



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Eficacia de sistemas de depuración instalados en buques de la Armada para el tratamiento de aguas residuales generadas a bordo

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Guillermo Huertas Roldán

DIRECTORES: Lorena González Gil

CURSO ACADÉMICO: 2024-2025

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Eficacia de sistemas de depuración instalados en buques de la Armada para el tratamiento de aguas residuales generadas a bordo

Grado en Ingeniería Mecánica

Intensificación en Tecnología Naval

Cuerpo General / Infantería de Marina

UniversidadeVigo

RESUMEN

Este trabajo de fin de grado tiene como objetivo analizar la eficacia de los sistemas de tratamiento de aguas residuales instalados en diferentes buques de la Armada. El estudio evalúa el rendimiento de estas plantas frente a los estándares establecidos por la normativa internacional vigente, principalmente el Convenio MARPOL, abarcando tanto contaminantes regulados como emergentes con potencial impacto ambiental.

Para ello, se seleccionaron cuatro buques con distintos tipos de plantas de tratamiento: tres de tipo físico-químico y una biológica. Se tomaron muestras en diferentes puntos del proceso y se realizaron análisis de laboratorio para determinar parámetros como pH, turbidez, sólidos totales y en suspensión, DQO, nitrógeno, fósforo y presencia de fármacos. Los resultados muestran que las plantas físico-químicas, cuando están bien operadas, eliminan eficazmente nutrientes (N y P), aunque no siempre cumplen todos los parámetros de la normativa. Finalmente, se compararon las distintas tecnologías empleadas y se formularon propuestas orientadas a optimizar el rendimiento y la sostenibilidad ambiental del tratamiento a bordo.

El enfoque seguido en el presente trabajo ha permitido no solo comprobar el grado de cumplimiento de los límites establecidos por la normativa internacional, sino también identificar las principales fortalezas y debilidades operativas de cada sistema.

PALABRAS CLAVE

Aguas residuales, Armada, plantas de tratamiento, MARPOL, contaminantes

AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo de fin de grado supone el punto y final a una etapa de formación larga y que ha supuesto un gran esfuerzo hasta el último momento, incluyendo este proyecto. Gracias a Dios que siempre puso en mi camino las ayudas y apoyos necesarios en los momentos clave, y en este texto tengo la oportunidad de mostrarles una ínfima parte de mi agradecimiento.

En primer lugar, debo agradecer a mi tutora, Dra. Dña. Lorena González Gil. Me ha guiado y aconsejado hasta en el más mínimo detalle y me ha hecho esta tarea más sencilla, sobre todo gracias a su actitud y su personalidad. Ha sido un apoyo constante en este trabajo, sin importar la hora, el día o el momento e inspirándome por ello a dar también mi mayor esfuerzo. Este estudio no lo hubiera acabado de esta manera y con la profundidad que se le ha dado sin su ayuda.

No me puedo olvidar del personal de las dotaciones de los cuatro buques que aparecen en este trabajo: F-102 Almirante Juan de Borbón, F-105 Cristóbal Colón, A-15 Cantabria y A-62 Cartagena. Dotaciones que no solo estuvieron presentes en el momento de tomar las muestras, en el caso de los tres primeros buques tuvimos la suerte de visitarlos en persona recibiendo un trato excelente, sino que mostraron su profesionalidad atendiendo cualquier duda que se plantease o enviando las muestras por mensajería. En este punto me permito el lujo de mencionar a mi hermano Paco destinado como jefe de operaciones en el Cartagena.

También recordar a mis amigos y compañeros de camarera, los cuales siempre han sabido mostrarme su apoyo resolviéndome los problemas que me surgieran. En especial por estar presentes en momentos de frustración y bloqueo, aguantándome y aconsejándome. En algún caso hasta salvándome “el pellejo”, como durante el resto del curso.

Finalmente agradecer a mi familia, ese cayado en el que sostenerse en los momentos de mayor flaqueza. Pese a la distancia se hacen presentes con algo tan simple como un mensaje o una llamada que solo buscaba el desahogo en aquellos que siempre están para escucharme.

Sin la ayuda de todas estas personas no podría haber llegado hasta donde estoy ahora mismo, este ha sido mi momento para agradecerles a todos ellos. Termino de la misma manera en que mi padre me enseñó a cerrar cualquier trabajo o proyecto: amdg.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	5
1 Introducción y objetivos	6
1.1 Introducción	6
1.2 Motivación	7
1.3 Objetivos	7
1.4 Estructura del TFG	8
2 Estado del arte	9
2.1 Convenio MARPOL	9
2.1.1 MARPOL 1973.....	9
2.1.2 MARPOL 1978.....	10
2.1.3 Anexo IV: Reglas para prevenir la contaminación por las aguas sucias de los buques ...	11
2.2 Principales contaminantes en aguas residuales	13
2.2.1 Contaminantes convencionales.....	14
2.2.2 Contaminantes emergentes	15
2.3 Plantas de tratamiento en buques	17
2.3.1 Pretratamiento.....	17
2.3.2 Tratamiento principal.....	18
2.3.2.1 Tratamiento biológico.....	18
2.3.2.2 Decantación por gravedad	18
2.3.2.3 Coagulación-floculación.....	19
2.3.3 Desinfección	19
2.3.3.1 Hipoclorito.....	19
2.3.3.2 Luz ultravioleta	20
2.3.3.3 Ozonización	20
3 Desarrollo del TFG.....	22
3.1 Selección de buques de la Armada	22
3.2 Toma de muestras de agua residual	22
3.2.1 Almirante Juan de Borbón (F-102).....	22
3.2.2 Cristóbal Colón (F-105).....	23
3.2.3 Cantabria (A-15).....	23
3.2.4 Cartagena (A-62)	24

3.3 Métodos de análisis	26
3.3.1 pH	26
3.3.2 Turbidez	26
3.3.3 Sólidos	27
3.3.4 Sólidos en suspensión	29
3.3.5 Demanda química de oxígeno, DQO	30
3.3.6 Fósforo	31
3.3.7 Nitrógeno	32
3.3.8 Microcontaminantes	33
4 Resultados	37
4.1 Almirante Juan de Borbón (F-102)	37
4.1.1 Proceso de tratamiento de la planta	37
4.1.2 Concentración de contaminantes en las aguas residuales de la F-102.....	38
4.2 Cristóbal Colón (F-105)	46
4.2.1 Proceso de tratamiento de la planta	46
4.2.2 Concentración de contaminantes en las aguas residuales de la F-105.....	47
4.3 Cantabria (A-15)	52
4.3.1 Proceso de tratamiento de la planta	52
4.3.2 Concentración de contaminantes en las aguas residuales del Cantabria	54
4.4 Cartagena (A-62).....	60
4.4.1 Proceso de tratamiento de la planta	60
4.4.2 Concentración de contaminantes en las aguas residuales del Cartagena.....	61
4.5 Comparación de los diferentes sistemas de tratamiento evaluados	65
4.6 Cumplimiento del Convenio MARPOL	71
5 Conclusiones y líneas futuras	74
5.1 Conclusiones	74
5.1.1 Eficacia de las plantas de tratamiento de los buques	74
5.1.2 Eficacia en función del tipo de planta de tratamiento.....	75
5.2 Líneas futuras	76
5.2.1 Propuestas de mejora de las plantas de tratamiento estudiadas	76
5.2.2 Líneas futuras.....	77
6 Bibliografía.....	79
Anexo I: Implicaciones Sociales, y/o Económicas, y/o Ambientales	82
Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Diagrama del sistema de una instalación de tratamiento de aguas sucias [10].	13
Figura 2-2 Esquema de origen de PPCPs	16
Figura 2-3 Tanque de sedimentación.	19
Figura 3-1 Planta TAR de la F-102.	23
Figura 3-2 Planta de tratamiento del Cantabria.	24
Figura 3-3 Planta biológica del Cartagena.	25
Figura 3-4 Válvula de toma de muestras.	25
Figura 3-5 pHmetro HI2002-20.	26
Figura 3-6 Turbidímetro portátil XS TN3024.	27
Figura 3-7 Crisoles antes de la estufa.	27
Figura 3-8 Crisoles en el interior de la estufa.	28
Figura 3-9 Crisoles tras la estufa enfriando en un desecador.	28
Figura 3-10 Filtro de fibra de vidrio de 1,2 μm .	29
Figura 3-11 Filtro tras filtrar aguas de salida de la F-105.	29
Figura 3-12 Viales preparados con las muestras.	30
Figura 3-13 Viales en la placa digestora.	31
Figura 3-14 Kit HI94763B-50	32
Figura 3-15 Kit HI94767B-B	33
Figura 4-1 Diagrama de flujo planta TAR F-102 (elaboración propia).	38
Figura 4-2 Sólidos F-102.	40
Figura 4-3 Sólidos en suspensión F-102.	41
Figura 4-4 pH F-102.	42
Figura 4-5 Nitrógeno F-102.	42
Figura 4-6 Fósforo F-102.	43
Figura 4-7 DQO F-102.	43
Figura 4-8 Sólidos y sólidos en suspensión lodos F-102.	44
Figura 4-9 Contaminantes lodos F-102.	44
Figura 4-10 Concentración total de antiinflamatorios F-102.	45
Figura 4-11 Concentración total de antibióticos F-102.	46
Figura 4-12 Diagrama de flujo planta TAR F-105 (elaboración propia).	47
Figura 4-13 Sólidos F-105.	48
Figura 4-14 Sólidos en suspensión F-105.	49
Figura 4-15 pH F-105.	50

Figura 4-16 Nitrógeno F-105.	50
Figura 4-17 Fósforo F-105.	51
Figura 4-18 DQO F-105.	51
Figura 4-19 DQO Soluble F-105.	52
Figura 4-20 Diagrama de flujo planta TAR Cantabria (elaboración propia).	53
Figura 4-21 Sólidos Cantabria.	55
Figura 4-22 Sólidos en suspensión Cantabria.	56
Figura 4-23 pH Cantabria.	56
Figura 4-24 Crisoles con agua de salida del Cantabria.	57
Figura 4-25 Nitrógeno Cantabria.	57
Figura 4-26 Fósforo Cantabria.	57
Figura 4-27 DQO Cantabria.	58
Figura 4-28 Antiinflamatorios Cantabria.	59
Figura 4-29 Antibióticos Cantabria.	59
Figura 4-30 Diagrama de flujo planta TAR Cartagena.	61
Figura 4-31 Sólidos Cartagena.	62
Figura 4-32 Sólidos en suspensión Cartagena.	62
Figura 4-33 pH Cartagena.	63
Figura 4-34 Agua de salida del Cartagena.	63
Figura 4-35 Nitrógeno Cartagena.	64
Figura 4-36 Fósforo Cartagena.	64
Figura 4-37 DQO Cartagena.	65
Figura 4-38 Comparación sólidos.	65
Figura 4-39 Comparación sólidos en suspensión.	66
Figura 4-40 Comparación pH.	67
Figura 4-41 Comparación turbidez.	67
Figura 4-42 Comparación nitrógeno.	68
Figura 4-43 Comparación fósforo.	68
Figura 4-44 Comparación DQO.	69
Figura 4-45 Comparación antiinflamatorios.	69
Figura 4-46 Comparación antibióticos.	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Límites en los efluentes.	12
Tabla 3-1 Muestras de fármacos en la fase sólida.	35
Tabla 3-2 Muestras de antiinflamatorios en la fase líquida.	36
Tabla 3-3 Límites de cuantificación y detección de antiinflamatorios.	36
Tabla 3-4 Límites de cuantificación y detección de antibióticos	36
Tabla 4-1 Sólidos y sólidos en suspensión F-102, media y desviación estándar (DE).	39
Tabla 4-2 Contaminantes F-102.	39
Tabla 4-3 Antiinflamatorios F-102.	39
Tabla 4-4 Antibióticos F-102.	39
Tabla 4-5 Antibióticos F-102.	40
Tabla 4-6 Sólidos y sólidos en suspensión F-105.	48
Tabla 4-7 Contaminantes F-105.	48
Tabla 4-8 Sólidos y sólidos en suspensión Cantabria.	54
Tabla 4-9 Contaminantes Cantabria.	54
Tabla 4-10 Antiinflamatorios Cantabria.	54
Tabla 4-11 Antibióticos Cantabria.	54
Tabla 4-12 Antibióticos Cantabria.	55
Tabla 4-13 Sólidos y sólidos en suspensión Cartagena.	61
Tabla 4-14 Contaminantes Cartagena.	61
Tabla 4-15 Comparación porcentajes de eliminación.	70
Tabla 4-16 Resumen cumplimiento de MARPOL	73

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

El medio marino ha sido un pilar fundamental para las naciones desde la antigüedad, sirviendo como vía de expansión territorial, comercio internacional y desarrollo económico. Según la Organización Mundial del Comercio (OMC), el transporte marítimo es el principal medio de comercio internacional, representando más del 80 % del volumen del comercio mundial y constituyendo la base de las cadenas de suministro globales [1].

Más allá del comercio, los océanos desempeñan un papel crucial en la obtención de recursos estratégicos, como la pesca, la acuicultura, la extracción de petróleo y gas, la energía renovable marina y el turismo. Este conjunto de actividades conforma lo que se conoce como economía azul, la cual, según el Banco Mundial, aporta entre 2,5 % y 7 % del PIB mundial, generando alrededor de 3 billones de dólares anuales y proporcionando empleo a más de 200 millones de personas [2].

Dada la importancia estratégica, económica y ambiental del medio marino, los Estados han desarrollado diversas políticas y estrategias orientadas a proteger sus aguas jurisdiccionales, infraestructuras marítimas y rutas comerciales fundamentales [3]. En este contexto, el transporte marítimo es un elemento esencial del comercio global, pero también conlleva importantes desafíos ambientales, como la reducción de emisiones contaminantes y la prevención de vertidos accidentales o intencionados tanto de combustibles como de otras sustancias nocivas. Durante su operatividad, todos los buques generan inevitablemente diversos tipos de aguas residuales, entre las que se encuentran las aguas negras (residuos sanitarios), aguas grises (provenientes de duchas, cocinas y lavanderías), aguas de lastre utilizadas para garantizar la estabilidad del buque, y aguas de sentinas, formadas por la acumulación de aceite, combustibles y otras sustancias procedentes de equipos y tanques del barco.

La descarga incontrolada de estas aguas residuales representa un grave riesgo ambiental, especialmente en áreas de tráfico marítimo intenso, zonas cercanas a la costa o puertos [4]. Espacios marinos con protección específica reconocida por convenios internacionales, como el Mar Báltico (declarado Zona Especial bajo el Convenio MARPOL por sus particulares condiciones ecológicas y alta vulnerabilidad [5]) son especialmente sensibles a esta problemática. La presencia de contaminantes procedentes de aguas residuales vertidas desde embarcaciones supone una amenaza directa para la biodiversidad marina y la calidad ambiental de estas regiones. Asimismo, estas sustancias contaminantes pueden incorporarse a la cadena trófica mediante procesos de bioacumulación, lo que representa un riesgo adicional para la salud humana al consumir especies marinas contaminadas y afecta negativamente a actividades económicas como la pesca y la acuicultura. Por lo tanto, resulta imprescindible la adopción de sistemas de tratamiento eficaces en los buques, con el objetivo de mitigar

al máximo el impacto ambiental asociado a sus operaciones y proteger así la integridad de los ecosistemas marinos y la salud pública.

En el caso de los buques militares, estos desafíos se agravan debido a sus características operativas. Las armadas de distintas naciones despliegan barcos de guerra en misiones de patrullaje, defensa y apoyo logístico que pueden extenderse durante largos períodos en el mar, lo que incrementa significativamente la generación de aguas residuales. Además, la naturaleza de algunas operaciones militares hace que estos buques deban operar en áreas protegidas o estratégicas donde la contaminación podría tener efectos críticos.

Para mitigar este impacto, las plantas depuradoras a bordo de los buques militares son una herramienta clave, permitiendo el tratamiento de aguas residuales antes de su descarga al mar. No obstante, la eficacia de estos sistemas varía en función de la tecnología utilizada, el cumplimiento de normativas ambientales y la capacidad operativa de cada embarcación. En este trabajo se analizará la eficacia de los sistemas de tratamiento de aguas residuales en buques de la Armada, evaluando su rendimiento, impacto ambiental y el grado de cumplimiento con regulaciones internacionales como el Convenio MARPOL.

1.2 Motivación

Si bien los buques militares no están obligados a cumplir estrictamente con las normativas medioambientales en todas las circunstancias, el Convenio MARPOL 73/78 establece que las fuerzas navales deben adoptar medidas en la medida de lo posible para minimizar su impacto ambiental, siempre que esto no interfiera con el cumplimiento de sus misiones operativas [6].

A pesar de esta exención normativa, la Armada, al igual que muchas otras fuerzas navales, ha asumido un compromiso voluntario con la protección del medio marino. Esto implica que sus buques deben aplicar las regulaciones internacionales siempre que las condiciones operativas lo permitan, demostrando una responsabilidad ambiental alineada con los estándares internacionales.

Sin embargo, este compromiso no puede ser estático. Los avances tecnológicos han permitido identificar nuevos contaminantes emergentes como microplásticos, productos farmacéuticos y sustancias químicas persistentes que actualmente no están contemplados en la mayoría de las normativas ambientales [7]. Asimismo, sustancias como los nutrientes nitrógeno (N) y fósforo (P), que inicialmente no eran consideradas en los diseños de muchas plantas de tratamiento a bordo debido a que estas instalaciones fueron construidas antes de que existiese regulación específica, han pasado a ser un aspecto clave en la normativa actual. Esta realidad obliga a una evolución constante en los sistemas de depuración utilizados en los buques militares, adaptándolos progresivamente a estándares cada vez más exigentes, no solo incorporando nuevos parámetros ambientales, sino también restringiendo de manera más estricta los contaminantes convencionales y regulados, garantizando así que el impacto sobre el medio marino sea el mínimo posible.

La mejora de los sistemas de depuración no solo responde a una necesidad técnica, sino también a una responsabilidad ética y operativa. La Armada, como institución pública de gran visibilidad, debe servir de ejemplo para la sociedad en la gestión sostenible de los recursos marinos. Su compromiso con la protección del medio ambiente no solo refuerza su imagen y liderazgo en sostenibilidad, sino que también impulsa la adopción de mejores prácticas en otros sectores marítimos y en la sociedad en general.

1.3 Objetivos

El presente estudio tiene como objetivo principal evaluar la eficacia de diferentes plantas de tratamiento de aguas residuales instaladas en buques de la Armada, centrándose en su capacidad para cumplir con la normativa internacional vigente establecida, siendo la referencia actual el Convenio MARPOL. Además de analizar los parámetros regulados por este convenio, se evaluará también la

eficiencia de estas plantas en la eliminación de contaminantes convencionales y emergentes que actualmente no están contemplados explícitamente en la normativa.

Se estudiarán los diferentes tipos de plantas de tratamiento (sistemas físico-químicos y biológicos), se analizará el rendimiento global de las distintas plantas seleccionadas comparándolas entre sí, identificando fortalezas y debilidades de cada sistema. Finalmente, se propondrán mejoras para optimizar su funcionamiento, asegurar el cumplimiento pleno de los estándares internacionales vigentes y reducir significativamente el impacto ambiental causado por la descarga de estos contaminantes a los ecosistemas marinos.

1.4 Estructura del TFG

- **Estado del arte**

Se realiza primero un análisis de la normativa a cumplir por los buques a la hora de descargar aguas residuales al mar. Seguido de una evaluación de los diferentes contaminantes y los efectos nocivos de los mismos, motivo por el cual se limita su vertido al mar.

- **Desarrollo**

Se exponen los motivos por los cuales han sido seleccionados los buques del estudio. Posteriormente serán descritos los diferentes métodos de laboratorio que se han llevado a cabo para la obtención de los valores de los distintos contaminantes.

- **Resultados**

Tras describir el proceso de tratamiento de cada una de las plantas se exponen por separado los valores de cada buque. A continuación, se compararon entre los diferentes buques y analizó el cumplimiento o no de la normativa para cada parámetro.

- **Conclusiones y líneas futuras**

Valorando los datos y el análisis de los mismos se plantean unas conclusiones del estudio sobre la eficacia no solo de cada planta por separado sino también en función de los dos tipos de plantas que se han estudiado. Por último, se proponen mejoras para las plantas de tratamiento y posibles nuevas líneas de investigación.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Convenio MARPOL

El Convenio MARPOL es actualmente la normativa de referencia en la regulación de la contaminación marina causada por los buques. Su importancia radica en que establece los límites y estándares internacionales para la gestión de los desechos generados a bordo, incluyendo aguas residuales, hidrocarburos y otros contaminantes. En este estudio, los parámetros establecidos en MARPOL serán utilizados como criterio de evaluación para determinar si los sistemas de tratamiento de aguas en los buques de la Armada cumplen con los estándares ambientales vigentes.

2.1.1 MARPOL 1973

El Convenio MARPOL de 1973 fue adoptado durante una conferencia internacional organizada por la OMI en Londres, con el propósito de establecer una regulación integral para prevenir la contaminación del medio marino por buques. Este tratado representó un hito en la gestión ambiental marítima, ampliando significativamente el alcance de normativas previas.

Cabe destacar que MARPOL no fue la primera iniciativa en este ámbito. Previamente, en 1954, se había aprobado el Convenio Internacional para Prevenir la Contaminación del Mar por Hidrocarburos (OILPOL), el cual regulaba los vertidos accidentales y operacionales de hidrocarburos [6]. Sin embargo, ante la creciente preocupación por la degradación del medio marino, se vio la necesidad de un marco normativo más amplio y detallado, lo que llevó a la creación de MARPOL en 1973.

El Convenio MARPOL introdujo seis anexos, cada uno dedicado a un tipo específico de contaminación:

- Anexo I: Prevención de la contaminación por hidrocarburos.
- Anexo II: Control de la contaminación por sustancias nocivas líquidas transportadas a granel.
- Anexo III: Regulación del transporte de sustancias peligrosas en envases y embalajes.
- Anexo IV: Prevención de la contaminación por aguas residuales.
- Anexo V: Prohibición de vertidos de basuras y residuos sólidos al mar.
- Anexo VI (añadido en 1997): Control de la contaminación atmosférica por emisiones de los buques.

Uno de los aspectos clave del Convenio MARPOL es su ámbito de aplicación, regulado en el Artículo 3 del tratado “*Ámbito de aplicación*”. En su punto 3, se establece que MARPOL no es de aplicación obligatoria para los buques de guerra ni para otras embarcaciones de Estado utilizadas para fines no comerciales. Sin embargo, también se especifica que estas unidades deben adoptar medidas acordes con el convenio siempre que sea posible y no interfiera con su operatividad o misión [6].

Este principio ha llevado a que muchas armadas, incluida la Armada Española, adopten voluntariamente las regulaciones de MARPOL en la gestión de sus residuos a bordo, reforzando su compromiso con la protección del medio marino.

2.1.2 MARPOL 1978

Tras la adopción inicial del Convenio MARPOL en 1973, se detectaron diversas lagunas y limitaciones en el marco normativo, especialmente en lo que respecta a la gestión integral de la contaminación marina. En ese momento, la regulación se centraba principalmente en la contaminación por hidrocarburos, dejando de lado otros contaminantes que, con el tiempo, se hicieron evidentes por la diversificación de las fuentes contaminantes derivadas de la actividad marítima y la expansión de la flota mundial. En este contexto, el Protocolo de 1978 surgió como una respuesta necesaria a los desafíos emergentes y a la creciente demanda internacional de una mayor protección ambiental.

Durante los años posteriores a 1973, se registraron numerosos incidentes ambientales y se incrementó la conciencia global sobre la degradación de los ecosistemas marinos. Por ejemplo, varios derrames y vertidos accidentales demostraron que la normativa existente no era suficiente para prevenir la contaminación de manera efectiva, lo que impulsó la necesidad de integrar nuevos conocimientos científicos y tecnológicos en la legislación ambiental [8]. Estos acontecimientos impulsaron a la comunidad internacional a convocar una revisión del tratado con el objetivo de fortalecer sus disposiciones y ampliar su alcance.

El Protocolo de 1978 introdujo importantes mejoras y modificaciones que permitieron consolidar el marco normativo de MARPOL. Entre las principales mejoras se destacan:

- Ampliación del alcance normativo: se extendió la regulación para abarcar no solo la contaminación por hidrocarburos, sino también otros contaminantes derivados de las operaciones de los buques. Esta ampliación permitió que el convenio se convirtiera en una herramienta integral para combatir diversos tipos de contaminación marina, estableciendo criterios uniformes que antes no se consideraban.
- Refuerzo de los mecanismos de control y supervisión: se definieron procedimientos más rigurosos para las inspecciones portuarias y la emisión de certificados ambientales, lo que facilitó la aplicación efectiva del convenio a nivel global. Se implementaron protocolos de verificación que permitieron a los Estados partes realizar inspecciones regulares, aumentando la transparencia y el cumplimiento normativo, y contribuyendo significativamente a la reducción de incidentes de contaminación en alta mar y en zonas portuarias.
- Estructuración basada en anexos: la consolidación de 1978 sentó las bases para organizar el convenio en diversos anexos, cada uno especializado en un tipo de contaminación. Esta división en anexos facilitó no solo la actualización futura del convenio, como la incorporación del Anexo VI en 1997, sino también una aplicación más precisa y focalizada de las medidas preventivas, mejorando la claridad y la operatividad de la normativa.

La actualización de 1978 no solo fortaleció el marco regulatorio, sino que también facilitó su adopción e implementación por parte de la mayoría de los Estados, en el caso de España fue ratificado en 1984. Gracias a esta actualización, el Convenio MARPOL 73/78 se consolidó como la referencia normativa esencial para la protección del medio marino, estableciendo estándares que han sido adoptados, ya sea de forma obligatoria o voluntaria, incluso por buques que, por su naturaleza, no están estrictamente obligados a cumplirlos, como ocurre con los buques militares.

2.1.3 Anexo IV: Reglas para prevenir la contaminación por las aguas sucias de los buques

En este anexo se establecen las normas para la descarga de aguas sucias de los buques, siendo relevante para el presente estudio, ya que regula las descargas al mar de aguas residuales generadas a bordo. Las aguas sucias se definen como aquellas procedentes de desagües de inodoros, urinarios, lavabos, lavaderos o de conductos en cámaras de servicios sanitarios [5].

Todos los buques que se ajusten a las definiciones y ámbitos de aplicación establecidos en las generalidades del Anexo IV deben obtener una certificación expedida por la Administración del Estado al que pertenezcan. Esta certificación verifica el cumplimiento de los requisitos normativos y tiene un periodo de validez no superior a 5 años, tal como se especifica en la Regla 8 del Capítulo 2 [5].

Para la obtención de dicha certificación, se debe comprobar que el buque dispone de los equipos necesarios conforme a lo establecido en la Regla 9, que incluyen:

- Instalación de tratamiento de aguas sucias aprobada por la Administración.
- Sistema de desmenuzado y desinfección de aguas sucias, el cual, además, debe contar con capacidad de almacenamiento para navegar a menos de 3 millas de la tierra más cercana.
- Tanque de retención para almacenar las aguas sucias generadas a bordo, considerando el propósito del buque y la dotación a bordo durante sus actividades.

En cuanto a la descarga de aguas sucias, la Regla 11 establece los siguientes requisitos:

- La descarga puede realizarse a una distancia mayor de 3 millas de la tierra más cercana cuando las aguas hayan sido desmenuzadas y desinfectadas según lo aprobado en la Regla 9.
- Si no han sido desmenuzadas ni tratadas en una planta de tratamiento, la descarga solo puede efectuarse a una distancia mayor de 12 millas de la tierra más cercana, y el buque debe navegar a una velocidad no inferior a 4 nudos.
- Los sistemas de tratamiento de aguas sucias, además de contar con la aprobación de la Administración, deben garantizar que no se liberen sólidos visibles ni se produzca coloración del agua durante la descarga al mar.

A las reglas dispuestas en el anexo se les han ido añadiendo nuevas resoluciones MEPC que amplían y actualizan la normativa. Se van a mencionar a continuación algunas de las más importantes para la evaluación de los sistemas de tratamiento de los buques de la Armada:

2.1.3.1 MEPC.157(55) Régimen de descargas

La Resolución MEPC.157(55) [9] establece recomendaciones para la descarga de aguas residuales sin tratar, en conformidad con las normas mínimas establecidas en la Regla 11 del Anexo IV del Convenio MARPOL, es decir: una distancia superior a 12 millas de la costa más cercana, una velocidad mínima de 4 nudos y un régimen moderado aprobado por la Administración.

Este volumen de descarga es calculado mediante la siguiente fórmula:

$$DR_{max} = 0,00926 \times V \times D \times B$$

Siendo:

- DR max: régimen de descarga máximo permitido.
- V: velocidad media del buque mientras dure la descarga.
- D: calado.
- B: manga.

2.1.3.2 MEPC.227(64) Directrices relativas a los efluentes.

La MEPC.227(64) [10] actualiza las directrices para los estándares de efluentes y los procedimientos de prueba de rendimiento de las plantas de tratamiento de aguas residuales a bordo de los buques, sustituyendo las normas adoptadas en la Resolución MEPC.159(55) de 2006.

Se establecen límites más estrictos para parámetros como coliformes termotolerantes, sólidos suspendidos totales, demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), demanda química de oxígeno (DQO) y pH. Además, se añaden límites para nutrientes como nitrógeno y fósforo en áreas especiales designadas, como el Mar Báltico, para prevenir la eutrofización.

La Tabla 2-1 resume los límites que han sido establecidos para cada uno:

Contaminantes	Límites
Coliformes termotolerantes	No debe exceder 100 coliformes /100 ml
Sólidos en suspensión (SST)	No debe exceder 35 Qi/Qe mg/l
DBO₅	No debe exceder 25 Qi/Qe mg/l
DQO	No debe exceder 125 Qi/Qe mg/l
pH	Entre 6 y 8,5.
Nitrógeno Total	No debe exceder 20 Qi/Qe mg/l o al menos reducción del 70%
Fósforo Total	No debe exceder 1,0 Qi/Qe mg/l o al menos reducción del 80%

Tabla 2-1 Límites en los efluentes.

Definiendo:

- Qe: efluente.
- Qi: influente.
- Coliformes termotolerantes: bacterias que, en 48 horas y a 44,5 °C generan gas a partir de lactosa, también se les conoce como “coliformes de origen fecal”.

Siendo la siguiente Figura 2-1 un esquema genérico del funcionamiento de una planta de tratamiento:

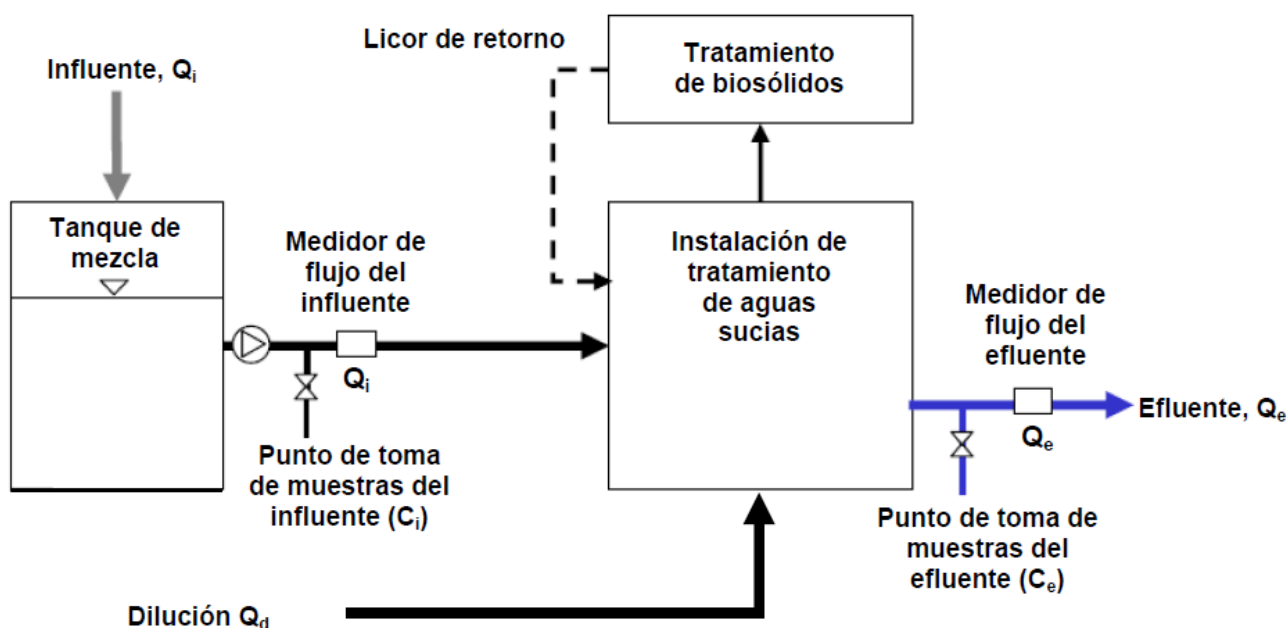


Figura 2-1 Diagrama del sistema de una instalación de tratamiento de aguas sucias [10].

Se detallan también en la MEPC procedimientos para la certificación y tipo de pruebas de rendimiento de las plantas de tratamiento de aguas residuales, incluyendo requisitos para pruebas de laboratorio, así como la emisión de certificados de aprobación. Asimismo, se prohíbe diluir las aguas sucias con otros efluentes para cumplir con los límites de descarga.

Estos parámetros son esenciales para la evaluación de la eficacia de las plantas de tratamiento en los buques. Además, se recomienda considerar otros parámetros complementarios sólidos totales, sólidos volátiles en suspensión o turbidez, para evaluaciones ambientales. Del mismo modo se recomienda la consideración de otros parámetros tales como sólidos totales y volátiles, sólidos volátiles en suspensión o la turbidez del efluente.

Otro de los puntos tratados en el documento es el impacto ambiental de los residuos generados por los sistemas de desinfección, ya que, a pesar de su eficacia en la eliminación de contaminantes, pueden provocar efectos negativos en el medio ambiente. En este apartado se fomenta el uso de sistemas como la ozonización o la radiación ultravioleta, que resultan más respetuosos con el medio ambiente. Por el contrario, se desaconseja el uso de desinfectantes a base de cloro, debido a los compuestos residuales que generan. Estos últimos sí están regulados, estableciéndose un límite máximo de 0,5 mg/L de cloro en el efluente para reducir su impacto ambiental.

2.2 Principales contaminantes en aguas residuales

Las aguas residuales generadas a bordo de los buques difieren significativamente de las producidas en zonas urbanas debido a que el sistema de saneamiento a bordo tiene un tiempo de descarga más corto, lo que impide una descomposición adecuada de los desechos en comparación con los drenajes urbanos. Además, la diferencia en el consumo de agua entre los dispositivos sanitarios utilizados en los buques y los empleados por la población general complica la gestión de las aguas residuales a bordo. Dado que a menudo se requiere conservar agua en los buques, se utiliza una cantidad mínima para la descarga de inodoros, lo que conduce a mayores concentraciones de contaminantes ambientales. Por otro lado, las aguas urbanas incluyen en muchos casos las aguas provenientes de plantas industriales, que pese a contar con sus sistemas de depuración cuentan con mayor carga de ciertos contaminantes que el agua proveniente de una vivienda. Sin embargo, los contaminantes principales a medir y que están regulados son los mismos en ambos casos.

En este apartado se analizarán los principales contaminantes marcados y regulados por MARPOL presentes en las aguas residuales generadas a bordo de los buques, clasificándolos en contaminantes convencionales y contaminantes emergentes, así como sus principales impactos ambientales.

2.2.1 Contaminantes convencionales

- **Coliformes termotolerantes**

Los coliformes termotolerantes, también conocidos como coliformes fecales, son bacterias capaces de fermentar la lactosa a temperaturas elevadas, generalmente a 44-45 °C en un período de 24 a 48 horas. Son considerados indicadores biológicos de contaminación fecal, debido a que habitan normalmente en el tracto intestinal de seres humanos y animales. Su presencia en aguas indica una contaminación reciente con materia fecal y, por ende, un alto riesgo de presencia de patógenos como bacterias, virus y parásitos que podrían afectar la salud humana [11].

- **Materia Orgánica**

La materia orgánica en las aguas residuales de los buques incluye compuestos orgánicos biodegradables que pueden ser de origen natural o sintético. Estos compuestos incluyen carbohidratos, grasas, proteínas, aceites, grasas animales y residuos alimentarios. La materia orgánica se puede medir con diferentes parámetros:

- DBO (Demanda Biológica de Oxígeno): mide el oxígeno necesario para que microorganismos descompongan la materia orgánica. Se utiliza como indicador de contaminación y para evaluar la carga orgánica de las aguas residuales [12].
- DQO (Demanda Química de Oxígeno): mide el oxígeno necesario para oxidación química de la materia orgánica y compuestos inorgánicos presentes en el agua. La DQO es generalmente mayor que la DBO, ya que también incluye sustancias no biodegradables [12].

La biodegradación de la materia orgánica reduce los niveles de oxígeno disuelto en el agua, alterando el equilibrio de los ecosistemas acuáticos. Esta disminución de oxígeno tiene un impacto negativo en la fauna marina, afectando especialmente a peces y crustáceos, que dependen de él para su supervivencia. Cuando la concentración de oxígeno cae a niveles críticos, se produce un fenómeno conocido como hipoxia [12] [13].

- **Sólidos en Suspensión (TSS)**

Los sólidos en suspensión (TSS) son partículas sólidas que permanecen en el agua sin sedimentar. Estas partículas incluyen materia orgánica e inorgánica, como arena, lodo, restos de alimentos, cabello, fibras textiles, celulosa (de papel higiénico) y productos de higiene personal. Los TSS afectan la turbidez del agua, alterando la penetración de la luz solar y afectando la fotosíntesis acuática [14].

Impacto ambiental:

- Bloqueo de la luz solar: la turbidez reduce la penetración de la luz solar, afectando la fotosíntesis acuática y disminuyendo la productividad primaria.
- Transporte de contaminantes adheridos: los TSS pueden transportar contaminantes adheridos, como metales pesados, pesticidas, hidrocarburos y compuestos orgánicos persistentes, aumentando su disponibilidad biológica y bioacumulación en organismos acuáticos.

- **Nutrientes (Nitrógeno y Fósforo)**

Los nutrientes en las aguas residuales de los buques son compuestos químicos esenciales para el crecimiento de organismos acuáticos, especialmente algas y fitoplancton. Sin embargo, cuando están en exceso, provocan desequilibrios ecológicos que pueden resultar en eutrofización y hipoxia. Los nutrientes más significativos son el nitrógeno y el fósforo:

- Nitrógeno (N): se encuentra en forma de nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), amoníaco (NH_3) y nitrógeno orgánico. En entornos acuáticos, el amoníaco es altamente tóxico para los peces y puede convertirse en nitrito, el cual interfiere con la capacidad de transporte de oxígeno en la sangre de los organismos acuáticos [15] [16].
- Fósforo (P): presente principalmente como fosfato (PO_4^{3-}) o polifosfatos. Es un nutriente limitante en muchos ecosistemas acuáticos, lo que significa que incluso pequeñas cantidades adicionales pueden desencadenar floraciones algales [16].

Impacto ambiental:

- Eutrofización: la sobrecarga de nutrientes provoca floraciones algales excesivas, incluidas algas nocivas (HABs, por sus siglas en inglés) que producen toxinas perjudiciales para la vida acuática y la salud humana [15] [17]. Al morir las algas, su descomposición consume oxígeno disuelto, creando zonas muertas (anóxicas) donde ningún organismo acuático puede sobrevivir. La hipoxia resultante altera la cadena alimentaria, afectando a peces, crustáceos y mamíferos marinos [13].
- Acidificación del agua: la degradación microbiana del nitrógeno amoniacal produce ácidos que disminuyen el pH del agua, afectando a especies sensibles como corales y moluscos.
- Bioacumulación y biomagnificación: las toxinas de algas nocivas pueden bioacumularse en organismos marinos y biomagnificarse en la cadena alimentaria, afectando a aves marinas y mamíferos (incluidos los humanos) que consumen estos seres vivos contaminados.

2.2.2 Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes son sustancias nocivas para el medio ambiente que no tienen todavía normativa específica que regule su presencia en efluentes de buques descargados al mar. Entre estos contaminantes se encuentran fármacos y productos de cuidado personal (PPCPs), los cuales ingresan al medio acuático a través de la excreción humana, procesos industriales, eliminación inadecuada de medicamentos y el uso cotidiano de productos de higiene personal. La concentración de estos suele ser en cantidades que rondan los $\mu\text{g/l}$ o ng/l [18] [19], por ello se suelen denominar microcontaminantes orgánicos.

Esta ausencia de regulación principalmente se debe a que hasta hace unos años estas sustancias eran prácticamente imperceptibles en los análisis de efluentes debido a la falta de medios de detección que se han ido desarrollando e implementando hasta la actualidad. Sin embargo, desde su detección y evidencia de efectos nocivos en el medio marino se plantean como nuevos retos para el futuro en cuanto a normativa [15] [18] [19]. Desde el año 2013 existe “La Lista de Observación” creada por la Unión Europea en la que se recogen los contaminantes a estudiar como posibles riesgos para el medio ambiente. Esta se revisa cada 2 años y en este 2025 se publicará la 5ª Lista de Observación [20].

- **PPCPs (Pharmaceutical and Personal Care Products):**

Los PPCPs son una de las mayores preocupaciones a nivel internacional cuando hablamos de contaminantes, y más concretamente si hablamos de contaminantes emergentes. Fundamentalmente se dividen en dos grandes grupos: fármacos y productos de cuidado personal (Figura 2-2) [21].

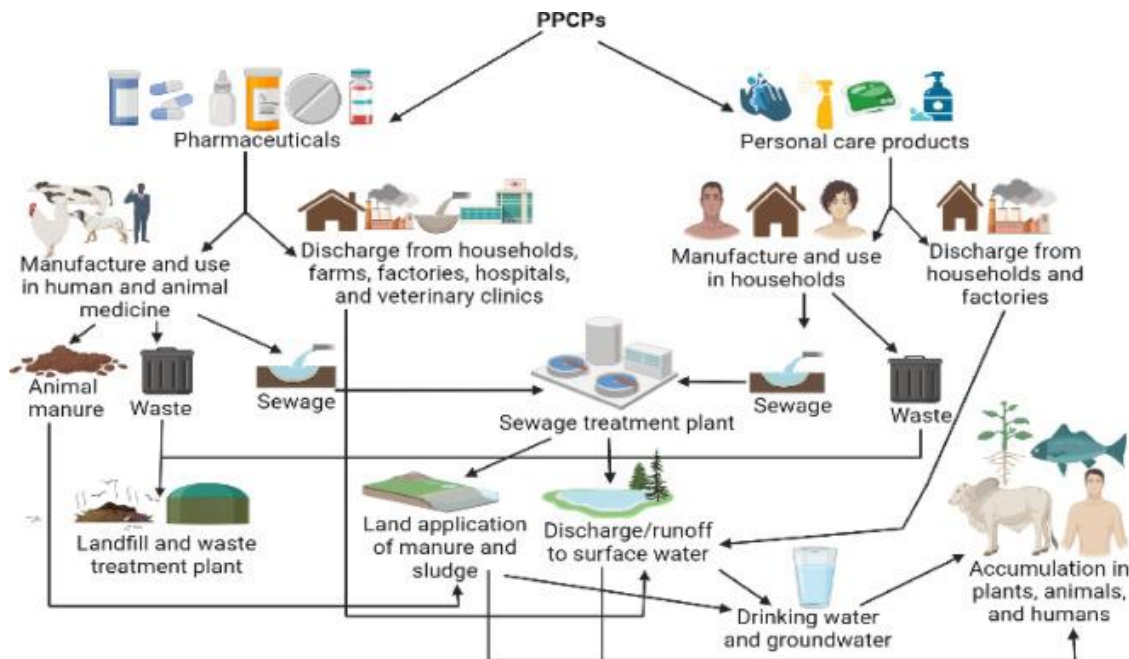


Figura 2-2 Esquema de origen de PPCPs

- **Fármacos:**

Estos productos químicos son utilizados en el tratamiento de enfermedades en humanos y animales. Sin embargo, aunque estén formulados para afectar determinadas enfermedades en el ser humano también pueden resultar en daños para nosotros o para los ecosistemas [15].

Es cierto que hay una gran cantidad de estas sustancias que provienen de los desechos de medicamentos no utilizados, pero una gran cantidad de estos provienen de las propias excreciones humanas. Esto se debe a que, pese a que hay una parte que absorbe el cuerpo para la función a la que estaban destinados, hay una parte del fármaco que no es metabolizada y es expulsada ya sea por vía renal o intestinal, terminando de esa manera en las aguas negras de los buques [22].

Efectos:

- La presencia de estos compuestos farmacéuticos en el medio marino tiene efectos adversos sobre todos los seres vivos. Además de su potencial toxicidad directa, algunos de estos productos pueden afectar negativamente la fertilidad en animales y humanos, e incluso ciertos compuestos farmacéuticos han sido identificados como agentes potencialmente cancerígenos en humanos [23].
- Otro de los riesgos significativos derivados de la contaminación marina por productos farmacéuticos es el desarrollo de resistencia microbiana frente a estos compuestos. Bacterias, virus, parásitos y hongos pueden desarrollar resistencia debido a una exposición continuada y creciente a estos fármacos, impulsando así procesos evolutivos que dificultan su tratamiento efectivo [24]. En particular, la resistencia a los antibióticos se considera un grave problema global, estimándose que podría relacionarse con la muerte de hasta 10 millones de personas anualmente en el mundo para el año 2050 [25].

○ **Productos de cuidado personal**

Los productos de cuidado personal abarcan una amplia gama de productos cotidianos, desde cosméticos, fragancias, productos para la higiene personal hasta protectores solares. La mayoría de estos, al contrario que los fármacos que en los buques se encuentran mayoritariamente en las aguas negras, se encuentran fundamentalmente en las aguas grises [22].

Estos productos tienen efectos similares a los de los fármacos en el medio ambiente, salvo por la resistencia a antibióticos, resultando altamente tóxicos cuando son absorbidos por los seres vivos del medio acuático. Lo cual, además supone la introducción de estos tóxicos en toda la cadena alimenticia [21].

• **Microplásticos**

Los plásticos y los efectos de su contaminación son una preocupación generalizada en todos los campos del medio ambiente. Sin embargo, en las últimas décadas, ha crecido la preocupación entre los expertos sobre uno de los efectos más peligrosos de estos contaminantes: su capacidad para absorber sustancias tóxicas y liberarlas en distintos ecosistemas, amplificando su impacto ambiental [26].

Podemos clasificar los microplásticos en primarios y secundarios. Los primarios son aquellas partículas de plástico que son liberadas directamente al medio. Por otro lado, los secundarios son el resultado de la degradación de plásticos más grandes en otros más pequeños: los microplásticos, que a su vez estos podrían incluso degradarse en nanoplásticos [27].

La ingesta por parte de los organismos puede ser directa o indirecta. Es decir, el propio individuo consume los microplásticos a través de la cadena alimenticia donde un depredador ingiere un animal inferior en la cadena que tenga acumulación de microplásticos en su organismo.

Efectos:

- En algunos casos produce en el organismo afectado una reducción de la actividad alimentaria, lo que puede acarrear un retraso en el crecimiento o incluso la muerte.
- Al igual que en el caso de los PPCPs pueden afectar a la fertilidad de estos.
- Los microplásticos pueden resultar tóxicos, lo que produce efectos neurológicos.

No se conoce actualmente mucho acerca de los efectos de la combinación de estos microplásticos cuando son portadores de otras sustancias contaminantes. No deja de suponer un aumento del riesgo potencial que supone la acumulación de estos en seres vivos a todos los niveles, aunque para determinar la capacidad real de estos microplásticos de absorber otros contaminantes deberá esperarse un mayor desarrollo en investigación de este campo [27].

2.3 Plantas de tratamiento en buques

Una vez indicada la normativa que se debe cumplir en los efluentes enviados al mar establecidos por MARPOL, y también habiendo comentado los diferentes contaminantes y porqué son peligrosos y nocivos para el medio marino, se introducen las plantas de tratamiento que son el medio que tenemos para tratar de evitar que esos contaminantes lleguen al mar y cumpliendo los parámetros que nos da la norma.

Para clasificar las plantas de tratamiento instaladas en buques, se dividirán los procesos en tres fases según su objetivo dentro del sistema de depuración: pretratamiento, tratamiento principal o primario, y post-tratamiento o desinfección. Dentro de cada una de estas fases, se describirán los distintos tipos de procesos que pueden aplicarse para cumplir con su función específica.

2.3.1 Pretratamiento

Durante esta fase las plantas preparan la entrada del efluente para mejorar la eficacia del mismo. Normalmente son medidas sencillas como triturar los posibles sólidos que transporten las aguas

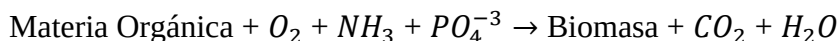
residuales en la propia bomba que introduce el efluente desde un tanque hasta el interior de la planta para comenzar el tratamiento. También actúa como medida de pretratamiento la homogeneización de los residuos mezclando aguas grises y negras lo que reduce el tamaño de los sólidos diluyendo la concentración.

2.3.2 Tratamiento principal

El tratamiento principal de las plantas instaladas en buques es aquel que permite separar o eliminar los contaminantes presentes en el agua. Estos tratamientos pueden ser biológicos, por decantación por gravedad o por coagulación-floculación.

2.3.2.1 Tratamiento biológico

Las plantas de tratamiento biológico en buques operan mediante un proceso basado en la degradación de la materia orgánica por microorganismos especializados. Estos microorganismos, los cuales son principalmente bacterias, estabilizan la materia orgánica de las aguas residuales oxidándola, lo que la convierte en unos productos más simples. Esta sería la ecuación de oxidación para el caso en que se elimine tanto materia orgánica como nitrógeno y fósforo:



Los tratamientos biológicos suponen por lo tanto una eliminación de materia orgánica en el agua, lo que supone además una reducción de la DQO. Esta biomasa que se crea durante el proceso tiene una densidad mayor que la del agua por lo que se eliminaría por gravedad [28].

En algunos casos algunos grupos de bacterias permiten incluso la eliminación de nitrógeno y fósforo.

- En el caso del nitrógeno en algunos casos son capaces de oxidar el amoníaco a nitrito y nitrato, o nitrificación, mientras que otras bacterias tienen la capacidad de reducir el nitrato a nitrógeno gaseoso, o desnitrificación.
- En la eliminación del fósforo ciertos microorganismos son capaces de almacenar grandes cantidades de fósforo.

Para este tipo de tratamiento los organismos que actúan pueden encontrarse bien suspendidos en el interior de los tanques de tratamiento o en biopelículas.

- En los procesos de crecimiento en suspensión, los microorganismos encargados del tratamiento de las aguas residuales se mantienen en suspensión en el líquido mediante métodos de mezcla adecuados. Este tipo de proceso permite una interacción eficiente entre los microorganismos y la materia orgánica presente en el agua residual, facilitando su degradación [28].
- En los procesos de crecimiento adherido o de biopelícula, los microorganismos encargados de la biodegradación de la materia orgánica y la eliminación de nutrientes se fijan sobre un material de soporte inerte, formando una biopelícula. A medida que el agua residual fluye sobre la biopelícula, los contaminantes son absorbidos y degradados por los microorganismos adheridos [28].

2.3.2.2 Decantación por gravedad

El proceso de decantación por gravedad o de sedimentación es de los más usados en plantas de tratamiento, fundamentalmente debido a su sencillez y bajo coste. Este tratamiento suele estar combinado con otros procesos como la coagulación-floculación. El principal objetivo es la eliminación de sólidos [28].

En el caso de los tanques de sedimentación suelen estar divididos en 3 cámaras diferentes (Figura 2-3, el influente entra en la primera por medio de bombas y avanza a la siguiente fase por desborde de esta primera etapa. Lo mismo ocurre al pasar de la segunda a la tercera fase del tanque. Mientras sigue

su camino entre fases es cuando se produce la decantación por gravedad de los sólidos más grandes que se acumulan como lodos en el fondo del tanque. En la tercera y última fase suele ser el momento en que se añaden productos químicos para aumentar la efectividad del proceso y eliminar los sólidos que hayan permanecido en suspensión.

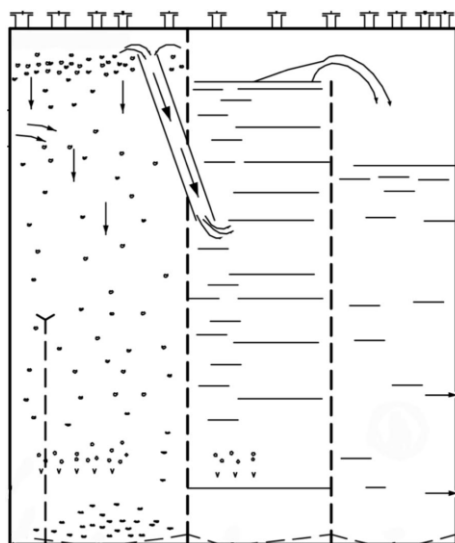


Figura 2-3 Tanque de sedimentación.

2.3.2.3 Coagulación-floculación

Proceso por el cual podemos eliminar del agua aquellas partículas de menor tamaño que permanecen suspendidas pese al proceso de decantación por gravedad. Consiste en añadir dos compuestos químicos, un coagulante y un floculante.

La acción del coagulante es la de formar flóculos de mayor tamaño al hacer que colisionen y se unan esos sólidos en suspensión. Elimina la repulsión entre partículas dispersas neutralizando las cargas entre ellas generando una desestabilización por la que se unirán las partículas. Este proceso reducirá de manera muy significativa la turbidez del agua [29].

Por otra parte, la floculación consiste en unir esas partículas desestabilizadas que se encontraban formando flóculos para formar flóculos de mayor tamaño. Esto nos permitirá una mejora en la efectividad y velocidad del proceso. De igual manera requiere de una agitación para así aumentar las probabilidades de adhesión entre flóculos [29]. Con este proceso no solo conseguiremos una mayor eliminación de sólidos en suspensión, también aumentaremos la eliminación de DQO en el agua. Existen dos tipos de floculación cuyo uso entre uno u otro dependerá del tamaño de las partículas, microfloculación y macrofloculación [28].

2.3.3 Desinfección

Durante esta etapa final del proceso de tratamiento de aguas residuales el objetivo es la purificación frente a posibles contaminantes, bacterias o enfermedades que permanezcan diluidas en el agua. Puesto que la contaminación de aguas con alguno de estos patógenos podría suponer un grave problema para la salud pública. Sin embargo, no se debe olvidar que el uso de algunos procesos de desinfección si se usa de manera poco responsable también acarrea efectos perjudiciales en la salud humana.

2.3.3.1 Hipoclorito

El uso de cloro es uno de los métodos de desinfección más extendidos desde el tratamiento de aguas residuales hasta potabilización de aguas, esto se debe a su gran efectividad, sencillez y bajo costo. Para eliminar algunos de los organismos responsables de ciertas enfermedades podríamos incluso afirmar que es la opción más potente [30].

Por otra parte, el uso de cloro es de un alto riesgo debido a los daños que puede ocasionar al ser humano. Es altamente agresivo cuando se inhala pudiendo llegar a destruir las vías respiratorias. Al contacto directo es altamente irritante siendo un peligro para piel y ojos. En algunos casos se asocia un elevado tiempo de exposición con ciertos tipos de cáncer, infecciones o alergias [30]. Incluso el almacenaje de cloro resulta peligroso por sus propiedades.

Es por eso que uno de los tratamientos de cloración más extendido es el uso de la disolución de hipoclorito de sodio. Es de hecho el sistema más común en la Armada. En el caso del hipoclorito no existe tanto riesgo como con el cloro, al ser una disolución hay una emisión mucho menor de vapores, tiene menor peligro de almacenaje y menor factor irritante. Tiene también otra ventaja añadida que es su obtención, tanto si se produce en una planta productora de hipoclorito a bordo como si es comprado, en ambos casos resulta una opción más económica que la adquisición de cloro.

El proceso de producción del hipoclorito consiste en un sistema muy sencillo de electrólisis al que se somete agua tomada directamente del mar. Resultando en una inversión eficiente, segura y económica de obtener el desinfectante.

Pese a ser una mejor opción frente al uso directo de cloro, por los posibles efectos a posteriori del tratamiento sigue presentando algunos inconvenientes. Este producto sigue dejando presentes subproductos halogenados que son tóxicos. Es por ello que en ocasiones el proceso de cloración se complementa bien con radiación con luz ultravioleta o un proceso de ozonización para eliminar esos restos tóxicos de la desinfección por hipoclorito [31]. Es en la propia normativa de MARPOL que se desaconseja su uso, fomentando el empleo de otros métodos como ozono o radiaciones ultravioletas [10].

2.3.3.2 Luz ultravioleta

El uso de luz ultravioleta es un método fotolítico de desinfección mediante el cual ciertos compuestos se descomponen al ser expuestos y absorber fotones de una fuente de luz. Su principal aplicación en el tratamiento de aguas residuales es la eliminación de compuestos orgánicos, aunque hay ciertos estudios acerca de si podrían llegar a asociarse con la eliminación de ciertos fármacos [32]. El mecanismo de la fotólisis se basa en la absorción de fotones por ciertas moléculas, lo que provoca que sus electrones en la capa externa se vuelvan inestables, generando su ruptura o reactividad química [28].

Es una opción que no supone peligros de subproductos derivados del tratamiento. Sin embargo, hay una serie de factores por los que se puede ver afectado por las características del agua, como la turbidez del agua, y de los propios compuestos orgánicos, ya que el ancho de banda por el que se ven afectados puede variar ampliamente entre un residuo orgánico y otro. Otra de las posibles causas de la pérdida de efectividad puede ser la acumulación de precipitados en la superficie de la propia lámpara [28].

La radiación ultravioleta es un proceso el cual a día de hoy plantea una gran opción responsable con el medio ambiente. Por otro lado, debido a sus deficiencias es muy importante el proceso anterior a la desinfección. En ciertos casos en lugar de usar solo la luz UV como tratamiento de desinfección se le añade a este proceso H_2O_2 [33] o complementario al uso de ozono [34].

2.3.3.3 Ozonización

El ozono resulta ser un excelente desinfectante por ser un oxidante extremadamente reactivo. En Europa es utilizado desde principios del s.XX [35]. Debido a sus características el proceso de ozonización es muy eficaz frente a bacterias y patógenos que afectan al ser humano. Sin embargo, la capacidad de desinfección del ozono se ve muy mermada ante la presencia de materia orgánica. Es por este motivo que resulta un tratamiento complementario a otros métodos de tratamiento frente a las aguas residuales que sean más adecuados para eliminación de materia orgánica como son los procesos biológicos, o la coagulación-floculación [35] [36].

Por otro lado, también se ha estudiado el uso de ciertos métodos de oxidación que mejoren la efectividad de la degradación de compuestos resistentes a la ozonización. Estos procesos poseen un

potencial oxidante superior al del ozono por la generación de radicales $\text{OH}\cdot$. Es por ello que se desarrolla cada vez más el uso de procesos como el O_3/UV o añadiendo peróxido de hidrógeno al proceso. En ambos casos queda estudiado la mejora en la generación de los radicales $\text{OH}\cdot$, suponiendo por tanto que estas técnicas sean unas de las más prometedoras y avanzadas en eficiencia de oxidación para la desinfección de aguas residuales [34].

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Selección de buques de la Armada

Para la realización de este estudio, se seleccionan diversos buques de la Armada Española, atendiendo principalmente a tres criterios: el tipo de planta de tratamiento de aguas residuales instalada a bordo, buscando así contar con una muestra representativa de la flota lo más amplia posible, la disponibilidad operativa de cada unidad en el momento de la toma de muestras y la accesibilidad para llevar a cabo dicha recogida, dado que en algunas plantas no era posible realizar la toma de muestras por limitaciones técnicas o estructurales. Cabe destacar que, al tratarse de buques militares, se encuentran sujetos a altos niveles de alerta y disponibilidad operativa, lo que en ocasiones dificulta o condiciona aún más el acceso para la recolección de muestras.

Las unidades seleccionadas y evaluadas en este trabajo fueron:

- La fragata Almirante Juan de Borbón (F-102)
- La fragata Cristóbal Colón (F-105)
- El buque de aprovisionamiento de combate Cantabria (A-15)
- El buque logístico Cartagena (A-62)

Esta muestra representa una selección variada de unidades de la Armada, permitiendo evaluar diferentes sistemas de tratamiento en función del tipo de buque, su antigüedad y las tecnologías disponibles a bordo.

3.2 Toma de muestras de agua residual

Para la evaluación de la eficacia de las plantas de tratamiento era necesario mínimo contar con muestras de aguas de la entrada y de la salida. Del mismo modo, la posibilidad de conseguir muestras de puntos intermedios permite evaluar no solo el funcionamiento global, sino también el de los diferentes procesos intermedios mejorando así la comprensión de los resultados finales.

3.2.1 Almirante Juan de Borbón (F-102)

Esta fragata dispone de dos plantas de tratamiento producidas por Detegasa de tipo físico-químico, complementadas con un sistema de desinfección mediante hipoclorito, el más habitual en buques de la Armada. En el caso de este estudio las muestras fueron tomadas únicamente de la planta de proa el 31 de enero.

En este caso, se logró realizar la toma de muestras en cuatro puntos clave del sistema de tratamiento (Figura 3-1):

- Entrada, a través de las tuberías situadas antes de las bombas de vacío.
- Punto intermedio, justo antes de la entrada al tanque de desinfección.
- Lodos acumulados, recogidos en el punto previo a las bombas de lodos, tras el proceso de decantación propio del tratamiento físico-químico.
- Salida, obtenida directamente desde la válvula de muestreo de la planta.

Esta variedad de puntos de muestreo permite obtener una visión más completa del rendimiento global de la planta, evaluando la evolución de la calidad del agua a lo largo de las distintas etapas del proceso.



Figura 3-1 Planta TAR de la F-102.

3.2.2 Cristóbal Colón (F-105)

En el caso de esta fragata se instaló una planta físico-química cuyo sistema de desinfección es por ozonización. Al igual que la F-102 cuenta con 2 plantas de tratamiento y también se visitó el mismo día para tomar las muestras personalmente. Lamentable fue imposible debido a unos mantenimientos que se estaban realizando y se encontraba inoperativa. Por este motivo fueron tomadas por el personal de dotación de la planta de proa y enviadas posteriormente por correo.

Las muestras se tomaron de los mismos puntos que en la Almirante Juan de Borbón salvo por los lodos que no fueron posibles de obtener. Por otro lado, sí se pudo acceder y tomar muestras de agua a la salida del tanque principal ya añadido el coagulante y antes del filtro previo al tanque de desinfección y de la floculación. De esta manera el estudio cuenta con agua de la entrada, salida y dos puntos intermedios.

3.2.3 Cantabria (A-15)

Este buque dispone de una planta de tratamiento físico-químico de la empresa Detegasa, que incorpora un sistema de desinfección mediante la aplicación de hipoclorito (Figura 3-2). Mismo sistema

que la F-102. Pese a que en los manuales aparece un diagrama y especificaciones para un sistema de desinfección con ozono a la hora de instalar la planta, finalmente no se implantó.

En este caso, las muestras se recogieron en la misma jornada que se recogieron las de la F-102 pudiendo tomarse personalmente. Fue posible acceder exclusivamente a tomas de la entrada y de la salida de la planta. La muestra de entrada se tomó directamente desde una de las bombas de vacío, mientras que la muestra de salida se obtuvo a través de la válvula de muestras de la planta.



Figura 3-2 Planta de tratamiento del Cantabria.

3.2.4 Cartagena (A-62)

Este buque de origen civil ha sido adquirido recientemente por la Armada y reconvertido en un buque logístico, cuenta con una planta de tipo biológico de la empresa Ecomotive AS (Figura 3-3), lo que representa un cambio significativo respecto a los sistemas de tratamiento instalados en la mayoría de los buques de la Armada, que suelen emplear tecnologías físico-químicas. Precisamente por tratarse de un sistema distinto e innovador dentro de la flota, su inclusión en este estudio resulta de especial interés, permitiendo evaluar el comportamiento y la eficacia de un proceso biológico en un entorno naval. Además, esta planta incorpora un sistema de desinfección mediante radiación ultravioleta (UV), lo que añade un elemento adicional de interés en el análisis de la eficacia global del tratamiento.

En cuanto a la toma de muestras no pudieron ser tomadas personalmente ya que el puerto base de este buque es Cartagena y no era posible el desplazamiento, es por esto que fueron enviadas por correo. Pudieron ser tomadas muestras de la entrada al primer tanque biológico y de la salida de la planta directamente de la válvula de muestras (Figura 3-4).



Figura 3-3 Planta biológica del Cartagena.



Figura 3-4 Válvula de toma de muestras.

3.3 Métodos de análisis

En este apartado se describirán los métodos de análisis utilizados en el laboratorio para la obtención de los valores de cada uno de los contaminantes que se estudiarán para probar la eficacia de cada planta depuradora.

3.3.1 pH

Con el objetivo de determinar el pH de cada una de las muestras de agua y, de este modo, evaluar su acidez o basicidad, se seguirá el siguiente protocolo:

1. Llenar un vaso de precipitados con la muestra de agua a analizar.
2. Colocar el vaso sobre un agitador magnético para asegurar la homogeneización de la muestra durante la medición.
3. Encender el pHmetro (HANNA instruments modelo HI2002-20 (Figura 3-5)) y, tras comprobar que el equipo ha sido calibrado previamente, introducir cuidadosamente el electrodo en el vaso, asegurándose de que esté limpio y correctamente sumergido en la muestra.
4. Esperar a que el valor mostrado en pantalla se estabilice. El valor final registrado será el pH de la muestra.



Figura 3-5 pHmetro HI2002-20.

3.3.2 Turbidez

La turbidez de cada muestra se determinará utilizando un turbidímetro portátil XS TN3024 (Figura 3-5), que proporciona valores de turbidez expresados en NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez), con un rango de medición comprendido entre 0,01 NTU y 1000 NTU.

El procedimiento a seguir es el siguiente:

1. Encender el turbidímetro presionando el botón 'POWER'.
2. Llenar uno de los viales de medida con 10 mL de muestra, siguiendo la marca de referencia indicada en el propio vial.
3. Introducir el vial en el compartimento de medición, asegurándose de que esté limpio y libre de huellas o partículas adheridas. Antes de realizar la medida, es recomendable agitar suavemente el vial para homogeneizar la muestra.

4. Cerrar la tapa del compartimento.
5. Presionar el botón 'TEST' y esperar aproximadamente 10 segundos, tras lo cual el equipo mostrará el valor de turbidez obtenido.

Antes de iniciar las mediciones, es recomendable calibrar el turbidímetro siguiendo el mismo procedimiento descrito, utilizando el vial de referencia de 0 NTU. Adicionalmente, se debe comprobar la precisión del equipo con el vial patrón de 1000 NTU, asegurando así la fiabilidad de los resultados.



Figura 3-6 Turbidímetro portátil XS TN3024.

3.3.3 Sólidos

Para la determinación de sólidos totales, inorgánicos y volátiles, se utilizaron crisoles de porcelana como recipientes de ensayo. En primer lugar, se procederá a la identificación de cada crisol en su base con lápiz resistente al calor, garantizando así la trazabilidad de cada muestra a lo largo del ensayo. Antes de iniciar el proceso, cada crisol será calcinado en una mufla a 550 °C durante 15 minutos con el objetivo de eliminar cualquier resto de humedad o impurezas previas.

Tras este acondicionamiento, se deja enfriar en un desecador y se registrará el peso inicial de cada crisol vacío. Posteriormente, se añadirán 5 mL de muestra en cada uno (Figura 3-7). Con el fin de asegurar la representatividad de los resultados, se realizarán tres réplicas por cada muestra, correspondiente a una planta concreta y una fase específica del proceso de tratamiento.



Figura 3-7 Crisoles antes de la estufa.

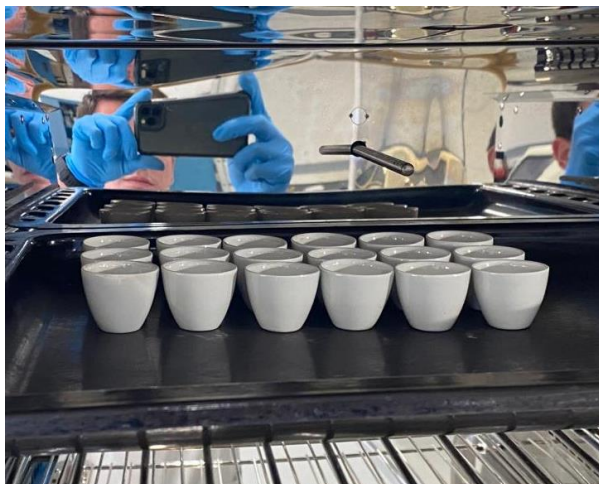


Figura 3-8 Crisoles en el interior de la estufa.

A continuación, los crisoles se introducirán en una estufa a 105 °C durante 8 horas, permitiendo la evaporación de la humedad presente en las muestras (Figura 3-8). Finalizado este proceso, se dejarán enfriar en un desecador, evitando que absorban humedad ambiental, lo que podría alterar la fiabilidad de los pesajes (Figura 3-9).

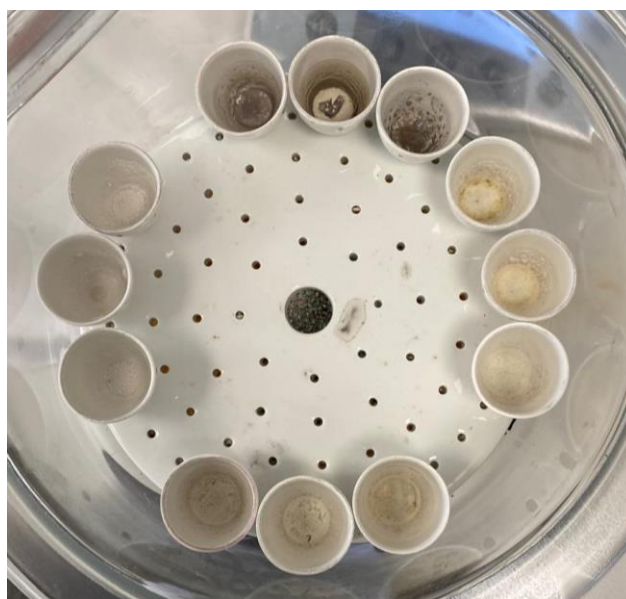


Figura 3-9 Crisoles tras la estufa enfriando en un desecador.

Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se procederá al pesado de cada crisol con la muestra seca. El valor de sólidos totales se obtendrá por diferencia entre el peso del crisol con la muestra seca y el peso inicial del crisol vacío.

Posteriormente, los crisoles se calcinan nuevamente en la mufla (Nabertherm B150) a 550 °C durante 30 minutos, proceso destinado a la eliminación de la materia orgánica, que se volatiliza a estas temperaturas, quedando únicamente los sólidos inorgánicos. Tras esta calcinación, los crisoles vuelven al desecador hasta alcanzar temperatura ambiente y, finalmente, se realiza el pesado final. El valor de sólidos inorgánicos se obtiene restando el peso inicial del crisol vacío al peso tras la calcinación.

Por último, los sólidos volátiles o materia orgánica se determinan por diferencia, restando al valor de sólidos totales el valor de sólidos inorgánicos.

3.3.4 Sólidos en suspensión

La determinación de sólidos en suspensión sigue un procedimiento similar al descrito para los sólidos totales, con la diferencia principal de que, en este caso, se utilizan filtros de fibra de vidrio (Prat Dumas de 1,2 μm) (Figura 3-10) como medio de retención y recipiente de ensayo.



Figura 3-10 Filtro de fibra de vidrio de 1,2 μm

El procedimiento específico consta de las siguientes etapas:

1. Acondicionamiento previo de los filtros, calentándolos en la mufla a 550 °C durante 15 minutos, asegurando así su limpieza y eliminación de impurezas.
2. Pesaje inicial de cada filtro en balanza analítica, registrando su masa en seco.
3. Filtración de las muestras haciendo uso de placa filtrante y matraz Kitasato (Figura 3-11). Se prepararán tres réplicas por muestra, utilizando diferentes volúmenes de agua residual de entre 5 y 30 ml en función de la concentración de sólidos en suspensión, adaptando así el proceso para optimizar la filtración.



Figura 3-11 Filtro tras filtrar aguas de salida de la F-105.

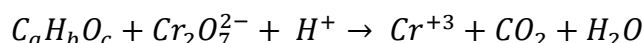
4. Secado de los filtros en estufa a 105 °C durante 8 horas, eliminando la humedad retenida.
5. Pesaje de los filtros secos para determinar el contenido de sólidos en suspensión totales (SST).
6. Calcinación de los filtros en mufla a 550 °C durante 30 minutos, eliminando la materia orgánica adherida.
7. Pesaje final tras calcinación, obteniendo el valor de sólidos inorgánicos en suspensión (SSI).

- Finalmente, los sólidos en suspensión volátiles (SSV) se calculan por diferencia, restando al valor de SST el valor de SSI.

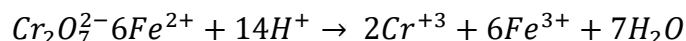
En ambos métodos, es fundamental extremar las precauciones al manipular los recipientes de ensayo, asegurando la mínima exposición a la humedad ambiental o a cualquier agente externo que pueda alterar las mediciones. Por este motivo, los recipientes nunca deben ser manipulados directamente con las manos, sino exclusivamente con pinzas, garantizando así que no se transfieran restos de humedad u otras impurezas.

3.3.5 Demanda química de oxígeno, DQO

En este método se determina indirectamente la cantidad de oxígeno requerida para oxidar toda la materia orgánica presente en el agua. Para ello, se emplea dicromato potásico como agente oxidante, trabajando en un medio ácido y utilizando sulfato de plata como catalizador, todo ello a alta temperatura.



Utilizando ferroína como indicador de la valoración determinaremos el exceso de dicromato no consumido por la materia orgánica con una disolución normalizada de sal de Mohr, o sulfato ferroso amónico (FAS). Sus iones de hierro ferroso Fe^{2+} se oxidan en Fe^{3+} , lo que producirá un cambio de color del verdoso a rojo.



El proceso se desarrollará siguiendo los siguientes pasos:

- Se selecciona un tubo de ensayo con tapón de rosca, marcándolo adecuadamente para identificar la muestra a analizar.
- Se añaden 2,5 mL de muestra al tubo. En caso de que el agua presente una concentración excesivamente alta de materia orgánica, se preparará previamente una dilución con agua destilada, con el fin de ajustar la concentración de materia orgánica dentro de los rangos óptimos de medida (10-1000 mg O_2/L) (Figura 3-12).



Figura 3-12 Viales preparados con las muestras.

- Dentro de la campana extractora, y empleando siempre guantes y extremando las precauciones, se incorporan 1,5 mL de dicromato potásico y 3,5 mL de sulfato de plata, vertiéndolos cuidadosamente sobre la pared interna del tubo.
- Se coloca una cubierta de teflón en la boca del tubo y se cierra el tapón de rosca. A continuación, se agita suavemente, sujetando el tubo desde el tapón, ya que la reacción exotérmica provocará un aumento de la temperatura.
- Los tubos preparados se introducen en el bloque de digestión, donde permanecerán durante 2 horas a 150 °C, asegurando así la completa oxidación de la materia orgánica (Figura 3-13).



Figura 3-13 Viales en la placa digestora.

6. Finalizada la digestión, se procede a valorar el exceso de dicromato. Para ello, el contenido de cada tubo se transfiere a un matraz Erlenmeyer, que se coloca sobre un agitador magnético.
7. Se añaden dos gotas de ferroína como indicador.
8. Finalmente, se valora mediante adición de FAS, hasta observar el cambio de color de verde a rojo, anotando el volumen exacto de FAS consumido.

Para la evaluación de cada agua prepararemos 2-3 replicados, y siempre se hará una valoración usando como muestra blanco 2,5 mL de agua destilada.

Con todos los volúmenes de la disolución valoradora FAS se calcula la DQO con la siguiente fórmula:

$$DQO\left(\frac{mg\ O_2}{L}\right) = \frac{(B - A) \times N_{FAS} \times 8 \times 1000}{V_{muestra}}$$

Siendo:

- B: volumen de FAS consumido por el agua destilada (mL).
- A: volumen de FAS consumido por la muestra de agua residual (mL).
- $V_{muestra}$: volumen de muestra que se está analizando (2,5 mL).
- N_{FAS} : normalidad de la disolución FAS (0,035 N)
- 8×1000 : $8\ mg\ \frac{O_2}{miliequivalente} \times 1000\ \frac{mL}{L}$.

Por último, se tendrá en cuenta en caso de haber hecho una dilución para entrar en rango que se multiplicará el valor obtenido por la dilución realizada.

3.3.6 Fósforo

La determinación de fósforo total se realizará utilizando el procedimiento específico incluido en el kit comercial de HANNA Instruments de rango alto (HI94763B-50) (Figura 3-14). Este método consiste en una digestión con persulfato que transforma todas las formas de fosfato en ortofosfato. Posteriormente, el ortofosfato reacciona con unos reactivos formando un color amarillo cuya intensidad se mide colorimétricamente con un fotómetro. La concentración de fósforo se expresa en mg/L. Tanto

los viales, los reactivos a emplear como los pasos a seguir se encuentran detallados en dicho kit, siguiendo el protocolo establecido por el fabricante.



Figura 3-14 Kit HI94763B-50

El procedimiento será el siguiente:

1. Añadir 5 mL de muestra al vial HI94758V-0HR. En caso de que la concentración de fósforo sea elevada, se preparará previamente una dilución con agua destilada, de modo que el valor obtenido se sitúe dentro del rango de medición (0 - 32,6 mg/L).
2. Añadir el contenido de un sobre de reactivo PERSULFATE/P al vial.
3. Agitar suavemente el vial hasta lograr la completa disolución del reactivo.
4. Introducir el vial en la placa digestora y calentar durante 30 minutos a 150 °C para asegurar la digestión completa.
5. Dejar enfriar el vial hasta alcanzar temperatura ambiente, evitando que la temperatura afecte a la reacción colorimétrica posterior.
6. Añadir 2 mL de reactivo HI93758C-0 vertiéndolo cuidadosamente sobre la pared interna del vial.
7. Mezclar invirtiendo el vial suavemente varias veces.
8. Añadir 0,5 mL de reactivo HI93763B-0, nuevamente aplicándolo sobre la pared interna.
9. Mezclar de nuevo invirtiendo suavemente el vial varias veces.
10. Dejar reposar durante 7 minutos, tiempo necesario para que se complete la reacción.
11. Medir la absorbancia en un espectrofotómetro (Hanna HI83399). Para ajustar el blanco del equipo, se introduce un vial preparado con agua destilada como muestra inicial en vez de una muestra de agua de la planta y se pulsa el botón 'ZERO'.
12. Finalmente, se procede a la lectura de las muestras pulsando el botón 'READ', obteniendo así el resultado en concentración de fósforo total.

3.3.7 Nitrógeno

Al igual que en el caso de la determinación de fósforo, para la medición de nitrógeno total se empleará el kit comercial de HANNA Instruments (HI94767B-50) (Figura 3-15), utilizando el protocolo específico para nitrógeno total de rango alto. El método convierte todas las formas de nitrógeno en nitrato mediante una digestión previa. Se añade metabisulfito de sodio para eliminar interferencias, y la reacción con los reactivos genera un color amarillo cuya intensidad se mide con un fotómetro. El resultado se expresa en mg/L de nitrógeno. El kit incluye todo el material necesario y proporciona las instrucciones detalladas del procedimiento a seguir.



Figura 3-15 Kit HI94767B-B

El protocolo a ejecutar es el siguiente:

1. Añadir un sobre de PERSULFATO/N en un vial HI94767B-B.
2. Añadir 5 mL de muestra al vial. Si la concentración de materia orgánica o de nitrógeno es elevada, se preparará previamente una dilución con agua destilada para ajustar la concentración dentro del rango de medición.
3. Agitar vigorosamente durante 30 segundos para asegurar la correcta disolución del reactivo.
4. Introducir el vial en la placa digestora y calentar durante 30 minutos a 105 °C.
5. Dejar enfriar el vial hasta alcanzar temperatura ambiente.
6. Añadir un sobre de BISULFITO/N.
7. Agitar suavemente durante 20 segundos.
8. Dejar reposar durante 3 minutos.
9. Añadir el contenido de un sobre de HI93767-0.
10. Agitar nuevamente durante 20 segundos.
11. Dejar reposar durante 2 minutos para permitir que se complete la reacción.
12. Transferir 2 mL de muestra de este primer vial en el vial HI94766V-OLR.
13. Invertir cuidadosamente 10 veces para homogeneizar.
14. Dejar reposar 5 minutos.
15. Medir la absorbancia en un espectrofotómetro (Hanna HI83399). Para ellos, en primer lugar, se introduce un vial de referencia preparado con agua destilada como muestra inicial y pulsar el botón 'ZERO' para calibrar el equipo.
16. Finalmente, proceder a la lectura de las muestras, introduciendo cada vial y pulsando el botón 'READ', registrando el valor de nitrógeno total.

3.3.8 Microcontaminantes

Para el análisis de microcontaminantes se recogieron muestras de agua filtrada y de sólidos, de las aguas que fue posible ya que el proceso de acumulación de sólidos es muy largo en aguas con baja concentración de sólidos. De cara a los resultados presentes en este TFG solo aparecen los datos de la

Almirante Juan de Borbón y el Cantabria. Esto se debe a que fueron analizados por la Universidad de Santiago de Compostela donde el tiempo de procesamiento es extenso y no ha sido posible incorporar en este estudio los resultados de las dos unidades restantes ya que siguen siendo procesados.

Dependiendo de si la muestra es sólida o líquida tendremos un proceso para cada uno.

Proceso para fase sólida:

1. Liofilización

- i.* Se procede a la congelación de la muestra, seguida de su liofilización para eliminar completamente la humedad presente.
- ii.* Se pesa una cantidad aproximada de 0,5 g de muestra liofilizada, o menor si no hay muestra suficiente (Tabla 3-1).
- iii.* Posteriormente, se añaden 30 µL de compuestos subrogados y se mantiene la muestra en frío durante 24 horas.

2. Filtración con lana de vidrio

- i.* Se añaden 4 mL de una mezcla de Metanol: Milli-Q (pH 2,5 ajustado con ácido fórmico al 0,5% y EDTA al 0,1%) en proporción 50:50 (v/v) en cada tubo con muestra.
- ii.* La muestra se somete a un baño de ultrasonidos durante 15 minutos a una temperatura de 50 °C para facilitar la extracción.
- iii.* Posteriormente, se centrifuga a 1200 rpm durante 10 minutos para separar claramente la fase sólida.
- iv.* El resto obtenido se filtra cuidadosamente a través de lana de vidrio para eliminar partículas en suspensión.
- v.* Este proceso (ultrasonidos, centrifugado y filtración) se repite tres veces para optimizar la recuperación de los compuestos.
- vi.* Finalmente, se evapora el metanol presente en la muestra a una temperatura de 45 °C.

3. Extracción en fase sólida (SPE)

- i.* La muestra obtenida tras la evaporación se diluye con agua destilada hasta alcanzar un volumen final de 100 mL en un matraz aforado (Tabla 3-1).
- ii.* La muestra diluida se hace pasar a través de un cartucho SPE (Oasis HLB – 200 mg, 6cc- Waters) empleando un sistema de vacío para asegurar un flujo constante.
- iii.* Previamente al paso de la muestra, los cartuchos se acondicionan mediante la adición por gravedad de 5 mL de metanol, seguido de 5 mL de agua destilada.
- iv.* Tras pasar completamente la muestra a través del cartucho, se añaden 5 mL adicionales de agua destilada para eliminar posibles interferencias.
- v.* Los cartuchos se secan al aire durante un periodo comprendido entre 20 y 30 minutos.

4. Elución

- i.* La elución de los compuestos retenidos en el cartucho se realiza mediante la adición de 6 mL de metanol.
- ii.* El eluato obtenido se evapora cuidadosamente con una corriente de nitrógeno hasta sequedad completa.
- iii.* Finalmente, los residuos obtenidos se resuspenden en una mezcla compuesta por 0,5 mL de metanol y 0,5 mL de agua destilada, asegurándose un lavado exhaustivo de las paredes internas del tubo

A continuación, en la Tabla 3-1 se muestra la cantidad de muestra sólida sobre la que se hizo la extracción, los ml de muestra para realizar la SPE y los ml finales obtenidos tras la elución.

FASE SÓLIDA	MUESTRA (g)	ml SPE	ml Elución
LODOS F-102	0,57	100	1
LODOS F-102	0,59	100	1
ENTRADA F-102	0,38	100	1
MEDIO F-102	0,21	100	1
ENTRADA CANTABRIA	0,30	100	1

Tabla 3-1 Muestras de fármacos en la fase sólida.

Proceso para fase líquida:

1. Tratamiento inicial de la muestra

- Las muestras se someten a un proceso de prefiltración seguido de una filtración final con filtros de 0,45 μm .
- A cada muestra filtrada se le añaden 3 mL de EDTA 0,1 M con el objetivo de evitar interferencias debidas a metales presentes.
- Posteriormente, se añaden compuestos subrogados específicos (sulfadimetoxina-d6, sulfadoxina-d3) para monitorizar la eficiencia y calidad del proceso de extracción.

2. Extracción en fase sólida (SPE)

- Se acondicionan previamente los cartuchos SPE (Oasis HLB – 200 mg, 6 cc-Waters) mediante el paso secuencial de:
 - 5 mL de metanol HPLC.
 - 5 mL de agua destilada.
- Se hace pasar la muestra a través del cartucho acondicionado, anotando el volumen exacto procesado. Debido a la dificultad experimentada en la filtración a través de 0,45 μm , se emplearon volúmenes finales entre 100-200 mL para las muestras de agua residual.
- Tras finalizar el paso de la muestra, se hace pasar nuevamente por el cartucho un volumen adicional de 5 mL de agua destilada para eliminar potenciales interferencias residuales.
- Los cartuchos se dejan secar al aire durante un periodo de entre 20 y 30 minutos.

3. Elución y concentración final

- Los compuestos retenidos en los cartuchos se recuperan mediante elución con 6 mL de metanol.
- La solución obtenida se evapora a sequedad utilizando una corriente controlada de nitrógeno (N_2) empleando un equipo TurboVap LV (Biotage).
- Finalmente, el residuo obtenido se resuspende cuidadosamente en 1 mL de una mezcla compuesta por 0,5 mL de metanol y 0,5 mL de agua destilada, asegurando una adecuada recuperación del analito para la posterior fase de análisis.

4. Análisis mediante LC-MS/MS

- Los extractos obtenidos se analizan mediante cromatografía líquida de alta resolución (LC, equipo Agilent G1312A) acoplada a un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo API 4000 (Applied Biosystems).

- ii. Para el análisis de antiinflamatorios se emplea ionización por electrospray en modo negativo (ESI-), mientras que para el resto de compuestos se utiliza modo positivo (ESI+).
- iii. Las recuperaciones globales obtenidas fueron del 75-95% en fase líquida y del 50-70% en fase sólida.

A continuación, en la Tabla 3-2 se muestra la cantidad en ml de muestra en la fase líquida de los antiinflamatorios.

FASE LÍQUIDA	ml SPE	ml Elución
ENTRADA F-102	131,43	1
ENTRADA F-102	111,07	1
SALIDA F-102	199,67	1
SALIDA F-102	204,56	1
MEDIO F-102	200,72	1
MEDIO F-102	203,88	1
ENTRADA CANTABRIA	130,28	1
ENTRADA CANTABRIA	120,9	1
SALIDA CANTABRIA	158,24	1
SALIDA CANTABRIA	151,49	1

Tabla 3-2 Muestras de antiinflamatorios en la fase líquida.

Para ambos métodos existen unos límites para la detección y la cuantificación. En la Tabla 3-3 se presentan los límites para el análisis de los siguientes antiinflamatorios: IBP (ibuprofeno), NPX (naproxeno) y DCF (diclofenaco).

LÍMITES	IBP-NPX-DCF F. LÍQUIDA	IBP-NPX-DCF F. SÓLIDA
LÍMITE CUANTIFICACIÓN (ppb)	0,005	0,073
LÍMITE DETECCIÓN (ppb)	0,002	0,024

Tabla 3-3 Límites de cuantificación y detección de antiinflamatorios.

En la Tabla 3-4 se presentan los límites para el análisis de los antibióticos: erythromycin, roxithromycin, sulfamethoxazole, trimethoprim, cephalexin, ciprofloxacin, azithromycin, clarithromycin, citalopram, carbamazepine, fluoxetine, diazepam.

LÍMITES	F. LÍQUIDA (ppt)	F. SÓLIDA (ng/g)
LÍMITE CUANTIFICACIÓN	0,67	0,33
LÍMITE DETECCIÓN	0,22	0,11

Tabla 3-4 Límites de cuantificación y detección de antibióticos

4 RESULTADOS

A partir de los métodos descritos en el apartado anterior se obtienen todos los datos necesarios para la evaluación de las plantas de tratamiento. En esta sección, se comentarán los resultados de cada contaminante para cada una de las unidades y posteriormente se compararán entre sí. Por último, se determinará si la calidad final de los efluentes es suficiente para cumplir el Convenio MARPOL.

4.1 Almirante Juan de Borbón (F-102)

Esta fragata cuenta con una planta de tratamiento de la empresa Detegasa modelo Delta-FQ24. Esta es una planta fisicoquímica con un sistema de desinfección con hipoclorito, el cual se obtiene de un sistema de producción del propio buque. En el caso de esta planta contamos con muestras de aguas residuales de hasta cuatro partes del proceso de tratamiento, lo que permitirá un estudio en profundidad de como evoluciona el agua y los contaminantes a lo largo del proceso.

El sistema combina filtración, coagulación-floculación y desinfección química para garantizar un tratamiento eficiente de las aguas residuales, asegurando el cumplimiento de estándares de calidad y la optimización de la gestión de residuos a bordo. A continuación, se describen brevemente las principales etapas de tratamiento y se representa en la Figura 4-1.

4.1.1 Proceso de tratamiento de la planta

1. Pretratamiento y coagulación

Las aguas residuales ingresan al colector de tanque a través de un colector general, donde se mantiene el vacío con dos bombas generadoras de vacío. En este proceso inicial, los sólidos son triturados, y los sólidos pesados comienzan a precipitar antes de llegar a la zona de filtración.

Durante el bombeo hacia el tanque de desinfección, se añaden coagulantes para mejorar la sedimentación de sólidos. Estos coagulantes se dosifican en la aspiración de las bombas de proceso, favoreciendo la agregación inicial de partículas.

2. Filtración y floculación

El líquido es aspirado por dos bombas de proceso a través de filtros que retienen partículas en suspensión. Las bombas funcionan de manera alterna, activándose ambas en caso de un pico de flujo. Los filtros disponen de un sistema de autolimpieza mediante lavado a contracorriente, controlado por una válvula neumática de cuatro vías que alterna el flujo cada tres minutos.

En esta etapa también se inyecta floculante a través de una bomba específica en la línea de descarga de las bombas de proceso, lo cual facilita la formación de flóculos más grandes y fácilmente sedimentables.

3. Clarificación y desinfección

El caudal de 16,6 L/min entra en el tanque de desinfección, dividido en dos secciones. El líquido atraviesa tubos inclinados que estabilizan el flujo y favorecen la recepción de partículas finas hacia el fondo. Simultáneamente, se añade hipoclorito sódico mediante una bomba dosificadora, asegurando una desinfección eficaz del agua. Después de un tiempo de contacto de 20 minutos, los niveles de coliformes se reducen por debajo de 250 coliformes/100 ml. Una vez alcanzado el nivel LS2, la bomba de efluente se activa para descargar el agua tratada al mar.

4. Gestión de lodos y control del sistema

Los lodos acumulados aumentan su densidad con el tiempo y deben ser descargados cada cuatro semanas mediante la bomba de lodos, ya sea directamente al mar, a tierra o de regreso al tanque colector para prolongar el intervalo entre descargas.

Si el nivel del líquido del tanque principal alcanza el interruptor LS7, se activa una alarma indicando la necesidad de suspender el uso de los servicios sanitarios para evitar el desbordamiento de la planta.

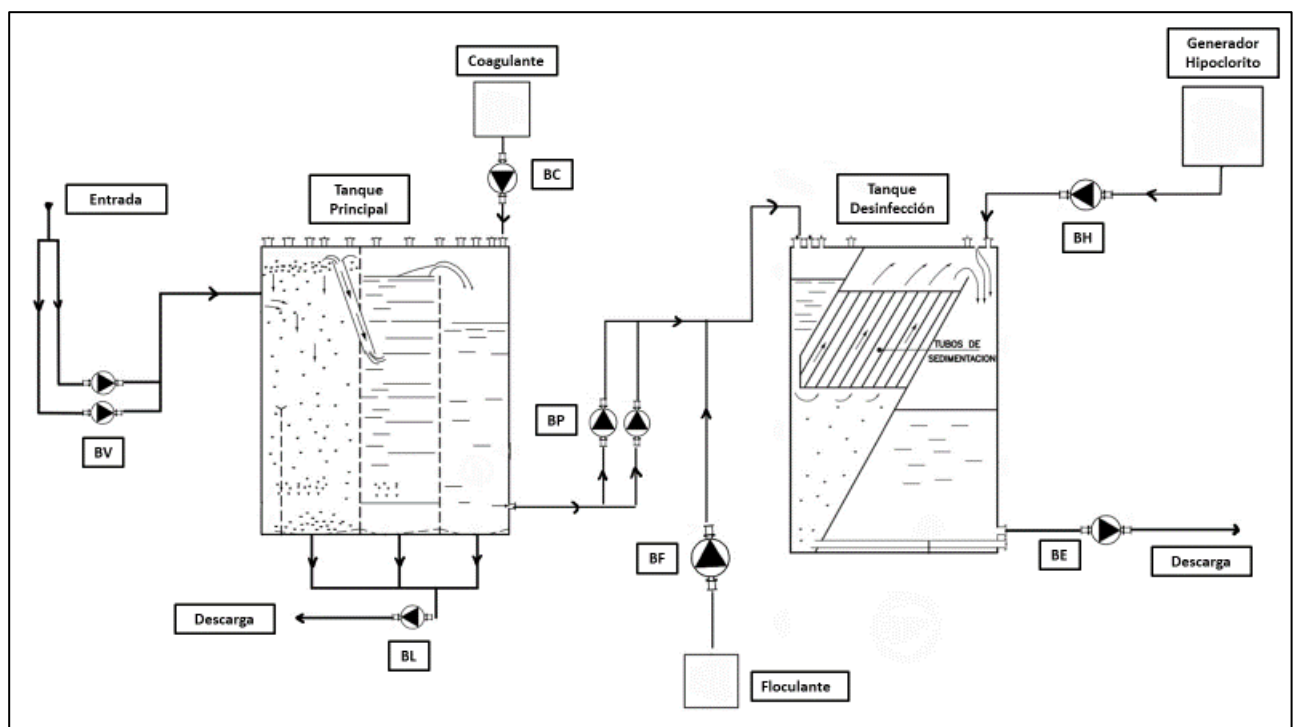


Figura 4-1 Diagrama de flujo planta TAR F-102 (elaboración propia).

4.1.2 Concentración de contaminantes en las aguas residuales de la F-102

En primer lugar, en las Tabla 4-1, Tabla 4-2 y Tabla 4-3 se expondrán los resultados obtenidos en los análisis de laboratorio realizados para todas las muestras y para cada uno de los contaminantes estudiados. Posteriormente, se presentan resultados de manera gráfica y se discute su comportamiento a lo largo de la planta TAR.

SÓLIDOS	ENTRADA		MEDIO		SALIDA		LODOS	
	Media	DE	Media	DE	Media	DE	Media	DE
ST (mg/L)	4487	50	12180	313	33760	71	21507	288
SI (mg/L)	3827	9	10233	34	28740	426	8993	62
SV (mg/L)	660	43	1947	50	5020	518	12513	226
SST (mg/L)	386	20	439	19	321	56	11967	113
SSI (mg/L)	138	18	226	15	273	84	2860	95
SSV (mg/L)	248	14	213	13	48	200	9107	69

Tabla 4-1 Sólidos y sólidos en suspensión F-102, media y desviación estándar (DE).

F-102	ENTRADA	MEDIO	SALIDA	LODOS
pH	7,87	7,64	8,34	6,32
TURBIDEZ (NTU)	72	68	46	>1000
NITRÓGENO (mg/L)	340	22	18	630
FÓSFORO (mg/L)	45	1,4	1,1	322
DQO (mgO ₂ /L)	2405 ± 225	1269 ± 126	647 ± 105	24080 ± 2286

Tabla 4-2 Contaminantes F-102.

ANTIINFLAMATORIOS	IBP (Ibuprofeno)	NPX (Naproxeno)	DCF (Diclofenaco)
ENTRADA (µg/L)	60,37	2,14	0,17
MEDIO (µg/L)	34,56	2,22	0,06
SALIDA (µg/L)	3,38	0,01	< 0,002
LODOS (ng/g)	1216,86	111,03	3,03

Tabla 4-3 Antiinflamatorios F-102.

F-102	Erythromycin (µg/L)	Roxithromycin (µg/L)	Sulfamethoxazole (µg/L)	Trimethoprim (µg/L)	Cephalexin (µg/L)	Ciprofloxacin (µg/L)
ENTRADA	<0,22	3,96	<0,22	<0,22	0,18	160,25
MEDIO	<0,33	16,03	<0,11	<0,33	0,25	47,52
SALIDA	<0,22	8,61	<0,22	<0,22	<0,22	225,39
LODOS	<0,33	3,26	<0,11	<0,33	<0,33	203,66

Tabla 4-4 Antibióticos F-102.

F-102	Azithromycin (µg/L)	Clarithromycin (µg/L)	Citalopram (µg/L)	Carbamazepine (µg/L)	Fluoxetine (µg/L)	Diazepam (µg/L)
ENTRADA	110,83	3,96	33,15	<0,67	<0,67	<0,67
MEDIO	5,03	1,10	27,24	<0,33	<0,33	<0,33
SALIDA	61,53	6,47	3,80	<0,67	<0,67	<0,67
LODOS	21,73	4,19	16,63	2,12	<0,33	<0,33

Tabla 4-5 Antibióticos F-102.

- **Sólidos**

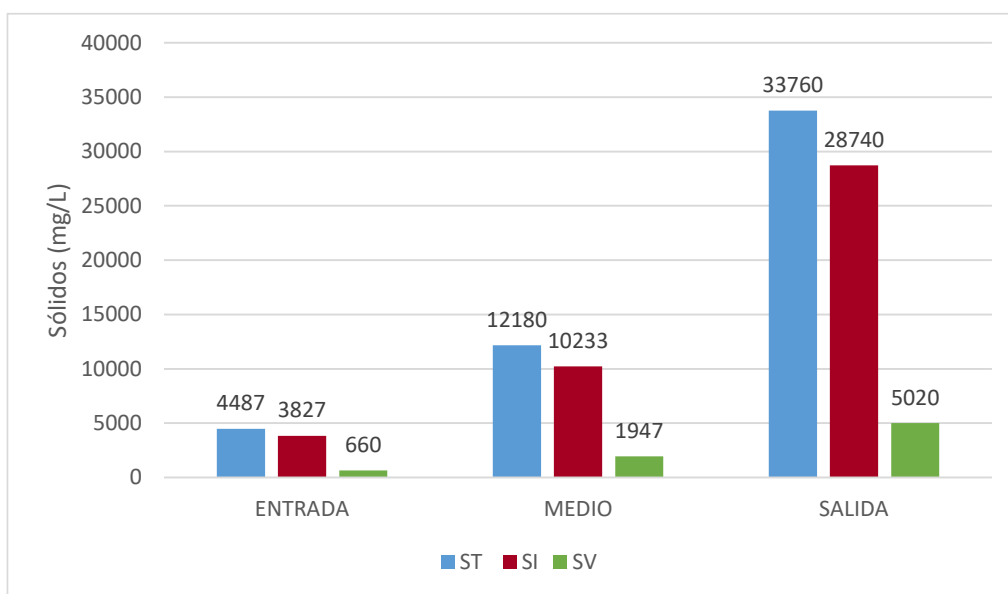


Figura 4-2 Sólidos F-102.

Tal y como se observa en la Tabla 4-1 y la Figura 4-2, a lo largo del proceso de tratamiento se produce un aumento progresivo en la cantidad de sólidos presentes en el agua residual. Este incremento no solo se manifiesta en los sólidos inorgánicos, sino también en los sólidos volátiles, aunque en menor medida.

Si bien el sistema logra retener y acumular una gran cantidad de sólidos en la corriente de los lodos, más de la mitad de estos corresponden a sólidos volátiles, concretamente a SSV. Sin embargo, a pesar de la sedimentación y eliminación de sólidos a lo largo del proceso, la concentración total de sólidos en el agua sigue aumentando con respecto a la entrada. Este fenómeno se debe a la adición de coagulantes y floculantes durante el tratamiento, que conllevan un aumento significativo de sólidos, especialmente en fase disuelta (Sólidos disueltos=ST-SST).

El agua del medio, que se analiza en el punto posterior al filtrado y previo a la entrada al tanque de desinfección, ya ha sido tratada con FLOCUSOL PA-18, un coagulante a base de policloruro de aluminio. La aplicación de este compuesto genera un incremento significativo de los sólidos disueltos en el agua, pasando de un valor de 4487 en la entrada a un valor de 12180 en el medio. De manera similar, en la fase final del tratamiento, el floculante FLOCUSOL AM/1, formulado con poliacrilamida aniónica de alto peso molecular en emulsión, provoca un nuevo aumento en la concentración de sólidos totales, especialmente inorgánicos, pero también volátiles.

No obstante, al analizar las muestras tras su calcinación en la mufla, se observó que los crisoles estaban recubiertos por una capa blanca, lo que sugiere que la mayor parte de los sólidos no provienen de los contaminantes iniciales del agua, sino de sales y otros compuestos derivados de los productos químicos disueltos utilizados en la coagulación y floculación.

Finalmente, como se destaca en la Figura 4-2, los sólidos inorgánicos de origen salino son predominantes sobre los sólidos volátiles, evidenciando el impacto de las sustancias químicas empleadas en el tratamiento.

- **Sólidos en suspensión**

Al evaluar el comportamiento de los sólidos en suspensión a lo largo del proceso (Tabla 4-1) (Figura 4-3) se observa que la concentración de sólidos en suspensión totales e inorgánicos se incrementa en la muestra MEDIO debido a la adición de sustancias químicas empleadas en la coagulación. Sin embargo, los sólidos en suspensión volátiles experimentan una ligera disminución del 16,71%.

El cambio más relevante ocurre en la fase de salida del tratamiento, donde se registra nuevamente un aumento significativo de sólidos inorgánicos, debida a la adición del floculante, mientras que los sólidos volátiles se eliminan prácticamente en su totalidad. Este comportamiento indica la eficacia del proceso en la reducción de materia orgánica en torno a un 80%, conservando principalmente los sólidos derivados del tratamiento fisicoquímico.

Para facilitar la interpretación y visualización de los resultados y su evolución durante el tratamiento, los valores obtenidos en los lodos no se han representado en la Figura 4-3.

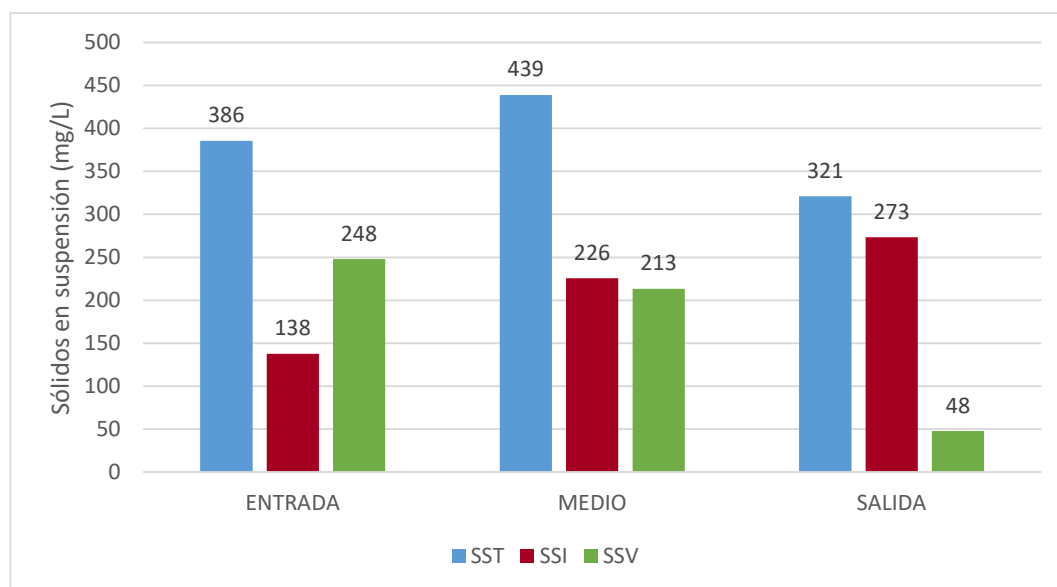


Figura 4-3 Sólidos en suspensión F-102.

- **pH**

Como puede observarse en la Figura 4-4, el agua en la entrada presenta un pH ligeramente básico que se neutraliza tras pasar por la fase de filtrado previa a la desinfección. Posteriormente, después del tratamiento de desinfección, el pH del agua vuelve a aumentar, lo que es coherente con la adición de hipoclorito durante esta etapa, pues tiene un carácter altamente básico.

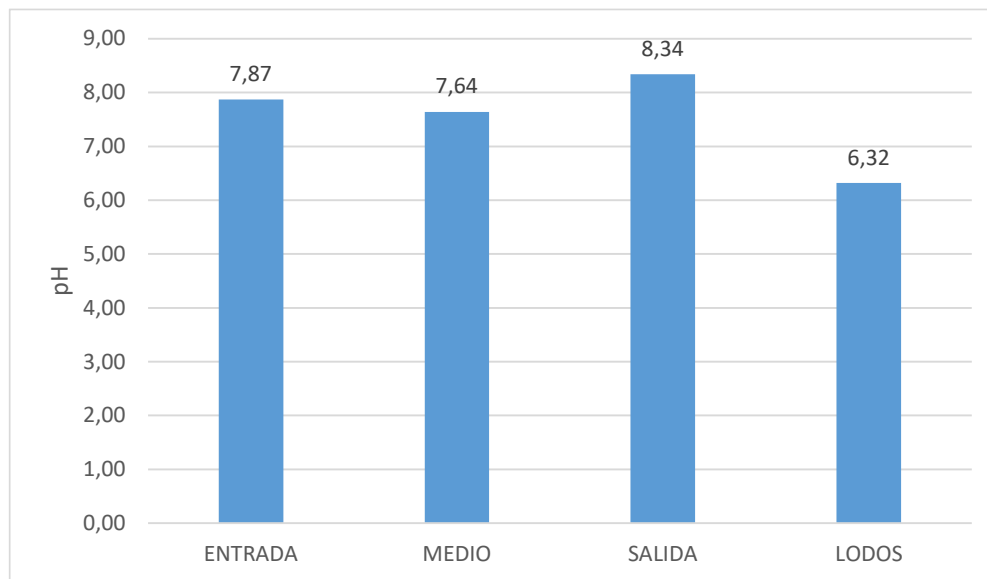


Figura 4-4 pH F-102.

- Turbidez**

Con los datos mostrados en la Tabla 4-2 se observa una evolución descendente del valor de turbidez, medida en NTU. A simple vista, el agua tratada presenta un aspecto notablemente limpio y transparente, similar al agua clara. El hecho de que el valor final de turbidez no sea cero se explica por la presencia residual de sólidos totales y sólidos en suspensión mencionados previamente. No obstante, estos sólidos están disueltos de tal manera que resultan prácticamente imperceptibles a simple vista.

- Nitrógeno total**

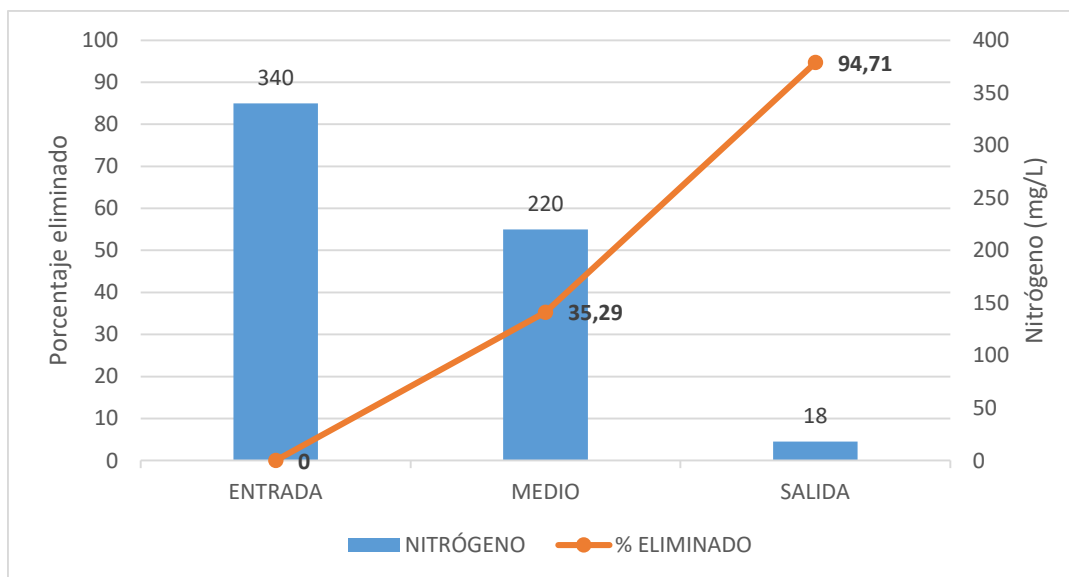


Figura 4-5 Nitrógeno F-102.

En el caso del nitrógeno como se refleja en la Figura 4-5, la planta de tratamiento elimina progresivamente el contenido del contaminante en el agua. Producto de la decantación del tratamiento principal, el coagulante y el filtrado eliminan un 35,29% del contenido inicial. Es en la etapa de floculación-desinfección donde se producirá la eliminación del nitrógeno hasta quedar tan solo un 5,29% del contenido inicial, esto ocurre por el efecto del floculante y la eliminación de los flóculos formados, también podría deberse a la acción del hipoclorito de sodio frente a este nutriente.

Nuevamente para la Figura 4-5 se ha omitido la columna de los lodos para reflejar mejor la evolución del proceso.

- **Fósforo total**

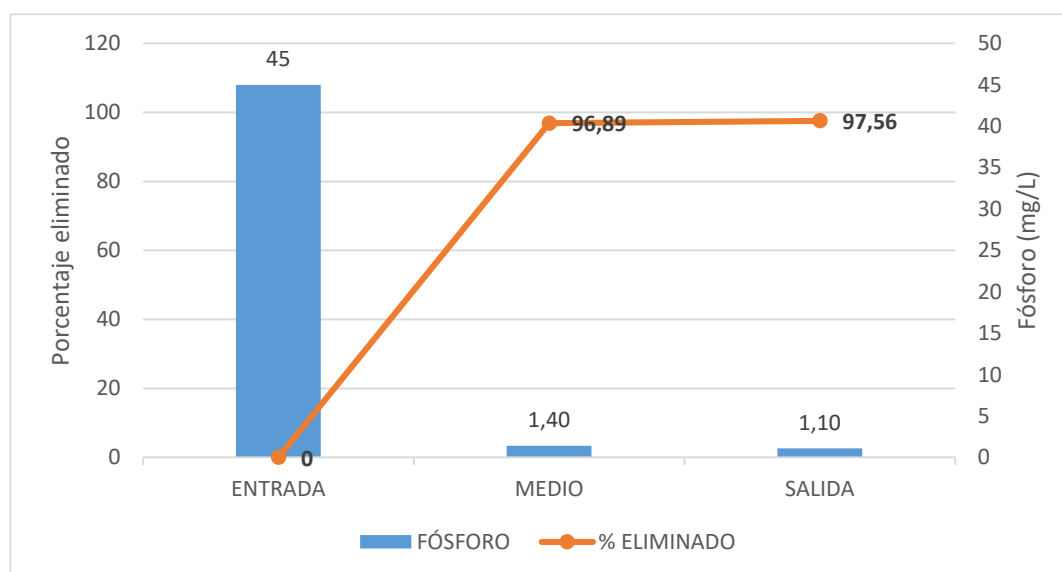


Figura 4-6 Fósforo F-102.

Al analizar los datos del fósforo (Figura 4-6), comparando los valores de entrada simplemente con los obtenidos tras la sedimentación inicial, la adición de coagulante y el paso por el filtro (MEDIO) se observa que se eliminan casi por completo, hasta quedar cerca del 3% del fósforo inicial. En el tanque de desinfección se produce una eliminación de tan solo 0,3 mg/L. Lo que llevó a un valor final del porcentaje de eliminación del 97,56%, casi en su totalidad eliminado.

- **DQO**

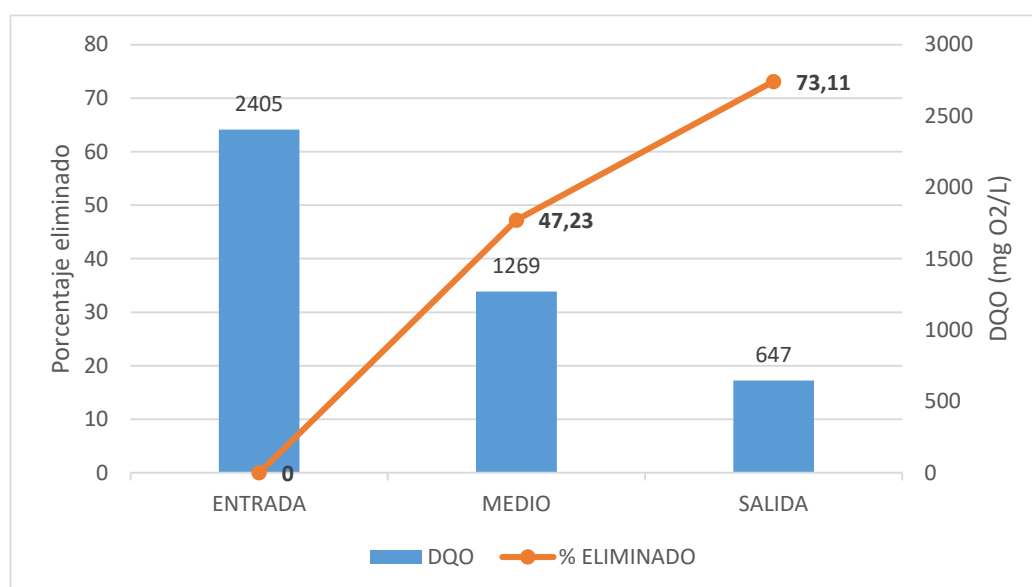


Figura 4-7 DQO F-102.

Al igual que en los nutrientes, la DQO tiene un valor descendente conforme avanza el proceso de tratamiento. El valor de DQO va descendiendo, en parte al irse eliminando los SSV de la entrada. Pese a que se logra una reducción considerable del 73,11%, la concentración de DQO a la salida sigue siendo elevada (0.65 g O₂/L). Este valor es en gran medida consecuencia del propio proceso de tratamiento de

la planta, puesto que el floculante está compuesto de un polímero de alto peso molecular, que al ser un compuesto orgánico afecta también a los valores de DQO a la salida (Figura 4-7).

- **Lodos**

Los resultados de los lodos han sido omitidos en las figuras anteriores, puesto que al añadirlos no permitían apreciar la evolución de las aguas a lo largo del proceso. Es por eso que se han agrupado en las siguientes gráficas Figura 4-8 y Figura 4-9.

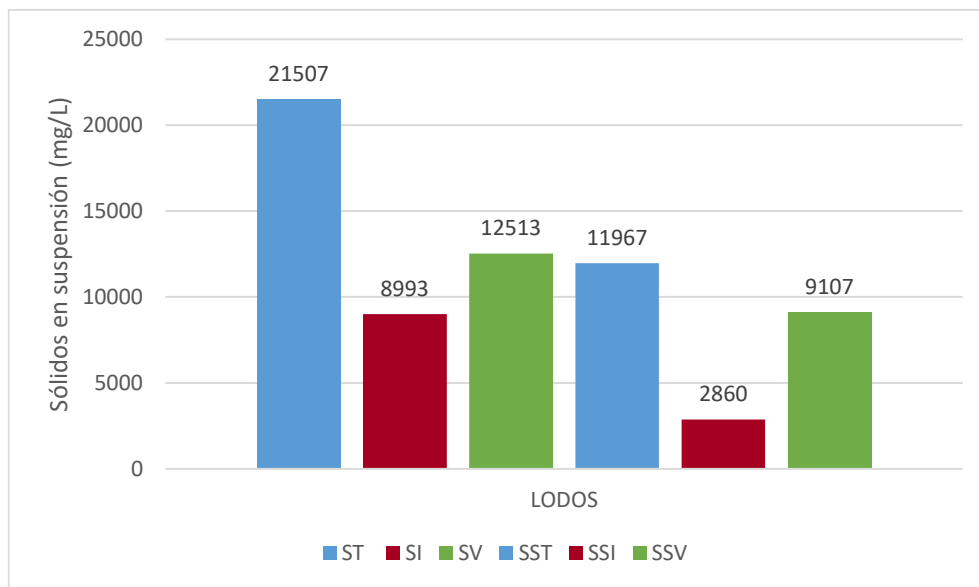


Figura 4-8 Sólidos y sólidos en suspensión lodos F-102.

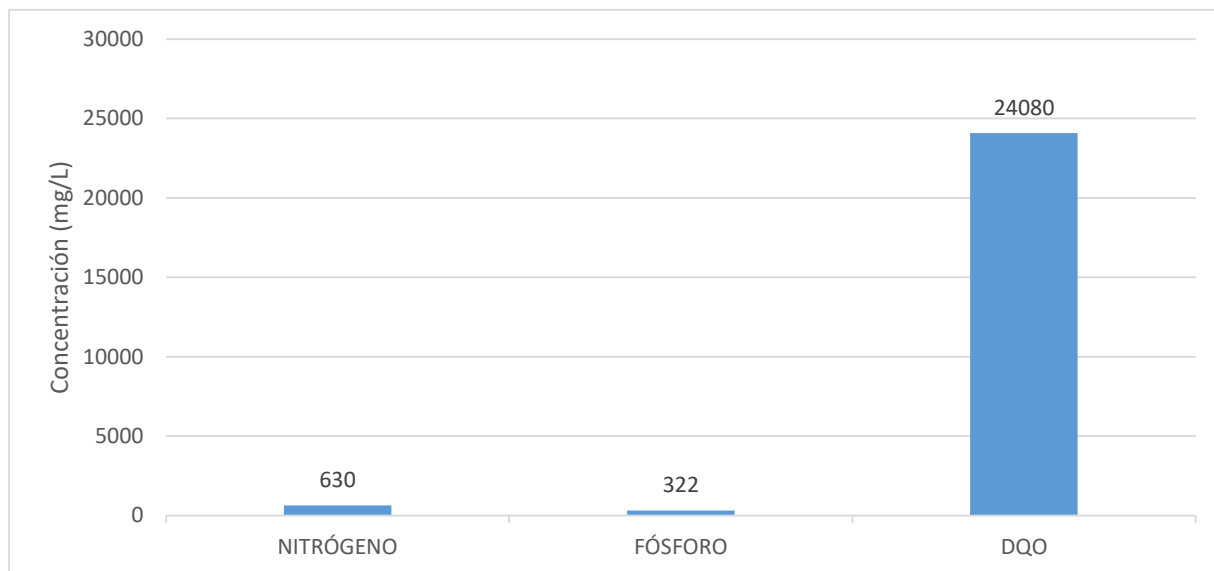


Figura 4-9 Contaminantes lodos F-102.

En ambas gráficas (Figura 4-8 y Figura 4-9) y comparando con los datos de la Tabla 4-1 y Tabla 4-2 y de otras aguas vemos unos valores muy elevados en los lodos respecto al resto de puntos de muestra. La gran carga de contaminantes, pH ligeramente ácido (6.32) y elevada turbidez (por encima del límite de medida del equipo, 1000 NTU) son el producto de la acumulación de sólidos en el proceso de tratamiento, los cuales arrastran gran cantidad de nutrientes y materia orgánica.

- **Antiinflamatorios**

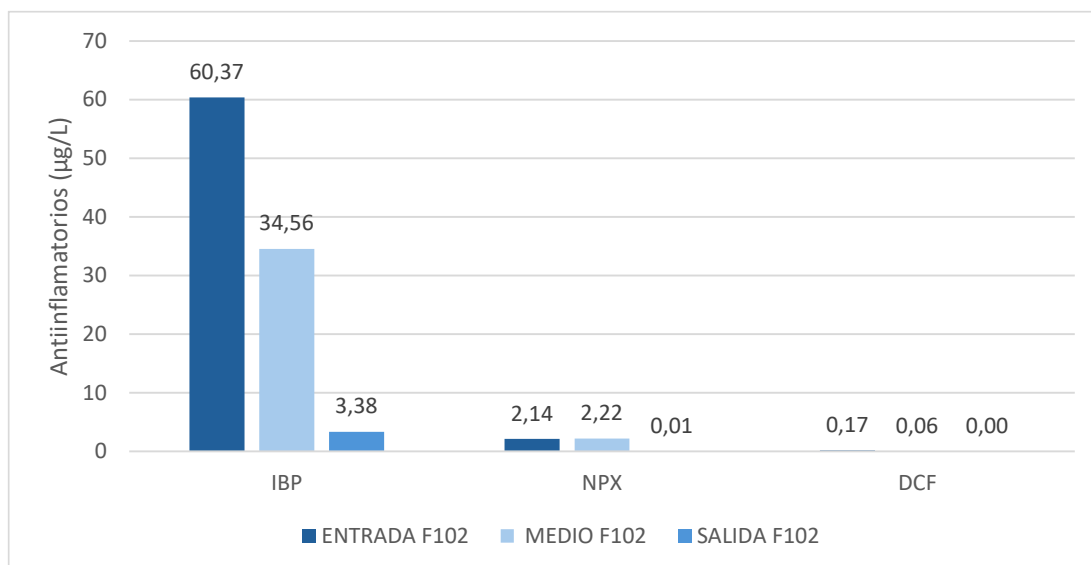


Figura 4-10 Concentración total de antiinflamatorios F-102.

Al analizar los resultados de los antiinflamatorios reflejados en la Tabla 4-3 y la Figura 4-10, se aprecia que a la salida esta planta tiene un porcentaje de eliminación de estos fármacos de casi un 100%. Al llegar al medio tanto el ibuprofeno como el diclofenaco se reduce aproximadamente a la mitad, pero el naproxeno sufre incluso un pequeño aumento. Sin embargo, en el tanque de desinfección quedan eliminados casi en su totalidad. Cabe resaltar también, que como era de esperar, dado su alto consumo poblacional, los niveles de ibuprofeno detectados son muy superiores a los de los otros dos antiinflamatorios.

Parte de estos antiinflamatorios se acumulan en los lodos donde tras los análisis muestran tal y como era de esperar muestran unas proporciones similares en cuanto a volumen de cada uno. Encontrando 1216,86 µg/L de ibuprofeno, 11,03 µg/L de naproxeno y 3,03 µg/L diclofenaco.

- **Antibióticos**

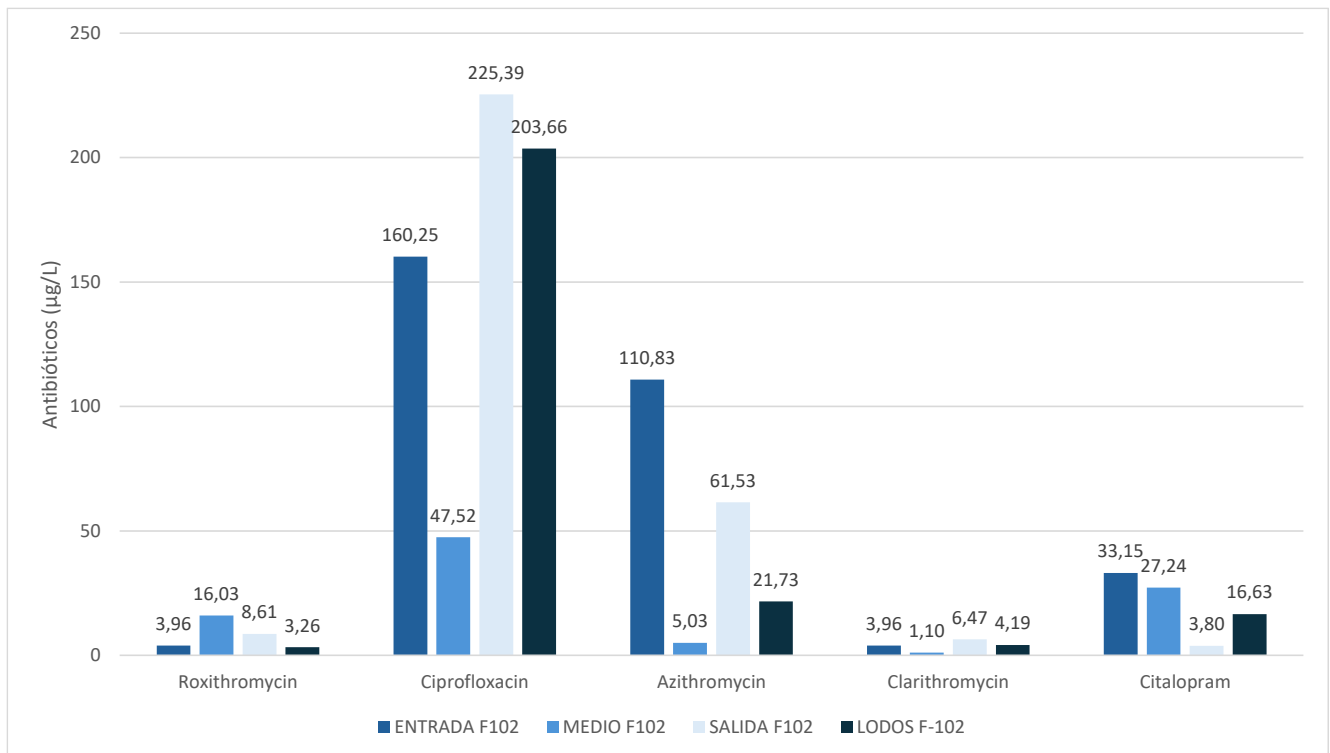


Figura 4-11 Concentración total de antibióticos F-102.

Tal y como se observa en la Figura 4-11 se aprecia en ciertos antibióticos un valor nulo, esto se debe a que la cantidad de estos era la insuficiente para ser cuantificados por los aparatos de medida. Analizando los detectados, en los casos del ciprofloxacin, el azithromycin y clarithromycin tras el paso por la coagulación y por el filtrado decrece en concentración, lo cual cambia drásticamente en la salida, donde este valor vuelve a aumentar (tal y como ocurría con la concentración de ST), siendo incluso mayor que en los lodos. En el resto de antibióticos se obtiene en los resultados la tendencia esperada de reducción a lo largo del proceso.

4.2 Cristóbal Colón (F-105)

Esta fragata está equipada con una planta de tratamiento físico-química modelo Delta-FQ24 de la empresa Detegasa, que cuenta con un sistema de desinfección por ozonización. Para la evaluación de esta planta se dispone de muestras tomadas en cuatro puntos distintos del proceso de tratamiento, lo que facilita un análisis exhaustivo del comportamiento del agua residual y la evolución de los contaminantes a lo largo del sistema. A continuación, se describe el proceso de tratamiento de la Cristóbal Colón y representado en la Figura 4-12.

4.2.1 Proceso de tratamiento de la planta

1. Pretratamiento y coagulación:

El tanque colector está dividido en tres zonas para facilitar la sedimentación de sólidos grandes en las dos primeras zonas. De este modo llega a la tercera ya clarificada de manera parcial. En la tercera zona se añade coagulante, que se dosifica en la línea de recirculación del agua a través de una bomba para mejorar la coagulación.

2. Filtración y floculación:

El líquido es aspirado por las bombas de proceso a través de un filtro de partículas finas, equipado con manómetro y vacuómetro para detectar atascos. Estas bombas envían el agua al tanque de desinfección, donde se inyecta floculante para favorecer la sedimentación de partículas en suspensión.

3. Clarificación y desinfección:

El tanque de desinfección tiene dos secciones:

- La sección de clarificación, donde el flujo pasa a través de lamelas que atrapan sólidos suspendidos gracias a la floculación.
- La sección de desinfección, donde se añade ozono mediante la bomba de ozono, asegurando la reducción de coliformes a menos de 250 coliformes/100 ml.

Cuando el líquido alcanza el nivel adecuado, la bomba de efluente descarga el agua tratada al mar.

4. Gestión de lodos y control del sistema:

Los sólidos acumulados en el tanque se retiran periódicamente mediante la bomba de lodos, que devuelve los residuos al tanque colector para optimizar el proceso. Cada cuatro semanas, los lodos residuales deben descargarse en aguas no restringidas o en puerto.

En caso de exceso de flujo, ambas bombas de proceso operan en paralelo para gestionar el aumento de carga.

Si el tanque colector alcanza niveles críticos, se activa una alarma, lo que obliga a interrumpir el uso de los servicios sanitarios para evitar desbordamientos.

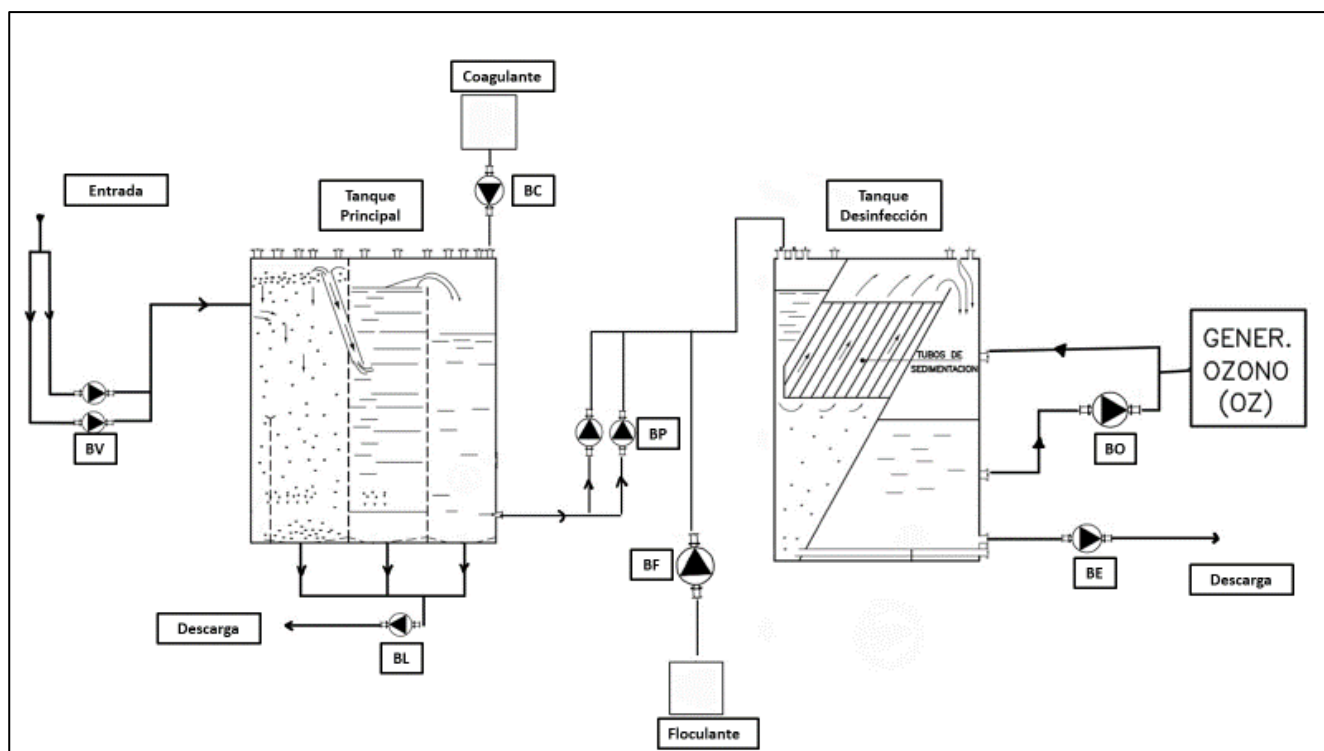


Figura 4-12 Diagrama de flujo planta TAR F-105 (elaboración propia).

4.2.2 Concentración de contaminantes en las aguas residuales de la F-105

En primer lugar, en las Tabla 4-6 y Tabla 4-7 se expondrán los resultados obtenidos en los análisis de laboratorio realizados para todas las muestras y para cada uno de los contaminantes estudiados. Posteriormente, se presentan resultados de manera gráfica y se discute su comportamiento a lo largo de la planta TAR.

SÓLIDOS	ENTRADA		MEDIO_NF		MEDIO		SALIDA	
	Media	DE	Media	DE	Media	DE	Media	DE
ST (mg/L)	2520	107	9213	9	5500	33	23253	323
SI (mg/L)	1200	28	7640	43	4520	16	19707	90
SV (mg/L)	1320	131	1573	34	980	43	3547	307
SST (mg/L)	705	39	197	17	172	8	327	116
SSI (mg/L)	85	44	118	14	72	11	302	106
SSV (mg/L)	620	46	78	11	100	15	35	97

Tabla 4-6 Sólidos y sólidos en suspensión F-105.

F-105	ENTRADA	MEDIO_NF	MEDIO	SALIDA
pH	8,75	6,73	6,57	8,01
TURBIDEZ (NTU)	1009	28,3	33,3	0
NITRÓGENO (mg/L)	600	1	0	16
FÓSFORO (mg/L)	170	40	18	4
DQO (mgO ₂ /L)	2828 ± 84	302 ± 56	235 ± 11	694 ± 11

Tabla 4-7 Contaminantes F-105.

- Sólidos

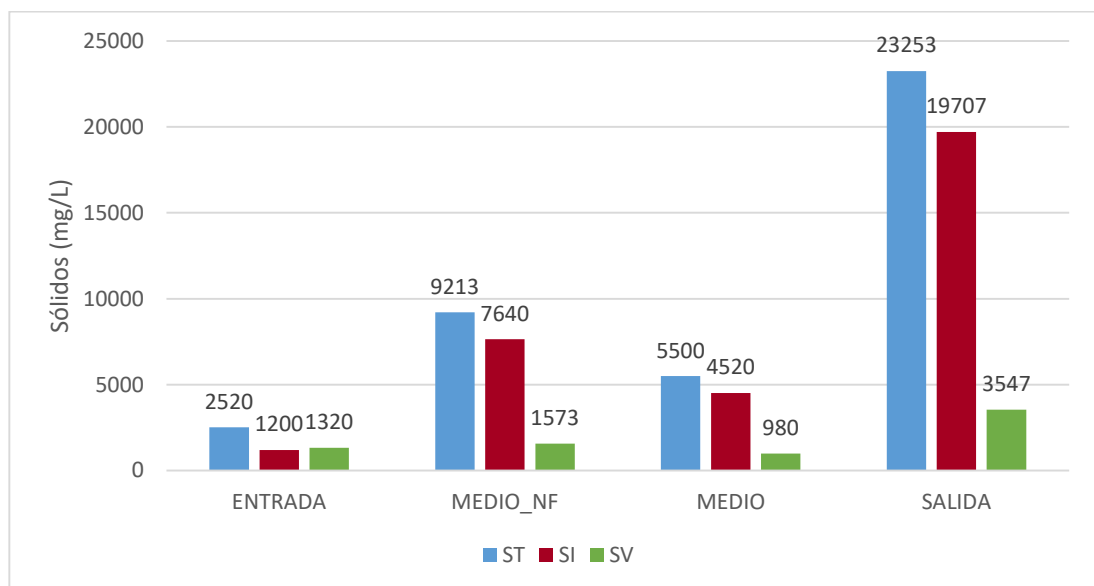


Figura 4-13 Sólidos F-105.

El comportamiento de los sólidos de este buque es un caso similar al presente en la F-102, como se puede apreciar en la Tabla 4-1 y Tabla 4-6 o en la Figura 4-2 y la Figura 4-13. Esto se debe a que los floculantes y coagulantes utilizados son exactamente los mismos y el proceso hasta la etapa de desinfección también es igual. Pese a tener una tendencia similar al comparar aguas del mismo punto, es decir, el agua del medio de la 102 y el agua del Medio de la 105 los valores son significativamente menores en la 105, en torno a la mitad. Esto indica un mejor funcionamiento de la planta de la 105 hasta

este punto, decantación, coagulación y filtrado. Al contar también con agua antes del filtrado observamos un descenso del valor de los sólidos, lo cual supone el resultado esperado y demuestra el buen funcionamiento del filtro.

Con las aguas de la salida ocurre lo mismo que en la F-102. Tienen una tendencia similar, pero de nuevo los valores de la F-105 son muy inferiores a los de la fragata de su misma serie. Sin embargo, los resultados finales respecto a los iniciales muestran un claro aumento de los sólidos inorgánicos, producidos por los químicos del proceso, incluso mayor que en la F-102 llegando a aumentar en más de un 1500%, más del doble del porcentaje de la otra fragata. Donde sí obtiene mejores resultados es a la hora de eliminar sólidos volátiles aumentando un 168% respecto al valor de entrada, supone menos de 3 veces el aumento en la Almirante Juan de Borbón.

- **Sólidos en suspensión**

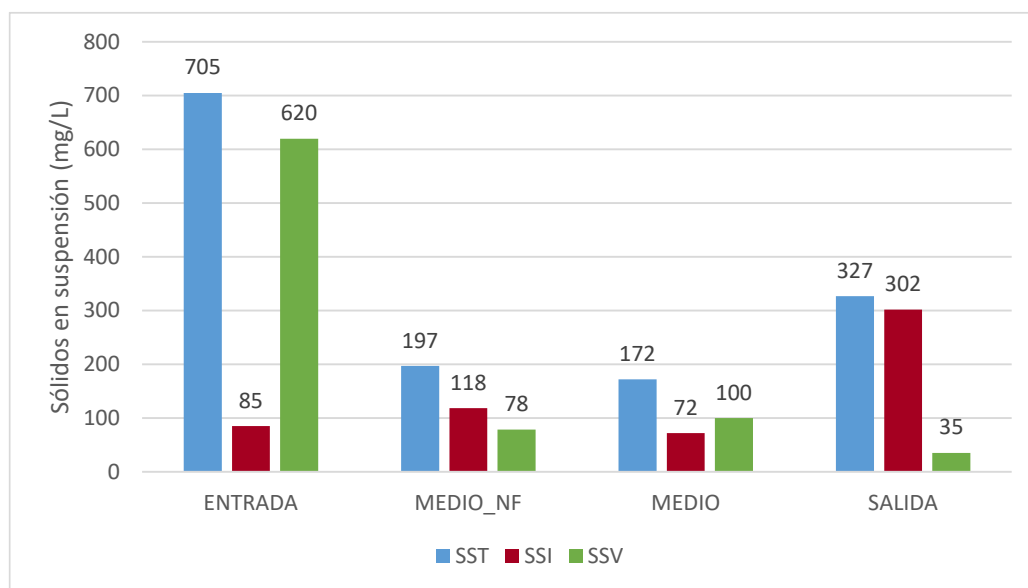


Figura 4-14 Sólidos en suspensión F-105.

Según se observa en la Tabla 4-6 y la Figura 4-14 hay una muy buena eliminación de SSV, el porcentaje de reducción es del 94%. El proceso de eliminación de estos es progresivo, presentando un resultado inusual tras el filtrado cuando hay un ligero aumento en el valor de SSV pudiendo ser resultado de restos acumulados en el filtro y arrastrados por el agua, aunque en la etapa final de clarificación-desinfección son prácticamente eliminados.

Los SSI aumentan ligeramente en el momento de la coagulación y previo al filtrado, después del cual vuelve a descender. Sin embargo, es en la última etapa de clarificación-desinfección cuando el valor se dispara, teniendo un valor de salida más de 3 veces mayor a la inicial. Este suceso es coherente con los resultados comentados tanto en la F-102 como en la F-105 en los que hay una gran presencia de sales de los productos químicos (floculante), lo que afecta principalmente a la cantidad de SSI. Sin embargo, el principal objetivo de las plantas TAR debe ser la eliminación de SSV, pues es donde se concentra la mayor carga contaminante del agua, lo que se logra de manera bastante satisfactoria en ambas fragatas.

- **pH**

El pH, como se ve en la Tabla 4-7 y la Figura 4-15, tenía un valor básico a la entrada acidificándose ligeramente tras la adición del coagulante y tras el filtrado. Finalmente, en la desinfección vuelve a tomar un valor superior a 7, pero no tan elevado como a la entrada.

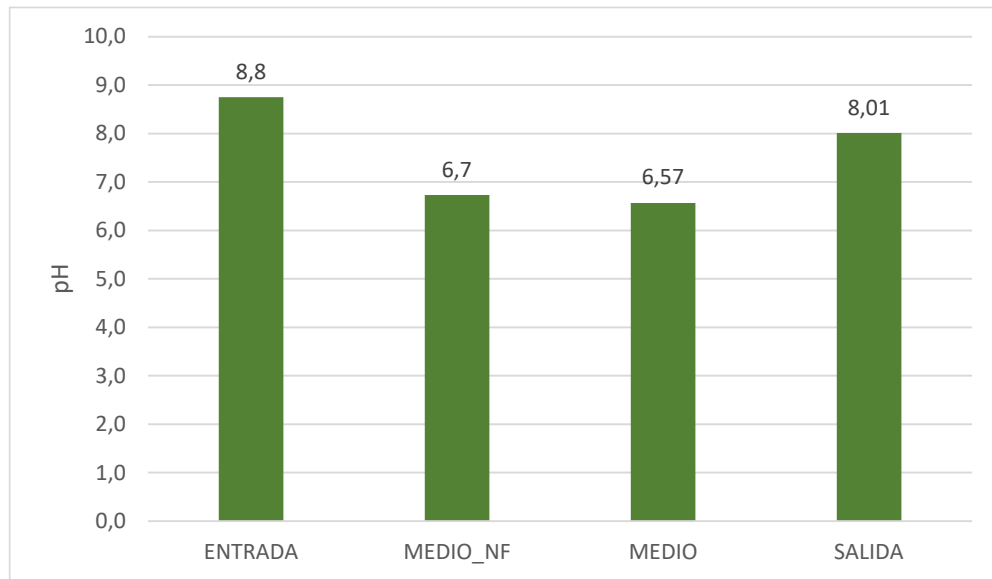


Figura 4-15 pH F-105.

- **Turbidez**

El valor inicial observado en la Tabla 4-7 está incluso por encima del límite que podía detectar el medidor. No obstante, ya tras la coagulación descendió un 97%. De nuevo un ligero aumento tras la filtración, debido a un posible arrastre de partículas. El producto final en la salida es un valor de 0 NTU lo que supone un descenso del 100% de la turbidez respecto a la entrada.

- **Nitrógeno total**

Tal y como se observa en la Tabla 4-7 y la Figura 4-16, el nitrógeno queda eliminado casi en su totalidad tras solo el tratamiento principal. Destaca el valor de 0 mg/L tras el filtrado y el posterior repunte, esto puede deberse a la poca exactitud del método y del espectrómetro en valores muy bajos de medida. En cualquier caso, se alcanzan porcentajes de eliminación cercanos al 100%, obteniendo a la salida un 97,33%.

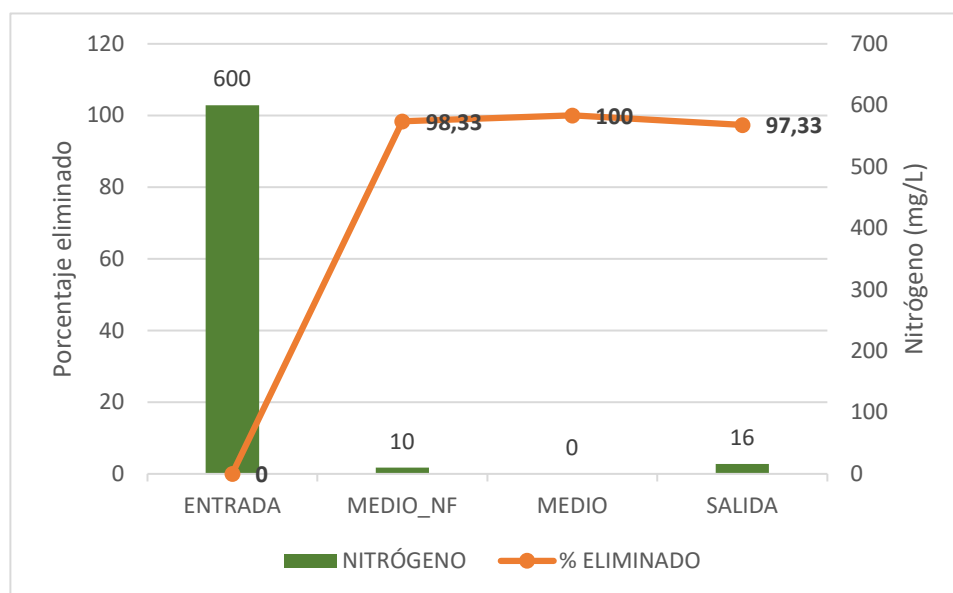


Figura 4-16 Nitrógeno F-105.

- **Fósforo total**

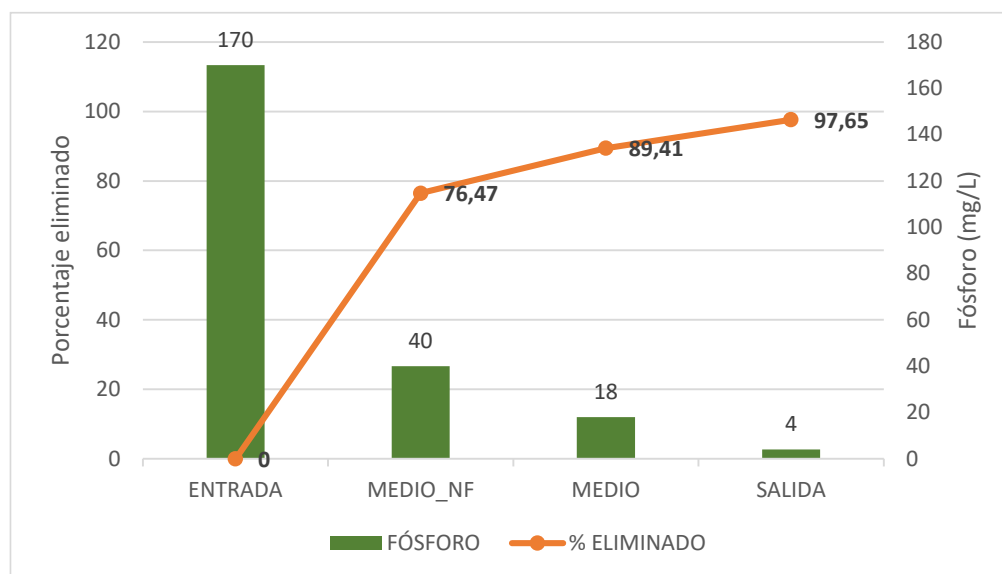


Figura 4-17 Fósforo F-105.

La eliminación del fósforo está reflejada en la Tabla 4-7 y la Figura 4-17. Tras el tratamiento principal ya se ve reducido a un cuarto del valor de la entrada. Continuando el tratamiento pasando el filtrado y la fase de desinfección continúa eliminándose casi por completo el contenido de fósforo hasta quedar casi solo un 2,5% del valor inicial.

- **DQO**

Analizando los datos de la Tabla 4-7 y reflejados en la Figura 4-18 se ve que, al igual que en los casos del nitrógeno y el fósforo, hay un gran porcentaje de contaminante que se elimina en la primera fase y continúa mejorando al llegar al filtrado, llegados a este punto la reducción del valor inicial de DQO es de un 91%. Sin embargo, en la fase de clarificación-desinfección se produce un aumento de DQO del triple del valor en el MEDIO, por lo que la eliminación total disminuye hasta un 75% respecto a la entrada.

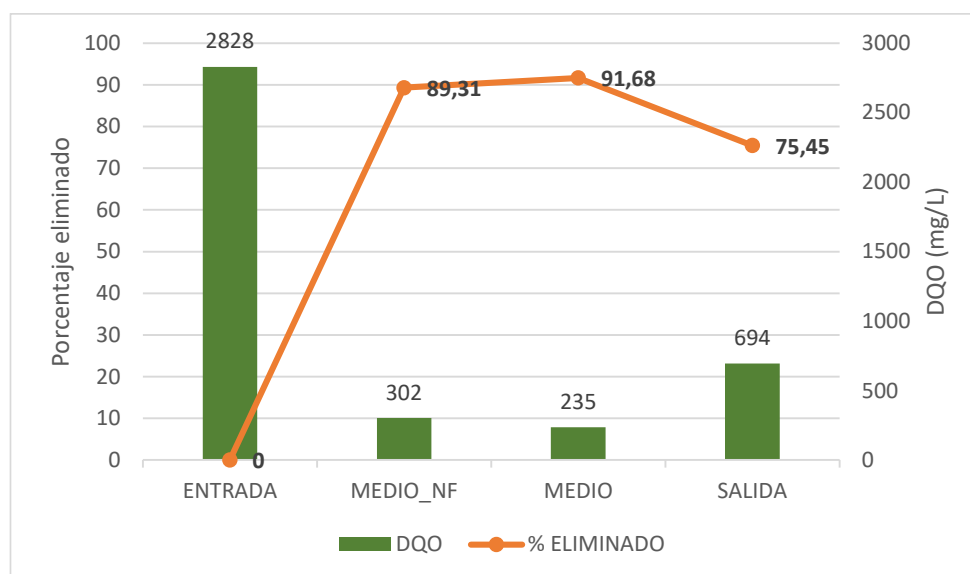


Figura 4-18 DQO F-105.

Para averiguar si este incremento de aproximadamente 450 mg O₂/L se debe a la fracción soluble o en suspensión de la DQO, se midió la DQO soluble, siguiendo el mismo procedimiento que para la DQO total, pero filtrando las muestras previamente por 0,45 µm. Los resultados se pueden ver en Figura 4-19, que muestra la misma tendencia que la DQO total, es decir, se produce un aumento de materia orgánica disuelta, concretamente de 235 mg O₂/L. Se considera que este aumento se debe principalmente a la adición de la poliacrilamida aniónica como floculante. Este efecto no se observó en la F-102, probablemente porque los valores de DQO en la muestra MEDIO son muy inferiores en la F105 (235 mg O₂/L) frente a la F-102 (1269 mg O₂/L), por lo que su efecto puede ser despreciable. Es decir, aunque añadir el floculante en la F-102 pueda suponer un incremento de DQO, la bajada total en la etapa de clarificación-desinfección enmascara este efecto, mientras que en la F-105 al partir de un valor en la muestra MEDIO tan bajo, la adición de floculante supone un incremento de DQO.

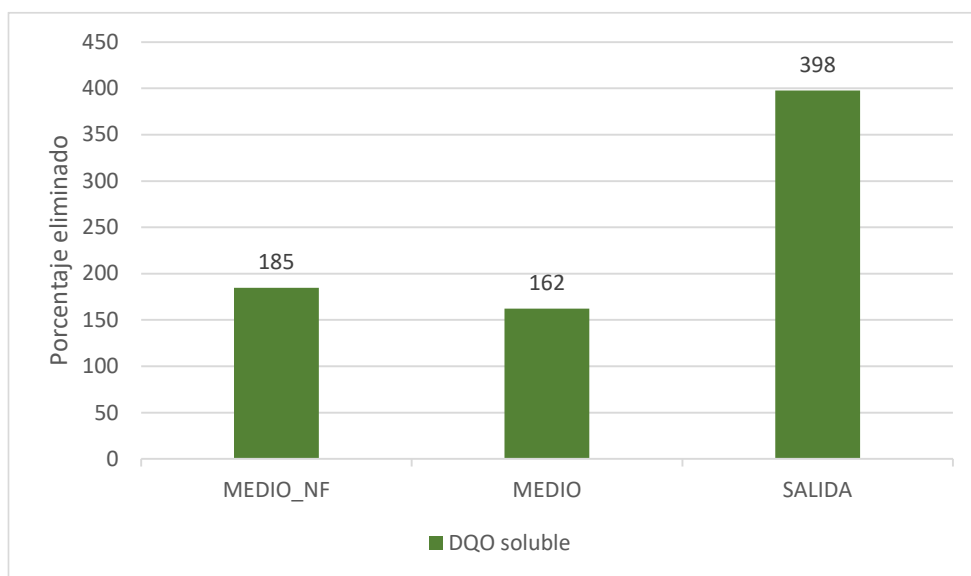


Figura 4-19 DQO Soluble F-105.

4.3 Cantabria (A-15)

Este buque dispone de una planta de tratamiento de la empresa Detegasa, modelo Delta FQ-40. Se trata de una planta físico-química equipada con un sistema de desinfección mediante hipoclorito, generado por un sistema de producción instalado a bordo del propio buque. En el caso de esta planta, únicamente se han podido obtener muestras de las aguas residuales correspondientes a la entrada y la salida del proceso, lo que permitirá analizar la eficiencia global del tratamiento, aunque sin la posibilidad de evaluar en profundidad las fases intermedias. A continuación, se describe el proceso de tratamiento representado en la Figura 4-20.

4.3.1 Proceso de tratamiento de la planta

1. Recolección y pretratamiento

Las aguas residuales (aguas grises y negras) ingresan al tanque colector por dos vías principales: un colector general conectado a tres bombas generadoras de vacío, y una entrada superior por gravedad para aguas grises. El tanque colector se divide en tres zonas específicas diseñadas para facilitar la precipitación inicial de partículas sólidas más grandes, logrando que el agua que llega a la tercera zona esté parcialmente clarificada. En esta última sección del tanque colector se añade coagulante mediante la bomba BC1, dosificado en la línea de recirculación, para mejorar el proceso de coagulación.

2. Filtración y bombeo

Una vez parcialmente clarificada y coagulada, el agua residual es aspirada por dos bombas de proceso (BP1 y BP2), configuradas para alternarse y actuar como respaldo mutuo, especialmente ante

flujos extraordinarios. Estas bombas aspiran el líquido a través de filtros finos, equipados con manómetro y vacuómetro para detectar obstrucciones, eliminando así las partículas en suspensión más pequeñas.

3. Coagulación, floculación y desinfección

El agua bombeada hacia el tanque de desinfección recibe simultáneamente la adición de floculante a través de la bomba BF1 en la descarga de las bombas BP1 y BP2. Este floculante provoca una rápida aglomeración y sedimentación de las partículas en suspensión, disminuyendo significativamente los sólidos presentes en el agua.

El tanque de desinfección está dividido en dos secciones principales: una sección de clarificación y otra de desinfección. El flujo entra por la parte superior de la sección de clarificación, atravesando una batería de lamelas que favorecen la sedimentación adicional de sólidos, los cuales son recogidos y bombeados automáticamente de vuelta al tanque colector mediante la bomba de trasiego de lodos (BL3).

El líquido clarificado pasa por rebose a la sección de desinfección, donde se añade el hipoclorito que transporta el propio buque. El volumen de esta sección asegura un tiempo de contacto suficiente para reducir los niveles de coliformes por debajo de 250 coliformes/100 ml, cumpliendo así con las normativas ambientales vigentes. Cuando el nivel del líquido tratado alcanza un punto preestablecido, se activa una de las bombas de efluente (BE1 o BE2), descargando el agua tratada al mar hasta alcanzar nuevamente un nivel inferior predeterminado.

4. Gestión de lodos y control del sistema

Durante el tratamiento, las partículas sólidas residuales que permanecen en los tanques aumentan progresivamente su densidad. Aproximadamente cada cuatro semanas, estos lodos acumulados deben descargarse mediante las bombas de lodos (BL1/BL2), pudiendo ser evacuados en aguas no restringidas o transferidos en puerto.

El sistema está equipado con un control automático que, ante situaciones extraordinarias de flujo, activa la segunda bomba de proceso si el nivel del tanque colector supera un umbral determinado durante más de tres minutos. Adicionalmente, existe una alarma que se activa si el nivel del líquido alcanza el punto crítico (LT1.5), alertando a la tripulación para detener el uso de servicios sanitarios y prevenir así posibles desbordamientos de la planta.

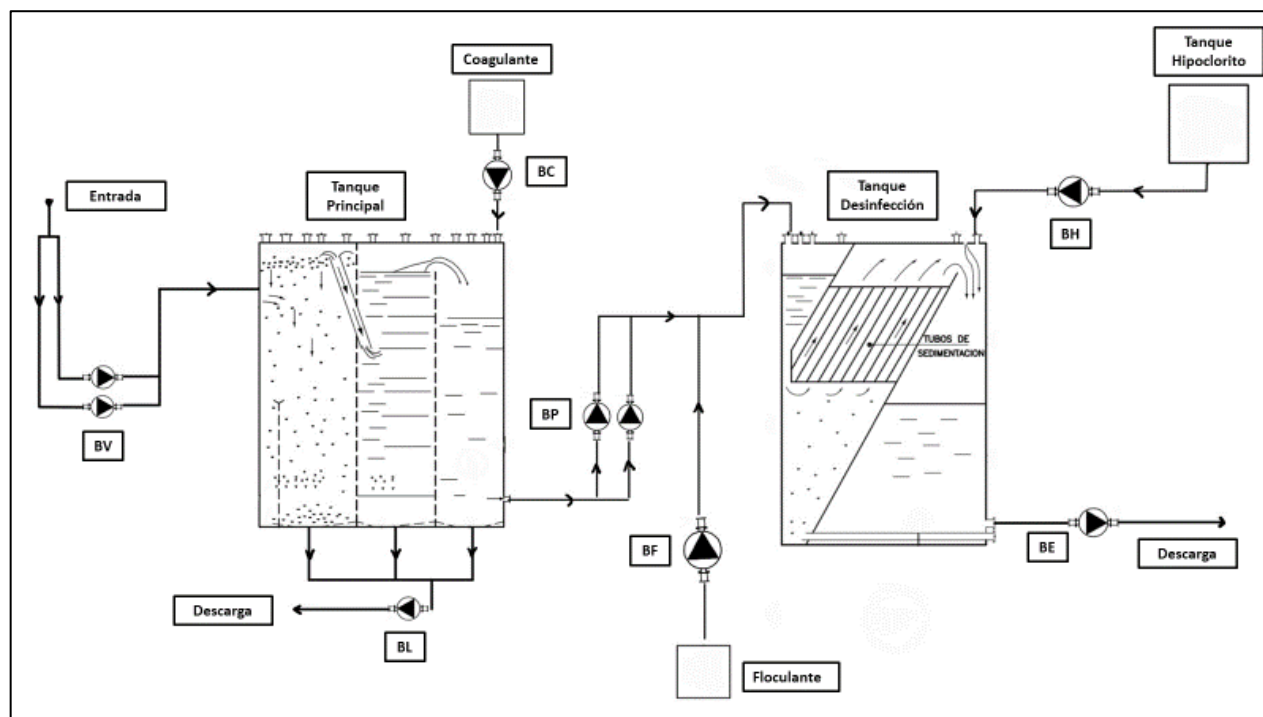


Figura 4-20 Diagrama de flujo planta TAR Cantabria (elaboración propia).

4.3.2 Concentración de contaminantes en las aguas residuales del Cantabria

En primer lugar, en las Tabla 4-8, Tabla 4-9, Tabla 4-10, Tabla 4-11 y Tabla 4-12 se expondrán los resultados obtenidos en los análisis de laboratorio realizados para todas las muestras y para cada uno de los contaminantes estudiados. Posteriormente, se presentan resultados de manera gráfica y se discute su comportamiento a lo largo de la planta TAR.

SÓLIDOS	ENTRADA		MEDIO_NF	
	Media	DE	Media	DE
ST (mg/L)	2080	60	1660	57
SI (mg/L)	730	50	1240	43
SV (mg/L)	1350	110	420	16
SST (mg/L)	443	5	336	7
SSI (mg/L)	88	26	110	17
SSV (mg/L)	355	43	226	15

Tabla 4-8 Sólidos y sólidos en suspensión Cantabria.

CANTABRIA	ENTRADA	SALIDA
pH	8,84	7,55
TURBIDEZ (NTU)	550	108
NITRÓGENO (mg/L)	370	370
FÓSFORO (mg/L)	33	44
DQO (mgO ₂ /L)	1884 ± 136	1159 ± 98

Tabla 4-9 Contaminantes Cantabria.

ANTIINFLAMATORIOS	IBP	NPX	DCF
ENTRADA (µg/L)	15,74	0,03	<0,005
SALIDA(µg/L)	17,74	1,10	0,09

Tabla 4-10 Antiinflamatorios Cantabria.

CANTABRIA	Erythromycin (µg/L)	Roxithromycin (µg/L)	Sulfamethoxazole (µg/L)	Trimethoprim (µg/L)	Cephalexin (µg/L)	Ciprofloxacin (µg/L)
ENTRADA	<0,22	9,27	<0,22	<0,22	<0,22	146,45
SALIDA	<0,22	12,99	<0,22	0,78	<0,22	176,84

Tabla 4-11 Antibióticos Cantabria.

CANTABRIA	Azithromycin (µg/L)	Clarithromycin (µg/L)	Citalopram (µg/L)	Carbamazepine (µg/L)	Fluoxetine (µg/L)	Diazepam (µg/L)
ENTRADA	91,37	7,37	<0,67	<0,67	<0,67	<0,67
SALIDA	91,15	9,86	<0,67	<0,67	<0,67	<0,67

Tabla 4-12 Antibióticos Cantabria.

- **Sólidos**

Analizando los datos de los sólidos de la Tabla 4-8 y reflejados en la Figura 4-21 se observa un ligero descenso en los sólidos totales. Este es leve debido al aumento de sólidos inorgánicos principalmente disueltos, que al igual que en las plantas de las fragatas es causa de los productos químicos, aumento por el cual prácticamente duplica la cantidad inicial. Sin embargo, los sólidos volátiles sí que descienden en casi un 70%.

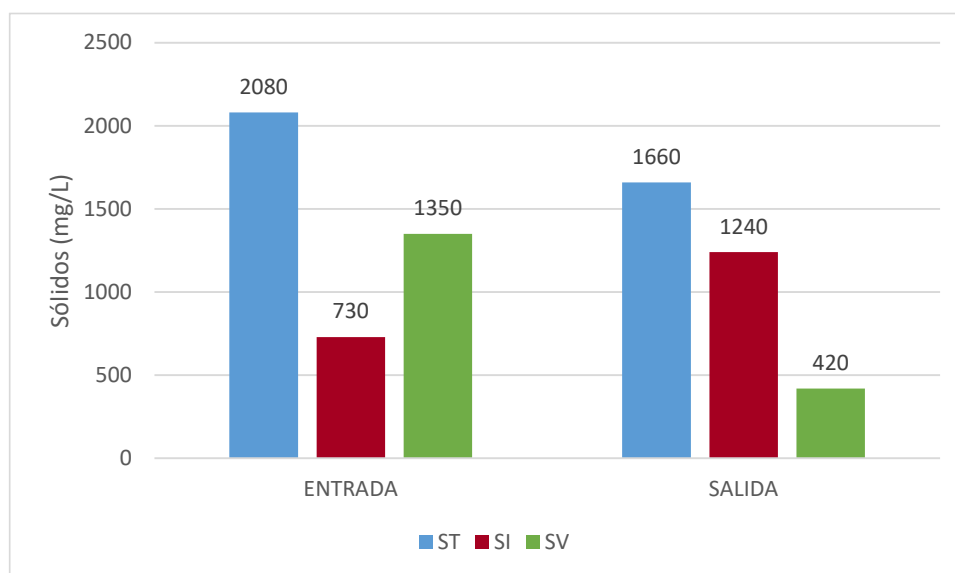


Figura 4-21 Sólidos Cantabria.

- **Sólidos en suspensión**

Observando los resultados de la Tabla 4-8 y gráficamente en la Figura 4-22 para sólidos en suspensión es la misma tendencia que la observada para los sólidos. Hay un ligero descenso en el valor de sólidos totales. Un aumento de los SSI, por los químicos del proceso. Y por último hay una eliminación de SSV de cerca del 40%, siendo cerca de la mitad de lo eliminado en el caso de los sólidos volátiles. Esto indica que la mayor parte de la disminución de SV se debe a la fracción disuelta de los mismos y en menor medida a la fracción que se encuentra en suspensión.

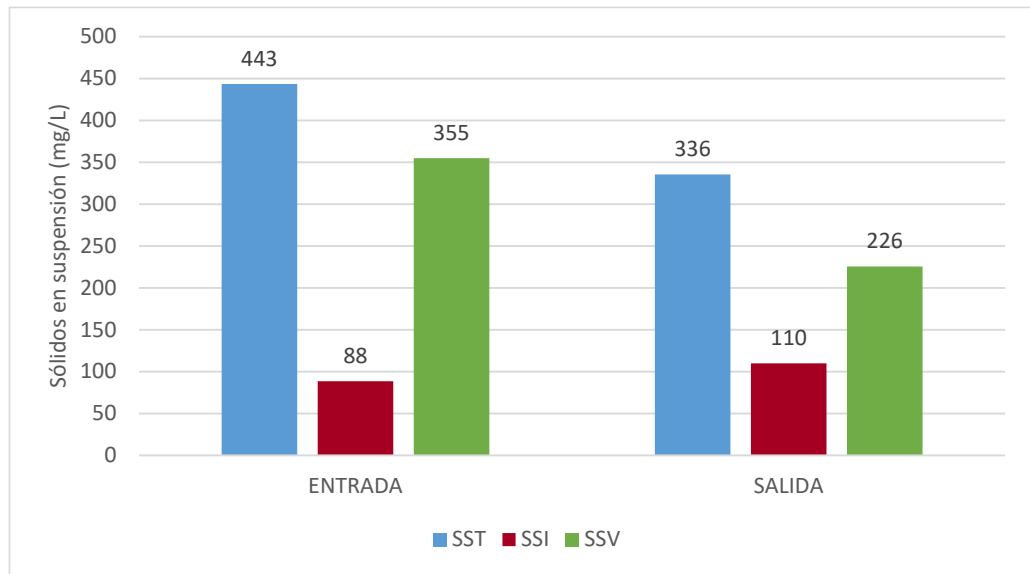


Figura 4-22 Sólidos en suspensión Cantabria.

- **pH**

El valor del pH en la Tabla 4-9 y la Figura 4-23 a la entrada es un valor de 8,84, de todas las muestras de entrada tomadas es el valor más básico. A lo largo del proceso de desinfección se neutraliza hasta alcanzar finalmente un valor de 7,55, lo cual es coherente con la eliminación de ciertos contaminantes que alteran los valores del pH.

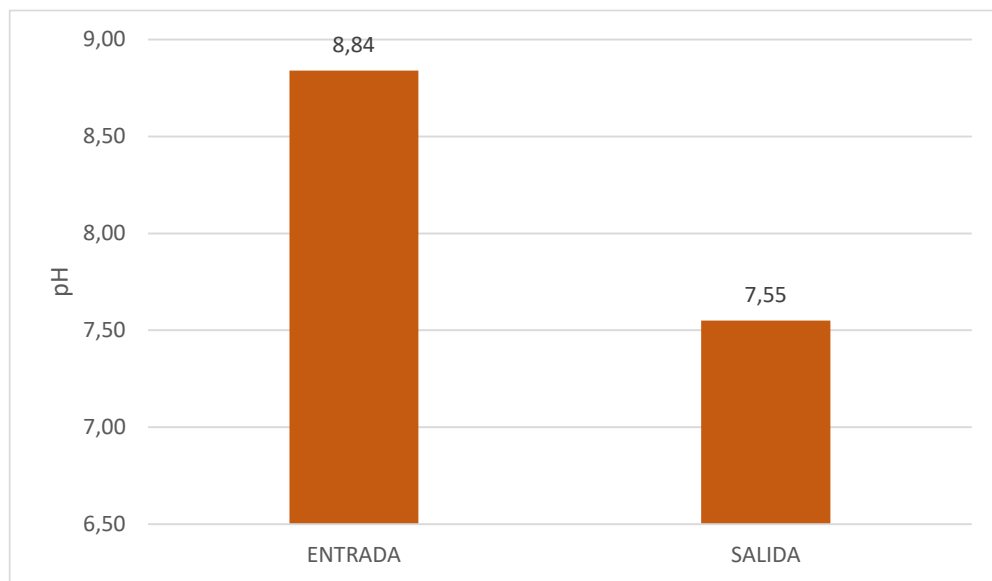


Figura 4-23 pH Cantabria.

- **Turbidez**

En cuanto a la turbidez, en la Tabla 4-9 se aprecia un descenso desde las 550 NTU hasta un valor de 108. Este descenso pese a ser del 80% no resulta en un valor suficiente, dado que a simple vista se observaba con restos de coloración y sólidos tal y como se aprecia en la Figura 4-24.



Figura 4-24 Crisoles con agua de salida del Cantabria.

- **Nitrógeno total**

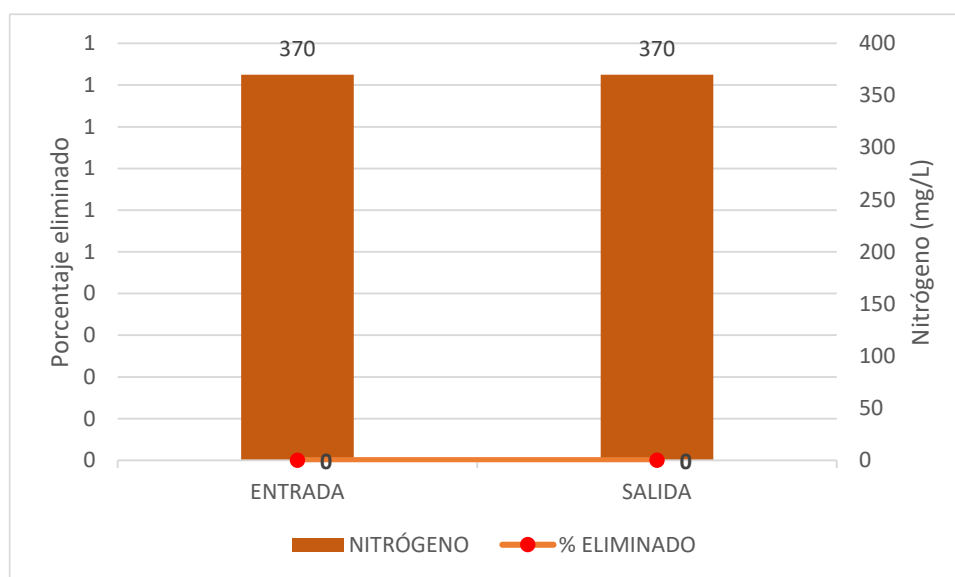


Figura 4-25 Nitrógeno Cantabria.

El caso del nitrógeno, visto en la Tabla 4-9 y la Figura 4-25, es muy llamativo ya que la eliminación es nula entre la entrada y la salida, manteniéndose constante el valor de 370 mg N/L. Por lo que se puede concluir que las condiciones de operación no eran las óptimas para su eliminación.

- **Fósforo total**

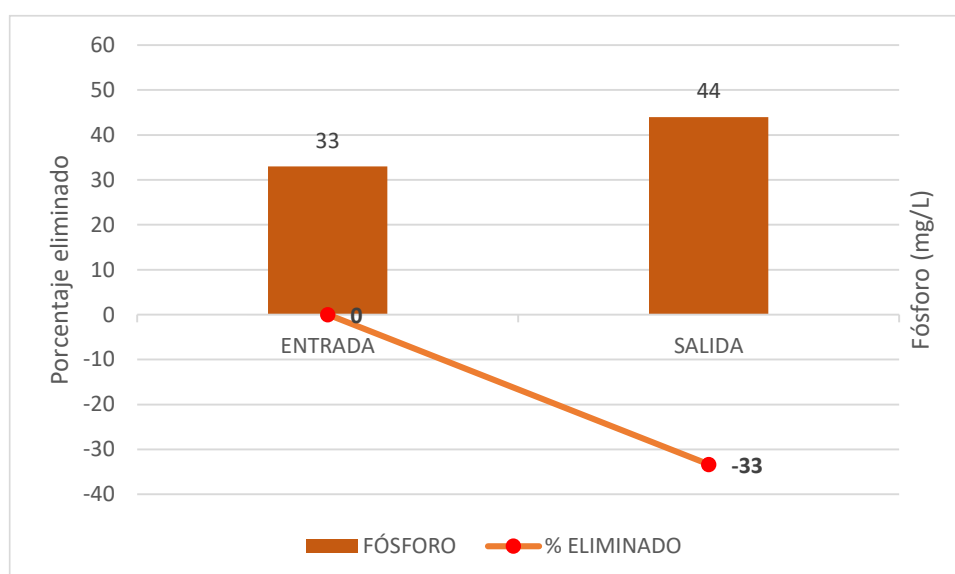


Figura 4-26 Fósforo Cantabria.

El comportamiento del fósforo, tal y como se observa en la Tabla 4-9 y la Figura 4-26, resulta aún más sorprendente, ya que, pese a pasar el proceso de tratamiento completo no solo no desciende, sino que aumenta. El valor que se obtiene a la salida es un 33% mayor al de entrada. Esto supone que durante el proceso se añade fósforo al agua en algún momento, por ejemplo, mediante la adición o restos de algún producto de limpieza para desatascar partes de tuberías o equipos. Si hubiera muestras de puntos intermedios se podría obtener alguna evidencia del momento en que aumenta este valor. Por otro lado, este aumento podría ser resultado de un error durante la medida.

- **DQO**

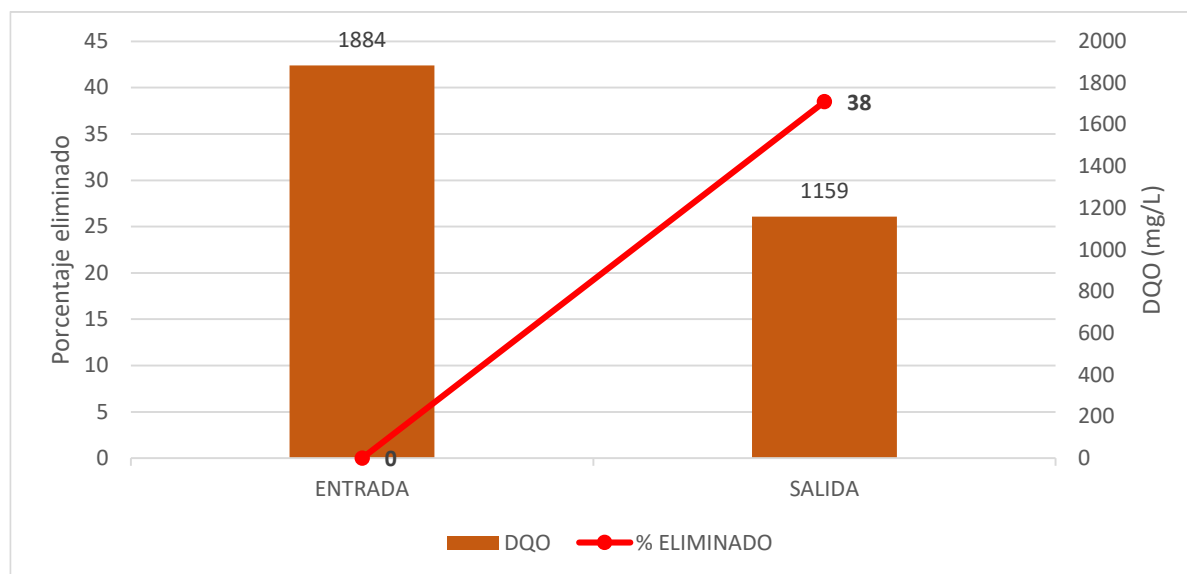


Figura 4-27 DQO Cantabria.

Observando la Tabla 4-9 y la Figura 4-27 se aprecia un descenso bajo del valor de DQO respecto al valor de entrada, tan solo un 38%. Esto puede deberse a algunos factores como la ineficacia del proceso de desinfección del hipoclorito o una mala dosificación del coagulante y del floculante. Lo que concuerda con la menor eliminación del resto de contaminantes medidos.

- **Antiinflamatorios**

Al analizar los resultados de los fármacos en la Tabla 4-10 y la Figura 4-28 se ve que no elimina ninguno de los mencionados. Por el contrario, se observa un ligero aumento del valor de estos. Este incremento no se considera significativo, dado el nivel de incertidumbre asociado a la medida de estos microcontaminantes. Por lo que, al igual que ocurre con los contaminantes convencionales, parece que las condiciones de operación de la planta no son apropiadas para eliminar estos contaminantes de forma eficaz.

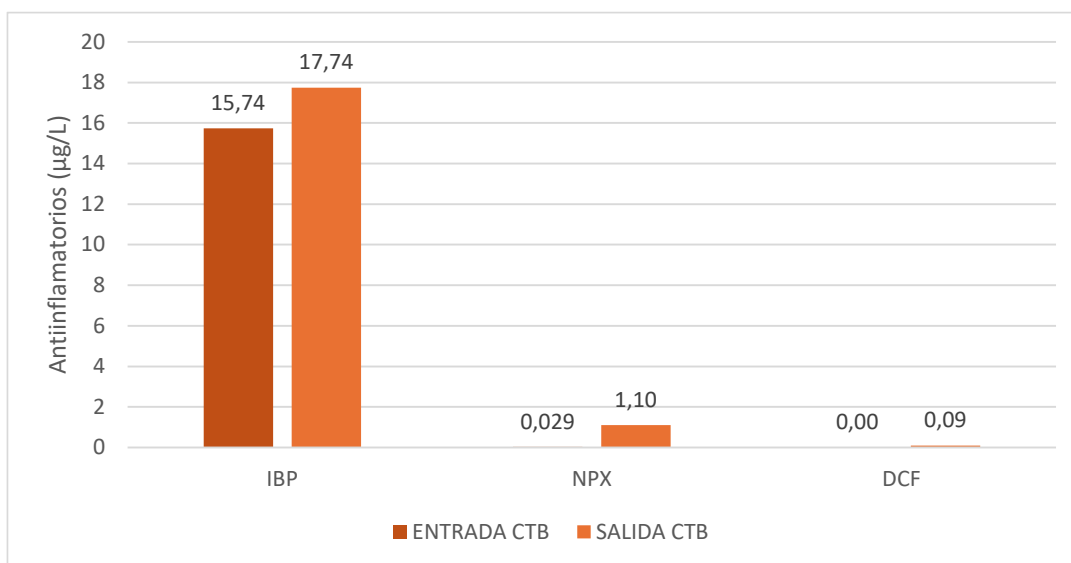


Figura 4-28 Antiinflamatorios Cantabria.

- Antibióticos**

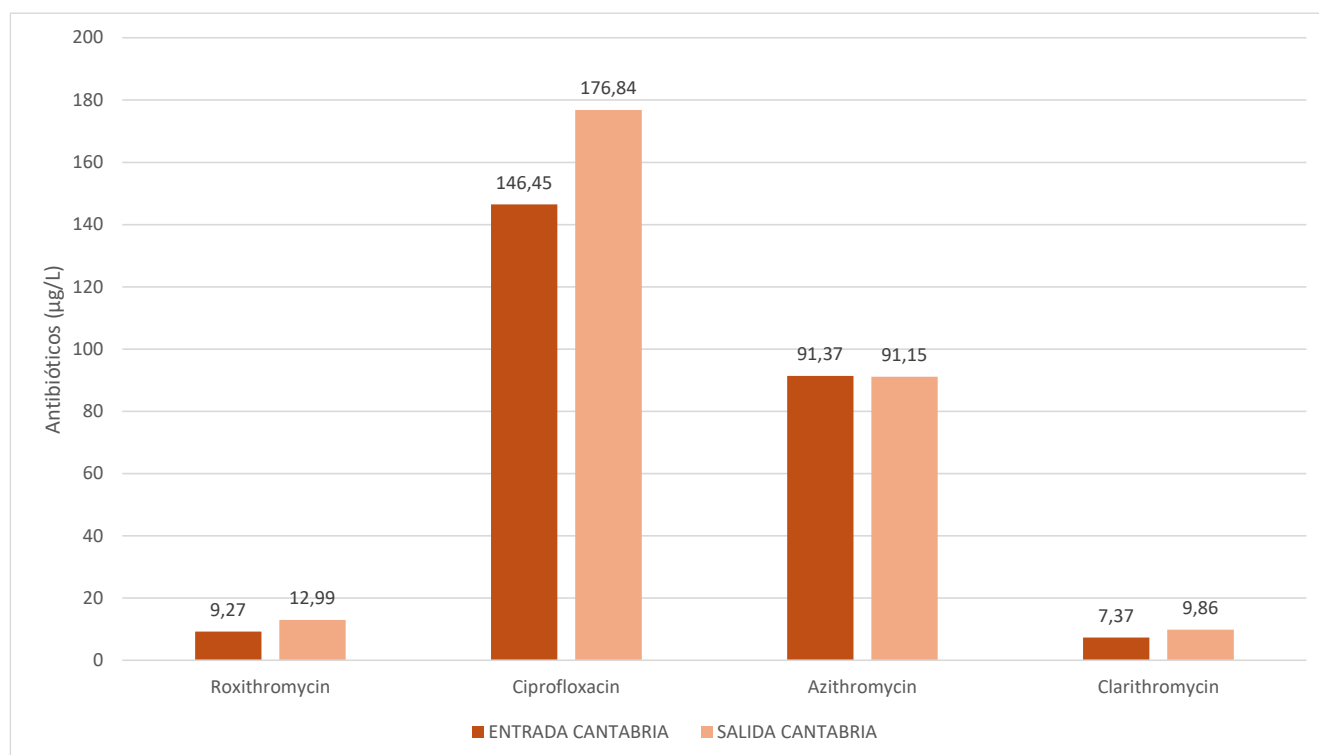


Figura 4-29 Antibióticos Cantabria.

Tal y como queda reflejado en la Figura 4-29 la mayoría de estos antibióticos no se encuentran en concentraciones dentro del rango de cuantificación. En las que sí son detectadas se aprecia la misma tendencia en todas ellas, es decir, un ligero aumento del valor de concentración a lo largo del proceso. Fenómeno que se repitió ya en el caso de los antiinflamatorios seguramente debido al mismo motivo.

4.4 Cartagena (A-62)

Este buque cuenta con una planta de tratamiento biológico suministrada por Ecomotive AS, perteneciente al grupo Jets. El sistema dispone de una fase final de desinfección mediante radiación ultravioleta (UV). Para el estudio de esta planta, se dispone únicamente de muestras tomadas en la entrada y la salida del proceso de tratamiento, permitiendo evaluar la eficacia global en la eliminación de contaminantes. A continuación, se describirá el proceso de tratamiento representado gráficamente en la Figura 4-30

4.4.1 Proceso de tratamiento de la planta

1. Tanque de entrada

En esta fase inicial del proceso se mezclan las aguas residuales (aguas negras) con las aguas grises, ofreciendo suficiente capacidad para gestionar picos de demanda. La bomba de vacío asegura un flujo constante y uniforme desde el tanque de entrada hacia las cámaras biológicas. Este tanque puede ser integrado directamente en la instalación o bien utilizarse de forma independiente. Otra opción viable es emplear un tanque de casco del propio buque como alternativa.

2. Cámaras Biológicas

Las cámaras biológicas disponen de una interfaz específicamente diseñada para mantener de forma estable el tiempo de retención necesario. Gracias al flujo constante proporcionado por la bomba de alimentación, el efluente circula óptimamente entre las cámaras. Además, el sistema de aireación garantiza tanto la oxigenación requerida por los microorganismos como el movimiento continuo de los portadores de biopelícula suspendidos en el interior de estas cámaras.

3. Tanque de Sedimentación

El tanque de sedimentación incorpora una entrada central que disminuye la velocidad del flujo de entrada, favoreciendo la sedimentación de los sólidos en suspensión. La parte inferior del tanque presenta una forma cónica, la cual facilita la acumulación y descarga de los lodos hacia un único punto, evitando la formación de depósitos que podrían afectar el funcionamiento del sistema.

4. Eliminación de Lodos

La eliminación periódica del exceso de lodos generados en el proceso biológico es realizada mediante una bomba específica. Este procedimiento se ejecuta automáticamente, sin necesidad de intervención manual por parte del personal de la instalación.

5. Desinfección

Finalmente, el agua tratada es sometida a una etapa de esterilización mediante radiación ultravioleta mientras se dirige al tanque de agua limpia. Tras este proceso, el agua es descargada al mar mediante una bomba dedicada exclusivamente para ello, asegurando una efectiva eliminación de microorganismos patógenos y minimizando riesgos de contaminación cruzada.

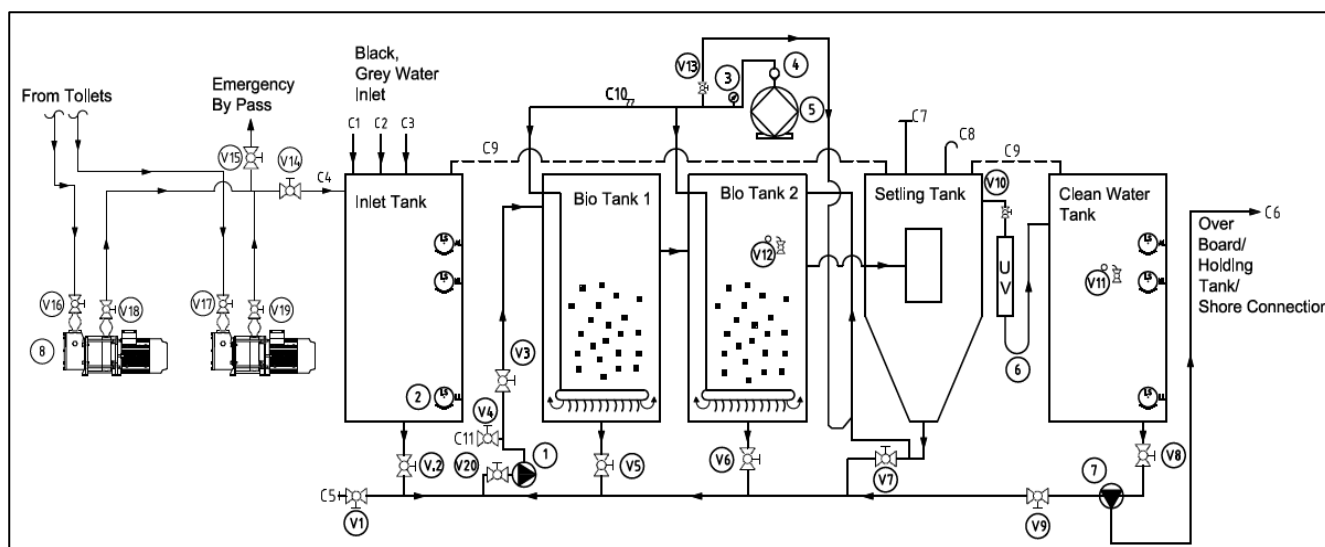


Figura 4-30 Diagrama de flujo planta TAR Cartagena.

4.4.2 Concentración de contaminantes en las aguas residuales del Cartagena

En primer lugar, en las Tabla 4-13 y Tabla 4-14 se expondrán los resultados obtenidos en los análisis de laboratorio realizados para todas las muestras y para cada uno de los contaminantes estudiados. Posteriormente, se presentan resultados de manera gráfica y se discute su comportamiento a lo largo de la planta TAR.

SÓLIDOS	ENTRADA		MEDIO_NF	
	Media	DE	Media	DE
ST (mg/L)	3140	140	1507	81
SI (mg/L)	1613	19	1000	28
SV (mg/L)	1527	139	507	109
SST (mg/L)	1200	60	135	26
SSI (mg/L)	200	57	10	33
SSV (mg/L)	1000	50	125	38

Tabla 4-13 Sólidos y sólidos en suspensión Cartagena.

CARTAGENA	ENTRADA	SALIDA
pH	7,40	7,17
TURBIDEZ (NTU)	633	163
NITRÓGENO (mg/L)	775	220
FÓSFORO (mg/L)	75	24
DQO (mgO ₂ /L)	5768 ± 1288	773 ± 39

Tabla 4-14 Contaminantes Cartagena.

- **Sólidos**

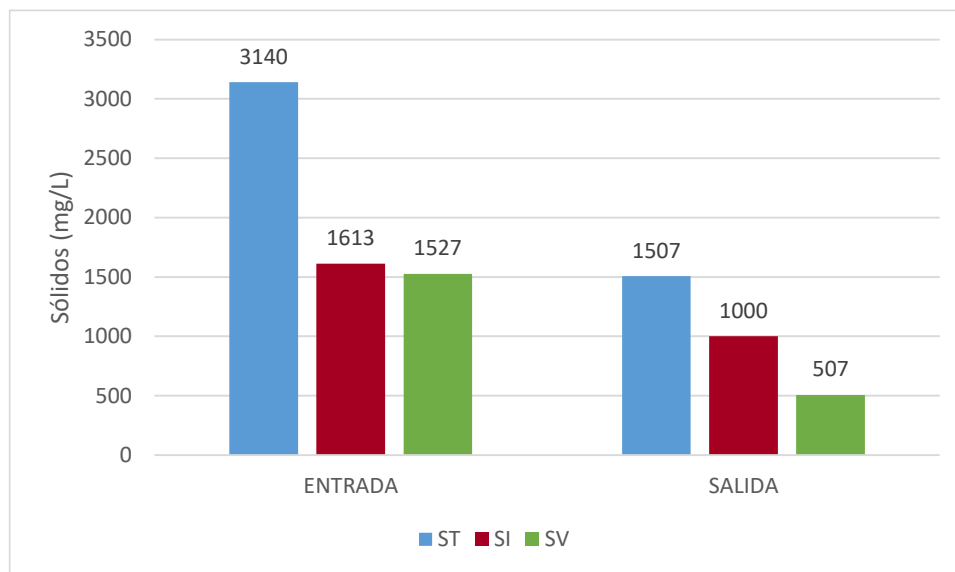


Figura 4-31 Sólidos Cartagena.

Los datos obtenidos en la Tabla 4-13 y la Figura 4-31 evidencian el cambio de tipo de planta de tratamiento respecto a las de los otros buques. Esta planta no produce sólidos residuales durante el proceso al no añadir ningún producto químico. Hay un descenso en sólidos totales de más de la mitad, se reducen los sólidos inorgánicos cerca de un 40% del valor inicial y los volátiles en dos tercios.

- **Sólidos en suspensión**

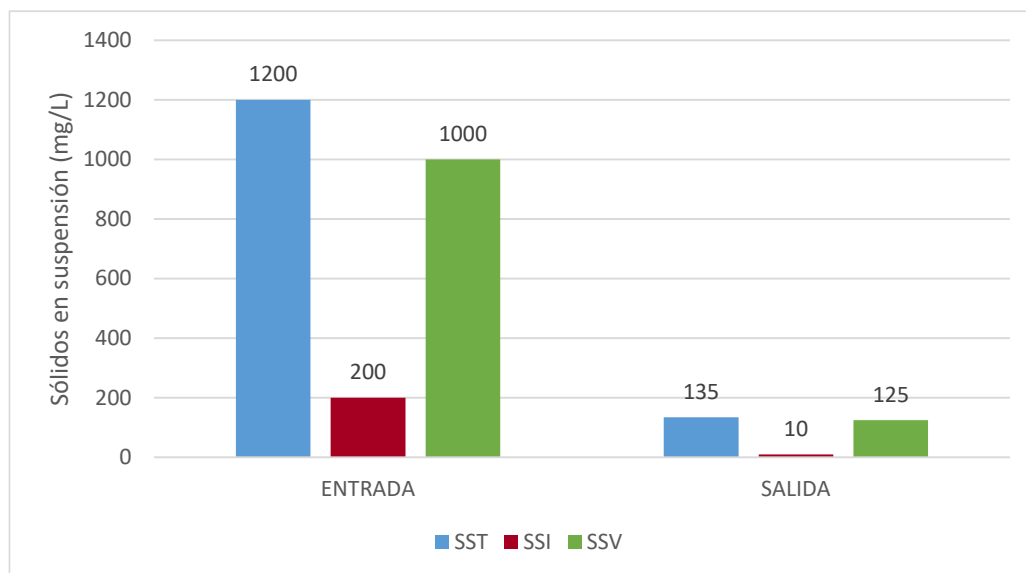


Figura 4-32 Sólidos en suspensión Cartagena.

Tal y como se aprecia en la Tabla 4-13 y la Figura 4-32 hay una eliminación de sólidos en suspensión muy elevada, en relación con la entrada los SST se reducen en un 88,75%. Esto se debe a los elevados porcentajes de eliminación tanto de sólidos en suspensión volátiles (87,5%) como inorgánicos (95%). Resultado que evidencia el buen funcionamiento de la etapa de sedimentación y notablemente mejor que en las plantas FQ debido a la ausencia de químicos que alteren los valores de SSI y SSV para el tratamiento del agua.

- **pH**

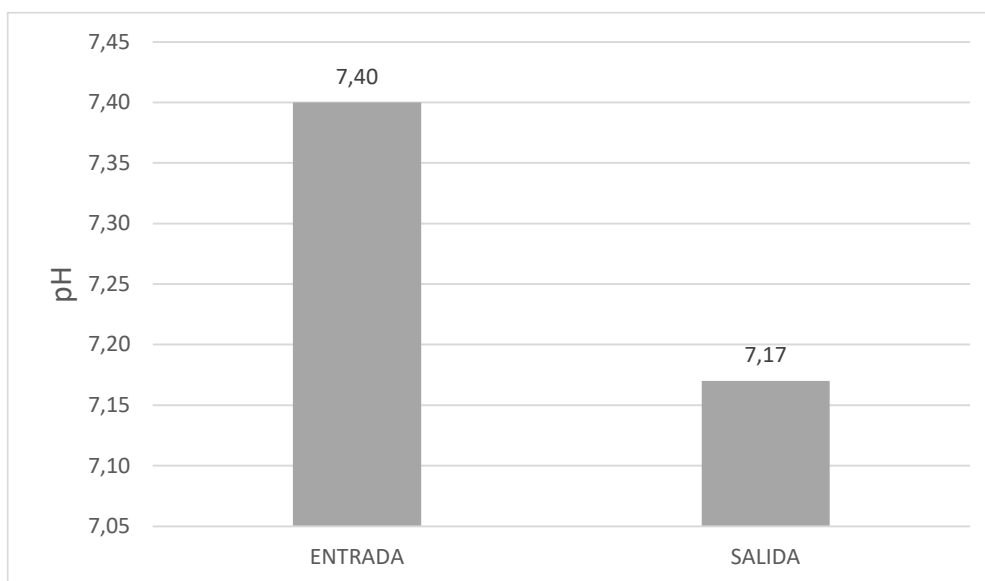


Figura 4-33 pH Cartagena.

Observando la Tabla 4-14 y la Figura 4-33, de partida el valor de la entrada no era muy alejado del pH normal, y tras el tratamiento tal y como cabía esperar descendió a un valor aún más neutro. Estos valores son claves en las plantas de tratamiento biológicas, pues los microorganismos deben encontrarse en pH próximos a la neutralidad para su correcto desarrollo.

- **Turbidez**

En el caso de la turbidez, tal y como refleja la Tabla 4-14, bien es cierto que hay un descenso de esta desde un valor de 633 NTU hasta un cuarto de ese valor. Sin embargo, sigue siendo un valor elevado contando con una coloración y turbidez a simple vista observable en la Figura 4-34.



Figura 4-34 Agua de salida del Cartagena.

- **Nitrógeno total**

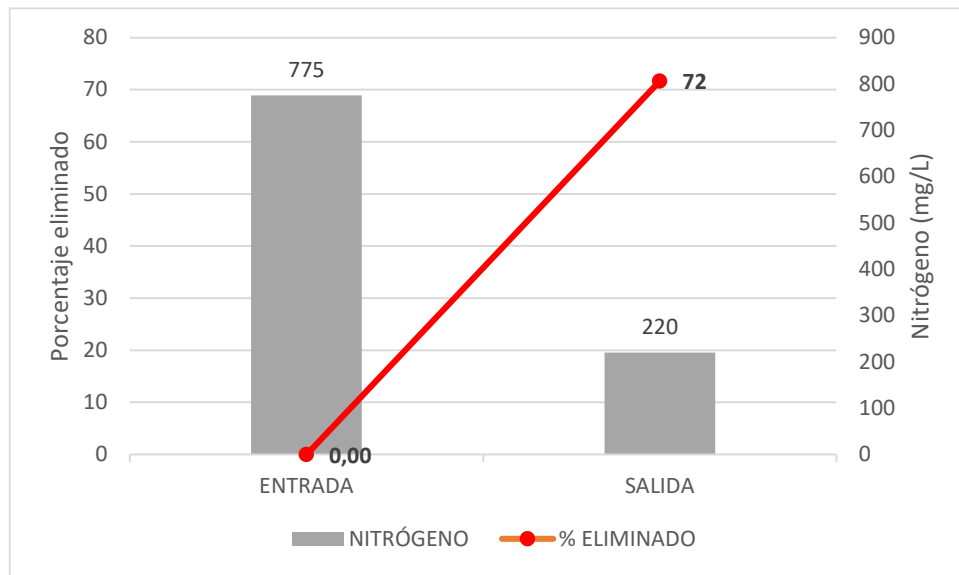


Figura 4-35 Nitrógeno Cartagena.

Analizando los datos del nitrógeno con la Tabla 4-14 y la Figura 4-35 se parte de un valor de entrada relativamente elevado al comparar con las demás muestras de buques analizadas. Esto resulta en que, a pesar de que se elimina un 71,61% del valor de la entrada, los niveles de concentración de nitrógeno total en el efluente son bastante elevados.

- **Fósforo total**

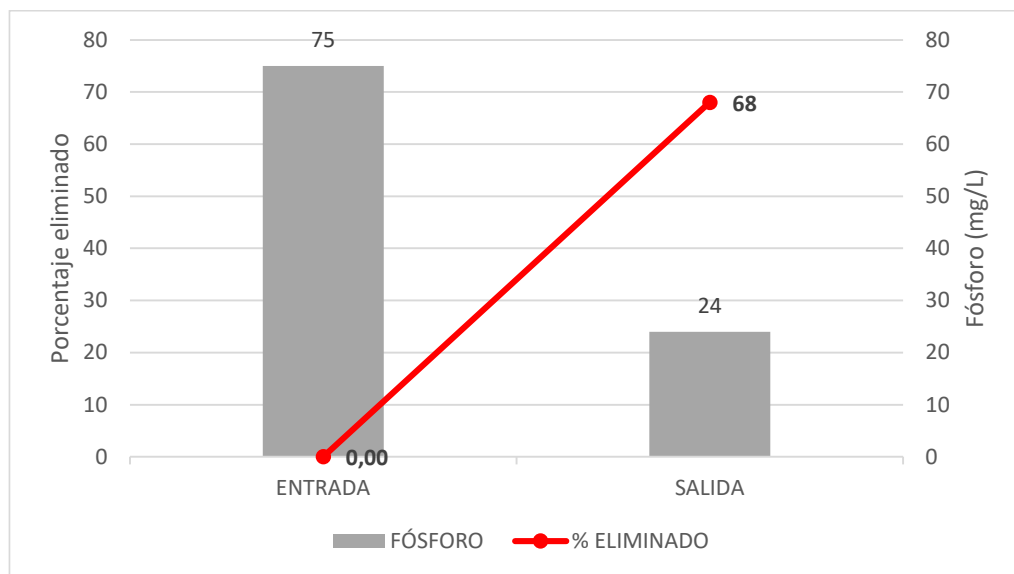


Figura 4-36 Fósforo Cartagena.

Los resultados en la Tabla 4-14 y la Figura 4-36 presentan un comportamiento similar al del nitrógeno, el valor de partida es elevado y se termina por eliminar un 68% respecto al valor inicial, pero los niveles de concentración en la salida no son despreciables.

- **DQO**

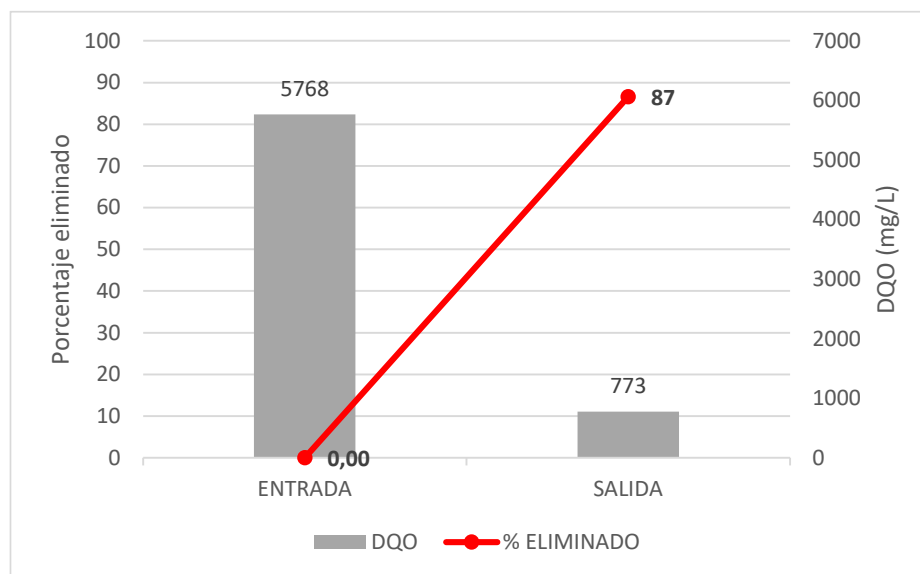


Figura 4-37 DQO Cartagena.

La evolución en los valores de DQO de la Tabla 4-14 y la Figura 4-37 evidencian un porcentaje de eliminación muy alto de materia orgánica. De partida el valor inicial es, al igual que con los nutrientes, muy elevado, pero en este caso el porcentaje de eliminación es mayor, 86,6%. Al no ser un sistema de tratamiento con químicos no se añaden productos que alteren los valores de DQO, permitiendo un gran descenso pese al alto valor de la entrada.

4.5 Comparación de los diferentes sistemas de tratamiento evaluados

Para la comparación entre buques se han preparado gráficas que muestran los datos de entrada y salida de cada buque. Cada gráfica corresponde a un parámetro analizado en el laboratorio. Cada buque tiene una tonalidad asociada y un color más intenso a la entrada que a la salida. La F-102 azul, la F-105 verde, el Cantabria naranja y el Cartagena gris.

- **ST**

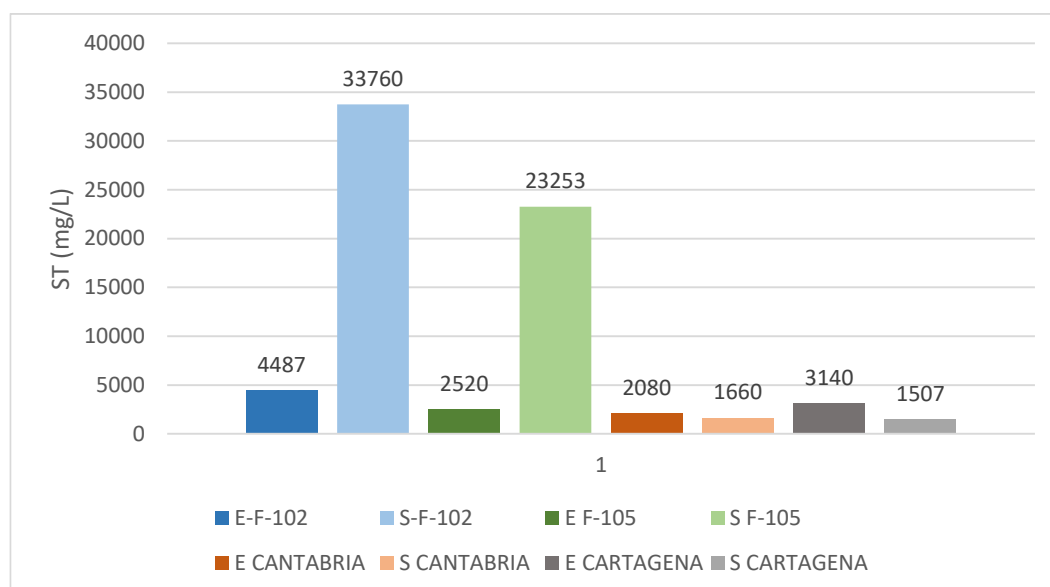


Figura 4-38 Comparación sólidos.

Tal y como se refleja en la Figura 4-38 los valores de los sólidos en las fragatas, lejos de disminuir aumentan en grandes cantidades, mientras que en los otros dos barcos el valor desciende. Sin embargo, como se comentó en sus respectivos apartados este aumento es fundamentalmente debido a los restos que dejan los productos químicos propios del proceso. Por lo que tomando este parámetro como referencia la más eficiente sería la planta del Cartagena ya que elimina un 52% de los sólidos de la entrada y hasta un 66% de los sólidos volátiles, además de tener el valor de sólidos a salida más bajo de entre todas las plantas.

- **SST**

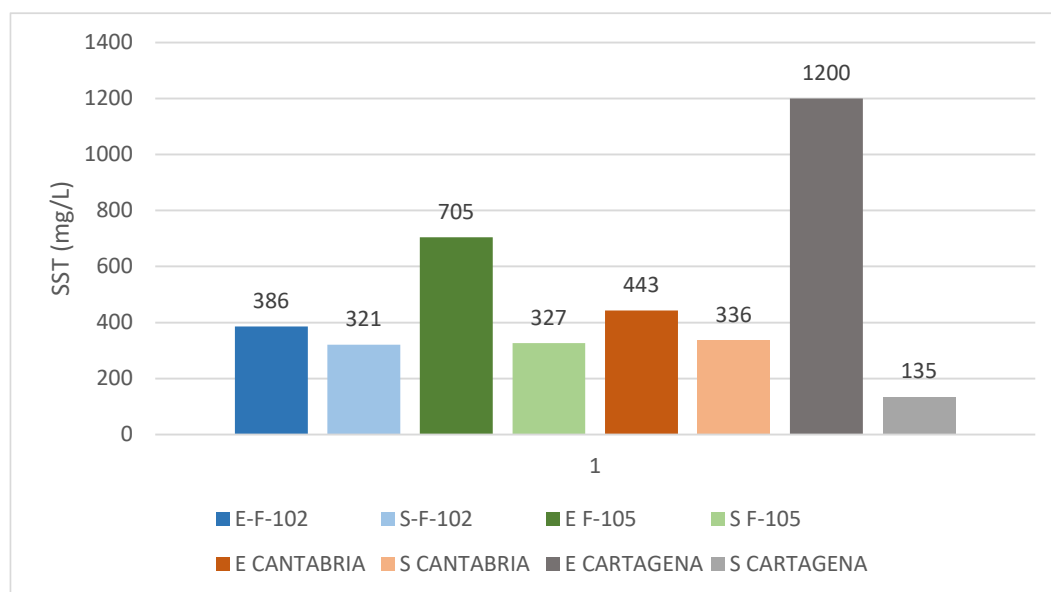


Figura 4-39 Comparación sólidos en suspensión.

Analizando la Figura 4-39 todas las plantas presentan porcentaje positivo en la eliminación de sólidos en suspensión. En el caso de las F-100 ambas plantas presentan un alto porcentaje de eliminación de los SST siendo la mayoría de sólidos a la salida inorgánicos. La planta con peor rendimiento sobre SST es la de la F-102, pero con un alto rendimiento eliminando los orgánicos, que son los que presentan mayores problemas de contaminación. La planta con peores porcentajes de eliminación es la del Cantabria.

Sin lugar a dudas la que presenta mayor eficiencia es la del Cartagena eliminando casi un 90% del total, y en cuanto a porcentajes de volátiles e inorgánicos 87,5% y 95% respectivamente. Otro dato a favor de esta planta es que a pesar de ser la planta con mayor valor a la entrada presenta el menor valor de SST en su salida.

- **pH**

Los valores de pH observados en la Figura 4-40 reflejan una neutralización en los valores de todas las aguas de salida, salvo en el caso de la F-102. En cuanto a porcentaje de reducción de pH la que presenta mayor descenso es el Cantabria, en torno al 15%. Y con un valor más cercano al pH neutro es el Cartagena, al tratarse de una planta biológica.

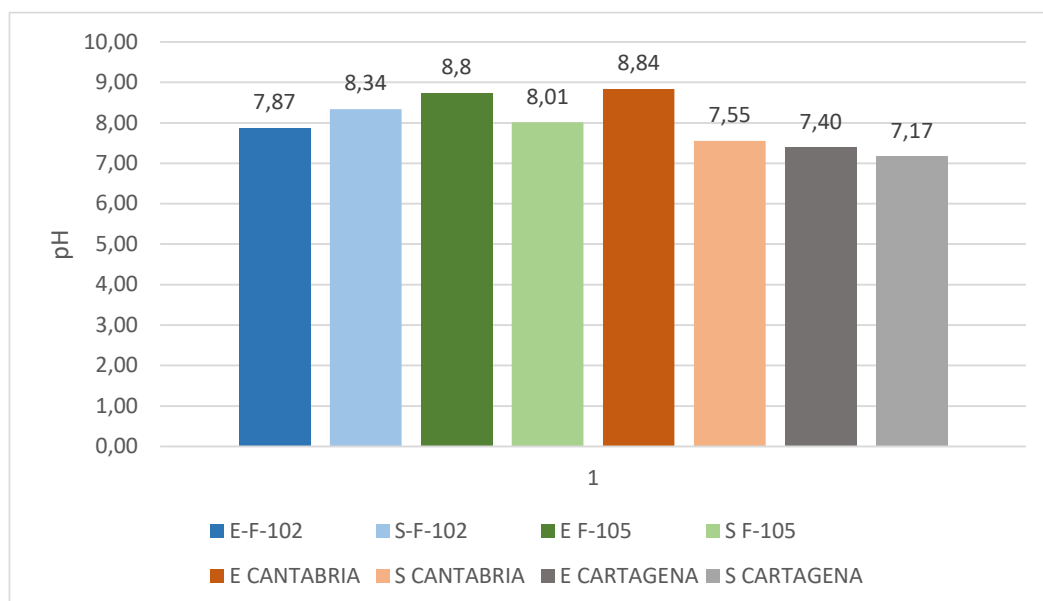


Figura 4-40 Comparación pH.

- Turbidez**

Observando la Figura 4-41 todas las plantas presentan una reducción de la turbidez respecto a cada entrada. El caso de la F-105 pese a presentar el valor más elevado a la entrada cuenta con un 100% de mejora de la turbidez a la salida. La planta con mayor turbidez a la salida es la planta del Cartagena pese a reducirla en aproximadamente un 75%.

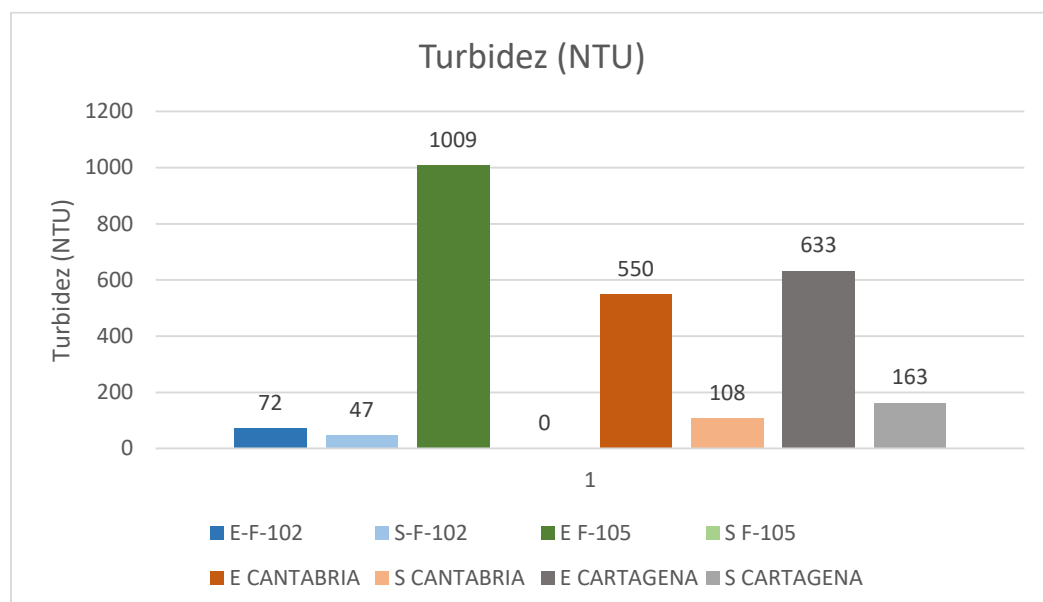


Figura 4-41 Comparación turbidez.

- Nitrógeno total**

Al analizar la Figura 4-42 las plantas de tratamiento de las fragatas presentan una eficacia mayor a la de las otras unidades, ambas eliminando casi por completo el contenido de nitrógeno. La F-105 pese a un valor de 600 mg/L a la entrada lo reduce en un 97,33%, seguido de la F-102 con un 94,7%. La planta del Cartagena tenía el valor más alto a la entrada finalmente con un 71% de eliminación. En el caso del Cantabria la eficiencia es nula al tener valores iguales a la entrada y salida.

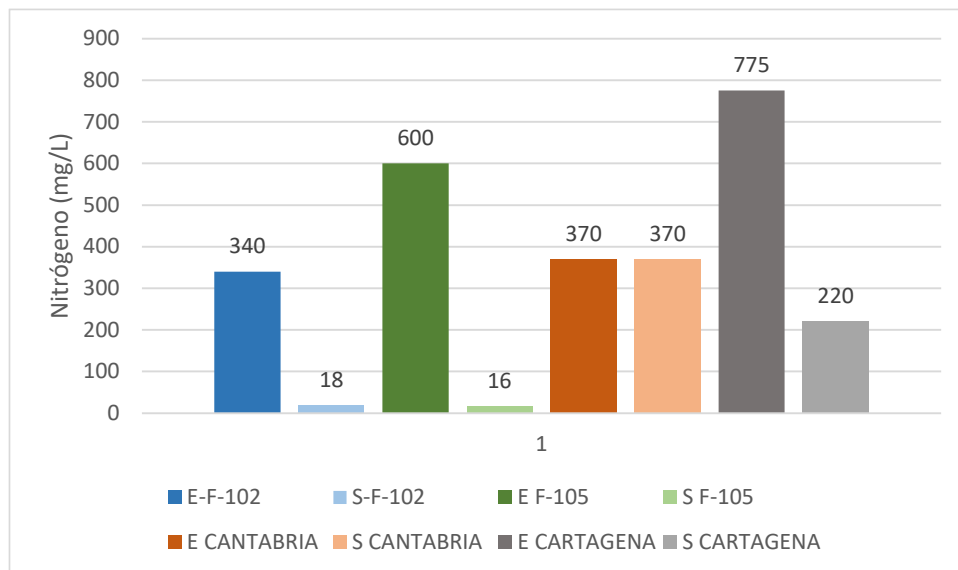


Figura 4-42 Comparación nitrógeno.

- **Fósforo total**

La situación que se refleja en la Figura 4-43 con el fósforo es similar a la de la Figura 4-42 del nitrógeno. En este caso en porcentaje de eliminación presenta un mejor porcentaje la F-105 (97,65%) que la F-102 (97,56%) pese a que esta última tiene el contenido más bajo de fósforo a la salida.

En el caso del Cantabria su planta no solo no elimina, añade fósforo durante el proceso, siendo la más ineficiente. La planta del Cartagena tenía una entrada con alto contenido en fósforo y elimina un 68%.

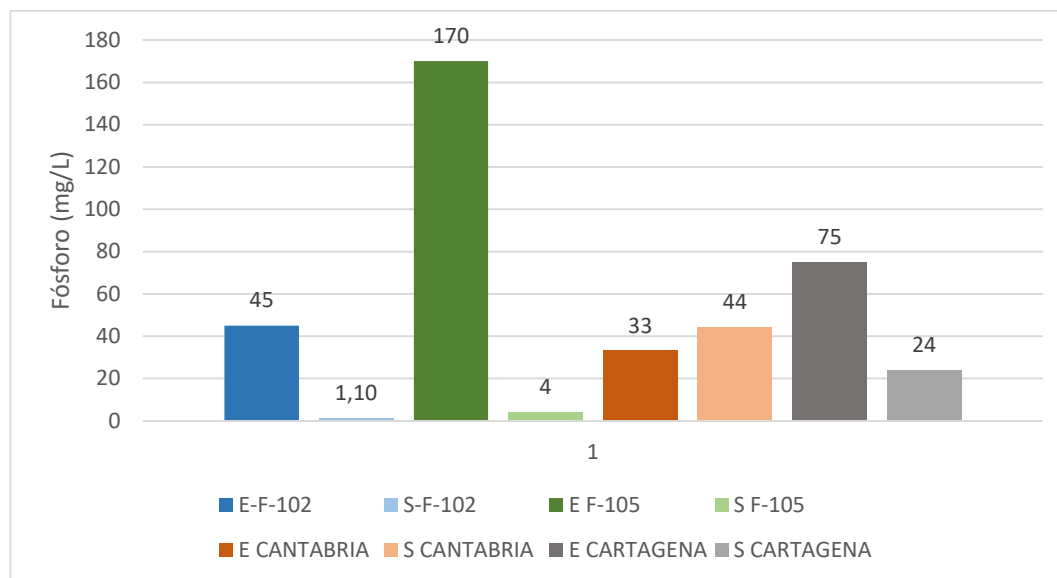


Figura 4-43 Comparación fósforo.

- **DQO**

En la Figura 4-44 se evidencia un alto valor de DQO para todos los buques a su salida, siendo el más bajo de 646,8 mg de oxígeno por litro de muestra en la F-102. Ambas fragatas cuentan con una eficacia de reducción de DQO en torno al 75%. El Cantabria pese a contar con el valor de entrada más bajo tiene el más elevado a la salida reduciéndolo tan solo en un 38%. Por otro lado, la planta del Cartagena cuenta con un valor de entrada de más del doble del siguiente con mayor valor (la F-105). Sin embargo, el valor final es muy próximo al de las dos F-100, con una eficacia de eliminación del 86,6%.

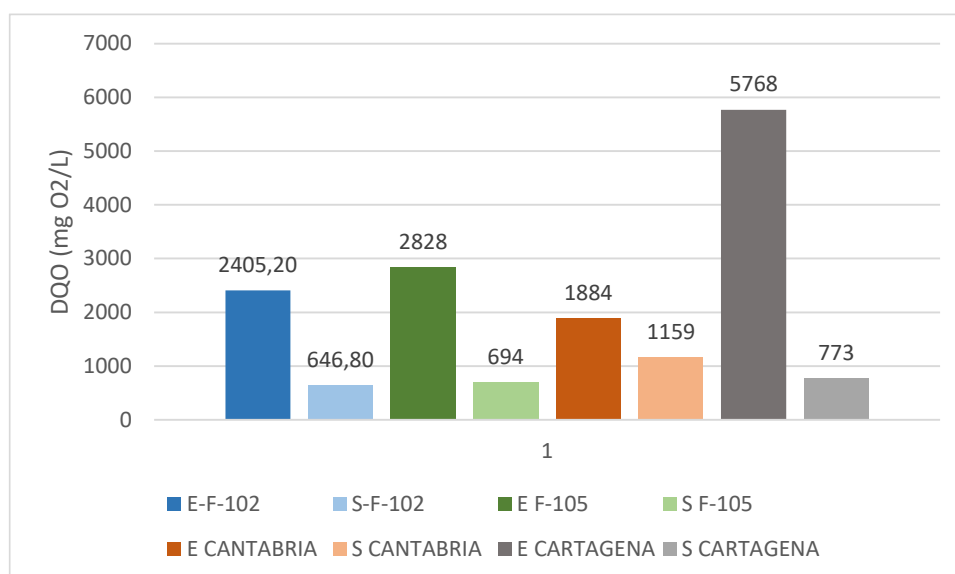


Figura 4-44 Comparación DQO.

- Antiinflamatorios**

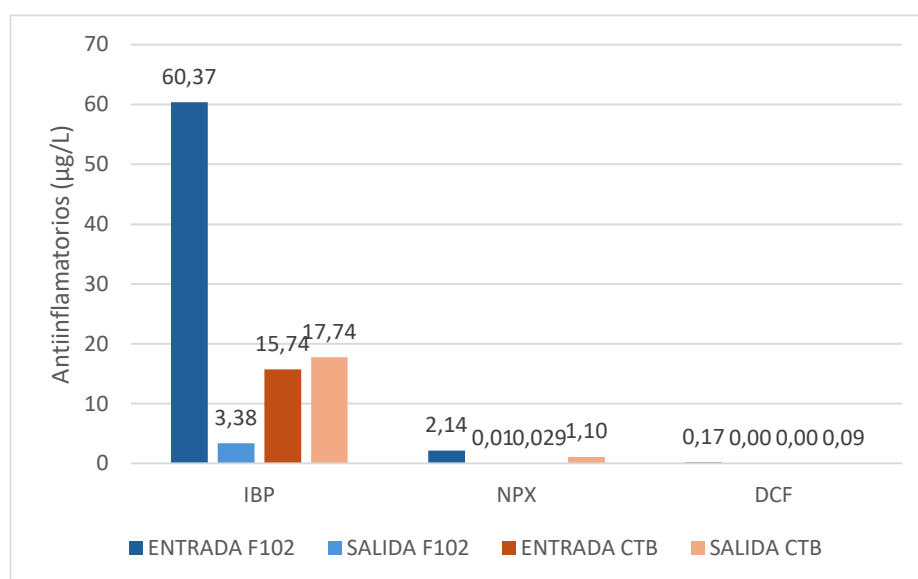


Figura 4-45 Comparación antiinflamatorios.

Al comparar las plantas de tratamiento en la Figura 4-45 queda patente la gran diferencia de eficacia entre plantas. Mientras que la planta de la Almirante Juan de Borbón tiene una eficacia de eliminación de los fármacos de casi el 100%, la planta de tratamiento del Cantabria no elimina, sino que añade contenido de fármacos al efluente a lo largo del proceso.

Resulta aún más llamativo considerando que ambas plantas cuentan con el mismo sistema de tratamiento, es decir, son plantas físico-químicas con desinfección por hipoclorito sódico. Siendo un resultado tan opuesto queda de manifiesto que la planta de tratamiento del Cantabria tiene problemas de eliminación de fármacos seguramente al no eliminar correctamente los sólidos que transportan estos fármacos.

- **Antibióticos**

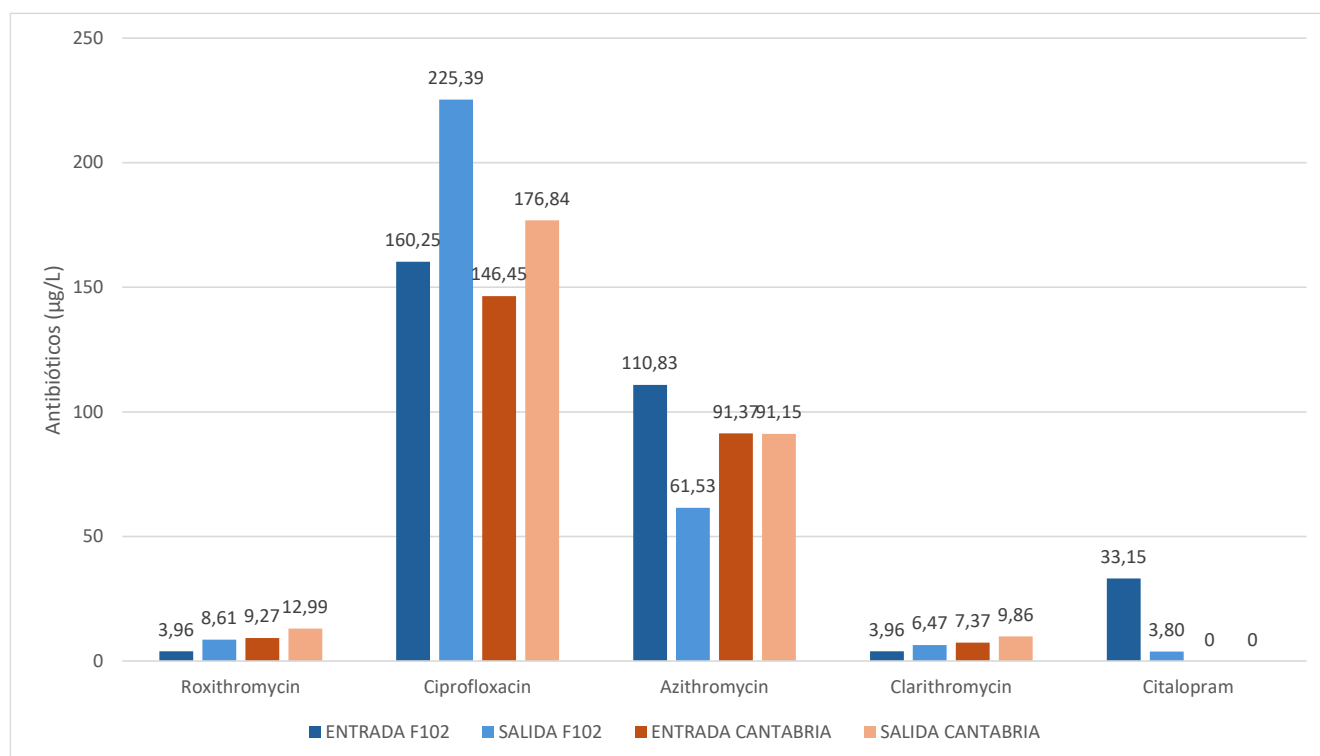


Figura 4-46 Comparación antibióticos.

Comparando los resultados reflejados en la Figura 4-46 las plantas de tratamiento de las que se obtuvieron medidas de antibióticos se observan niveles de estos muy similares a la entrada de cada una, salvo en el caso del citalopram que no había una concentración suficiente para cuantificar en el Cantabria. Sucede que en 3 de los 5 antibióticos hay un aumento de su contenido a la salida respecto a la entrada. Esto podría deberse a que algún metabolito que se excrete en la orina se vuelva a transformarse en el compuesto original. El Cantabria no elimina en ninguno de los antibióticos, mientras que la F-102 elimina en los casos del azithromycin y el citapram, en el caso del primero elimina casi la mitad y del segundo hasta un 88%.

Finalmente, si observamos la Tabla 4-15 como resumen del rendimiento de las plantas se aprecia que las dos F-100 tienen buenos porcentajes de eliminación salvo en cuanto a ST y SST los cuales ya se comentó anteriormente que eran el resultado de los productos químicos propios del tratamiento de estas plantas. Incluso teniéndolos en cuenta la eliminación de SSV, que son los que mayor carga contaminante portan de los sólidos en suspensión, cuentan con un rendimiento de eliminación elevado. Por otro lado, el porcentaje de reducción de DQO es en torno a los tres cuartos, rendimiento insuficiente como se analizará en el próximo apartado. De entre estas dos plantas destaca más la F-105 con porcentajes mejores en casi todos los parámetros.

Eliminación (%)	ST	SST	SSV	Turbidez	N	P	DQO
F102	-652%	16%	80%	35%	94%	97%	73%
F105	-822%	53%	94%	100%	97%	97%	75%
CANTABRIA	20%	24%	36%	80%	0%	-33%	38%
CARTAGENA	52%	88%	87%	74%	71%	68%	86%

Tabla 4-15 Comparación porcentajes de eliminación.

La planta del Cantabria muestra unos resultados muy bajos de rendimiento en todos los parámetros salvo en turbidez, pese a esto sigue mostrando coloración y sólidos en el efluente. Es llamativo este resultado en esta planta ya que es un sistema idéntico al de la F-102 y mismo tratamiento físico-químico que la F-105 aunque los resultados son muy diferentes. Evidencia pues que pese a ser el mismo sistema o parecido esta planta opera de manera deficiente no pudiendo ser tenida en cuenta junto a estas a la hora de comentar los resultados entre tipos de plantas.

El caso es diferente con el Cartagena, esta planta muestra resultados mejores que las F-100 en ST y SST, y mejor que la F-102 en SSV. En cuanto a DQO mejora el rendimiento de todas las demás plantas por hasta un 11% con la siguiente la F-105. Sin embargo, en la eliminación de nutrientes hay una diferencia notable con las fragatas, pese a ello como se verá en el siguiente apartado el porcentaje del N es aceptable.

Lo evidenciado al mirar de manera global y teniendo en cuenta los diferentes tipos de plantas es un mayor rendimiento general por parte de las plantas físico-químicas frente a la biológica. La cual ha demostrado mejorar el rendimiento en los porcentajes de ST, SST y DQO por su ausencia de residuos sólidos derivados del sistema de tratamiento. Por otro lado, no se aprecia una gran diferencia entre las plantas físico-químicas entre la de hipoclorito y la de ozono. Mejor rendimiento general en el caso de la de ozono, pero peor en ST y SST.

Estos datos han sido contrastados con otros estudios como el elaborado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) [37] en el que estudia buques comerciales y de pasajeros y sus plantas de tratamiento. El estudio muestra el valor de los contaminantes de 5 buques con plantas físico-químicas y uso de hipoclorito, de estos contaminantes 2 también se han podido analizar en este TFG: DQO y SST. En el caso de los SST los resultados de los efluentes a la salida de estas plantas no muestran una cantidad tan alta de residuo sólido, con valores entre 28 y 180 mg/L, como las plantas físico-químicas analizadas de buques de la Armada, que presentaron valores en torno a los 300 mg/L. Por otro lado, el valor de DQO en el efluente de esos 5 barcos es entre 610 y 875 mgO₂/L, cercano a los 646 de la F-102, pero alejado del valor del Cartagena (1159 mgO₂/L).

Por último, también recoge datos de sistemas avanzados de tratamiento biológico de aguas residuales para contaminantes como los SST, DQO y fósforo total. Los 3 parámetros muestran porcentajes medios de eliminación de más del 90%, lo cual dista de los resultados del Cartagena. La media de SST a la salida es de 4,5 mg/L frente a los 135 del buque de la Armada. El fósforo total se reducía en el Cartagena a 24 mg/L mientras que estos sistemas promedian 5,05 mg/L. En cuanto a la DQO, mientras que el Cartagena tiene un valor a la salida de 773 mgO₂/L en el estudio de la EPA promedian 69,4 mgO₂/L. Esto deja una amplia diferencia entre buques con un mismo sistema principal. Cabe resaltar, que el contenido de contaminantes en el influente del Cartagena es muy superior a los valores medidos en el estudio de la EPA, por lo que la diferencia en la eficacia de eliminación puede deberse en parte a este factor.

El estudio llevado a cabo por la EPA muestra unos resultados donde las plantas biológicas tienen mejor rendimiento a la hora de tratar aguas residuales generadas a bordo. Sin embargo, en el caso de este TFG los resultados muestran el caso contrario, donde en un análisis general de las plantas las físico-químicas de las F-100 tienen mejor rendimiento que la planta biológica del Cartagena. La diferencia entre ambos estudios puede deberse al gran valor de los contaminantes en el influente de esta planta.

4.6 Cumplimiento del Convenio MARPOL

Una vez realizado el análisis de los datos y estudiada la eficacia de cada unidad para eliminar los diferentes contaminantes, se debe determinar si los efluentes de salida finalmente cumplen con la normativa internacional en vigor en cuanto al vertido de aguas residuales de los buques al mar. Para ello, tomaremos los valores recogidos en la Tabla 2-1 marcando en rojo los contaminantes para los que no cumple la normativa de MARPOL esa planta y en verde en caso de entrar en rangos permitidos en la Tabla 4-16. No se recogen en esta tabla parámetros como el valor de DBO₅ y el de coliformes

termotolerantes, ya que no han sido medidos. Sin embargo, respecto a este último, según los manuales en la etapa de desinfección se encuentran un tiempo suficiente para asegurar una cantidad menor a 250 coliformes/100 ml.

Por otro lado, sí se han medido otros parámetros como la turbidez, los cuales se recomienda tener en cuenta [10], pero no existen actualmente límites recogidos en la normativa. En este caso se recogen en los valores de la turbidez.

- **SST**

En el caso de los sólidos en suspensión no hay ninguna planta que cumpla con el límite establecido por MARPOL, siendo el Cartagena el valor más próximo. Aunque sea el más próximo el valor es de 135 mg/L, es decir 100 mg por encima del límite establecido.

- **pH**

En cuanto al pH es el único parámetro medido para el que todas las plantas cumplen con la normativa de MARPOL, y el único que cumple el Cantabria.

- **Turbidez**

Al hablar de la turbidez es cierto que no se establecen valores de turbidez y solo está recomendado medirla. En este caso se marcaron en verde las aguas de salida que tenían no solo valores bajos (<50 NTU), sino que a simple vista no presentaban ningún color ni sólidos, el caso de las F-102 y F-105. Por el contrario, se marcaron en rojo el Cantabria y Cartagena por presentar no solo coloración a la salida, sino también sólidos visibles a simple vista.

- **Nitrógeno total**

Al analizar el nitrógeno todas las plantas cumplen la normativa, las F-100 tanto en contenido inferior a 20 mg/L como en porcentaje de eliminación inferior al 70%. El Cartagena por otro lado cumple el porcentaje, pero no el contenido final, el cual supera por 200 mg. Por último, el Cantabria no cumple ni en contenido ni porcentaje.

- **Fósforo total**

Para el fósforo no hay ningún buque que cumpla con el límite de contenido no superior a 1 mg/L. Las fragatas sí que cumplen la normativa en porcentaje superior al 80%. Las otras dos unidades no cumplen con los porcentajes.

- **DQO**

Los valores de DQO no los cumple ninguno de los buques ya que el menor valor obtenido es más de 500 mg/L superior al límite establecido de 125 mg/L.

CUMPLIMIENTO MARPOL		F-102	F-105	CANTABRIA	CARTAGENA
SST (<35 mg/L)		321 mg/L	172 mg/L	336 mg/L	125 mg/L
pH (Entre 6 y 8,5)		8,34	8,01	7,55	7,17
TURBIDEZ (NTU)		46,6	0	108	163
NITRÓGENO	(< 20 mg/L)	94,7%	97,3%	0%	71,6%
	(Reduc >70%)	18 mg/L	16 mg/L	370 mg/L	220 mg/L
FÓSFORO	(< 1 mg/L)	97,6%	97,7%	-33,33%	68%
	(Reduc >80%)	1,1 mg/L	4 mg/L	44 mg/L	24 mg/L
DQO (< 125 mgO ₂ /L)		647mgO ₂ /L	694 mgO ₂ /L	1159 mgO ₂ /L	773 mgO ₂ /L

Tabla 4-16 Resumen cumplimiento de MARPOL

Los resultados resumidos en la Tabla 4-16 al evaluar el cumplimiento de MARPOL dejan un análisis muy similar al del apartado anterior de comparación de las plantas de tratamiento. Las plantas de las F-100 cumpliendo el Convenio para la mayoría de parámetros, el Cantabria lejos de cumplirlo y el Cartagena con una planta que no cumple la mayoría de estos parámetros posiblemente por la gran cantidad de contaminantes en su influente, ya que los porcentajes de rendimiento no son tan negativos.

Las fragatas y el sistema de coagulación-floculación dejan unos resultados buenos para el cumplimiento de MARPOL en los parámetros de eliminación de nutrientes, pero la acumulación de sus residuos hace que los valores de SST y DQO se vean alterados y con valores muy superiores a los límites de la normativa.

En el caso de la biológica del Cartagena y en la línea de lo comentado en el apartado anterior es menos eficaz al eliminar los nutrientes por lo que solo cumple el parámetro de porcentaje de eliminación de N, pese al alto contenido de este a la salida de la planta. Tuvo el mayor rendimiento en eliminación de DQO, pero también el valor más alto a la entrada de entre todas las plantas, resultando en un valor superior al límite. En los SST es el valor más próximo al límite normativo y pese a eso es 100 mg/L por encima de este.

Al comparar las conclusiones de la evaluación de MARPOL con los buques del estudio llevado a cabo por la EPA [37] solo se pueden comparar los resultados de SST y DQO en el caso de las físico-químicas y en cuanto a las biológicas se analizarán SST, fósforo total y DQO.

En el caso de los buques de la Armada con sistema físico-químico ninguno cumplió en estos 2 parámetros. No es muy diferente el caso del estudio de la agencia americana, ya que de los 5 buques tan solo 1 cumplirá con los límites establecidos por MARPOL en cuanto a SST, con un valor en el efluente de 28 mg/L. Al analizar la DQO ninguno alcanza el límite normativo. Al comparar las plantas biológicas de ambos estudios el resultado es muy diferente, de los 3 parámetros a analizar éstas cumplen los 3, mientras que el Cartagena tan solo cumple el porcentaje de eliminación de fósforo total.

Cabe reseñar que los barcos de tratamiento físico-químico recogidos en el estudio de la EPA son ejemplos de buques con plantas certificadas para operar sin restricciones de navegación en zonas de especial protección. Sin embargo, los valores obtenidos a la salida del efluente indicarían que no se cumplen todos los indicadores establecidos en MARPOL. En cuanto a los datos de las plantas biológicas, cabe destacar que no son datos medidos en el propio estudio, sino proporcionados por los fabricantes de las plantas. Esto no implica que dichos datos no sean válidos para la realización de un análisis comparativo, pero sí da un valor añadido a los valores del Cartagena al ser datos obtenidos empíricamente y con un objetivo imparcial de análisis y estudio.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

5.1.1 Eficacia de las plantas de tratamiento de los buques

Tras analizar los resultados obtenidos para los diversos contaminantes presentes en los efluentes de las plantas de tratamiento instaladas en buques de la Armada, se puede concluir que, de forma general, no cumplen con todos los límites establecidos en la normativa del Convenio MARPOL. Las deficiencias se suelen repetir en los mismos parámetros (SST y DQO), mientras que en otras algunas plantas muestran un rendimiento realmente bueno (pH, nitrógeno y fósforo). La tendencia es similar en aquellos contaminantes que no están incluidos en la normativa, hay casos como los antiinflamatorios y la F-102, los cuales elimina casi en su totalidad, mientras que el Cantabria no reduce el volumen de estos. Cabe mencionar que para una evaluación del cumplimiento real de la norma habría que hacer más mediciones y espaciadas entre sí en el tiempo.

A partir del análisis realizado de la planta del Cantabria, se puede concluir que éste presenta una planta fisicoquímica que, al evaluar su rendimiento según los parámetros establecidos en MARPOL, destaca negativamente frente al resto de buques analizados, cumpliendo únicamente con el valor de pH del efluente. En parámetros como nitrógeno y fósforo, la planta muestra valores de salida iguales o incluso superiores a los de entrada, resultando en un rendimiento negativo. Esta misma tendencia se observa en los contaminantes no regulados, como los compuestos farmacéuticos, cuyo tratamiento también refleja resultados deficientes. Además, aunque aparentemente podría suponerse que parte de los sólidos residuales en el efluente proceden del uso de productos químicos en el tratamiento, tras analizar los demás parámetros queda claro que estos sólidos no eliminados en realidad corresponden en su mayoría a sólidos contaminantes persistentes que no han sido eficientemente tratados, agravando así el impacto ambiental.

Continuando con la evaluación de la planta de tratamiento instalada en el buque Cartagena, ésta se diferencia claramente del resto por utilizar un sistema de tanques biológicos combinado con una posterior desinfección mediante rayos ultravioleta (UV). En términos generales, esta planta únicamente cumple con los límites establecidos por la normativa respecto al pH y al porcentaje de nitrógeno eliminado. Sin embargo, su principal limitación reside en la elevada concentración de contaminantes presentes en el agua influente. Los valores de entrada registrados en esta planta fueron consistentemente los más altos entre todos los buques evaluados, lo que implica que, a pesar de obtener elevados porcentajes de eliminación de contaminantes, dichos esfuerzos resultan insuficientes para cumplir plenamente con los parámetros establecidos por la normativa. Un ejemplo claro de esta situación son los sólidos suspendidos totales (SST), que, pese a tener una eficacia de eliminación cercana al 90%, mantienen un valor final que supera en 100 mg/L el límite máximo permitido por MARPOL. Este hecho

ocurre porque el valor inicial de SST prácticamente duplicaba al siguiente valor más alto registrado en los buques estudiados. Por tanto, aunque la planta muestra un rendimiento elevado en términos relativos, la concentración excesivamente alta del influente limita considerablemente el cumplimiento efectivo de la normativa.

En último lugar, se analizarán conjuntamente las plantas de tratamiento instaladas en las fragatas F-102 y F-105, ambas equipadas con sistemas físico-químicos, diferenciándose únicamente en el método de desinfección: la F-102 mediante hipoclorito y la F-105 mediante ozonización. Ambas plantas muestran un rendimiento similar, cumpliendo con los mismos parámetros establecidos por MARPOL (pH, nitrógeno y fósforo) con eficiencias prácticamente idénticas. Destaca especialmente la eliminación de nutrientes, cuya eficacia ronda el 100%, reduciendo casi totalmente su presencia en los efluentes. Respecto a parámetros como DQO, SST y ST (aunque estos últimos no estén regulados) varían en eficiencia. Mientras que para la DQO muestran buenos porcentajes de eliminación, estos descienden en SST, e incluso se produce un aumento en la concentración de ST respecto a los valores de entrada. Los elevados valores observados son probablemente ocasionados por la adición de grandes dosis de agentes químicos utilizados durante el proceso de coagulación-floculación, los cuales se contabilizan mayoritariamente como sólidos disueltos, tanto inorgánicos como orgánicos; estos últimos son los principales responsables del aumento observado en la DQO respecto al valor previo al proceso de clarificación-desinfección. En cuanto a los parámetros adicionales no regulados por MARPOL, ambas fragatas presentan bajos niveles de turbidez en sus efluentes, llegando a ser nula en la F-105. Por último, cabe destacar el excelente rendimiento observado en la fragata F-102 en la eliminación de compuestos farmacéuticos, alcanzando porcentajes en el rango de 94-99%.

5.1.2 Eficacia en función del tipo de planta de tratamiento

En este estudio se han evaluado dos tipos principales de plantas de tratamiento instaladas en los buques de la Armada: una planta biológica y tres plantas físico-químicas.

La planta biológica ha mostrado un rendimiento notable, presentando elevados porcentajes de eliminación para la mayoría de los contaminantes analizados. Es importante destacar que estos resultados adquieren aún más valor si se considera que los niveles iniciales de contaminantes en el influente eran especialmente altos. Además, la utilización de un sistema de desinfección mediante radiación ultravioleta contribuye positivamente, ya que evita añadir contaminantes al efluente final, un problema habitual en sistemas químicos donde se generan subproductos durante las reacciones del tratamiento principal.

En cuanto a las plantas físico-químicas, se han analizado tres sistemas equipados con distintos métodos de desinfección: dos con hipoclorito y una con ozono. Este tipo de tratamiento mostró alta eficacia en la eliminación de nutrientes y compuestos farmacéuticos. Sin embargo, los resultados obtenidos para parámetros como SST, ST y DQO no fueron tan satisfactorios, probablemente debido a la presencia significativa de residuos generados por los propios reactivos utilizados en los procesos de coagulación-floculación. Respecto al sistema de desinfección empleado, tanto el uso del hipoclorito como del ozono arrojaron resultados similares, siendo ambos compatibles y efectivos dentro del esquema físico-químico estudiado. No obstante, pese a ser ambos efectivos el uso de hipoclorito conlleva de por sí una contaminación por los residuos de cloro que deja en el agua, siendo incluso desaconsejado por el Convenio MARPOL su uso [10], de hecho, lo que recomienda es la implantación de sistemas como el ozono.

En este estudio se analizaron dos buques con sistemas de tratamiento similares: la fragata F-102 Almirante Juan de Borbón y el buque Cantabria. Ambos disponen de plantas físico-químicas con desinfección mediante hipoclorito; sin embargo, los resultados obtenidos fueron notablemente distintos entre ambas unidades. La Almirante Juan de Borbón mostró un excelente rendimiento, siendo la segunda más eficiente del estudio, con altas tasas de eliminación de nutrientes, agua de salida sin coloración aparente y cumplimiento de la mayoría de los parámetros establecidos por MARPOL. Por el contrario,

el Cantabria presentó el rendimiento más bajo de todas las plantas estudiadas, cumpliendo únicamente uno de los parámetros establecidos por MARPOL, además de mostrar coloración visible en su efluente final. Esta marcada diferencia podría atribuirse a diversos factores, como la disposición de dos plantas de tratamiento en la fragata frente a una sola planta en el "Cantabria". Otras posibilidades incluyen un ajuste inadecuado en las dosis de coagulantes y floculantes, lo que provocaría un funcionamiento deficiente de la planta, o bien un mantenimiento insuficiente en los sistemas de filtrado del "Cantabria" en comparación con el llevado a cabo en la fragata.

5.2 Líneas futuras

5.2.1 *Propuestas de mejora de las plantas de tratamiento estudiadas*

A continuación, se proponen una serie de mejoras con el fin de tratar de corregir las deficiencias observadas en las plantas estudiadas:

5.2.1.1 *Plantas físico-químicas*

- A la salida de este tipo de plantas se encuentran grandes cantidades de residuo por los productos químicos utilizados (coagulantes-floculantes) que alteraban los resultados de sólidos totales y DQO. Por ello, se recomienda ajustar las dosis de coagulante y floculante en todas las plantas, con el objetivo de maximizar la eficacia del tratamiento y optimizar los resultados. Además, en caso de que actualmente se esté aplicando un exceso de estos reactivos, su reducción no solo permitiría un ahorro en el consumo, sino que también evitaría posibles efectos negativos sobre el proceso. Un exceso de coagulante o floculante no garantiza una mayor eficiencia e, incluso, puede deteriorar el rendimiento del sistema, como podría estar ocurriendo en el caso de las plantas de las F-100.
- Tal y como se ha comprobado no hay gran diferencia entre el sistema de desinfección por ozono y el de hipoclorito. En cualquier caso, los resultados de la ozonización fueron los mejores. Esto sumado a las recomendaciones de la OMI de no usar el hipoclorito como método de desinfección, llevan a proponer un cambio de este sistema en las plantas de los buques por uno de ozono o de rayos UV. En el caso del Cartagena, este último sistema ofreció buenos resultados sin generar residuos adicionales. De igual manera, los estudios consultados muestran un rendimiento notable cuando los métodos de desinfección mediante rayos UV y ozono se utilizan de forma combinada, manteniendo además la ventaja de no dejar residuos derivados del tratamiento. [33] [34].
- El periodo de la etapa de desinfección en las plantas asegura unas cantidades de coliformes termotolerantes (250 coliformes/100 ml) superior a la establecida por MARPOL (100 coliformes/100 ml). Es por ello que otra propuesta a realizar sería aumentar este tiempo hasta uno con el cual se asegure el cumplimiento de la normativa.
- Actualmente, salvo cuando el buque se encuentra en puerto, los lodos generados durante el proceso de tratamiento se descargan directamente al mar. Por ello, una mejora significativa del sistema general de tratamiento sería la incorporación de un proceso específico para el manejo de estos lodos, con el objetivo de reducir notablemente el volumen y el espacio que ocupan en los tanques para realizar la descarga en puerto. Entre las opciones más adecuadas se encuentran el uso de filtros prensa o la digestión anaerobia, ambos métodos eficaces para disminuir tanto el peso como el volumen de los residuos generados.

5.2.1.2 *Planta biológica*

- El Cartagena presentaba porcentajes de eliminación relativamente buenos, pero uno de sus inconvenientes eran los elevados niveles de contaminación en la entrada. Por lo tanto, si se

implementara algún pretratamiento al influente que disminuyera estos valores permitiría operar a la planta con unas cantidades de contaminante menores resultando posiblemente en mejores resultados en el efluente.

- Del mismo modo que se propone un aumento del tiempo de desinfección en las plantas físico-químicas, se recomienda lo mismo en esta planta con el fin de asegurar también cumplir con la normativa.
- Al igual que se recomendaba en las plantas físico-químicas, en éstas se podría combinar el sistema de desinfección de rayos UV con un sistema de ozono, estos sistemas mejoran la eficacia de la etapa de desinfección sin interferir negativamente entre sí [33] [34]. Además, contribuirían a reducir los niveles de DQO residual.
- En estas plantas también sería recomendable implementar un sistema específico para el tratamiento de los lodos generados. Como alternativas viables, al igual que para las plantas físico-químicas, se sugieren métodos como los filtros prensa o la digestión anaerobia.

5.2.2 Líneas futuras

Tras la realización de este estudio serán propuestas unas posibles líneas de investigación que quedarían abiertas:

- Realizar este estudio en unidades de la Armada de la misma clase que los buques ya estudiados. Es el caso del Cantabria, el cual dio unos resultados muy diferentes a los de la F-102 pese a ser plantas con el mismo sistema de tratamiento. Sin embargo, de su mismo tipo es el Patiño, estudiar la planta de este buque para discernir si es un problema puntual o no de esta planta. Lo mismo sería para las F-100 o para los buques que cuentan con plantas biológicas como es el caso del Ysabel y el Tarifa para poder contrastar los datos con los del Cartagena y tener un mejor análisis de su rendimiento.
- En una misma unidad estudio del rendimiento de la planta en diferentes momentos a lo largo de un año, no solo para descartar resultados alterados por algún suceso puntual, también para analizar cómo opera la planta al estar navegando, si hay cambios y a qué se deben esas variaciones.
- Un estudio sobre técnicas y métodos para la eliminación de contaminantes emergentes. Aunque actualmente no están regulados, es previsible que en el futuro sean incorporados a la normativa. Por ello, contar con un análisis previo en nuestras unidades resultaría de gran valor. Además, dicho estudio podría incluir propuestas de mejora aplicables a las plantas de tratamiento existentes, anticipándose así a futuras exigencias normativas. Estudio en profundidad en las plantas de tratamiento ya evaluadas y así poder identificar el origen de sus deficiencias (analizar los tiempos de retención en cada tanque, estudiar si los mantenimientos son efectivos, ...).
- Estudio de viabilidad de incorporación de sistemas complementarios para corregir las deficiencias y su posterior puesta a prueba en las unidades. Es el caso de la combinación de la desinfección con ozono y radiación ultravioleta, es de las tecnologías más prometedoras en este sector, pudiendo ser un gran avance la incorporación de tal sistema a las unidades nacionales.
- Estudio de la eliminación de contaminantes no estudiados en este TFG como es el caso de los coliformes o la DBO₅, los cuales vienen regulados además en el Convenio MARPOL.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Organización Mundial del Comercio, [En línea]. Available: https://www.wto.org/spanish/tratop_s/serv_s/transport_s/transport_maritime_s.htm. [Último acceso: 18 Enero 2025].
- [2] Banco Mundial, «Banco Mundial,» [En línea]. Available: <https://www.bancomundial.org/es/news/feature/2024/05/23/the-blue-economy-shoring-up-opportunities-for-island-nations?utm>. [Último acceso: 18 Enero 2025].
- [3] Comisión europea, «Seguridad marítima: el Consejo aprueba la Estrategia revisada de la UE y el Plan de Acción,» Comisión europea, [En línea]. Available: <https://www.consilium.europa.eu/es/press/press-releases/2023/10/24/maritime-security-council-approves-revised-eu-strategy-and-action-plan/>. [Último acceso: 24 Enero 2025].
- [4] OMI (Organización Marítima Internacional), «OMI (Organización Marítima Internacional),» [En línea]. Available: <https://www.imo.org/es/OurWork/Environment/Paginas/Sewage-Default.aspx>. [Último acceso: 18 Enero 2025].
- [5] OMI (Organización Marítima Internacional), «Convenio internacional para prevenir la contaminación por los buques, MARPOL 73/78 Anexo IV».
- [6] OMI (Organización Marítima Internacional), «Convenio internacional para prevenir la contaminación por los buques (MARPOL), 1973,» 1973.
- [7] E. García-Gómez, «Identification of emerging contaminants in greywater emitted from ships by a comprehensive LC-HRMS target and suspect screening approach,» *ELVESIER*, vol. 366, 2025.
- [8] OMI (Organización Marítima Internacional), «Protocolo de 1978 relativo al Convenio internacional para prevenir la contaminación por los buques, 1973,» 1978.
- [9] OMI (Organización Marítima Internacional), «Resolución MEPC.157(55),» 2006.
- [10] OMI (Organización Marítima Internacional), «Resolución MEPC.227(64),» 2012.
- [11] W. Burkhardt, *Bacteriological Analytical Manual*, 2002.

- [12] Instituto del Agua, «Materia Orgánica en Aguas Residuales: Una Mirada Profunda a su Impacto y Tratamiento,» [En línea]. Available: <https://institutodelagua.es/aguas-residuales/materia-organica-en-aguas-residuales/>. [Último acceso: 15 Febrero 2025].
- [13] Comisión europea, «El agotamiento del oxígeno en los ecosistemas acuáticos,» [En línea]. Available: <https://cordis.europa.eu/article/id/90958-oxygen-depletion-in-aquatic-ecosystems/es>. [Último acceso: 5 Febrero 2025].
- [14] Hach, «Sólidos totales y disueltos (TSS y TDS) - Parámetros de calidad del agua,» [En línea]. Available: <https://es.hach.com/parameters/solids>. [Último acceso: 15 Febrero 25].
- [15] Y. Zhang, B. Xian, W. Sun, R. Lu, Q. Zhang, M. Wang, D. Xu, H. Liu, S. Bai y M. Fu, «The Environmental Hazards and Treatment of Ship's,» *Toxics*, vol. 12, nº 11, p. 826, 2024.
- [16] M. A. Alkhalidi, Z. H. Al-Nasser y H. A. Al-Sarawi, «Environmental Impact of Sewage Discharge on Shallow Embayment and Mapping of Microbial Indicators,» *Frontiers in Environmental Science*, vol. 10, 2022.
- [17] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, «Impacto de la eutrofización en el uso y calidad de las aguas,» [En línea]. Available: <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/proteccion-eutrofizacion/impacto.html>. [Último acceso: 5 Febrero 2025].
- [18] K. Y. Bell, M. J. M. Wells, K. A. Traexler, M.-L. Pellegrin, A. Morse y J. Bandy, «Emerging Pollutants,» *Water Environment Research*, vol. 83, nº 10, pp. 1906-1984, 2011.
- [19] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, «Contaminantes emergentes,» [En línea]. Available: <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/contaminantes-emergentes.html?utm>. [Último acceso: 15 Febrero 2025].
- [20] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, «Lista de Observación,» [En línea]. [Último acceso: 15 Febrero 2025].
- [21] J. O. Osuoha, B. O. A. Ejileugha y Chisom, «Pharmaceuticals and personal care products as emerging contaminants: Need for combined treatment strategy,» *Journal of Hazardous Materials Advances*, vol. 9, 2023.
- [22] L. Westhof, S. Köster y M. Reich, «Occurrence of micropollutants in the wastewater streams of cruise ships,» *Emerging Contaminants*, vol. 2, nº 4, pp. 178-184, 2016.
- [23] CORDIS | European Commission, «¿Debería preocuparnos la presencia de fármacos en el abastecimiento de agua?,» [En línea]. Available: <https://cordis.europa.eu/article/id/451346-should-we-worry-about-drugs-in-the-water-supply/es>. [Último acceso: 15 Febrero 2025].
- [24] J. L. Wilkinson, A. B. Boxall, D. W. Kolpin y C. Teta, «Pharmaceutical pollution of the world's rivers,» *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 119, nº 8, 2022.
- [25] ONU, «How drug-resistant pathogens in water could spark another pandemic,» [En línea]. Available: <https://www.unep.org/es/noticias-y-reportajes/reportajes/como-los-patogenos-resistentes-los-medicamentos-presentes-en-el>. [Último acceso: 15 Febrero 2022].
- [26] S. Xu, J. Ma, R. Ji, K. Pan y A.-J. Miao, «Microplastics in aquatic environments: Occurrence, accumulation, and biological effects,» *Science of The Total Environment*, vol. 703, 2020.

- [27] L. C. d. Sá, M. Oliveira, F. Ribeiro, T. L. Rocha y M. N. Futter, «Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: What do we know and where should we focus our efforts in the future?,» *Science of The Total Environment*, vol. 645, 2018.
- [28] Metcalf & Eddy, *Wastewater Engineering*, McGraw Hill Education, 2014.
- [29] Y. Lorenzo-Acosta, «Estado del arte del tratamiento de aguas por coagulación-floculación,» *ICIDCA*, nº 2, pp. 10-17, 2006.
- [30] S. K. Bhatti y M. S., «Chlorination of secondary treated wastewater with sodium hypochlorite (NaOCl): An effective single alternate to other disinfectants,» *Heliyon*, vol. 8, nº 11, 2022.
- [31] H. Lu, X. Wang, X. Li y X. Zhang, «Study on the Disinfection Efficiency of the Combined Process of Ultraviolet and Sodium Hypochlorite on the Secondary Effluent of the Sewage Treatment Plant,» *Processes*, vol. 10, nº 8, p. 1622, 2022.
- [32] I. Kim, N. Yamashita y H. Tanaka, «Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, nº 2, pp. 1134-1140, 2009.
- [33] K. M. S. Hansen y H. R. Andersen, «Energy Effectiveness of Direct UV and UV/H₂O₂ Treatment of Estrogenic Chemicals in Biologically Treated Sewage,» *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, nº 1, p. 270320, 2012.
- [34] B. S. Oh, S. J. Park, H. G. Lee, K. S. Kim, K. H. Lee y J.-W. Kang, «Application of Ozone/UV Process for the Reclamation of Sewage Treatment Plant Effluent,» *Journal of Water and Environment Technology*, vol. 1, nº 2, pp. 141-153, 2003.
- [35] R. G. Rice, C. M. Robson, G. W. Miller y A. G. Hill, «Uses of ozone in drinking water treatment,» *Journal AWWA*, vol. 73, nº 1, pp. 44-57, 1981.
- [36] H. Wang, P. Sikora, C. Rutgersson, M. Lindh, T. Brodin, B. Björlenius, D. G. J. Larsson y H. Norder, «Differential removal of human pathogenic viruses from sewage by conventional and ozone treatments,» *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 221, nº 3, pp. 479-488, 2018.
- [37] United States Environmental Protection Agency (EPA), «Graywater Discharges from,» 2011.
- [38] Ž. Koboević, D. Mišković, R. Capor y N. Koboević, «Analysis of Sea Pollution by Sewage from Vessels,» *Sustainability*, vol. 14, nº 1, p. 263, 2022.
- [39] R. V. Caro, «Fundación Exponav en Ferrol,» [En línea]. Available: <https://exponav.org/blog/puertos-y-buques/sistemas-de-tratamiento-de-aguas-residuales-a-bordo/>. [Último acceso: 19 Febrero 2025].

ANEXO I: IMPLICACIONES SOCIALES, Y/O ECONÓMICAS, Y/O AMBIENTALES

El presente estudio aborda un tema de especial relevancia en el contexto actual de sostenibilidad y protección del medio marino. A lo largo del trabajo se evidencia una clara conciencia respecto a las implicaciones ambientales, sociales y económicas asociadas a esta problemática.

1. Implicaciones ambientales

El núcleo del estudio se orienta a la protección del medio marino frente a los efectos nocivos de vertidos insuficientemente tratados.

- Puesta en contexto sobre el impacto de los vertidos sobre ecosistemas acuáticos, biodiversidad y calidad del agua (Secciones 1.1 y 1.2).
- Análisis de la normativa que regula los vertidos al mar, así como los contaminantes convencionales y emergentes en estos vertidos (Sección 2).
- Propuestas sostenibles como el uso de ozono y radiación UV frente a desinfectantes clorados, que generan subproductos residuales (Sección 5.2).

2. Implicaciones sociales

El estudio reconoce los posibles efectos indirectos sobre la salud pública y el bienestar de comunidades costeras.

- Impacto socioeconómico sobre actividades como pesca y turismo, claves para muchas poblaciones costeras (Sección 1.1).
- Riesgos sanitarios asociados a la exposición a productos farmacéuticos y la aparición de resistencias antimicrobianas (Sección 2.2).

3. Implicaciones económicas

El enfoque económico se complementa con una evaluación de la eficiencia de los sistemas de tratamiento.

- Ajustes en la dosificación de coagulantes y floculantes, que permitirían reducir el consumo de reactivos sin comprometer el rendimiento (Sección 5.2.1).
- Optimización operativa mediante mejoras propuestas que suponen una gran inversión en estos nuevos sistemas (Sección 5.2.1)

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

El presente Trabajo Fin de Grado no solo aborda una problemática técnica relacionada con el tratamiento de aguas residuales en buques de la Armada, sino que también se enmarca en un contexto de creciente responsabilidad ambiental, ética y social. En la realización del trabajo, se ha tomado en consideración el impacto que la gestión de las aguas residuales tiene no solo en el medio marino, sino también en la salud humana, las comunidades costeras y la sostenibilidad global.

1. Reflexión ética

Existe una responsabilidad moral en minimizar el impacto ambiental de actividades humanas, especialmente en entornos tan frágiles como los ecosistemas marinos. Aunque los buques militares están en ocasiones exentos del cumplimiento de ciertos estándares civiles por su naturaleza operativa, este trabajo parte de la convicción de que dicha excepción no debe justificar un menor compromiso con la protección ambiental. Desde un punto de vista ético, las fuerzas armadas deben actuar como ejemplo en la aplicación de tecnologías limpias y sostenibles, incluso cuando no están legalmente obligadas a ello. Este punto se aborda en la Sección 1.

2. Reflexión social

Los vertidos de aguas residuales mal tratadas pueden generar efectos adversos en la salud pública, especialmente a través de la bioacumulación de contaminantes en especies marinas que forman parte de la dieta humana. Asimismo, la contaminación de aguas próximas a zonas costeras puede perjudicar sectores económicos clave como la pesca o el turismo, afectando al bienestar de muchas comunidades. Estos aspectos se abordan en:

- Sección 1.1 (Introducción): Donde se expone el impacto de los vertidos sobre sectores socioeconómicos.
- Sección 2.2.2 (Contaminantes emergentes): Donde se plantea el riesgo sanitario vinculado a la presencia de fármacos en el agua.