



Servicios de consultoría para  
asesorar y dar apoyo a la  
Confederación Hidrográfica del Ebro  
en el control y mitigación del mejillón  
cebra dentro del marco normativo de  
la Unión Europea

Arnhem, Junio, 2011

H.J.G. Polman, J.P.M. Janssen-Mommen, J.Cernadas



## ÍNDICE

	Página
RESUMEN .....	6
1      Introducción .....	9
1.1    Antecedentes .....	9
1.2    Objetivo.....	10
2      Presentación del proyecto.....	11
3      Trabajos previos llevados a cabo por la CHE.....	12
4      Problemas de contaminación en las instalaciones industriales.....	15
4.1    Tipos de sistemas de refrigeración por agua.....	17
4.1.1    Sistemas de un uso.....	17
4.1.2    Sistemas de circuito abierto .....	18
4.1.3    Sistemas de circuito cerrado .....	20
5      Problemas del biofouling.....	22
6      Actuales técnicas de control del mejillón Cebra .....	24
6.1    Los biocidas oxidantes.....	24
6.1.1    Los biocidas con base de cloro .....	26
6.1.1.1    El hipoclorito y el hipobromito .....	26
6.1.1.2    El dicloroisocianurato de sodio.....	26
6.1.1.3    El dióxido de cloro.....	27
6.1.1.4    El tricloroisocianúrico .....	28
6.1.2    Los biocidas con base de bromo.....	28
6.1.3    Otros biocidas oxidantes .....	29
6.1.3.1    El ozono.....	29
6.1.3.2    El peróxido de hidrógeno y el ácido peracético .....	29
6.1.3.3    La luz ultravioleta (UV).....	30
6.2    Los biocidas no oxidantes .....	30
6.2.1    Las isotiazolonas .....	33
6.2.2    Los QAC .....	33
6.2.3    Mexel .....	34
6.2.3.1    La toxicidad de Mexel .....	36
6.2.3.2    La bio-degradación .....	38

6.3	Los recubrimientos.....	39
6.4	El choque osmótico.....	44
6.5	Los métodos físicos .....	46
6.5.1	La filtración .....	46
6.5.1.1	La microfiltración.....	46
6.5.1.2	La filtración de flujo parcial.....	47
6.5.1.3	El filtro Alfa Laval (FAL) .....	48
6.5.1.4	Zebra Mussel Filter Systems, Inc. ....	49
6.5.2	La velocidad del agua en un sistema de refrigeración por agua.....	49
6.5.2.1	La velocidad del agua en los conductos.....	50
6.5.2.2	La velocidad del agua en los SRA de agua dulce .....	50
6.5.3	El tratamiento térmico .....	50
6.5.4	La tecnología sónica .....	52
6.5.5	Los campos electromagnéticos.....	52
6.6	Los aspectos de diseño del Sistema de Refrigeración por Agua.....	53
7	Técnicas innovadoras para controlar el mejillón Cebra .....	55
7.1	BioBalas.....	55
7.2	Zequanox™ .....	57
7.3	Los recubrimientos antiincrustantes limpios .....	58
7.4	Dióxido de carbono .....	58
8	Normativas Europeas sobre el uso de las técnicas de control biocida .....	60
8.1	Europa .....	61
8.1.1	Directiva sobre productos biocidas.....	61
8.1.1.1	Comisión Europea: Informe de Evaluación de Riesgo (RAR).....	63
8.1.1.2	Directrices para el Control y Prevención Integrados de la Contaminación (IPPC) .....	63
8.1.1.3	Directiva Marco del Agua (WFD, en inglés).....	64
8.1.1.3.1	Decisión Nº 2455/2001/EC de la Directiva Nº 2000/60/EC.....	67
8.2	Normativas nacionales en Europa.....	67
8.2.1	Holanda .....	67
8.2.2	Reino Unido .....	68
8.2.3	Francia.....	71
8.2.4	Italia .....	72
8.3	Visión global de las normativas con las que se aplican las técnicas de control biocidas.....	72
9	Coste del control de la contaminación.....	74

10	Determinacion de la bat .....	75
10.1	El enfoque de la BAT para la CHE .....	78
10.2	Clasificación de técnicas BAT para el río Ebro.....	79
11	Evaluacion de la bat relacionada con industrias.....	81
11.1	Industrias existentes en el curso del río Ebro .....	81
11.1.1	Captación de agua para refrigeración (> 5 m <sup>3</sup> /segundo) .....	81
11.1.1.1	Pulse-Chlorination® .....	82
11.1.2	Captación de agua para refrigeración (5 > flujo de entrada > 1 m <sup>3</sup> /segundo) .....	82
11.1.3	Captación de agua para refrigeración (1 > flujo de entrada > 0,1 m <sup>3</sup> /segundo) ...	83
11.1.4	Captación de agua para refrigeración (0,1 > flujo de entrada > 0,01 m <sup>3</sup> /segundo) .....	83
11.1.5	Captación de agua para refrigeración inferior a 0,01 m <sup>3</sup> /segundo .....	83
11.1.6	Captación de agua con otros propósitos .....	84
11.1.7	Plantas hidroeléctricas .....	84
11.2	Período de reducción necesario.....	84
11.2.1	Monitor de <i>Biofouling</i> KEMA (KBM) .....	86
12	La dosificación del biocida .....	88
12.1	La dosificación en un SRA de un uso.....	88
12.2	La dosificación en los SRA de circuito abierto.....	89
12.3	Técnicas dosificadoras.....	89
13	Analisis y monitorización del biocida .....	92
13.1	Medición del FO y TRO.....	92
13.1.1	Comparación y elección del método .....	92
13.1.2	Interferencias en el método y fuentes de error .....	94
14	Normativa sobre descargas en el río ebro.....	96
15	Otras Especies Invasoras .....	97
15.1	El mejillón quagga.....	97
15.2	Corbicula (Almeja asiática).....	101
16	Discusion y conclusiones .....	105
LITERATURA.....		107
Apendice I Metodos de medición del cloro.....		120

## RESUMEN

El mejillón cebra se detectó por primera vez en las aguas de la cuenca del Ebro en julio del 2001, en el meandro de Flix y el embalse de Ribarroja. Desde el 2001, la Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE) ha estado desarrollando medidas de control contra la invasión y aparición de esta plaga y para impedir su difusión al resto de las cuencas hidrográficas de España. A KEMA se le ha contratado para proporcionar a la Confederación Hidrográfica del Ebro servicios de consultoría y asistencia para el control y reducción del mejillón cebra en la cuenca del río Ebro. Para ello, se proporcionará información sobre los biocidas que las empresas pueden aplicar según la legislación europea.

En este informe se describen las dos primeras fases del proyecto, que consisten en lo siguiente:

### Fase 1:

- análisis de los trabajos anteriores realizados por la CHE: revisión crítica de las tareas llevadas a cabo por la CHE en este área
- análisis internacional: una investigación internacional y su análisis (*'desk study/estudio de mesa'*) para identificar todas las actuales técnicas que se utilizan para controlar el mejillón así como los requisitos normativos que se aplican en otros países, centrándonos en las naciones de la Unión Europea
- preparación de un documento que presente las mejores prácticas internacionales utilizadas para reducir el impacto del mejillón cebra, incluyendo las ventajas y desventajas de cada técnica
- evaluación de las posibles innovaciones tecnológicas futuras que se pudieran aplicar al mejillón en un futuro próximo.

### Fase 2:

- definición de grupos de empresas ubicadas a lo largo del Río Ebro (*'clusters'*) e identificación de las diferentes técnicas que se aplican por grupo de empresas
- las Mejores Técnicas Disponibles (BAT, en inglés) por cluster/grupo de empresas y tecnología
- definición de los límites de las emisiones al agua por BAT y cluster/grupo de empresas y tecnología. Estos límites serán conforme a las normativas internacionales y verificarán el documento de IPPC BREF (European Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Bureau, BAT Reference Document).
- identificación de la posible amenaza de invasión por nuevas especies que producen incrustaciones (*macro fouling*), en un futuro próximo

- identificación de algunas iniciativas clave (*'hoja de ruta'*) que la CHE habrá de tomar con posterioridad.

A partir del estudio llevado a cabo para la CHE, se pueden establecer las siguientes conclusiones y comentarios:

- ninguna técnica es BAT para todos los sistemas de refrigeración por agua. El flujo de entrada, el diseño del sistema y la calidad del agua determinan el tipo de método de control de la contaminación que es BAT para cada tipo de empresa. Por ello, la BAT tal y como se determine en este trabajo de investigación debería utilizarse como línea directriz en tanto que se determine la BAT para cada empresa diferente, una vez que se tenga más información para cada caso concreto
- en general puede decirse que el cloro es el método más eficiente en cuantos a costes para evitar la colonización del mejillón cebra en los sistemas de refrigeración por agua. El cloro es relativamente barato, fácil de dosificar y cuando se aplica correctamente, no se producen efectos negativos a largo plazo en el entorno receptor
- el tratamiento por calor para controlar la colonización de los sistemas de refrigeración por agua es un método aprobado en Holanda. El choque térmico sólo se puede utilizar cuando el sistema de refrigeración por agua está equipado con un sistema de circuito apropiado y puede soportar un incremento de temperatura de unos 45°C. El método del choque térmico implica un cierto grado de penalización en la producción para la planta hidroeléctrica, debido al calentamiento del agua en circulación
- el empleo de recubrimientos puede ser beneficioso porque no generan productos secundarios que se puedan verter en el sistema fluvial. Los recubrimientos también pueden ser útiles para impedir la colonización de las estructuras de captación de agua como las rejas. Los recubrimientos se pueden utilizar combinándolos con el cloro. Un recubrimiento puede proteger la estructura de toma de agua hasta el punto de dosificación del cloro
- la técnica Pulse-Chlorination (término en inglés para Cloración por Pulsos) también podría reducir la cantidad de cloro por dosis necesaria para reducir la cantidad de mejillones cebra que se hayan fijado. Sin embargo, debido a los costes de inversión (CAPEX) necesarios para instalar esta tecnología dosificadora sólo sería beneficiosa para los Sistemas de Refrigeración por Agua (SRA) con un flujo de entrada  $> 5 \text{ m}^3/\text{segundo}$
- el tiempo para reducir la cantidad de mejillón cebra se debería ajustar a la capacidad que el sistema de refrigeración por agua tenga para impulsar un tamaño concreto de concha por el circuito. Sólo se podría aplicar en sistemas de refrigeración por agua de un uso y podría reducirse el tiempo de dosificación de cloro de 4 a 6 semanas al año

- el periodo de dosificación se tiene que ajustar a la temporada de colonización, lo que implica que el tiempo de uso del biocida se puede reducir en tiempo e individualizar según la especie concreta y la localización
- una mayor optimización se obtiene mediante el uso de estructuras dosificadoras individualizadas para conseguir la máxima dosificación y dispersión y un uso mínimo del producto
- se recomienda la monitorización tanto química como biológica para llevar un control fiable de las concentraciones de dosis y descarga y de la eficacia del tratamiento.
- los límites de descarga se han de implantar conforme a las normativas de la Unión Europea, sin embargo es obligatorio aplicar la BAT. Dentro de la BAT, el permiso debe contener los valores límites de emisión
- los límites de descarga de los biocidas utilizados los puede ajustar la CHE cuando sea preciso.

# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Antecedentes

### El mejillón cebra

El mejillón cebra (*Dreissena polymorpha*) se detectó por primera vez en las aguas de la cuenca del Ebro en julio de 2001, en el meandro de Flix y en el embalse de Ribarroja. Desde el 2001, la Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE) ha estado desarrollando medidas de control contra la invasión y aparición de esta plaga y para evitar su difusión al resto de las cuencas fluviales de España. La CHE se preocupa por la toxicidad de los efluentes en el entorno. En el 2004, se confirmó la presencia de mejillón cebra adulto en el embalse de Mequinenza y, en el 2006, en el embalse de Sobrón.

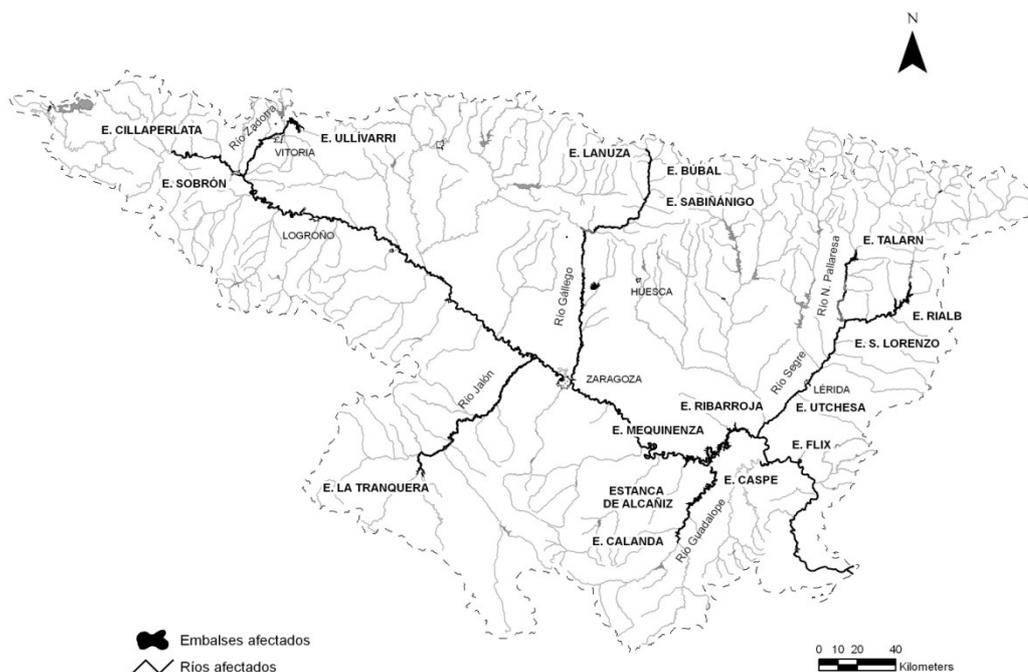


Figura 1 Distribución del mejillón cebra en la cuenca del Río Ebro

### Control de contaminación

Hay que reducir tanto el micro-fouling (biofilms) como el macro-fouling (mejillones, hidozoos, etcetera) para lograr el funcionamiento constante del sistema de refrigeración en todo tipo de procesos de producción industrial. Demasiadas incrustaciones en el sistema de

refrigeración pueden perjudicar su rendimiento y dar lugar a daños físicos en la instalación. La colonización de los sistemas de refrigeración por agua por mejillones y otros organismos que producen biofouling es motivo de gran preocupación en las plantas eléctricas y empresas industriales en todo el mundo y para cualquier clase de agua.

Las empresas afectadas utilizan biocidas como el principal método para controlar el asentamiento y crecimiento de los mejillones cebra en sus sistemas de refrigeración y de procesado por agua. Sin embargo, en muchos casos, debido a la falta de conocimientos, no se aplican las dosis apropiadas para el volumen de agua que hay que tratar. Así se generan efluentes con altas concentraciones residuales de biocidas (reacción en exceso) que tienen un posible efecto en el entorno, o concentraciones demasiado bajas (inútiles) con unos posibles efectos en el sistema de refrigeración por agua.

En este proyecto, a KEMA se le ha contratado para que le proporcione a la CHE servicios de consultoría y asistencia para el control y reducción del mejillón cebra en la cuenca del río Ebro. Para ello, se proporcionará información sobre los biocidas que las empresas pueden aplicar según la legislación europea.

## 1.2 **Objetivo**

El proyecto se ha dividido en tres fases:

- fase 1: Realización de un amplio análisis tanto de la situación y necesidades concretas de la CHE ('interno') como de las mejores prácticas internacionales ("externo")
- fase 2: Ayuda a la Confederación Hidrográfica del Ebro para que edite un manual especializado para todos los usuarios industriales de agua (con usos refrigerantes)
- fase 3: Asistencia a la Confederación Hidrográfica del Ebro durante la implantación.

Este informe se refiere a las fases 1 y 2 del proyecto.

## 2 PRESENTACIÓN DEL PROYECTO

La Fase 1 del proyecto incluye las siguientes tareas:

- análisis de los trabajos anteriores realizados por la CHE: revisión crítica de las tareas llevadas a cabo por la CHE en este área (y recomendaciones)
- análisis internacional: una investigación internacional y su análisis (*'desk study/estudio de mesa'*) para identificar todas las actuales técnicas que se utilizan para controlar el mejillón así como los requisitos normativos que se aplican en otros países, centrándonos en las naciones de la Unión Europea
- preparación de un manual/documento que presente las mejores prácticas internacionales utilizadas para reducir al mejillón cebra, incluyendo las ventajas y desventajas de cada técnica
- evaluación de las posibles innovaciones tecnológicas futuras que se pudieran aplicar al mejillón en un futuro próximo.

En la segunda fase del proyecto, se realizará un estudio más específico para todos los usuarios industriales (con usos refrigerantes). Se incluirán las siguientes tareas:

- definición de grupos de empresas ubicadas a lo largo del Río Ebro (*'clusters'*) e identificación de las diferentes técnicas que se aplican por grupo de empresas
- BAT por cluster/grupo de empresas y tecnología
- definición de los límites de las emisiones al agua por BAT y cluster/grupo de empresas y tecnología. Estos límites serán conforme a las normativas internacionales y verificarán al documento de IPPC BREF
- identificación de la posible amenaza de invasión por nuevas especies que producen *macro-fouling* en un futuro próximo
- identificación de algunas iniciativas clave (*'hoja de ruta'*) que la CHE habrá de tomar con posterioridad.

### **3 TRABAJOS PREVIOS LLEVADOS A CABO POR LA CHE**

La principal forma de dispersión del mejillón cebra es el estado larvario, sobre todo a través de las aguas almacenadas en embarcaciones, en elementos de pesca, recipientes de cebo vivo, y en general, con el movimiento de aguas de zonas afectadas a no afectadas. Por estas razones, la CHE adoptó unas nuevas normas de navegación que fueron aprobadas por la Junta de Gobierno el día 16/09/2002 y publicadas en el Boletín Oficial del Estado (BOE, 2002). Este nuevo código estableció un nuevo conjunto de normas para las áreas afectadas por el mejillón cebra, como por ejemplo una autorización de navegación exclusiva para dicha área, la obligación de desinfectar los barcos que entraran y salieran de dichas zonas, etc. En el 2004, se creó un Grupo de Trabajo Técnico para que definiera los Planes de Acción.

Teniendo en cuenta la experiencia de otros países y las condiciones medioambientales del Bajo Ebro, que permiten un crecimiento más rápido y una tasa de reproducción más alta del mejillón cebra, se esperaba que el mejillón en las aguas de la cuenca del Ebro mostrara una altísima capacidad de adaptación a las nuevas condiciones medioambientales, lo que daría lugar a una rápida proliferación y dispersión. Años de monitorización confirmaron esta predicción. La erradicación de la especie será imposible por lo que hay que tomar diferentes medidas cuyo principal objetivo sea el ralentizar o impedir su expansión y concienciar a la población de la grave situación por esta invasión, los daños que produce y de la necesidad de actuar de forma responsable para evitar su difusión.

Los resultados de los estudios sobre las larvas muestran una población máxima de larvas en el embalse de Sobrón en el mes de julio, en la campaña de muestreos del año 2010, coincidiendo con las máximas temperaturas. Además de este embalse, los pantanos de Mequinenza, Ribarroja y Flix, son otras fuentes importantes de producción larvaria. Estos resultados permiten establecer que estos embalses son, en estos momentos, las principales fuentes de larvas del mejillón cebra y dicha información es vital para un control adecuado. Del mismo modo, estos datos proporcionan información sobre el desarrollo y colonización del mejillón cebra y sobre su dispersión hacia otras áreas del río. Los muestreos larvarios demostraron ser eficaces para lograr una temprana detección del mejillón cebra en toda la región, tanto en los embalses como en las secciones fluviales. La CHE ha decidido instalar esta metodología en otros embalses y ríos que no estén colonizados, pero que corren peligro a causa de la pesca, la navegación en canoa, etc.

La CHE ha llevado a cabo abundantes trabajos, entre los que destacan varios relacionados con la posibilidad de erradicar el mejillón de aguas de la cuenca. En estos informes de la

CHE se hace mención a la limpieza a mano, pero ésta no es posible debido al tamaño del área afectada (más de 10.000 ha). La experiencia llevada a cabo por la CHE, con limpieza a mano, ha demostrado que se necesitan grandes recursos en tiempo y mano de obra para eliminar al mejillón cebrá. La extracción mecánica, como la succión al vacío, también probada por la CHE, parece prometedora en lugares o estructuras locales pequeñas, aunque habría que mejorar su diseño. Los cambios realizados en las normas de navegación para detener la invasión del mejillón cebrá no han bastado para impedir su expansión, pero se necesitan para ralentizar la invasión del mejillón cebrá hacia otras zonas, aún no afectadas, dentro de la cuenca o hacia otras cuencas.

Por otro lado, es necesaria una legislación a nivel nacional que permita llevar a cabo acciones de gestión eficaces y dirigidas a invasiones futuras. La realización de un inventario de embarcaderos llevado a cabo en 2004 fue esencial, sobre todo para controlar la navegación en el área afectada. Sin embargo, a pesar de las medidas tomadas para regular el acceso al embalse, el tamaño del embalse de Ribarroja (2.000 ha) ha limitado su éxito.

En las normas de navegación se estableció la necesidad de instalar estaciones de desinfección en los accesos a los embalses- Existen dos problemas relacionados con las estaciones de desinfección: 1) no se puede asegurar la eficacia del lavado, y 2) es imposible lograr que todos los navegantes las utilicen.

Según la CHE, la creación de un Grupo de Trabajo ha sido una de las mejores medidas, porque parte del éxito al controlar una especie invasora es la rápida respuesta de las partes implicadas. La contribución de los técnicos de los diferentes lugares conforma una visión general del problema y la implicación de todos los agentes afectados. En la fase inicial se pensó en la erradicación de *D. polymorpha* de la cuenca baja del río Ebro bajando la cota del embalse de Ribarroja ya que la aplicación de tratamientos químicos en los embalses y ríos no es viable pues todo el ecosistema acuático existente se vería afectado. Finalmente se descartó al detectar mejillón cebrá en el Ebro, aguas arriba de la zona que se pensaba actuar, Los esfuerzos del Grupo de Trabajo se dirigieron a controlar la población del mejillón cebrá y a evitar su difusión hacia nuevas áreas. Actualmente, el debate se centra en sacar provecho al conocimiento que se tiene de la dinámica natural del río.

La CHE ha realizado un “Estudio Medioambiental y Socio-Económico” para determinar el impacto que tendría cualquier medida. En 2007 la Conferencia Sectorial de Medio Ambiente aprobó la Estrategia Nacional para el control del mejillón cebrá Actualmente se está trabajando en el Catálogo Español de Especies Exóticas Invasoras. Para su elaboración la

Comisión Nacional para la Protección de la Naturaleza ha creado un Grupo de Trabajo Especial sobre la temática.

En las cuencas afectadas por la plaga se intenta hacer difusión sobre la problemática a través de radio, prensa y televisión, se realizan jornadas informativas y se trabaja con centros escolares (Figura 2). En general los esfuerzos realizados no muestran los resultados deseados (impedir la difusión de la plaga), es necesaria una implicación mayor por parte de la sociedad y sobre todo por parte de los agentes que pueden actuar como vectores de dispersión de la plaga. Para completar estas labores de difusión serían necesarias reuniones entre las partes afectadas (gobiernos locales, pescadores, industriales, agricultores, etc.) para establecer líneas de trabajo conjuntas y conseguir frenar la expansión de la plaga.



Figura 2 Participación en el 3<sup>er</sup> Congreso Nacional De Especies Exóticas Invasoras para informar de la problemática del mejillón cebra

Los trabajos de la CHE se han descrito en diferentes informes y publicaciones (CHE 2002, 2004a, 2004b, 2005a, 2005b, 2006, 2007a, 2007b, 2007c, 2008; Ministerio del Medio Ambiente de España 2007; Duran *et. al.*, 2008, 2010) y se encuentran alojados en la web de la Confederación.

#### 4 **PROBLEMAS DE CONTAMINACIÓN EN LAS INSTALACIONES INDUSTRIALES**

Las condiciones de crecimiento en los sistemas de refrigeración (SRA) a menudo son ideales para los organismos sésiles: el flujo de agua constante asegura la abundancia de los nutrientes y del agua con oxígeno, mientras que se limita el acceso a los predadores. La consecuencia de esto es que un importante “*biofouling*” -definido como crecimientos biológicos indeseados- puede desarrollarse dentro de los SRA. El *biofouling* puede causar restricciones en el flujo del agua refrigerante, atasco de los intercambiadores de calor, unas crecientes tasas de corrosión y de pérdida de transferencia de calor, así como mayores costes de control y mantenimiento. Todo esto tiene consecuencias medioambientales y económicas negativas. El *biofouling* suele ser de dos tipos: macro-fouling, con organismos como los mejillones y los hidrozooos; y micro-fouling o bio-lodos, formados por una población microbiana sésil, que incluye bacterias productoras de limo y bacterias anaeróbicas reductoras del sulfato.

El macro-fouling puede causar graves atascos de las tuberías y obras de drenaje, y puede generar la denominada corrosión por erosión, cuando las conchas se quedan en la entrada o dentro de los tubos del intercambiador de calor. Por lo tanto, el crecimiento biológico en el sistema de refrigeración por agua es una amenaza constante para su funcionamiento eficiente. La contaminación de los tubos del intercambiador de calor es un problema sin fin para casi cualquier industria que precise calor o refrigeración. Y exige unos métodos desincrustantes adecuados que impidan dichos problemas. El macro-fouling es muy específico en cuanto a su localización y calidad del agua, tanto en términos de cantidad y variedad de especies.

La elección de un biocida concreto para utilizarlo en un SRA para controlar el micro- y macro-fouling depende de diferentes factores. Dichos factores son:

- *legislación*: en muchos casos las limitaciones normativas constituyen la fuerza impulsora para las técnicas y programas elegidos por las industrias para controlar la contaminación de los SRA
- *eficacia*: el biocida tiene que ser eficaz en esa situación concreta. Sin embargo, conviene entender que un biocida – o un programa de tratamiento del agua refrigerante – que sea eficaz en un sistema, puede que no lo sea en otro sistema, incluso aunque dichos sistemas sean aparentemente idénticos
- *tipo de sistema*: el tipo de sistema determina el tiempo que permanece el agua refrigerante en el SRA, y por lo tanto el tiempo de contacto entre el biocida y el agua refrigerante. En los SRA de un uso, en los que el tiempo de retención es corto, se suelen

utilizar biocidas – oxidantes – de reacción rápida. Los biocidas no oxidantes de reacción lenta sólo se emplean actualmente en los SRA de circuito. La mayoría de los sistemas de refrigeración por agua de circuito en Europa se siguen tratando con hipoclorito de sodio

- *calidad del agua*: la calidad química y biológica del agua influye en la elección del programa de tratamiento para el agua refrigerante, y por ello en la elección del biocida. La aparición de organismos generadores de macro-fouling suele estar muy relacionada con la calidad del agua. Por lo general, la mejora de la calidad del agua de superficie en Holanda ha generado una creciente aparición de macro-fouling en los SRA. Para los microorganismos, el tipo de agua no desempeña un gran papel en la definición de los tipos de organismos encontrados. En teoría, un valor pH de 7 es óptimo para el crecimiento microbiano. Las condiciones ácidas favorecen el crecimiento de hongos y los valores pH superiores a 8 reducen el crecimiento microbiológico. Sin embargo, en la práctica, los microorganismos demuestran ser muy adaptables y pueden colonizar diferentes sistemas
- *interacciones con los productos químicos de otros tratamientos del agua*: la elección de un biocida adecuado también puede estar influida por otros aditivos como los inhibidores de la corrosión y del sarro. Se sabe por ejemplo que los QACs (compuestos cuaternarios de amonio) se neutralizan en parte por biocidas oxidantes y agentes dispersantes aniónicos. Las isotiazolonas por otro lado se estabilizan con hipoclorito de sodio. El ozono es un oxidante tan fuerte que oxidará casi cualquier otro aditivo presente en el agua refrigerante, lo que es concretamente un problema para los inhibidores de la corrosión. Las interacciones entre los aditivos al agua refrigerante son múltiples y no se describen en más detalle en este informe
- *aspectos económicos*: como cualquier otro elemento de los procesos industriales, los sistemas de refrigeración por agua han de funcionar al menor coste posible. En términos de volumen, el agua refrigerante es un flujo de proceso importante, utilizando más del 95 % de todos los flujos de proceso existentes, si se utiliza un sistema de un uso. En la práctica, sin embargo, la atención al diseño, instalación y mantenimiento del SRA tiene una prioridad relativamente baja si se compara con las consecuencias medioambientales de un SRA mal diseñado y/o manejado. Puesto que se presta muy poca atención a los factores del diseño, los tratamientos a menudo tienen que superar inconvenientes debido a diseños incorrectos, y por lo tanto se han de elegir de forma que reduzcan al mínimo el riesgo de contaminación. No se esperan cambios en este aspecto hasta que no haya conciencia de los costes a largo plazo resultantes del funcionamiento y mantenimiento de los SRA mal diseñados.

Para tener una mayor información sobre los posibles efectos del macro-fouling en un sistema de refrigeración por agua, se describen a continuación los diferentes sistemas.

#### 4.1 Tipos de sistemas de refrigeración por agua

Los dos tipos básicos de sistemas de refrigeración por agua son los SRA de un uso y los SRA de circuito cerrado y abierto.

##### 4.1.1 Sistemas de un uso

En los sistemas "de un uso" el agua se bombea desde una fuente (por ejemplo, un río, lago, mar o estuario) y pasa por los intercambiadores de calor. En la mayoría de los casos, el agua calentada se descarga directamente en el agua superficial. La mayoría de los sistemas de un uso tienen unos volúmenes refrigerantes grandes (> 200 MW) y los utilizan los generadores eléctricos de gran escala y las industrias petroquímicas, que -por esta razón- se suelen localizar junto a grandes volúmenes de agua superficial. Por lo general, la calidad del agua y su química son menos restrictivas que en los sistemas de circuito. Los flujos normales para las grandes centrales eléctricas alcanzan los 30 – 45 m<sup>3</sup>/s por 1000 MWe y los tiempos de retención dentro del SRA suelen variar entre los 2 y los 15 minutos. En la Figura 3 se presenta una vista esquemática de un sistema de refrigeración por agua de un uso.

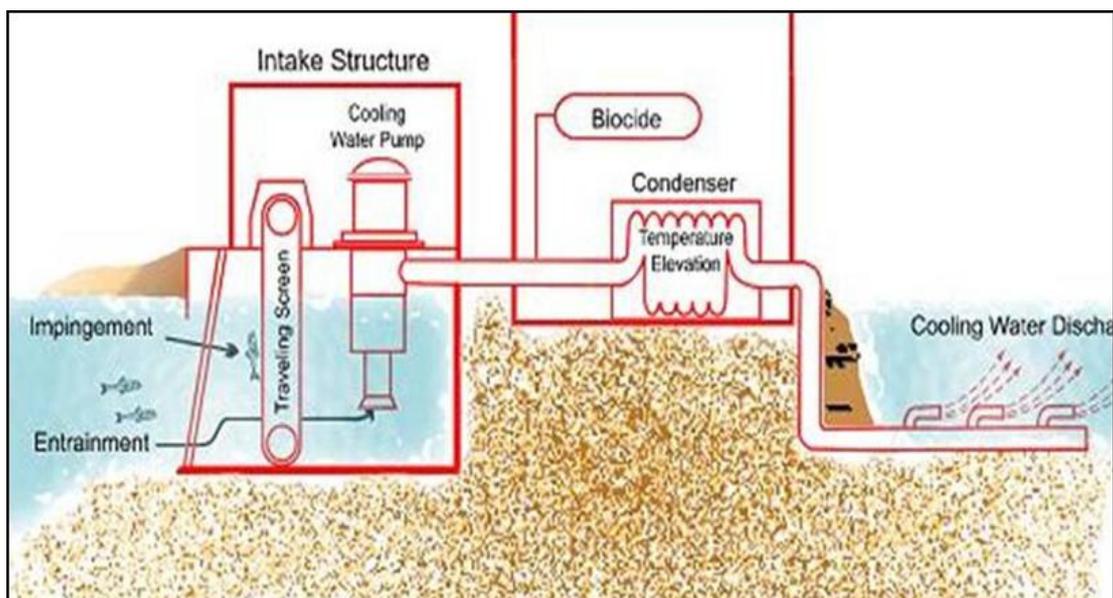


Figura 3 Esquema de un sistema de refrigeración por agua de un uso

La temperatura del agua refrigerante en el lugar de descarga no suele superar los 30 C, ya que ésta es la máxima regulada en Holanda y en otros países de la Unión Europea. En el biofilm en el intercambiador de calor, las temperaturas son más altas que en la masa de agua, aproximadamente hasta 5 C, dependiendo del grosor del biofilm y del material empleado para el intercambiador de calor.

#### 4.1.2 **Sistemas de circuito abierto**

En un SRA de circuito abierto, el agua refrigerante circula por un circuito abierto. El agua que ha pasado por los intercambiadores de calor se devuelve a una torre de refrigeración donde la temperatura se reduce mediante una evaporación refrigerante. El agua refrigerada se recoge en una vasija, generalmente situada debajo de la torre de refrigeración, desde la que se bombea hacia los intercambiadores de calor.

El diseño de la torre se basa en una corriente de aire natural o en una corriente inducida. Las pérdidas de agua las causa la evaporación y las pérdidas por goteo desde la cima de la torre de refrigeración. Debido a la evaporación en la torre, los minerales y los materiales orgánicos existentes en el agua circulante se pueden concentrar hasta un punto en que se produzcan precipitaciones, lo que se llama "sarro". Para manejar el riesgo del sarro, y a veces también la corrosión, cierta cantidad del agua circulante concentrada se purga del sistema. El agua purgada del sistema se denomina "purgación". Para compensar las pérdidas de agua debidas a la purgación, la evaporación, el goteo y las fugas, se añade agua denominada de "relleno". El flujo de agua de relleno utilizada por un sistema de circuito abierto es del 1 al 3% del flujo de un sistema de un uso con la misma capacidad refrigerante. Los flujos de purgación suelen ser del 0,5 - 3 m<sup>3</sup>/hr/MWt, con unos factores de concentración que van del 4 al 1,5. Los tiempos de retención varían entre una hora hasta cuatro días. En la Figura 4 se presenta una vista esquemática de una central eléctrica de circuito abierto.

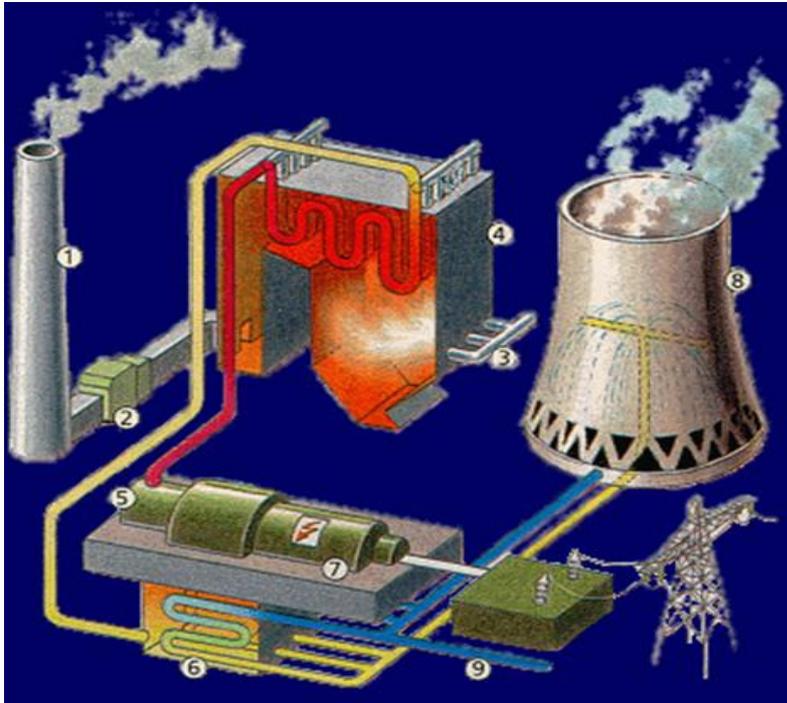


Figura 4 Esquema de una planta de circuito abierto

El agua en un SRA de circuito se puede contaminar por tres fuentes diferentes: 1) el aire que pasa por la torre introduce polvo, microorganismos e intercambia gases, 2) los sólidos en suspensión en el agua, y a veces, 3) fluidos del proceso que gotean desde los intercambiadores de calor. La primera fuente es única de los sistemas de circuito abierto, las otras dos también pueden darse en los SRA de un uso. Desde un punto de vista medioambiental, las fugas de los fluidos del proceso son más problemáticas en los sistemas de un uso, ya que el agua refrigerante se descarga directamente sobre el agua receptora mientras que en un sistema de circuito los contaminantes quedarán temporalmente retenidos. En un SRA de circuito tanto la torre de refrigeración como los intercambiadores de calor son objeto de procesos contaminantes. La contaminación del intercambiador de calor suele ser más grave que la contaminación de la torre de refrigeración, aunque se conocen casos de problemas de funcionamiento debidos a torres de refrigeración seriamente afectadas por biofouling.

Los sistemas de circuito abierto se utilizan básicamente en aplicaciones industriales con una capacidad calorífica que va desde 1 a 100 MWth, así como en centrales eléctricas con capacidades mayores si no hay bastante agua, o si la temperatura del agua receptora es demasiado alta, una situación que se produce en ríos con flujos bajos en los cálidos meses

de verano. En las zonas industriales, la capacidad calorífica suele ser menor que en las centrales eléctricas.

Tres procesos causan la desaparición de un biocida de un SRA de circuito:

- reacciones con materia en suspensión, restos y organismos en el SRA, por ejemplo, debido a la adsorción, hidrólisis, conversión en otros compuestos; todo esto hace que el biocida sea ineficaz en el SRA. El consumo total de biocida en estos procesos se denomina “demanda de biocida”
- la corriente de la purgación se lleva un tanto por ciento
- el flujo de aire a través de la torre de refrigeración arranca al biocida del agua.

En la práctica, en los SRA de circuitos holandeses, se utiliza el hipoclorito de sodio como biocida en > 90% de los sistemas de refrigeración por agua de circuito tratados. En otros casos, en la mayoría de los sistemas menores, y en los sistemas con altas cargas orgánicas en las que se necesitaría altas dosis de biocidas oxidantes, se emplean biocidas no oxidantes.

#### 4.1.3 **Sistemas de circuito cerrado**

Existen diversos diseños de sistemas Cerrados de Refrigeración por Agua (CRA). Algunos sistemas tienen componentes con fluidos radioactivos y actúan como barrera entre los fluidos radioactivos y el sistema en servicio. Otros sistemas de CRA se encuentran en el lado del evaporador de un *chiller* de refrigeración (sistemas *chiller*) y algunos enfrían las camisas de los generadores diesel de emergencia. Algunos de los sistemas de CRA enfrían componentes relacionados con la seguridad mientras que otros enfrían componentes no relacionados con la seguridad. A menudo se incluyen sistemas cerrados de agua caliente a baja temperatura (< 82 °C) (a menudo para mantener el calor), basados en el diseño del sistema. Un sistema cerrado se define como “un sistema de tuberías de calefacción o refrigeración en el que el agua o salmuera circulante está totalmente encerrada, a una presión por encima de la presión atmosférica, y aislada completamente de la atmósfera, salvo por el depósito de expansión que se puede abrir a la atmósfera”. El sistema cerrado también se ha definido como “aquel en el que el agua circula en un circuito cerrado con una evaporación o exposición a la atmósfera inexistentes”.

En el Cuadro 1 se presentan algunos datos sobre clases de sistemas de refrigeración por agua y contaminación por tipo de SRA.

Cuadro 1 Características de los sistemas de refrigeración por agua industriales

Características de los sistemas de refrigeración por agua							Datos sobre contaminación			
Tipo	Tiempo de retención	Clase de agua	Flujo de entrada (m <sup>3</sup> /s)	Temp. en masa (°C)	ValorpH	Factor de Concentración	Problemas de contaminación	Organismos del <i>Biofouling</i>	Aditivos a los sistemas de refrigeración por agua	Biocidas usados
De un uso	2-15 min	dulce, salobre, marina	2-60	max. 30	7-9	1	<i>Biofouling</i> Corrosión Sarro <sup>1</sup>	- Macro-fouling: mejillones, ostras, lapas, hidrozoos, anfípodos, gusanos de tubo - Micro-fouling	Biocidas	- Oxidantes (NaOCl el más utilizado en > 90% de los sistemas que usan biocidas)
Circuito abierto	1 hora - 4 días	dulce	0,1-0,2	20-30, a veces más alta	7-9	3-5 <sup>2</sup>	<i>Biofouling</i> Corrosión Sarro Patógenos	- Micro-fouling - Macro-fouling <sup>3</sup> : algas, briozoos, caracoles	Biocidas, inhibidores de la corrosión, inhibidores del sarro, dispersantes <sup>4</sup> , ajuste de pH (ácido)	- Oxidantes (NaOCl el más utilizado en > 90% de los sistemas de refrigeración por agua) - No oxidantes
Circuito cerrado	hasta 6 meses	dulce	0	30-50 y más alta	7-9	No relevante	<i>Biofouling</i> Corrosión	- Micro-fouling (de menor importancia)	Biocidas, inhibidores de la corrosión, dispersantes, ajuste de pH (ácido)	- No oxidantes

<sup>1</sup> El sarro no se suele producir en los SRA de un uso, es un problema importante en los SRA de circuito.

<sup>2</sup> Los valores típicos que se pueden encontrar en la práctica van desde 2 (estaciones generadoras) hasta 9.

<sup>3</sup> El macro-fouling puede ser un problema en los conductos de la toma, pero no en el propio SRA de circuito.

<sup>4</sup> Las cantidades normales son: biocida 1 – 50 mg/L (como compuesto activo); inhibidores de la corrosión 2 – 20 mg/L; agentes para control del sarro 2 – 20 mg/L dispersantes 1 mg/L.

## 5 PROBLEMAS DEL BIOFOULING

El macro-fouling suele quedar confinado en los SRA de un uso, aunque también puede producirse en los conductos de la toma de los SRA de circuito. Dentro de los SRA de circuito, las altas temperaturas y la concentración de sales inhiben su crecimiento. En los sistemas de un uso, las incrustaciones en potencia están directamente asociadas con la fuente del agua, que puede contener partículas de materia, diferentes tipos de restos, microorganismos, macroorganismos y sólidos disueltos. A veces, las fugas de los fluidos del proceso contribuyen. El programa de tratamiento del agua refrigerante se suele limitar a la dosificación de un único biocida.

En los sistemas de circuito abiertos, una contaminación añadida del agua refrigerante se produce en la torre al entrar en contacto con el aire atmosférico. En los SRA de circuito, el programa de control de la contaminación suele llevarse a cabo con una mezcla de diferentes aditivos seleccionados al agua refrigerante. En esta mezcla se suele incluir un biocida, un inhibidor de la corrosión, un inhibidor del sarro y un dispersante. La concentración de cada aditivo va de 1 a 50 mg/l, como ingrediente activo, dependiendo de la naturaleza del problema contaminante y su magnitud. En tanto que en los SRA de un uso, el tratamiento previo del agua refrigerante se limita al uso de un macro-filtro (para impedir la entrada de restos), en los sistemas de circuito abierto, a veces se utiliza la micro-filtración, la floculación y/o la precipitación para mejorar la calidad del agua.

Con el agua refrigerante, una amplia gama de organismos vivos entran en los SRA, que pueden colonizar fácilmente las superficies de hormigón, metal, madera y plástico existentes en los intercambiadores de calor, en los conductos del agua refrigerante y de la torre de refrigeración. Las condiciones de crecimiento en los SRA a menudo son las ideales para los organismos sésiles: el flujo de agua constante asegura la abundancia de nutrientes y de oxígeno, mientras que se limita el acceso a los predadores. La consecuencia de todo esto es que un grave “*biofouling*” - definido como un crecimiento biológico indeseado- puede producirse dentro del SRA. El *biofouling* causa restricciones en el flujo del agua refrigerante, atascos en los intercambiadores de calor, unas crecientes tasas de corrosión y de pérdida de transferencia de calor. Todo ello tiene consecuencias medioambientales y económicas negativas.

El macro-fouling puede causar serios atascos en las tuberías y obras de drenaje, y puede provocar la denominada corrosión por erosión, cuando las conchas se quedan en la entrada o dentro de los tubos del intercambiador de calor. Es un problema muy específico dependiendo de la localización y de la calidad del agua, tanto en términos de cantidad como

de variedad de especies. Altos costes pueden sobrevenir debido a problemas con el macro-fouling y por ello se aconseja que se tenga algún tratamiento que impida su fijación y crecimiento en los sistemas de refrigeración por agua (Connelly, 2007).

Cuando se utilicen productos químicos para prevenir problemas de macro-fouling en los sistemas de refrigeración por agua, hay que tener en cuenta que se pueden producir efectos secundarios como la corrosión o el sarro (en sistemas de circuito). En la elección del producto químico, por lo tanto, se han de tener en cuenta sus posibles efectos secundarios.

## 6 ACTUALES TÉCNICAS DE CONTROL DEL MEJILLÓN CEBRA

La búsqueda de los métodos más eficaces para controlar la contaminación de los SRA se está haciendo desde hace mucho tiempo. El primer artículo importante sobre este tema, en el que se hace referencia concreta a las estaciones generadoras, fue el de Ritchie (1927). Se ha dedicado mucho esfuerzo a desarrollar nuevas tecnologías o a evaluar la aplicabilidad de las metodologías conocidas a la eliminación o erradicación de organismos en los SRA. La mayoría de las tecnologías propuestas o presentadas como medidas preventivas se suelen adoptar de otras aplicaciones diferentes de la del tratamiento del agua de mar.

Como ya se ha indicado, se ha trabajado mucho para encontrar unos tratamientos químicos adecuados y para ahorrar tiempo en su descripción, en el cuadro siguiente presentamos los compuestos existentes diferenciados en compuestos oxidantes y no oxidantes (cuadro 2 y 3). Los biocidas oxidantes incluyen el cloro, bromo y yodo. Estos productos químicos actúan destruyendo las membranas celulares o sus enzimas celulares extras lo que da lugar a la muerte de la célula. Los biocidas no oxidantes incluyen numerosos productos químicos que actúan interfiriendo en una función vital necesaria como el metabolismo o la reproducción. El resultado neto de todas las aplicaciones químicas conocidas es que el producto químico más utilizado sigue siendo el hipoclorito de sodio.

Una de las principales razones del tiempo que ha llevado desarrollar un método adecuado de control del mejillón ha sido la falta de buenos métodos analíticos con los que estimar los residuos del cloro. Siguiendo los métodos de Palin (1975) y el desarrollo de una norma universalmente aceptable para la calibración de métodos para una medición continua on-line en agua dulce (véase Standard Methods, 14<sup>th</sup> edition, 1992), finalmente fue posible comparar entre las determinaciones realizadas en diferentes regiones del mundo. Así se ha llegado a una clara comprensión del modo de acción del cloro en el mejillón, lo que ha dado lugar a los regímenes de control normalizados actuales.

### 6.1 Los biocidas oxidantes

Históricamente, el uso del cloro ha sido el método universal para combatir el micro y macro-fouling. Se conoce bien la dosificación del hipoclorito de sodio necesaria para controlar las especies contaminantes en los sistemas de refrigeración por agua de las estaciones generadoras y las plantas químicas. Más concretamente, la cloración sigue siendo el método anti-fouling mejor conocido y más aplicado, y hasta ahora sus pros superan sus contras. Sin embargo, a principios de la década de los setenta, se identificaron subproductos organohalogenados en los efluentes de las centrales eléctricas durante los procesos de

cloración. Unas primeras pruebas de toxicidad sugirieron que estos subproductos podrían ser tóxicos a nivel del microgramo. Aunque no se han podido confirmar los resultados de toxicidad, es decir, la toxicidad del bromoformo (uno de los subproductos organohalogenados más importantes) varía en miligramos por litro (Jenner *et al.*, 1997; Taylor, 2006), estas posibles implicaciones medioambientales y de salud pública despertaron un primer interés por la búsqueda de alternativas a la cloración como control de micro y macro-fouling. En el Cuadro 2 se presenta un resumen de los biocidas oxidantes más aplicados.

Cuadro 2 Biocidas oxidantes

Grupo	Biocida	Fórmula química	Reacción	Organismos diana
Con base de cloro	Hipoclorito de sodio	NaOCl	Rápida	Todos
	Dicloroisocianurato de sodio	C <sub>3</sub> HCl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Na	Rápida	Todos
	Dioxido de cloro	ClO <sub>2</sub>	Muy rápida	Todos
	Ácido Tricloroisocianúrico	C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	Lenta	Todos
Con base de bromo	Hipoclorito de sodio + NaBr	NaOCl + NaBr	Rápida	Todos
	1-bromo-3-cloro-5,5-dimetilhidantoide (BCDMH)	C <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ClBr NaOCl	Rápida	Todos
Otros	Ozono	O <sub>3</sub>	Muy rápida	Todos
	Peróxido de hidrógeno y ácido peracético	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Rápida, a menos que se estabilice	Todos
	Acido peracético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Rápida	Todos
	Luz ultravioleta (UV)		Rápida	Larvas

En las últimas décadas, se ha trabajado para desarrollar alternativas físicas y químicas que eviten la producción de subproductos durante la cloración del agua superficial. Uno de los métodos físicos es el tratamiento térmico, que es actualmente un método aprobado para controlar el *biofouling* en los grandes circuitos de refrigeración por agua de las estaciones generadoras. Otros biocidas químicos oxidantes, incluidos el ozono, bromo, cloruro de bromo, ácido peracético y peróxido de hidrógeno, también se analizaron como posibles agentes de control del *biofouling*, pero la búsqueda de alternativas se desvaneció hacia

1980. El ácido peracético es un potente oxidante; su potencial oxidante supera el del cloro y el del dióxido de cloro. El hecho de que todos estos oxidantes en el agua de mar emitieran finalmente el mismo ingrediente activo – bromo- debido a la oxidación de los 60 – 65 mg/L de bromo existente en el agua de mar probablemente contribuyó a abandonar la búsqueda, porque lo que se podía encontrar eran unos subproductos halogenados no deseados.

En cuanto a la corrosión química, la experiencia demuestra que con las concentraciones iniciales de cloro de  $> 5$  mg/L FO (oxidante libre) las partes metálicas de los SRA eran vulnerables a la corrosión química. Por lo general, esta concentración no se alcanzará durante las condiciones operativas normalizadas.

### 6.1.1 **Los biocidas con base de cloro**

#### 6.1.1.1 El hipoclorito y el hipobromito

El hipoclorito de sodio ( $\text{NaOCl}$ ) se compra a granel o se puede generar como gas de  $\text{Cl}_2$  con un sistema de electro-cloración mediante electrolisis del agua de mar o salmuera. El hipoclorito almacenado se descompone, dependiendo de la temperatura (Harfst, 1993). El plazo de almacenaje máximo recomendado es un mes. El hipoclorito de sodio que se vende comercialmente presenta una concentración de cloro activa del 10 al 15%, lo que quiere decir que unas siete unidades de peso de hipoclorito de sodio tienen la misma fuerza oxidante que una unidad de peso de cloro gaseoso. Las concentraciones dosificadas siempre se han de expresar en mg/L de  $\text{Cl}_2$ . La solución de hipoclorito comercial se puede utilizar como tal, pero por lo general se diluye antes de dosificarla en unos 500 - 2000 mg/L de  $\text{Cl}_2$  de TRO (oxidante residual total) para mejorar su mezcla con el agua refrigerante.

#### 6.1.1.2 El dicloroisocianurato de sodio

El dicloroisocianurato de sodio es la sal de sodio de una hidroxitriazina clorada y se utiliza como fuente de cloro libre (en la forma de ácido hipocloroso,  $\text{HOCl}$ ) para la desinfección del agua dulce. El dicloroisocianurato de sodio se fabrica como sal anhidro o cini dihidrato. El "Industry Ad Hoc Committee on Isocyanurates" no lo ha evaluado anteriormente. Este Comité consideró la seguridad del dicloroisocianurato de sodio frente a sus posibles usos como desinfectante del agua dulce en situaciones de emergencia, y para su uso rutinario en ciertos suministros de agua.

Cuando se añade dicloroisocianurato de sodio al agua, se hidroliza rápidamente y libera el cloro libre, estableciendo una compleja serie de equilibrios con seis isocianuratos clorados y con cuatro isocianuratos no clorados. Como el cloro libre se consume al reaccionar con el material orgánico en el agua, los cloroisocianuratos rápidamente se disocian y siguen emitiendo cloro libre. La cloración convencional del agua potable con cloro elemental produce diferentes subproductos como resultado de la reacción del cloro libre con la materia orgánica natural. La OMS (Organización Mundial de la Salud) ha tratado de la seguridad de dichos subproductos y ha desarrollado una serie de directrices sobre la calidad del agua potable. Se espera que el uso del dicloroisocianurato de sodio como fuente de cloro libre no produzca más subproductos que los producidos por el uso del cloro elemental.

Los isocianuratos clorados no son dañinos para el ser humano, ya que al entrar en contacto con saliva (con un pH de 7.0), reaccionan con tal rapidez que, en las concentraciones necesarias para producir cloro libre a los niveles generalmente usados en el agua potable, no se detecta resto alguno de los isocianuratos clorados.

#### 6.1.1.3 El dióxido de cloro

Al dióxido de cloro se le está prestando más atención últimamente debido, en primer lugar, a su eficacia como desinfectante del agua dulce para controlar el *biofouling*, y en segundo lugar, a una disminución en la formación de algunos subproductos (Lykins *et.al.*, 1986). Además, el dióxido de cloro no reacciona con los compuestos de nitrógeno para generar aminas halogenadas, como en el caso del hipoclorito de sodio. Es beneficioso tener cargas altas de ciertos compuestos (por ejemplo, amoníaco o glicol) en los sistemas de agua dulce.

El gas concentrado es sensible a la presión y la temperatura, y por ello se ha de generar in-situ. A diferencia del cloro gaseoso, el dióxido de cloro no se disuelve en agua formando ácido hipocloroso o iones de hipoclorito, pero existe en solución como la molécula del dióxido de cloro, ClO<sub>2</sub>. Como tal, la tasa de desinfección del dióxido de cloro en los SRA de un uso no queda afectada por el pH. Lo que a veces se considera una desventaja es el funcionamiento y mantenimiento del generador.

Existen aplicaciones prácticas tanto para los SRA de un uso como para los de circuito. La información sobre su uso con agua de mar sigue siendo limitada. Los efectos toxicológicos del dióxido de cloro utilizado como desinfectante del agua potable son bien conocidos, pero hasta el momento pocos estudios se han centrado en los efectos del ClO<sub>2</sub> en los organismos macro-incrustantes del agua dulce y marina (Hose *et al.*, 1989).

La experiencia práctica con los SRA de un uso en Europa se ha obtenido en una estación generadora costera en Italia. Se realizó trabajo experimental sobre el tratamiento del  $\text{ClO}_2$  en agua de mar, para evaluar su factibilidad, eficacia y grado de aceptación por el medio ambiente comparándolo con la cloración tradicional. Se ha dejado, sin embargo, de aplicar  $\text{ClO}_2$  en las estaciones generadoras (información aportada por CESI - Centro Elettrotecnico Sperimentale Italiano). En España también se ha aplicado el tratamiento de dióxido de cloro a una central nuclear costera. Los resultados mostraban un buen control de la contaminación tanto microbiana como de mejillones. Se encontró una importante disminución en la formación de subproductos de la cloración (CBP, en inglés) comparándolo con el hipoclorito, lo que es difícil de explicar a la luz de la rápida oxidación del bromuro en bromo seguida por la formación de CBP.

En Holanda existe una limitada experiencia práctica con  $\text{ClO}_2$  en SRA, aunque el dióxido de cloro se suele aplicar a los sistemas de agua potable. En un caso experimental con SRA de circuito en la industria química, se vio que la acción anticontaminante era satisfactoria. Sin embargo, se precisaban altas dosis y parecía que el mantenimiento y la seguridad del generador estaban en desventaja.

#### 6.1.1.4 El tricloroisocianúrico

El ácido tricloroisocianúrico es un producto del cloro estabilizado en forma de tableta o granulado, por lo que su reacción, si bien es rápida, lo es menos que la del hipoclorito de sodio líquido. Se ha utilizado en algunos sistemas pequeños (en la industria papelera) en Holanda. Es un compuesto de cloro muy eficaz pero caro en comparación con el hipoclorito de sodio, y sus efectos son a largo plazo en lugar de la reacción instantánea necesaria para un SRA de un uso.

#### 6.1.2 Los biocidas con base de bromo

En algunos SRA de agua dulce, cuando la concentración de  $\text{NH}_4$  es muy alta, el hipoclorito de sodio se dosifica combinándolo con NaBr. Desde el punto de vista de la eficacia anti-incrustación, la dosificación del hipoclorito combinándolo con NaBr - en agua dulce - puede llevar a una disminución de la dosis necesaria, puesto que las bromaminas han mostrado ser mucho más tóxicas que las cloraminas. En agua de mar, con unas concentraciones naturales de Br del 65 mg/l, no tiene sentido añadir NaBr.

El BCDMH (bromoclorodimetilhidantoido) es un biocida de amplio espectro utilizado para controlar el crecimiento microbiano en una amplia gama de pequeños SRA. El BCDMH se hidroliza al instante al entrar en contacto con agua y libera HOBr, el biocida primario, HOCl, y la molécula portadora DMH. Debido a la limitada solubilidad del BCDMH, hay que verterlo en el agua refrigerante mediante un alimentador químico lateral, lo que lo hace más adecuado para sistemas de circuito abierto y no para los grandes SRA de un uso.

### 6.1.3 Otros biocidas oxidantes

#### 6.1.3.1 El ozono

El ozono es un potente oxidante, mucho más que el dióxido de cloro, que a su vez es un oxidante más fuerte que el hipoclorito de sodio. En consecuencia, el ozono reaccionará con todo el material orgánico presente en el agua refrigerante. Por este motivo, el ozono es difícil de usar excepto en un SRA de circuito muy limpio, lo que lo hace inadecuado para aplicarse a los SRA de un uso.

Hay que mencionar que el ozono también generará subproductos como el bromato ( $\text{BrO}_3$ ) y los aldehídos. El nivel de bromato aprobado en agua potable es de 10  $\mu\text{g/l}$  (Real Decreto 140/2003). Disuelto en agua, el ozono es muy tóxico para alevines de agua dulce (LC50 48 hr, aprox. 0,04 mg/l).

#### 6.1.3.2 El peróxido de hidrógeno y el ácido peracético

El peróxido de hidrógeno a veces se utiliza como alguicida o biocida en pequeños SRA de circuito abierto o cerrado. El peróxido de hidrógeno se desintegra fácilmente y reacciona con algunos materiales. Se conoce una aplicación práctica en un SRA en Holanda, en el sector alimentario. Es un sistema de circuito, alimentado con agua desmineralizada, y peróxido de hidrógeno dosificado constantemente en una concentración de 15 ppm. La concentración se mantiene al máximo, porque se necesita que el recuento de bacterias sea bajo. El motivo para seleccionar el peróxido para este SRA es que no añade sales (Cl) al agua refrigerante.

El ácido peracético es muy corrosivo y se aplica a los SRA de circuito para prevenir el micro-fouling. Hay que prestar una atención especial a la elección de la bomba dosificadora, ya que uno de los productos resultantes de su descomposición es el metano que puede ser explosivo al mezclarse óptimamente con oxígeno. En el sector alimentario, mezclas de ácido peracético, ácido acético y peróxido de hidrógeno se aplican en pequeña escala para la

desinfección, pero sólo se conocen pequeñas aplicaciones a SRA y los resultados parecen prometedores. Se necesita una dosificación de 1 a 10 mg/L con un tiempo de retención de 1 a 3 horas, para una reducción del micro-fouling. Para tener efecto sobre el macro-fouling, se necesitaría un tiempo de retención de varios días.

#### 6.1.3.3 La luz ultravioleta (UV)

La luz UV puede matar bacterias en la masa de agua de los sistemas de circuito (Gilpin *et al.*, 1985) y actualmente se suele aplicar en hospitales e industrias alimentarias para esterilizar el agua. Se ha convertido en un popular agente desinfectante en pequeños volúmenes de agua potable y en piscinas a pequeña escala. Recientemente, la capacidad de parte del equipamiento para tratar grandes volúmenes de agua ha llevado a la promoción de la desinfección por UV para los SRA. Pruebas a pequeña escala en Ontario Hydro, Canada, sugieren que la luz UV puede ser eficaz para prevenir la fijación de las larvas que generan posteriormente macrofouling, pero no puede prevenir la fijación de los adultos que entren en el SRA.

La luz UV no es una alternativa total a los biocidas ya que esta técnica no completa el objetivo básico del tratamiento anti-*biofouling* (es decir, controlar las incrustaciones en las superficies de los intercambiadores de calor). La acción descontaminante de la luz UV es preventiva y puede matar a organismos en la masa de agua, pero no ejerce un efecto directo sobre la población sésil presente en las superficies del intercambiador de calor y en otras superficies importantes del SRA. Además, se necesita una claridad mínima concreta del agua para que la luz UV penetre lo suficiente. En los SRA de circuito, este problema se puede solucionar en parte con los filtros. A pesar de estos inconvenientes, la luz UV se puede utilizar como método suplementario para controlar el *biofouling* en los SRA de circuito.

## 6.2 Los biocidas no oxidantes

Los biocidas no oxidantes sólo se aplican a los SRA de circuito en Holanda. Mientras que los biocidas oxidantes ejercen una acción biocida no específica sobre el organismo diana, los biocidas no oxidantes tienen unos modos de acción más concretos sobre la superficie celular (por ejemplo, los QAC), o dentro de la célula, afectando a los procesos metabólicos. De entre los biocidas no oxidantes, las isotiazolonas y los QAC son los más usados en Holanda. Concretamente el biocida glutaraldehído se encuentra en la industria alimentaria.

La aplicación de biocidas no oxidantes sólo se recomienda en aquellos casos en que los biocidas oxidantes no proporcionen la suficiente protección, como en los sistemas con altas cargas orgánicas, o en los SRA de circuito donde no se practica un control diario. En los grandes SRA de circuito, en los que se suele emplear el hipoclorito de sodio, a veces se aplica una monitorización continua para asegurarse de que el nivel correcto de oxidantes libres existe en el circuito. Sin embargo, para muchos SRA de circuitos menores, y para los que están operados por las compañías de suministro de agua que no tienen personal permanente en la zona, se prefiere aplicar biocidas no oxidantes que sufran menos influencia de la calidad del agua.

Otra razón para utilizar los biocidas no oxidantes en vez de los biocidas oxidantes la ilustra un caso de una industria química. En un SRA de circuito abierto, alimentado con agua desmineralizada, se utiliza el nitrito como inhibidor de la corrosión para el acero. La aplicación de los biocidas oxidantes convertiría el nitrito en nitrato, haciendo que el inhibidor de la corrosión no tuviera efecto alguno, y provocando un aumento del riesgo de grietas de corrosión por tensión del nitrato. Por este motivo, se emplean los biocidas no oxidantes, como los QACs, las isotiazolonas, y el glutaraldehido. En el cuadro 3 se presenta una visión general de los biocidas no oxidantes más utilizados.

Cuadro 3 Los biocidas no oxidantes

Grupo	Nombre del Biocida	Fórmula química	Reacción	Periodo de semidesintegración <sup>1)</sup>	Organismos diana
Isotiazolonas	2-metil-4-isotiazolina-3-ona	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>5</sub>	lenta	largo	todos
	5-cloro-2-metilo-4-isotiazolina-3-ona	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ClCNO <sub>5</sub>	lenta	largo, <sup>2)</sup>	todos
	1,2-benzoisotiazolina-3-ona	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	lenta	largo	todos
QAC	cloruro de alquil dimetil etil benzil amonio	R(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NCl-R-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> )-N.Cl	normal	normal	todos
	cloruro de didecil dimetil amonio	C <sub>22</sub> NH <sub>48</sub> .Cl	normal	normal	todos

Grupo	Nombre del Biocida	Fórmula química	Reacción	Periodo de semidesintegración <sup>1)</sup>	Organismos diana
	cloruro de alquil dimetil bencilamonio	R- CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NCl	normal	normal	todos
	poli (dicloruro de oxietileno (dimetiliminio)etileno-(dimetiliminio))	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O. Cl <sub>2</sub>	normal	normal	Todos, mayormente se usa como algicida
Mexel	Aminas alifáticas		normal	normal	En su mayoría micro-organismos
Otros	b-bromo-b-nitroestireno	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> Br	rápida	corto	Todos
	2,2-ditiobisbenzamida	C <sub>14</sub> S <sub>2</sub> NH <sub>10</sub> <sup>3)</sup>		-	-
	metilenobistiocianato	CH <sub>2</sub> (SCN) 2	rápida	corto	todos, excepto algas
	2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol (BNPD)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>4</sub> Br	normal	largo	todos, excepto algas
	2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida (DBNPA)	C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O Br <sub>2</sub>	rápida	corto	todos
	glutaraldehido	CHO- (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - CHO	normal	normal	todos, excepto hongos y algas

- <sup>1)</sup> Basado en hidrólisis. El periodo de semidesintegración de los biocidas no oxidantes varía bastante con la temperatura y el valor pH. Dicha variación puede ser hasta del x100. En este cuadro un periodo corto se define como de 0 a 10 horas, normal como de 10 horas a 7 días y largo de 7 días y más.
- <sup>2)</sup> Se dice que el periodo de semidesintegración del 5-cloro-2metyl isothiazolona es menor que el de las isotiazolonas no cloradas citadas.
- <sup>3)</sup> Sin información disponible.

Por lo general, las compañías suministradoras de agua aconsejan utilizar dosis de choque relativamente altas de biocidas no oxidantes, en lugar de dosis continuas bajas. Una

dosificación baja continua de biocidas no oxidantes es muy probable que cree tolerancia. Las amebas, por ejemplo, han demostrado ser capaces de adaptarse en un corto espacio de tiempo a dosis de biocidas alternativos en los sistemas de circuito abierto. Como entre las amebas se puede refugiar la *Legionella* sp. y otras que son patógenas en sí mismas, pudiendo causar enfermedades humanas, estos resultados son importantes para diseñar unas estrategias eficaces para controlar los patógenos en las torres de refrigeración.

### 6.2.1 Las isotiazolonas

Los biocidas isotiazolones se suelen utilizar actualmente para el control microbiano en una amplia gama de industrias, incluyendo el agua refrigerante y el papel. Estos biocidas son eficaces en concentraciones bajas, estables en uso, de acción rápida para inhibir el desarrollo y el metabolismo, y controlan el desarrollo del *biofilm*. Los estudios iniciales sobre el destino y disipación de las isotiazolonas en el medio ambiente los publicaron Krzeminski *et al.* (1975). Desde este primer trabajo, los requisitos normativos han cambiado y nuevos métodos y protocolos se han concretado para realizar estudios medioambientales.

### 6.2.2 Los QAC

Algunos compuestos cuaternarios de amonio (QAC, en inglés) se utilizan como biocidas en sistemas de refrigeración por agua. Al principio estos compuestos solo se aplicaban a los sistemas de circuito, pero desde la invasión del mejillón cebra en los Estados Unidos, también se utilizan los QAC en sistemas de refrigeración por agua de un uso como alternativa al hipoclorito de sodio (Diamond *et al.*, 1993). Los compuestos cuaternarios de amonio son sales orgánicas. El catión consiste en un átomo de nitrógeno central unido a cuatro grupos orgánicos. El anión es un ión de cloro. Los QAC son agentes catiónicos de actividad superficial, que se ven como unos líquidos claros y ligeramente viscosos. La carga positiva del átomo de nitrógeno le permite al QAC adsorberse rápida y fuertemente mediante el intercambio de iones con los sedimentos, sólidos en suspensión, minerales arcillosos, materia orgánica, microorganismos y otras superficies de carga negativa. Los coeficientes conocidos de adsorción de suciedad ( $K_D$ ) de los QAC, utilizados en los detergentes, van desde los 10.000 hasta 200.000. Los QAC son muy solubles en agua y tienen unos coeficientes de partición agua-octanol relativamente bajos (Boethling, 1984). La actividad biocida de los QAC está relacionada con su actividad superficial. Los QAC se adhieren rápidamente a las paredes y membranas celulares e interfieren con el metabolismo (Reck, 1982). En el cuadro 4 se presentan los productos biocidas comerciales utilizados como

biocidas del agua refrigerante, que tienen a los QAC como ingrediente activo (Diamond *et al.*, 1993).

Cuadro 4 Fórmulas comerciales que contienen compuestos cuaternarios de amonio

Producto <sup>1)</sup>	Bulab 6002	Calgon H-130	Calgon DM-DACC	Clam-Trol CT-1	Macro-Trol 7326
DDMBAC				X	X
DDEBAC					X
TDMBAC				X	X
TDEBAC					X
HDMBAC				X	X
ODMBAC					X
DD <sub>10</sub> DMAC		X			
DMDACC			X		
WSCP	X				
DGH <sup>2)</sup>				X	

DDMBAC = cloruro de n-dodecil-n,n-dimetil benzilo

DDEBAC = cloruro de n-dodecil-n,n-dimetil etil benzil amonio

TDMBAC = cloruro de n-tetradecil-n,n-dimetil bencil amonio

TDEBAC = cloruro de n-tetradecil -n,n-dimetil etilbencil amonio

HDMBAC = cloruro de n-hexadecil -n,n-dimetil bencil amonio

ODMBAC = cloruro de n-octadecil -n,n-dimetil bencil amonio

DDDMAC = cloruro de n-tetradecil -n,n-dimetil bencil amonio

DMDACC = poli (cloruro de dimetil dialilo -n,n-dimetil bencil amonio)

WSCP = poli (dicloruro de oxietileno(dimetilimino)etileno –(dimetilimino)etileno)

DGH = clorhidrato de dodecilguanidina

(Siglas de productos en inglés)

### 6.2.3 Mexel

El producto Mexel lo desarrolló la empresa francesa MEXEL Industries en 1990. La emulsión Mexel 432/0 está compuesta por aminas alifáticas. Las aminas alifáticas se caracterizan por tener una parte hidrofílica compuesta por funciones de amina o alcohol, y por una parte hidrofóbica compuesta por cadenas carbonáceas. Debido a esta composición hidrofílica/hidrofóbica, las aminas alifáticas son atraídas y rechazadas a la vez por el agua. Es por eso que se les llama "anfifilas" o de forma más general "tensoactivos".

El producto comercial Mexel 432/0 es un líquido amarillento no homogéneo formado por aminas. El Mexel 432/0 es un producto alcalino (pH 11,3), que no contiene compuestos

cuaternarios de amonio, derivados aromáticos, metales pesados, o halidos. El producto tiene una densidad de 0,998 y se puede guardar a temperatura ambiente durante varios meses. Debido a las propiedades físicas y químicas del Mexel 432/0, el producto asciende a la superficie cuando se dispersa en agua.

El producto Mexel 432/0 tiene propiedades desincrustantes y anti-corrosión de acuerdo con IfAM ('Comparative study of the efficacy of three different compounds against corrosion of 316 L stainless steel in synthetic seawater medium'. Institute for Applied Microbiology, University of Tennessee) e IFREMER ('Etude de l'efficacite en milieu marin de BLUE CARE 3024'. Rapport Preliminaire). Y por lo tanto, pudiera ser una alternativa a las comunes técnicas desincrustantes que utilizan los biocidas oxidantes como el hipoclorito. La actividad desincrustante del producto se basa en sus propiedades tensoactivas, tal y como se ve en la Figura 5. El producto impide la fijación y crecimiento y fuerza a los mejillones a irse del sistema de refrigeración por agua.

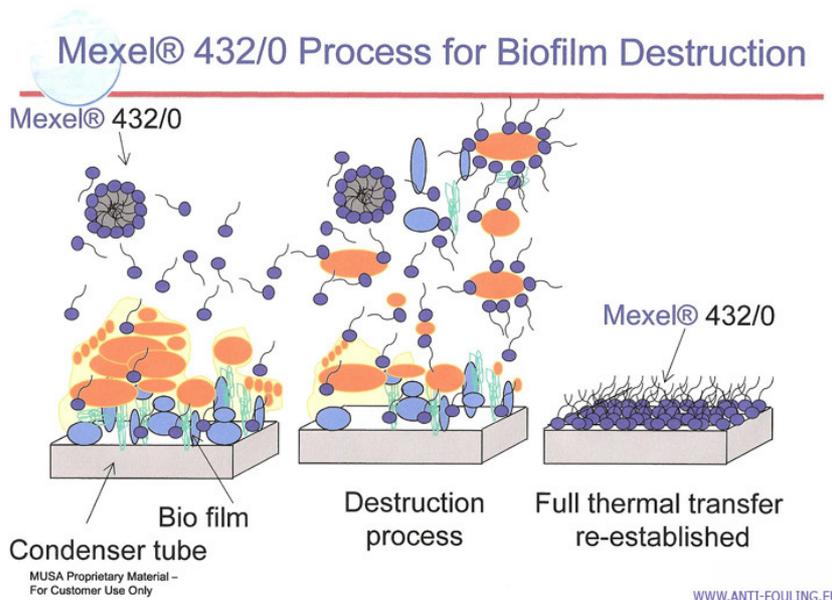


Figura 5 Actividad desincrustante del Mexel 432/0 (Fuente: Mexel Industries)

La actividad desincrustante del Mexel 432/0 se ha probado en agua dulce y agua de mar. Las pruebas desincrustantes en Francia, realizadas por EdF (Khalanski 1993a; 1993b) en la central eléctrica de Le Havre mostraron la nueva protección que el producto Mexel 432/0 suponía contra el mejillón azul (*Mytilus edulis*), lapa (*Balanus sp.*), e hidrozoos. En esta central, el producto Mexel 432/0 se inyectó diariamente en una concentración nominal de

6 mg/l durante 30 minutos. En estas condiciones, la concentración residual de Mexel 432/0 en la entrada del condensador es de unos 3 mg/l y en la descarga de unos 0,2 a 2,5 mg/l dependiendo de la unidad tratada y del número de unidades que estaban en funcionamiento. Esta central eléctrica está utilizando Mexel 432/0 con éxito desde 1996 en la unidad 1 (9 m<sup>3</sup>/s), desde 1997 en la unidad 2 (22 m<sup>3</sup>/s) y desde 2006 en la unidad 4 (22 m<sup>3</sup>/s).

KEMA realizó varios estudios y pruebas a mediados de los años noventa en su propio laboratorio y en estaciones generadoras. La prueba en la Estación Generadora de Maasvlakte (540MW) se realizó en 1997. En la estación generadora se realizaron pruebas a plena escala en una de las dos unidades (flujo de agua refrigerante 18 m<sup>3</sup>/seg). De estas pruebas se concluyó que el Mexel 432 tenía un efecto reductor en la formación de biofouling en un sistema de refrigeración por agua con un efecto desincrustante. El producto Mexel se tenía que verter varias veces al día para crear un film y por lo menos una vez al día para mantenerlo. Sin embargo, el efecto era mucho menor que usando hipoclorito y no constituía una completa estrategia desincrustante, Mexel 432 no era un aditivo coste-eficiente que redujera el grave biofouling existente in-situ.

Cuando se vierte en un sistema de refrigeración por agua en el que el *biofouling* (mejillones, ostras, lapas u otros organismos macro-fouling) ya se encuentra presente es muy difícil establecer una película Mexel eficaz. Esto se debe a que la actividad del producto en la dosis utilizada se realiza en su mayor parte sobre la fase larval. Si la concentración de sólidos en suspensión y de compuestos cambia cada día, es muy difícil estabilizar la concentración de Mexel residual y lograr un tratamiento eficaz.

También hay que indicar que no existe información fiable sobre la posible degradación del producto existente en el agua descargada en agua dulce y en agua de mar. Las pruebas sobre bio-degradación del producto Mexel sólo se han llevado a cabo en agua dulce. Los resultados de dichas pruebas muestran que el índice de la bio-degradación depende de la propia prueba: en algunos casos, la degradación biológica supera el 60 %, y en otros casos la bio-degradación es inferior al 60 %. Estas diferencias parecen estar relacionadas con la actividad bacterio-estática del producto en altas concentraciones.

#### 6.2.3.1 La toxicidad de Mexel

El producto Mexel 432/336/0 aparece, según el 'Algemene Beoordelings Methodiek' (la Metodología de Evaluación General) tal y como se describe en el artículo 'Assessment of substances and preparations within the context of the implementation of the water discharge policy' publicado en mayo del 2000 por el Comité de Gestión del Agua Integrada), clasificada

como “tóxico para los organismos acuáticos” con una intensidad de descontaminación ‘B’ similar al 7B. Teniendo en cuenta la toxicidad del propio producto hacia las especies acuáticas (<1 mg/L), se ha propuesto clasificar al producto Mexel 432/336/0 como ‘muy tóxico para los organismos acuáticos’ con una intensidad de descontaminación ‘B’ similar al 5B (TNO, 2009).

Según MEXEL Industries, los productos Mexel 432/336/0 y Mexel 432/0 tienen las mismas propiedades físico-químicas y toxicológicas. La fórmula del Mexel 432/336/0 es similar a la del producto Mexel 432/0. Es una reformulación de este último producto, para coincidir con la directiva 98/8/EC del Parlamento Europeo referente a la introducción de productos biocidas en el mercado (BPD). Esta reformulación tiene un 1,7% del producto Mexel 432/0 y se corresponde a la sustitución de una alquilamina no aparecida en el BPD por otra, que tiene la misma cadena alquil, notificada en el BPD.

El mecanismo de acción del Mexel 432/0 es que el producto actúa rápidamente, alterando los epitelios de las branquias (Arehmouch, 1998; Giamberini *et al.*, 1993, 1996). Según dicho mecanismo, el nivel de toxicidad es bajo para los mamíferos o los organismos acuáticos que tengan branquias protegidas, pero relativamente alto para los organismos acuáticos cuyas branquias estén protegidas sólo por una capa de mucosidad. Las pruebas de toxicidad realizadas con el producto Mexel 432/0 han mostrado los siguientes resultados:

- para el alga de agua dulce, *Pseudokirchneriella subcapitata*, las concentraciones eficaces que implican una reducción del 50% (EC50) de la biomasa o de la tasa de crecimiento a las 72 horas son respectivamente de 170 µg/l y 230 µg/l (SGS, 2006a)
- para el alga de agua de mar, *Phaeodactylum tricornutum*, dichos valores son 250 µg/l y 100 µg/l, respectivamente (SGS, 2007)
- para la *Photobacterium phosphoreum*, mediante la prueba Microtox test®, las concentraciones que inhiben el 50% de la bioluminiscencia bacteriana (IC50) a los 5 y 15 minutos de exposición son respectivamente 6,2 y 5,4 mg/l (Coulon, 1993)
- para los crustáceos de agua dulce y sobre todo *Daphnia magna*, la concentración que inhibe el 50% de la movilidad (IC50) a las 48 horas de exposición es 630 µg/l (SGS, 2006b)
- para el copépodo marino *Acartia tonsa*, la LC50 de 48 horas es 960 µg/l (SGS, 2007)
- para el pez de agua dulce, *Brachydanio rerio*, y el pez de agua de mar *Scophthalmus maximus*, la LC50 de 96 horas son respectivamente 850 µg/l (SGS, 2006c) y 3,7 mg/l (SGS, 2007)
- para el pez de agua de mar, *Dicentrarchus labrax*, la exposición directa a 5-6 mg/l de Mexel 432 durante un periodo diario de 30 minutos no produce su muerte ni graves efectos tóxicos (KEMA, 1997a).

### 6.2.3.2 La bio-degradación

Según los productores de las sustancias, las sustancias activas utilizadas en el producto Mexel 432/0 se clasifican como bio-degradables. Para la alquilamina soluble, se midió una bio-degradación definitiva del 96% en 12 días (NICNAS, 1992). Además, para bajas sustancias solubles, según los datos de Toxicology/Regulatory Services, Inc. (2002), el modelo utilizado predice una rápida foto-degradación ( $t_{1/2}$  era de 0,7 horas). El modelo no calculó su estabilidad en agua. El transporte y distribución estimados de estos productos químicos era del 11% en agua y 89% en sedimentos. Sobre la base de los datos para los demás productos químicos en la categoría de las aminas FND ("Fatty Nitrogen Derived"), la bio-degradación de estos productos químicos es de esperar si se emplean unos procedimientos adecuados que aseguren su biodisponibilidad.

La literatura muestra que la principal estrategia utilizada por los microorganismos para degradar las cadenas alquil de los tensoactivos consiste en separar la cabeza hidrofílica de la cola hidrofóbica mediante una oxidasa-N u O. La cadena carbonácea hidrofílica se transforma en un primer compuesto alcanal mediante una dehidrogenasa alquilamina (Kravetz, 1981; White, 1993; White & Russel, 1994; Yoshimura, 1980; Yoshimura *et al.*, 1980). A continuación, este compuesto se transforma de inmediato en ácidos grasos, que se degradan aún más por la oxidación  $\beta$  en dióxido de carbono, agua y biomasa. En ambos casos, la pérdida de la naturaleza tensoactiva del compuesto se alcanza rápidamente (White, 1993; White & Russel, 1994), dando lugar a un producto más hidrofílico y luego menos soluble en tejidos grasos.

Se realizaron muchas pruebas sobre Mexel 432/0, bajo diferentes condiciones físico-químicas, para estudiar su desaparición en la fase acuosa:

- en agua desmineralizada y en ausencia de agitación, las soluciones de Mexel 432/0 son estables por un largo periodo de tiempo. A los 21-28 días de incubación, aproximadamente del 68,3% al 92,1% de la concentración nominal de Mexel 432/0 se encuentra en la solución (Allonier, *et al.*, 1997)
- en agua reconstituida con diferentes rasgos físico-químicos (sólidos en suspensión, materia orgánica disuelta, etc.) entre el 9,1% y el 68,6% de la concentración de Mexel 432/0 desapareció en la fase acuosa en pocos segundos (Allonier, *et al.*, 1997). Esta 'demanda inmediata' también se observa en agua natural y puede alcanzar el 81%. Esta es la razón de que haya que evaluar la concentración nominal necesaria durante el uso de Mexel 432/0. Tras esta demanda inmediata, se observó una reducción en las concentraciones de Mexel 432/0 durante un tiempo

- en agua de río, del 97,4% al 99,8% de Mexel 432/0 no aparecerá a los 21 días de incubación y tras agitar el agua con una barra magnética, pero la inyección de aire incrementará sobre todo la reducción de Mexel 432/0 (Allonier, *et al.*, 1997)
- la demanda química de oxígeno (DQO) de Mexel 432/0 es de 453 g O<sub>2</sub>/kg (Bourdon, 2001)
- Las cepas de bacterias *Pseudomonas aeruginosa* pueden crecer, en un medio de cultivo líquido Simmons sin carbono, utilizando concentraciones de Mexel 432/0 del 10 al 100 mg/L como la única fuente de carbono (Allonier & Khalanski, 1996).

### 6.3 Los recubrimientos

A partir de la primera patente conocida en 1625, hacia 1870 existían más de 300 pinturas anti-incrustantes registradas. La mayoría de las fórmulas utilizan biocidas para matar los organismos mediante un proceso lixivante que utiliza metales pesados o compuestos organometálicos. Otros metales pesados se han añadido para proporcionar propiedades anti-incrustantes y anti-corrosivas.

El cobre ha sido el compuesto tradicional utilizado como biocida en las pinturas desincrustantes. Se dice que la concentración de cobre existente en las pinturas desincrustantes es del 10-30%, pero se ha llegado a utilizar hasta el 50%. Normalmente se utiliza óxido de cobre (Cu<sub>2</sub>O) como biocida, aunque también se emplean sulfocianuro de cobre (CuSCN) y el metal de cobre.

El mercurio se añadió como biocida a las pinturas desincrustantes en el pasado, empleándose tanto el mercurio inorgánico como el mercurio orgánico. La concentración de mercurio en pinturas es incierta pero se puede haber añadido hasta un 5% a la pintura. En el pasado también se utilizó el arsénico como biocida en las pinturas desincrustantes. El plomo se ha añadido a las pinturas desincrustantes como estabilizador, pigmento y biocida; los compuestos inorgánicos y organoplómicos se usan en pinturas marinas. La concentración de plomo en las pinturas suele ser del 1-5%. Anteriormente el plomo se utilizaba ampliamente en las pinturas anti-corrosivas, aunque actualmente se ha sustituido en gran parte por el zinc y el aluminio. En el pasado el cadmio y el cromo también se añadieron a las pinturas para darles color y propiedades anti-corrosivas.

A finales de los años sesenta, una importante revolución se produjo en las pinturas desincrustantes con el desarrollo de las denominadas pinturas de auto-pulido, en las que los compuestos organometálicos de estaño se unían químicamente a la base polímero. Este

compuesto organometálico de estaño sustituyó a las tradicionales pinturas desincrustantes de cobre, gracias a sus excelentes propiedades desincrustantes. El índice lixiviante de estas pinturas se controla porque el biocida se libera cuando el agua del mar reacciona con la capa superficial de la pintura. Una vez que la capa superficial se ha desgastado, la reacción de liberación del biocida se inicia de nuevo con la siguiente capa. De esta forma, el índice lixiviante es el mismo a lo largo de toda la vida de la pintura – y puede hacer que los buques lleguen hasta los 60 meses sin ser pintados de nuevo. El óxido tributilestaño (TBTO, en inglés) fue el compuesto organometálico de estaño más utilizado con el trifenilo-estaño (TPT, en inglés). La cantidad de compuestos organometálicos de estaño en pinturas es por lo general del 10-15%.

En los años 70 y 80, se hizo evidente que había un precio que pagar por las eficaces pinturas desincrustantes de auto-pulido que contenían TBTO. Los estudios medioambientales empezaron a aportar pruebas de que los compuestos organometálicos de estaño persisten en el agua y en los sedimentos, matando a cualquier vida marina además de la que se pega a los cascos de los barcos, y posiblemente entrando en la cadena alimentaria. Concretamente, se vio que el TBTO causaba deformaciones en las conchas de las ostras, cambios de sexo (imposex) en buccinos y respuesta inmune, neurotóxica y efectos genéticos en otras especies marinas.

En 1990, a consecuencia de esta persistencia, la Comisión para Protección del Medio Marino de la Organización Marítima Internacional (OMI) aprobó una resolución en la que se recomendaba a los gobiernos que tomaran medidas para eliminar las pinturas desincrustantes que contuvieran TBTO. Propuso una prohibición al uso de pinturas desincrustantes con TBTO aplicable a partir de enero del 2003 y la prohibición de la presencia de dichas pinturas en la superficie de los buques a partir de enero del 2008 (Yebra *et al.*, 2004).

Alternativas a los sistemas organometálicos de estaño abarcan los recubrimientos basados en el cobre (incluye el óxido de cobre (I) / óxido cuproso), piritionato de cinc, SeaNine 211, Irgarol 1051 y pintura de vinilo o clorida (incluye diclofluanido, clorotalonilo), rellenos con cobre y biocidas o sistemas biocidas basados en silicio. Diferentes pesticidas se utilizaron como biocidas anti-fouling. Algunos ejemplos de estos pesticidas son el Diuron y Zineb. También se utilizó el DDT como biocida y es posible que otros pesticidas clorados persistentes se hayan utilizado como anti-incrustantes. Muchos de estos compuestos tóxicos eran persistentes, dados a la bioacumulación y dañinos para el entorno marítimo. En la última década, la preocupación ambiental sobre el efecto a largo plazo de los biocidas desincrustantes lixiviables ha llevado a un creciente interés por el desarrollo de alternativas

apropiadas al medio ambiente. Varios productos han llegado al mercado y defienden su eficacia preventiva del *biofouling* marino de forma apropiada al medio ambiente. Muchas investigaciones están centradas en compuestos tóxicos bio-degradables y en inhibidores de la adhesión no tóxicos. Aunque, según la información de la "IMO Anti-Fouling Convention: TBTO Alternatives", muchas empresas producen activamente productos desincrustantes sin biocidas, la mayoría de los productos desincrustantes siguen siendo biocidas. Alternativas a los recubrimientos desincrustantes con base organometálica de estaño se dividen en las siguientes clases:

- Recubrimientos biocidas:
  - recubrimientos que liberan biocidas y biocidas de refuerzo
  - recubrimientos de copolímero de auto-pulido (SPC, en inglés)
  - recubrimientos con resistencia natural (biocidas naturales) y recubrimientos desincrustantes enzimáticos
  - recubrimientos de resina epoxy con cobre/níquel
  - recubrimientos con nanotecnología de base de cobre
  - recubrimientos conductores de electricidad
- Recubrimientos para eliminar incrustaciones. Recubrimientos con una energía superficial muy baja y con un acabado superficial menos áspero que en los recubrimientos biocidas tradicionales. En consecuencia, la fuerza de adhesión de la vida marina colonizante es menor:
  - recubrimientos de SPC sin biocida
  - recubrimientos no adherentes
  - recubrimientos estenoprohilúricos
  - recubrimientos de fibra no tóxica.

Sin embargo, aunque casi todos los recubrimientos se han formulado para que posean cierta resistencia a la abrasión, una tecnología basada en la deposición de soluciones químicas, se centra principalmente en dicho atributo.

La aplicación de recubrimientos en los conductos de agua refrigerante y en otras superficies de plantas eléctricas está bien documentada y existen diversos recubrimientos desarrollados para esta función. En Holanda, los recubrimientos no se suelen utilizar mucho en las captaciones de agua refrigerante de las plantas eléctricas, aunque las pinturas y recubrimientos desincrustantes han desempeñado un papel importante en la reducción de la fijación y crecimiento de incrustaciones. Pueden reducir de forma indirecta la cantidad de biocida necesario para un control correcto.

Por lo general, se distingue entre recubrimientos y pinturas tóxicas y no tóxicas. Los recubrimientos no tóxicos para eliminar incrustaciones debilitan el vínculo adhesivo existente entre el organismo, película o depósito y el recubrimiento. El producto más prometedor disponible en este momento para los sistemas de refrigeración por agua son los recubrimientos de base de siliconas y de fluoropolímeros no tóxicos que repelen las incrustaciones. Aunque los recubrimientos que repelen las incrustaciones pueden quedar cubiertos por crecimientos biológicos, la tasa de contaminación es bastante menor y se suele limpiar con el flujo del agua refrigerante.

Los recubrimientos de base de silicona o de fluoropolímero se han de aplicar a superficies bien limpias y secas, o a hormigón limpio y casi seco (5% o menos de humedad) encima de las correspondientes capas de imprimación de resina epóxica. Por esta razón, es una técnica más difícil de aplicar en las instalaciones existentes, en las que la sequedad es más difícil de obtener que en los sistemas de refrigeración por agua recién construidos. En los sistemas de refrigeración por agua los recubrimientos repelentes pueden durar hasta 10 años (que incluye una capa de acabado a los 5 años). Los recubrimientos de base de fluoropolímero son más duros que los de base de silicona.

Los programas de pruebas han demostrado que los recubrimientos de base de silicona tienen un mejor rendimiento que otras superficies debido a una tasa de acumulación de incrustaciones más lenta, una tendencia a descamarse, y la facilidad de limpieza (Musalli, 1989; Meyer & Baier, 1992; Watermann *et al.*, 1997). Al principio se pensó que la mala resistencia a la abrasión y al desgaste de los elastómeros de silicona impediría su uso general como desincrustantes marinos, pero que tenían un uso en potencia en las estaciones generadoras costeras, en alta mar y en acuicultura (Milne & Callow, 1984). Sin embargo, las pinturas de silicona han demostrado todo su potencial en los ensayos con barcos (Brady *et al.*, 1987; Matsushita & Ogawi, 1993), así como para controlar las incrustaciones de las redes de los criaderos de salmones y resistir al mejillón cebra invasor de los conductos del agua refrigerante en las estaciones generadoras de los Grandes Lagos (Leitch & Puzzuoli, 1992). Algunos resultados prácticos son los siguientes:

- el Electric Power Research Institute (EPRI) de los Estados Unidos evaluó 30 recubrimientos no tóxicos repelentes por su control de la suciedad contaminante en superficies de acero y hormigón y descubrió que los recubrimientos de silicona tenían mejores resultados con una previsión de vida de dos a cuatro años (Musalli, 1989)
- en Italia se hicieron pruebas de exposición de dos años de duración sobre un conjunto de paneles cubiertos con recubrimientos de base de silicona, con y sin aditivos, y los resultados se compararon con conjuntos de paneles recubiertos con pintura de resina epóxica no tóxica y de cobre ablativa (Terlizzi *et al.*, 2000). Los recubrimientos que mejor

funcionaron fueron los de silicona repelentes sin aditivos, y estos tenían una importante influencia sobre la composición de la población invasora, llevándola a las primeras fases de colonización y demostrando que no eran buenos para una colonización por poblaciones maduras debido a su baja energía superficial. El estudio llevó a la conclusión de que el recubrimiento de silicona representaba una alternativa al uso de las pinturas desincrustantes biocidas. También se vio que había que hacer mejoras en aspectos como la delaminación y la abrasión

- la disminución de macro-fouling en los recubrimientos de silicona repelentes puede deberse, al menos en parte, a factores bióticos. Los experimentos con jaulas demostraron que el desarrollo de las incrustaciones en los paneles enjaulados era mucho mayor que en los paneles fuera de jaulas o enjaulados en parte, y sugieren que los predadores y el roce influyen en el desarrollo de la población (Swain *et al.*, 1998). Las implicaciones de estos hallazgos eran que los recubrimientos de silicona expuestos en entornos con altos niveles de actividad biótica funcionarían bien pero que, en entornos donde no hubiera predadores, se produciría una alta contaminación
- los recubrimientos de goma de silicona anti-incrustantes que han demostrado merecer pruebas a gran escala son Bioclean BC y Bioclean DX (CMP Chugoku), Biox (Kansai Paint Co.), y Exsil 2200 (GE Silicones). Dos gomas de silicona más que parecen prometedoras, al menos en exposiciones a corto plazo, son Intersleek y CSL 560 (CSL Silicones, Inc., anteriormente Serrnatech). De estas cinco gomas de siliconas, la primera que se aprobó a partir de sus primeras pruebas fue Bioclean DX. Las otras marcas han sufrido una o más repeticiones hasta que han logrado un funcionamiento aceptable. Bioclean sigue proporcionando una protección “correcta” a los seis años pero, aunque el recubrimiento sigue intacto, sus características anti-incrustantes se van desvaneciendo (Gross, 1994).

Las desventajas de los sistemas con silicona son su caro precio, la mayor dificultad para aplicarla que la de las pinturas biocidas, su fragilidad mecánica y persistencia. Este último aspecto es importante en lo que respecta a la silicona despegándose y perdiéndose en el mar y a la exudación de aceites de silicona. Otro problema adicional es que estos sistemas no se pueden aplicar sobre productos de un único componente y por lo tanto no se pueden emplear encima de los métodos ya existentes. Griffith & Bultman (1997) advierten que, si algún defecto en el recubrimiento de silicona permite que una lapa inmadura alcance una fijación sólida, el recubrimiento quedará comprometido en ese punto. Nuevas investigaciones se han realizado intentando mejorar tanto la duración como las propiedades repelentes de la contaminación en los recubrimientos repelentes. La duración de la capacidad repelente de los elastómeros de silicona varía según la formulación desde unos pocos años hasta los 12 (Callow, 1996).

En las siguientes fotografías se presenta el uso de diferentes tipos de recubrimientos. A la izquierda aparece una fotografía de una rejilla no recubierta y a la derecha, una rejilla recubierta con diferentes productos. Las rejillas se metieron en agua de mar desde abril hasta octubre.



Figura 6 Prueba con diferentes recubrimientos, a la izquierda rejilla no recubierta y a la derecha rejilla recubierta

#### 6.4 El choque osmótico

En teoría se puede aplicar un choque osmótico tanto a los sistemas de agua dulce o de agua de mar, metiéndoles agua salada y agua dulce respectivamente. Como resultado, las células del organismo pueden sufrir los efectos de la presión interna seguidos por la lisis celular o bien el que sea deficiente en agua, lo que resultará en muerte. La técnica es difícil de aplicar utilizando agua salada para combatir el *biofouling* en SRA de agua dulce, por los posibles problemas de corrosión y los aspectos medioambientales de la descarga del agua salada.

Los mejillones cebra requieren unas cantidades umbral o mínimas de Na, K, Mg y Cl para sobrevivir. No toleran el agua desionizada por un plazo de tiempo largo. El plazo letal para una mortalidad del 50% (LT<sub>50</sub>) es < 4. Otros bivalvos de agua dulce toleran el agua desionizada durante meses sin mortalidad alguna (Dietz *et al.*, 1994; Krogh, 1939; McCorkle & Dietz, 1980; Murphy & Dietz, 1976; Scheide & Dietz, 1982).

El umbral de salinidad para la vida de los mejillones cebra varía. En las zonas "nativas", el mejillón cebra necesita de 0,5 a 3,5 gr/L en la cuenca del mar Negro (Liakhnovich *et al.*,

1994), y de 0,2 a 2 gr/L en el norte del mar Caspio y en el delta del río Volga (Karpevich, 1953). En la región del delta en Holanda, los mejillones cebrá aparecen en estanques con una salinidad estable de hasta 4 g/L (Wolff, 1969). Existen numerosos informes de que los dreisénidos aparecen con una salinidad que va desde los 4 a los 5 g/L en las aguas salobres de Europa y Rusia (Klimowicz, 1958; Jarvekiilg, 1984; Lamanova, 1970; Schloesser *et al.*, 1994). En la región del mar Báltico, *D. polymorpha* suele habitar aguas que van desde aguas dulces hasta los 6,0 g/L (Jarvekulg, 1979), en el golfo de Finlandia, aparece en el estuario del río Neva (generalmente con agua dulce) hasta en la bahía de Luga (6 – 7 g/L) (Antzulevich *et al.*, 1992) y en el Canal de Kiel desde 3,8 a 6,2 g/L (Strayer & Smith, 1993). Son abundantes en el norte del mar Caspio con una salinidad de 6 a 9 g/L, pero sin embargo no aparecen en el agua del mar con salinidades de 13 g/L (Strayer & Smith, 1993). Fueron abundantes por todo el mar Aral con una salinidad de 10 g/L; cuando las extracciones de agua elevaron la salinidad del mar, las poblaciones de mejillones empezaron a disminuir hacia los 12 g/L y habían desaparecido totalmente cuando la salinidad alcanzó los 14 g/L (Strayer & Smith, 1993). También se han encontrado dreisénidos en los tramos cubiertos por las mareas del río San Lorenzo y los estuarios de América del Norte (Mellina & Rasmussen, 1994; Strayer & Smith, 1993). Estos mejillones tienden a ser más pequeños en una salinidad alta lo que sugiere que no sobreviven más allá de un año o que crecen más despacio. Estas aguas salobres mantienen las poblaciones gracias a las larvas de *D. polymorpha* procedentes de los ríos.

De la información obtenida en la literatura, podemos concluir que:

- los límites de salinidad para *D. polymorpha* no dependen sólo de los niveles de salinidad, sino también de la tasa de cambio de la salinidad y de la composición de la sal. Muestran una mayor tolerancia a los niveles altos de salinidad cuando el incremento de salinidad es gradual y no repentino
- la fase larval parece ser la más tolerante a la salinidad. La fase post-larval es más sensible a los compuestos no oxidantes que cualquier otra fase vital del mejillón, incluyendo la larval. Los cambios en las características físicas de la fase post-larval deben ser los responsables de ese incremento de sensibilidad
- si las larvas entran en un sistema cuando la salinidad es inferior a 4 g/L, la población podrá sobrevivir si la fase post-larval se desarrolla hasta la fase adulta antes de que la salinidad suba por encima de los 4 g/L
- *D. polymorpha* tolera una salinidad moderada cuando es constante (8 - 12 g/L), pero a niveles menores (0,5 g/L), si la salinidad sufre cambios constantes como en los estuarios de marea, presenta menos tolerancia

- *D. polymorpha* puede sobrevivir durante meses después de una transferencia súbita desde agua de estanque hasta cerca de los 3,5 g/L NaCl incrementando la concentración de potasio
- la primera erradicación con éxito del mejillón ceba utilizando el KCl (100 mg/L) se llevó a cabo en los Estados Unidos mediante un periodo de dosificación de tres semanas
- *D. polymorpha* tiene una tolerancia al pH que va desde 9,0 al 9,5.

## 6.5 Los métodos físicos

Además de los métodos químicos, también se pueden utilizar métodos físicos para prevenir la fijación y/o disminuir el número de individuos fijados. Diversas técnicas pueden reducir los efectos de la posible contaminación de los tubos de los intercambiadores de calor u otras partes del SRA, sin necesidad de desconectarlos. Algunos métodos sólo se pueden aplicar a unos SRA o intercambiadores de calor concretos, mientras otros tienen una aplicación universal.

### 6.5.1 La filtración

#### 6.5.1.1 La microfiltración

La microfiltración es un método que disminuye la carga de zooplancton o fitoplancton (larvas incluidas) del agua refrigerante, y que además reduce la carga orgánica. En consecuencia, se reduce la demanda de biocida. Los métodos existentes son la filtración al vacío con tambores cilíndricos giratorios y la filtración por arena. Debido a los grandes volúmenes de agua tratados, la microfiltración no es una opción factible hasta ahora para los grandes SRA de un uso.

Recientemente se han desarrollado unos microfiltros de contra-lavado constante con mallas de 50-100  $\mu\text{m}$  de tamaño, de los que se dice que dan una eficaz protección contra el macro-fouling. Se dice que estos filtros aceptan flujos relativamente potentes de agua (hasta 4  $\text{m}^3/\text{s}$ ). Las primeras fases de los mejillones y las lapas tienen longitudes superiores a 150  $\mu\text{m}$ , por lo que un microfiltro con una anchura de malla de 75  $\mu\text{m}$  es muy probable que sea una protección eficaz contra la entrada de larvas de mejillones y lapas. Estos filtros precisan un flujo de contra-lavado y causan una pérdida de presión en los SRA.

KEMA puso a prueba la eficacia de un "Taprogge" de 75 $\mu\text{m}$  en el SRA auxiliar de la unidad 10 (320 Mwe), en la estación generadora 'Bergum' holandesa. El agua refrigerante se

tomaba del lago Bergum y fluía por el filtro a unos 190 m<sup>3</sup>/h. Los resultados de la prueba demostraron que debido a los altos niveles de (zoo)plancton existentes en el lago Bergum el filtro se estaba limpiando cada 2 minutos, lo que no es deseable en un funcionamiento constante (KEMA,1998). Sin embargo, este tipo de aplicación es prometedora para el futuro. Taprogge (1996) estimó que los costes de compra de la unidad de microfiltración 'Taprogge' (de 75 µm) capaz de filtrar 648 m<sup>3</sup> de agua a la hora serían 58.700, Euros.

#### 6.5.1.2 La filtración de flujo parcial

Las técnicas de filtración de flujo parcial – que sólo filtran parte (2 - 3%) del flujo de agua refrigerante del circuito – son una técnica eficaz para reducir al mínimo los sólidos en suspensión totales existentes en un SRA de circuito. Las técnicas más utilizadas son los filtros de arena rápidos y los filtros de contra-lavado constante, que retienen partículas con una talla mínima de 20 µm. Se está utilizando cada vez más la filtración de flujo parcial en los SRA de circuito.

La filtración rápida en arena es el primer paso en el tratamiento del agua potable en Holanda. Un estudio realizado por KEMA en la compañía proveedora de agua potable en Nieuwegein, sobre el grado en que se filtraban las larvas de mejillones en los filtros de arena, demostró que más del 99% de las larvas quedaban retenidas en la capa de arena. Así se consiguió una importante disminución (> 50%) en el uso del hipoclorito como desincrustante en el conducto de distribución a larga distancia.

La práctica en la industria química ha demostrado que la filtración de flujo parcial con filtros de arena reduce considerablemente el uso de biocidas (90%) en los SRA de circuito, al ejercer una acción de filtrado mecánica y biológica combinada. Si se opera incorrectamente existe el riesgo de que el filtro de arena se convierta en una fuente añadida de bacterias anaeróbicas reductoras de azufre, incrementando los problemas de control de la corrosión. Más información sobre el modo de funcionamiento de estos filtros se encuentra en Capdeville y Rols, 1992.

Parece ser aconsejable desconectar el filtro de arena del flujo parcial cuando se realice la dosificación de choque con el hipoclorito de sodio. Así se evita la destrucción del biofilm existente en la capa de arena, que implicaría una liberación innecesaria de nutrientes en el agua del circuito, donde alimentaría a los microorganismos. Una segunda razón para desconectar temporalmente el filtro de flujo parcial es que provoca una demanda de biocida extra directa, que no responde al objetivo primario de las dosis de biocida: mantener limpias las superficies de los intercambiadores de calor.

En resumen, un filtro de flujo parcial elimina los nutrientes del agua circulante y por ello reduce el riesgo de crecimientos microbiológicos en las superficies del intercambiador de calor. Hay que evitar que los biocidas se utilicen para matar a la población microbiana de la capa de arena. Es aconsejable optimizar la aplicación de los filtros de flujo parcial en los SRA de circuito porque su uso puede dar lugar a una importante reducción del biocida utilizado. Por ejemplo, nuevas investigaciones en otros materiales filtrantes además de la arena podrían conseguir una mejor eficacia.

Los anteriores comentarios se aplican a todos los biocidas, aunque algunos biocidas no oxidantes (*e.g.* los QAC) es más probable que sean neutralizados por la materia orgánica que otros (*e.g.* las isotiazolonas).

#### 6.5.1.3 El filtro Alfa Laval (FAL)

Los sistemas de filtros se utilizan para evitar la fijación y el crecimiento de mejillones en los sistemas de refrigeración por agua, y para evitar que se bloquee el filtro se utilizan filtros con auto-lavado. El sistema de filtros Alfa Laval (FAL) es de este tipo. Este filtro retiene partículas sólidas de > 1 mm, que pueden producir daños en la integridad de las superficies del sistema de refrigeración por agua y de los intercambiadores de calor. El FAL es un filtro a presión, diseñado específicamente para filtrar partículas grandes (rango mm) en las corrientes de agua sin tratar, como por ejemplo las captaciones de agua de ríos, lagos o el mar. El agua sin tratar se filtra mediante un cesto-filtro con un tamaño de malla de 1 mm. Cada cierto tiempo el filtro se contra-lava automáticamente. La capacidad filtrante determina el modelo necesario.

Los costes para la fabricación e implantación de dicho filtro son altos. También está el trabajo de hacer funcionar los filtros, de controlar su limpieza y el flujo de filtración para mantener una tasa óptima de filtrado y evitar los atascos. Además, hay que quitar el material retenido residual, probablemente como residuos y que habrá que tratar antes de enviar al vertedero.

También hay que indicar que estos sistemas de filtros dejan pasar larvas menores de 1 mm, que pueden fijarse pasado el filtro. Estos mejillones colonizadores producen grandes problemas si sólo se aplica este sistema de filtrado como método anti-incrustación.

#### 6.5.1.4 Zebra Mussel Filter Systems, Inc.

Esta empresa fabrica sistemas de filtrado con un tamaño de malla de 20 micrones que debería bastar para impedir la entrada de larvas en la fase veliger. Sin embargo, la capacidad máxima es de unos 10 litros por segundo lo que es demasiado pequeño para las instalaciones industriales. Además, debido al pequeño tamaño de la malla estos sistemas son muy dados a atascarse.

#### 6.5.2 **La velocidad del agua en un sistema de refrigeración por agua**

La velocidad del agua y la potencialmente compleja hidrodinámica del diseño del circuito son factores importantes en la 'capacidad contaminable' de un sistema de refrigeración por agua concreto. La fijación de las larvas y la habilidad de los organismos fijados para permanecer sobre una superficie dada dependen en gran parte de la velocidad del agua. Algunas especies están bien adaptadas a cursos de agua lentos o incluso a agua estancada, mientras que otras precisan fuertes corrientes.

La velocidad del agua varía bastante dentro de los circuitos de refrigeración por agua, desde la toma de agua hasta el punto de descarga. Es lenta cerca de los sistemas de filtrado, como las rejillas circulantes y en las vasijas, sobre todo las vasijas de la torre de refrigeración. Es rápida en las tuberías que llevan a los intercambiadores de calor y en los propios intercambiadores de calor. También hay que tener en cuenta el sistema de bombeado del circuito ya que puede provocar variaciones en el flujo local e incluso periodos de estancamiento.

Para los organismos que se fijan en las paredes del sistema, la renovación rutinaria de agua de un sistema de refrigeración es un factor muy favorable ya que les proporciona una fuente de nutrientes y oxígeno en disolución. Por esta razón, cuando la velocidad del agua no es excesiva, los organismos muestran un crecimiento óptimo, generalmente más rápido que el de la población en un entorno natural. Cuando la velocidad excede un umbral crítico, las larvas ya no pueden fijarse y los adultos no se alimentan bien, pueden incluso llegar a soltarse de la base. Cuando el agua no circula, el oxígeno en disolución se convierte en el factor limitante y puede provocar muerte por asfixia en una a tres semanas, dependiendo de la temperatura y de los organismos existentes.

#### 6.5.2.1 La velocidad del agua en los conductos

Al diseñar un SRA, hay que dejar el mínimo de zonas estancadas y de curvas fuertes en los conductos y los intercambiadores de calor (por ejemplo, los pozos de registro y los puntos muertos). En las zonas estancadas, el crecimiento biológico florece porque la velocidad del agua es baja lo que favorece la fijación de organismos del *biofouling*. Además, la transferencia en masa de biocidas al biofilm se reducirá si la velocidad del agua es demasiado baja. Esto es muy importante dentro de los SRA de un uso en aquellos lugares en los que el macro-fouling es un problema. La velocidad del agua, por lo tanto, es un importantísimo factor en el diseño de los conductos de agua refrigerante y los intercambiadores de calor. La baja velocidad del agua favorece la precipitación de restos en general, y permite la fijación del macro-fouling. Una regla básica para los conductos de agua refrigerante es mantener la velocidad por encima de los 2,5 m/s, para evitar lo más posible la fijación de macro-fouling.

#### 6.5.2.2 La velocidad del agua en los SRA de agua dulce

En los sistemas de refrigeración por agua dulce de un uso, el mejillón cebrador es la especie de concha dura más importante en la generación de macro-fouling. En aguas naturales, el mejillón cebrador tolera una amplia gama de velocidades desde 0,05 – 1,0 m/s (Leglize and Ollivier 1981). Las larvas post-veligers (de <1 mm) son más sensibles a la corriente que los adultos ya que su fuerza de fijación es dos veces menor (Ackerman et al., 1995). Esta especie no se encuentra en aguas que circulen a 2 m/s, aunque algunos ejemplares aislados pueden resistir estas velocidades. En varios sistemas de refrigeración por agua, el mejillón cebrador aparece en gran número en aguas con velocidades de 10 – 50 cm/s, pero no en aquellas partes del circuito donde la velocidad del agua supere el valor de 1 m/s.

#### 6.5.3 El tratamiento térmico

El tratamiento térmico o “Thermoshock” es un conocido método de control (véase también Figura 4) (Jenner 1982; Jenner y Janssen-Mommen, 1992; Rajagopal et al., 2005). El tratamiento térmico consiste en calentar el agua refrigerante hasta una temperatura de 35-40°C mediante un circuito (parcial), y mantenerla así 2,5 horas. El tratamiento térmico se consigue haciendo circular el agua calentada del condensador hasta la toma de agua del circuito. Cada vez que el agua pasa por el condensador, se añade más calor con lo que se aumenta la temperatura del agua refrigerante. El tiempo necesario para subir la temperatura hasta los ~40°C depende de la temperatura inicial del agua refrigerante de la cantidad de

pérdidas térmicas y del volumen de agua que haya que calentar. Por lo general, lleva de 1 a 3 horas alcanzar la temperatura objetivo. Estos factores varían con la disposición de la estación y según las condiciones medioambientales, como la temperatura del lago en el momento del tratamiento. Este tipo de tratamiento, sin embargo, queda limitado a unas cuantas centrales por el hecho de que se necesita instalar un diseño especial para el sistema de refrigeración en una etapa temprana de la construcción de la central. Las adaptaciones posteriores suelen ser caras o difíciles técnicamente.

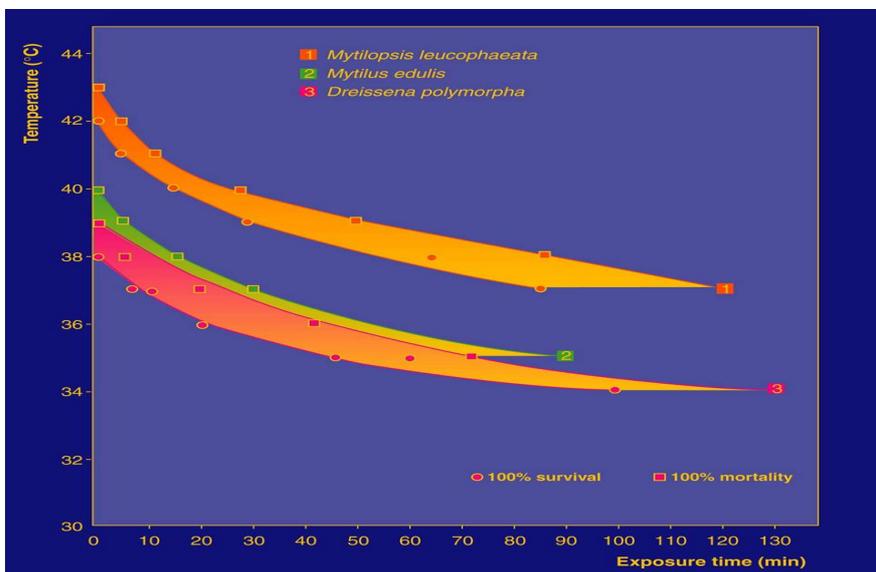


Figura 7 Comparación de la mortalidad (100%) en el tiempo. Fuente: van der Velde et al.,1997

En la actualidad, en Holanda, el “Thermoshock” se aplica a dos unidades con refrigeración por agua dulce y a dos unidades con refrigeración por agua de mar. En este país, la curva de mortalidad de *D. polymorpha* es unos 4 °C más baja que la del *Mytilus edulis* y *Mytilopsis leucophaeata* (Figura 7). Hay que indicar que los resultados son válidos para las condiciones climáticas encontradas en las aguas continentales y costeras de Holanda. Las poblaciones de mejillones de diferentes localizaciones geográficas, con diferentes temperaturas del agua, pueden soportar temperaturas letales superiores o inferiores durante el tratamiento térmico tal y como mostró Graham et al. (1975) en California. Se vió que las temperaturas letales son de 2 a 3 grados más altas para los mejillones aclimatados a las temperaturas altas del agua. Recientemente, KEMA ha estudiado la eficacia del tratamiento ‘thermo-shock’ para controlar al mejillón quagga (*D. rostriformis bugensis*) en comparación con su

eficacia sobre el mejillón cebra en Holanda. Una mortalidad del cien por cien en el mejillón quagga se alcanzaba tras un tratamiento a 35°C durante un periodo de dos horas. El mejillón cebra, sin embargo, mostró una tasa de mortalidad inferior y el mejillón quagga es más sensible al tratamiento térmico que el mejillón cebra. Las ventajas del tratamiento térmico incluyen un mínimo impacto medioambiental y unos costes de operación y mantenimiento relativamente bajos. Los inconvenientes son el alto coste en el diseño y construcción y la pérdida de producción incluso durante los fines de semana durante una carga baja.

#### 6.5.4 **La tecnología sónica**

El principio físico que subyace a la aplicación del sonido es que la vibración creada, por la energía asociada a la transmisión del sonido, eliminará los depósitos de las superficies al hacerlos vibrar. La cavitación producida por la propagación de las ondas sónicas en una fase constante cerca de la superficie del depósito, también ayudará al proceso de eliminación. Claudi y Mackie (1994) describen que la energía acústica en una frecuencia de 39 a 41 kHz fragmenta las fases tempranas del mejillón en unos pocos segundos. También mató a adultos fijados en un periodo de 19 a 24 horas. El principal inconveniente de la técnica son los altos costes de energía necesarios y el posible daño a la integridad del SRA. Hasta la fecha no existen dispositivos comerciales con esta técnica, lo que limita el valor práctico de la misma. No se conoce ninguna aplicación en Europa.

#### 6.5.5 **Los campos electromagnéticos**

Un tratamiento electrofísico en sustitución del tratamiento químico convencional es el sistema acondicionador de fluido electrónico Hydroflow de la empresa Hydropath (Inglaterra). El sistema detiene la formación de sarro en las tuberías, calderas y otro equipamiento creando un núcleo en el agua al que las sales creadoras de sarro se pegan a consecuencia de los cambios de temperatura y presión. En lugar de incrustarse en las tuberías y otras superficies, los cristales en suspensión se van con el agua. Los experimentos realizados en la central eléctrica de Haifa (Israel), utilizando el sistema Hydroflow en un intercambiador de calor alimentado por agua de mar, mostraron actividad desincrustante tanto para micro como macro-fouling.

## 6.6 Los aspectos de diseño del Sistema de Refrigeración por Agua

Muchas características de diseño y distribución influyen directa o indirectamente en la cantidad de biocida necesaria para conseguir un correcto control del *biofouling* en un SRA en funcionamiento. En el apartado 6.5.2 se menciona la velocidad del agua en las tuberías que puede tener un impacto positivo para el control de las incrustaciones.

Muchas técnicas desincrustantes requieren la integración de dispositivos especiales en el SRA. Algunos ejemplos son los filtros, los aparatos de limpieza mecánicos, los sistemas de contra-lavado, los circuitos para tratamiento térmico del agua o puntos y rejillas especiales dosificadoras. Los dispositivos también pueden tener una naturaleza más simple, por ejemplo, las conexiones para los aparatos de monitorización química y biológica.

Las captaciones de agua se deben diseñar de forma que la entrada de peces, restos, material orgánico e inorgánico, incluso la materia en suspensión, sea mínima. Los filtros gigantes, como las rejillas filtradoras rotatorias, combinándolas con las rejillas contra restos de limpieza automática, son útiles para impedir que las partículas grandes (> 5 mm) entren en el SRA.

Al diseñar un SRA, hay que dejar el mínimo de zonas estancadas y de curvas fuertes en los conductos y los intercambiadores de calor (por ejemplo, los pozos de registro y los puntos muertos). En las zonas estancadas, el crecimiento biológico florece porque la velocidad del agua es baja lo que favorece la fijación de organismos del *biofouling*. Además, la transferencia en masa de biocidas al biofilm se reducirá si la velocidad del agua es demasiado baja. Esto es muy importante en los SRA de un uso en aquellos lugares en los que el macro-fouling es un problema. La velocidad del agua, por lo tanto, es un importantísimo factor en el diseño de los conductos de agua refrigerante y los intercambiadores de calor. La velocidad baja del agua favorece la precipitación de restos en general, y permite la fijación del macro-fouling. Una regla básica para los conductos de agua refrigerante es mantener la velocidad por encima de los 2,5 m/s, para evitar lo más posible la fijación del macro-fouling. En los tubos del intercambiador de calor, la velocidad se debe mantener por encima de los 2,5 m/s para lograr una transferencia térmica eficaz y para impedir la fijación del macro-fouling. Condensadores con tubos de T soportan velocidades del agua de hasta 3 m/s sin problema alguno. Velocidades del agua demasiado altas, sin embargo, introducen un riesgo de erosión por corrosión. Las velocidades de agua críticas dependen en gran parte del tipo de material utilizado (por ejemplo, 7 m/s para el acero al carbono, 2 m/s para las aleaciones de 90/10 Cu/Ni).

Los intercambiadores de calor de titanio han demostrado ser a prueba de corrosión, hasta en lugares en los que se utiliza agua de mar como refrigerante, bajo serias condiciones contaminantes. Los microorganismos colonizan los tubos de titanio mucho más rápido que los intercambiadores de calor de una aleación de cobre, por lo que es necesario instalar un sistema de limpieza con esponjas on-line.

Hay que tener en cuenta las siguientes medidas preventivas durante el diseño de un SRA:

- eliminar las zonas en las que la velocidad del agua sea baja (por ejemplo, exceso de tuberías, empalmes, pozos de registro)
- aplicación de líneas hidrodinámicas a las superficies, evitando las curvas agudas
- evitar sobredimensionar las captaciones, porque suelen sufrir una fuerte contaminación
- diseñar las captaciones de forma que la entrada de restos sea mínima
- eliminar las velocidades bajas del agua en los conductos refrigerantes ( $< 2,5$  m/s)
- eliminar las velocidades bajas del agua en los tubos del intercambiador de calor ( $< 2$  m/s)
- aplicar recubrimientos no tóxicos repelentes a los puntos sensibles a la contaminación
- utilizar materiales resistentes a la corrosión en los intercambiadores de calor (por ejemplo, el titanio)
- utilizar plástico reforzado en los conductos, intercambiador de calor y cajas de entrada y salida.

En el diseño del SRA, hay que tener en cuenta lo siguiente:

- diseñar la toma de agua refrigerante conforme a la directriz BAT en lo que respecta a la velocidad de toma de agua, enrejillado contra restos y filtros, incluido un sistema de salida de peces
- dosificadores que procuren una buena mezcla del biocida con el agua refrigerante
- uso de la dosis prevista, o de una dosificación por sección
- conexiones en conductos pequeños para los dispositivos de monitorización en los puntos esenciales (por ejemplo, el intercambiador de calor).

## 7 **TECNICAS INNOVADORAS PARA CONTROLAR EL MEJILLÓN CEBRA**

Se mantiene un desarrollo continuo de nuevas investigaciones para controlar al mejillón ceбра en los sistemas de refrigeración por agua. Los dos principales factores clave que estimulan la investigación de nuevas técnicas son unos costes y un impacto medioambiental menores. En este capítulo se describen algunas de estas nuevas técnicas.

### 7.1 **BioBalas**

La Universidad de Cambridge ha desarrollado un nuevo e innovador método para lograr una eficaz reducción del mejillón de agua dulce (*Dreissena sp.*)(Aldridge *et.al.* 2006, Costa *et.al.* 2008). Con este método, formas cristalinas de compuestos activos (biocidas) se recubren por una capa digerible, que se denominan BioBalas. El cloruro de potasio (KCl) y los compuestos cuaternarios de amonio (QAC) han mostrado ser unos compuestos interesantes y eficaces en la eliminación de los mejillones ceбра. No obstante, la dosificación de KCl y de QAC en un sistema de refrigeración por agua puede tener sus inconvenientes como la cantidad necesaria y la descarga del exceso de partículas disueltas de los QAC que habría que neutralizarse. Pero con las dosis químicas de las BioBalas la mayoría de estos inconvenientes se evitan. Los mejillones ingerirían BioBalas como alimento y por lo tanto no cerrarían las valvas inmediatamente en reacción a un compuesto tóxico. El cierre de las valvas es la reacción natural del mejillón cuando se le expone a un compuesto tóxico (por ejemplo, el cloro). El cierre de las valvas reduce bastante el efecto de la dosificación porque el mejillón cambia su metabolismo al anaeróbico y sobrevive con sus reservas. La hipótesis de que el mejillón no cerraría las valvas de inmediato cuando se vierten las BioBalas se demostró en un estudio relizado por KEMA en sus laboratorios de Arnhem (2008). Esto lleva a una reducción muy eficaz de los mejillones. Ya se han realizado varias pruebas con éxito en el Reino Unido, y en la mayoría de dichas pruebas se han utilizado BioBalas de KCl. Estas pruebas las realizó la Universidad de Cambridge (Aldridge *et al.*, 2006). En la Figura 8 se presenta un esquema del principio de las BioBalas.

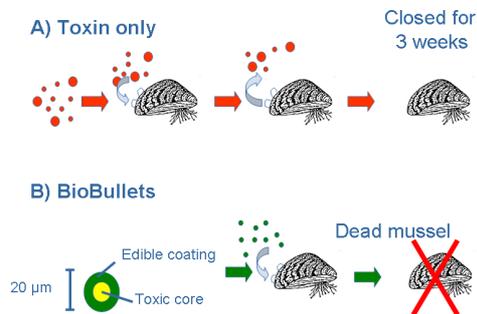


Figura 8 Principio de las BioBalas (Fuente: Dr. Aldridge)

KEMA también probó ambos tipos de BioBalas en 2008 con mejillones de agua dulce (tanto el cebra como el quagga). De estos resultados se llega a la conclusión de que se ha comprobado el principio de las BioBalas en la eliminación de las incrustaciones de mejillones. Concretamente las BioBalas de QAC fueron muy efectivas. Sin embargo, para poder utilizarlas en una central eléctrica habría que optimizar la dosificación. Para los circuitos de agua refrigerante más pequeños podría ser una opción útil. También habría que estudiar la necesidad de verter bentonita en el área de descarga para ligar los compuestos QAC libres y hacerlos inofensivos.

Durante las pruebas en el Reino Unido, la Agencia del Medioambiente aceptó un límite de descarga de compuestos QAC en el agua potable de 10 mg/l.

Las BioBalas parecen ser una atractiva alternativa para la reducción de la plaga de mejillones en términos de eficacia y tiempo de dosificación. Sin embargo, su efecto en otros organismos invasores (por ejemplo, los hydrozoos) se desconoce y habría que estudiarse.

Pros:

- dosificación diana para mejillones
- sin dosificación excesiva / ni descarga de productos químicos “no utilizados”
- no afecta a otros organismos en el agua

Inconvenientes:

- sólo los especímenes mayores comen la cantidad suficiente de BioBalas
- la cantidad de material necesario para tratar todo el volumen del agua refrigerante
- Relativamente caro comparándolo con el cloro.

## 7.2 Zequanox™

Zequanox™ es un pesticida microbiano elaborado con *Pseudomonas fluorescens* CL145A (Pf CL145A), bacteria presente habitualmente en el suelo, desarrollado en América del Norte. Representa un primer producto selectivo y bueno con el medioambiente para controlar a los mejillones invasores cebra y quagga. En un anterior artículo, el Museo del Estado de Nueva York descubrió que el Pf CL145A era muy selectivo y eficaz en la eliminación de dreisénidos. Amplias pruebas de ecotoxicidad de organismos no diana han demostrado que no daña a otras especies. Hace poco, Marrone Bio Innovations (MBI) ha estado trabajando para hacer realidad el potencial comercial del Pf CL145A. MBI ha aislado, identificado y cuantificado algunos de los nuevos productos químicos existentes en el Pf CL145A responsables de su actividad selectiva contra los mejillones invasores. Estos nuevos productos químicos tienen potencial como una nueva familia de molusquicidas específicos. MBI ha optimizado el proceso de fermentación para producir altas concentraciones de los compuestos activos existentes en el Pf CL145A. Actualmente están desarrollando unas fórmulas estables a partir de células muertas del Pf CL145A que sean rentables y buenos para el usuario.

En el 2009, MBI empezó a fabricar Zequanox™ para realizar ensayos de campo en instalaciones electrogeneradoras. MBI trabaja con sus clientes para dirigir el desarrollo del producto. Zequanox™ cumple los criterios de la EPA para su inscripción como pesticida de riesgo reducido; MBI esperaba su inscripción en la EPA para el mes de junio del 2010, aunque no poseemos confirmación de la misma. Aunque se sigue trabajando en el producto, MBI está dispuesto a suministrar Zequanox™ a los clientes iniciales después de la inscripción en la EPA para sustituir a los actuales moluscucidas menos selectivos. A principios del 2010, MBI suministraría Zequanox™ a la Oficina de Reclamaciones de los Estados Unidos para que trate sus instalaciones a lo largo del río Colorado bajo una inscripción de Exención por Uso en Emergencia por la Sección 18 de la EPA FIFRA, aunque tampoco se ha podido confirmar.

### Pros:

- todos los mejillones cebra, sin importar tamaño, son susceptibles a esta bacteria
- es probable que también sea eficaz contra otros bivalvos filtrantes.

### Inconvenientes:

- afecta a otros organismos no diana en las aguas receptoras
- producción en masa de la bacteria no disponible
- falta de conocimientos sobre la formulación celular bacteriana para un almacenaje a largo plazo

- se realizaron ensayos piloto, pero no se probaron experimentalmente en centrales eléctricas
- detalles adicionales sobre su efecto en otras especies no diana.

### 7.3 Los recubrimientos antiincrustantes limpios

Para intentar descubrir anti-incrustantes que tuvieran una huella medioambiental reducida, se probaron la endocannabinoida y la anandamida y otros nueve compuestos con rasgos estructurales o funcionales compartidos para averiguar su capacidad para inhibir la fijación bisal del mejillón cebrá. Estos compuestos se utilizaron dentro de un recubrimiento que impidiera la fijación bisal. Algunos de estos nuevos compuestos no tenían impacto negativo en los mejillones en las concentraciones que más inhibían la fijación bisal, y tres de ellos no presentaban toxicidad acumulada importante hacia otro organismo no diana, *Daphnia magna*. Este descubrimiento demuestra que los cannabinoides producidos natural o sintéticamente pueden utilizarse como eficaces desincrustantes no tóxicos del mejillón cebrá. El uso de esta tecnología puede llevar a un nuevo género de anti-fouling más limpios, ya que su estrategia es impedir la fijación y no la de envenenar los mejillones. Este método sigue en desarrollo y no se ha realizado todavía ninguna prueba de campo.

Pros:

- una prometedora técnica nueva
- no tóxica.

Inconvenientes:

- hasta el momento no se ha comprobado.

### 7.4 Dióxido de carbono

Los estudios de laboratorio sobre control de contaminación para reducir el mejillón cebrá han demostrado los efectos narcotizantes del dióxido de carbono en concentraciones de 100 mg/L y sus efectos tóxicos en concentraciones de 500 mg/L (KEMA, 2003; Elzinga 1994). El efecto narcotizante también resultaba en el desprendimiento de los mejillones fijados debido a la liberación de los hilos del biso. Además, el uso del dióxido de carbono demostró ser muy eficaz como tratamiento previo a la dosificación química, por ejemplo, la cloración. Como los mejillones se abren completamente cuando están narcotizados, no se podían cerrar y protegerse de la dosis de cloro, lo que llevó a una mortalidad del 100% en unos

pocos días. Además, se observó que el mejillón no era capaz de generar hilos del biso mientras se vertían grandes concentraciones de dióxido de carbono en el agua. Además los mejillones fijos se desprendían cuando se incrementaban las concentraciones de dióxido de carbono. Es decir, que con una dosis de dióxido de carbono los mejillones pueden disminuir al eliminarlos del sistema aunque no estén muertos. Cuando la concentración de dióxido de carbono recupera los niveles naturales, los mejillones se recuperan y se vuelven a fijar.

Aunque esta técnica parece muy prometedora, tiene ciertos inconvenientes como la reducción del pH en el agua motivada por el incremento en la concentración del dióxido de carbono. Además, el verter dióxido de carbono en el agua de entrada para conseguir las concentraciones necesarias es un enorme reto, sobre todo con los grandes sistemas de captación de agua. Para poder aplicar esta tecnología a la práctica habría de seguir investigando y ponerse al día. Las pruebas realizadas con flujos de agua de hasta 0,01 m<sup>3</sup>/s han demostrado su eficacia.

Pros:

- demuestra ser muy eficaz para reducir la contaminación por mejillón cebra
- utilizado como tratamiento previo, reduce mucho la cantidad utilizada del otro oxidante
- se puede utilizar con flujos de hasta 0,01 m<sup>3</sup>/segundo
- estudio Hazop ("Hazard & Operability") antes de uso.

Inconvenientes:

- no se ha probado a gran escala
- la dosificación del dióxido de carbono sigue siendo difícil
- la reducción del pH del agua de la captación podría resultar en un incremento del riesgo de corrosión.

## 8 **NORMATIVAS EUROPEAS SOBRE EL USO DE LAS TÉCNICAS DE CONTROL BIOCIDA**

El control químico del *biofouling* se suele aplicar generalmente como una opción viable económicamente para el correcto funcionamiento e integridad del sistema de refrigeración por agua y sus componentes. Sin embargo, constituye un riesgo medioambiental debido a la descarga de los productos químicos en el agua. Por lo tanto, el tratamiento anti-incrustación con productos químicos (biocidas) ha de ser eficaz controlando el *biofouling* y manteniéndose dentro de los límites medioambientales.

El biocida ideal es eficaz contra un organismo concreto (o un grupo de organismos) existente en el sistema de refrigeración por agua, pero no tiene efectos secundarios en los organismos no diana. Tampoco se consume reaccionando con los demás productos químicos y materiales en el agua (es decir, no hay “demanda”) y en cuanto contacte con el medio acuático, ha de descomponerse en compuestos no tóxicos.

El hipoclorito de sodio sigue siendo en todo el mundo el producto químico desincrustante más utilizado en los sistemas de refrigeración por agua y en otras muchas aplicaciones en las que se precisa higiene. Sin embargo, el cloro no es en principio el ideal arriba descrito: no es específico y reacciona con casi todos los elementos de las aguas naturales -incluidos los contaminantes artificiales- generando productos con diferentes grados de persistencia y toxicidad. Tradicionalmente, la principal preocupación medioambiental ha sido debido a los oxidantes muy tóxicos pero de fácil dosificación y no debido a los posibles efectos crónicos a largo plazo de los productos no oxidantes. Además, la química e incluso la terminología de la cloración del agua son complejas.

Aunque existe una gama de compuestos alternativos, se considera al hipoclorito de sodio como una de las mejores tecnologías existentes para el control de los organismos productores de micro y macro-fouling, sobre todo en los sistemas de refrigeración por agua de un uso. Lo mismo se dice en un documento sobre Sistema de Refrigeración Industrial de IPPC BREF, debido a su eficacia probada, larga experiencia industrial, costes moderados y al hecho de que se ha probado que una cloración a bajo nivel no tiene un gran impacto ecológico. El hipoclorito de sodio, sin embargo, reacciona con los compuestos orgánicos presentes en el agua superficial (es decir, reacciones de oxidación y sustitución entre el cloro y la materia orgánica). Estas reacciones tardan segundos y generan una mezcla amplia e indefinida de productos químicos orgánicos halogenados, denominados subproductos de la cloración (CBP, en inglés). La formación y degradación de dichos CBP en los sistemas de refrigeración por agua y en el agua receptora son complejas debido a la complejidad de la reacción implicada y al alto número de compuestos implicados, que

también dependen de la calidad del agua local (presencia de precursores como los ácidos húmicos y fúlvicos). Debido a esta complejidad y a la falta de datos satisfactorios sobre la toxicidad a largo plazo de los CBP vertidos y sus efectos medioambientales en diferentes grupos de organismos, la cloración se sigue considerando como un asunto (eco) toxicológico.

El principio que permite la aplicación de la cloración como método anti-fouling, en los sistemas de refrigeración por agua, es el de precaución seguido por las autoridades gestoras del agua, es decir, cuando existe una sospecha razonable de que la descarga de FO/TRO y/o CBP dará lugar a un problema, se toman las medidas. En este momento, muchas autoridades en todo el mundo ejercen presión sobre las industrias para que disminuyan el uso del cloro, motivadas por la grave toxicidad del cloro/bromo libre y total y por la formación de CBP. La legislación química europea referente a los aditivos en el agua refrigerante en concreto se puede encontrar en:

- Directiva sobre productos Biocidas nº 98/8 (EU, 1998)
- Documento de Referencia de Prevención y Control de la Contaminación Integrados (IPPC, en inglés) sobre la aplicación de las Mejores Técnicas Disponibles a los Sistemas de Refrigeración Industrial de Diciembre 2001 (IPPC, 2001)
- Directiva Marco del Agua (EU, 2000), en la que sin embargo no se menciona implícitamente al cloro, pero que contiene algunos de los CBP en la lista de Sustancias (Peligrosas) Prioritarias.

Además de estas directivas europeas, los estados miembros de la UE tienen sus propias normativas para permitir y controlar el uso del cloro.

## 8.1 Europa

### 8.1.1 Directiva sobre productos biocidas

La Directiva sobre Productos Biocidas (BPD, en inglés) de la Unión Europea describe a los biocidas como: 'productos utilizados para controlar el crecimiento y fijación de organismos *biofouling* (microbios y formas superiores de especies vegetales y animales) en buques, equipamiento para acuicultura u otras estructuras usadas en el agua' (EU, 1998). El ámbito de la Directiva es muy amplio y comprende 23 tipos de productos diferentes, entre los que se incluyen desinfectantes utilizados en diferentes áreas, productos químicos utilizados para preservar productos y materiales, pesticidas no agrícolas y productos desincrustantes utilizados en los cascos de los barcos. La Directiva no se aplica a ciertos tipos de productos

ya incluidos en otra legislación comunitaria, como los productos de protección vegetal, las medicinas y los cosméticos.

Los principios básicos de la Directiva son:

- las sustancias activas se han de evaluar y la decisión sobre su inclusión en el Anexo I de la Directiva se tomará a nivel comunitario
- se realizará a nivel comunitario una evaluación comparada cuando una sustancia activa, aunque se haya aprobado en principio, siga siendo problemática. Su inclusión en el Anexo I se podrá denegar si existen unas alternativas adecuadas y menos dañinas disponibles para el mismo propósito
- los Estados Miembros autorizarán los productos biocidas de acuerdo con las normas y procedimientos establecidos en el Anexo VI de la Directiva. Sólo pueden autorizarse los productos que contengan sustancias activas incluidas en el Anexo I
- los fabricantes y formuladores responsables por la entrada en el mercado de los productos biocidas y sus sustancias activas deberán solicitar la autorización y presentarán todos los estudios necesarios y demás información utilizada para las evaluaciones y la toma de decisiones
- un producto biocida autorizado en un Estado Miembro será autorizado cuando se solicite en los demás Estados Miembros a menos que haya razones concretas para derogar el principio de reconocimiento mutuo.

El área de trabajo de los biocidas proporciona apoyo técnico y científico a las Autoridades Competentes Nacionales y a la Comisión en lo referente a la implantación de la Directiva sobre Productos Biocidas (BPD) nº 98/8/EC sobre la salida al mercado de productos biocidas, que fue aprobada el día 14 de Mayo del 2000.

La Directiva define los productos biocidas y establece un marco para su evaluación en un procedimiento en dos pasos, en el que el primer paso es la inclusión de las sustancias activas en el Anexo I (o IA o IB) y el segundo paso es la autorización de los productos en los que dichas sustancias activas se usan. Las sustancias activas se dividen en:

- nuevas sustancias activas que no pueden salir al mercado con propósitos biocidas a no ser que estén incluidas en el Anexo I
- sustancias activas existentes evaluadas en el Programa de Revisión, según el Artículo 16 de la BPD. Este Programa de Revisión se estableció mediante varias Normativas. La Normativa más reciente es la Normativa (EC) Nº 1451/2007, que deroga la Normativa (EC) Nº 2032/2003, y que entró en vigor el día 31 de diciembre de 2007.

#### 8.1.1.1 Comisión Europea: Informe de Evaluación de Riesgo (RAR)

El Comité Científico sobre Riesgos Medioambientales y Sanitarios (SCHER, en inglés) es uno de los comités científicos independientes gestionados por la Dirección General para la Salud y Protección del Consumidor de la Comisión Europea, que proporciona consejo científico a la Comisión en temas relacionados con los productos de consumo.

La Normativa del Consejo nº 793/93 constituye el marco para la evaluación y control del riesgo de las sustancias existentes. Los Estados Miembros preparan Informes de Evaluación de Riesgo sobre las sustancias prioritarias. Luego el Comité Técnico examina los informes según la Normativa y, cuando sea conveniente, la Comisión invita al SCHER a dar su opinión.

El borrador del Informe de Evaluación de Riesgo (RAR, en inglés) se publicó en noviembre del 2007. En el 2008, el SCHER llegó a la conclusión de que el RAR era de buena calidad, pero que en algunos puntos se necesita más información y detalles de los procedimientos aplicados para llegar a sus conclusiones (véase Anexo A).

Información relevante sobre los sistemas de refrigeración por agua se describe en este informe a partir del RAR, que es una fuente valiosa.

#### 8.1.1.2 Directrices para el Control y Prevención Integrados de la Contaminación (IPPC)

En el documento de referencia del IPPC sobre la aplicación de las mejores técnicas disponibles (BAT) a los Sistemas de Refrigeración Industrial (IPPC, 2001) se llega a la conclusión de que 'los procesos de refrigeración industrial están determinados por el proceso y el lugar'. Así que las condiciones definidas por el lugar determinan las prácticas que se utilizan. En el documento sobre BAT se incluyen como técnicas recomendadas tanto el cloro como el hipoclorito.

La IPPC será sustituida por la Directiva sobre Emisiones Industriales (IED, en inglés). La IED indica que los BREF se aplican como referencia de las condiciones para los permisos y que las autoridades competentes pueden establecer condiciones de licencia más estrictas que las aceptadas con el uso de la BAT.

### 8.1.1.3 Directiva Marco del Agua (WFD, en inglés)

El Parlamento Europeo y el Consejo Europeo votaron la Directiva Marco del Agua en octubre del 2000 y ésta entró en vigor en diciembre del 2000. Pretende establecer un marco legal para la protección de la calidad del agua en los países europeos (para aguas fluviales, marinas, subterráneas y costeras). La directiva reconoce que se han de adoptar medidas concretas a nivel europeo contra la contaminación de agua por contaminantes individuales o grupos de contaminantes, que constituyan un riesgo importante para el medio ambiente acuático y el agua utilizada para la producción de agua potable.

Estas medidas pretenden reducir progresivamente el nivel de contaminación por las 33 sustancias prioritarias que amenazan la salud humana o los ecosistemas. El objetivo es reducir naturalmente los contaminantes existentes hasta un valor de base y los contaminantes sintéticos artificiales hasta valores cercanos al cero. La eliminación completa de emisiones de todas las fuentes en potencia es obviamente imposible para sustancias generadas por procesos naturales, pero el marco legal impide todas las emisiones y descargas de esas mismas sustancias prioritarias derivadas de actividades humanas.

La lista de 33 sustancias prioritarias la redactó la Comisión Europea con un grupo de expertos en el campo de la química y la contaminación marítima, delegados de los estados miembros y empresas europeas, y la Agencia de Medioambiente Europea. El marco establece que las emisiones de las sustancias prioritarias se han de ir reduciendo progresivamente. Entre las sustancias prioritarias se incluyen 13 sustancias peligrosas, que son sustancias tóxicas y persistentes que probablemente se bioacumulan, así como otras sustancias que producen la misma preocupación. Las emisiones, descargas y pérdidas de estas sustancias han de cesar o ser detenidas.

La Directiva sobre Sustancias Prioritarias del 2008 (una directiva nacida de la Directiva Marco del Agua) también presenta una lista de sustancias de las que se debería investigar si se incluían en la lista de sustancias prioritarias o en la de sustancias peligrosas prioritarias.

A continuación, se indica el listado de las 33 sustancias prioritarias que establece la DMA, de la cual 20 son prioritarias y 13 son sustancias peligrosas prioritarias.

#### Listado de sustancias prioritarias:

- Alacloro
- Atrazina
- Benzeno

- Chlorfenvinphos
- Clorpirifos
- 1,2-dicloroetano
- Cloruro de metileno
- Di(2-etilhexil) ftalato (DEHP)
- Diurón
- Fluoranteno
- Isoproturón
- Plomo y sus compuestos
- Naftaleno
- Níquel y sus compuestos
- Octilfenoles
- Pentaclorofenol
- Simazina
- Triclorobencenos
- Triclorometano
- Trifluralina.

Listado de sustancias peligrosas prioritarias:

- Antraceno
- Eter de pentabromodifenilo
- Cadmio y sus compuestos
- C10-13-cloroalcanos
- Endosulfán
- Hexaclorobenceno
- Hexaclorobutadieno
- Hexaclorociclohexano
- Mercurio y sus compuestos
- Nonilfenoles
- Pentaclorobenceno
- Hidrocarburo aromático policíclico
- Compuestos de tributil estaño.

Las siguientes sustancias y compuestos químicos se incluyen en la lista de sustancias de la Unión Europea, que se han de revisar para decidir si se han de incluir en la lista de sustancias prioritarias o en la de sustancias de riesgo prioritarias:

- AMPA

- Bisfenol-A
- Dicofol Bentazón
- EDTA
- Cianuro libre
- Glyfosato
- Mecoprop
- Xileno almizclado
- Acido perfluorooctano sulfónico (PFOS)
- Quinoxifen, Dioxinas, PCB.

Con la adaptación de los permisos a las directrices de IPPC, sobre la base del artículo 22 párrafo 6 de la WFD, hay que tener en cuenta las sustancias (peligrosas) prioritarias (PS/PHS, en inglés) existentes en la WFD. En el Anexo III de las directrices de IPPC aparece una lista indicativa de las sustancias que se han de tratar para el permiso. En el Artículo 22 párrafo 6 de la WFD se determina añadir las sustancias (peligrosas) prioritarias que no aparezcan en la lista. Sobre la base del artículo 9 de las directrices de IPPC, en un permiso se debe hacer constar los valores límite de emisión para todas esas sustancias, cuando dichas sustancias se emitan en la instalación en cantidades significativas. Además, cuando sea posible, esas sustancias se deberán comprobar en las normas aplicables sobre calidad del agua. Por eso, se debe aplicar un enfoque integrado tal y como se determina en la '*evaluación de inmisión*'.

Las sustancias prioritarias son objeto de reducción. Las sustancias peligrosas prioritarias son objeto de cese o eliminación de descargas, emisiones y fugas dentro de un calendario apropiado. A efectos prácticos, existen normas de calidad medioambiental para todas las sustancias, sobre las que se pueden exigir nuevas medidas. Las cuestiones importantes son el nivel de reducción de las emisiones de las sustancias prioritarias, el plazo de tiempo en el que las sustancias peligrosas prioritarias se han de eliminar y si todo esto se logrará. En la lista de sustancias prioritarias aparecen varios subproductos de la cloración:

- 1,2 dicloroetano
- diclorometano
- hexaclorobenceno
- pentaclorofenol
- triclorobenceno
- triclorometano
- C10-C13 alcanos.

No todas estas sustancias habrán de generarse durante la cloración ni están presentes en el agua refrigerante descargada, ya que depende de la concentración de hipoclorito vertido y de la presencia de los precursores necesarios.

#### 8.1.1.3.1 Decisión N° 2455/2001/EC de la Directiva N° 2000/60/EC

En la Decisión N° 2455/2001/EC del Parlamento y del Consejo Europeos, de fecha 20 de noviembre del 2001, se establece la lista de sustancias prioritarias en el campo de la política del agua y se modifica la Directiva n° 2000/60/EC ([http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/index\\_en.html](http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/index_en.html))

Bajo la Directiva n° 2000/60/EC, se ordena que se tomen medidas concretas a nivel comunitario contra la contaminación del agua con contaminantes individuales o grupos de contaminantes que supongan un riesgo significativo para el medio ambiente acuático, incluyéndose los riesgos a las aguas empleadas en la extracción de agua potable. Se pretende con dichas medidas lograr una progresiva reducción y, para las sustancias de riesgo prioritarias, tal y como se definen en la segunda frase del punto 30 del Artículo 2 de la Directiva n° 2000/60/EC, el cese o eliminación de las descargas, emisiones y fugas de las mismas en un plazo de 20 años a partir de su adopción a nivel comunitario, con el propósito final, tal y como se reconoce en el contexto de alcanzar los objetivos de los acuerdos internacionales relevantes, de alcanzar en el medio ambiente marino unas concentraciones similares a los valores de fondo para las sustancias naturales y cercanas a cero para las sustancias sintéticas artificiales. Con vistas a la aprobación de estas medidas, hay que establecer, como Anexo X a la Directiva n° 2000/60/EC, la lista de sustancias prioritarias, incluyéndose las sustancias de riesgo prioritarias. La lista se ha preparado teniendo en cuenta las recomendaciones existentes en el Artículo 16(5) de la Directiva n° 2000/60/EC.

## 8.2 Normativas nacionales en Europa

### 8.2.1 Holanda

En Holanda, los biocidas del agua refrigerante entran dentro del grupo de los biocidas no agrícolas aplicados en la más amplia escala. Para reducir al mínimo los efectos adversos en el medio ambiente receptor, la industria y el gobierno acordaron un plan para la reducción del uso de los biocidas no agrícolas. Así se describe en el Plan de la Política Holandesa sobre biocidas no agrícolas. Uno de los elementos clave de este plan es la optimización del uso de biocidas en el agua refrigerante. Para conseguir reducir el uso del hipoclorito en los

sistemas de refrigeración por agua, se sigue un procedimiento por etapas. La primera etapa para las empresas es conseguir referencias sobre el uso del hipoclorito, sobre la experiencia en los últimos años, teniendo en cuenta diferentes factores como la composición del agua refrigerante y los efectos climáticos. La siguiente etapa es elaborar un plan cuantificado de la reducción y sobre cómo la empresa reducirá el empleo del hipoclorito, con un calendario. Además, en esta etapa se pueden estudiar métodos de control de la contaminación totalmente alternativos, como el ozono y la refrigeración por aire.

Para los sistemas de refrigeración por agua de un uso<sup>5</sup>, en un plazo de tres a cinco años, el plan de reducción establecido para la etapa 2 resultará en descargas de 0,1-0,2 mg de cloro libre/L como valor máximo en los periodos que se utilice el cloro. En los casos concretos, se aplicarán soluciones más personalizadas. Además en esta etapa el objetivo primario sigue siendo la reducción del uso de hipoclorito. También habrá que desarrollar un plan para la reducción del uso de hipoclorito en los sistemas de refrigeración de circuito abierto.

Para evaluar la eficacia del programa de reducción de biocidas, las empresas habrán de comunicar periódicamente a las autoridades las cantidades de hipoclorito utilizadas y los datos analíticos de las medidas de cloro libre. Si fuera necesario, el programa de reducción se podrá ajustar tras discutirlo entre las autoridades y las empresas.

### 8.2.2 Reino Unido

#### *Marco legal del Reino Unido*

La revisión de las normas para la descarga de cloro y sus derivados es complicada debido a las diferentes formas de control existentes en las distintas partes del Reino Unido. En Inglaterra y País de Gales, la Agencia del Medio Ambiente es el órgano competente, mientras que en Escocia e Irlanda del Norte tienen sus propios organismos reguladores (la Agencia para la Protección del Medio Ambiente escocesa (SEPA, en inglés) y la Agencia de Medio Ambiente de Irlanda del Norte (EANI, en inglés) respectivamente) y pueden establecer sus propias normas dentro del marco de la Ley europea. Algunas islas paraísos fiscales (incluyendo Guernsey, Jersey y la Isle of Man) no están sujetas a las directivas europeas (aunque suelen cumplirlas de forma voluntaria) ni siquiera son parte del Reino Unido.

---

<sup>5</sup> En las centrales eléctricas y los sistemas de refrigeración industriales que ya descargan menos de los límites indicados, no podrán verter ni descargar dosis superiores de hipoclorito

### *Cloro libre*

La Agencia del Medio Ambiente entiende bien la complejidad de la química del ‘cloro libre’ en agua salada. Sin embargo, la única directriz formal emitida por la Agencia está dentro de una serie de normas como Normas para la Calidad Medioambiental (Operativa) No Estatutarias (EQS, en inglés) y se refiere al cloro.

Cloro/TRO: Bajo los “valores umbrales de las Aguas Subterráneas y Normas para la Tipología por Distritos de las Cuencas Fluviales” de la Directiva Marco del Agua, “England and Wales Directions 2009”, el cloro/TRO es un ‘contaminante específico’ con un EQS estatutario para aguas saladas de 10 µg/l (Media anual).

En la práctica, el ‘cloro’, el ‘cloro libre’, el ‘oxidante productor de cloro (CPO)’, TRO y un largo etcétera no se diferencian ya que no existe un sistema para diferenciar entre ellos en las muestras medioambientales. El método colorimétrico DPD es el único en uso, y se considera no fiable para concentraciones tan bajas como 10 µg/L. En consecuencia se utilizan mucho los modelos, con las incertidumbres que suelen acarrear.

El exceso de MAC ("Maximun Allowed Concentration" – Concentración Máxima Permitida) es aceptable dentro de la zona de mezcla existente alrededor de la descarga. Se dan recomendaciones para evaluar la extensión de la zona de mezcla en un documento interno de la Agencia de Medio Ambiente *Water Quality Consenting Guidance Dangerous Substances in Discharges to Surface Waters* (EA, 2005), pero actualmente no se da orientación concreta sobre cómo definir la extensión aceptable de una zona de mezcla en aguas transicionales y costeras. Una consideración práctica aplicada con frecuencia es que una zona de mezcla debe evitar las áreas entre mareas.

La SEPA ha publicado unas directrices específicas para la evaluación de las zonas de mezcla marinas en Aguas Escocesas (SEPA, 2009).

El Reino Unido contribuye a las actuales conversaciones sobre un “enfoque por etapas” coherente bajo la Estrategia de Implantación Común de la Directiva Marco del Agua para la identificación de las zonas de mezcla bajo el Artículo 4(4) de la Directiva nº 2008/105/EC sobre EQS para dar apoyo al Grupo de Trabajo E sobre Sustancias Prioritarias.

### *Futuros desarrollos*

En el 2007 la Agencia del Medio Ambiente y el Foro de Escocia e Irlanda del Norte para Investigación Medioambiental (SNIFFER, en inglés) hicieron público en nombre del Grupo Asesor Técnico del Reino Unido para la Directiva Marco del Agua un informe sobre las

Normas de Calidad Medioambiental propuestas para el cloro (libre y disponible) (SNIFFER, 2007).

Las siguientes normas se propusieron para el cloro libre y disponible en agua salada:

Cuadro 5

Medio receptor/tiempo exposición	PNEC propuesto ( $\mu\text{g/L}$ )	EQS existentes ( $\mu\text{g/L}$ )
Agua salada – Largo plazo	0,04	-
Agua salada – Corto plazo	0,05	10 (TRO)

*PNEC = concentración sin efecto previsible*

Estas propuestas fueron muy criticadas y las más importantes son:

- Las normas se derivaron de la toxicidad del cloro, lo que no es correcto en agua salada
- No existe un método práctico para medir concentraciones a este nivel.

No se ha tomado medida alguna sobre este informe.

La Agencia de Protección del Medio Ambiente Escocesa recientemente (en diciembre del 2009) hizo pública una metodología para la priorización y clasificación de los productos químicos preocupantes para el medio ambiente de Escocia (Clarke *et al.*, 2009). Se utilizará para identificar y ordenar por prioridad los productos químicos existentes en el Anexo VIII de la Directiva Marco del Agua. Los productos químicos se han clasificado según el peligro y riesgo de exposición de 1 (el mínimo riesgo) a 6 (el mayor riesgo). Al cloro (libre) se le da una puntuación de 2 en exposición y de 4 en peligro, con un riesgo global de 3. La Agencia del Medio Ambiente actualmente está llevando a cabo un ejercicio similar. En resumen el Reino Unido ha identificado el 'cloro' como un posible contaminante prioritario, aunque actualmente no existe idea alguna de introducir nuevas normas. Es razonable suponer que se precisarán mejores métodos de detección y especiación a niveles bajos ( $\ll 10\mu\text{g/L}$  TRO) para que cualquier nueva norma sea creíble.

#### *Derivados del cloro*

Los compuestos bromados se encuentran invariablemente en las aguas marinas refrigerantes cloradas. Domina el bromoformo, con el dibromoacetoneitrilo y el 2,4,6-tribromofenol también se detecta con frecuencia. Aunque no existe una norma para el

bromoformo, el cloroformo es una sustancia de 'lista 1' bajo la directiva sobre Sustancias Peligrosas y tiene una Norma de Calidad Medioambiental estatutaria.

Cloroformo (total): El valor de 12 µg/L (media anual) previo de la Directiva sobre Sustancias Peligrosas ha sido sustituido por otro de 2,5 µg/L (media anual) según la Directiva sobre Normas de Calidad Medioambiental (2008/105/EC). Ambos valores son límites estatutarios.

Los compuestos de bromo suelen exhibir una menor eco-toxicidad que sus análogos de cloro, por lo que la EA suele aplicar la norma para el cloroformo como precaución, aunque no existe ninguna política formal que lo sustente.

Cuando el agua dulce/residual se utiliza como refrigeración (aunque sea para descargarla finalmente en agua salada) la presencia de amoniaco dará lugar a la formación de cloraminas (monocloramina, dicloramina, etc.). Éstas no se suelen caracterizar sino que se incluyen en una concentración TRO.

### 8.2.3 Francia

En Francia, el límite actual de la concentración para la cloración es de  $\leq 1$  mg/L en la descarga. La autorización concreta por lugar y los límites de descarga para el bromoformo en un entorno marino aparecen en el Cuadro 6.

Cuadro 6 Autorización por lugar y límites en descarga para zonas marinas en Francia

	Flujo anual (kg)	Flujo 24 hr (kg)	Flujo 2 hr (kg)	Máxima Concentración en afluente (mg/L)	Concentración media diaria añadida antes de la descarga (mg/L)
Ramanville 11 de mayo de 2000	11.000	120	10	0,05	0,01
Gravelines 7 de nov. de 2003	230.000	950	85	0,05	-
Penly 15 de febr. de 2008	-	230	-	0,03	-
Paluel 11 de mayo de 2000	175.000	715	65	0,05	0,01

En lo que respecta al agua dulce, la cloración constante de las torres de refrigeración de las centrales nucleares está actualmente prohibida a causa de los CBP generados en la descarga. No obstante, se autorizan las cloraciones de choque en ciertos casos.

#### 8.2.4 **Italia**

En Italia el límite general del cloro en descarga es de 0,2 mg Cl<sub>2</sub>/L en agua dulce y en agua de mar. Algunas regulaciones locales restrictivas agruparon totalmente el uso del hipoclorito y el del gas de cloro, como en los casos de descarga en la laguna de Venecia, y en algunas otras áreas protegidas especiales el límite es de 0,1 mg Cl<sub>2</sub>/L.

### 8.3 **Visión global de las normativas con las que se aplican las técnicas de control biocidas**

En el Cuadro 7 se presenta una visión global de las normativas con que se aplican las técnicas de control biocidas.

## Cuadro 7 Normativas / Directrices para descargas

*IPPC - Europa*

	MCL (mg l <sup>-1</sup> )
Cloro 24h – media	0,2 mg/L FO máx
Cloro conc. máx.	0,5 mg/L FO máx
AOX	0,15 mg/L AOX

*Normativas EPA U.S.*

	MCL (mg l <sup>-1</sup> )
DBP	
Total THMs	0,080
5 ácidos haloacéticos	0,060
Bromato	0,010
Clorito	1,0

*Directrices de la Organización Mundial de la Salud (OMS)*

	Valor directriz (mg l <sup>-1</sup> )
DBP	
Cloroformo	0,2
Bromodichlorometano	0,06
Dibromoclorometano	0,1
Bromoformo	0,1
Acido dicloroacético	0,05
Acido tricloroacético	0,2
Bromato	0,01
Clorito	0,7b
Hidrato de cloral (tricloroacetaldehído)	0,01
Dicloroacetoniitrilo	0,02
Dibromoacetoniitrilo	0,07
Cloruro de cianógeno	0,07
2,4,6-Triclorofenol	0,2
Formaldehído	0,9

*Normas de la Unión Europea*

	Valor estándar (µg l <sup>-1</sup> )
DBP	
Total THMs	100
Bromato	10

Total THMs: suma de las concentraciones de cloroformo, bromoformo, bromodichlorometano, y dibromoclorometano.

Directrices de la OMS: Los cinco ácidos haloacéticos representan la suma de los ácidos monocloro-, dicloro-, tricloro-, monobromo-, y dibromoacético.

## 9 **COSTE DEL CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN**

Para la indicación de los costos, esto es siempre muy específico del sitio en particular. La cantidad de flujo de agua y las especificaciones del sistema determinan en gran medida el costo-beneficio de cada método. Básicamente se puede decir que la cloración es el mejor método desde un punto de vista costo-beneficio, sin embargo, si el sistema de refrigeración por agua está diseñado para ser aplicado en el tratamiento térmico (por recirculación), este método también podría ser muy bueno también desde un punto de vista costo-beneficio. Se sugiere llevar a cabo un análisis costo-beneficio por empresa para obtener una indicación clara de la opción más beneficiosa para cada empresa en particular.

## 10 DETERMINACION DE LA BAT

La BAT (Best Available Technique en Inglés) o Mejor Técnica Disponible, es por lo general una cuestión local en la que se tienen en cuenta unos requisitos específicos de procedimiento, medio ambiente y economía. Para determinar una BAT general para los sistemas de refrigeración, en el documento de IPPC BREF se preparó un “enfoque” descrito a continuación.

*En numerosos procesos industriales, el calor se ha de eliminar mediante lo que se denomina un sistema de eliminación de calor residual o sistema de refrigeración. El funcionamiento de estos sistemas de refrigeración tiene ciertas consecuencias medioambientales. El grado y características del impacto medioambiental varían dependiendo del principio de refrigeración y de la forma en que se operan estos sistemas. Para reducir al mínimo dicho impacto se puede seguir un “enfoque” que busca la prevención de las emisiones mediante un diseño y selección de técnicas apropiados. Dentro del marco del IPPC, la refrigeración se ha de entender como una parte integrada de la gestión global de la energía en un proceso industrial.*

*La idea debería ser reutilizar el calor superfluo de un proceso en otras partes del mismo proceso o en otros procesos diferentes in-situ para así reducir al mínimo la necesidad de descargar el calor residual en el medio ambiente. Así se influirá en la eficacia energética global del proceso y se reducirá la necesidad de refrigeración, gracias a la capacidad del sistema y a sus demandas operativas. La optimización de la eficacia energética, sin embargo, es un ejercicio complejo y se considera como una acción muy específica, estando como tal fuera del ámbito de este documento horizontal. El que no haya opción para la re-utilización in-situ no implica automáticamente la descarga del calor en el medio ambiente, sino que hay que estudiar las opciones para su re-utilización en aplicaciones industriales o civiles en otros lugares. Al final, si no se puede explotar ninguna opción para la re-utilización del calor, habrá de tenerse en cuenta la descarga del calor superfluo en el medio ambiente.*

*Una vez que se ha valorado el nivel de calor que se ha de eliminar, se puede hacer una primera selección del sistema de refrigeración apropiado. Gran parte de los efectos medioambientales provocados por el funcionamiento de un sistema de refrigeración están influidos por el propio diseño y la selección del material apropiado tras tenerse en cuenta los requisitos del proceso y los aspectos locales. Se dice que el 80 % del rendimiento de un sistema de refrigeración ya se ha determinado en la mesa de diseño y el 20 % restante por la forma en que se opera el sistema de refrigeración (la llamada regla del 80/20). Hay que sopesar muchos factores diferentes al valorar lo que es BAT (mejores técnicas disponibles)*

*para la reducción del impacto medioambiental de la refrigeración. Ya desde el principio conviene entender que un sistema de refrigeración es un sistema auxiliar, pero por lo general crucial e integrado en un proceso industrial, y que todo cambio aplicado al proceso de refrigeración afectaría posiblemente al rendimiento del proceso industrial o de fabricación que se ha de refrigerar.*

*Por ello, la valoración integrada del consumo y emisiones de los sistemas de refrigeración y la decisión sobre la aplicación de una técnica de refrigeración se han de hacer a la luz del rendimiento medioambiental total de la central y conforme a los requisitos del proceso que se ha de refrigerar, equilibrándose en última instancia con los costes. Se ha de garantizar el nivel requerido de refrigeración, con unas consecuencias mínimas para el medio ambiente. El nivel requerido de refrigeración es específico del proceso; mientras algunos procesos toleran una elevación concreta en la temperatura del proceso, otros procesos más sensibles no la toleran, ya que puede ejercer un gran impacto sobre el rendimiento medioambiental de toda la planta.*

En el documento *BAT-cooling: European IPPC bureau Sevilla*, (documento sobre las Mejores Técnicas Disponibles a los Sistemas de Refrigeración Industrial, de noviembre del 2000 (<http://eippcb.jrc.es>). BREF (11.00) Cooling systems) se describe el enfoque del BAT (van Donk and Jenner, 1996). Este “enfoque” debería dar lugar a una decisión equilibrada sobre la aplicación del sistema de refrigeración y a su optimización a partir de una BAT tanto para las situaciones ya existentes como para las nuevas. En la Figura 10 se muestran todas las etapas que se han de tener en cuenta al seleccionar los biocidas. En un SRA existente conviene describir la población del *biofouling* y el tamaño del riesgo. Un requisito previo para lograrlo es una correcta monitorización biológica. Hay que analizar y estudiar la causa del problema de *biofouling*. La calidad del agua refrigerante se puede mejorar mediante su tratamiento previo (por ejemplo, mediante micro y macro-filtración). Así se elimina una parte del riesgo de *biofouling* al reducirse la cantidad de organismos y nutrientes entrantes. Si las fugas de productos del proceso son la principal causa del incremento de crecimiento biológico, dichas fugas hay que eliminarlas, por ejemplo haciendo uso de materiales resistentes a la corrosión o instalando intercambiadores de calor de repuesto, lo que permite una limpieza mecánica más frecuente. Para mejorar las condiciones del sistema, hay que estudiarse todas las opciones mencionadas en el esquema de la Figura 10.

En la Figura 10 se presenta este esquema para la selección del biocida aplicado al enfoque de la BAT.

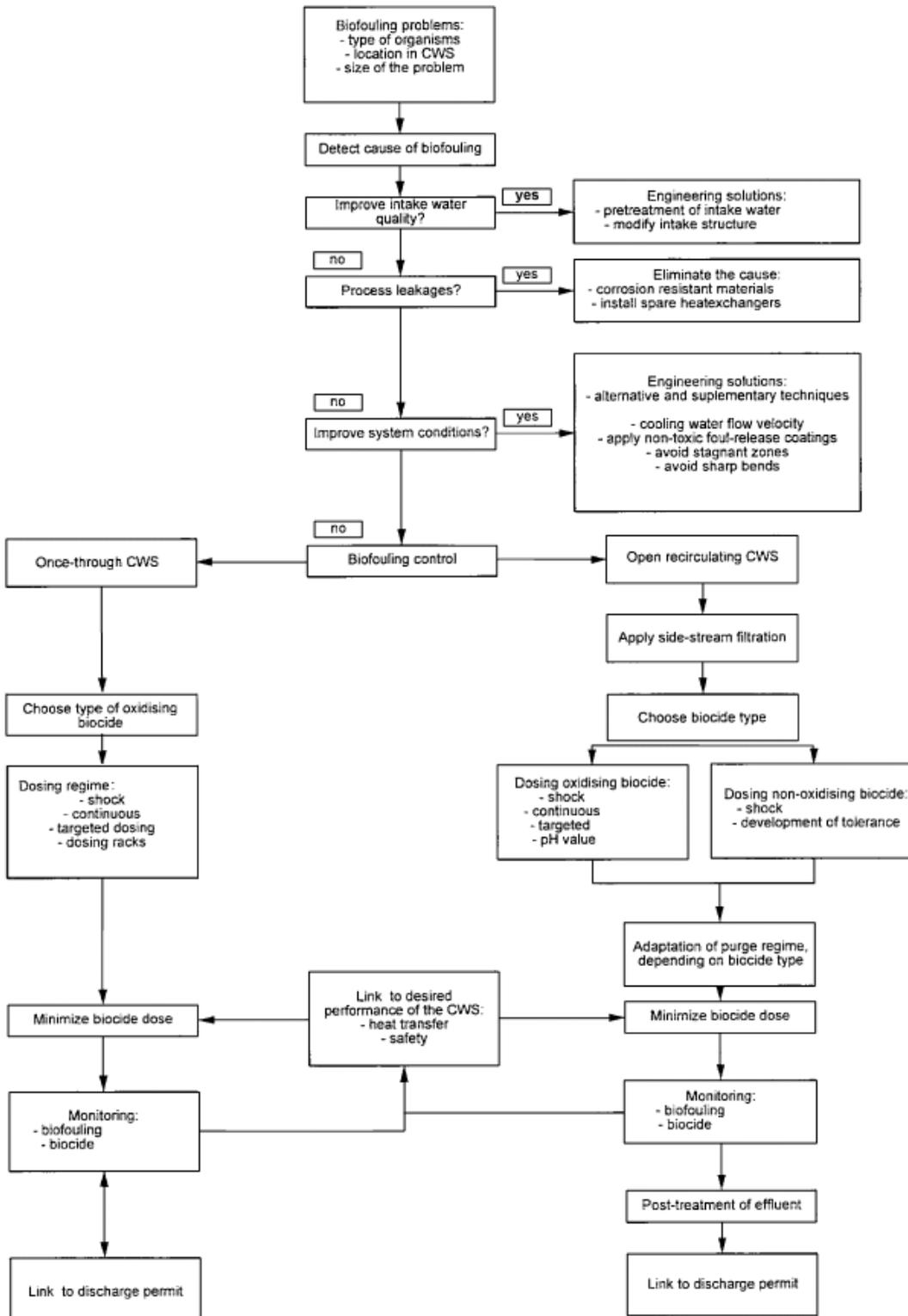


Figura 10 “Enfoque” para la reducción del uso de biocidas en los sistemas de refrigeración por agua industriales

Para las nuevas instalaciones refrigerantes, la BAT empieza por identificar medidas reductoras en la fase de diseño, buscando un equipamiento con unos requisitos energéticos bajos y eligiendo el material apropiado para el equipamiento que vaya a estar en contacto con las sustancias del proceso y/o el agua refrigerante.

Para las instalaciones existentes, las medidas tecnológicas pueden ser BAT en ciertas circunstancias. Por lo general, un cambio en la tecnología tiene un alto coste cuando se ha de mantener una eficacia global. Así la evaluación del coste debe comparar los costes en inversión del cambio con el cambio en los costes operativos y comprobar el efecto de reducción con otras consecuencias medioambientales. Por ejemplo, habría que comparar el efecto medioambiental producido por un circuito de agua refrigerante -que precisa aplicar un tratamiento biocida al agua- y el sistema de un uso sin biocidas pero con una gran emisión de calor al medioambiente acuático.

En el informe nos centramos en las emisiones de los sistemas de refrigeración al agua superficial. Las emisiones de los sistemas de refrigeración están causadas por:

- los aditivos al agua refrigerante y sus sustratos
- las sustancias aéreas que entran a través de la torre de refrigeración
- los productos de corrosión causados por la corrosión del equipamiento de los sistemas de refrigeración, y
- las fugas de los productos químicos del proceso y sus productos reactivos.

## 10.1 El enfoque de la BAT para la CHE

En la evaluación realizada para la CHE, nos hemos centrado en los aditivos del agua refrigerante y sus sustratos. Las tecnologías descritas en el capítulo 4 de este informe se han utilizado para preparar la BAT para las empresas existentes en el río Ebro. En esta evaluación sólo son relevantes las empresas con un sistema de refrigeración por agua de un uso o de circuito abierto. Hay que indicar que en la información recibida por la CHE sobre las empresas que captaban agua del río Ebro para refrigeración no se daban detalles sobre la especificación de la refrigeración por agua (tipo de sistema). Por ello, el enfoque de BAT aplicado es genérico y se ha especificar más dependiendo del tipo de sistema de refrigeración por agua. Por lo tanto, se recomienda que se utilice este enfoque genérico y se concrete para cada empresa individual.

## 10.2 Clasificación de técnicas BAT para el río Ebro

Cuadro 9 Visión general de BAT

Empresa (m3/s)	Biocida		Otros oxidantes			No oxidantes			Recubri- miento	Choque osmótico	Métodos físicos			Trata- miento sónico	Campo electro- magnético
	Cloro	Bromo	Ozono	H2O2 Ácido peracético <sup>1</sup>	UV <sup>2</sup>	Isotio- zolona	QAC <sup>3</sup>	Mexel <sup>4</sup>			Filtración	Velocidad del agua	Tratamiento por calor <sup>5</sup>		
> 5	++	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-	+	++	-	-
1 – 5	++	+	-	+	-	-	-	+	+	+	+	+	++	-	-
0.1 – 1	++	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	++	-	-
0.01 - 0.1	++	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-
< 0.01	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-
Otros tipos de toma de agua	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-

<sup>1</sup> Restringido por la seguridad y el impacto del pH

<sup>2</sup> Restringido a las aguas claras y los sistemas de circuito

<sup>3</sup> El exceso se ha de neutralizar antes de descargarse

<sup>4</sup> Utilizable en sistemas de circuito

<sup>5</sup> El sistema se ha de diseñar para usar este tratamiento

Del Cuadro 9 se deduce que el cloro (como hipoclorito de sodio) sigue siendo la tecnología BAT para los sistemas de captación de agua en este momento. Hay que recalcar que se recomienda una dosificación personalizada (con dilución previa) para prevenir un control ineficaz y altas concentraciones en la descarga. El inconveniente de la dosis de cloro es el riesgo de producir subproductos de la cloración como los THM. Sin embargo, los estudios pasados (Taylor et al. 2006) han demostrado que una cloración de bajo nivel del agua de mar no ha tenido efectos negativos probados en el medio ambiente. Como la cloración se ha de individualizar y ajustar a las especies locales que se han de controlar, los efectos de estos subproductos serán insignificantes. Para los sistemas grandes, se prefiere aún más el tratamiento térmico ya que no se forman subproductos, aunque el diseño de los sistemas tiene que permitir esta tecnología.

El dióxido de cloro también se puede utilizar aunque ésta es una opción más costosa. La ventaja es que este producto no crea THM, aunque estudios en los Estados Unidos han probado que el dióxido de cloro en agua dulce puede producir un aumento de los aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, y orgánicos bromados. Además el dióxido de cloro produce algunas sustancias orgánicas (Richardson et al, 2005). Utilizando técnicas de identificación espectral, se han identificado más de 40 DBP diferentes (a niveles sub-ng/l) incluyendo los ácidos carboxílicos y los anhídridos maleicos.

Reaccionando con la materia orgánica natural, el ozono forma aldehídos, como el formaldehído, acetaldehído, y heptanal (Jacangelo et al., 1989; Song et al., 1997) y muchos otros compuestos a bajos niveles, por ejemplo, ácidos carboxílicos, cetonas alifáticas y alicíclicas, glioxal, glioxal de metilo, etc. (Glaze et al., 1989). Se sospecha que el formaldehído es cancerígeno. Según la normativa nº 376/2000, su concentración límite es 0,9 mg/l.

El inconveniente de la luz UV es que se restringe a aguas limpias, lo que no lo hace muy aplicable a aguas superficiales. En los sistemas pequeños también son buenos otros productos, Mexel, recubrimientos o los sistemas de filtros. Dependiendo de los sistemas concretos algunos otros métodos son aplicables.

Los productos nuevos como las BioBalas o el CO<sub>2</sub> parecen prometedores para el futuro. No obstante, aún se han de desarrollar unas aplicaciones de campo probadas en los sistemas de refrigeración por agua y por ello estos métodos todavía no se definen como BAT en estos momentos.

## 11 EVALUACION DE LA BAT RELACIONADA CON INDUSTRIAS

### 11.1 Industrias existentes en el curso del río Ebro

La CHE ha proporcionado un listado de las empresas que utilizan agua del río Ebro o de los afluentes dentro de la cuenca del río Ebro. Las empresas se han clasificado en diferentes categorías sobre la base del agua obtenida del río y del tipo de industria.

Sobre la base de esta clasificación, se determinará y asignará la Mejor Técnica Disponible por grupo de empresas. Los métodos determinados como BAT se pueden optimizar más si la estrategia reductora se adapta a las especificaciones de la captación de agua (refrigerante) y a los periodos reproductores del mejillón cebrá. Dicha optimización se describe en el apartado 11.2.

Conforme al cuadro presentado en el párrafo 10.2, recomendamos lo siguiente a las diferentes empresas que toman agua del río Ebro para refrigeración.

#### 11.1.1 Captación de agua para refrigeración (> 5 m<sup>3</sup>/segundo)

Las empresas en la cuenca que tienen una capacidad de toma de agua del río Ebro > 5 m<sup>3</sup>/s son **centrales nucleares** generadoras de electricidad con un sistema de refrigeración por agua de un uso. La BAT para los sistemas de refrigeración por agua con esta cantidad de agua son la cloración del flujo de agua y el tratamiento térmico, y también bajo el Control y Prevención de la Contaminación Integrados (EU-IPPC, siglas en inglés), un documento aprobado dentro de Europa. Para poder utilizar un tratamiento térmico en un lugar ya existente, el sistema de refrigeración por agua se ha de diseñar apropiadamente. Si tal no es el caso, entonces la cloración es la BAT. Hay que indicar que esto es así cuando sólo se aplica la dosis concreta requerida para evitar la formación de gran número de subproductos de la cloración (CBP). La concentración requerida depende de la calidad del agua y de las especies, aunque para el mejillón cebrá basta una concentración efectiva de 0,35 mg/L FO para evitar las incrustaciones y reducir los organismos fijados. La dosificación se optimiza en varias formas para reducir la concentración requerida y la correspondiente formación de CBP. Uno de estos métodos es el método dosificador Pulse-Chlorination<sup>®</sup>. Este método se basa en la conducta de las especies locales y exige una cantidad mínima de cloro para prevenir y reducir el crecimiento del mejillón cebrá en los sistemas de captación de agua. Para este volumen de agua es la opción más eficaz y eficiente económicamente y, por lo tanto, constituye la BAT.

#### 11.1.1.1 Pulse-Chlorination®

Pulse-Chlorination®, un método relativamente nuevo para la dosificación del cloro en los sistemas de refrigeración por agua de un uso desarrollado por KEMA en 1998, se basa en el principio de que las especies bivalvas que generan biofouling como las ostras, mejillones y almejas, por lo general tienen un periodo de recuperación tras su exposición a la cloración antes de abrir completamente las valvas y de empezar a filtrar agua. El Pulse-Chlorination se aprovecha de este tiempo de recuperación mediante pulsos cortos y sucesivos de cloro, alternados con periodos sin cloro. Al utilizar la cloración continua, las bivalvas se cerrarán durante periodos más largos y cambiarán al metabolismo anaeróbico. Cuando la dosificación se realiza intermitentemente por ejemplo, durante varias horas al día, las valvas sólo se cerrarán durante el tiempo de la dosificación. Durante el Pulse-Chlorination, los bivalvos cambian constantemente su metabolismo entre el aeróbico y el anaeróbico, lo que da lugar a un agotamiento fisiológico muy rápido. Este procedimiento no utiliza el cloro como biocida, sino más bien como detonante para obligar a los mejillones a cambiar el modo metabólico teniendo un efecto rápido. El Pulse-Chlorination es la Mejor Técnica Disponible según los términos europeos del Control y Prevención de la Contaminación Integrados (EU-IPPC) para la reducción del macro-fouling en los sistemas de agua salada de un uso y se está implantando con éxito mediante pruebas de campo in-situ por todo el mundo en Europa, Oriente Medio, Asia y Australia (Polman 2002, 2008, 2010). Este método se aplica a todo tipo de agua, aunque se ha de ajustar a las condiciones locales. En Holanda, este método se utiliza con éxito para reducir las poblaciones de mejillón cebra en los SRA.

#### 11.1.2 Captación de agua para refrigeración (5 > flujo de entrada > 1 m<sup>3</sup>/segundo)

Según la información proporcionada por la CHE, la empresa que presenta esta capacidad de captación de agua es una **planta de cogeneración**. La cogeneración, también denominada “calor y energía combinados”, coge energía de distrito, energía total y ciclo combinado en la producción simultánea de calor (por lo general en la forma de agua caliente y/o vapor) y electricidad utilizando un combustible primario. Para este tipo de sistema, la cloración es la BAT. Hay que indicar que esto es así cuando sólo se aplica la dosis concreta requerida para evitar la formación de gran número de subproductos de la cloración (CBP). La concentración requerida depende de la calidad del agua y de las especies, aunque para el mejillón cebra basta una concentración efectiva de 0,35 mg/L FO para evitar las incrustaciones y reducir los organismos fijados. La dosificación se optimiza en varias formas para reducir la concentración requerida y la correspondiente formación de

CBP. Debido al flujo relativamente bajo de la toma de agua, su optimización con Pulse-Chlorination® no es apropiada ya que la inversión asociada a la implantación de esta tecnología es relativamente alta. Por ello, la optimización se ha de centrar más en la temporada de contaminación y en el tamaño aceptable. Además, el recubrimiento de la estructura de captación de agua podría lograr evitar las incrustaciones en aquellas partes del sistema de captación de agua en las que el cloro es difícil de dosificar y dispersar.

#### **11.1.3 Captación de agua para refrigeración (1 > flujo de entrada > 0,1 m<sup>3</sup>/segundo)**

Para este flujo de entrada de agua refrigerante, se pueden aplicar diferentes opciones para evitar las incrustaciones y la entrada de larvas. Un sistema de micro-filtración evitará que las larvas entren en el sistema, fijándose y provocando problemas futuros. Los sistemas de filtración, sin embargo, exigen unas aguas claras sin muchos restos o sólidos en suspensión. Debido a que la concentración de sedimentos puede ser alta en el río Ebro (información de la CHE), hay que aplicar otros métodos como el cloro.

#### **11.1.4 Captación de agua para refrigeración (0,1 > flujo de entrada > 0,01 m<sup>3</sup>/segundo)**

Para este flujo de entrada de agua refrigerante, se pueden aplicar diferentes opciones para evitar las incrustaciones y la entrada de larvas. Un sistema de micro-filtración evitará que las larvas entren en el sistema, fijándose y provocando problemas futuros. Los sistemas de filtración, sin embargo, exigen unas aguas claras sin muchos restos o sólidos en suspensión. Si el agua de la toma no es clara, habrá que aplicar otros métodos como el cloro o los recubrimientos. Otros métodos también se pueden utilizar dependiendo básicamente del tipo de sistema de refrigeración por agua. Cada caso individual se tiene que estudiar por separado.

#### **11.1.5 Captación de agua para refrigeración inferior a 0,01 m<sup>3</sup>/segundo**

Para este flujo de entrada de agua refrigerante, se pueden aplicar diferentes opciones para evitar las incrustaciones y la entrada de larvas. Un sistema de micro-filtración evitará que las larvas entren en el sistema, fijándose y provocando problemas futuros. Los sistemas de filtración, sin embargo, exigen unas aguas claras sin muchos restos o sólidos en suspensión. Si el agua de la captación no es clara, habrá que aplicar otros métodos como el cloro o los recubrimientos. El tamaño de este tipo de sistema, sin embargo, es muy pequeño

y las grandes inversiones para el control de la contaminación no son eficientes económicamente.

#### 11.1.6 **Captación de agua con otros propósitos**

En este apartado se hace referencia a grupos de empresas que toman agua del río Ebro con propósitos diferentes a la refrigeración de sus procesos: por ejemplo, para elaborar agua potable o como agua para el proceso.

Para evitar la contaminación de los sistemas de captación que llevan agua del río para convertirla en potable, se han de tener en cuenta unas estrictas concentraciones de productos químicos en la composición que sean aceptables en el agua potable. Por ello, los recubrimientos son una buena alternativa para estas empresas. Además los recubrimientos harán la limpieza mucho más fácil de realizar.

#### 11.1.7 **Plantas hidroeléctricas**

La mayor parte del agua del río fluye a través de las turbinas de las plantas hidroeléctricas para producir electricidad. El flujo de agua por estas turbinas suele ser  $> 3\text{m/s}$ , lo que quiere decir que no hay riesgo de que las larvas del mejillón cebra se fijen en esta parte de la planta. El riesgo de contaminación de las rejillas se puede reducir mediante algún recubrimiento.

Una pequeña parte del agua del río se suele utilizar para refrigerar los generadores u algún otro equipamiento (sistema auxiliar de refrigeración por agua). Sin embargo, no se proporcionó información sobre la cantidad de agua utilizada por este sistema auxiliar de refrigeración por agua. Por lo tanto, nos referimos a la clasificación presente en el apartado 11.1 y aplicamos los métodos BAT mencionados a estos flujos.

#### 11.2 **Período de reducción necesario**

Como el mejillón cebra tiene un ciclo de reproducción diferenciado, el periodo del año para reducir sus poblaciones puede ser ajustado de forma apropiada. Sin embargo, el diseño y las especificaciones del sistema y sobre todo las especificaciones del condensador y del intercambiador de calor definen la cantidad (o tamaño) de las incrustaciones que puede tolerar. Es decir, el tamaño de la contaminación que puede pasar al sistema de refrigeración por agua (condensador/intercambiador de calor) sin causar problemas determina el máximo

periodo de contaminación que el sistema puede tolerar. Naturalmente evitar la colonización por larvas y la reducción de las larvas fijadas es la opción preferida para prevenir la contaminación del sistema de toma de agua. Algunas técnicas (por ejemplo, el tratamiento por calor) no se pueden aplicar de forma regular y sólo se aplican cada cierto número de semanas o meses. Para reducir la cantidad del biocida, también se puede decidir dejar que las larvas se instalen y crezcan hasta un cierto tamaño. Una vez que los mejillones alcanzan ese tamaño, se aplicará la técnica desincrustante durante un cierto tiempo para reducir los mejillones fijados. Este es un método probado en Holanda y aplicado para la reducción del mejillón cebra mediante hipoclorito de sodio. En la práctica, quiere decir que el tiempo de dosis (con el Pulse-Chlorination) se puede limitar a un periodo máximo de 6 semanas al año. Naturalmente, es efectivo económicamente y resulta en una mayor reducción del impacto medioambiental. Para poder reducir el tiempo de dosificación y permitir un cierto nivel de acumulación de mejillones hay que instalar un sistema fiable de monitorización del macro-fouling que sea capaz de detectar la colonización y crecimiento de los mejillones. La monitorización de las larvas y del crecimiento de los mejillones se puede realizar mediante diferentes objetos como cuerdas, peldaños, placas de contaminación o sistemas de monitorización.

En la Figura 11 se presenta un esquema del ciclo de reproducción del mejillón cebra en la cuenca del río Ebro.

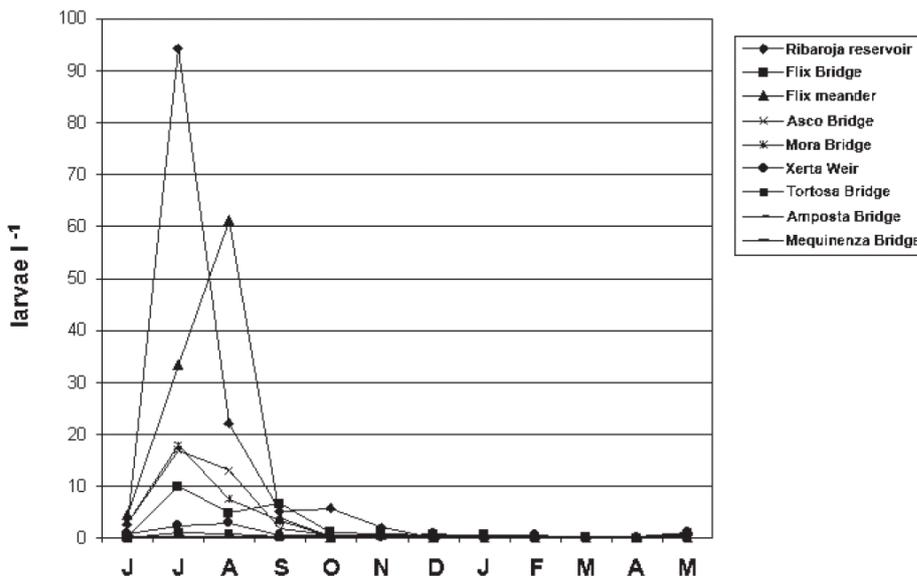


Figure 7. Monthly average of larvae per litre at all sample points in the period 2004/05.

Figura 11 Ciclo de reproducción del mejillón cebra en la cuenca del río Ebro

KEMA desarrolló un sistema de monitorización que imita las condiciones existentes dentro de un sistema de refrigeración por agua y presenta, por lo tanto, una imagen realista de la contaminación existente en un sistema de refrigeración por agua, el Monitor de *Biofouling* KEMA (KBM, en inglés). Este monitor se ha aplicado con éxito a diferentes localizaciones industriales por todo el mundo.

### 11.2.1 Monitor de *Biofouling* KEMA (KBM)

El KBM es un dispositivo ideal para detectar y monitorizar la contaminación, determinando tanto la fijación de las larvas como el desarrollo de organismos durante la temporada (fijación, densidad y crecimiento). La sucesión de la contaminación dentro del KBM es representativa de la contaminación existente dentro del sistema de refrigeración por agua. Mediante el KBM, no sólo se determina la eficacia del tratamiento reductor aplicado sino que también se optimiza. El uso del KBM proporciona:

- una información directa y continuada sobre la evolución de la contaminación en el sistema de refrigeración por agua
- una visión directa sobre la eficacia del método reductor.

El monitor se conecta mediante un bucle de paso al sistema de refrigeración y duplica las pautas evolutivas del mejillón tal y como se producen en el sistema. El KBM se ha diseñado especialmente para recrear las condiciones óptimas para la fijación de los organismos. Para aumentar la fijación de los organismos productores de fouling dentro del KBM, el flujo dentro del monitor se ha reducido bastante comparado con el flujo existente en los condensadores y en el sistema de distribución del agua de mar.

Con la aplicación del KBM a un sistema de refrigeración por agua de una planta industrial se gana una visión precisa sobre el periodo de contaminación y se comprueba la eficacia del régimen dosificador desincrustante. La información sobre los periodos de esta variable biológica posibilita establecer un periodo concreto para la dosificación. Si se conoce un periodo concreto para la reproducción y la fijación de larvas, el plazo dosificador se puede reducir a sólo dicho periodo de tiempo. En la Figura 12 se presenta el KBM.



Figura 12 El KBM, vista general, visión desde arriba y placas para la contaminación, situadas dentro del monitor

## 12 LA DOSIFICACIÓN DEL BIOCIDA

El objetivo de un tratamiento biocida puede ser variado. Dependiendo de los organismos diana y del grado en que el *biofouling* se ha extendido, los tratamientos son preventivos o curativos. El régimen dosificador seguido también puede ser diferente (continuo, semi-continuo o dosificación de choque). En este capítulo se describen aspectos de la dosificación de los biocidas oxidantes y de los biocidas no oxidantes. Hay que indicar que el régimen dosificador suele ser específico para cada lugar, como resultado de una experiencia obtenida a lo largo de los años y no de una regla establecida.

En los SRA de un uso, el tiempo de contacto entre el biocida y el agua refrigerante es corto, lo que dicta el uso de los biocidas que más rápido reaccionen. En la práctica, en Holanda, suele ser casi siempre el hipoclorito de sodio. En los Estados Unidos, debidos a la normativa de la EPA, se está viendo un cambio hacia alternativas como el  $\text{ClO}_2$ , ozono y otros biocidas no oxidantes activos en la superficie.

Al verter el hipoclorito en el agua refrigerante, se producirá una reacción instantánea con el material orgánico disuelto y en suspensión -sobre todo con los compuestos que contengan nitrógeno. Este proceso se denomina "demanda de cloro". La reacción entre los compuestos que contengan nitrógeno y el cloro produce aminas halogenadas, conocidas como "oxidantes ligados", que son tóxicas para los organismos productores de *biofouling*. Las aminas bromadas son tan tóxicas como el ácido hipobromoso, pero la cloramina es cerca de 100 veces menos efectiva que el ácido hipocloroso. Lo eficaz de la dosis de hipoclorito es la total toxicidad de los oxidantes libres y de los oxidantes ligados, lo que se denomina oxidantes residuales totales (TRO, en inglés). Para que sea eficaz, el hipoclorito se tiene que dosificar para:

- saturar la demanda de cloro, lo que se denomina cloración a punto de ruptura
- dejar un exceso deseado de "oxidantes libres" (FO, en inglés) en la masa de agua.

### 12.1 La dosificación en un SRA de un uso

Cuando el hipoclorito se dosifica en un SRA de un uso, actuará como un reactor de tubo, con una compleja miriada de reacciones realizándose entre el hipoclorito y la materia orgánica. La demanda exacta del agua de la captación determina la concentración de la dosis inicial que se habrá de verter en la captación de agua para lograr una concentración eficaz dentro del sistema (es decir, frente al condensador o el intercambiador de calor).

Para matar a los mejillones adultos y a otros organismos productores de macro-fouling y prevenir totalmente su fijación se requieren altas dosis de cloro en un régimen continuo (> 1 mg/l como TRO). El hipoclorito es un biocida inespecífico cuyo principio toxicológico se basa en la oxidación de las membranas lo que lleva a la desintegración de las células. Los organismos como los bivalvos cerrarán las valvas y cambiarán del metabolismo aeróbico al anaeróbico.

## 12.2 La dosificación en los SRA de circuito abierto

En los sistemas de circuito abierto, la dosis para prevenir el macro-fouling del sistema de entrada de agua tiene que ser el mismo que en los sistemas de circuito cerrado. Sin embargo, en la práctica los biocidas oxidantes (hipoclorito sobre todo) se vierten en dosis de choque diarias durante un periodo de una hora para prevenir el micro-fouling.

## 12.3 Técnicas dosificadoras

En el SRA, la dosificación del hipoclorito suele tener lugar sólo en la entrada de agua, aunque en los SRA de un uso más complejos, se instalan diferentes puntos dosificadores para lograr un tratamiento del micro-fouling en diferentes partes del SRA. Se pretende que la dosificación mantenga un nivel concreto de FO o de TRO en un punto dado, donde se suele instalar un analizador constante, que suele ser antes del intercambiador de calor y/o el punto de descarga.

Existen compuestos o materiales que neutralizan el efecto biocida, como el tiosulfato y la arcilla bentónica. Estos se pueden aplicar al agua refrigerante, con la idea de reducir el impacto medioambiental de la descarga. Para lograr un control óptimo de la contaminación a partir de los puntos dosificadores se necesita una mezcla óptima en el punto dosificador. Por lo tanto, no conviene tener un único punto dosificador. Se recomienda instalar una estructura en la primera parte del sistema de refrigeración por agua, que puede ser una rejilla dosificadora frente a los filtros de materia grande o un anillo dosificador en la primera parte del sistema de refrigeración por agua. Así se conseguirá una mezcla más óptima desde el principio de la captación de agua lo que mejorará la reducción en dicha parte. Esta rejilla o anillo dosificadores se habrán de diseñar para esta toma de agua concreta, pero la dosificación del hipoclorito en diferentes puntos de la columna de agua (1 punto cada 50 cm, es decir, 4 por m<sup>2</sup>) mejorará la mezcla en toda la columna de agua completa. En la Figura 13 aparece un ejemplo de una rejilla dosificadora. Está colocada delante de la captación de agua en la central eléctrica de Maasvlakte en Holanda.



Figura 13 Rejilla dosificadora en la central eléctrica de Maasvlakte

Se puede utilizar un modelo por ordenador para obtener información sobre el actual sistema dosificador y para optimizar la dosificación de cloro con un mejor diseño de los sistemas dosificadores del hipoclorito. Hay que diseñar los puntos inyectoros para que sean resistentes a la contaminación y a la corrosión y para que sea fácil su inspección. Se recomienda realizar un modelo de Dinámica de Fluidos Computarizada (CFD, en inglés) del sistema dosificador para comprobar la mezcla adecuada del cloro en el área de toma de agua refrigerante. En la Figura 14 aparece un ejemplo del uso del modelo CFD, en el que se representa una estructura en anillo dosificador.

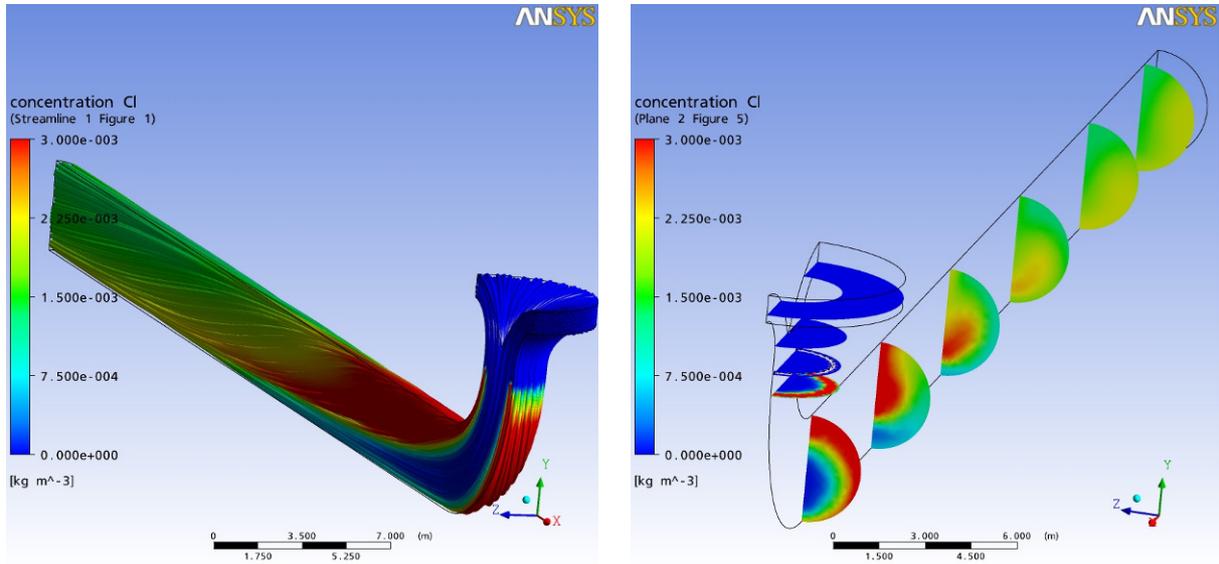


Figura 14 Ejemplo de modelo CFD. Los resultados de la concentración de cloro se presentan en una escala 0 – 0,3 mg/l. La concentración de hipoclorito  $\geq 0,4$  mg/l se presenta en color rojo

Con el uso de este modelo se logrará una mezcla garantizada de biocida y unos resultados con una cantidad óptima (= mínima) de biocida.

## 13 **ANÁLISIS Y MONITORIZACIÓN DEL BIOCIDA**

Por lo general, existen métodos analíticos para todos los biocidas oxidantes y los no oxidantes mencionados en este informe, pero en la práctica sólo se pueden monitorizar y se monitorizan correctamente los biocidas oxidantes in-situ. Una monitorización adecuada es un requisito previo para ajustar la dosis de biocida cuando cambie la demanda de biocida del agua refrigerante. Para ajustar la concentración precisa del biocida, hay que monitorizar frente al intercambiador de calor, ya que ésta es la parte más crítica del SRA, y a la que se pretende que llegue el tratamiento biocida. También hay que monitorizar el punto de descarga para comprobar el nivel máximo de biocida que se permite descargar al sistema fluvial.

### 13.1 **Medición del FO y TRO**

En la actualidad no existe un método “ideal” para cuantificar el cloro y las cloraminas existentes en el agua superficial. Todos los métodos comunes de análisis del cloro presentan alguna falta de especificidad y no son lo suficientemente selectivos para estar totalmente libres de interferencias. La selección de un sistema analítico dependerá de diferentes factores y situaciones. Por ejemplo, si se hacen pruebas de cloro para cumplir las normativas, el método elegido deberá estar aprobado por la agencia reguladora. En ciertas situaciones, el empleo de kits de pruebas de campo visuales proporcionará unos resultados aceptables. Otras situaciones o normativas requieren unos análisis casi continuos con un sistema de monitorización on-line mediante uno de los posibles métodos. En el Apéndice III se describen los diferentes métodos.

#### 13.1.1 **Comparación y elección del método**

Para comparar los métodos indicados en el apartado anterior (13.1) y para poder elegir el método más adecuado para el propósito, se puede aplicar una clasificación (Current Technology of Chlorine Analysis for Water and Wastewater. Technical Information Series — Booklet No.17, de Danial L. Harp). En el siguiente cuadro se presentan los resultados. En la escala, “10” implica que el método satisface por completo el concepto de calidad del método “ideal” y “1” indica que el método no satisface dicho concepto en modo alguno.

Cuadro 10 Clasificación de los métodos analíticos del cloro según D.L. Harp

Concepto de calidad AWA		Color.DPD	Análisis Vol.DPD	Análisis vol. yodométrica	Amper. Hacia adelante	Amper. Hacia atrás	FACTS	Electrodo
1	Especificidad	7	5	2	6	2	8	2
2	Selectividad	7	7	4	5	6	7	6
3	1 ppb MDL	9	5	1	7	7	3	6
4	0,2% precisión	7	5	3	7	1	2	2
5	1% exactitud	8	7	5	7	6	5	5
6	Rango lineal 4 órdenes	6	7	9	8	7	8	9
7	Cualquier matriz muestra	8	7	7	4	7	6	3
8	No precisa dilución	7	8	6	8	8	8	7
9	Se puede automatizar	9	3	3	2	2	4	6
10	Instrumentos tradicionales	9	9	9	4	4	9	5
11	Sin destrezas especiales	9	8	8	2	1	8	6
12	Reactivos estables	9	5	4	5	4	3	4
13	Procedimiento rápido	8	5	5	3	2	6	3
14	Coste efectivo	9	7	6	4	3	6	3
	<b>Puntuación total</b>	<b>112</b>	<b>88</b>	<b>72</b>	<b>72</b>	<b>60</b>	<b>83</b>	<b>67</b>
"1"	<b>No cumple el concepto de calidad</b>							
"10"	<b>cumple el concepto de calidad totalmente</b>							

Según el cuadro, se puede decir que el método de la colorimetría DPD es más cercano al método conceptual "ideal" que cualquiera de los demás métodos analíticos comunes del cloro. La mayoría de las limitaciones asociadas con la química DPD tradicional (e.g., linealidad de la calibración, estabilidad del reactivo, estabilidad de reacción del producto, etc.) se han tratado lo suficiente en los actuales procedimientos y formulaciones de los reactivos.

Ante la relativa inestabilidad del cloro y las cloraminas en las soluciones acuosas y la disponibilidad de tituladores digitales, colorímetros y de espectrofotómetros portátiles precisos, es preferible realizar los análisis del cloro in-situ. Teniendo en cuenta estos factores y la química DPD, el método colorimétrico DPD proporciona unos datos muy fiables, precisos y exactos en las pruebas in-situ con instrumentos portátiles. Por ello, al método DPD se le considera el mejor sistema disponible para mediciones del cloro rutinarias.

### 13.1.2 Interferencias en el método y fuentes de error

Una fuente de error común al comprobar el cloro en agua es el no obtener una muestra representativa. Como el cloro libre en un fuerte agente oxidante, su estabilidad en agua natural es muy bajo. Reacciona rápidamente con diferentes compuestos inorgánicos y oxida lentamente los compuestos orgánicos. Diferentes factores, incluidos las concentraciones de reactivos, el pH, la temperatura, la salinidad y la luz del sol, influyen en la descomposición del cloro libre en el agua. La monocloramina, por otro lado, es mucho más persistente en el medio ambiente. Por lo general, la tasa de descomposición de la monocloramina es diez veces más lenta que la descomposición del cloro libre en aguas naturales (Jolley 1983). En teoría, las muestras se deben analizar in-situ. Al tomarse la muestra de un grifo, deje que el agua corra al menos durante cinco minutos antes de tomar la muestra para procurar tomar una muestra representativa. Los contenedores de muestras habrán de estar tratados previamente para eliminar la demanda de cloro. Hay que evitar los contenedores de muestra de plástico porque pueden tener una fuerte demanda de cloro. Los contenedores de vidrio limpio hay que pre-tratarlos dejándolos en remojo en una solución de lejía diluida (1 ml de lejía comercial por 1 litro de agua) durante una hora al menos. Tras el remojo, hay que aclararlos bien en agua desionizada o destilada o en la muestra. Sólo se requeriría otro tratamiento en ocasiones si los contenedores se aclaran con agua desionizada o destilada tras su uso. No utilice los mismos contenedores de muestras para los análisis de cloro libre o total. Si restos de yoduro (procedentes del reactivo de cloro total) llegan a la determinación del cloro libre, la monocloramina interferirá en la prueba del cloro libre. En teoría, habría que utilizar contenedores de muestras separados y diferentes para las determinaciones del cloro libre y del cloro total.

Todos los demás métodos analíticos comunes del cloro o la cloramina en agua se basan en reacciones químicas de reducción de la oxidación. Hay que recalcar que cada uno de los métodos del cloro se basa en la capacidad oxidante total de la muestra que se analiza y pueden sufrir interferencias de otros agentes oxidantes. Por lo general, todos los métodos aceptados para el cloro pueden sufrir interferencias de partículas, color, compuestos orgánicos e inorgánicos, y de la capacidad reguladora de la muestra. Desgraciadamente, no existe un método "ideal" para el análisis del cloro que sea específico y selectivo para el cloro libre y la cloramina.

Las interferencias más comunes son:

- otros desinfectantes
- los compuestos de manganeso
- el bromuro en las aguas cloradas

Todos los métodos comunes para el cloro total se basan en la oxidación del yoduro en ión triyoduro. Existen varias fuentes de error posibles relacionadas con la reacción del yoduro / triyoduro, que incluyen:

- la oxidación aérea del reactivo de yoduro
- la volatilización del yoduro producido
- la contaminación del yoduro o del yodato en el reactivo de yoduro
- el consumo del triyoduro por los componentes de la muestra.

## 14 **NORMATIVA SOBRE DESCARGAS EN EL RÍO EBRO**

Como límites de descarga, se pueden implantar los establecidos por las normativas de la CE teniendo en cuenta que es obligatorio aplicar las BAT. Dentro de la BAT, el permiso debe expresar los valores límite de la emisión. Para cada tipo de empresa los límites de descarga se pueden ajustar conforme a las normativas del IPPC. Las normativas para la aplicación de técnicas de control biocidas se presentan en el Cuadro 7, en el capítulo 8.3.

## 15 OTRAS ESPECIES INVASORAS

Nuevas especies invasoras podrían entrar en la cuenca del río Ebro en el futuro. Nuevas especies pueden provocar problemas de contaminación para los que habría que utilizar un enfoque diferente ya que podrían ser menos sensibles a los biocidas utilizados para controlar el mejillón cebra.

### 15.1 El mejillón quagga

El mejillón quagga o *Dreissena rostriformis bugensis* (Andrusov, 1897) ha sido hasta principios del siglo XXI un invasor más lento que el mejillón cebra. Ambas especies se originan en el área del Pontocáspica. El ámbito nativo original del mejillón quagga es el área del Bajo Dniepr y el área sur del río Bug (Polonia). En las últimas décadas, sin embargo, el mejillón quagga se ha extendido considerablemente por Rusia. Además, ha invadido la zona de los Grandes Lagos de Norte América probablemente a la vez que el mejillón cebra (1987), lo más probable como larvas descargadas en agua de lastre. Al mejillón quagga se le identificó por primera vez en los Grandes Lagos en 1991. *D. rostriformis bugensis* parece tener una ecología similar a *D. polymorpha*, pero suele colonizar aguas más profundas. Tiene una mejor capacidad que *D. polymorpha* para soportar malas condiciones de alimentación y altas temperaturas. Recientemente, se ha informado de la presencia de *D. rostriformis bugensis* en Rumania y en Holanda, donde aparece en escasos números entre los mejillones cebra (un 1% eran mejillones quagga).

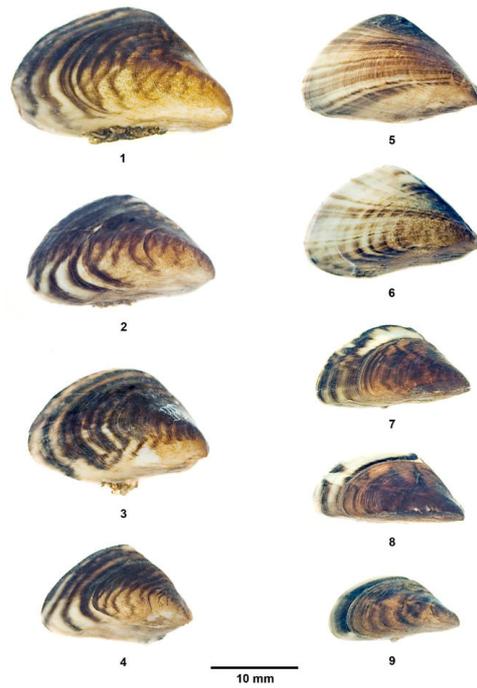


Figura 14 Mejillón quagga (*Dreissena rostriformis bugensis*) (1-6) y mejillón cebra (*Dreissena polymorpha*) (7-9) recogidos en el mismo lugar en el río Main (Alemania). Las conchas de los mejillones quagga 5 y 6 muestran una pauta en barras extraña. El mejillón quagga más grande en la figura tiene una longitud de 25 mm

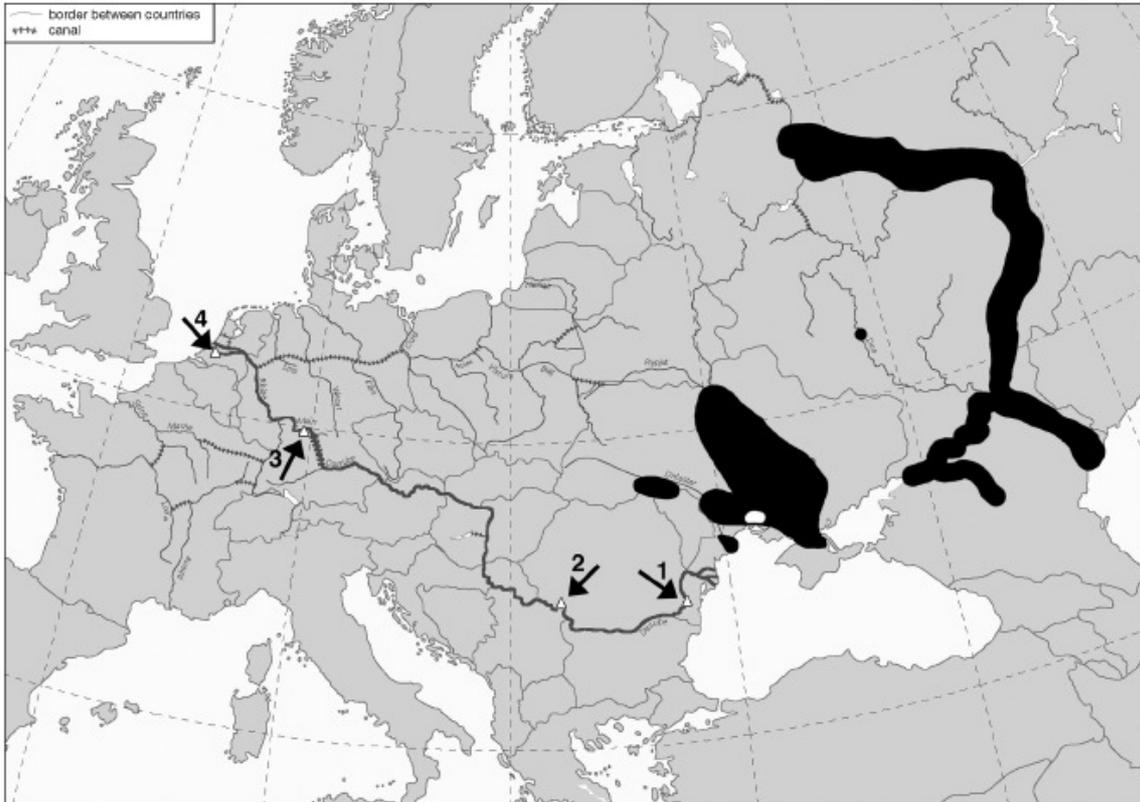


Figura 15 La expansión de *Dreissena rostriformis bugensis* por Europa. La distribución histórica se indica con un punto blanco. Las zonas en negro indican su expansión desde 1941 a 2002 (según Orlova (2003) y Zhulidov et al. (2004, 2005)). Las flechas indican las localizaciones más recientes (triángulos), Hollands Diep, Holanda (Molloy et al. 2007), Danubio, Rumania (Popa and Popa 2006) y Main, Alemania

Los dreisénidos son variados, pero también tienen algunas limitaciones medioambientales definidas. Los mejillones cebra pueden vivir en agua con temperatura cercana a la congelación aunque la reproducción se detiene por debajo de los 10°C, y el crecimiento se ralentiza con la bajada de la temperatura. Las temperaturas frías también pueden reducir su densidad. Los mejillones cebra mueren cuando la temperatura del agua baja a niveles en los que hielo se forma dentro de sus cuerpos. En el lado opuesto del espectro de temperatura, las altas temperaturas letales se alcanzan entre los 31°C y los 35°C. Los mejillones quagga tienen una mayor tolerancia a temperaturas más bajas del agua que los mejillones cebra; por ello, se les ha encontrado colonizando sustratos a mayor profundidad. La observación y la investigación realizada sugieren que el mejillón quagga norte-americano es una especie

de aguas frías y profundas, en contraste con las poblaciones ucranianas en las que el mejillón quagga prospera en temperaturas más altas. En América del Norte, los mejillones cebra sobreviven indefinidamente a 30 °C, pero el mejillón quagga presenta una mayor mortalidad a esa misma temperatura (Mills et al. 1996). Aunque hay indicaciones de que el mejillón quagga muere a temperaturas más bajas que el mejillón cebra, existen una cuantas poblaciones del mejillón quagga excepcionales que toleran las temperaturas elevadas igual que los mejillones cebra, así que el posible ámbito térmico de esta especie puede ser mayor que lo que indican los últimos experimentos (Mills et al. 1996).

La temperatura también es un factor clave para la reproducción y fertilización de los dreisénidos. Se ha hablado de una temperatura mínima para la reproducción de 12°C para los mejillones cebra frente a la temperatura de 9°C para los mejillones quagga, lo que sugiere que el mejillón cebra no puede colonizar con éxito las aguas del hipolimnion. Aunque se ha visto que los mejillones cebra sobreviven en el hipolimnion, no se pueden reproducir ahí (Claxton and Mackie 1998). Por el contrario, un mejillón quagga hembra con gónadas maduras se encontró en el lago Erie a temperaturas de 4,8°C, por lo que áreas que se creían inmunes a la colonización por el mejillón quagga pueden estar en peligro (Claxton y Mackie 1998).

El mejillón quagga es más sensible a las temperaturas altas que el mejillón cebra. El mejillón quagga es una especie que se produce en lugares más profundos y más fríos. No obstante, también se han encontrado individuos que tiene una mejor tolerancia a las temperaturas altas. Si no se reducen eficazmente estos ejemplares, es posible que se estimule el desarrollo de una población quagga con una mejor tolerancia a las temperaturas altas. Por ello, es importante tener una monitorización adecuada del desarrollo de la contaminación dentro del sistema de refrigeración por agua así como para monitorizar la eficacia del tratamiento térmico.

El mejillón quagga es más sensible al tratamiento por 'thermo-shock' que el mejillón cebra (KEMA, 2008). Se sabe que el tratamiento térmico aplicado en la Central Eléctrica de Moerdijk basta para reducir al mejillón cebra. Se puede deducir que el tratamiento térmico también es efectivo contra el mejillón quagga.

De los experimentos realizados en SNC Moerdijk en Holanda, se puede llegar a la conclusión de que el actual régimen de Pulse-chlorination® basta para luchar contra el crecimiento de la nueva especie de mejillón quagga en los sistemas de refrigeración.

## 15.2 Corbicula (Almeja asiática)

Dos morfotipos de almejas asiáticas aparecen en las aguas investigadas: la *C. fluminea* y la *C. fluminalis* (Figura 16). El estado taxonómico de estos dos taxones sigue siendo incierto, por lo que los consideramos morfotipos y no dos especies individuales.

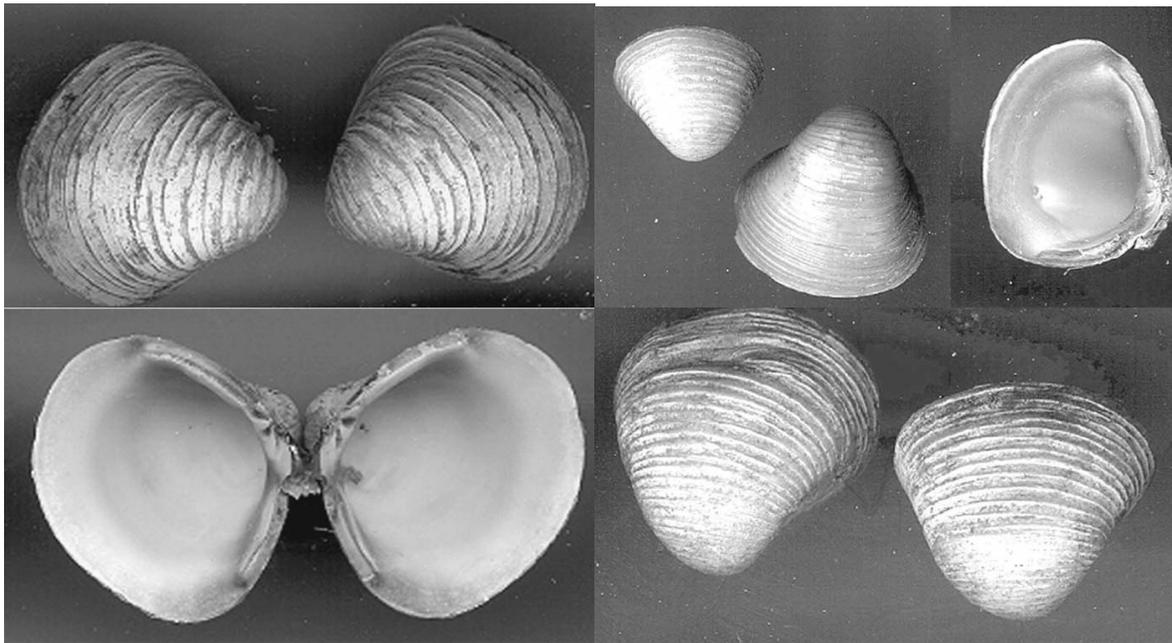


Figura 16 *Corbicula fluminea* (izq.arriba y abajo) y *Corbicula fluminalis* (der.arriba y abajo)  
(Momir Paunović et. al., 2007)

La almeja asiática prefiere el lago o el arroyo que tenga un sustrato arenoso o de gravilla. No obstante, también se les ha encontrado bajo grandes rocas y en los suaves limos de los lagos profundos. La almeja prospera mejor en las aguas rápidas porque las corrientes suministran una fuente constante de partículas alimenticias que la almeja consume.

La almeja asiática es hermafrodita, con un gonoporo a ambos lados del cuerpo. La reproducción y la suelta de larvas se producen dos veces al año, en la primavera y a finales del verano. Se cree que la almeja practica la auto-fertilización, lo que permite una rápida regeneración de la colonia cuando la población es baja. Un asentamiento normal de la almeja asiática suele tener una densidad de población que varía desde las 100 a las 200 almejas por metro cuadrado. Aunque la población puede crecer hasta llegar a los 3000 individuos por metro cuadrado. No parece que exista competición por el alimento entre los individuos dentro de la especie, aunque en poblaciones de alta densidad sí suele ser

importante la competición por el espacio. La almeja asiática es un bivalvo que filtra alimento que suelen ser organismos microcópicos del agua, como el plancton.

Se encuentra por toda Asia, América del Norte y del Sur y partes de África (Figura 17). La almeja medra sobre todo en los cursos de agua al sur de los 40 grados de latitud en el hemisferio norte.



Figura 17 Distribución europea de la *Corbicula fluminea* (O. F. Müller, 1774) en 2008

El primer registro de la aparición de *Corbicula fluminea* (Müller, 1774) en la cuenca del río Guadiana (Península Ibérica) lo presentaron Pérez-Bote y Fernández (2008). Este bivalvo exótico se encontró en junio del 2006 en los ríos Lacarón y Guadiana con una densidad media de 3,3 a 16,9 individuos por metro cuadrado. La estructura de la población y las fechas de los primeros registros sugieren que pudieran haber llegado entre el 2003 y el 2004. El impacto en potencia de los invasores sobre los bivalvos de agua dulce nativos se presenta junto con la necesidad de monitorizar y evitar nuevas llegadas de bivalvos no indígenas a la Península Ibérica.

*Corbicula fluminea* (Müller, 1774) se encontró por primera vez en aguas ibéricas en 1980 en el estuario del río Tajo (Mouthon, 1981). Posteriormente, apareció en el río Duero, en Oporto, Portugal (Nagel, 1989) así como en los ríos Miño y Duero en España (Araujo et al., 1993). Se considera que son especies invasoras en potencia porque se caracterizan por una temprana madurez sexual, alto potencial reproductivo y una notable capacidad para adaptarse a los entornos que colonizan. Estos rasgos les permiten a los bivalvos exóticos dispersarse rápidamente en grandes números. Su introducción en la Península Ibérica probablemente ocurrió a través de buques mercantes procedentes del Sudeste asiático. Se hicieron observaciones casuales de la presencia de la *C. fluminea* en diferentes puntos de los ríos en la cuenca media del Guadiana en junio del 2006, véase Figura 18.

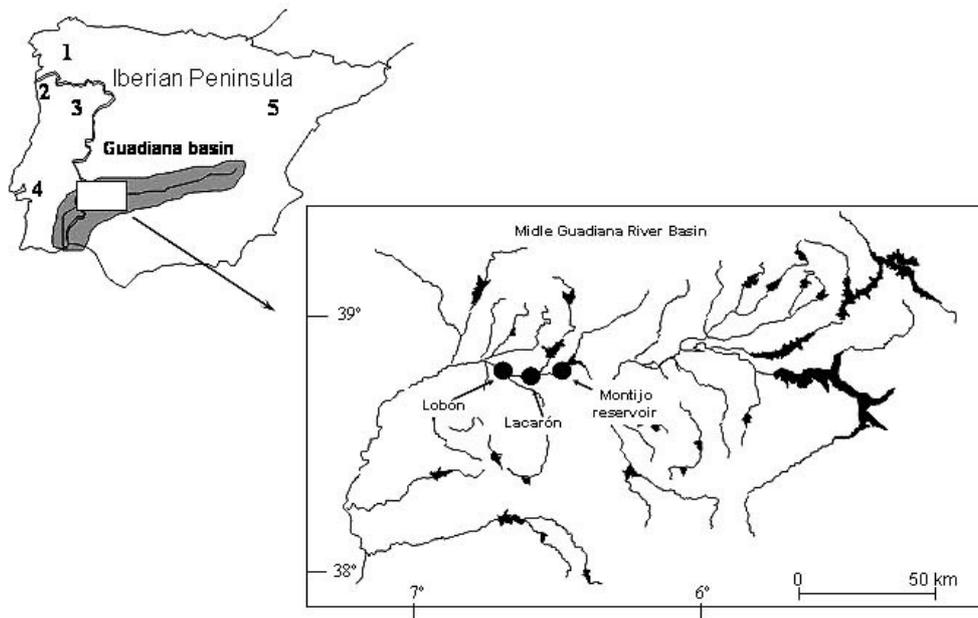


Figura 18 Mapa de la cuenca del río Guadiana con los puntos en los que se detectó la presencia de la almeja asiática *Corbicula fluminea*

Se muestra la distribución por frecuencia de tamaño de la almeja asiática en la zona del Lacarón (Figura 19). La población (n= 432) está formada por conchas que van desde los 12,53 a los 25,72 mm de longitud con una clase de tamaño de 18,1-19 mm. De la distribución por edad aproximada de cada muestra se ve que la mayoría de los ejemplares de la muestra del Lacarón (85,18%) tiene menos de un año de edad mientras que el resto

(14,82%) está constituido por individuos de un año de edad. Sobre la base de estas estimaciones de edad y de las fechas de los primeros registros, la llegada de la *C. fluminea* a la cuenca del río Guadiana pudo tener lugar recientemente en el 2003 ó 2004. Estas recientes llegadas de bivalvos exóticos a la Península Ibérica deben preocuparnos. Existe una necesidad urgente de monitorizar los bivalvos de agua dulce para determinar el estado de las especies nativas y el posible impacto de los taxones no indígenas.

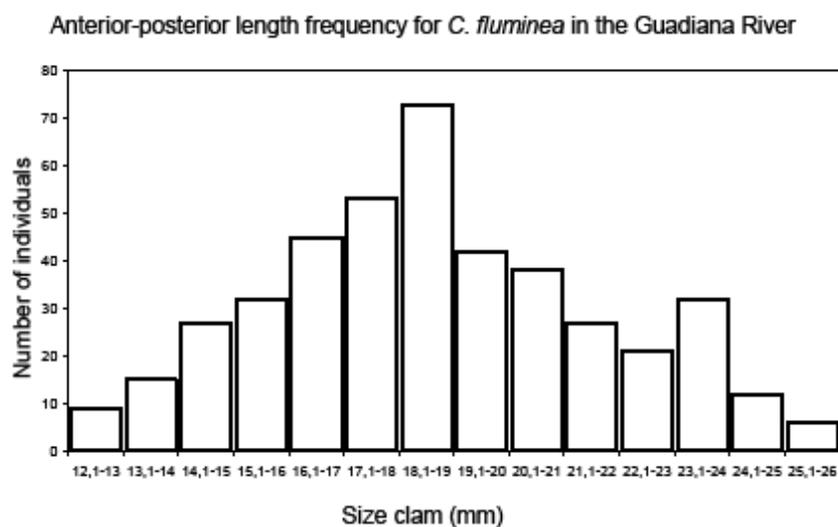


Figura 19 Distribución por frecuencia de tamaño de la almeja asiática en el río Guadiana.

Si estudiamos los efectos negativos de la presencia de la almeja asiática en aguas continentales, se ha documentado que el efecto más importante derivado es el *bio-fouling* de los sistemas de refrigeración por agua de las centrales eléctricas e industriales (Isom 1986, Williams and McMahon 1986). La aparición en masa de *Corbicula* también puede causar problemas en los canales de riego y en los conductos de agua (Prokopovich and Hebert 1965, Devick 1991), así como en las instalaciones de suministro de agua potable (Ingram 1959, Smith et al. 1979, Clarke 1981).

La almeja crea problemas a las centrales eléctricas al bloquear los sistemas de ventilación y las válvulas de captación de agua. Los costes combinados de periodos sin servicio, reducciones en eficacia, inversión de capital en el equipamiento, control laboral y químico, sobrepasan el billón de euros al año.

## 16 DISCUSION Y CONCLUSIONES

A partir del estudio llevado a cabo para la CHE, se pueden alcanzar las siguientes conclusiones y comentarios:

- ninguna técnica es BAT para todos los sistemas de refrigeración por agua. El flujo de entrada, el diseño del sistema y la calidad del agua determinan el tipo de método de control de la contaminación que es BAT para cada tipo de empresa. Por ello, la BAT tal y como se determine en este trabajo de investigación debería utilizarse como línea directriz en tanto que se determine la BAT para cada empresa diferente una vez que se tenga más información para cada caso concreto
- en general puede decirse que el cloro es el método más coste-eficiente de evitar la colonización de los mejillones cebra en los sistemas de refrigeración por agua. El cloro es relativamente barato, fácil de dosificar y cuando se aplica correctamente no se producen efectos negativos a largo plazo en el entorno receptor
- el tratamiento por calor para controlar la colonización de los sistemas de refrigeración por agua es un método aprobado en Holanda. El choque térmico sólo se puede utilizar cuando el sistema de refrigeración por agua está equipado con un sistema de circuito apropiado y puede soportar un incremento de temperatura de unos 45°C. El método del choque térmico implica un cierto grado de penalización en la producción para la planta hidroeléctrica debido al calentamiento del agua en circulación
- el empleo de recubrimientos puede ser beneficioso porque no generan productos secundarios que se puedan verter en el sistema fluvial. Los recubrimientos también pueden ser útiles para impedir la colonización de las estructuras de captación de agua como las pantallas de rejillas. Los recubrimientos se pueden utilizar combinándolos con el cloro. Un recubrimiento puede proteger la estructura de captación de agua hasta el punto de dosificación del cloro
- la Pulse-Chlorination también podría reducir la cantidad de cloro por dosis necesaria para reducir las poblaciones de mejillón cebra que se hayan establecido. Sin embargo, debido a inversión necesaria para instalar esta tecnología dosificadora sólo sería beneficiosa para los Sistemas de Refrigeración por Agua (SRA) con un flujo de entrada > 5 m<sup>3</sup>/segundo
- en las centrales hidroeléctricas, la mayor parte del agua fluye por las turbinas en un caudal de > 3 m/s lo que implica que no existe riesgo de que la larva del mejillón cebra se fije en esta parte de la central. El riesgo de contaminación de las rejillas se puede reducir con un recubrimiento. Una pequeña parte del agua del río se suele utilizar para refrigerar los generadores u otro equipamiento (sistema auxiliar de refrigeración por agua). El método BAT para este tipo de sistemas es comparable al del sistema de refrigeración por agua de un uso

- el tiempo para reducir los mejillones cebra se debería ajustar a la capacidad que el sistema refrigerante por agua tenga para impulsar un tamaño concreto de concha por el circuito. Sólo se podría aplicar en sistemas de refrigeración por agua de un uso y podría reducirse el tiempo de dosificación de cloro de 4 a 6 semanas al año
- el periodo de dosificación se tiene que ajustar a la temporada de colonización, lo que implica que el tiempo de uso del biocida se puede reducir en tiempo y individualizar según la especie concreta y la localización
- una mayor optimización se obtiene mediante el uso de estructuras dosificadoras individualizadas para conseguir la máxima dosificación y dispersión y un uso mínimo del producto
- se recomienda la monitorización tanto química como biológica para llevar un control fiable de las concentraciones de dosis y descarga y de la eficacia del tratamiento
- los límites de descarga se han de implantar conforme a las normativas de la Unión Europea, sin embargo es obligatorio aplicar la BAT. Dentro de la BAT, el permiso debe contener los valores límites de emisión
- los límites de descarga de los biocidas utilizados los puede ajustar la CHE cuando sea preciso.

## LITERATURA

ACKERMAN JD, Blair S, Nichols SJ and Claudi R (1994) A review of the early life history of zebra mussels (*Dreissena polymorpha*): comparisons with marine bivalves. *Canadian Journal of Zoology* 72: 1169-1177.

ALDRIDGE, D.C., Elliott, P., Moggridge, G.D., (2006) "Microencapsulated BioBullets for the control of biofouling zebra mussels", *Environ. Sci. Technol.*, 40, 975-979.

ALLONIER, A.S. & Khalanski, M., (1996). 'Biodégradation du Mexel 432 par des bactéries de la Seine; Département Environnement.', Groupe Gestion de l'Eau et Environnement; Electricité de France, Direction des Etudes et Recherches; Rapport n° HE-31/96-020; 17p.

ALLONIER, A.S., Khalanski, M. & Arehmouch L., (1997). 'Dosage colorimétrique du Mexel 432. Application à l'étude de l'évolution du produit en eau de rivière.', Département Environnement; Groupe Gestion de l'Eau et Environnement; Electricité de France, Direction des Etudes et Recherches; Report n° HE-31/97/010; 59 p.

ALTABA, C.R., (1992). La distribució geogràfica i ecològica dels bivalves d'aigua dolça recents dels Països Catalans, *Butlletí de la Institució Catalana d'Història Natural* 60: 77-103.

ANDRUSOV, N. I., (1890): *Dreissena rostriformis* DESH. in the Bug River. – Proc. Trudy St-Petersburg Society of Nature Researchers. Department of Geology and Mineralogy: 1–2 (in Russian).

ANTZULEVICH, A.E. & S.M. Chivilev, (1992). "Modern state of Luga inlet fauna of the Gulf of Finland.", *Vestnik Leningradskogo Univ. Ser. Biology*. 3 (no 17):3-7 (in Russian).

ARAUJO, R. et al. (1993). The Asiatic clam *Corbicula fluminea* (Müller, 1774) (Bivalvia, Corbiculidae) in Europe. *American Malacological Bulletin* 10 (1): 39-49.

AREHMOUCH, L., (1997). 'Etude des effets histopathologiques du Mexel® chez des larves de carpe (*Cyprinus carpio* L.)', 5 p.

BAT-cooling: European IPPC bureau Sevilla, (Document on the application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems, Nov. 2000 (<http://eippcb.jrc.es>). BREF (11.00) Cooling systems [ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/cvs\\_bref\\_1201.pdf](ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/cvs_bref_1201.pdf).

Biocidal Products Directive (BPD) 98/8/EC.

BOE, Official State Gazette (12.11.2002) Resolution from the Ebro Hydrographic Confederation about the navigation rules in Mequinenza reservoir, Ribarroja reservoir and Flix reservoir, lower reach Ebro river due to the appearance of the zebra mussel. Nº 271:39853–39854.

BOETHLING, R.S. (1984). Environmental fate and toxicity in wastewater treatment of quaternary ammonium surfactants. *Water Res.* 18(9):1061–1076.

BOURDON, L., (2001). Rapport d'analyse B01/R4234/001. Laboratoire CERECO, Centre de Recherche et de Conseil.

BRADY, RF., Griffith, JR., Love, KS. & Field, DE., (1987). "Nontoxic alternatives to antifouling paints.", *J. Coating. Technol.* 59 (755), 113-119.

CALLOW, ME., Pitchers, RA. & Milne, A., (1986). "The control of fouling in non-biocidal systems. In, Evans, L.V. and Hoagland, K.D. (eds), *Algal Biofouling*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands. pp. 145-58.

CAPDEVILLE, B., and ROLS, J.L., (1992). Introduction to biofilms in water and wastewater treatment. *Biofilms - Sci. & Techn.*, pp .13 - 20.

CHE (2002) Protocol for disinfecting boats in bodies of water infected with the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*). Internal document, 8 pp (available at [http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en\\_inicio.htm](http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en_inicio.htm)).

CHE, CEAM S.L. (2004a) Prospecting operations and tests of manual and mechanical extraction of zebra mussel in the Mequinenza and Ribarroja reservoirs. Internal document, 26 pp (available at [http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en\\_inicio.htm](http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en_inicio.htm)).

CHE, Tragsa (2004b) Inventory of jetties and accesses to the areas affected by the zebra mussel and those at risk. Internal document, 80 pp (available at [http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en\\_inicio.htm](http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en_inicio.htm))

CHE, Pérez L, Chica C (2005a) Economic evaluation of the zebra mussel invasion in the Ebro basin. Internal document, 48 pp (available at [http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en\\_inicio.htm](http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en_inicio.htm)).

CHE, Anhidra S.L. (2005b) Study of the survival of mussel zebra in Mequinenza reservoir. Internal document, 42 pp (available at [http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en\\_inicio.htm](http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en_inicio.htm)).

CHE, CICAP S.L. (2006) Method and identification of larvae of zebra mussel. Internal document, 7 pp (available at [http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en\\_inicio.htm](http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en_inicio.htm)).

CHE (2007a) Emergency Plan To Control The Zebra Mussel Invasion 2007-20010 (available at [http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en\\_inicio.htm](http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en_inicio.htm)).

CHE (2007b) Proposal of an index to determine the vulnerability of the bodies of freshwater against the colonization pressure of zebra mussel (*Dreissena polymorpha*). Lleida University. Internal document, 58 pp.

CHE (2007c) Zebra mussel: The zebra mussel in the Ebro basin / Zebra mussel: Control handbook for affected facilities, 51 pp (available at [http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en\\_inicio.htm](http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en_inicio.htm)).

CHE (2008). Technical report about the tracking of the zebra mussel larva phase in the Ebro basin, 91 pp (available at [http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en\\_inicio.htm](http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/mejillon/en_inicio.htm)).

CLARKE, A H (1981) *Corbicula fluminea* in Lake Erie. *Nautilus* 95(2): 83-84.

CLAUDI, R. & Mackie, G. L. (1994) *Practical Manual for Zebra Mussel Monitoring And Control*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.

CLAXTON, W. T., A. B. WILSON, G. L. MACKIE and E. G. BOULDING, (1998): A genetic and morphological comparison of shallow- and deep-water populations of the introduced dresenid bivalve *Dreissena bugensis*. – *Can. J. Zool.* 76: 1269–1276.

CONNELY N.A., C.R. O'Neill Jr, B.A. Knuth, T.L. Brown (2007). Economic Impacts of Zebra Mussels on Drinking Water Treatment and Electric Power Generation Facilities. *Environ Manage* (2007) 40:105–112.

COSTA, R., Elliott, P., Saraiva, P. M., Aldridge, D. and Moggridge, G. D. (2008). Development of Sustainable Solutions for Zebra Mussel Control Through Chemical Product Engineering, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(3) 435—440.

COUGHLAN J. and J. Whitehouse (1977) Aspects of chlorine utilization in the United Kingdom. *Chesapeake Science* Volume 18, Number 1, 102-11,1, DOI: 10.2307/1350374.

COULON, I., (1993). 'Mise au point d'un système contrôlé de culture de cellules de coeur d'huître *Crassostrea gigas*. Application au test de la toxicité des produits chimiques en milieu aquatique.', Thèse de doctorat de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon; France; 249 pp.

DEVICK, W.S. (1991) Patterns of introductions of aquatic organisms to Hawaiian freshwater habitats. Pages 189-213 in *New Directions in Research, Management and Conservation of Hawaiian Freshwater Stream Ecosystem*. Proceedings Freshwater Stream Biology and Fisheries Management Symposium. Department of Land and Natural Resources, Division of Aquatic Resources, Honolulu, HI.

DIAMOND G.L., Doherty F.G., Michalenko E.M. and Odin M. (1993). Hazard Identification of Commercially Available Biocides to Control Zebra Mussels and Asiatic Clams. EPRI TR-103175.

DIETZ, T.H., D. Lessard, J.W. Lynn & H. Silverman. (1994). "Osmoregulation in *Dreissena polymorpha*: The importance of Na, Cl, K and particularly Mg". *Biol. Bull.* 187:76-83.

Directive 2000/60/EC.

DURAN C, Anadón A (2008). The zebra mussel invasion in Spain and navigation rules. *Aquatic Invasions* 3: 315–324, doi:10.3391/ai.2008.3.3.6.

DURAN C, M. Lanao, A. Anadón and V. Touyá (2010). Management strategies for the zebra mussel invasion in the Ebro River basin. *Aquatic Invasions* (2010) Volume 5, Issue 3: 309-316.

ELZINGA W.J. and T.S. Butzlaff (1994). Carbon dioxide as an narcotizing pre-treatment for chemical control of Dreissena polymorpha. Proceedings of The Fourth International Zebra Mussel Conference, Madison, Wisconsin, March 1994.

Environment Agency (2005) Water Quality Consenting Guidance: Dangerous Substances in Discharges to Surface Waters.

Environment Ministry of Spain (2007) National Strategy for zebra mussel control. Internal document, 37 pp.

EQS Directive 2008/105/EC.

GIAMBERINI, L., Guerold, F., Beauvais, M.A., et Pihano J.C. (1993). Étude histopathologique de la branchie de Dreissena polymorpha exposée à un nouveau molluscicide organique. *Hydrobiologia* (2), 61-70.

GIAMBERINI, L., Auffret M, Pihan J.C. (1996) Haemocytes of the freshwater mussel, Dreissena polymorpha Pallas: cytology, cytochemistry and X-ray microanalysis. *J Molluscan Stud* 62:367–379.

GILPIN, R., Dillon, S., Keyser, P., Androkites, A., Berube, M., Carpendale, N., Skorina, J., Hurley, J. and Kaplan, A. (1985). Disinfection of circulating water systems by ultraviolet light and halogenation. *Water Res.*, 19(7), 839.

GLAZE, W. H., Koga, M., Cancilla, D., Wang, K., McGuire, M.J., Liang, S., Davis, M.K., Tate, C.H., Aieta, E.M. (1989): Evaluation of Ozonation Byproducts from Two California Surface Waters. *J. Am. Water Works Assoc.*, 81, 1989, s. 66-73.

GRAHAM, J.W., R.W. Moncreiff, P.H. Benson, J.N. Stock (1975). Heat treatment for the control of marine fouling at coastal electric generating stations. *IEEE OCEAN '75*, P. 926-930, 1975. 2 FIG, 2 TAB, 8 REF.

GRIFFITH, JR & Bultman, JD., (1997). „Exterior hull coatings in transition: Antifouling paints and fouling release coatings.”, *Naval Research Reviews* 69, 35-38.

GROSS., A. Ch., (1994). “Experience with Non-Fouling Coatings for Mussel Control.”, *Uit Proceedings of The Fourth International Zebra Mussel Conference, Madison, Wisconsin, March 1994.*

HARFST, W.F., (1993). Chlorine or bromine: which is right for your system?, Power nr. 9.

HARP D.L. Current Technology of Chlorine Analysis for Water and Wastewater. Technical Information Series — Booklet No.17. By.

HOSE, J. E., Di-Fiore, D., Parker, H. S., and Sciarrotta, T. (1989). Toxicity of chlorine dioxide to early life stages of marine organisms. Bull. Environ. Contam. Toxic. 42, 315-319.

INGRAM, W.M. (1959) Asiatic clams as potential pests in California water supplies. Journal of American Water Works Association 51(3): 363- 370.

ISOM, B.G. (1986) Historical review of Asiatic clam (*Corbicula*) invasion and biofouling of waters and industries in the Americas. American Malacological Bulletin, Special Edition No. 2: 1-5.

JACANGELO, J.G., N.L. Patania, K.M. Reagan, E.M. Aieta, S.W. Krasner, and M.J. McGuire. (1989). "Impact of Ozonation on the Formation and Control of Disinfection Byproducts in Drinking Water." J. AWWA. 81(8):74.

JARVEKULG, A. (1979). "Donnaya fauna vostochnoy chasti Baltiiskogo morja (Bottom fauna of the Baltic Sea eastern part), Valgus, Tallinn (in Russian).

JARVEKIILG, A.A., (1984). "The ecology of bivalves in the eastern part of the Baltic Sea". Malacol. Rev. 17: 136-137.

JENNER, H. A., and Janssen-Mommen, J. P. M. (1992). "Monitoring and control of *Dreissena polymorpha* and other macrofouling bivalves in the Netherlands. " Zebra mussels: Biology, impacts, and control. T. F. Nalepa and D. W. Schloesser, ed., Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 537-554.

JENNER, H.A., Taylor C.J.L., Van Donk M., Khalanski M. (1997) Chlorination by-products in chlorinated cooling water of some European coastal power stations. Mar Environ Res 43:279-293.

JOLLEY, R.L. and Carpenter J.H. (1983). A review of the chemistry and environmental fate of reactive oxidant species in chlorinated waters. In Jolley *et al.* (Eds.). Water Chlorination, Environmental Impact And Health Effects, Vol 4. Ann Arbor Science Publishers, Michigan, Book 1&2 pp 3-47.

KARPEVICH, A. F., (1953). "The relation of bivalves from the Caspian and Aral Seas to change in environmental salinity.", Abstract of Doctoral Thesis, Moskwa, (in Russian).

KEMA, M. van Donk and H.A. Jenner (1996). Optimalization of biofouling control in industrial cooling water systems with respect to the environment, 64387-KES/WBR 96-3113.

KEMA report, Venhuis, L.P., and Jenner, H.A. (1997). 'Toxicity experiments of the product Mexel 432® on sea bass *Dicentrarchus labrax*.',. KEMA Rapport n° WLK 97-3100, Confidential.

KEMA report, H.J.G. Polman, H.A. Jenner en J. Middelkamp (2003). Vervolgstudie anti-fouling met gecombineerde dosering van CO2 en chloorbleekloog, report nr 50331062-KPS/MEC 03-6221, Productnummer 50331005.CL.5 03P5.4.3.

KHALANSKI, M., (1993a). 'Testing of five methods for the control of zebra mussels in cooling circuits of power plants located on the Moselle River'. In EPRI Proceedings: Third international zebra mussel conference, pgs. 3-1 to 3-20.

KHALANSKI, M., (1993b). 'Etude experimentale de l'elimination du la moule zebree par un produit anti-corrosion.', le Mexel 432.

KLIMOWICZ, H., (1958). "The molluscs of the Vistula Lagoon and the dependence of their distribution on the water salinity". Pol. Arch. Hydrobiol. 5:93-122.

KRAVETZ, L., (1981). 'Biodegradation of nonionic ethoxylates.', J.A.O.C.S., 58A-65A.

KRZEMINSKI, S.F., Brackett, C.K. and Fisher, J.D. (1975). Fate of microbicidal 3-isothiazolone compounds in the environment : Modes and rates of dissipation. J. Agric. Food Chem., 23, (6), 1060-1068.

KROGH, A., (1939). "Osmotic regulation in aquatic animals". Cambridge Univ. Press, Cambridge.

LAMANOVA, A.I., (1970). "Attachment by zebra mussels and acorn barnacles on crayfish". Hydrobiol. J. 6: 89-91.

LEGLIZE L. & Ollivier F., (1981). Mise au point bi-bibliographique sur la biologie et l'ecologie. de *Dreissena polymorpha* PALLAS (1771). repartition geographique en France et dans les pays limitrophes. EDFIDER Report HEI31-81.37.

LEITCH, E.G. & Puzzuoli, F.V., (1992). "Evaluation of coatings to control zebra mussel colonization: Preliminary results 1990-1991.", J. Protect. Coating. Lining. 9 (7), 28-41.

LIAKHNOVICH, V.N., A. Yu. Karataev & S.M. Liakhov, (1994). "Habitat parameters in *Ya. I. Starobogatov*, editor. Sistematika, evolyutsiya i prakticheskoe znachenie (*Dreissena polymorpha* (Pall.) (Bivalvia, Dreissenidae). (Freshwater Zebra mussel *Dreissena polymorpha* (Pall.) (Bivalvia, Dreissenidae) Taxonomy, ecology and practical use). "Nauka", Moscow pp. 109-119 (in Russian).

LYKINS, B.W. and Griese, H.G. (1986) Using Chlorine Dioxide for Trihalomethane Control. Jour. AWWA, 71(6): 88-93.

MATSUSHITA, K. and Ogawi, K., (1993). "Ship hull and propeller coatings using non-polluting and anti-fouling paints.", In: ICMES 93: Marine System Design and Operation, Hamburg 1993. Marine Management (Holdings) Ltd. pp. 253-260.

MCCORKLE, S. and T.H. Dietz, (1980). "Sodium transport in the freshwater asiatic clam, *Corbicula fluminea*". Biol. Bull. 159:325-336.

MELLINA, E. and J.B. Rasmussen, (1994). "Occurrence of zebra mussel (*D. polymorpha*) in the intertidal region of the St. Lawrence estuary". J. Freshw. Ecol. 9:81-84.

MEYER, A.E. and Baier, R.E., (1992). "Non-toxic control of zebra mussels: surface chemistry / physics of biological adhesions. In: Proc. Electric Utility Zebra Mussel Control Technical Conference. Report TR-100434. Electric Power Institute. pp. 45-58.

Ministerie van VROM/DGM, Speerpuntenbrief aan Tweede Kamer en Beleidsplan Niet-landbouwbestrijdingsmiddelen, september 1996

MOLLEY, D.P., Bij de Vaate A, Wilke T and Giamberini L (2007) Discovery of *Dreissena rostriformis bugensis* (Andrusov, 1897) in Western Europe. Biological Invasions (in press). DOI 10.1007/s10530-006-9078-5.

MOUTHON, J. (1981). Sur la presence en France et au Portugal de *Corbicula* (Bivalvia, Corbiculidae) originaire d'Asie. *Basteria* 45: 109-116.

MILLS, E. L., G. Rosenberg, A. P. Spidle, M. Ludyanskiy, Y. Pligin and B. May, (1996): A review of the biology and ecology of the quagga mussel (*Dreissena bugensis*), a second species of freshwater Dreissenid introduced to North America. – *Amer. Zool.* 36: 271–286.

MILNE, A. & CALLOW, ME., (1984). “Non-biocidal antifouling processes.”, In: Smith, R. (ed.), *Polymers in a Marine Environment*. Institute of Marine Engineers, London, UK. (Trans. I. Mar. E. (C), 97 (Conf. 2)) pp. 229-233.

MURPHY, W.A. & T.H. Dietz. (1976). “The effects of salt depletion on blood and tissue ion concentrations in the freshwater mussel, *Ligumia subrostrata* (Say)”. *J. Comp. Physiol.* 108:233-242.

MUSALLI, YG., (1989). “Non-toxic foul-release coatings.”, Electric Power Research Institute Report No. EPRI GS-6566. Palo Atlo, CA, Electric Power Research Institute.

NICNAS, (1992). Lonzabac 12.100, National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme, Full Public report, File N°: NA/64, 20 pp.

NAGEL, K.O., 1989. Ein weiterer Fundort von *Corbicula fluminalis* (Müller, 1774) (Mollusca, Bivalvia) in Portugal. *Mitteilungen der deutschen malkozoologischen Gesellschaft* 17: 44-45.

ORLOVA, M.I., Antonov, P.I., Scherbina, G.H., Therriault, T.W. (2003). *Dreissena bugensis*: evolutionary underpinnings for invasion success based on its range extension in Europe. In: Pavlov, D.S., Dgebuadze Yu.Yu., Korneva L.G., Slyn'ko Yu.V. [Eds], *Invasion of Alien Species in Holarctic*. IBIW RAS, Rybinsk: pp 452-466.

PAUNOVIC, M. et. al. (2007). Distribution of Asian clams *Corbicula fluminea* (Müller, 1774) and *C. fluminalis* (Müller, 1774) in Serbia. *Aquatic Invasions* (2007) Volume 2, Issue 2: 99-106.

PEREZ-BOTE, J.L. and Fernández, J., 2008. First record of the Asian clam *Corbicula fluminea* (Müller, 1774) in the Guadiana River Basin (southwestern Iberian Peninsula). *Aquatic Invasions* (2008) Volume 3, Issue 1: 87-90.

POLMAN, H.J.G. & Jenner H.A., (2002). Pulse-Chlorination<sup>®</sup>, the Best Available Technique in Macrofouling Mitigation Using Chlorine. In *PowerPlant Chemistry 2002*, 4(2), 93-97.

POLMAN, H.J.G., Bruijs, M. C. M., Calneggia F. and Jenner H.A. (2008). Optimisation chlorination strategy cooling water system Verve Energy's Cockburn and Kwinana power plants. Presented at the API POWERCHEM 2008 "Power station Chemistry solutions for the 21st century". May 2008 Australia.

POLMAN, H.J.G., M.C.M. Bruijs, L.P. Venhuis , S.A. van Dijk (2010). More than 10 year experience with Pulse-Chlorination dosing regime against macrofouling. Published in 2nd edition Handbook "Heat Exchanger Fouling - Mitigation and Cleaning Technologies" PP-Publico.

POPA, P.O. and Popa L.O. (2006) The most westward European occurrence point for *Dreissena bugensis* (Andrusov 1897). *Malacologica Bohemoslovaca* 5: 3-5.

PROKOPOVICH, N.P. and Hebert D.J. (1965) Sedimentation in the Delta-Mendota Canal. *Journal of the American Water Works Association* 57: 375-382.

RAJAGOPAL, S., G. van der Velde, J. Jansen, M. van der Gaag, G. Atsma, J.P.M. Janssen-Mommen, H.J.G. Polman & H.A. Jenner (2005) Thermal tolerance of the invasive oyster *Crassostrea gigas*: feasibility of heat treatment as an antifouling option. *Water Res.*, 39: 4335-4342.

RECK, R.A. (1982). "Quaternary ammonium compounds". In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., M. Grayson and D. Eckroth Ed. New York: John Wiley and Sons Inc., 1982, pp 521-531

RICHARDSON, S.D. et al. (1994): Multispectral Identification of ClO<sub>2</sub> Disinfection Byproducts in Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1994, s. 592-599.

RICHARDSON S.D. (2005) New disinfection by-product issues: emerging DBPs and alternative routes of exposure. *Global NEST Journal*, Vol 7, No 1, pp 43-60, 2005

RITCHIE, J. (1927). Reports on the Prevention of the Growth of Mussels in Submarine Shafts and Tunnels at Westbank Electric Station, Portobello. *Trans. Roy. Scot. Soc. Arts*, 19 (29 Dec. 1921), 1-20. 1927.

SCHEIDE, J.I. & T.H. Dietz, (1982). "The effects of independent sodium and chloride depletion on ion balance in freshwater mussels". Can. J. Zool. 60:1676-1682.

SCHER, scientific opinion on the risk assessment report on sodium hypochlorite (CAS 7681-52-9), environmental part, 12 March 2008.

SCHLOESSER, D.W., A. Bij de Vaate & Z. Zimmerman, (1994). "A bibliography of *Dreissena polymorpha* in European and Russian waters: 1964-1993". J. Shellfish Res. 13:243-267.

SEPA, 2009. Scottish Environment Protection Agency (2009) Modelling Coastal and Transitional Waters. Supporting Guidance (WAT-SG-11).

[www.sepa.org.uk/about\\_us/idoc.ashx?docid=58262714-e927-47c5-8265-45a0dde46ea9&version=-1](http://www.sepa.org.uk/about_us/idoc.ashx?docid=58262714-e927-47c5-8265-45a0dde46ea9&version=-1) - 09 Dec 2009.

SGS, 2006a. 'Essai d'inhibition de la croissance des algues d'eau douce avec *Pseudokirchneriella subcapitata*.', Rapport d'essai RN06-10558.001. 4-8.

SGS, 2006b. 'Détermination de l'inhibition de la mobilité des daphnies - Essai de toxicité aiguë.', Rapport d'essai RN06-10558.001. 1-3.

SGS, 2006c. 'Détermination de la toxicité aiguë létale de substances vis-à-vis d'un poisson d'eau douce *Brachydanio rerio* (méthode statique) - Essai de toxicité aiguë.', Rapport d'essai RN06-10558.001. 9-12.

SGS, 2007. 'Ecotoxicological GLP study on alkylamines emulsion in compliance with HOCNF requirements.', BPL 06-0025. 36 pp.

SHRIER, L.L., (1994). Chapt. 1: pgs. 179-183. Butterworth-Heinemann, Oxford.

SMITH, A.L., Mula A, Farkas JP, and Bassett DO (1979) Clams - a growing threat to inland water systems. Plant Engineering 1979:165-167.

SNIFFER (2007) Proposed EQS for water Framework Directive Annex V111 substances: chlorine (free available). EA Science Report SC040038/SR4 SNIFFER Report: WFD52(iv).

SONG, R., Westerhoff, P., Minear, R., Amy, G., (1997). Bromate minimization during ozonation. J. Am. Water Works Assoc. 89 (6), 68-78.

Standard Methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, 14<sup>th</sup> edition, 1992.

STRAYER, D.L. & L.C. Smith, (1993). "Distribution of the zebra mussel (*D. polymorpha*) in estuaries and brackish water". In : T.F. Nalepa and D.W. Schloesser (eds.), *Zebra mussels: Biology, impacts and control*, pp. 715—727. Lewis Publishers, Boca Raton.

SWAIN, G.W., NELSON, W.G. & PREEDREEKANIT, D., (1998). "The influence of biofouling adhesion and biotic disturbance on the development of fouling communities on non-toxic surfaces.", *Biofouling* 12:257-270.

TAYLOR, C.J.L. (2006). The effects of biological fouling control at coastal and estuarine power stations. *Marine Pollution Bulletin* Volume 53, Issues 1-4, 2006, Pages 30-48.

TERLIZZI, A., CONTE, E., ZUPO, V. & MAZZELLA, L., (2000). "Biological succession on silicone fouling-release surfaces: long-term exposure tests in the harbour of Ischia, Italy.", *Biofouling* 15: 327-342.

TNO, 2009. Letter TNO Food & Chem Risk Ana, 25 August 2009.

Van der VELDE G, Rajagopal S., Jenner H.A. (1997). Sublethal responses of zebra mussel, *Dreissena polymorpha* (Pallas), to low-level chlorination: a laboratory study. In: *Proceedings of Seventh International Zebra Mussel and Other Aquatic Nuisance Species Conference*, 28-31 January 1997, New Orleans, USA, pp 147-163.

WATERMANN, B., Berger, H.-D., Sönnichsen, H. & Willemsen, P.R., (1997). „Performance and effectiveness of non-stick coatings in seawater.", *Biofouling* 11: 101-118.

WILLIAMS, C.J. and McMahon R.F. (1986) Power station entrainment of *Corbicula fluminea* (Müller) in relation to population dynamics, reproductive cycle and biotic and abiotic variables. *American Malacological Bulletin*, Special Edition 2: 99-111.

WHITE, G.F., (1993). 'Bacterial biodegradation of ethoxylated surfactants.', *Pestic. Sci.*, 37:159-166.

WHITE, G.F. & Russel, N.J., (1994). 'Biodegradation of anionic surfactants and related molecules.', In, *Biochemistry of microbial degradation*, ed Ratledge, C., 143-177.

WHO, 1993. Guidelines for drinking-water quality. Vol 1. Recommendations. WHO Geneva.

WOLFF, W.J., (1969). "The mollusca of the estuarine region of the Rivers Rhine, Meuse and Scheldt in relation to the hydrography of the area. II. The Dreissenidae". *Basteria* 33: 93-103.

YEBRA, DM., S. Kiil & K. Dam-Johansen, (2004). "Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings.", *Prog. Org. Coat.* 50: 75-104.

YOSHIMURA, K., (1980). 'Biodegradation and fish toxicity of nonionic surfactants', *J.A.O.C.S.*, 63(12): 1590-1596.

YOSHIMURA, K., Machida, S. & Masuda, F., (1980). 'Biodegradation of long chain alkylamines.', *J.A.O.C.S.*, 96-99.

ZHULIDOV, A.V., Pavlov, D.F., Nalepa, T.F., Scherbina, G.H., Zhulidov, D.A., Gurtovaya, T.Yu. (2004). Relative distributions of *Dreissena bugensis* and *Dreissena polymorpha* in the lower Don River system, Russia. *International Revue Hydrobiologie* 89, 326-333.

ZHULIDOV, A.V., D.A. Zhulidov, D.F. Pavlov, T.F. Nalepa, and T.Y. Gurtovaya (2005). Expansion of the invasive bivalve mollusk *Dreissena bugensis* (quagga mussel) in the Don and Volga River Basins: Revisions based on archived specimens. *Ecohydrology and hydrobiology* Vol. 5 No 2, 127-133.

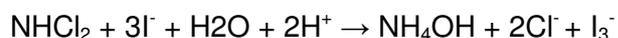
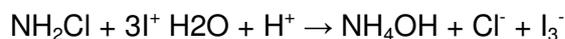
## APENDICE I      METODOS DE MEDICIÓN DEL CLORO

En los siguientes párrafos se describen y comparan los métodos más utilizados.

### El método colorimétrico del DPD

El método del DPD (N, N-dietil-p-fenilenediamina) para el cloro residual se utilizó por primera vez en 1957. Con el transcurso de los años se ha convertido en el método más utilizado para determinar el cloro libre y total en el agua y en aguas residuales. La amina DPD se oxida por el cloro en dos productos de oxidación. Con un pH casi neutro, el producto primario de la oxidación es un compuesto semi-quinoideo catiónico conocido como colorante Würster. Esta especie relativamente estable de radical libre da el color magenta a la prueba colorimétrica del DPD. El DPD también se puede oxidar en un compuesto de imina relativamente inestable y sin color. Cuando el DPD reacciona con pequeñas cantidades de cloro con un pH casi neutro, el colorante Würster es el principal producto de la oxidación. A niveles oxidantes más altos, se favorece la formación de la inestable y descolorida imina resultando en una aparente “pérdida de color” de la solución coloreada. El color del colorante Würster del DPD se ha medido fotométricamente en longitudes de onda que varían desde los 490 a los 555 nanómetros (nm). La medición se realiza a los 530 nm como longitud de onda medible para la mayoría de los sistemas del DPD. Esta “silla” entre los picos minimiza cualquier variación en la precisión de la longitud de onda entre los instrumentos y extiende el ámbito de trabajo de la prueba en algunos instrumentos.

La monocloramina y la dicloramina reaccionan con lentitud al entrar en contacto directo con el DPD con un pH casi neutro. Para cuantificar estas especies, la prueba se realiza bajo condiciones ligeramente ácidas en presencia de un ión de yoduro. El yoduro reacciona con las cloraminas para formar yodo como el ión triyoduro:



El triyoduro, a su vez, reacciona con el DPD, formando el producto de oxidación Würster. Dos métodos colorimétricos de DPD “estándares” se reconocen en la comunidad internacional: los Standard Methods 4500-Cl G y el Método 7393/2 (Ref. 2.4) de la Organización Internacional para la Normalización (ISO, en inglés). El método ISO lo han adoptado la mayoría de los miembros de la Unión Europea. El Estándar DIN Standard 38 408 G4 alemán para el cloro libre y total sigue el modelo del ISO 7393/2.

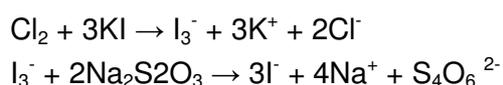
Los procedimientos de los Standard Methods y del ISO utilizan soluciones reguladoras de fosfato para ajustar el pH de muestra entre 6,2 y 6,5. Se prefiere este pH ligeramente ácido para resolver cuantitativamente la especie de la cloramina y para minimizar las interferencias. Las soluciones reguladoras de fosfato, sin embargo, no funcionan en aguas duras o salobres. Los iones del calcio y magnesio de la muestra precipitarán el fosfato y destruirán su capacidad reguladora. Como las soluciones de fosfato acuosas son un excelente medio de desarrollo para cualquier crecimiento biológico, se añade cloruro de mercurio muy tóxico para preservar el reactivo. Una empresa (Hach) soluciona este inconveniente utilizando DPD líquido al modificar la fórmula del DPD en polvo. El indicador del DPD y el regulador se combinan en polvo, reduciendo al mínimo la degradación por oxidación y la acción microbiana. Como el indicador en polvo del DPD de Hach no existe en un estado ionizado, no sufre oxidación por aire como el reactivo DPD líquido. Los reactivos combinados de Hach también incorporan EDTA para evitar la oxidación catalizada del metal. El componente regulador de Hach utiliza el sistema del carboxil fosfato que funciona muy bien en las muestras de aguas muy duras y salobres. Hasta 1000 mg/l de  $\text{CaCO}_3$  la dureza se puede tolerar en cualquiera de las fórmulas de polvo de cloro libre o total.

#### **El método del análisis volumétrico del DPD**

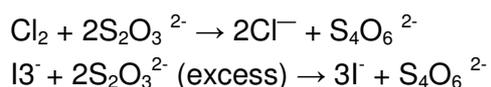
El método del análisis volumétrico del DPD se basa en la misma química del método colorimétrico del DPD, en que el DPD se oxida con el cloro (o yodo en el caso de las cloraminas) en un producto de color magenta. El color rojo luego se analiza volumétricamente con un agente reductor ferroso hasta un punto final sin color. Los procedimientos de análisis volumétrico del DPD del Standard Methods e ISO utilizan las mismas fórmulas de reactivo regulador e indicador que los utilizados en los métodos colorimétricos del DPD ya mencionados. Por ello, los problemas inherentes de inestabilidad y regulación de las muestras de agua dura ya mencionados también se aplican a los procesos del análisis volumétrico. Para la mayor parte de las muestras, no hay una clara ventaja en utilizar el método del análisis volumétrico del DPD en lugar del método colorimétrico. De hecho, puede haber varios inconvenientes. Primero, el procedimiento del análisis volumétrico lleva más tiempo para su realización. En el caso de una posible intrusión de monocloramina en el cloro libre, el tiempo adicional necesario para un análisis volumétrico del cloro libre puede llevar a error. Una medición precisa del volumen de la muestra es esencial para el análisis volumétrico. Para conseguir dicha precisión, se utiliza una pipeta – un procedimiento que puede conllevar pérdidas del cloro volátil. La estimación visual del punto final del análisis volumétrico es imprecisa si se compara con la medición del color utilizada en un colorímetro o un espectrofotómetro.

### El análisis volumétrico yodométrico

El método del análisis volumétrico del yodo-almidón, uno de los métodos más antiguos para la determinación del cloro, no es específico para los oxidantes y por lo general se utiliza en pruebas del cloro total a niveles por encima de 1 mg/l Cl<sub>2</sub>. El método se basa en la reacción con la solución de tiosulfato:



El punto final del análisis volumétrico lo indica la desaparición del complejo yodo-almidón de color azul. El análisis volumétrico se suele realizar con un pH de muestra entre 3 – 4. Estudios por Hatch y Yang (1983) han mostrado que temperaturas de la muestra superiores a 20 °C pueden producir importantes errores si se utiliza el almidón como indicador del punto final del análisis volumétrico. Sus estudios indican que la liberación del triyoduro de la hélice del almidón depende de la temperatura. Para lograr una máxima precisión, los análisis volumétricos yodométricos con indicador de almidón se han de llevar a cabo con temperaturas de muestra inferiores a 20 °C. Se recomienda una “valoración por retroceso” de las aguas que contengan posibles interferencias químicas. En este caso, una cantidad conocida de tiosulfato se añade al cloro de la muestra. La cantidad de tiosulfato sin reaccionar se valora con una solución normalizada de yodo. Luego, se calcula el cloro total, a partir de la equivalencia de tiosulfato en la muestra. Las reacciones químicas son:



### El método de análisis volumétrico amperométrico

La amperometría es una técnica electroquímica que aplica una pequeña descarga eléctrica entre dos electrodos y mide los cambios en la corriente resultante de las reacciones químicas producidas. El análisis volumétrico amperométrico mide el cambio de la corriente en función del valorante añadido. En la determinación amperométrica del cloro libre, el cloro se valora con un agente reductor normalizado como el tiosulfato o un óxido de fenilarsina (PAO) con pH 7. Una pequeña descarga se aplica entre los electrodos antes de que se inicie el análisis volumétrico. La corriente no puede fluir entre los electrodos a menos que dos sustancias estén presentes, una que se oxide en el ánodo y otra que se reduzca en el cátodo. Durante el análisis volumétrico, el cloro se reduce en el cátodo a cloruro (Cl<sup>-</sup>) al reaccionar con el PAO. El PAO pasa del estado de oxidación +3 al +5 en el ánodo:



(Ph = fenil)

La ISO ya no acepta más el método amperométrico para la determinación del cloro, debido a la gran cantidad de información conflictiva sobre interferencias en los métodos amperométricos del cloro en agua residual y efluentes tratados.

El Standard Methods afirma que el método amperométrico “es el método elegido porque no sufre interferencia del color, turbiedad, hierro, manganeso o nitrógeno de nitrito”. De hecho, varios de estos factores influyen en la determinación del cloro al utilizar métodos amperométricos.

### **El Método de la Ortotolidina**

El método de la ortotolidina (OT) se abandonó en la 14ª edición del Standard Methods después de que se publicaron los resultados de dos estudios interlaboratorios (UEPA 1969, 1971). En ambos estudios se indicaba que el método OT ofrecía una escasa exactitud y precisión y un alto grado de errores en comparación con otros métodos para el cloro. Dos estudios sobre la toxicidad del agua (Tompkins, 1976 y Fava, 1976) compararon los métodos colorimétrico del DPD, el análisis volumétrico amperométrico y de la ortotolidina para la determinación del cloro residual. En ambos estudios, el método OT dió los valores más bajos de todas las concentraciones de cloro total frente a los otros dos métodos. Debido a su relativamente mala precisión y exactitud y a su falta de especificidad, el método de la ortotolidina no se suele aceptar en los Estados Unidos y en la mayoría de los países desarrollados. El empleo de este método se limita principalmente a pruebas de bajo costo.

### **El método de la Syringaldazina (FACTS)**

Este método se basa en la reacción del 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldazina (syringaldazina) con el cloro libre en una base de 1:1: El producto es un compuesto rojo púrpura con una absorción máxima a 530 nm. El método publicado se conoce como el método FACTS (en inglés) (Prueba del cloro libre con syringaldazina). Un procedimiento del Standard Methods (18ª ed.; op. cit., Method 4500-Cl H., p. 4-47.) para la determinación del cloro libre no reconocido por la ISO. Los principales inconvenientes del método FACTS son la insolubilidad del indicador y su producto, el almacenaje de la solución indicadora y una variable sensibilidad al cloro.

### **El método del electrodo potenciométrico**

El método del electrodo se basa en la medición potenciométrica del yodo libre cuando el yoduro se añade a una muestra ácida que contenga un oxidante. El método es análogo al análisis volumétrico yodométrico en que el oxidante total se mide y la especiación de los residuos desinfectantes no es posible.

Teniendo en cuenta la volatilidad del cloro y del yodo en las aguas naturales, un nivel práctico de detección con el método del electrodo se acerca a 50 µg/l. Wilde (1991) comparó el método del electrodo con el método amperométrico y el método colorimétrico del DPD con muestras normalizadas y de agua refrigerante para determinar el cloro total residual en el Punto del Río Savannah (SRS, en inglés). Las pruebas normalizadas con agua de alta pureza con cloro no mostraron diferencias estadísticas entre los tres métodos. Sin embargo, las mediciones realizadas con el método del electrodo sobre las muestras de agua refrigerante fueron mucho más bajas que las obtenidas con los otros dos métodos. Wilde llegó a la conclusión de que el método del DPD es el método recomendado para futuras monitorizaciones del SRS debido a su simplicidad y aptitud tanto en las mediciones de campo como de laboratorio.