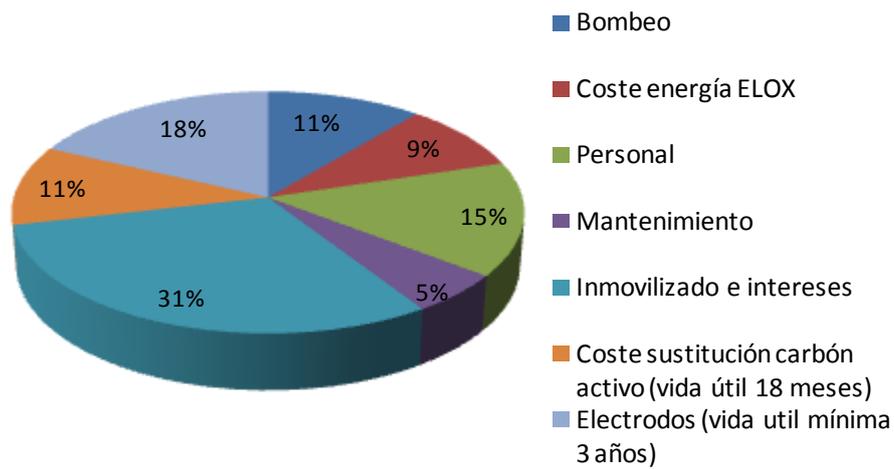


Figura 4.81. Distribución porcentual de los costes de operación (Apria Systems S.L.)

4.5 Referencias

- Abuzaid, N. S., Al-Hamouz, Z., Bukhari, A. A., Essa, M. H. 1999. Electrochemical treatment of nitrite using stainless steel electrodes. *Water Air & Soil Pollution* 109(1-4), 429-442.
- Alfafara, C. G., Kawamori, T., Nomura, N., Kiuchi, M., Matsumura, M. 2004. Electrolytic removal of ammonia from brine wastewater: Scale-up, operation and pilot-scale evaluation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79(3), 291-298.
- Allonier, A., Khalanski, M., Bermond, A., Camel, V. 2000. Determination of trihalomethanes in chlorinated sea water samples using a purge-and-trap system coupled to gas chromatography. *Talanta* 51(3), 467-477.
- Anglada, A. 2010. Electrooxidation on boron-doped diamond anodes of ammonia and organic pollutants in landfill leachate. Tesis Doctoral. Dep. Ingeniería Química y QI. Universidad de Cantabria.
- Anglada, A., Ibáñez, R., Urtiaga, A., Ortiz, I. 2010. Electrochemical oxidation of saline industrial wastewaters using boron-doped diamond anodes. *Catalysis Today* 151 (1-2), 178-184.
- Anglada, A., Urtiaga, A., Ortiz, I. 2009. Pilot scale performance of the electro-oxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes. *Environmental Science and Technology* 43(6), 2035-2040.
- Apria Systems S.L. <http://www.apriasystems.es/>
- Barak, Y., Rijn, J., 2000. Biological phosphate removal in a prototype recirculating aquaculture treatment system. *Aquacultural Engineering* 22, 121-136.
- Bejar, J., Porta, J., Borrego, J.J. & Alvarez, M.C. 2005. The piscine SAF-1 cell line: genetic stability and labelling. *Marine Biotechnology*, 7, 389-395.
- Blancheton J. P. 2000. Developments in recirculation systems for Mediterranean fish species. *Aquacultural Engineering* 22, 17-31.
- Borrego J.J., D. Castro, M.C. Balebona, E. Garcia-Rosado y L. Lopez-Cortes. 2001. Patologías que Afectan al Cultivo de la Dorada (*Sparus aurata*) en la Comunidad Autónoma Andaluza. Servicio de Publicaciones y Divulgación, Consejería de Agricultura y Pesca, Junta de Andalucía, Sevilla.
- Bovendeur, J., Eding, E.H., Henken, A.M., 1987. Design and performance of a water recirculation system for high-density culture of the african catfish, *clarias gariepinus* (burchell 1822). *Aquaculture* 63, 329-353.

-
- Boyd, C.E., 1998. Pond water aeration systems. *Aquacultural Engineering* 18, 9-40.
 - Brazil, B.L., 2006. Performance and operation of a rotating biological contactor in a tilapia recirculating aquaculture system. *Aquacultural Engineering* 34, 261–274.
 - Budziak, D., Richard Jr., L., Beltrame, E., Carasek, E. 2007. Monitoring the formation of trihalomethanes in the effluents from a shrimp hatchery. *Environmental Monitoring and Assessment*. 127(1-3), 435-444.
 - Cabeza, A., Urtiaga, A. M., Ortiz, I. 2007. Electrochemical treatment of landfill leachates using a boron-doped diamond anode. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46(5), 1439-1446.
 - Campos, J.L., Mosquera-Corral, A., Sánchez, M., Méndez, R., Lema, J.M., 2002. Nitrification in saline wastewater with high ammonia concentration in an activated sludge unit. *Water Research* 36, 2555-2560.
 - Cañizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M. A., Sáez, C. 2005. Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water Research* 39(12), 2687-2703.
 - Cañizares, P.; Paz, R.; Sáez, C.; Rodrigo, M.A. 2009. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: a comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *Journal of Environmental Management* 90, 410-420.
 - Cano I., Ortiz-Delgado J.B., García-Rosado E., López-Jimena B., Alonso M.C., Castro D., Sarasquete C. y Borrego J.J., 2007. *Artemia* sp. como potencial vector de transmisión del virus de linfocistis (LCDV). XI Congreso Nacional de Acuicultura “Cultivando el Futuro”. Libro de actas Tomo I-II: 985:988.
 - Chatzisyneon, E., Xekoukoulotakis, N. P., Diamadopoulos, E., Katsaounis, A., Mantzavinos, D. 2009. Boron-doped diamond anodic treatment of olive mill wastewaters: Statistical analysis, kinetic modeling and biodegradability. *Water Research* 43(16), 3999-4009.
 - Chen, S., Ling, J., Blancheton, J., 2006. Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors. *Aquacultural Engineering* 34, 179-197.
 - Chen, X., Chen, G., Gao, F., Yue, P. L. 2003. High-Performance Ti/BDD Electrodes for Pollutant Oxidation. *Environmental Science and Technology* 37(21), 5021-5026.
 - Conijeski D. 2008. PLANDAC (Plan Nacional de Desarrollo de la Acuicultura), Proyecto TCP/URU/3101
www.dinara.gub.uy/web_dinara/images/stories/file/Curso_Ingenieria_Cultivos.pdf

- Crab, R., Avnimelech, Y., Defoirdt, T., Bossier, P., Verstraete, W., 2007. Nitrogen removal techniques in aquaculture for a sustainable production. *Aquaculture* 270, 1-14.
- Davidson, J., Good, C., Barrows, F.T., Welsh C., Kenney, P.B., Summerfelt, S.T. 2013. Comparing the effects of feeding a grain- or a fish meal-based diet on water quality, waste production, and rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* performance within low exchange water recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering* 52, 45-57.
- Deng, Y. and Englehardt, J. D. 2007. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Management* 27 (3), 380-388.
- Dhert, P., Rombaut, G., Suantika, G., Sorgeloos, P., 2001. Advancement of rotifer culture and manipulation techniques in Europe. *Aquaculture* 200, 129-146.
- Diaz, V., Ibanez, R., Gomez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. 2011. Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes. *Water Research* 45, 125-134.
- Díaz, V., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. 2012. Kinetics of nitrogen compounds in a commercial marine Recirculating Aquaculture System. *Aquacultural Engineering* 50, 20-27
- Dosdat, A., Servais, F., Métailler, R., Huelvan, C., Desbryères, E., 1996. Comparison of nitrogenous losses in five teleost fish species. *Aquaculture* 141, 107-127.
- Eding, E.H., Kamstra, A., Verreth, J.A.J., Huisman, E.A., Klapwijk, A., 2006. Design and operation of nitrifying trickle filters in recirculating aquaculture: A review. *Aquacultural Engineering* 34, 234-260.
- Eshchar M., Lahav O., Mozes N., Peduel A., Ron B., 2006. Intensive fish culture at high ammonium and low pH. *Aquaculture* 255, 301-313.
- FAO © 2005-2013. Programa de información de especies acuáticas. *Sparus aurata*. Programa de información de especies acuáticas. Texto de Colloca, F.; Cerasi, S. In: Departamento de Pesca y Acuicultura de la FAO [en línea]. Roma. [Citado 17 de February 2013]
http://www.fao.org/fishery/culturedspecies/Sparus_aurata/es
- FAO. 2010b. Depuración de bivalvos: aspectos fundamentales y prácticos. Documento Técnico de Pesca 511. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Roma, Italia. 174 pp.
- Ferro, S., De Battisti, A., Duo, I., Comninellis, Ch., Haenni, W., Perret, A. 2000. Chlorine evolution at highly boron-doped diamond electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 147 (7), 2614-2619.

-
- Frerichs, G.N., Tweedie, A., Starkey, W.G., Richards, R.H., 2000. Temperature, pH and electrolyte sensitivity, and heat, UV and disinfectant inactivation of sea bass (*Dicentrarchus labrax*) neuropathy nodavirus. *Aquaculture* 185, 13–24.
 - García, A. 1998. Influencia de la alimentación de los reproductores en la calidad de la puesta y el cultivo larvario de la dorada (*Sparus aurata* L.). Tesis Doctoral. Dep. Fisiología y Farmacología. Universidad de Murcia.
 - Gómez-Requeni, P., Mingarro, M., Kirchner, S., Calduch-Giner, J.A., Médale, F., Corraze, G., Panserat, S., Martin, S.A.M., Houlihan, D.F., Kaushik, S.J., Pérez-Sánchez, J., 2003. Effects of dietary amino acid profile on growth performance, key metabolic enzymes and somatotropic axis responsiveness of gilthead sea bream (*Sparus aurata*). *Aquaculture* 220, 749-767.
 - Greiner, A.D., Timmons, M.B., 1998. Evaluation of the nitrification rates of microbead and trickle filters in an intensive recirculating tilapia production facility. *Aquacultural Engineering* 18, 189–200.
 - Guerdat, T.C., Losordo, T.M., Classen, J.J., Osborne, J.A., DeLong, D.P., 2010. An evaluation of commercially available biological filters for recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering* 42, 38-49.
 - Gutierrez-Wing, M.T. and Malone, R.F., 2006. Biological filters in aquaculture: Trends and research directions for freshwater and marine applications. *Aquacultural Engineering* 34, 163-171.
 - Halachmi, I. 2007. Biomass management in recirculating aquaculture systems using queuing networks. *Aquacultural Engineering* 262, 514-520.
 - Halachmi, I. 2012. Mathematical principles of production management and robust layout design: Part II. Upscaling to a 1000-ton/year recirculating aquaculture system (RAS). *Aquacultural Engineering* 50, 11-19.
 - Hochheimer, J. N., 1990. Trickling filter model for closed system aquaculture. Ph. D. Dissertation. University of Maryland at College Park.
 - Hofmann, R., Andrews, R.C., 2001. Ammoniacal bromamines: a review of their influence on bromate formation during ozonation. *Water Research* 35, 599–604.
 - Hutchinson, T.H., Hutchings, M.J., Moore, K.W., 1997. A review of the effects of bromate on aquatic organisms and toxicity of bromate to oyster (*Crassostrea gigas*) embryos. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 38, 238–243.
 - Iwamoto, T., Nakai, T., Mori, K., Arimoto, M. & Furusawa, I. 2000. Cloning of the fish cell line SSN-1 for piscine nodaviruses. *Disease of Aquatic Organisms* 43: 81-89.

-
- Jones SH, Howell TL, O'Neill KR. 1991. Differential elimination of indicator bacteria and pathogenic *Vibrio* sp. from eastern oysters (*Crassostrea virginica* Gmelin, 1791) in a commercial controlled purification facility in Maine. *Journal of Shellfish Research* 10(1):105-111.
 - Jorquera, M.A., Valencia, G., Eguchi, M., Katayose, M., Riquelme, C. 2002. Disinfection of seawater for hatchery aquaculture systems using electrolytic water treatment. *Aquaculture* 207, 213-224.
 - Kamstra, A., van der Heul, J.W., Nijhof, M., 1998. Performance and optimisation of trickle filters on eel farms. *Aquacultural Engineering* 17, 175-192.
 - Katayose, M., Yoshida, K., Achiwa, N., Eguchi, M. 2007. Safety of electrolyzed seawater for use in aquaculture. *Aquaculture* 264(1-4), 119-129.
 - Ko, G., Cromeans, T.L. & Sobsey, M. 2003. Detection of infectious adenovirus in cell culture by mRNA reverse transcription-PCR. *Applied and Environmental Microbiology* 69: 7377-7384.
 - Krüner, G. and Rosenthal, H., 1983. Efficiency of nitrification in trickle filters using different substrates. *Aquacultural Engineering* 2, 49-67.
 - Lee, J., Lee, K., Hong, S., Kim, K., Lee, B., Lim, J. 2002. Residual chlorine distribution and disinfection during electrochemical removal of dilute ammonia from an aqueous solution. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 35(3), 285-289.
 - Lemarie, G., Dosdat, A., Cove's, D., Dutto, G., Gasset, E., Person-Le Ruyet, J., 2004. Effect of chronic ammonia exposure on growth of European seabass (*Dicentrarchus labrax*) juveniles. *Aquaculture* 229, 479–491.
 - Leonard, N., Guiraud, J.P., Gasset, E., Cailleres, J.P., Blancheton, J.P., 2002. Bacteria and nutrients - nitrogen and carbon - in a recirculating system for sea bass production. *Aquacultural Engineering* 26, 111-127.
 - Li, L. and Liu, Y. 2009. Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 161(2-3), 1010-1016.
 - Liltved H, Vogelsang C, Modahl I, Dannevig BH., 2006. High resistance of fish pathogenic viruses to UV irradiation and ozonated seawater. *Aquacultural Engineering* 34:72–82.
 - Lin, S. H. and Wu, C. L. 1996. Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture. *Water Research* 30(3), 715-721.
 - Lin, S. H. and Wu, C. L. 1997. Electrochemical nitrite and ammonia oxidation in sea water. *Journal of Environmental Science and Health. Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 32(8), 2125-2138.

-
- Ling, J. and Chen, S., 2005. Impact of organic carbon on nitrification performance of different biofilters. *Aquacultural Engineering* 33, 150-162.
 - López, M.C., 2012. Epidemiología y cinética de crecimiento y supervivencia de *Vibrio parahaemolyticus* en moluscos bivalvos de interés comercial. Tesis Doctoral. Dep. Patología Animal. Universidad de Zaragoza.
 - López-Jimena, B., Alonso, M.C., Thompson, K.D., Adams, A., Infante, C., Castro, D., Borrego, J.J. & Garcia-Rosado, E. 2011. Tissue distribution of Red Spotted Grouper Nervous Necrosis Virus (RGNNV) genome in experimentally infected juvenile European seabass (*Dicentrarchus labrax*). *Veterinary Microbiology*. doi:10.1016/j.vetmic.2011.06.029
 - Lyssenko, C., Wheaton, F., 2006. Impact of positive ramp short-term operating disturbances on ammonia removal by trickle and submerged- upflow biofilters for intensive recirculating aquaculture. *Aquacultural Engineering* 35, 26–37.
 - Martínez, R.E. 2002. Efecto de la dieta y otros factores sobre la excreción de amonio y el aprovechamiento del nitrógeno por la dorada *Sparus aurata*, y su incidencia en los cultivos de esta especie. Tesis Doctoral. Dep. De Ecología de la Facultad de Biología. Universidad de Barcelona
 - Michaud, L., Blancheton, J.P., Bruni, V., Piedrahita, R., 2006. Effect of particulate organic carbon on heterotrophic bacterial populations and nitrification efficiency in biological filters. *Aquacultural Engineering* 34, 224-233.
 - Miller, G.E., Libey, G.S., 1985. Evaluation of three biological filters suitable for aquaculture applications. *Journal of the World Mariculture Society* 16, 158–168.
 - Mook, W.T., Chakrabarti, M.H., Aroua, M.K., Khan, G.M.A., Ali, B.S., Islam, M.S., Abu Hassan, M.A. 2012. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review. *Desalination* 285, 1-13.
 - Murphree RL, Tamplin ML. 1995. Uptake and retention of *Vibrio cholerae* O1 in the Eastern oyster, *Crassostrea virginica*. *Applied and Environmental Microbiology*. 61:3656-3660,
 - Nijhof, M. and Bovendeur, J., 1990. Fixed film nitrification characteristics in sea-water recirculation fish culture systems. *Aquaculture* 87, 133-143.
 - Nijhof, M., 1995. Bacterial stratification and hydraulic loading effects in a plug-flow model for nitrifying trickle filters applied in recirculating fish culture systems. *Aquaculture* 134, 49-64.

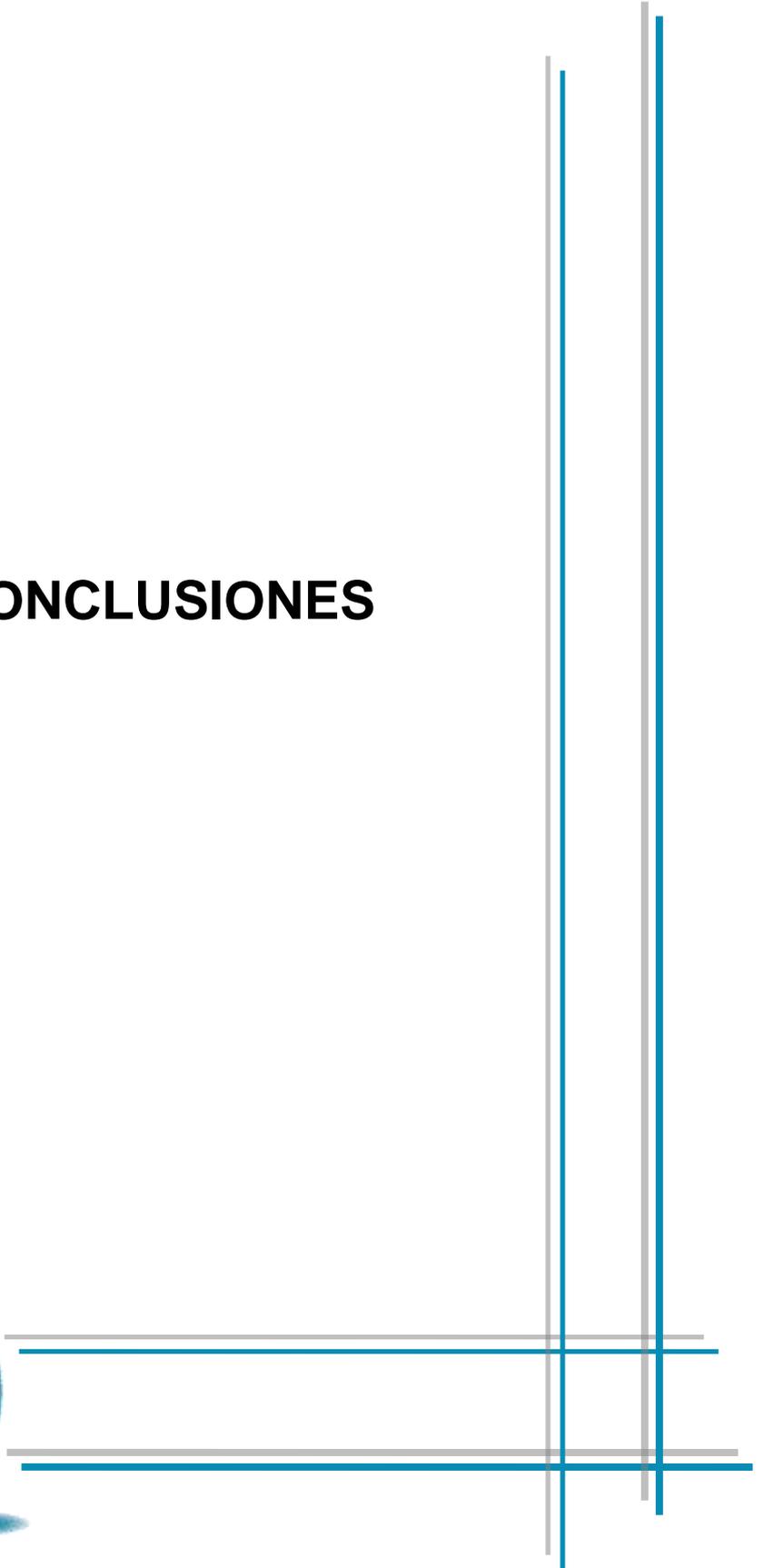
-
- Oh, B.S., Oh, S.G., Hwang, Y.Y., Kang, J.W., Kim, I.S. 2010. Formation of hazardous inorganic by-products during electrolysis of seawater as a disinfection process for desalination. *Science of the Total Environment* 408. 5958-5965.
 - Panizza, M., Michaud, P. A., Cerisola, G., Comninellis, C. 2001. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 507(1-2), 206-214.
 - Papoutsoglou S.E, Miliou H, Chadio S, Karakatsouli N, Zarkada A. 1999. Studies on stress responses and recovery from removal in gilthead sea bream *Sparus aurata* (L.) using recirculated seawater system. *Aquacultural Engineering* 21,19-32
 - Pedersen L.F, Suhr K. I, Dalgaard J, Pedersen P.B, Arvin E., 2012. Effects of feed loading on nitrogen balances and fish performance in replicated recirculating aquaculture systems. *Aquaculture* 338-341, 237-245.
 - Pérez, G., Fernández-Alba, A. R., Urriaga, A. M., Ortiz, I. 2010. Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment. *Water Research* 44(9), 2763-2772.
 - Perez, G., Saiz, J., Ibanez, R., Urriaga, A.M., Ortiz, I. 2012. Assessment of the formation of oxidation by-products during the electrocatalytic treatment of ammonium from landfill leachates. *Water Research* 46, 2579-2590.
 - Person-Le Ruyet, J., Galland, R., Le Roux, A., Chartois, H., 1997. Chronic ammonia toxicity in juvenile turbot (*Scophthalmus maximus*). *Aquaculture* 154 (2), 153–169.
 - Polcaro, A. M., Vacca, A., Mascia, M., Palmas, S., Rodriguez Ruiz, J. 2009. Electrochemical treatment of waters with BDD anodes: Kinetics of the reactions involving chlorides. *Journal of Applied Electrochemistry* 39(11), 2083-2092.
 - Reed, L.J. & Muench, H. 1938. A simple method of estimating fifty percent endpoints. *American Journal of Hygiene* 27: 493-497.
 - Robaina, L., Corraze, G., Aguirre, P., Blanc, D., Melcion, J.P., Kaushik, S., 1999. Digestibility, postprandial ammonia excretion and selected plasma metabolites in european sea bass (*Dicentrarchus labrax*) fed pelleted or extruded diets with or without wheat gluten. *Aquaculture* 179, 45-56.
 - Rojas-Valencia, N., Orta de Velásquez, M.T., Franco V. 2008. Comparación de mecanismos de acción de desinfectantes aplicados en aguas residuales. *Aquaforum* 49.
 - Rusten, B., Eikebrokk, B., Ulgenes, Y., Lygren, E., 2006. Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. *Aquacultural Engineering* 34, 322-331.

- Rychen, P., Pupunat, L., Haenni, W., Santoli, E. 2003. Water treatment applications with BDD electrodes and the DiaCell® concept. *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 13(2), 109-117.
- Sammouth, S., Roque D'Orbcastel, E., Gasset, E., Lemarie, G., Breuil, G., Marino, G., Coeurdacier, J.L., Fivelstad, S., Blancheton, J.P. 2009. The effect of density on sea bass (*Dicentrarchus labrax*) performance in a tank-based recirculating system. *Aquacultural Engineering* 40(2), 72-78.
- Sandu, S., Brazil, B., Hallerman, E., 2008. Efficacy of a pilot-scale wastewater treatment plant upon a commercial aquaculture effluent. I. solids and carbonaceous compounds. *Aquacultural Engineering* 39, 78-90.
- Schnel, N., Barak, Y., Ezer, T., Dafni, Z., van Rijn, J., 2002. Design and performance of zero-discharge tilapia recirculating system. *Aquacultural Engineering* 26, 191–203.
- Serrano A., Gallego M., 2007. Rapid determination of total trihalomethanes index in drinking water. *J Chromatogr A*. 2007. 1154(1-2):26-33.
- Singer, A., Parnes, S., Gross, A., Sagi, A., Brenner, A., 2008. A novel approach to denitrification processes in a zero-discharge recirculating system for small-scale urban aquaculture. *Aquacultural Engineering* 39, 72–77.
- Sun, C. and Chou, T. 1999. Kinetics of anodic oxidation of nitrite ion using in situ electrogenerated HClO in a NaCl aqueous solution. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38(12), 4545-4551.
- Szpyrkowicz, L. and Radaelli, M. 2006. Scale-up of an electrochemical reactor for treatment of industrial wastewater with an electrochemically generated redox mediator. *J. Appl. Electrochem.* 36(10), 1151-1156.
- Szpyrkowicz, L., Kelsall, G. H., Kaul, S. N., De Faveri, M. 2001. Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters. *Chemical Engineering Science* 56(4), 1579-1586.
- Tanaka, J., Matsumura, M. 2002. Kinetic studies of removal of ammonia from seawater by ozonation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77 (6), 649-656.
- Tango, M. S. and Gagnon, G. A. 2003. Impact of ozonation on water quality in marine recirculation systems. *Aquacultural Engineering* 29(3-4), 125-137.
- Taparhudee, W., Suksamran, S., Srisapoome, P., Chuchird, N. 2008. Application of an electrolytic water treatment technique in a *Litopenaeus vannamei* (Boone, 1931) closed-hatchery system. *Kasetsart Journal (Natural Science)* 42(3), 503-512.

-
- Thompson FL, Iida T, Swings J. 2004. Biodiversity of vibrios. *Microbiology and Molecular Biology Reviews (MMBR)* 68(3):403-431.
 - Thompson JR, Polz MF. 2006. Dynamics of *Vibrio* populations and their role in environmental nutrient cycling. *The biology of vibrios*. ASM Press, Washington DC. 13:190-203.
 - Timmons, M.B., Ebeling, J.M., Piedrahita, R.H. 2009. *Acuicultura en sistemas de recirculación*. Cayuga Aqua Ventures LLC. NRACE Publication N° 101.
 - Timmons, M.B., Holder, J.L., Ebeling, J.M., 2006. Application of microbead biological filters. *Aquacultural Engineering* 34, 332–343.
 - Timmons, M.B., Summerfelt, S.T., 1998. Application of fluidized sand bed biofilters to aquaculture. *Recent Advances in Aquaculture Engineering. Proceedings of the Second International Conference on Recirculating Aquaculture*, 342–354.
 - USEPA, 2004. *Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories*. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, EPA 822-R-04-005.
 - Van Hege, K., Verhaege, M., Verstraete, W. 2004. Electro-oxidative abatement of low-salinity reverse osmosis membrane concentrates. *Water Research* 38(6), 1550-1558.
 - van Kessel, M.A.H.J., Harhangi, H.R., van de Pas-Schoonen, K., van de Vossenberg, J., Flik, G., Jetten, M.S.M., Klaren, P.H.M., Op den Camp, H.J.M., 2010. Biodiversity of N-cycle bacteria in nitrogen removing moving bed biofilters for freshwater recirculating aquaculture systems. *Aquaculture* 306, 177–184.
 - van Rijn, J. and Rivera, G., 1990. Aerobic and anaerobic biofiltration in an aquaculture unit-nitrite accumulation as a result of nitrification and denitrification. *Aquacultural Engineering* 9, 217-234.
 - van Rijn, J., Tal, Y., Schreier, H.J., 2006. Denitrification in recirculating systems: theory and applications. *Aquacultural Engineering* 34, 364–376.
 - Vijayaraghavan, K., Ahmad, D., Bin Fadzin, T. S. 2008. In situ hypochlorous acid generation for the treatment of brackish shrimp aquaculture wastewater. *Aquaculture Research* 39(5), 449-456.
 - Wajsbrodt, N., Gasith, A., Diamant, A., Popper, D.M., 1993. Chronic toxicity of ammonia to gilthead seabream *Sparus aurata* and related histopathological effects. *Journal of Fish Biology* 42,321–328.
 - Westerhoff, P., Chao, P., Mash, H. 2004. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. *Water Research* 38(6), 1502-1513.

- Wijesekara, R. G. S., Nomura, N., Matsumura, M. 2005. Electrochemical removal of ammonia, chemical oxygen demand and energy consumption from aquaculture waters containing different marine algal species. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80(12), 1408-1415.
- Xu, H., Su, J., Xiang, X., Huang, W., Lin, H. 2008. A kinetics of indirect electro-oxidation reaction of $\text{NH}_3\text{-N}$ with chloride ion in a filter-press type electrochemical cell. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao/Chemical Journal of Chinese Universities* 29(7), 1416-1419 (Chinese).
- Yoshimizu, M., Yoshinaka, T., Hatori, S., Kasai, H. 2005. Survivability of fish pathogenic viruses in environmental water, and Inactivation of fish viruses. *Bulletin of Fisheries Research Agency Supplement No.2*, 47-54.
- Zhu, S. and Chen, S., 2001. Effects of organic carbon on nitrification rate in fixed film biofilters. *Aquacultural Engineering* 25, 1-11.

5 CONCLUSIONES



La conclusión más importante que se extrae tras la realización de este trabajo es la viabilidad técnica y económica del tratamiento integrado de la electro-oxidación y adsorción sobre carbón activo para el tratamiento y reutilización de agua de mar en los circuitos de cultivo intensivo de peces en piscifactoría. La electro-oxidación ha mostrado por un lado su eficacia en la eliminación de amonio, nitrito y materia orgánica a través del cloro libre electro-generado por la oxidación del cloruro presente en el agua de mar, y además una elevada capacidad desinfectante que se ha puesto de manifiesto en la eliminación de un elevado porcentaje de bacterias e inactivación de virus preocupantes para el cultivo de alevines de dorada. Todo ello sin producir efectos nocivos sobre la vida acuática.

Por lo tanto, esta tesis avanza en el conocimiento de la aplicación de la tecnología de electro-oxidación en el sector de la acuicultura, una actividad con grandes consumos de agua y en continuo crecimiento, que requiere nuevos tratamientos para poder ofrecer a la población productos sanos, seguros y de calidad. Se destaca así mismo que el trabajo desarrollado en esta tesis cubre parte del vacío existente en la bibliografía respecto a la ausencia de pruebas de electro-oxidación en presencia de peces en el agua a tratar.

A continuación se detallan las conclusiones específicas obtenidas en cada uno de los capítulos de este trabajo:

5.1 Caracterización de un Sistema de Recirculación de agua en Acuicultura

El análisis de las propiedades físicas, químicas y microbiológicas de las muestras de agua de mar recogidas a la entrada y salida del tratamiento biológico, instalado en un Sistema de Recirculación en Acuicultura (SRA) situado en una importante piscifactoría dedicada principalmente al cultivo de alevines de dorada y lubina, ha permitido conocer el funcionamiento de los biofiltros y la calidad del agua del sistema, obteniéndose las siguientes conclusiones:

- La concentración de amonio medida en la corriente de entrada a los biofiltros aumenta rápidamente a partir del comienzo de la alimentación de los peces, superando el valor máximo de calidad exigido en la piscifactoría (0,50 mg/L TAN) y disminuye durante la noche, ya que los peces no son alimentados.
- No se observan, durante el día, grandes diferencias de concentración de nitrito analizado en la corriente de entrada y salida de los biofiltros, siendo el rango muestreado en el sistema de 0,08-3,66 mg/L N-NO₂⁻.

-  El nitrato, producto final de la nitrificación y compuesto menos tóxico para los peces, superó en ciertos periodos el límite máximo permitido en la piscifactoría (46 mg N-NO₃⁻/L).
-  El recambio diario de agua (0-23% del volumen total del sistema) es necesario en la piscifactoría para controlar los parámetros del agua de cultivo que no se encuentran en el valor óptimo.
-  La corriente de entrada a los biofiltros presenta reducidos valores de biodegradabilidad (DBO₅/DQO), entre 0,23 y 0,38.
-  Los análisis microbiológicos mostraron una concentración de bacterias totales de $1,1 \cdot 10^5 - 5,9 \cdot 10^5$ UFC/mL, de las cuales, el 1,0 - 5,4% corresponden al género *Vibrionácea*.
-  Los análisis de amonio y nitrito en las corrientes de entrada y salida del biofiltro permitieron determinar la cinética de nitrificación de amonio en el tratamiento biológico. Un modelo orden $\frac{1}{2}$ - orden 0 ajustó los resultados de concentración satisfactoriamente. Los valores de las constantes cinéticas son: $k_{(\text{orden } 1/2)} = 0,49 \text{ g}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1/2} \cdot \text{día}^{-1}$ and $k_{(\text{orden } 0)} = 0,64 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$. El valor de la concentración de amonio de transición de $\frac{1}{2}$ -orden a 0-orden es $C_{\text{TAN}}^* = 3,2 \text{ g N-NH}_4^+/\text{m}^3$.
-  La conclusión final que se obtiene de este apartado es que se requieren nuevos sistemas de tratamiento de agua como complemento o sustitución de los biofiltros, con el fin de mejorar la calidad del agua de cultivo, maximizando la reutilización del agua, reduciendo los impactos negativos sobre las especies acuícolas y minimizando la entrada y consiguiente acondicionamiento de agua nueva.

5.2 Evaluación técnica de la tecnología de electro-oxidación en la regeneración de agua de mar de un SRA

A raíz de las conclusiones obtenidas en la caracterización del SRA, se realiza un análisis del estado del arte de los tratamientos de agua aplicados en los sistemas acuícolas. Se selecciona la tecnología de electro-oxidación como alternativa a los biofiltros para mejorar la calidad del agua de los circuitos de cultivo. Inicialmente se trabaja con electrodos de diamante dopado con boro (DDB) y se realiza un estudio experimental en el laboratorio con agua de mar de la piscifactoría dopada con cloruro amónico y operando a densidades de corriente en el rango 5 - 50 A/m², obteniendo las siguientes conclusiones:

-  La densidad de corriente ejerce una fuerte influencia sobre la velocidad de eliminación de amonio, nitrito y DQO.

-
- La tecnología de electro-oxidación con electrodos de DDB es capaz de eliminar de forma eficaz más del 90% del amonio y nitrito presente en dos litros de agua de mar dopada, cuando se opera a $J: 10\text{-}50 \text{ A/m}^2$, en no más de 120 minutos, con un caudal de recirculación de 360 L/h. En condiciones similares, se consigue una eliminación de DQO mayor del 60%.
 - Se han obtenido las cinéticas de oxidación de amonio, nitrito y DQO. Una ecuación de segundo orden describe satisfactoriamente la evolución de amonio durante la electro-oxidación y una cinética de orden cero muestra el cambio en la concentración de nitrito y DQO durante la electro-oxidación.
 - Las constantes cinéticas de oxidación de estos compuestos son función de la densidad de corriente aplicada: ($k_{\text{TAN}}=7.86 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(6,30 \cdot 10^{-2} \cdot J)$; $k_{\text{NO}_2}=3,43 \cdot 10^{-2} \cdot J$; $k_{\text{DQO}}=1,35 \cdot 10^{-2} \cdot J$).
 - La comparación entre los datos experimentales y los simulados mediante los modelos cinéticos propuestos, pone de manifiesto la precisión de los modelos obtenidos para describir la oxidación de amonio, nitrito y DQO.
 - La oxidación indirecta a través del cloro libre generado de la oxidación del cloruro presente en el agua de mar es el mecanismo principal de oxidación del amonio, del nitrito y de la DQO.
 - Durante los experimentos de electro-oxidación utilizando ánodo de DDB se ha evaluado la formación de subproductos de este tratamiento: cloro, cloraminas, trihalometanos (THMs), clorato, perclorato y bromato, con las siguientes conclusiones:
 - La formación de cloro libre es dependiente de la densidad de corriente aplicada y del tiempo de electro-oxidación. Una vez el amonio se ha oxidado completamente, la concentración de cloro libre se dispara.
 - La formación de THMs está afectada por la densidad de corriente aplicada. Siendo el bromoformo el subproducto mayoritariamente formado (85,3% en peso) seguido por el dibromoclorometano (10,2%) y trazas de bromodichlorometano (3,1%) y cloroformo (1,4%).
 - La posible formación de clorato y perclorato se ha evaluado teóricamente de acuerdo a la bibliografía, de donde se desprende que a altas concentraciones de cloruro, como las encontradas en el agua de mar, las reacciones de formación de clorato y perclorato están desfavorecidas.
 - La concentración de bromato (BrO_3^-), producto final de la oxidación del ión bromuro presente en el agua de mar, es dependiente de la densidad de corriente y de la concentración de amonio presente, ya que el amonio inhibe la formación de bromato.

- Se debe buscar un compromiso entre la densidad de corriente aplicada, el tiempo de operación y el porcentaje de eliminación de los contaminantes para minimizar la formación de subproductos de la electro-oxidación, los cuales deben ser eliminados del agua al tratarse de compuestos nocivos para los peces. Un proceso híbrido de electro-oxidación con adsorción sobre carbón activo se propone como conclusión de los experimentos de oxidación electroquímica realizados a escala laboratorio.
- La capacidad desinfectante de la electro-oxidación se ha evaluado a través de la inactivación de virus que afectan al cultivo de dorada y lubina, obteniéndose una reducción de al menos dos órdenes de magnitud en la cantidad del virus RGNNV (*Red spotted Grouper Nervous Necrosis Virus*) a partir de los 15 minutos de electro-oxidación a 100 A/m².
- El tratamiento electroquímico de agua de mar se realizó con inversión de polaridad, evitando la formación de depósitos de calcio y magnesio sobre los electrodos.

5.3 Evaluación del tratamiento mediante electro-oxidación de las aguas de la piscifactoría

Tras los resultados satisfactorios de la electro-oxidación a escala laboratorio con aguas del SRA bajo estudio, se realizó la instalación de una planta de electro-oxidación con adsorción sobre carbón activo, en la piscifactoría, para el tratamiento y reutilización de agua de mar de una piscina de 1000 litros de agua de cultivo. Se han realizado experimentos bajo diferentes condiciones de operación: densidad de corriente, concentración de amonio en el tanque de alimentación, con y sin presencia de peces en el tanque y con dos celdas electroquímicas diferentes (una celda con electrodos de DDB y otra con el electrodos de Ti/RuO₂).

Los resultados obtenidos en este apartado de la tesis permiten concluir que el tratamiento integrado de electro-oxidación y adsorción sobre carbón activo es apropiado para el tratamiento y reutilización de agua de mar de piscifactoría, sin efectos nocivos para los peces presentes en el tanque de tratamiento. Los contaminantes resultantes del metabolismo de los peces son electro-oxidados y los subproductos de la electro-oxidación son adsorbidos en el carbón activo.

A partir de los experimentos de electro-oxidación realizados en la piscifactoría con electrodos de DDB se puede concluir:

- En primer lugar, se ha comprobado que el carbón activo utilizado es capaz de eliminar completamente el exceso de cloro y los compuestos organoclorados (cloraminas y THMs)

generados durante la electro-oxidación, con lo que la corriente de salida de la columna de adsorción puede ser devuelta al tanque de alimentación sin ningún riesgo.

- Se ha evaluado la influencia de la densidad de corriente en la eliminación de amonio para 3 concentraciones iniciales de amonio representativas en la piscifactoría bajo estudio. Se debe alcanzar un compromiso entre la densidad de corriente y la concentración de amonio en el tanque a tratar, con el fin de eliminar el amonio sin elevadas producciones innecesarias de cloro que necesitan ser eliminadas sobre el carbón activo. La densidad de corriente ($300-1200 \text{ A/m}^2$) tiene una marcada influencia sobre la eliminación de amonio, cuando la concentración de TAN en el tanque es de 4 y 8 mg/L, pero no tiene efecto cuando la concentración de TAN es inferior a 1mg/L. Para concentraciones de TAN < 1mg/L una densidad de corriente de $J=300 \text{ A/m}^2$ es suficiente para eliminar completamente el amonio por paso por celda, en cambio para valores de amonio elevados (4 - 8mg/L) se requiere operar a 1200 A/m^2 para lograr una eliminación de amonio completa en la celda.
- La eliminación de nitrito está fuertemente influenciada por la densidad de corriente aplicada. Una cinética de primer orden describe la evolución de la concentración de nitrito durante la electro-oxidación, siendo la constante cinética función de la densidad de corriente aplicada.
- La eliminación de la DQO a $J=600$ y 1200 A/m^2 ha sido analizada no observándose grandes diferencias entre ambas densidades de corriente, y alcanzando una eliminación superior al 50% de la DQO inicial en el tanque de tratamiento tras 120 minutos de electro-oxidación. Se debe realizar un estudio más exhaustivo sobre el comportamiento de la materia orgánica durante la electro-oxidación en este tipo de aguas para evaluar la competencia existente entre la oxidación de amonio y de materia orgánica en presencia de cloruro.
- La tecnología de electro-oxidación con electrodos de DDB es capaz de eliminar de forma eficaz bacterias nocivas para el cultivo de dorada y lubina, a diferencia de lo que ocurre con otros tratamientos recogidos en la literatura (ozono, UV, cloro). La electro-oxidación elimina completamente las bacterias *Vibrionáceas* por paso por celda a las densidades de corriente ensayadas ($300-1200 \text{ A/m}^2$). Porcentajes de eliminación de bacterias totales mayores al 99,9% ($3\log \text{ UFC/mL}$) se logran a la salida de la celda en todos los experimentos realizados. Por lo tanto, la electro-oxidación se convierte en un tratamiento adecuado para la desinfección de este tipo de aguas, evitando de esta forma el uso de antibióticos.
- El pH del agua del tanque tratada mediante electro-oxidación se mantiene durante los experimentos en el rango óptimo para el cultivo de alevines de dorada y lubina (6,5 - 8,3).

El incremento promedio de pH que se produce en todos los experimentos de electro-oxidación es de 0,34 unidades, siendo un valor aceptable para esta actividad.

- La concentración de cloro (principal oxidante en esta aplicación) que se produce aumenta al aumentar la densidad de corriente aplicada. La concentración de cloro libre disponible a la salida de la celda electroquímica depende de la concentración de amonio y otros compuestos nitrogenados que se encuentren en el agua y que puedan ser oxidados. La concentración de cloro libre se dispara cuando no existe amonio que oxidar.
- Los ensayos de electro-oxidación con peces en el agua a tratar resultaron satisfactorios sin producirse ninguna baja de peces durante las 48 horas de duración de los experimentos realizados a $J=1200 \text{ A/m}^2$. La corriente de salida de la celda está exenta de amonio y la corriente de salida de la columna de carbón activo libre de cloro y compuestos organoclorados.

Demostrada la viabilidad de la electro-oxidación para el tratamiento y reutilización de agua en el sector acuícola y dado que los costes de la electro-oxidación son relativamente altos y que se deben mayoritariamente al coste de los electrodos, se propuso la realización de experimentos en planta con una celda con electrodos de Ti/RuO_2 , un material más económico que el DDB. A partir de los experimentos de electro-oxidación realizados en la piscifactoría con electrodos de Ti/RuO_2 se puede concluir que:

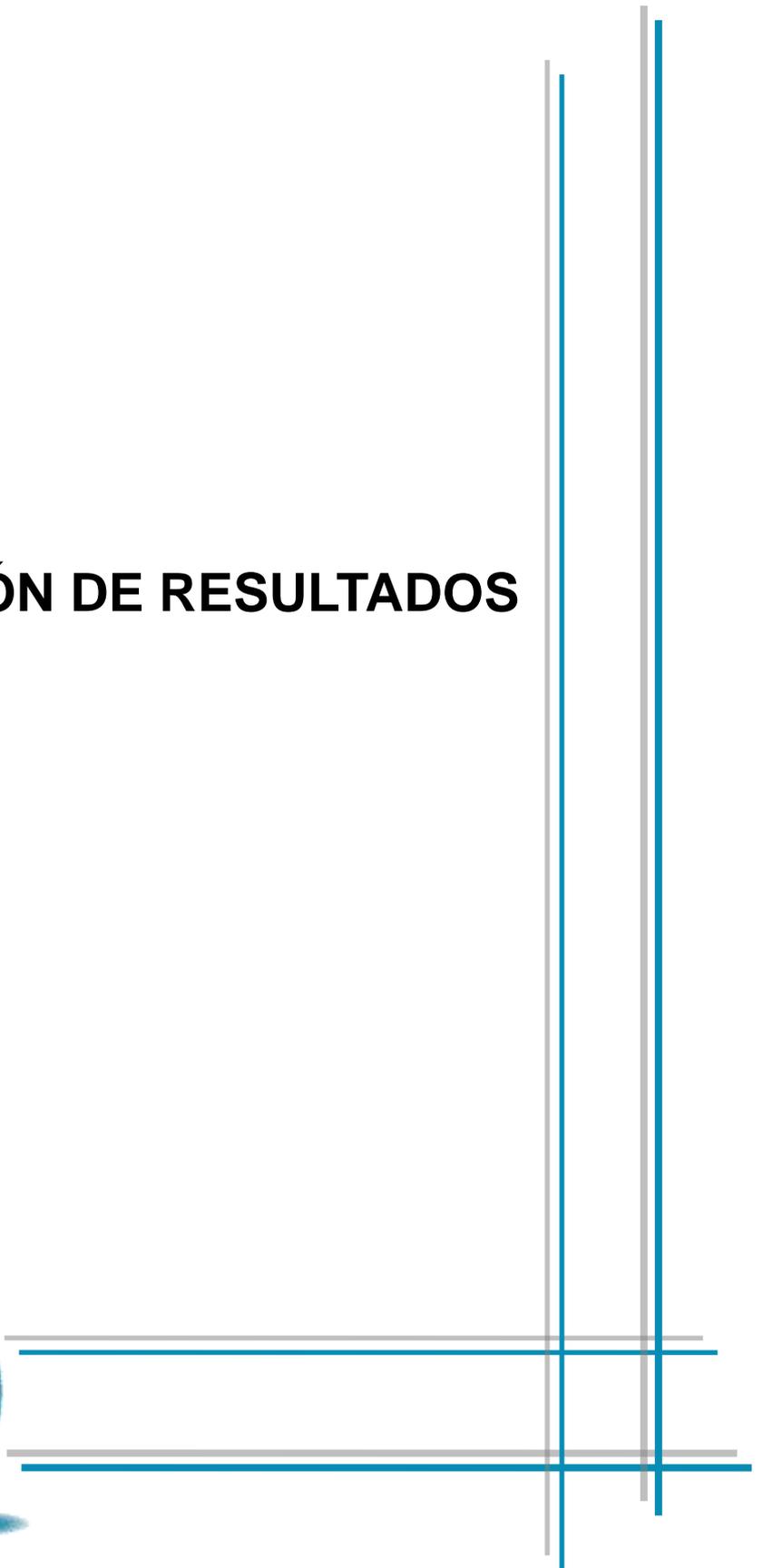
- Los experimentos de electro-oxidación realizados con electrodos de Ti/RuO_2 y con peces en el agua a tratar son igualmente satisfactorios a los obtenidos mediante electrodos de DDB ya que no se producen bajas durante los ensayos realizados.
- Considerando las diferencias de geometría entre las dos celdas utilizadas (70cm^2 de área eléctrica, 1 mm de separación entre electrodos y 2 compartimentos para la celda de DDB vs. 189 cm^2 , 3 mm separación entre electrodos y un único compartimento en la celda de Ti/RuO_2) y las diferentes condiciones de operación utilizadas en cada caso ($300\text{-}1200 \text{ A/m}^2$ para la celda de DDB vs. $119\text{-}793.7 \text{ A/m}^2$ para la celda de Ti/RuO_2) se ha realizado la comparación de la velocidad de oxidación de amonio y nitrito con ambas celdas concluyendo que las velocidades de eliminación de amonio y nitrito que se consiguen con el Ti/RuO_2 son mayores que con el DDB, por lo que el rutenio permitiría trabajar a densidades de corriente más bajas para conseguir la misma velocidad de eliminación que la alcanzada con el DDB.
- Se concluye que el titanio recubierto con óxido de rutenio puede considerarse como material anódico útil para esta aplicación, siendo el Ti/RuO_2 ($1000\text{-}2000 \text{ €/m}^2$) un material aproximadamente 10-20 veces más económico que el DDB ($20000\text{-}22000 \text{ €/m}^2$).

5.4 Diseño de una planta móvil de tratamiento en los camiones de transporte de alevines

Evaluada la viabilidad técnica del sistema integrado de electro-oxidación y adsorción sobre carbón activo para el tratamiento y reutilización de agua de mar en los circuitos intensivos de peces, se realizó el dimensionamiento y evaluación económica de una instalación (basada en el tratamiento integrado propuesto en esta tesis) en los camiones de transporte de alevines desde las zonas de cría a las instalaciones de engorde, obteniéndose las siguientes conclusiones:

- El transporte de alevines en camiones es uno de los posibles escenarios en los que el tratamiento integrado de electro-oxidación y adsorción sobre carbón activo es necesario y competitivo frente al tratamiento convencional en biofiltros, permitiendo el tratamiento y reutilización del agua sin necesidad de mantener a los peces en ayunas durante el transporte y que por lo tanto, permitiría aumentar la densidad de peces en las piscinas de transporte.
- La instalación necesaria en un camión con 20m³ de piscinas con una biomasa total de 1000 kg, una concentración de TAN inicial de 0,40 mg/L y sin aporte de pienso durante el transporte, consta de 3 celdas industriales (con electrodos de Ti/RuO₂) y requiere un caudal de operación de 36m³/h, para lograr que la concentración de amonio en el tanque no supere 1mg/L. El consumo anual de carbón activo si la instalación estuviese en funcionamiento durante 24horas, 365 días al año, sería de 800kg de carbón distribuidos en 2 columnas.
- El principal coste de inversión está asociado al coste de las celdas electroquímicas. Y el principal coste de operación reside en los costes energéticos derivados de la fuente de potencia que alimenta las celdas y de las necesidades de bombeo. Resultando un coste total de tratamiento de agua mediante la instalación propuesta para los transportes de 7,74 c€/m³.

6 DIFUSIÓN DE RESULTADOS



La realización de la presente tesis doctoral ha dado lugar a la publicación de 2 artículos en revistas internacionales de reconocido prestigio, así como a varias contribuciones a congresos nacionales e internacionales.

6.1 Publicaciones en revistas científicas



Díaz, V., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. 2012. Kinetics of nitrogen compounds in a commercial marine Recirculating Aquaculture System. *Aquacultural Engineering* 50, 20-27

Índice de impacto:
1,421



Díaz, V., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. 2011. Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes. *Water Research* 45, 125-134

Citado en 15 publicaciones

Índice de impacto:
4,865

6.2 Contribuciones a congresos



12th MEDITERRANEAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING
CHEMICAL ENGINEERING IN THE 21st CENTURY
BARCELONA, GRAN VIA VENUE, NOVEMBER 15-18th, 2011

12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering. Barcelona (España) 15-18 Noviembre 2011.

Application of an electrochemical oxidation process for the treatment and reuse of seawater in aquaculture activities. Díaz, V., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. (Póster)



8th European Congress of Chemical Engineering. Berlín (Alemania) 25-29 Septiembre 2011.

Sustainable water treatment in Recirculating Aquaculture System (RAS). Electrochemical oxidation of nitrogen compounds. Díaz, V., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. (Póster)



8th World Congress of Chemical Engineering. Montreal (Canadá) 23-29 Agosto 2009.

Water reuse in Aquaculture activities. Application of electrochemical oxidation technology. Ibáñez, R., Díaz, V., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., Gómez, P. (Póster)

EUROMEMBRANE
2009 September 6-10, 2009
Montpellier - France

Euromembrane. Montpellier (Francia) 6-10 Septiembre 2009.

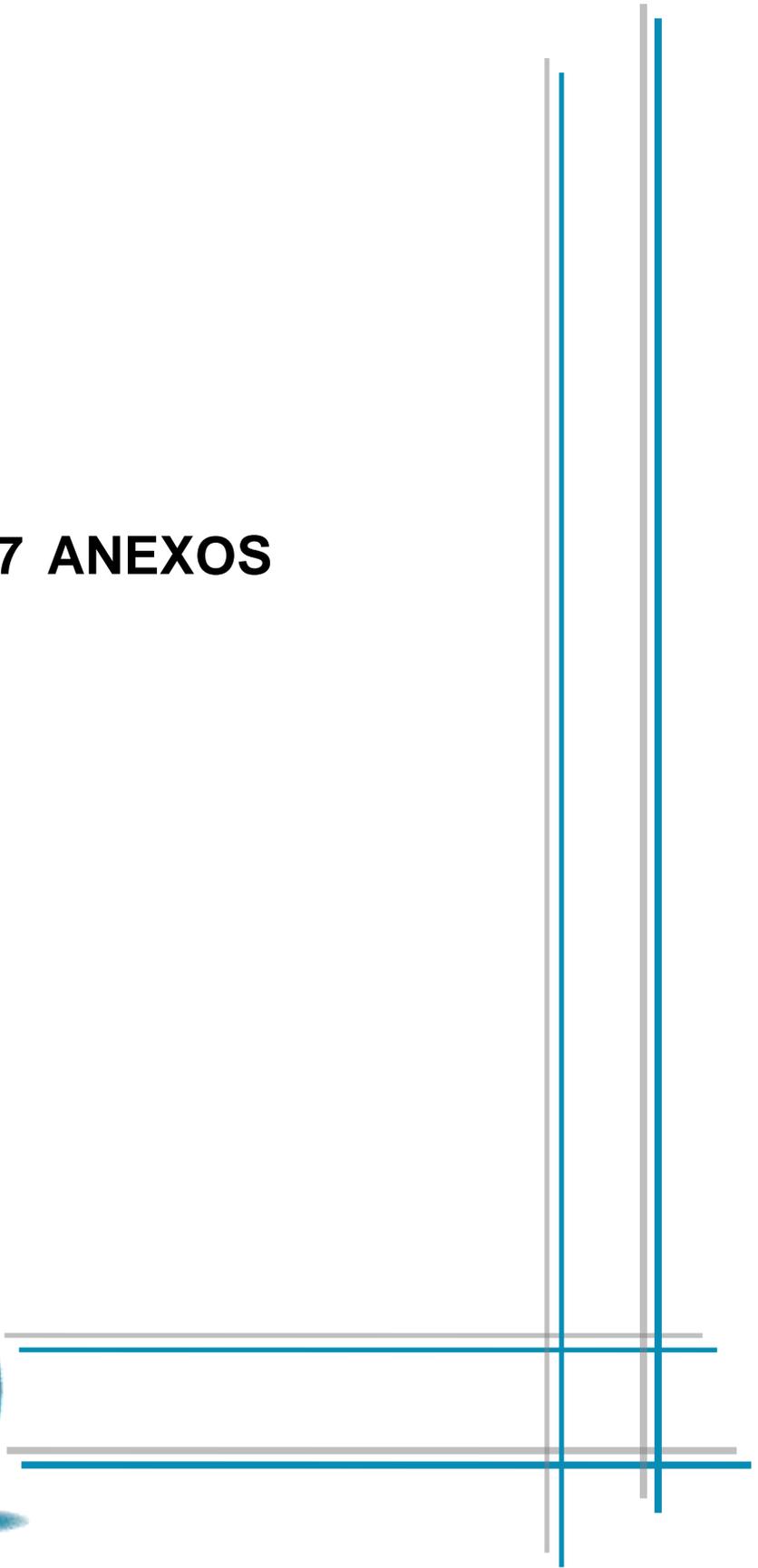
Membrane-based technologies in the separation and purification of whey proteins. Ibáñez, R., Mier, M.P., Díaz, V., Ortiz, I. (Póster)



V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Murcia (España) 26-29 Mayo 2009.

Aplicación de los procesos avanzados de separación con membranas en la industria alimentaria. Ibáñez, R., Mier, M.P., Díaz, V., Ortiz, I. (Presentación Oral)

7 ANEXOS



7.1 Listado de figuras

Capítulo 1

Figura 1.1. Evolución de la producción acuática mundial (pesca y acuicultura) en el periodo 1950-2010 (FAO)

Figura 1.2. Producción mundial de especies acuáticas mediante acuicultura para consumo humano (FAO, 2010)

Figura 1.3. Distribución porcentual de la producción acuícola mundial (millones de toneladas) en 2010 por grupos (FAO, 2010)

Figura 1.4. Distribución de la producción de acuicultura en los Estados Miembros de la Unión Europea por su volumen (toneladas) en 2010 (FAO, 2010)

Figura 1.5. Distribución porcentual de la producción (toneladas) de acuicultura en los Estados Miembros de la Unión Europea en 2010 por entornos de producción (FAO, 2010).

Figura 1.6. Evolución de la producción acuática total (pesca y acuicultura, incluidos moluscos) en España en el periodo 1950-2010 (FAO, 2010)

Figura 1.7. Evolución de las fuentes de obtención de dorada (*Sparus aurata*) en España: acuicultura y pesca, en el periodo 1980-2009 (FAO, 2010)

Figura 1.8. Evolución de las fuentes de obtención de lubina en España: acuicultura y pesca, para el periodo 1980-2010 (FAO, 2010).

Figura 1.9. Distribución porcentual de la producción de alevines de dorada (izda) y lubina (dcha) por CC.AA en 2011 (APROMAR, 2012).

Figura 1.10. Imágenes de una dorada

Figura 1.11. Ciclo de producción de dorada (*Sparus aurata*) en un sistema intensivo

Figura 1.12. Evolución de la producción mundial (toneladas) de dorada mediante acuicultura y pesca en el periodo 1980-2010 (FAO, 2010)

Figura 1.13. Imágenes de una lubina

Figura 1.14. Ciclo productivo de lubina (*Dicentrarchus labrax*) en un sistema intensivo

Figura 1.15. Evolución de la producción mundial (toneladas) de lubina mediante acuicultura y pesca en el periodo 1980-2010 (FAO, 2010)

Figura 1.16. Esquema del ciclo del nitrógeno

Figura 1.17. Unidades de proceso utilizadas en Sistemas de Recirculación en Acuicultura (Losordo y Hobbs, 2000)

Figura 1.18. Esquema del proceso de electro-oxidación

Figura 1.19. Mecanismos de eliminación de contaminantes mediante procesos electroquímicos: a) directo; b) a través de los radicales hidroxilo producidos y c) a través de mediadores inorgánicos

Figura 1.20. Efecto del material anódico (x IrO₂; ▲ IrO₂/RuO₂; ■ DDB; ◆ Pt) sobre la eficiencia de producción de cloro libre durante la electrólisis de agua para bajas concentraciones de cloruro (0-180 mg/L Cl⁻) (Kraft, 2008)

Figura 1.21. Efecto del material anódico (■ Grafito; ▲ Ti/RuO₂; ◆ Ti/Pt) sobre la producción de cloro libre durante la electrólisis de agua para altas concentraciones de cloruro (0-146 g/L Cl⁻) (Ponzano, 2007)

Capítulo 3

Figura 3.1. Esquema del Sistema de Recirculación instalado en la piscifactoría

Figura 3.2. Tanques y piscinas de cultivo instaladas en la piscifactoría

Figura 3.3. Filtro de tambor rotatorio HDF1604-1H (Hydrotech)

Figura 3.4. Esquema de un biofiltro trickling (izda) y fotografía del relleno de los biofiltros (dcha)

Figura 3.5. Esquema de la instalación de electro-oxidación utilizada en el laboratorio

Figura 3.6. Fotografía de la celda DiaCell® (izda) y esquema de los compartimentos de la celda (dcha)

Figura 3.7. Fuente de alimentación Modelo 6654A (Agilent) utilizada en el laboratorio

Figura 3.8. Esquema de la instalación de tratamiento in situ

Figura 3.9. Fotografía de la instalación de tratamiento utilizada en la piscifactoría

Figura 3.10. Fotografía del filtro automático de anillas (izda) y esquema de las corrientes de agua en el filtro (dcha)

Figura 3.11. Fotografías de la celda de electro-oxidación Magneto Special Anodes B.V.

Figura 3.12. Fuente de alimentación Modelo GPR-6015HD utilizada en los experimentos de electro-oxidación en piscifactoría

Figura 3.13. Esquema del declorador SIATA 132D con carbón activo utilizado en la instalación de tratamiento in situ

Figura 3.14. Expansión del lecho conseguida en función del flujo de contralavado

Figura 3.15. Sistema experimental utilizado en los experimentos de inactivación de virus mediante electro-oxidación

Figura 3.16. Cromatograma de agua de mar obtenido mediante el cromatógrafo iónico DIONEX modelo DX-120

Figura 3.17. Equipos utilizados en los análisis físico-químicos de agua de mar

Figura 3.18. Medios de cultivo: Agar Marino (izda) y Agar TCBS (dcha)

Capítulo 4

Figura 4.1. Esquema del Sistema de Recirculación instalado en la piscifactoría

Figura 4.2. Evolución del peso promedio (\diamond), de la biomasa de los alevines de dorada (\blacksquare) y de la masa de pienso alimentado al circuito (\blacksquare) durante los 18 días muestreados

Figura 4.3. Evolución de la concentración de amonio (\diamond) a la entrada del sistema biológico durante diferentes días muestreados. Efecto de la masa de pienso diario proporcionado (\blacksquare)

Figura 4.4. Evolución de la concentración de amonio a la entrada (\diamond) y salida (\blacktriangle) del sistema biológico durante diferentes días muestreados. Efecto de la masa de pienso diario proporcionado (\blacksquare)

Figura 4.5. Comparativa de la evolución de la concentración normalizada de amonio en 4 días muestreados (día 12 \diamond ; día 13 \blacksquare ; día 14 \blacktriangle ; día 15 x). Influencia del porcentaje de renovación de agua.

Figura 4.6. Evolución del volumen de agua nueva introducida en el sistema durante la tarde en 4 días sucesivos (día 12 \blacksquare ; día 13 \blacksquare ; día 14 \blacksquare ; día 15 \blacksquare)

Figura 4.7. Efecto de la biomasa de peces (\blacksquare) en la concentración de amonio muestreada a la entrada (\diamond) de los biofiltros. Muestras recogidas a las 16:00 horas durante 10 días

Figura 4.8. Evolución de la concentración de amonio a la entrada (\diamond) y salida (\blacktriangle) del tratamiento biológico durante 24 horas. El volumen de renovación de agua se representa mediante barras

Figura 4.9. Evolución de la concentración de nitrito (N-NO_2^-) a la entrada (\diamond) del sistema biológico durante diferentes días del muestreo de invierno. Efecto de la masa de pienso diario proporcionado (\blacksquare)

Figura 4.10. Evolución de la concentración de nitrito (N-NO_2^-) a la entrada (\diamond) y salida (\blacktriangle) del sistema biológico durante diferentes días muestreados. Efecto de la masa de pienso diario proporcionado (\blacksquare)

Figura 4.11. Efecto de la renovación de agua en el circuito sobre la concentración normalizada de nitrito en 4 días muestreados (día 7 \diamond ; día 8 \blacksquare ; día 9 \blacktriangle ; día 10 x)

Figura 4.12. Evolución de la concentración de nitrito a la entrada (◆) y salida (▲) del tratamiento biológico durante 24 horas. El volumen de renovación de agua se representa mediante barras.

Figura 4.13. Concentraciones de amonio y nitrito a la entrada de los biofiltros

Figura 4.14. Evolución de la concentración de nitratos (N-NO_3^-) a la entrada (◆) y salida (▲) del tratamiento biológico

Figura 4.15. Evolución de la concentración de DQO en la corriente de entrada al tratamiento biológico durante diferentes días muestreados

Figura 4.16. Comparativa de las concentraciones de DQO a la entrada (◆) y salida (▲) del tratamiento biológico

Figura 4.17. Evolución de la concentración de oxígeno disuelto (◇) y del % de saturación de oxígeno (◆) en la corriente de entrada a los biofiltros durante el muestreo de invierno ($T^a = 18,21 \pm 0,63^\circ\text{C}$)

Figura 4.18. Evolución de la concentración de oxígeno disuelto (◇) y del % de saturación de oxígeno (◆) en la corriente de entrada a los biofiltros durante el muestreo de primavera ($T^a = 26,00 \pm 1,44^\circ\text{C}$)

Figura 4.19. Concentración de oxígeno disuelto a la entrada (◆) y salida (▲) del tratamiento biológico durante diferentes días muestreados. Efecto de la masa de pienso suministrada diariamente (■)

Figura 4.20. Concentración de dióxido de carbono en las corrientes de entrada (◆) y salida (▲) del tratamiento biológico durante diferentes días muestreados. Efecto de la masa de pienso suministrada diariamente (■)

Figura 4.21. Evolución de la concentración de fosfatos en la corriente de entrada (◆) y salida (▲) de los biofiltros durante diferentes días muestreados

Figura 4.22. Evolución del pH del agua en la corriente de entrada (◆) y salida (▲) de los biofiltros durante diferentes días muestreados

Figura 4.23. Evolución de la temperatura en el circuito de alevines durante los meses de enero 2008 a abril 2009

Figura 4.24. Recuento de bacterias Totales (UFC/mL) en Agar Marino (■) y bacterias vibronáceas (■) en TCBS en el circuito de alevines durante diferentes días de muestreo

Figura 4.25. Concentración de a) bacterias totales y b) *Vibrio ssp.* a la entrada (■) y salida (■) del tratamiento biológico. Porcentajes de eliminación de bacterias en los biofiltros (x)

Figura 4.26. Velocidades de eliminación de amonio experimentales y modeladas +(modelo cinético $\frac{1}{2}$ -orden/0-orden) como función de la concentración de amonio a la entrada de los biofiltros

Figura 4.27. Influencia de la densidad de corriente (\blacklozenge 5 A/m²; \blacksquare 10 A/m²; \blacktriangle 20 A/m²; \bullet 30 A/m²; \times 50 A/m²) en la evolución de TAN normalizada (TAN₀ ~8,0 mg/L)

Figura 4.28. Gráfico de paridad de la concentración normalizada de amonio a las diferentes densidades de corriente aplicadas (\blacksquare 10 A/m²; \blacktriangle 20 A/m²; \bullet 30 A/m²; \times 50 A/m²)

Figura 4.29. Influencia de la densidad de corriente aplicada (\blacklozenge 5 A/m²; \blacktriangle 20 A/m²; \bullet 30 A/m²; \times 50 A/m²) en la evolución de nitrito normalizado (NO₂⁻₀ ~80,0 mg/L)

Figura 4.30. Gráfico de paridad de la concentración normalizada de nitrito a las diferentes densidades de corriente aplicadas (\blacklozenge 5 A/m²; \blacktriangle 20 A/m²; \bullet 30 A/m²; \times 50 A/m²)

Figura 4.31. Influencia de la densidad de corriente aplicada (\blacklozenge 5 A/m²; \blacktriangle 20 A/m²; \bullet 30 A/m²; \times 50 A/m²) en la evolución de DQO normalizada (DQO₀~54,8 mg/L)

Figura 4.32. Gráfico de paridad de la concentración normalizada de DQO a las diferentes densidades de corriente aplicada (\blacklozenge 5 A/m²; \blacktriangle 20 A/m²; \bullet 30 A/m²; \times 50 A/m²)

Figura 4.33. Influencia de la densidad de corriente aplicada (\blacklozenge 5 A/m²; \blacksquare 10 A/m²; \blacktriangle 20 A/m²; \bullet 30 A/m²; \times 50 A/m²) en la evolución de la concentración de cloro libre

Figura 4.34. Formación de THM durante la electro-oxidación: a) influencia de la densidad de corriente aplicada (\blacklozenge 5 A/m²; \blacksquare 10 A/m²; \blacktriangle 20 A/m²; \bullet 30 A/m²; \times 50 A/m²) sobre la evolución de la concentración de TTHM; b) Concentración de los diferentes THMs (\blacksquare CHBr₃; \blacksquare CHBr₂Cl; \blacksquare CHBrCl₂; \blacksquare CHCl₃) al final de los experimentos de electro-oxidación

Figura 4.35. Evolución de la concentración de cloruro durante la electro-oxidación (\blacksquare 10 A/m²; \times 50 A/m²) [Cl⁻]₀=17170,3 mg/L

Figura 4.36. Evolución de la concentración de bromuro durante la electro-oxidación (\blacksquare 10 A/m²; \times 50 A/m²) [Br⁻]₀=59,53 mg/L

Figura 4.37. a) Evolución de la concentración de bromato durante la electro-oxidación; b) Formación de bromato según el porcentaje de amonio eliminado: \blacksquare 10 A/m²; \times 50 A/m²; [BrO₃⁻]₀=0 mg/L

Figura 4.38. Rutas de formación de perclorato (a) y bromato (b) durante la electro-oxidación de agua de mar (Oh et al., 2010)

Figura 4.39. Evolución de la concentración de cloro total durante las pruebas preliminares de electro-oxidación sin virus (\blacksquare 10 A/m²; \times 50 A/m²; \circ 100 A/m²)

Figura 4.40. Evolución del pH durante los experimentos de electro-oxidación a las diferentes densidades de corriente (■10 A/m²; x50 A/m²; o100 A/m²)

Figura 4.41. Esquema del sistema de tratamiento en planta en la piscifactoría

Figura 4.42. Evolución de la concentración de cloro total a la salida de la celda (◆1200 A/m²; ▲600A/m²; ■300 A/m²) y a la salida de la columna de carbón activo (◇1200 A/m²; △600 A/m²; □300 A/m²)

Figura 4.43. Evolución de la concentración de TTHMs a la salida de la celda (◆1200 A/m²; ▲600A/m²; ■300 A/m²) y a la salida de la columna de carbón activo (◇1200 A/m²; △600 A/m²; □300 A/m²)

Figura 4.44. Evolución de de la concentración normalizada de amonio en el tanque durante la electro-oxidación: a)[TAN]₀<1mg/L; b)[TAN]₀~4mg/L y c)[TAN]₀~8mg/L a 3 densidades de corriente ◆1200 A/m²; ▲600 A/m²; ■300 A/m²

Figura 4.45. Efecto de la densidad de corriente en la evolución de la concentración de nitrito normalizada en el tanque durante la electro-oxidación ([TAN]₀~4mg/L; [NO₂⁻]₀ ~0,70mg/L) ◆1200 A/m²; ▲600 A/m²; ■300 A/m²

Figura 4.46. Ajuste cinético de primer orden para la evolución de la concentración de nitrito en el tanque durante la electro-oxidación ◆1200 A/m²; ▲600 A/m²; ■300 A/m²

Figura 4.47. Evolución de la DQO normalizada en el tanque durante la electro-oxidación DQO₀~20mg/L, (◆1200 A/m²; ▲600 A/m²)

Figura 4.48. Capacidad de la electro-oxidación para la eliminación de bacterias (■ bacterias totales; ■ *Vibrios*) en agua de mar a diferentes densidades de corriente a)1200 A/m²; b)600 A/m²; c)300A/m²

Figura 4.49. Evolución de la concentración de cloro libre a la salida de la celda de electro-oxidación para los diferentes experimentos de electro-oxidación realizados: ◆1200 A/m²; ▲600 A/m²; ■300 A/m²

Figura 4.50. Evolución de las concentraciones de cloro libre a la salida de la celda (x), de TAN en el tanque (●) y de TAN a la salida de la celda (o) durante la electro-oxidación a 1200 A/m² para dos concentraciones de TAN inicial diferentes: a)[TAN]₀=0,64 mg/L y b) [TAN]₀=8,80 mg/L

Figura 4.51. Fotografía de las doradas en el tanque de tratamiento en el ensayo “blanco”

Figura 4.52. Evolución de la concentración de amonio (●) y nitrito (+) producidos por el metabolismo de los peces durante el ensayo “blanco” con peces y sin tratamiento del agua

Figura 4.53. Fotografía de las doradas comiendo pienso durante el ensayo de tratamiento de electro-oxidación y adsorción con carbón activo.

Figura 4.54. Viabilidad del tratamiento integrado de electro-oxidación y adsorción sobre carbón activo en la supervivencia de los peces en el tanque

Figura 4.55. Evolución de la concentración de amonio en el tanque (\blacklozenge), a la salida de la celda electroquímica (\blacklozenge) y a la salida de la columna de carbón activo (x) en el experimento con peces a $J=1200 \text{ A/m}^2$. TAN generado por el metabolismo de los peces (\blacklozenge)

Figura 4.56. Evolución de la concentración de nitrito en el tanque (\blacklozenge) y a la salida de la columna de carbón activo (x) en el experimento con peces a $J=1200 \text{ A/m}^2$

Figura 4.57. Evolución del pH en el tanque de peces (\blacklozenge) y a la salida de la columna de carbón activo (x). Concentración de oxígeno disuelto en el tanque (\blacklozenge) en el experimento con peces a $J=1200 \text{ A/m}^2$

Figura 4.58. Evolución de la concentración de cloro total en el tanque (\blacklozenge) y a la salida de la celda de electro-oxidación (\blacklozenge) y de la concentración de trihalometanos totales en el tanque (\blacklozenge) en el experimento con peces a $J=1200 \text{ A/m}^2$

Figura 4.59. Evolución de la turbidez del agua del tanque en el experimento de electro-oxidación con peces a $J=1200 \text{ A/m}^2$

Figura 4.60. Evolución de la concentración de amonio en el tanque (\blacklozenge), a la salida de la celda (\blacksquare) y a la salida de la columna de carbón activo (\blacktriangle) $J=476,2 \text{ A/m}^2$

Figura 4.61. Evolución de la concentración de nitrito en el tanque (\blacklozenge) y a la salida de la columna de carbón activo (\blacktriangle) $J=476,2 \text{ A/m}^2$

Figura 4.62. Evolución de la concentración de cloro libre (\blacksquare) y cloraminas (\square) a la salida de la celda de electro-oxidación $J=476,2 \text{ A/m}^2$

Figura 4.63. Evolución del pH en el tanque (\blacklozenge), a la salida de la celda (\blacksquare) y a la salida de la columna de carbón activo (\blacktriangle) $J=476,2 \text{ A/m}^2$

Figura 4.64. Influencia de la densidad de corriente $\blacktriangle 476,2 \text{ A/m}^2$, $\bullet 793,7 \text{ A/m}^2$ sobre la evolución del amonio normalizado en el tanque experimental $[\text{TAN}]_0 = 7,62 \text{ mg/L}$

Figura 4.65. Efecto de la densidad de corriente $\blacktriangle 476,2 \text{ A/m}^2$, $\bullet 793,7 \text{ A/m}^2$ sobre la evolución de nitrito normalizada en el tanque experimental $[\text{NO}_2^-]_0 \sim 0,62 \text{ mg/L}$

Figura 4.66. Efecto de la densidad de corriente $\blacktriangle 476,2 \text{ A/m}^2$, $\bullet 793,7 \text{ A/m}^2$ sobre la generación de cloro libre a la salida de la celda de electro-oxidación

Figura 4.67. Evolución de la concentración de amonio en el tanque (\blacklozenge) y a la salida de la columna de carbón activo (\blacktriangle) durante el ensayo de electro-oxidación con electrodos de Ti/RuO_2 a diferentes densidades de corriente (—) y con peces en el tanque

Figura 4.68. Evolución de la concentración de nitrito en el tanque (◆) y a la salida de la columna de carbón activo (▲) durante el ensayo de electro-oxidación con electrodos de Ti/RuO₂ a diferentes densidades de corriente (—) y con peces en el tanque

Figura 4.69. Evolución de la concentración de cloro total (■) y de cloro libre (□) a la salida de la celda durante el ensayo de electro-oxidación con electrodos de Ti/RuO₂ a diferentes densidades de corriente (—) y con peces en el tanque

Figura 4.70. Evolución del pH en el tanque de peces (◆) y a la salida de la columna de carbón activo (x). Porcentaje de saturación de oxígeno en el tanque (◆) con peces durante las 48 horas de ensayo de electro-oxidación con electrodos Ti/RuO₂

Figura 4.71. Evolución del voltaje de la celda durante el ensayo de 48 horas de duración con peces en el tanque y operando a J variable: —119 A/m²; —238,1 A/m² y —476,2 A/m² con inversión de polaridad cada hora

Figura 4.72. Concentración normalizada de amonio (TAN₀~8mg/L) en el tanque con celda de DDB (▲ 600 A/m², ◆ 1200 A/m²) y con celda Ti/RuO₂ (□ 476,2 A/m²; o 793,7 A/m²)

Figura 4.73. Concentración normalizada de nitrito ([NO₂]₀~0,60mg/L; TAN₀~8mg/L) en el tanque con celda de DDB (▲ 600 A/m², ◆ 1200 A/m²) y celda Ti/RuO₂ (□ 476,2 A/m²; o 793,7 A/m²)

Figura 4.74. Concentración de cloro libre a la salida de la celda electroquímica en los experimentos con celda DDB (▲ 600 A/m², ◆ 1200 A/m²) y con celda Ti/RuO₂ (□ 476,2 A/m²; o 793,7 A/m²) a) frente al tiempo; b) frente a la carga eléctrica específica. [TAN]₀~8 mg/L

Figura 4.75. Evolución del pH del agua del tanque durante los experimentos de electro-oxidación con celda DDB (▲ 600 A/m², ◆ 1200 A/m²) y con celda Ti/RuO₂ (□ 476,2 A/m²; o 793,7 A/m²)

Figura 4.76. Esquema del proceso de transporte de alevines desde los tanques de cultivo hacia las jaulas flotantes

Figura 4.77. Esquema de la planta de tratamiento móvil propuesta para los camiones de transporte

Figura 4.78. Esquema de las condiciones de operación de la planta móvil en los camiones de transporte de alevines (Apria Systems S.L)

Figura 4.79. Evolución de la concentración de amonio (o) y de la densidad de corriente (◆) durante 48 horas de duración del transporte

Figura 4.80. Distribución porcentual de los costes de inversión (Apria Systems S.L.)

Figura 4.81. Distribución porcentual de los costes de operación (Apria Systems S.L.)

7.2 Listado de tablas

Capítulo 1:

Tabla 1.1. Principales especies de peces producidas mediante acuicultura en la Unión Europea por toneladas en 2010 (FAO, 2010)

Tabla 1.2. Criterios de calidad de agua para acuicultura (Timmons et al., 2009)

Tabla 1.3. Factores que afectan a la toxicidad del amonio a los peces (Lloyd, 1992)

Tabla 1.4. Efecto de procesos biológicos sobre la alcalinidad (Stumm y Morgan 1981)

Tabla 1.5. Niveles de tolerancia de alcalinidad para la acuicultura

Tabla 1.6. Niveles de tolerancia de dureza en acuicultura (Sawyer et al., 1978)

Tabla 1.7. Niveles de tolerancia de Sólidos suspendidos en Acuicultura (Boyd, 1990)

Tabla 1.8. Calidad del agua para diferentes especies de cultivo

Tabla 1.9. Procesos utilizados en sistemas de recirculación

Tabla 1.10. Potenciales Redox de algunos agentes oxidantes (*)

Tabla 1.11. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (Domènech et al., 2001)

Tabla 1.12. Algunas propiedades del diamante (Sáez, 2004)

Tabla 1.13. Estado del arte del tratamiento de electro-oxidación en el sector acuícola

Capítulo 3:

Tabla 3.1. Principales especificaciones del carbón activo utilizado

Tabla 3.2. THMs más comunes ordenados por peso molecular

Tabla 3.3. Métodos utilizados en el análisis físico-químico y microbiológico de las aguas de la piscifactoría

Capítulo 4:

Tabla 4.1. Características de operación del Sistema de Recirculación bajo estudio

Tabla 4.2. Características de operación en los diferentes días muestreados en el circuito de alevines

Tabla 4.3. Concentración de amonio máxima muestreada y hora de registro

Tabla 4.4. Concentración de DBO_5 analizada en diferentes horas a la entrada y salida del tratamiento biológico

Tabla 4.5. Concentración de Trihalometanos analizada en el circuito de alevines

Tabla 4.6. Valores de turbidez de las muestras de agua de mar de la piscifactoría

Tabla 4.7. Valores de color de las muestras de agua de mar de la piscifactoría

Tabla 4.8. Concentración de bacterias en el circuito de alevines. Influencia de las condiciones del sistema

Tabla 4.9. Resumen de la caracterización del agua del SRA

Tabla 4.10. Visión general de las velocidades promedio de eliminación de TAN conseguidas en biofiltros comúnmente utilizados en sistemas acuícolas

Tabla 4.11. Comparativa de las velocidades de eliminación de amonio en biofiltros trickle (cinética de orden $\frac{1}{2}$ - 0)

Tabla 4.12. Caracterización físico-química inicial del agua de mar utilizada en los experimentos

Tabla 4.13. Valores de k' para la oxidación de TAN a las diferentes densidades de corriente aplicadas

Tabla 4.14. Valores de k' y k para la oxidación de nitrito a las diferentes densidades de corriente aplicadas

Tabla 4.15. Valores de k en la oxidación de DQO a las densidades de corriente aplicadas

Tabla 4.16. Velocidades de producción de cloro a diferentes densidades de corriente

Tabla 4.17. Detección del virus RGNNV mediante la técnica PCR a tiempo real

Tabla 4.18. Condiciones de operación de los experimentos realizados en la piscifactoría

Tabla 4.19. Resumen de las condiciones de los experimentos de electro-oxidación en planta con electrodos DDB

Tabla 4.20. Constantes cinéticas de primer orden de eliminación de nitrito a diferentes densidades de corriente

Tabla 4.21. Métodos de depuración en distintos países del mundo (FAO, 2010b)

Tabla 4.22. Porcentajes de disminución de bacterias totales y Vibrionáceas durante la electro-oxidación

Tabla 4.23. Valor inicial y final del pH del agua en el tanque durante la electro-oxidación

Tabla 4.24. Condiciones del ensayo "blanco"

Tabla 4.25. Condiciones experimentales del ensayo de electro-oxidación con peces en el tanque

Tabla 4.26. Calidad inicial y final del agua del tanque con peces durante la electro-oxidación a $J=1200 \text{ A/m}^2$

Tabla 4.27. Valores de la constante cinética de oxidación de amonio en el tanque a las diferentes densidades de corriente ensayadas utilizando electrodos de Ti/RuO₂

Tabla 4.28. Valores de la constante cinética de oxidación de nitrito en el tanque a las diferentes densidades de corriente ensayadas utilizando electrodos de Ti/RuO₂

Tabla 4.29. Condiciones experimentales del ensayo de electro-oxidación con peces en el tanque y con electrodos de Ti/RuO₂

Tabla 4.30. Calidad inicial y final del agua del tanque con peces durante la electro-oxidación con electrodos de Ti/RuO₂

Tabla 4.31. Condiciones experimentales de los ensayos de electro-oxidación con ánodo de Rutenio y con ánodo de DDB

Tabla 4.32. Comparativa de la constante cinética de oxidación de amonio en el tanque con electrodos de DDB y con electrodos de Ti/RuO₂

Tabla 4.33. Comparativa de la constante cinética de oxidación de nitrito en el tanque con electrodos de DDB y con electrodos de Ti/RuO₂

Tabla 4.34. Variables necesarias para la evaluación económica del tratamiento

Tabla 4.35. Resumen de los costes asociados a la planta móvil en camiones de transporte de alevines (Apria Systems S.L.)