Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Optimización de un reactor electroquímico para potabilización y producción simultánea de hidrógeno a partir de agua de mar

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Antezana Coronado, Jhoseph Alessandro

DIRECTORES: Feijoo Conde, Jorge

Maceiras Castro, Rocío

Alfonsín Pérez, Víctor

CURSO ACADÉMICO: 2021-2022

Universidade Vigo

Centro Universitario de la Defensa
en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Optimización de un reactor electroquímico para potabilización y producción simultánea de hidrógeno a partir de agua de mar

Grado en Ingeniería Mecánica

Intensificación en Tecnología Naval

Cuerpo General

Universidade Vigo

RESUMEN

En la actualidad, la escasez de agua y la demanda energética mundial van ganando más notoriedad en la sociedad debido a las altas exigencias que generan las necesidades básicas humanas. Estos problemas representan un desafío a superar, ya que, los recursos no renovales se continúan agotando a medida que el consumo mundial se agudiza. Por lo que, el objetivo de recientes estudios profundiza en la búsqueda de un método que pueda satisfacer aquellas necesidades humanas, a la vez que, acredite un mayor protagonismo a las energías renovables.

El propósito del presente trabajo es la optimización del método de electrólisis en el que, mediante el uso de un reactor, conlleve a la producción de agua potable e hidrógeno simultáneamente. Los resultados obtenidos muestran una clara reducción de sulfatos y cloruros, siendo este último el compuesto complicado de reducir; además, se observó una gran capacidad de producción de hidrógeno a medida que incrementaba la intensidad eléctrica.

Las conclusiones generales deducidas de los resultados obtenidos en la fase experimental señalan que, se debería continuar con el estudio del presente método electroquímico para encontrar un equilibrio que satisfaga la problemática hídrica y favorezca el uso de las energías renovables sostenibles en un futuro próximo.

PALABRAS CLAVE

Electrólisis, Agua de mar, Reactor, Hidrógeno, Agua potable

AGRADECIMIENTOS

Ante todo, primero quiero agradecer a Dios por permitirme haber llegado a esta etapa que es tan importante para mí. También agradecer a la Marina de Guerra del Perú por haberme brindado la oportunidad de recibir una formación universitaria y militar en la Escuela Naval Militar de Marín, en la que, junto a mi recordada promoción 422-152 pasamos gratas y hermosas experiencias que quedaran grabadas en nuestras memorias.

Segundo, quiero agradecer a mis padres y hermanos que son el motor y motivo de todo esfuerzo que he podido pasar, gracias a sus palabras de fortaleza y buenos deseos hacen que cada día valga la pena. Agradecer a mis amigos, sobre todo al Team Plantas, que también fueron buenos consejeros cuando el ánimo era escaso.

Agradecer a mis tutores, al Sr. Feijoo, Sra. Maceira y Sr. Alfonsín que, gracias a la constante dedicación y enorme interés impuesto, este trabajo ha salido a relucir.

Con todo lo mencionado anteriormente, concluyo en decir que me siento muy agradecido con la vida por cada momento regalado con las mejores personas que he podido conocer, sin duda estos cinco años de escuela nos servirán de anécdotas cuando el blanco se asiente sobre nuestros cabellos y las arrugas llamen a nuestra puerta. Gracias a todos por todo y muchas gracias Dios mío por tanto.

CONTENIDO

Contenido 1

Índice de Figuras 3

Índice de Tablas 6

1 Introducción y Objetivos 7

1.1 Descripción 7

1.2 Carencia de agua 8

1.3 Demanda energética 10

1.4 Propuesta de soluciones 12

1.5 Viabilidad en la Armada Española 14

1.6 Objetivos 14

2 Estado del arte 16

2.1 Desarrollo de los diferentes métodos de obtención de agua potable 16

2.1.1 Destilación Súbita Multietapa (DSM) 17

2.1.2 Destilación por Efecto Múltiple (DEM) 18

2.1.3 Destilación por Compresión de Vapor (DCV) 19

2.1.4 Congelación 20

2.1.5 Electrodiálisis 21

2.1.6 Ósmosis Inversa 21

2.1.7 Desalación con Energías Renovables 22

2.2 Desarrollo de los métodos de obtención de hidrógeno 24

2.2.1 Reformado de hidrocarburos 25

2.2.2 Oxidación parcial de hidrocarburos 26

2.2.3 Gasificación del carbón 27

2.2.4 Electrólisis del agua 27

2.2.5 Procesos termoquímicos del agua 27

2.2.6 Fotocatálisis 28

2.2.7 Fotoelectrólisis 29

2.2.8 Biomasa 29

2.3 El proceso de electrólisis y sus diferentes configuraciones 30

2.3.1 Electrólisis Alcalina 30

2.3.2 Electrólisis de óxido sólido 31

2.3.3 Electrólisis de Membrana de Intercambio de Protones (MIP) 32

3 Desarrollo del TFG 33

3.1 Reactor empleado....33
3.1.1 Diseño de la celda electrolítica....34
3.1.2 Descripción de la celda electrolítica....36
3.1.3 Configuraciones evaluadas....37
3.2 Funcionamiento....43
3.2.1 Fase inicial....43
3.3 Materiales empleados....45
3.3.1 Electrodos inertes....45
3.3.2 Materiales tamponantes del pH....46
3.4 Metodología....47
3.4.1 Pretratamiento del agua de mar....47
3.4.2 Caracterización de las Membranas Iónicas....48
3.4.3 Obtención y Análisis del agua potable....50
3.4.4 Obtención y Registro de caudales del hidrógeno....52
4 Resultados....54
4.1 Ensayos....54
4.1.1 Pretratamiento del agua....54
4.1.2 Caracterización de las membranas....57
4.1.3 Análisis del agua de potable resultante....59
4.1.4 Registro de caudales del hidrógeno....66
5 Conclusiones y líneas futuras....68
5.1 Conclusiones....68
5.2 Líneas futuras....68
6 Bibliografía....70
Anexo I: Determinación de sulfatos y cloruros....74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Consumo de agua dulce como parte de los recursos internos, 2017 [29].....9
Figura 1-2 Estimación de reservas de Petróleo en 2012 y distribución geográfica [10].....11
Figura 1-3 Estimación de reservas de Carbón en 2012 y distribución geográfica [10] 11
Figura 1-4 Estimación de reservas de Gas Natural en 2012 y distribución geográfica [10].....11
Figura 1-5 Procesos de producción de hidrógeno que requieren electricidad o luz solar [13] 13
Figura 1-6 Elección entre técnicas y procesos que faciliten la producción de hidrógeno y potabilización de agua simultánea 13
Figura 2-1 Diagrama esquemático del Proceso DSM [30].....18
Figura 2-2 Diagrama esquemático del Proceso DEM [30] 19
Figura 2-3 Diagrama esquemático del Proceso DCV [30].....20
Figura 2-4 Diagrama esquemático del Proceso de Congelación.....20
Figura 2-5 Diagrama esquemático del Proceso de Electrodiálisis [31].....21
Figura 2-6 Diagrama esquemático del Proceso de Ósmosis Inversa [30].....22
Figura 2-7 Diagrama esquemático de Paneles solares acoplados al Proceso DEM [30] 23
Figura 2-8 Diagrama esquemático de Energía Solar aprovechado en el Proceso de Destilación con Membranas [30].....23
Figura 2-9 Diagrama esquemático de Paneles Solares acoplados al Proceso de Ósmosis Inversa [30] 24
Figura 2-10 Diagrama esquemático del Proceso de Reformado [32].....26
Figura 2-11 Diagrama del Proceso de Oxidación Parcial [33].....26
Figura 2-12 Diagrama esquemático del Proceso de Gasificación del carbón [34].....27
Figura 2-13 Diagrama esquemático del Proceso de Fotocatálisis [35] 28
Figura 2-14 Diagrama esquemático del Proceso de Fotoelectrólisis [35].....29
Figura 2-15 Diagrama esquemático del Proceso de Gasificación de la Biomasa [34].....30
Figura 2-16 Esquema del Proceso de Electrólisis Alcalina [34] 31
Figura 2-17 Esquema del Proceso de Electrólisis de Óxido Sólido [34] 31
Figura 2-18 Esquema del Proceso de Electrólisis MIP [34].....32
Figura 3-1 Esquema de los materiales usados en los reactores 33
Figura 3-2 Imagen y medidas de la celda asimétrica 34
Figura 3-3 Imagen y medidas de una celda simétrica 34
Figura 3-4 Imagen y medidas de una celda pequeña.....35
Figura 3-5 Imagen y medidas de los apoyos 35
Figura 3-6 Imagen y medidas de la varilla roscada.....35
Figura 3-7 Imagen y medidas de las juntas tóricas.....36
Figura 3-8 Imagen y medidas de las juntas de goma.....36

Figura 3-9 Esquema de los compartimentos y principales componentes en el ensayo 1 37
Figura 3-10 Diagrama esquemático del ensayo 1.....39
Figura 3-11 Diagrama esquemático del ensayo 2.....39
Figura 3-12 Diagrama esquemático del ensayo 3.....40
Figura 3-13 Diagrama esquemático del ensayo 4.....40
Figura 3-14 Diagrama esquemático del ensayo 5.....41
Figura 3-15 Diagrama esquemático del ensayo 6 y 7.....41
Figura 3-16 Diagrama esquemático del ensayo 8.....42
Figura 3-17 Diagrama esquemático del ensayo 9 y 10.....43
Figura 3-18 Circuito eléctrico con electrodo bipolar de los ensayos 44
Figura 3-19 Circuito eléctrico sin electrodo bipolar de los ensayos 44
Figura 3-20 Multímetro 45
Figura 3-21 Electrodos utilizados en los ensayos 45
Figura 3-22 A) Celda rellena de $CaCO_3$ y caolín, B) Celda rellena de caolín 46
Figura 3-23 A) Membrana aniónica, B) Membrana catiónica 47
Figura 3-24 A) Imagen en Google Earth de donde se extrajo el agua de mar, B) Propiedades del agua de mar.....47
Figura 3-25 Caracterización de membranas: a) Ensayo 1 ; b) Ensayo 2 49
Figura 3-26 Diagrama esquemático de la caracterización de la membrana catiónica.....49
Figura 3-27 Diagrama esquemático de la caracterización de la membrana aniónica.....50
Figura 3-28 Espectrofotómetro.....51
Figura 3-29 Ejemplo del cambio de color cuando se calcula la concentración de cloruros.....52
Figura 3-30 A) papel reactivo indicador de pH; B) pHmetro 52
Figura 3-31 Reactores en serie con globos llenos de hidrógeno gas.....53
Figura 4-1 Reducción de la concentración de cloruros añadiendo una disolución saturada de NaOH 56
Figura 4-2 Porcentajes de reducción añadiendo una disolución saturada de NaOH.....56
Figura 4-3 Reducción de la concentración de cloruros añadiendo una disolución de NaOH al 30% 56
Figura 4-4 Porcentajes de reducción añadiendo una disolución de NaOH al 30%.....57
Figura 4-5 Ensayo 1-Membrana catiónica; A) Evolución de la c. cloruros en el compartimento anódico; B) Evolución de la c. cloruros en el compartimento catódico 57
Figura 4-6 Ensayo 2-Membrana catiónica; A) Evolución de la c. cloruros en el compartimento anódico; B) Evolución de la c. cloruros en el compartimento catódico 58
Figura 4-7 Ensayo 1-Membrana aniónica; A) Evolución de la c. cloruros en el compartimento anódico; B) Evolución de la c. cloruros en el compartimento catódico 58
Figura 4-8 Ensayo 2-Membrana aniónica; A) Evolución de la c. cloruros en el compartimento anódico; B) Evolución de la c. cloruros en el compartimento catódico 59

Figura 4-9 Gráfica de dispersión de la intensidad eléctrica durante los ensayos con electrodo bipolar 60
Figura 4-10 Gráfica de dispersión de la intensidad eléctrica durante los ensayos sin electrodo bipolar 61
Figura 4-11 Gráfica de dispersión de los valores de pH durante los ensayos 62
Figura 4-12 Gráfica de dispersión de las concentraciones de sulfatos durante los ensayos.....63
Figura 4-13 Gráfica de dispersión de la concentración de cloruros durante los ensayos.....64
Figura 4-14 Comparativa entre los valores permisibles de pH del agua potable y los resultados obtenidos 65
Figura 4-15 Comparativa entre los valores permisibles de C. de sulfatos y los resultados obtenidos 66
Figura 4-16 Comparativa entre los valores permisibles de C. de cloruros y los resultados obtenidos 66
Figura 4-17 Gráfica de dispersión del volumen obtenido en el noveno ensayo.....67
Figura 4-18 Registro de caudales de hidrógeno a intervalos de intensidades en el décimo ensayo.67

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 Distribución de agua en la tierra [3].....8

Tabla 1-2 Uso de agua en el mundo [3] 8

Tabla 2-1 Clasificación de los procesos de desalinización [3].....17

Tabla 2-2 Clasificación de los procesos de producción de hidrógeno [19].....25

Tabla 3-1 Resumen de las configuraciones realizadas en los ensayos.....38

Tabla 4-1 Parámetros iniciales del agua de mar fresca 54

Tabla 4-2 Parámetros de las aguas de partida en función del pretratamiento realizado en cada uno de los diez ensayos realizados 54

Tabla 4-3 Registro del potencial medio e intensidad eléctrica durante los ensayos 59

Tabla 4-4 Resultados finales del valor de pH en los ensayos 62

Tabla 4-5 Resultados finales de la concentración de sulfatos en los ensayos; Se ha colocado el valor de 0 en aquellos ensayos donde la reducción es mínima o negativa.....63

Tabla 4-6 Resultados finales de la concentración de cloruros en los ensayos; Se ha colocado el valor de 0 en aquellos ensayos donde la reducción es mínima o negativa.....64

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Descripción

El presente apartado busca plantear los problemas que se pretenden solucionar, brindando información sobre aquellas cuestiones con las que vamos a lidiar para darle una factible y constructiva solución. Una de las principales preocupaciones en general es la de la contaminación ambiental y todas las consecuencias que esta conlleva. Es bien sabido que el mayor componente que contamina el medioambiente es el dióxido de carbono que se genera debido a la combustión de los combustibles fósiles, los cuales siguen teniendo un enorme peso en la demanda energética mundial, ya que, el 70% de la energía eléctrica consumida es producida mediante el uso del combustible fósil [1]. En pocas palabras, mientras sigan existiendo mecanismos que no apoyen el desarrollo e implantación de energías verdes, se continuará contaminando el medio.

Esta preocupación se ha visto reflejada en la mayoría de los países del mundo entero, como se demuestra mediante la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible, en donde se pueden encontrar 17 objetivos y 169 metas que la Organización de la Naciones Unidas pretende cumplir para el 2030. Entre los 17 objetivos que se reseñan en dicha agenda, figura un objetivo que está relacionado con el problema señalado anteriormente, siendo: “Garantizar el acceso a una energía asequible, fiable, sostenible y moderna para todos” [2].

La búsqueda de nuevas formas de conseguir energía renovable y poco contaminante se están desarrollando a medida que pasan los años. Se podría poner como ejemplo, el reemplazo de hidrógeno como combustible ante el combustible fósil, su obtención se realizaría mediante un listado de métodos existentes que serán explicados posteriormente en el apartado de Desarrollo de los métodos de obtención de hidrógeno, teniendo como resultado una considerable fuente de hidrógeno dispuesta a ser utilizada.

Otro objetivo relacionado con la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible es el de “Garantizar la disponibilidad y la gestión sostenible del agua y el saneamiento para todos”. Al igual que el combustible fósil, el agua es un recurso no renovable, esto quiere decir que en algún momento se agotará el recurso, siendo otra gran preocupación para la Organización de las Naciones Unidas. Por ello, para asegurar que se cumplan los dos objetivos reseñados anteriormente, la finalidad de este trabajo es llevar a cabo un reactor que genere agua potable e hidrógeno a partir de un recurso de gran abundancia como lo es el agua de mar, con la intención de optimizar dicho reactor hasta el punto de generar agua potable e hidrógeno en plenas condiciones de consumo y uso, respectivamente [2].

1.2 Carencia de agua

La totalidad de agua en la tierra se distribuyen de la siguiente manera (Tabla 1-1): el 97,6% en océanos y mares, el 1,9% en casquetes polares, el 0,5% en aguas subterráneas, el 0,02% en aguas superficiales, el 0,01% en aguas del suelo, el 0,001% en la atmósfera. De manera que alrededor del 3% de la totalidad del agua se podría considerar como agua dulce; quitando el 1,9% en forma de hielo, sólo quedaría un 1% de agua dulce para el consumo en todos los hogares del planeta [3].

	AGUA EN LA TIERRA			
	Área $km^2.10^6$	**Volumen $km^3.10^6$**	**%**	**Altura equivalente (m)**
Océanos y mares	362	1350	97,6	2.650
Casquetes polares	17	26	1,9	50
Subterránea	131	7	0,5	14
Superficial	1,5	0,3	0,02	0,6
Del Suelo	131	0,2	0,01	0,4
Atmosférica	510	0,02	0,001	0,004
Total	510	1,383	100,03	2.715

Tabla 1-1 Distribución de agua en la tierra [3]

Si a este porcentaje de agua dulce tan pequeño le añadimos las complicaciones por demanda, disminución en la disponibilidad y deterioro en su calidad, esto genera un problema de gran magnitud a nivel mundial y se prevé que esta problemática aumente, debido al consumo que debe satisfacer cada país a medida que crezca la población mundial. A continuación, se muestra la Tabla 1-2 con el uso de agua consumido en 4 años diferentes, teniendo un severo aumento mientras transcurren los años [3].

USO DE AGUA EN EL MUNDO							
	Consumo total	**Agricultura**		**Industria**		**Agua potable**	
Año	**km^3/año**	**km^3/a**	**(%)**	**km^3/a**	**(%)**	**km^3/a**	**(%)**
1900	400	350	87,5	30	7,5	20	5
1950	1.100	820	74,5	220	20	60	5,5
1975	3.000	2200	73	650	22	150	5
2000	5.000	3400	68	1250	25	350	7

Tabla 1-2 Uso de agua en el mundo [3]

Aproximadamente en el año 2000, diversas instituciones internacionales advertían sobre una tensión por la escasez de agua, y se fijaba el año 2025 como fecha en la que más de 48 países afrontarían la problemática de escasez de agua, siendo preocupante para aquellos países con un alto estrés de consumo, como se puede apreciar en la Figura 1-1. En 1972 el Cercano Oriente se quedó sin agua cuando apenas su población era de 122 millones y como ejemplo más reciente, en 2018 la ciudad africana de Ciudad

del Cabo casi llega a su Día Cero, el cual se interpreta como la temible falta de agua. En la actualidad, la mayoría de los países continúan extrayendo agua de sus reservas, dando algún ejemplo como: Jordania extrae cada año un 30% más del agua que se repone, Israel supera en un 15% del consumo cada año, Arabia Saudí consume alrededor de 5200 millones de metros cúbicos de agua cada año, en China sus capas freáticas acuíferas del norte han descendido treinta y siete metros en treinta años [4].

Siguiendo con los principales sectores que consumen agua aparte del consumo doméstico, encontramos al sector agropecuario como el que mayor agua consume en el planeta con un uso del 86% del total de agua dulce en el mundo. Esta actividad es responsable de la pérdida de ecosistema naturales en todo el planeta, ya que, están involucrados la tala de bosques, venta de madera, conversión de tierra en sembradíos, etc. Contradictoriamente, la actividad más interesada en obtener agua es la que se encarga de devastar sus fuentes [4].

El segundo gran consumidor de agua es la industria y el sector eléctrico con un 12%, siendo la industria responsable de la mayor parte de contaminación de agua dulce. Consecuentemente, estos sectores dejarían tan sólo un 2% para el consumo doméstico de agua potable [4].

Añadiendo una grave consecuencia que favorece a la falta de agua, es la gran influencia que existe entre el cambio climático y las precipitaciones. Esto se debe a que el aumento de la temperatura anual en el planeta genera una mayor evaporación sobre la superficie, provocando el incremento y duración de las sequías. Además, el aumento de temperatura en el medio genera una mayor capacidad de retención de partículas de agua en el aire, provocando que su posterior descarga sea de forma torrencial originando fuertes tormentas, intensas lluvias tropicales, ciclones tropicales, entre otros. Por lo tanto, en las regiones donde usualmente llueve durante una correspondiente estación, lloverá más de lo normal causando inundaciones y formaciones de escorrentías. Mientras que, en las regiones donde usualmente existen áreas secas durante una respectiva estación, tendrán un excesivo tiempo de sequía [5].

Los efectos de los extremos hidrológicos manifiestan la descarga torrencial de lluvia en un corto periodo de tiempo, impidiendo que la tierra absorba correctamente los nutrientes y minerales para las plantas, generando una inundación local y escorrentías, dejando la tierra mucho más seca al final del día. El reducido tiempo también afecta a la regeneración de los acuíferos, ocasionando una disminución de la cantidad de agua disponible en el planeta. Por otro lado, las sequías se manifiestan cada vez más intensas, provocando incendios forestales y grandes olas de calor [5].

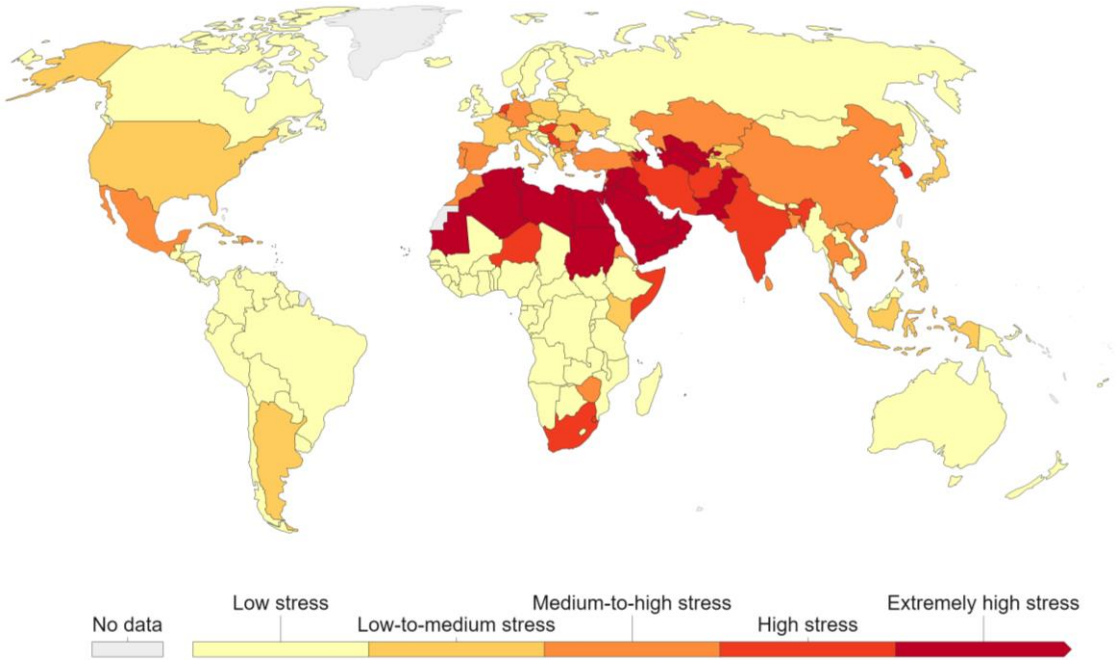

Figura 1-1 Consumo de agua dulce como parte de los recursos internos, 2017 [29]

1.3 Demanda energética

El ser humano desde siempre ha buscado una idea o forma para amenizar los esfuerzos como ayuda para el trabajo, estos ingenios que se han ocurrido a lo largo de la historia han sido factores claves para el desarrollo de la humanidad.

Retrocediendo hacia la época en dónde aún no se explotaba el combustible como se hace actualmente, el desarrollo de una máquina que aproveche la combustión del combustible fósil con el objetivo de obtener energía mecánica, térmica o eléctrica ha sido una de las principales revoluciones en la industria. Se podría decir que desde aquel hecho la humanidad ha ido mejorando y desarrollando dicha idea.

En un principio, se consideraba que los compuestos químicos emitidos podrían ser asimilados por la propia naturaleza, transformándolos en sustancias inocuas, es decir, que la propia naturaleza se bastaba de sí misma para recuperarse del daño antropogénico. Posteriormente, como consecuencia del descubrimiento de la persistencia y bioacumulación de los agentes contaminantes, entre los años 1960-1970 se detectaron algunos compuestos letales para el medioambiente como el clorofluorocarbono, por lo que no se tuvo más remedio que prohibir su producción, también se descubrieron las dioxinas emitidas por parte de la incineración de determinados compuestos. Consecuentemente, el descubrimiento de estos compuestos junto a su incremento fue encaminando a una conciencia ecológica en la sociedad con medidas para evitar su dispersión e incremento en el ecosistema [6].

A continuación, se dará un ejemplo sobre la estimación de los recursos de combustible fósil. En la actualidad, el consumo de los derivados del petróleo se desglosa de la siguiente manera: 62,3% en transporte, 16,8% en usos energéticos (principalmente petroquímica), 12% agricultura, servicios públicos y comerciales, 8,9% en industria. En el 2011, la Agencia Internacional de la Energía señaló que cerca del 93% de la energía utilizada provenía de los derivados del petróleo. Con estos datos se puede apreciar la real importancia que tiene el petróleo y sus derivados actualmente, sobre todo en el transporte [7].

Las cifras de reservas probadas mundiales se han ido incrementando con el paso del tiempo, en 1992 se pronosticaba que con las reservas de aquel entonces garantizaba un consumo mundial durante un aproximado de cuarenta y dos años, a finales del 2012, debido a los recientes descubrimientos y hallazgos de esa fecha, los países y regiones con mayores reservas según la Figura 1-2, Figura 1-3 y Figura 1-4 podían garantizar que la duración del consumo mundial aumente a 52 años. Dichos recientes descubrimientos han dado un pequeño alivio, pero aún continúa representando una clara preocupación sobre el problema energético mundial.

En la actualidad, las tensiones geopolíticas debido al uso del combustible fósil son cada vez más problemáticas. Por ejemplo, la Unión Europea consume un 70% de gas natural para producir energía, siendo un 40% las importaciones que brinda Rusia; además, existen países que son totalmente dependientes del gas natural ruso. Recientes proyectos pretenden conectar Rusia y Alemania con un gaseoducto, esto permite una disminución del precio del gas, pero una mayor dependencia de él. Por otro lado, no habría inconveniente en el uso de los actuales gaseoductos por parte de Rusia. Sin embargo, sus intereses y tensiones, con los países cercanos, hacen que se tome esta decisión [8].

En el caso de España, la ruptura de relaciones diplomáticas entre Marruecos y Argelia ha provoca la prohibición del paso de gas argelino por tierras marroquís. El gas natural argelino es suministrado a Europa, a través de España, mediante dos gaseoductos. Uno de los gaseoductos atraviesa tierras marroquíes cruzando el Estrecho hasta Tarifa, proporcionando un 22% del gas a España, mientras el segundo gaseoducto atraviesa el mar Mediterráneo llegando a Almería, proporcionando un 21% del gas a España. El hecho que prohibir el paso de gas por uno de los gaseoductos supone un gran aprieto para España, ya que, ocasionaría el alza de precio del gas o, en caso extremo, una escasez de energía [9].

Debido a los problemas indicados previamente, ha empezado una carrera a escala mundial sobre la búsqueda de nuevas formas de satisfacer nuestras necesidades energéticas como, por ejemplo: el

aprovechamiento de la energía solar, eólica, hídrica, entre otras [7]. Por lo que, ante el problema energético de hoy en día, este trabajo busca la optimización de una planta que pueda generar la suficiente cantidad de energía como para dejar de poco a poco el uso del combustible fósil.

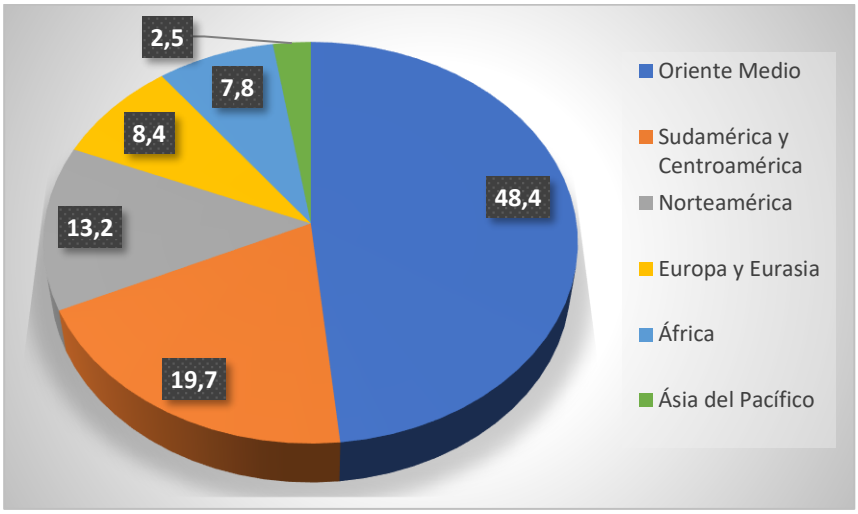

Figura 1-2 Estimación de reservas de Petróleo en 2012 y distribución geográfica [10]

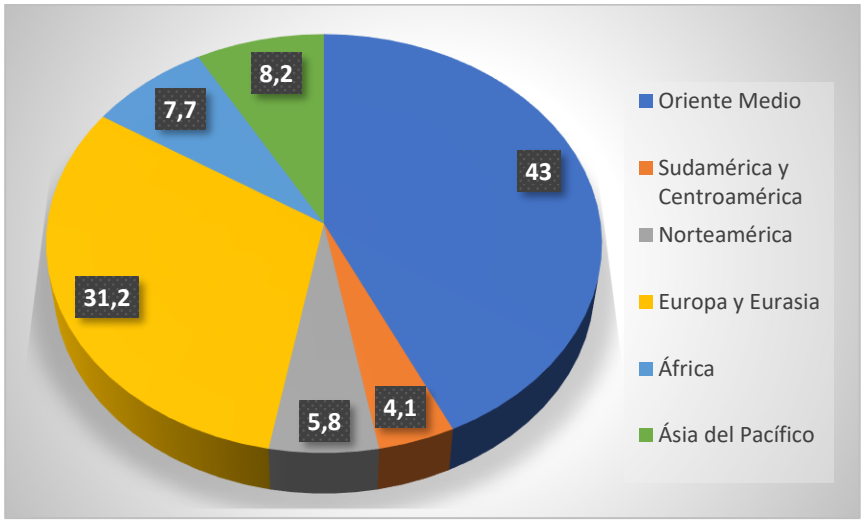

Figura 1-3 Estimación de reservas de Carbón en 2012 y distribución geográfica [10]

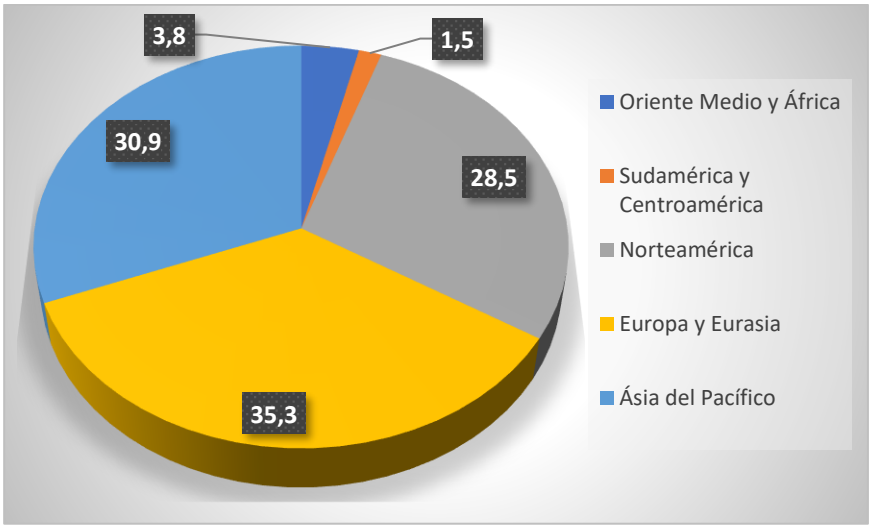

Figura 1-4 Estimación de reservas de Gas Natural en 2012 y distribución geográfica [10]

1.4 Propuesta de soluciones

Se han planteado en escena dos grandes preocupaciones que están ganando cada vez más notoriedad en el mundo entero, como lo son la carencia de agua y la demanda energética. En la búsqueda de soluciones para ambos problemas se requiere cierta coincidencia o similitud entre ambas técnicas para el desarrollo de un solo mecanismo que pueda hacer ambas funciones que son, producir agua potable atendiendo a los límites sanitarios establecidos por el organismo correspondiente, y una sostenible producción de hidrógeno que conlleve a una futura despreocupación sobre el combustible fósil.

En el caso de la escasez de agua, existen una serie de técnicas de potabilización de agua que están impuestas en diferentes países alrededor del globo, como ejemplo se pueden destacar las siguientes:

- Destilación
- Congelación
- Electrodiálisis
- Ósmosis inversa
- Intercambio iónico

A continuación, se darán breves particularidades que son destacables de cada una de las técnicas reseñadas anteriormente. Dentro de estos métodos, los de destilación y congelación llevan internamente un cambio de estado del agua, generando una gran cantidad de energía para poder realizar este cambio en comparación con la energía teórica de separación del agua pura a partir de una disolución. Así, para calentar cierta cantidad de agua de mar, de 20 a 100 ºC, y hacerla vapor, es preciso aportar más cantidad de energía que para separar el agua de una solución salina. A pesar de esto, los métodos de destilación tienen preferencia respecto a los isotérmicos, como pueden ser la electrodiálisis y ósmosis, esto es debido a dos razones esenciales: 1) El empleo de energía calorífica es más barata que la mecánica o eléctrica; 2) Gran parte del calor necesario para el cambio de estado puede ser recuperado en el proceso de condensación del vapor a 100 ºC. Se debe tener en cuenta que el proceso de desalinización no trata de separar el agua de la sal, sino que es un proceso donde, partiendo del agua salada, se pueda separar en salmuera concentrada y agua dulce [11].

Por parte del problema energético, se plantea con frecuencia la cuestión de si las energías renovables, que engloba energía solar, eólica, hidráulica, geotérmica, marina y de biomasa, pueden proporcionar a largo plazo suficiente potencia como para continuar con la función normal de la economía global. Aunque en la actualidad, la mayor parte de estas energías renovables se encuentran en desarrollo para su optimización, estas energías aún representan un pequeño porcentaje de la producción energética global que crece con rapidez a medida que los países interesados establecen sus objetivos [12].

Un objetivo fijado hacia el futuro es la producción de hidrógeno como energía verde. Su almacenamiento de energía supone más beneficios que las baterías, las bombas de agua individuales y otros sistemas que cuentan con una capacidad limitada. Este compuesto es el medio universal para almacenar todo tipo de energías renovables, garantizando una estable producción de energía y transporte. Este elemento es el más abundante y ligero en el universo, generando agua y calor como subproductos cuando se aplica este tipo de fuente de energía. Por lo general, su obtención se realiza mediante el uso de combustibles fósiles, energías renovables y energía nuclear, según lo especificado en la Figura 1-5. Recientemente, la producción más económica de generar hidrógeno es a partir del gas natural, sin embargo, sería una contradicción, ya que, se pretende utilizar un método de generación que sea ecológico y poco dañino hacia el medioambiente [12]. Por lo que, para un mejor análisis señalaremos algunos de los procesos para la obtención de hidrógeno:

- De conversión química: Reformado, Gasificación y Pirólisis
- Termolíticos: Termólisis directa y por Ciclos Termoquímicos

- Electrolíticos: Electrólisis
- Biológicos: Fermentación, Digestión anaeróbica
- Fotónicos: Fotoelectrólisis, Fotobiólisis y Fotocatálisis

Describiendo amenamente los procesos. Para los dos primeros procesos se necesita un aporte de energía térmica, ya sea procedente de la combustión del propio recurso que se procesa o de una fuente externa. En el caso de los procesos electrolíticos, necesitan que se proporcione electricidad, independientemente de su origen. Mientras que en los procesos fotónicos simplemente se necesita la incidencia directa de radiación solar [13].

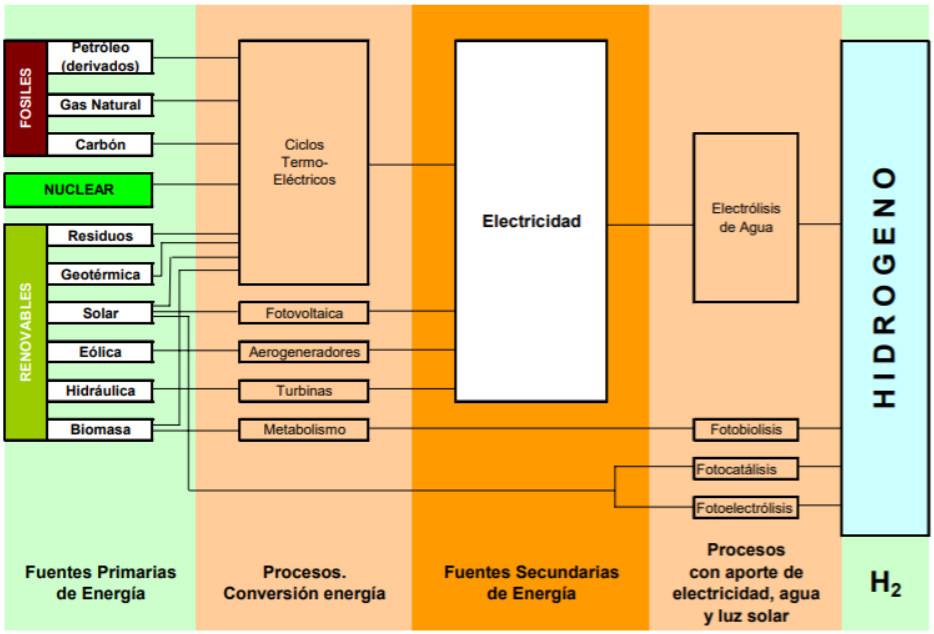

Figura 1-5 Procesos de producción de hidrógeno que requieren electricidad o luz solar [13]

Recogiendo las soluciones anteriormente mencionadas para los problemas de carencia de agua y el dilema energético. Se ha tenido a bien elegir, como posible solución para ambos contratiempos, la aplicación de electrólisis al agua de mar para obtener agua potable e hidrógeno, ya que, las reacciones que conllevan ambos procesos son similares entre sí. Para un mejor entendimiento, se mostrará a continuación un esquema indicando la clara elección del proceso de electrólisis.

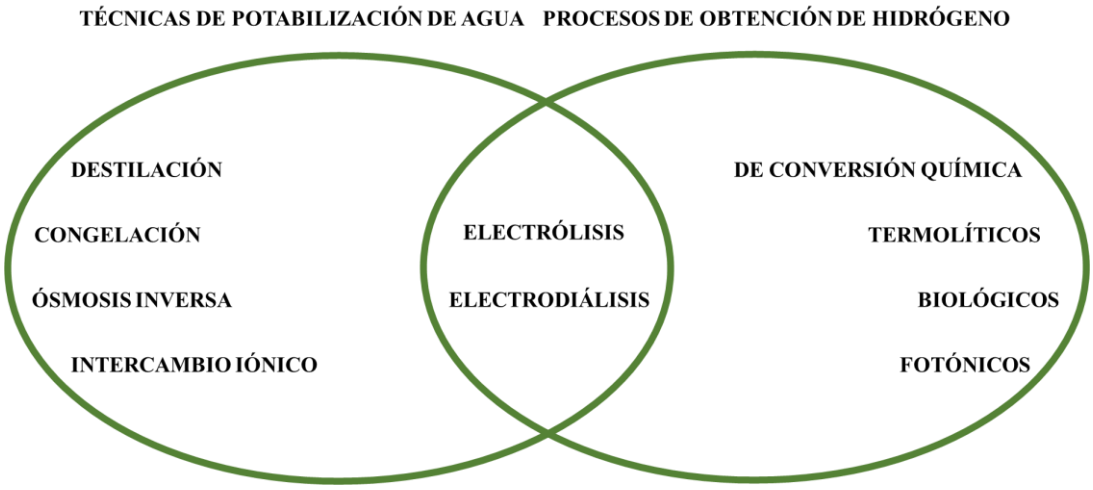

Figura 1-6 Elección entre técnicas y procesos que faciliten la producción de hidrógeno y potabilización de agua simultánea

1.5 Viabilidad en la Armada Española

La Armada Española posee en todos sus buques una planta de producción de agua potable utilizando la técnica de Ósmosis Inversa. Según el registro del cuaderno de bitácora del patrullero P-63 Arnomendi, las cantidades producidas y consumidas de agua potable en el patrullero con 40 personas a bordo en un día normal, son de 500 litros producidos y 500 litros consumidos, en pocas palabras se consume lo que se produce para no saturar de agua dulce los tanques de lastre, ni ejercer más trabajo a la planta de Ósmosis Inversa.

El hecho de cambiar de una técnica a otra representa el diseño y cambio de maquinarias de todo un compartimento para hacer pleno uso de la electrólisis. Debido a que se continúa optimizando su desarrollo, dentro de unos años, podría ser factible su introducción hacia los buques como versión de prueba, comprobando su efectividad como potabilizador de agua y generador de hidrógeno.

Aún en aplicaciones náuticas se emplea el motor diésel, ya que, hasta el momento es la única alternativa viable técnica y comercial para los buques. Como dato alentador, se continúan haciendo pruebas en todo tipo de embarcaciones, dando resultados con éxito sobre todo en submarinos que han demostrado trabajar de forma más eficiente que con los clásicos motores diésel [14]. Sin ir tan lejos, los próximos submarinos S-80 cuentan con el sistema PIA (Propulsión Independiente de Aire) basándose en la combustión de bioetanol para obtener hidrógeno y energía eléctrica que pueda ser almacenada en el interior de una pila de combustible [15]. Esto se puede interpretar como un acercamiento hacia el uso de la electrólisis, debido al modo de funcionamiento del sistema PIA, ya que, las reacciones y objetivos son similares.

A modo resumen, en la actualidad contamos con una serie de tipos de células de combustible que hacen factible el uso de hidrógeno como una de las principales energías a utilizar. Entre ellas contamos con:

- Célula de combustible alcalina (AFC)
- Célula de combustible de membrana con intercambio de protones (PEMFC)
- Célula de combustible de alta temperatura (PEM)
- Célula de combustible de metanol (DMFC)
- Célula de combustible de ácido fosfórico (PAFC)
- Célula de combustible de carbono (MCFC)
- Célula de combustible de óxido sólido (SOFC)

El sistema que más se aproxima a nuestras exigencias, dispuesta a ser más ecológica, además de los criterios de coste de instalación, coste de mantenimiento, potencia entregada y consumos, es el de membrana con intercambio de protones (PEMFC), ya que, proporciona hasta 120 kW de potencia, generando un coste bajo, producción rápida, menos residuos y una rápida adaptación a un medio marino [16].

1.6 Objetivos

Los objetivos a los que se pretende alcanzar con el presente trabajo fin de grado se dividen en principales y secundarios, siendo los siguientes:

Objetivo principal: Encontrar la configuración óptima de un reactor electrolítico para la obtención de hidrógeno y producción de agua potable simultánea, a partir de agua de mar. Para conseguir el objetivo anteriormente mencionado, se deben desarrollar los siguientes objetivos secundarios:

1) Contener las altas concentraciones del agua de mar que, mediante la aplicación del método de electrólisis, haga factible su potabilización.

2) Efectuar una correcta producción de hidrógeno y la búsqueda de una relación entre el caudal producido y la intensidad de corriente eléctrica.

Estos objetivos inspiran a contribuir con el avance del presente método que, acredita una mayor notoriedad a las tecnologías renovables libres de agentes contaminantes, que podrían llegar a ser sostenibles en un futuro cercano. Por otro lado, esta tecnología impulsa la producción de agua potable generando un mayor aporte a la solución de la escasez de este recurso.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Desarrollo de los diferentes métodos de obtención de agua potable

En el desarrollo del presente apartado, se explican las diferentes técnicas para la potabilización de agua, ya que, el objetivo fundamental es garantizar que el agua potable llegue a toda la población del mundo.

Se ha escogido como materia prima, el agua contenida en los océanos, debido a los siguientes datos:

- El agua de los océanos representa aproximadamente las 3/4 partes de la tierra.
- Aproximadamente el 97% del agua en el mundo es agua de mar [12].

Con esta información, se puede interpretar que debido a su inmensa cantidad de masa de agua es un recurso que se podría explotar por los siguientes años, sin apenas notar cambio alguno.

El hombre aún no ha sido capaz de imitar a la naturaleza en su famoso proceso de generar agua pura o potable a partir de agua salada marina. Las precipitaciones obtenidas alrededor del globo son de 760 mm/año, un 30% de esta cantidad retorna a la atmósfera debido a la evaporación. Siendo el otro 2/3 de estas precipitaciones, las que se encargan de abastecer las aguas de superficie y las aguas subterráneas. Esta parte del ciclo del agua sucede sin que el mar se inmute ante su gran capacidad.

El agua de mar es de las sustancias más abundantes en el mundo del cual recientemente, la mayoría de los países están sacando provecho. El hecho de un consumo más abundante hacia los riegos e industria dejan un pequeño porcentaje para el uso doméstico. Añadiendo el continuo crecimiento de la población mundial junto a la disminución de las reservas de agua potable, esto simboliza una clara reducción de la cantidad de litros de agua por persona al día.

Bajo la acechante preocupación de la escasez de agua, el planeta se ha visto sumergido en la búsqueda de soluciones para producir agua a mediano y corto plazo. La desalinización se asoma como una tecnología viable que no compite con otros sistemas y, además, ayuda al ciclo hidrológico. Esta técnica consiste en la separación de sales disueltas en el agua de mar para obtener agua en condiciones que sean aptas para el consumo humano, sector industrial y riego.

Los antecedentes de la desalinización se remontan hacia la década de 1950, en donde inician las primeras investigaciones con la finalidad de construir grandes instalaciones de producción de agua dulce. Gracias a los resultados del sistema de destilación súbita en múltiples etapas se pudo construir la primera planta comercial en 1960 [12].

En la actualidad, el agua obtenida del proceso de desalinización es utilizada para el consumo doméstico, procesos industriales y el riego agrícola. El agua obtenida se usa principalmente para cubrir

las necesidades del uso doméstico y de la industria, siendo de menor medida en el riego agrícola, ya que, el coste para generar agua mediante la desalinización es elevado [11].

Debido a la búsqueda de soluciones, existen una serie de tecnologías que continúan desarrollándose y cada una de ellas tiene características distintas de acuerdo con el tipo de energía que utilizan, diseño y producción (Tabla 2-1). Es necesario diferenciarlas por sus objetivos, todas tienen en común reducir la concentración de sales disueltas del agua de mar. Por lo tanto, se clasifican por el tipo de separación, siendo los procesos que separan agua de las sales y los que realmente separan las sales de la solución [17].

Tipo de separación	Energía utilizada	Proceso	Sistema
Separación agua de sale	Vapor	Evaporización	Destilación solar
			Destilación simple
			Destilación en tubos sumergidos
			Destilación súbita multietapa
			Destilación multiefecto de tubos horizontales
			Destilación multiefecto de tubos verticales
			Compresión mecánica de vapor
			Termo compresión de vapor
	Frío	Cristalización	Formación de hidratos
			Congelación
Separación de sales del agua	Presión	Membrana	Ósmosis Inversa
	Carga eléctrica	Membrana selectiva	Electrodiálisis
	Atracción química	Resina	Intercambio iónico

Tabla 2-1 Clasificación de los procesos de desalinización [3]

El agua de mar es un recurso que, dependiendo de la técnica a utilizar, hace más trabajosa la obtención de agua potable. Por ello, en los posteriores subapartados se describirán los métodos mayormente utilizados, en los que puede ser utilizado el agua de los océanos para la obtención de agua potable [17].

2.1.1 Destilación Súbita Multietapa (DSM)

En este proceso se introduce agua salada caliente en una cámara a presión reducida y parte del agua se evapora de inmediato, para luego condensar sobre unos tubos que son enfriados por agua de mar. Inmediatamente, el vapor fluye hacia la sección de entrada de calor, siendo recibido en la cámara a una

temperatura no superior a 120 ºC (puede haber tantas cámaras como etapas tenga el proceso). Luego, el vapor condensado es recogido en bandejas para finalmente ser almacenado [11].

Como se observa en la Figura 2-1, las cámaras de evaporación tienen tres secciones: condensación, recuperación de calor y caldera de salmuera. Al inicio, el agua de mar entra por los conductos que absorben calor del vapor de la salmuera caliente, haciendo que se caliente en el interior del conducto y, simultáneamente, enfría y condensa el vapor de la salmuera caliente.

Esta salmuera caliente, al dejar la primera cámara de evaporación, entra a la siguiente cámara a través de un orificio generando una reducción de presión, como la salmuera viene de una cámara con superior temperatura y presión, la diferencia de presión reduce la temperatura de ebullición del agua, entrando en una ebullición súbita que genera gran cantidad de vapor de agua. Consecuentemente, este vapor se separa y condensa en forma de agua potable, para luego ser introducido a un colector de la siguiente cámara de evaporación. Este proceso se repite en varias cámaras de evaporación, conduciendo el agua potable y salmuera de una cámara con mayor presión a otra con menor presión.

El proceso DSM ha demostrado ser un método seguro y satisfactorio para la conversión del agua de mar, aunque no se puede llevar el título del más económico. Se estima que la energía consumida en este proceso requiere alrededor de 330 MJ de energía térmica por cada metro cúbico de agua potable y unos 4 kWh de energía electromecánica por cada metro cúbico [18].

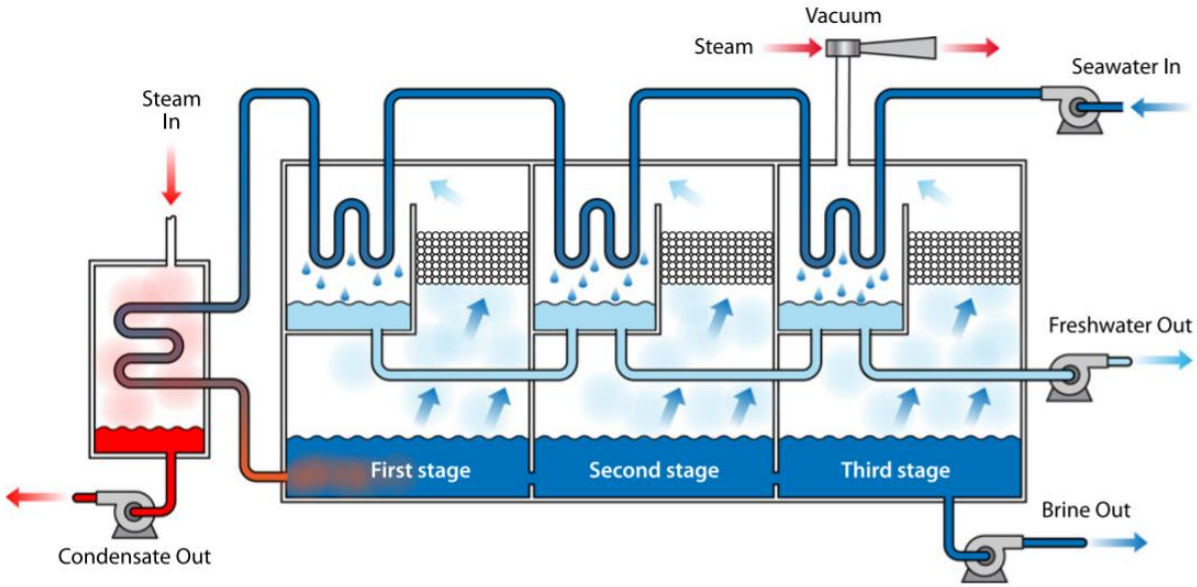

Figura 2-1 Diagrama esquemático del Proceso DSM [30]

2.1.2 Destilación por Efecto Múltiple (DEM)

Este tipo de destilación utiliza el vapor para evaporar una cantidad de agua de mar en su primera etapa, condensando en la segunda. A medida que avanza en etapas, la temperatura se va reduciendo en cada una de ellas y así sucesivamente [11].

Al igual que en la destilación DSM, la evaporación se lleva a cabo en cámaras interconectadas donde la presión y temperatura del primer evaporador siempre es superior al siguiente. La diferencia de presiones genera un vacío que permite la ebullición del agua a una temperatura menor a 100 ºC, lo cual ayuda a reducir el riesgo de precipitaciones de sales en el interior de las cámaras o en los conductos, aumentando la eficiencia del proceso.

En este proceso, se pulveriza el agua de mar en cada evaporador y se distribuye sobre la superficie de tubos que llevan en su interior vapor caliente, este vapor genera en la superficie externa del tubo más vapor que entra a la siguiente cámara mediante tuberías. Por ejemplo, en la cámara 3 existe vapor de

agua proveniente del agua evaporada de la cámara 2, que a su vez proviene de la cámara 1 y así sucesivamente (Figura 2-2). Finalmente, el agua que fluye dentro de los tubos de cada cámara condensa y se recolecta como agua potable [18].

Como diseño general, la evaporación se efectúa en tubos verticales u horizontales, hechos de aleaciones especiales como Cu-Ni, de alto contenido en Hierro (Fe), y Manganeso (Mn) o en otros casos con aleaciones de aluminio y latón [11].

Se estima que el consumo de energía de este método de destilación requiere un aproximado de 260 MJ de energía térmica por cada metro cúbico de agua potable y unos 2 kWh de energía electromecánica por cada metro cúbico [18].

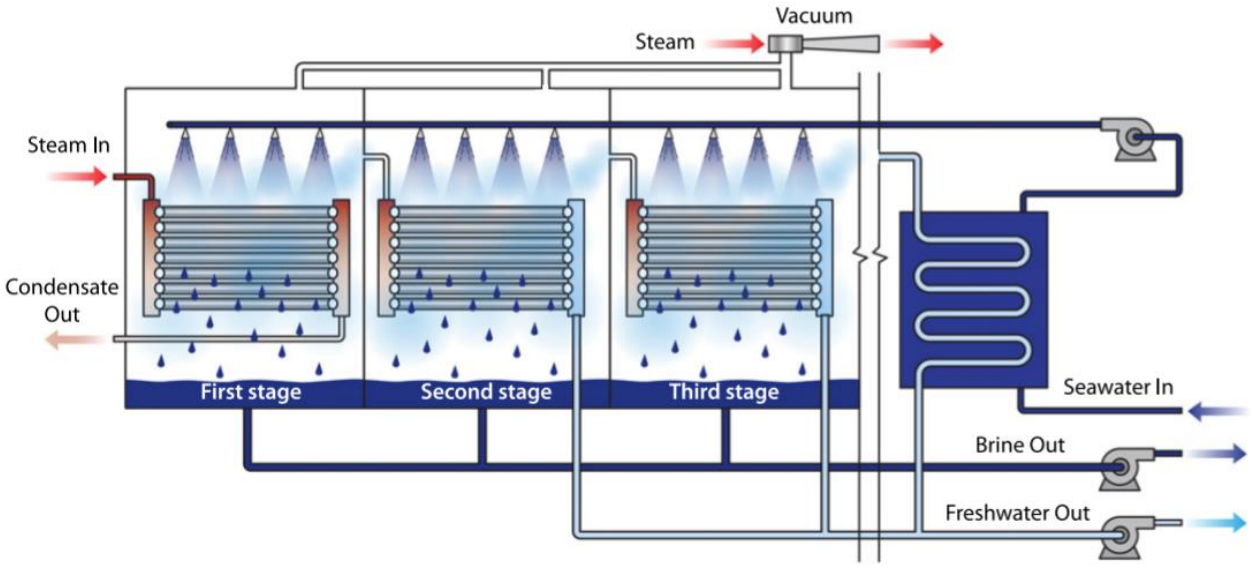

Figura 2-2 Diagrama esquemático del Proceso DEM [30]

2.1.3 Destilación por Compresión de Vapor (DCV)

Respecto a este proceso, el vapor que desprende el agua salada hirviente se comprime por medios mecánicos para aumentar su presión, condensación y temperatura. Se dirige el agua en estado de vapor al haz de tubos del evaporador, donde condensa en forma de agua dulce. Finalmente, la salmuera concentrada se desecha por la parte inferior [11].

El presente método de destilación representa una buena opción en términos económicos y de operaciones en instalaciones. Al igual que los métodos DSM y DEM las características del agua de mar entrante puede ser muy salada, con turbidez, o hasta incluso contaminada. Obteniendo como resultado agua destilada libre de sales de 10 a 20 ppm [18].

Mediante la compresión térmica de vapor se obtiene agua destilada con el mismo proceso que una destilación por múltiple efecto, pero utiliza una fuente de energía diferente, denominado compresor térmico o termocompresores (Figura 2-3), que consumen vapor de media presión. Este compresor succiona parte del vapor generado en la última etapa a muy baja presión, comprimiéndolo y dando lugar a un vapor de presión intermedia.

Los evaporadores a vacío, por compresión mecánica de vapor, evaporan el agua salada a un lado de la superficie de intercambio, comprimiendo el agua lo suficiente para que condense y así pueda mantenerse el ciclo de destilación de agua. De esta manera se libran las pérdidas del proceso y la elevación de la temperatura de ebullición del agua salada.

El consumo eléctrico ronda los 10 kWh/m^3, siendo su principal limitación el tamaño máximo de los compresores volumétricos. Su capacidad máxima no permite producciones altas de agua destilada, limitando su producción en unos 100 a 3000 m^3/día [18].

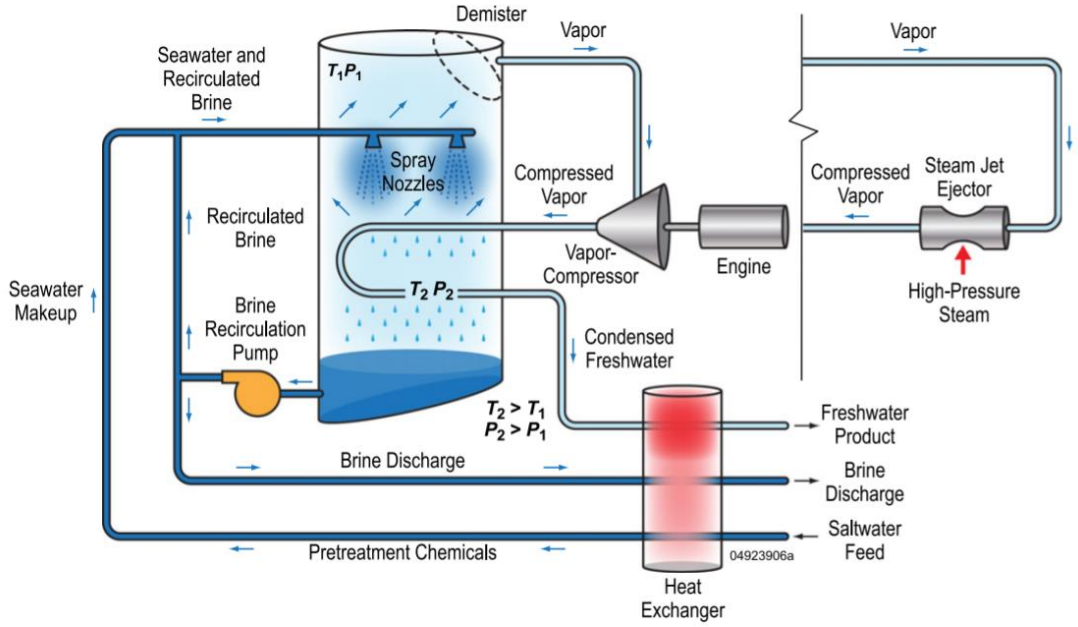

Figura 2-3 Diagrama esquemático del Proceso DCV [30]

2.1.4 Congelación

Su funcionamiento se basa en que un hidrocarburo líquido, como el butano, se evaporiza al tener contacto con el agua salada. Esto provoca una formación de cristales de hielo en el seno de la salmuera (Figura 2-4). La agrupación de cristales pasa a una columna de lavado para ser separado de la salmuera. Posteriormente, se pasan los cristales a una columna de fusión donde se encuentra con vapor de butano que, al enfriarse, vuelve a pasar estado líquido para entrar de nuevo en el sistema [11].

Comparando los calores de fusión entre el hielo y evaporación del agua, se podría deducir que el sistema de congelación podría desplazar a los sistemas de DSM, DCV y DEM debido a la economía en el proceso energético de cambio de estado del agua, y a la posibilidad de trabajar con temperaturas inferiores a 100 ºC. Este proceso es atractivo debido a la escasa demanda de energía.

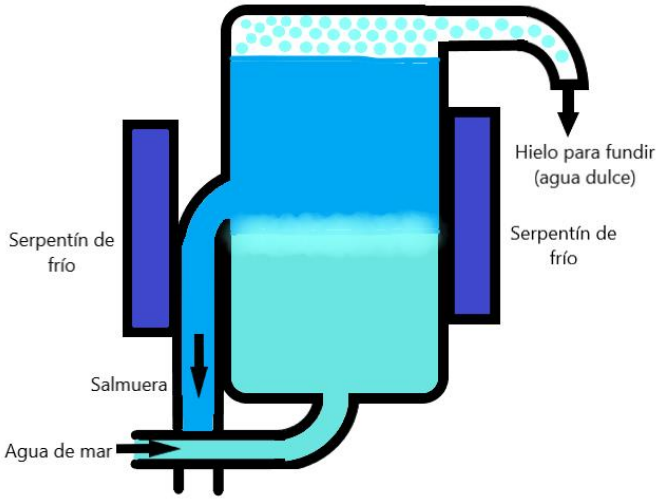

Figura 2-4 Diagrama esquemático del Proceso de Congelación

2.1.5 Electrodiálisis

El uso de la electrodiálisis se aplica para producir agua potable a partir de agua con una concentración de sales menor a las 5000 ppm, agua salobre y residuales. Estos factores fomentan el reúso de grandes cantidades de agua y permite aprovechar un recurso subestimado, como lo puede ser un residuo. Los mecanismos que utiliza la electrólisis se ensamblan de forma similar a los filtros de prensa, de manera que en las cámaras intermedias se colecta el agua dulce y en las cámaras externas se almacenan las soluciones concentradas o salmueras [18].

El proceso de electrodiálisis aprovecha la capacidad de las membranas selectivas a aniones y cationes para producir agua potable. Además, al tener una entrada de agua salina, genera un campo eléctrico favoreciendo el flujo de electricidad. Los iones positivos presentes en la solución se dirigirán hacia el polo negativo (cátodo), mientras los iones negativos migrarán al polo negativo (ánodo) permitiendo una zona intermedia en donde se produce agua potable, como se puede apreciar en la Figura 2-5.

El consumo eléctrico de este método es gira alrededor de 1 a 1,4 kWh/m^3, con una producción de 12000 m^3/día. Se recuerda que el consumo de energía eléctrica dependerá de la cantidad de sales dentro de la solución, produciendo agua potable con unos 500 ppm [18].

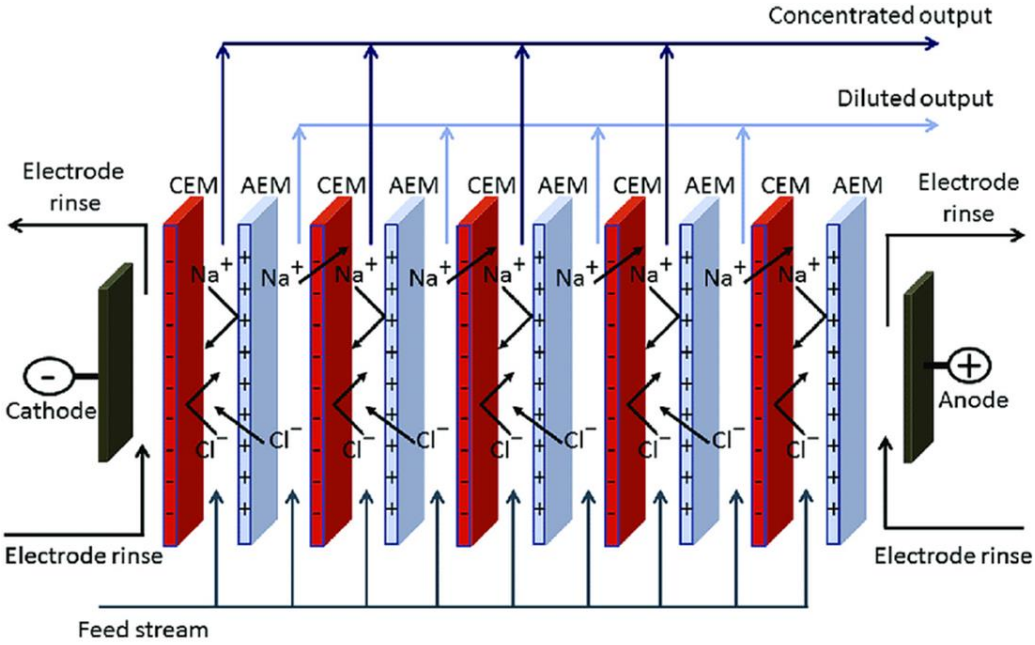

Figura 2-5 Diagrama esquemático del Proceso de Electrodiálisis [31]

2.1.6 Ósmosis Inversa

Situando el año de 1962, en el departamento de Ingeniería de la Universidad de California en los Ángeles, se logró crear una membrana osmótica fabricada con una mezcla de acetato de celulosa y acetona vertida sobre una solución de perclorato de magnesio, la cual resultó ser capaz de filtrar un flujo de salmuera de 52000 ppm, transformándola en agua con una concentración de sales de 500 ppm. Siendo los inicios de una tecnología lo suficientemente capaz de generar agua potable que vislumbraría en la actualidad [18].

A diferencia de los procesos de destilación, se debe hacer al agua un tratamiento previo de acondicionamiento físico y químico con el fin de reducir los riesgos de obturación por las partículas en suspensión que pueda contener el agua de mar. Además, el agua desalada obtenida requiere un posterior tratamiento para nivelar el contenido de minerales y reducir su naturaleza corrosiva (Figura 2-6).

En definitiva, este proceso fuerza el paso del agua a través de una membrana semipermeable (suele ser acetato de celulosa), mediante el uso de una presión superior a la presión osmótica. El agua dulce extraída de las membranas se recoge por la parte inferior del mecanismo. Este proceso no es tan económico, dado que las membranas y su mantenimiento son caras. Además, estos componentes no son tan duraderos debido a las altas presiones que deben resistir.

La mayor parte del consumo de energía se destina a presurizar el agua de mar, es por ello, que la eficiencia del proceso depende de las bombas de alta presión. Por lo tanto, el consumo energético varía entre los 2,8 a 4,2 kWh/m^3, con un rendimiento de 30 al 50% [18].

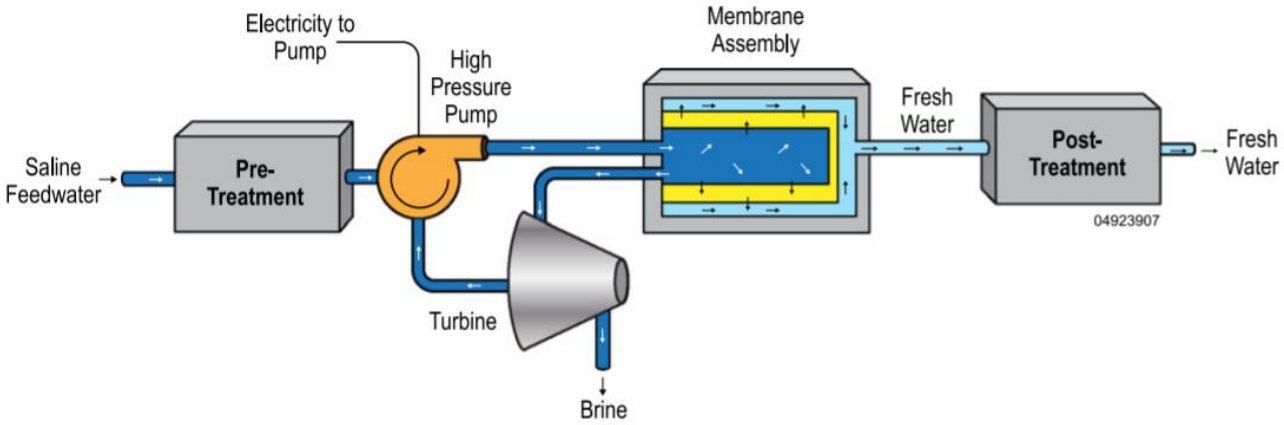

Figura 2-6 Diagrama esquemático del Proceso de Ósmosis Inversa [30]

2.1.7 Desalación con Energías Renovables

La búsqueda de una tecnología para generar agua potable, siendo su principal fuente de energía un recurso renovable, ha despertado el interés de muchas compañías debido a su total equilibrio con el ecosistema. En la actualidad, los procesos de desalación más eficientes son aquellos que necesitan un consumo de energía constante, por lo cual, las energías renovables continúan en desarrollo para ser viable en un futuro. Los pensamientos sobre el uso de estas energías se han obtenido gracias al ejemplo que brinda la naturaleza, por ejemplo, algunos tejidos de vegetales son capaces de desalar agua de mar mediante sus membranas naturales. Con lo anteriormente señalado, se están haciendo estudios para lograr una sostenible fuente de energía gracias al ejemplo que podemos conseguir de la naturaleza [18].

2.1.7.1 Destilación solar térmica

Este proceso de destilación es factible debido al acoplamiento de un destilador tipo DEM, con el cual se genera vapor para luego ser condensado en agua potable (Figura 2-6). Se trata de aprovechar la máxima cantidad de radiación solar mediante colectores, que pueden ser placas, para conducir toda la energía solar captada a unos compartimentos que calientan el agua de mar, generando vapor para así consecuentemente obtener agua potable.

La eficiencia del proceso es dependiente de la cantidad de radiación solar captada. Como ventaja, puede producir agua de alta calidad desde agua salobre, agua de mar, agua residual, inclusive agua muy contaminada, con resultados de niveles de sales entre 0 a 30 ppm.

La cantidad de energía que se puede obtener de los paneles solares hace viable el proceso de desalación por energía solar. Su bajo nivel de impacto hacia el ecosistema y el beneficio de generar agua potable incrementa la idea de mejorar su diseño en un futuro [18].

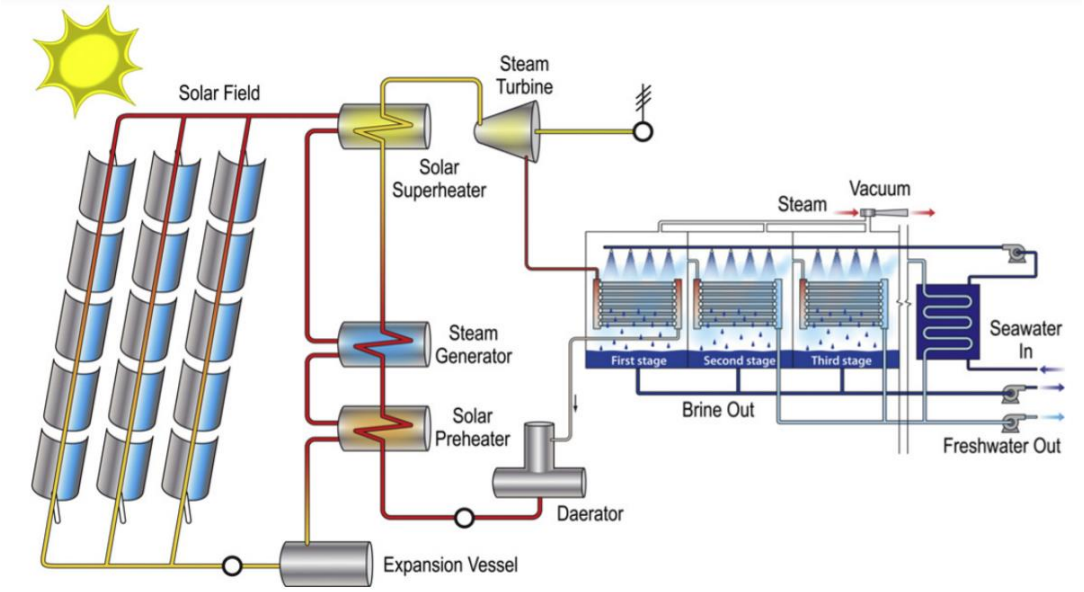

Figura 2-7 Diagrama esquemático de Paneles solares acoplados al Proceso DEM [30]

2.1.7.2 Destilación solar en membranas

Es un proceso térmico de evaporación que tiene lugar en un recipiente cerrado. Se aprovecha la energía de radiación solar para poder calentar un flujo de agua de mar; una vez el agua de mar llega a estado vapor, vuelve al recipiente cerrado formando un flujo caliente. Dentro del recipiente cerrado se encuentra una membrana hidrofóbica, haciendo que el vapor desprendido del flujo caliente pase a través de la membrana (Figura 2-8). Consecuentemente, ocurre una diferencia de presiones debido a las temperaturas entre el flujo caliente y frío. Teniendo como resultado el agua potable extraída desde la parte inferior del recipiente que posteriormente pasará a ser almacenada. La fuerza que impulsa el movimiento de las masas de agua es la misma presión de vapor originada por las diferencias de temperaturas.

Las ventajas del proceso son aplicables inclusive en zonas remotas, permite la potabilización de agua desde agua salobre, marina, salmuera, agua residual o contaminada. A pesar de ser un proceso que consume poca energía, su limitación aparece cuando se trata de producir grandes cantidades de agua [18].

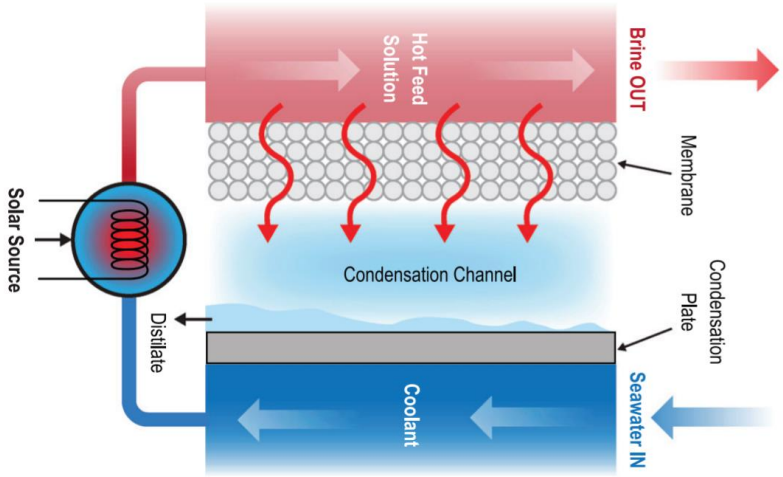

Figura 2-8 Diagrama esquemático de Energía Solar aprovechado en el Proceso de Destilación con Membranas [30]

2.1.7.3 Ósmosis Inversa con energías renovables

En este caso, como su propio nombre lo indica, se realiza el proceso de ósmosis inversa acoplando un sistema de energía renovable para alimentar las bombas de baja y alta presión (Figura 2-9). La energía eléctrica se obtiene gracias a los sistemas fotovoltaicos, eólicos, hidráulicos, geos termoeléctricos, de biomasas y marítimos.

El acoplamiento de los diferentes sistemas de energía renovable con un equipo de ósmosis inversa es totalmente factible. Al ser dos tipos de tecnologías que se han ido desarrollando y optimizando en sus respectivas materias, junto a su fácil acoplamiento, hace que sea una forma de aplicarlo en zonas remotas donde se necesita agua potable o en zonas con suficiente capacidad de producción de energía eléctrica para acoplar el sistema de ósmosis inversa. La ventaja de estos sistemas unidos, dan paso a una tecnología que deja poca huella de producción de carbono. Además, ayuda a la reducción de los gases de efecto invernadero asociados con la producción de energía eléctrica [18].

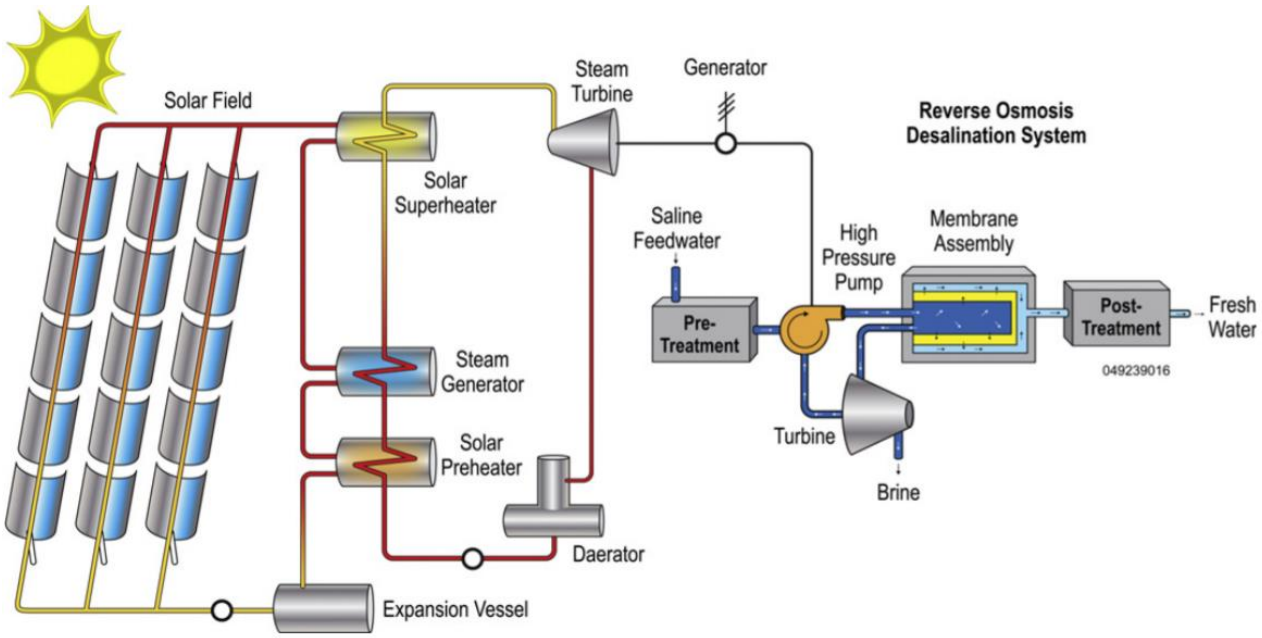

Figura 2-9 Diagrama esquemático de Paneles Solares acoplados al Proceso de Ósmosis Inversa [30]

2.2 Desarrollo de los métodos de obtención de hidrógeno

La búsqueda de nuevas formas para generar energía, se basan en dos hechos que están condicionando a la sociedad debido a una necesidad energética. Estos dos hechos son, el aumento de agentes contaminantes en la atmósfera provocantes del cambio climático y, la demanda energética debido al continuo consumo de combustible fósil y un futuro agotamiento de este recurso. Debido a los factores señalados anteriormente, el planeta requiere un desarrollo en tecnologías alternativas y una reestructuración de los sistemas de energías [19].

Las posibles soluciones que puedan satisfacer las necesidades energéticas de la población mundial, dejando una leve huella de dióxido de carbono, además de producir una mínima cantidad de agentes contaminantes durante su proceso, se asocian a la utilización del hidrógeno como combustible alternativo.

Las características del hidrógeno la convierten en el candidato más certero para reemplazar en un futuro al combustible fósil. Entre sus principales descripciones encontramos que es el elemento más abundante en el universo constituyendo el 90% de la materia, y es el elemento más simple y ligero de todos los conocidos. La importancia de este componente radica en su alta inflamabilidad y en el aprovechamiento energético que se puede obtener gracias a que su contenido energético por unidad de

masa podría ser tres veces más que el de la gasolina, además ofrece la posibilidad de generar un ciclo energético cerrado y limpio [20].

Ahora bien, si nos referimos a los métodos de obtención de hidrógeno mediante energías renovables, en el caso de la electroquímica, permitiría la producción de hidrógeno generando como desecho agua, haciendo de este sistema energético una gran ventaja para el futuro [20].

Para la producción de hidrógeno, se han planteado diferentes métodos que se describirán más en profundidad posteriormente. Entre los principales podemos encontrar aquellos que han utilizado procesos bioquímicos, termoquímicos, electroquímicos, entre otros que se reseñan en la Tabla 2-2.

PROCESO	MATERIA PRIMA	PRODUCCIÓN
REFORMADO	GAS NATURAL	HIDRÓGENO
	PETRÓLEO	
OXIDACIÓN PARCIAL	GAS NATURAL	
GASIFICACIÓN	CARBÓN	
	BIOMASA	
ELECTRÓLISIS	AGUA	

Tabla 2-2 Clasificación de los procesos de producción de hidrógeno [19]

2.2.1 Reformado de hidrocarburos

En este proceso se obtiene el hidrógeno a partir de las reacciones a las que se somete el hidrocarburo junto al vapor de agua a altas temperaturas, este método es aplicable a una amplia variedad de hidrocarburos y alcoholes. Su proceso consta de tres etapas que se desarrollan en diferentes recipientes (Figura 2-10), de la siguiente manera:

- 1º Etapa: Es donde se lleva a cabo verdaderamente el reformado catalítico del metano a temperaturas alrededor de 900 ºC, produciendo una elevada presión. Mediante tubos, dirige el metano y vapor de agua a través de lechos de catalizadores de base níquel. Los tubos se encuentran dentro de un horno que mantiene una temperatura elevada mediante quemadores. Durante el proceso ocurre una reacción endotérmica que produce gas de síntesis formado por CO y H_2.
- 2º Etapa: Una vez formados los componentes de la primera etapa. El gas de síntesis se dirige a la unidad de desplazamiento de CO en donde reacciona el CO y el H_2O, dando como producto H_2. El exceso de vapor de agua aumenta la conversión del gas de síntesis a hidrógeno. Añadir, que esta reacción es exotérmica, sin embargo, la cantidad de calor liberada y su nivel de temperatura no son suficientes para satisfacer la demanda de la reacción de reformado. Siendo necesaria la quema de combustible para mantener la temperatura de operación de reformado.
- 3º Etapa: Los gases producidos en las anteriores dos etapas reaccionan entre sí, pasando por un condensador en el que se separa el vapor de agua purificando el proceso, mediante adsorción a presión, para eliminar metano, agua, CO_2, N_2 y CO, obteniendo hidrógeno prácticamente puro.

El reformado de hidrocarburos posee como ventajas una elevada eficiencia, coste económico, obtención de hidrógeno de alta pureza e infraestructuras para el transporte de combustible fósil hasta las plantas de producción. Como desventaja, ante la quema de combustible fósil, continuaría con emisiones de dióxido de carbono perjudicando al medioambiente. Para disminuir estas emisiones habría que incluir un proceso para disminuir las emisiones encareciendo el conjunto [19, 20].

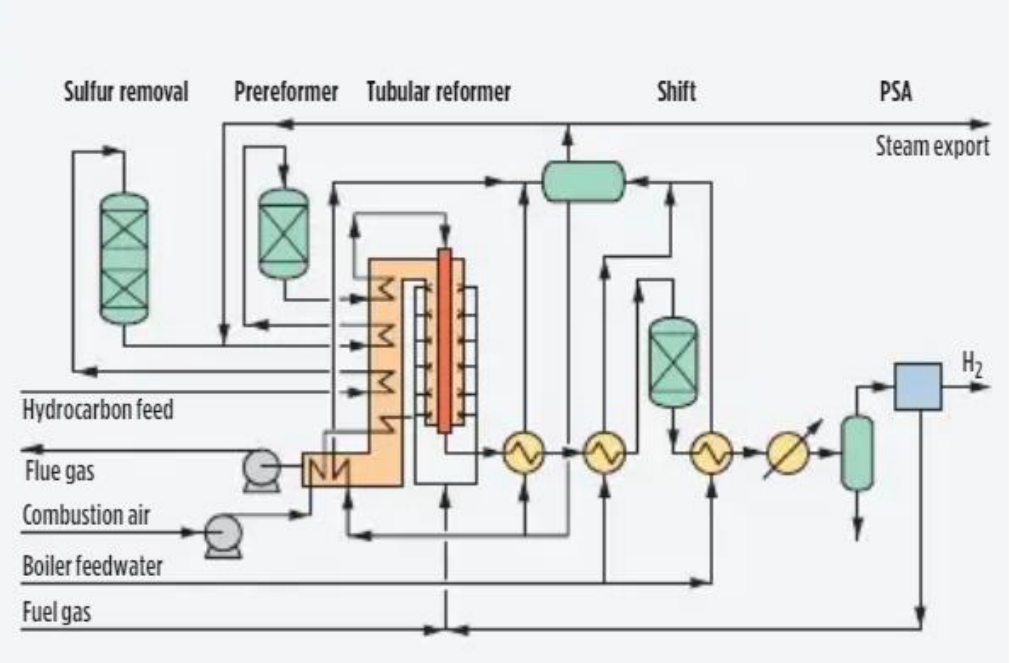

Figura 2-10 Diagrama esquemático del Proceso de Reformado [32]

2.2.2 Oxidación parcial de hidrocarburos

Se utiliza la oxidación parcial en aquellos hidrocarburos que imposibilitan el proceso de producción de hidrógeno mediante el reformado. Este proceso obtiene hidrógeno mediante el uso de oxígeno o aire. Pues bien, se pueden producir dos tipos de oxidaciones, una incompleta y otra completa. No obstante, ambas oxidaciones tienen como resultado CO y H_2 (Figura 2-11).

La presencia de monóxido de carbono perjudica y envenena el proceso, además podría generar una sedimentación de carbonilla sobre los catalizadores. Por lo tanto, se trata de oxidar el CO para convertirlo en CO_2, y así facilitar su eliminación o tratarlo con vapor de agua para generar más hidrógeno.

Posee como principales ventajas una eficiencia cercana al 70% y, costes económicos debido al bajo coste de la materia prima. Como desventaja, se resume en un alto grado de contaminación con CO_2 [20].

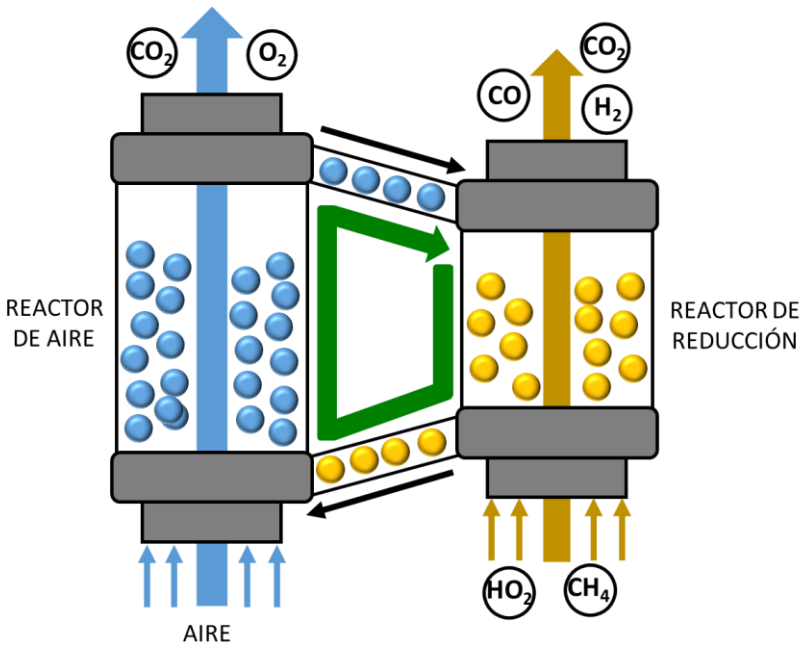

Figura 2-11 Diagrama del Proceso de Oxidación Parcial [33]

2.2.3 Gasificación del carbón

Al igual que el reformado, este proceso conta de tres etapas. Su desarrollo se basa en el tratamiento del carbón para generar altas temperaturas y presiones, obteniendo un gas de síntesis, conversión catalítica y purificación del hidrógeno (Figura 2-12) [20]. Las etapas son las siguientes:

- 1º Etapa: Descomposición química del carbón generando alta temperatura y presión, obteniendo como resultado gas de síntesis, compuesto por CO, H_2 e impurezas.
- 2º Etapa: Parte del monóxido de carbono de la primera etapa se transforma en CO_2, debido a la reacción con agua, obteniendo dióxido de carbono e hidrógeno.
- 3º Etapa: Purificación del hidrógeno y eliminación del dióxido de carbono.

Existe la posibilidad de realizar la gasificación con biomasa, siendo un proceso nulo ante emisiones de gases contaminantes, ya que, la cantidad de dióxido de carbono producido es la misma cantidad captada del medio para formar biomasa [20].

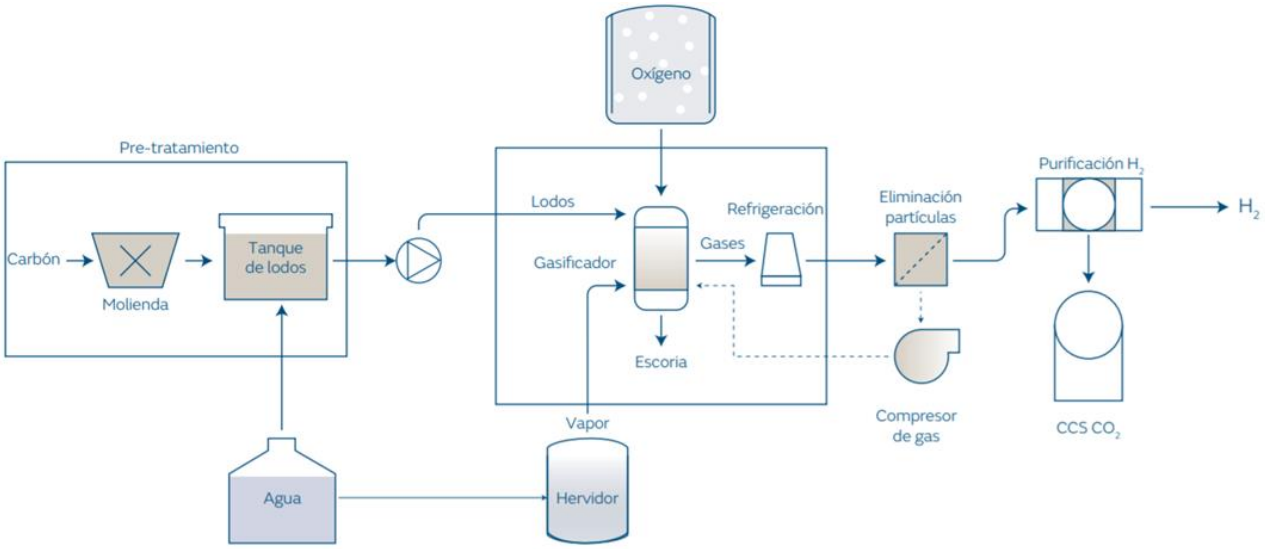

Figura 2-12 Diagrama esquemático del Proceso de Gasificación del carbón [34]

2.2.4 Electrólisis del agua

La electrólisis en un proceso en el que se utiliza un recurso como el agua para obtener hidrógeno y oxígeno mediante el uso de corriente eléctrica. Generalmente, se colocan en un recipiente dos electrodos, uno positivo denominado ánodo y otro negativo denominado cátodo. Se procede a llenar de agua el recipiente, de manera que pueda ser efectivo el transcurso de corriente eléctrica por todo el líquido. La aplicación de corriente hace que el agua rompa sus moléculas, separándolas tanto en hidrógeno como en oxígeno, para finalmente ser almacenados. La descripción de la electrólisis del agua y sus diferentes configuraciones se desarrollarán más adelante para un mejor entendimiento [20].

El uso del hidrógeno captado, mediante la electrólisis del agua, para generar corriente eléctrica no podría darse debido a la mayor demanda energética que requiere este proceso. No obstante, el desarrollo de las energías renovables podría facilitar un flujo continuo de corriente eléctrica para el consumo de una planta de electrólisis. De esta manera se generaría un proceso poco agresivo hacia el ecosistema, con bajos costes y sostenible [20].

2.2.5 Procesos termoquímicos del agua

Los procesos termoquímicos del agua son una variante del proceso de descomposición térmica, denominado termólisis. La termólisis consiste en utilizar una gran cantidad de energía térmica exterior, del orden de 2000 ºC llegando hasta los 5000 ºC, para que las moléculas del agua reaccionen entre sí,

produciéndose hidrógeno y oxígeno. Debido a la gran exigencia térmica de la termólisis y a los pocos materiales que podrían ser usados en estos procesos que conllevan grandes temperaturas, su uso es inviable. Pero, mediante la incorporación de reacciones químicas cíclicas, se pueden aprovechar los procesos termoquímicos para alcanzar temperaturas menores, del orden de 600 ºC hasta los 1000 ºC [19].

Las reacciones químicas se llevan a cabo gracias al uso de sustancias corrosivas y peligrosas, motivo por el cual hace de este proceso uno de los menos usados; puede ser encontrado en plantas piloto o en laboratorios de investigación [20]. Actualmente existen una gran variedad de procesos termoquímicos, entre ellos podemos encontrar a los siguientes:

- Ciclos de la familia del azufre
- Ciclos de óxidos de metal volátil
- Ciclos de óxidos de metal no volátil

2.2.6 Fotocatálisis

La fotocatálisis se puede utilizar por dos razones principales, la primera consiste en la oxidación de compuestos orgánicos a través de las moléculas de oxígeno y generación de radicales libres para el tratamiento de purificación de agua, y la segunda para generar hidrógeno a partir de la descomposición fotocatalítica del agua. Como el objetivo del presente trabajo es la búsqueda de métodos de obtención de hidrógeno, centraremos la búsqueda en la segunda opción. Pues bien, la fotocatálisis es un proceso fotoquímico en el que se aprovecha la absorción de luz solar mediante un catalizador o sustrato para provocar reacciones de óxido-reducción. Puede darse en gases, líquidos orgánicos puros o disoluciones acuosas. Según las características del sistema se pueden clasificar en homogénea (cuando dispone de sólo una fase) o heterogénea (cuando dispone de dos o más fases) [21].

Este proceso consiste en introducir un semiconductor fotocatalítico en el agua para favorecer el salto de electrones cuando incide la luz solar (Figura 2-13). Consecuentemente, se oxidan los iones OH^- a O_2 y se reducen los iones H^+ a H_2. Para lograr un proceso óptimo, es necesario tener un potencial de reducción del hidrógeno menor a la energía de la banda de conducción para reducir el H^+ y generar hidrógeno gas sobre la superficie del semiconductor. De igual manera sucede con el oxígeno, su potencial de oxidación del hidrógeno deberá ser mayor para que los iones OH^- sean atraídos por las cargas positivas para producir oxígeno gas [20].

Entre las principales ventajas del proceso podemos encontrar que no genera emisiones contaminantes y su funcionamiento depende de un recurso renovable (luz solar). Este método aún se encuentra en investigaciones para poder optimizar su desarrollo y así tener una alternativa más para la producción de hidrógeno [20].

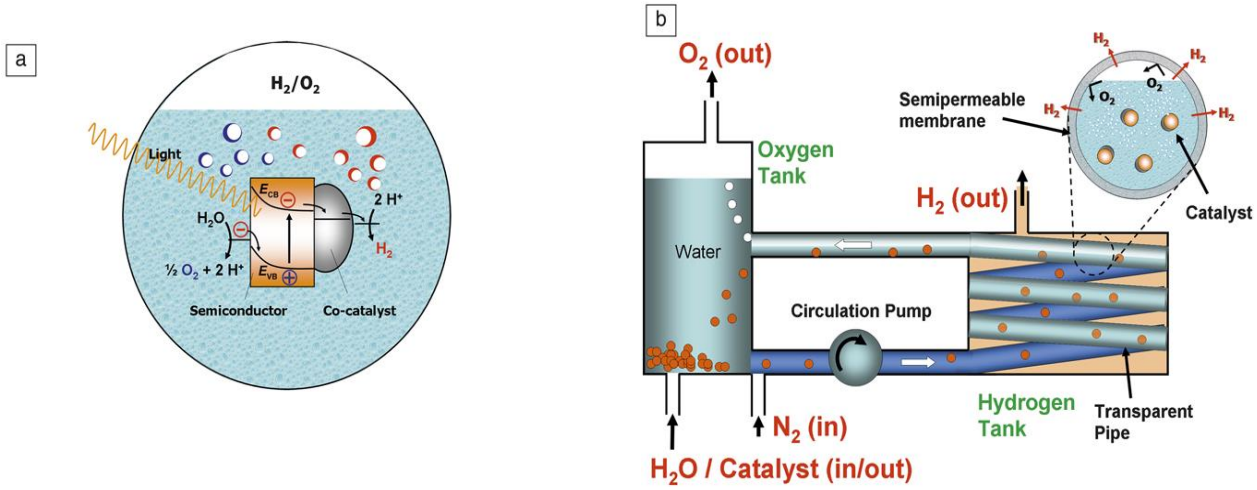

Figura 2-13 Diagrama esquemático del Proceso de Fotocatálisis [35]

2.2.7 Fotoelectrólisis

La fotoelectrólisis tiene integrado dos procesos que se producen simultáneamente. El primero de ellos trata sobre la captación de radiación solar mediante el efecto fotoeléctrico, la segunda trata de la hidrólisis de la molécula de agua, partiendo la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno. Cuando se capta la radiación solar, los semiconductores la transforman en una corriente eléctrica que posteriormente será utilizada en el proceso de hidrólisis (Figura 2-14) [22].

En el segundo proceso de hidrólisis se utilizará la electrólisis con una corriente eléctrica continua. Para esto, se conecta las células fotovoltaicas al agua mediante uso electrodos que transmiten la electricidad. Al ser electrólisis, se obtendrá como resultado hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo [22].

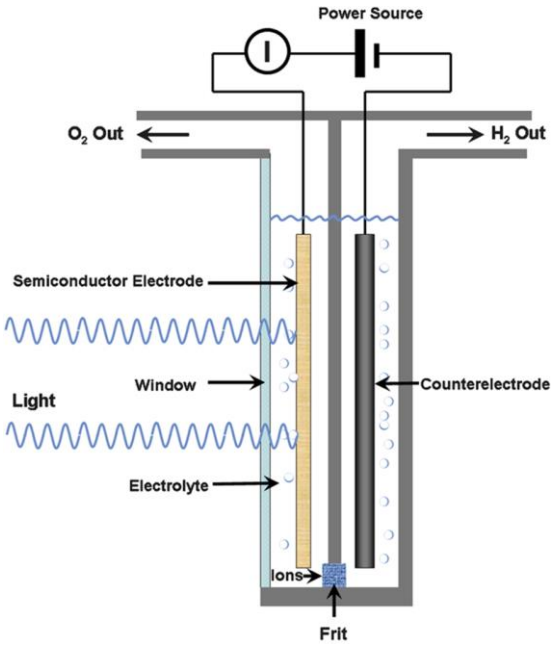

Figura 2-14 Diagrama esquemático del Proceso de Fotoelectrólisis [35]

2.2.8 Biomasa

Para la producción de hidrógeno a partir de la biomasa, se pueden encontrar dos formas distintas las cuales se pueden usar como métodos principales, ellas son:

- Gasificación de la biomasa: Similar al proceso de gasificación del carbón. Su finalidad es generar vapor de agua a alta temperatura para producir un gas de síntesis formado por mezclas de hidrocarburos gaseosos, CO, CO_2, alquitrán y vapor de agua. Parte de los residuos se gasifican y otra parte se utiliza para producir energía calorífica por medio de combustión. Los hidrocarburos y el carbón son oxidados parcialmente para obtener CO y H_2 (Figura 2-15). Posteriormente se hará reaccionar con agua para obtener CO_2 y más H_2. Este proceso conlleva temperaturas hasta 1400 ºC, produciendo hidrógeno de alta pureza [20].
- Pirólisis de la biomasa: Aporta energía calorífica sin presencia de agua para obtener biocombustible líquido aparte de las cenizas y gases. Este biocombustible se reforma con vapor de agua que, con la ayuda de un catalizador de níquel, reacciona por etapas convirtiendo el CO en CO_2 [20].

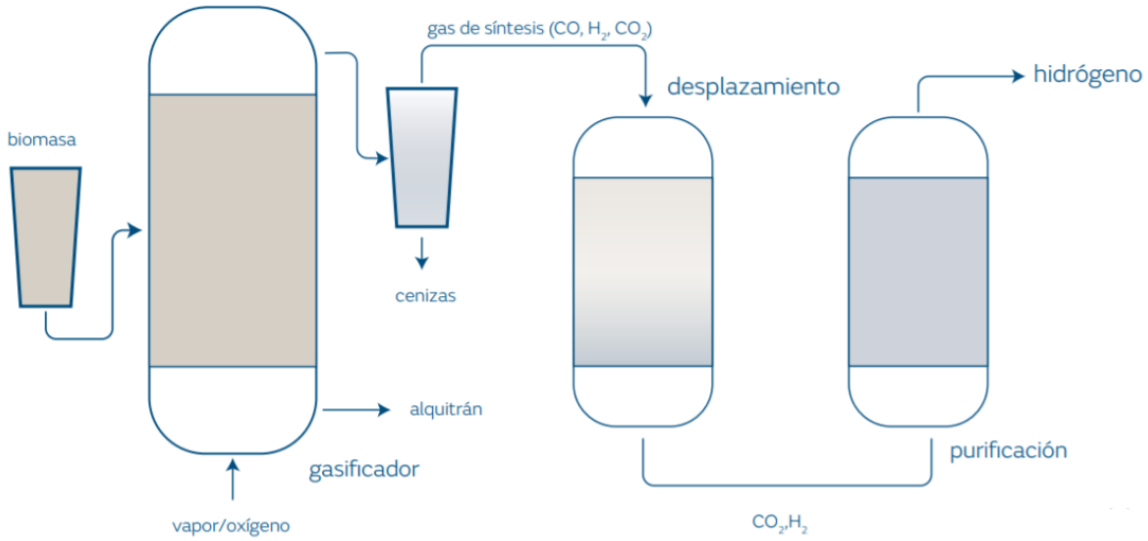

Figura 2-15 Diagrama esquemático del Proceso de Gasificación de la Biomasa [34]

2.3 El proceso de electrólisis y sus diferentes configuraciones

En los inicios del siglo XIX, el científico William Nicholson en asistencia del científico Anthony Carlisle, lograron el primer acercamiento hacia el proceso de electrólisis. Este acercamiento se llevó a cabo debido a las investigaciones de Alessandro Volta quién construyó las pilas voltaicas. Desarrollaron una pila voltaica similar a la del científico Volta, pero con la particularidad de colocar medias coronas como discos de plata. Se dieron cuenta que, al sumergir alambres de cobre en un recipiente de agua, las moléculas de agua se separaban en hidrógeno y oxígeno migrando al cátodo y ánodo, respectivamente. Este hecho generó su rápida publicación en julio de 1800 [23].

Respecto al proceso en sí, la electrólisis es un proceso químico en el cual se introduce una corriente eléctrica a un recipiente que contiene un líquido electrolítico, esta corriente que se aplica a través de un ánodo (polo positivo) y un cátodo (polo negativo) genera un flujo de electrones que posibilitan las reacciones de oxidación-reducción no espontánea, estas reacciones producen hidrógeno y oxígeno en el cátodo y el ánodo respectivamente [23].

Durante la realización de este proceso, se tiene en cuenta lo siguiente:

- Los electrodos (ánodo y cátodo) no pueden tener contacto en proceso, ya que, sería perjudicial para la fuente eléctrica.
- El flujo de corriente eléctrica debe ser directa o continua. El uso de la red eléctrica podría desfavorecer el proceso.
- De igual manera que los electrodos, los gases resultantes como el hidrógeno y oxígeno, no deben mezclarse. Su unión es altamente explosiva.
- Para la producción de agua desde la electrólisis, el uso más común es aplicar calor. Por lo que, se debe hace de manera mesurada para evitar accidentes.

2.3.1 Electrólisis Alcalina

Este proceso recibe la descripción de alcalina debido al uso de un líquido alcalino como electrolito, por donde fluirá la corriente eléctrica para generar hidrógeno. La solución alcalina más usada es generalmente el hidróxido de potasio (KOH) en una solución acuosa del 20 al 30%. Pues bien, los materiales a usar en este proceso deben ser los suficientemente resistentes a la corrosión, ya que el electrolito presente en el proceso podría dañarlos. Teniendo en cuenta lo anteriormente señalado, se usan electrodos que son excelentes conductores y aptos para la resistencia de corrosivos. Entre los materiales

que podemos usar en el proceso, para el ánodo se utiliza el Níquel, Cobalto o Hierro y; para el cátodo se utiliza el Níquel con platino promovido con carbón activo [24].

Existen dos configuraciones por la cuales se puede dar el presente proceso, estas son:

- Diseño monopolar: El ánodo y el cátodo están dispuestos de forma paralela (Figura 2-16). A diferencia del diseño bipolar, este diseño puede trabajar con presiones atmosféricas mientras que el bipolar suele trabajar con altas presiones [24].
- Diseño bipolar: El ánodo y el cátodo se encuentran conectados en serie, reduciendo así el espacio ocupado siendo conveniente para aprovechar los espacios en las industrias. Su eficiencia también se ve afectada a favor, gracias a que el diseño proporciona una menor resistencia en el electrolito [24].

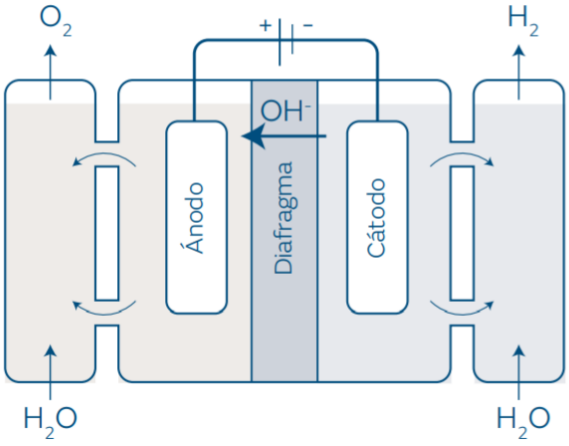

Figura 2-16 Esquema del Proceso de Electrólisis Alcalina [34]

2.3.2 Electrólisis de óxido sólido

Esta configuración, derivada de la electrólisis, opera con altas temperaturas siendo el tipo de óxido sólido el elemento determinante de la temperatura, por lo que, en la actualidad continúa la búsqueda de un material para el óxido sólido que permita un trabajo más factible.

Su diseño se caracteriza por utilizar celdas circulares en forma de anillos conectados entre sí, formando una especie de tubo. Se alimenta el reactor con vapor de agua en el cátodo (formado por acero y níquel) reaccionando y formando hidrógeno que posteriormente es retirado por el extremo contrario de la alimentación de vapor de agua. En el caso del oxígeno, este atraviesa las paredes del dispositivo en donde luego serán conducidos mediante el óxido sólido para finalmente ser juntado en la parte exterior del tubo (Figura 2-17) [24].

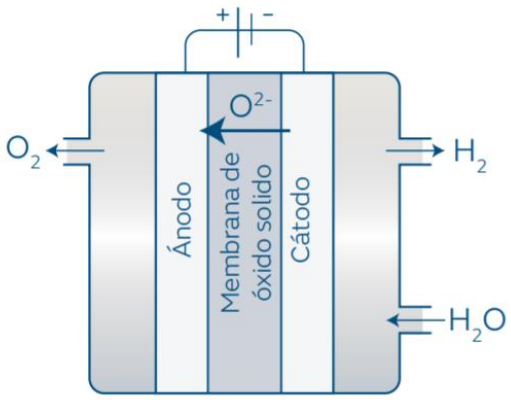

Figura 2-17 Esquema del Proceso de Electrólisis de Óxido Sólido [34]

2.3.3 Electrólisis de Membrana de Intercambio de Protones (MIP)

Como bien señala el nombre, este tipo de electrólisis usa una membrana entre el ánodo y el cátodo que permite sólo el paso de hidrógeno para su posterior producción (Figura 2-18). Específicamente, el proceso consiste en introducir el agua (H_2O) directamente al ánodo (polo positivo), reaccionando con la corriente electrónica inducida, generando una separación entre el oxígeno y los protones. Los protones viajan desde el ánodo hacia el cátodo a través de la membrana, cuando estos llegan al cátodo se produce la formación de hidrógeno [24].

El proceso posee como ventajas la producción de hidrógeno con alta pureza, menor consumo de energía, seguridad en el proceso, mantenimiento accesible y de buen manejo. El uso de esta configuración de electrólisis con una membrana de intercambio de protones se proyecta como un tipo de recurso de energía verde, debido a su alta eficiencia, escasa contaminación y fácil manejo [23].

La desventaja del proceso incide en el alto coste de los electrodos, ya que, el material del que están hechos los electrodos son metales nobles y en la sensibilidad de la membrana de intercambio [24].

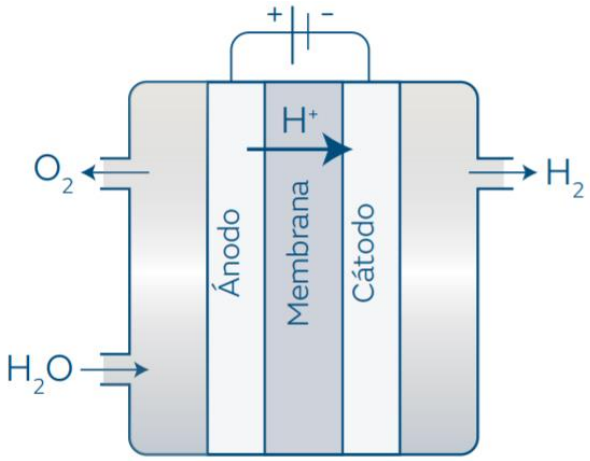

Figura 2-18 Esquema del Proceso de Electrólisis MIP [34]

Para culminar con el presente apartado, finalizada la descripción de los métodos de producción de hidrógeno y de potabilización de agua de mar. Se ha tomado en cuenta los diferentes procesos, como se puede apreciar en la Figura 1-6, seleccionando aquellos que tengan una robusta relación para que la producción de hidrógeno y potabilización de agua de mar sean simultáneos y fiables. Ahora bien, una vez seleccionado el método de electrólisis, se da paso a la elaboración práctica en el apartado de desarrollo del presente trabajo fin de grado.

3 DESARROLLO DEL TFG

El presente apartado dará a conocer los materiales y componentes empleados a lo largo de la fase experimental durante los ensayos evaluados. Además, se describirá el procedimiento previo al inicio del reactor en cada ensayo, así como también la metodología empleada al efectuar un pretratamiento al agua de mar, la comprobación de la eficacia de las membranas, la obtención y análisis del agua potable resultante y, por último, la obtención y registro de caudales de hidrógeno.

3.1 Reactor empleado

Los ensayos de electrólisis realizados a lo largo de este trabajo emplearon celdas electrolíticas que permitían configurar diferentes tipos de reactores electroquímicos, tal y como las que se puede apreciar en la Figura 3-1, donde se muestra una de las configuraciones evaluadas. A fin de alcanzar los objetivos propuestos, que son la potabilización y generación de hidrógeno a partir de agua de mar, se han realizado diferentes configuraciones, tomando como punto de partida los avances ya realizados en un trabajo anterior por el A.N Fernández Fernández [25].

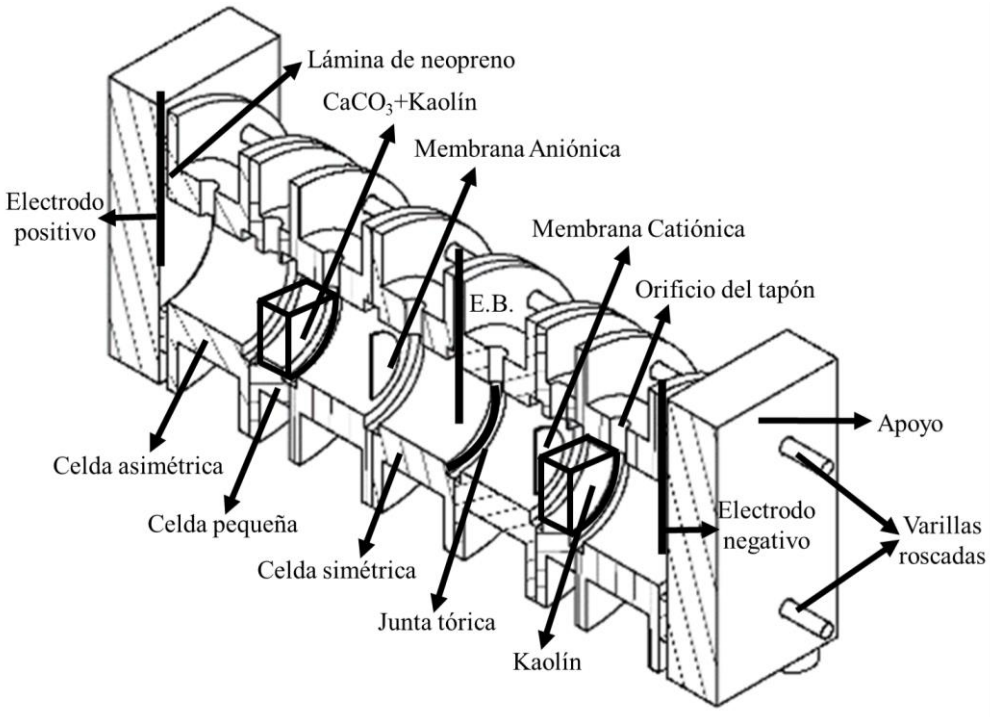

Figura 3-1 Esquema de los materiales usados en los reactores

3.1.1 Diseño de la celda electrolítica

Los componentes que conforman los reactores han sido diseñados mediante el software de CAD Autodesk Inventor. Este programa de diseño 3D permite al usuario realizar diseños mecánicos, documentación y simulación de forma normalizada, directa y simple. Para realizar el diseño se emplearon las diferentes herramientas de las que dispone el programa, como extrusión, roscado, revolución, recorte, entre otros. Posteriormente, se generaron los planos insertando las vistas necesarias para definir no sólo la forma, sino también las dimensiones con el correspondiente acotamiento.

Cada uno de los ensayos evaluados, los cuales se detallan más adelante, cuenta con los siguientes componentes:

- **Celda asimétrica**: Tiene un lado liso, en el que se coloca una lámina de neopreno recortada de forma circular para que permita el contacto de la sustancia que alberga con el electrodo; y otro lado con una hendidura, para que pueda ser colocada una junta tórica. Normalmente va colocada en los extremos del reactor junto a un electrodo. Puede contener hasta un volumen de 20,75 mL.

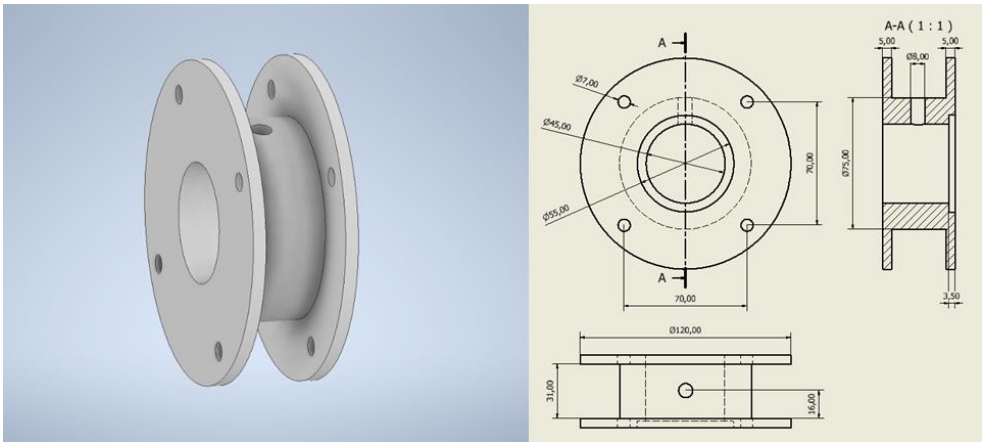

Figura 3-2 Imagen y medidas de la celda asimétrica

- **Celda simétrica**: En ambos lados tiene una hendidura para colocar una junta tórica y así no perder líquido cuando se rellena el reactor. Normalmente va colocada en el centro del reactor. Al igual que la celda asimétrica, puede contener hasta un volumen de 20,75 mL.

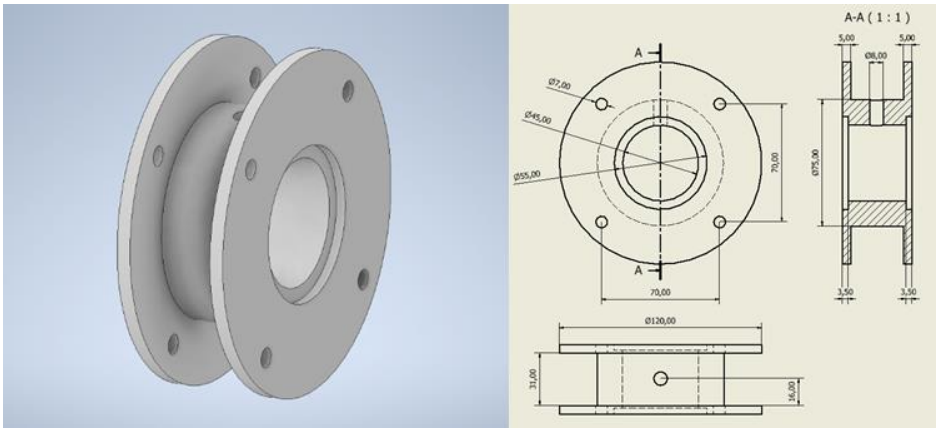

Figura 3-3 Imagen y medidas de una celda simétrica

- **Celda pequeña**: Lleva en ambos lados una hendidura en la que se puede colocar una junta tórica. Usualmente se coloca dentro de ella una cataplasma, también denominada papeta, de caolín (denominada en este trabajo como PC) o una papeta obtenida a partir de la mezcla de $CaCO_3$ y caolín en una proporción de volumen 1:2 (denominada en este trabajo como PCC).

Estas cataplasmas o papetas, tal y como se detallará en el punto 3.3.2, tienen la doble misión de tamponar el pH y almacenar los iones movilizados hacia los electrodos. Las celdas pequeñas pueden contener hasta un volumen de 10,125 mL.

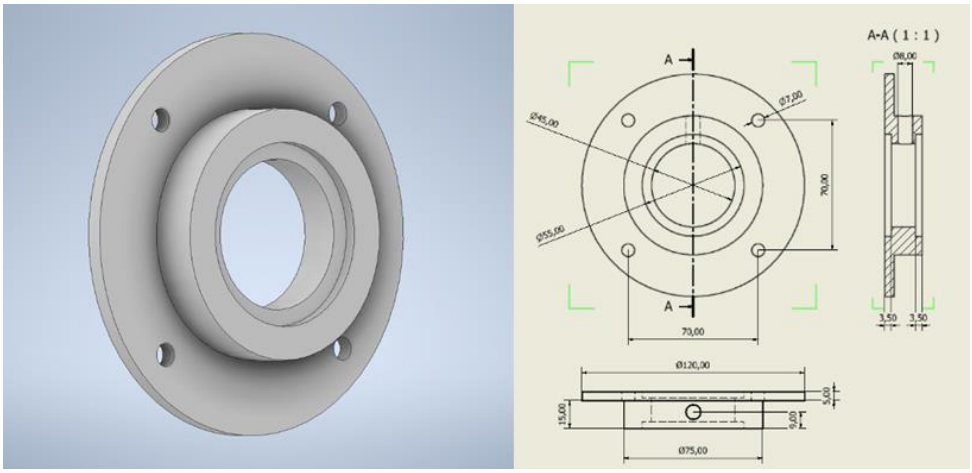

Figura 3-4 Imagen y medidas de una celda pequeña

- **Apoyos**: Como su mismo nombre lo indica, es donde principalmente se apoya el reactor. Va colocado a los extremos del reactor y es donde apoya el electrodo entre láminas de neopreno para evitar la fuga de líquido.

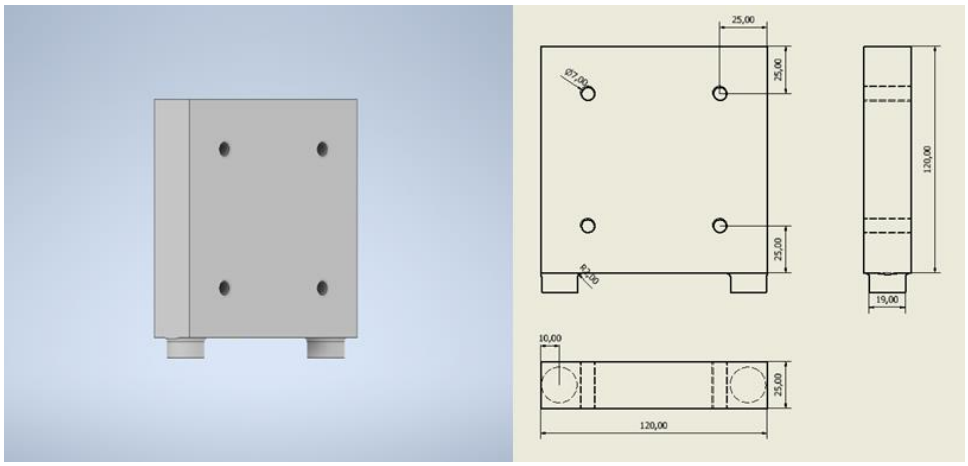

Figura 3-5 Imagen y medidas de los apoyos

- **Varillas roscadas**: Las varillas en conjunto con las roscas son las encargadas de sostener todas las celdas haciendo presión las unas con las otras a medida que se van roscando hacia el interior.

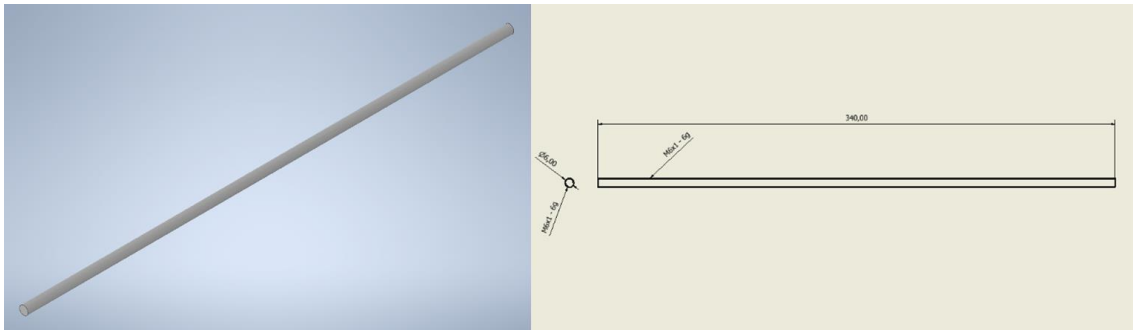

Figura 3-6 Imagen y medidas de la varilla roscada

- **Tapón**: Es aquella que facilita la toma de muestras, ya que sirve como una tapa. Tiene un agujero con el objetivo de capturar los gases que emanan por el orificio.

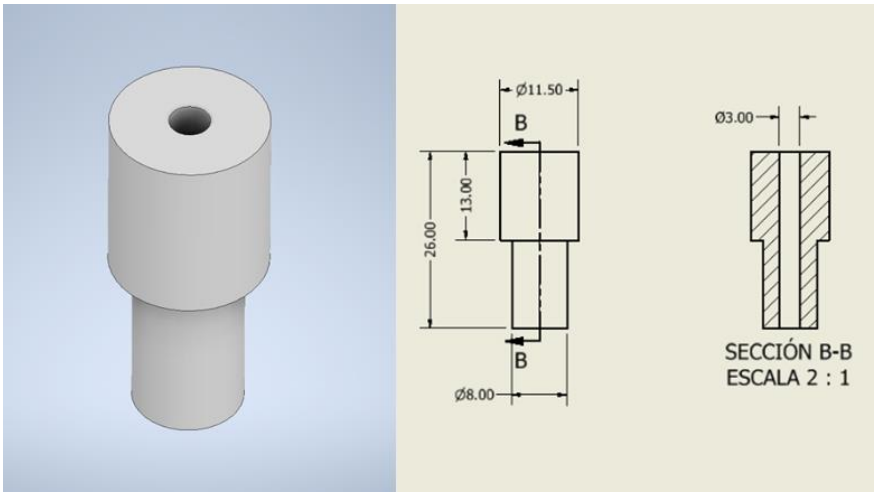

Figura 3-7 Imagen y medidas de las juntas tóricas

- **Juntas tóricas**: Normalmente van entre celdas simétricas, asimétricas y pequeñas, para evitar la fuga de líquidos y así retenerlo dentro del recinto. También se usa para fijar alguna membrana que se desee colocar dentro de las diferentes zonas.

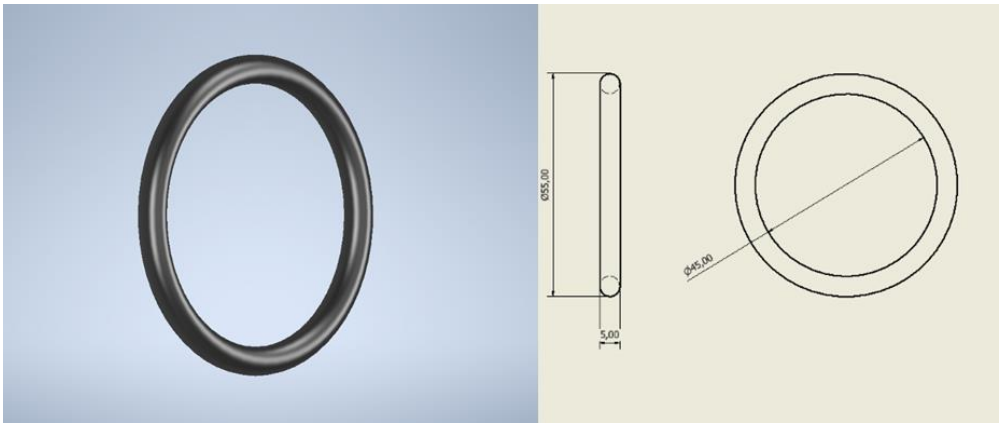

Figura 3-8 Imagen y medidas de las juntas de goma

3.1.2 Descripción de la celda electrolítica

El reactor formado por los materiales señalados anteriormente se divide en zonas o compartimentos (anódico y catódico), en donde se introduce el agua de mar y consecuentemente, debido a las reacciones de electrolisis del agua que tienen lugar en la superficie de los electrodos, se formarán O_2 y H_2 en el ánodo y cátodo respectivamente (Figura 3-9).

Analizando en detalle cada uno de los compartimentos se tendría:

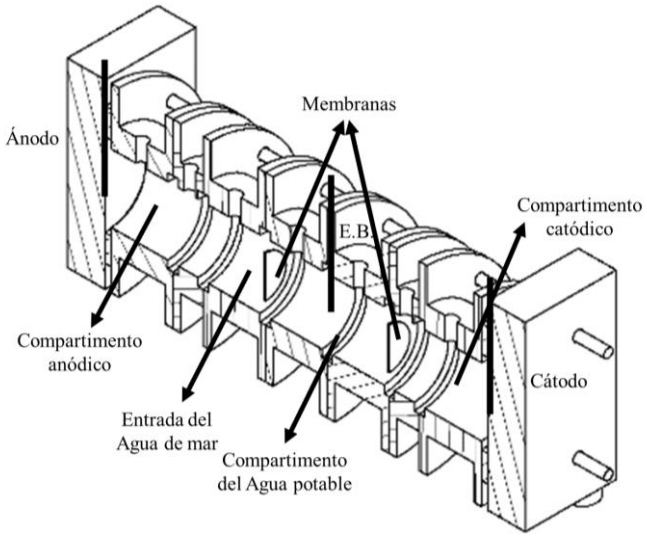

Figura 3-9 Esquema de los compartimentos y principales componentes en el ensayo 1

- **Compartimento Anódico**: Es donde se encuentra el electrodo positivo o ánodo. Hacia este compartimento se fuerza la movilización de los aniones o iones de carga negativa. En este electrodo se producen las reacciones de oxidación de los diferentes iones movilizados y en consecuencia la generación de oxígeno y cloro gas (en caso de que esté presente en el electrolito), tal y como se indica en las siguientes reacciones:

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + {}^1/_2\, O_{2(g)} + 2e^-$$
$$2Cl^- \rightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$$

  La generación de hidrogeniones [H^+] en la superficie del electrodo ocasiona que el medio se haga cada vez más ácido llegando a alcanzar un pH ácido entre 2 y 4. Debido a este proceso se genera oxígeno.

  Las reacciones de oxidación del cloruro, aparte de generar compuestos perniciosos para el medio ambiente, reducen la eficiencia de los procesos de electrolisis. Por ello, con el objeto de restringir la formación del cloro gas, se introdujo una disolución de NaOH al 10% en peso en el compartimento anódico, generando así un pH > 3 para favorecer la absorción del Cl_2, de acuerdo con las siguientes reacciones [26]:

$$Cl_{2(g)} + H_2O \leftrightarrow HOCl + H^+ + Cl^-$$
$$Cl^- + OH^- \leftrightarrow HOCl + Cl^-$$

  Consecuentemente, debido al incremento del pH se formará ácido hipoclorito (pH < 7,46) y/o ion hipoclorito (pH > 7,46) de acuerdo con la siguiente reacción [26]:

$$HOCl \leftrightarrow H^+ + OCl^-$$

- **Compartimento Catódico**: Es donde se encuentra el polo negativo o cátodo. Hacia este compartimento se fuerza la movilización de los cationes o iones de carga positiva. En la superficie de este electrodo tienen lugar los procesos de reducción, produciéndose la generación de hidrógeno gas, tal y como se indica en la siguiente reacción:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_{2(g)}$$

  Una alta concentración de grupos de hidroxilo [OH^-] provoca que el pH del agua contenida en esta zona se vuelva más alcalino, con un valor entre 12 y14.

Finalmente, el reactor cuenta con dos compartimentos a mayores por donde entra el agua de mar y otro donde se encuentra el agua potable.

3.1.3 Configuraciones evaluadas

A lo largo del TFG y con el objeto de optimizar el montaje, se evaluaron 9 configuraciones distintas. Cada una de estas configuraciones contiene un compartimento anódico (CA) y un compartimento

catódico (CC) en donde se encuentran el ánodo y cátodo respectivamente. Además, contiene un compartimento en donde se almacena el agua potable (CAP), en algunos casos se cuenta con un compartimento usado para la entrada de agua de mar (EAM) y otros en donde se concentran los iones (CCI), dependiendo del propósito de cada configuración se pueden utilizar los siguientes componentes:

1) Cataplasma o papeta de caolín: agua ultrapura (PC).
2) Mezcla de $CaCO_3$: caolín: agua ultrapura (PCC).
3) Membrana aniónica (MA).
4) Membrana catiónica (MC).
5) Electrodo bipolar (EB).

En total se llevaron a cabo 10 ensayos distintos, cuyas configuraciones en resumen se muestran en la Tabla 3-1.

Ensayo	Papeta		Membrana		Electrodo Bipolar	Electrolito
	PCC	PC	Aniónica	Catiónica		
1*	X	X	X	X	X	Agua de mar filtrada
2	X	-	X	X	X	
3.1	X	-	X	X	-	Agua de mar filtrada + NaOH saturado (2:1)
3.2					X	
4.1	-	-	X	X	-	Agua de mar filtrada + NaOH al 30% (3,3:1)
4.2					X	
5	-	-	-	X	-	
6	-	-	X	X	-	Agua de mar filtrada
7	-	-	X	X	-	
8*	X	X	-	X	-	
9	X	X	-	X	-	(1) NaOH al 10% (2) Agua de mar filtrada (3) NaCl 0,01 M
10*	X	X	-	X	-	

X sombreado: indica que se ha utilizado el material;
**: indica aquellos ensayos que se hicieron por duplicado;*
(1): en el compartimento anódico; (2): en el compartimento de agua potable y entrada de agua de mar; (3): en el compartimento catódico

Tabla 3-1 Resumen de las configuraciones realizadas en los ensayos

ENSAYO 1: CONFIGURACION INICIAL

En este primer ensayo se partió de una configuración inicial a partir de la cual se irán realizando posteriores modificaciones en función de los resultados obtenidos (Figura 3-10). En él se hicieron dos reactores con la misma distribución funcionando en paralelo, dicha configuración señala lo siguiente:

1) En todos los compartimentos, a excepción de aquellos previstos a introducir cataplasma, se introdujo como electrolito agua de mar filtrada.

2) Contiguo al compartimento anódico se introdujo la cataplasma de $CaCO_3$ y caolín (PCC), esta papeta se encuentra soportada por un papel de filtro frente al ánodo en un lado, y por una microfibra de vidrio en el otro.
3) Anexa al compartimento catódico se introdujo la cataplasma de caolín (PC), esta papeta se encuentra soportada por un papel de filtro frente al cátodo en un lado, y por una membrana catiónica en el otro.
4) Se procedió a colocar un compartimento específico para la entrada del agua de mar (EAM), restringiendo el paso del agua debido a la cataplasma de $CaCO_3$ y caolín en un lado, y a una membrana aniónica en el otro lado.
5) El compartimento del agua potable (CAP) estuvo formado por dos celdas con el objeto de obtener más cantidad de muestra y facilitar la colocación de un electrodo bipolar (EB) entre ellas.

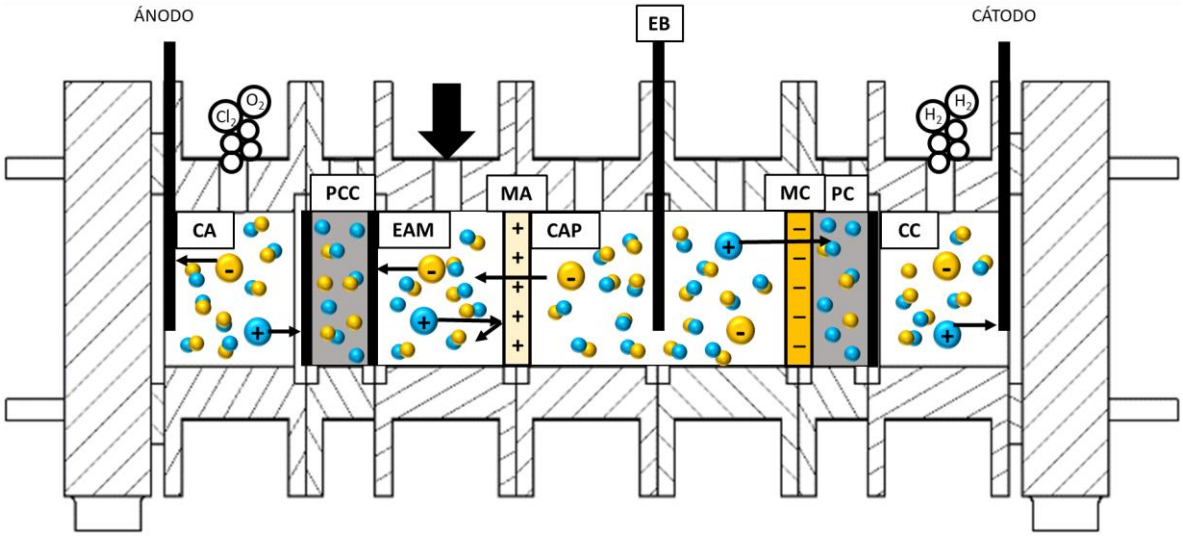

Figura 3-10 Diagrama esquemático del ensayo 1

ENSAYO 2

Reactor similar al ensayo 1 (Figura 3-11). En el presente ensayo se realizó un sólo reactor y se procedió a retirar la celda rellena de cataplasma de caolín (PC), manteniendo igual el resto de la configuración del ensayo 1.

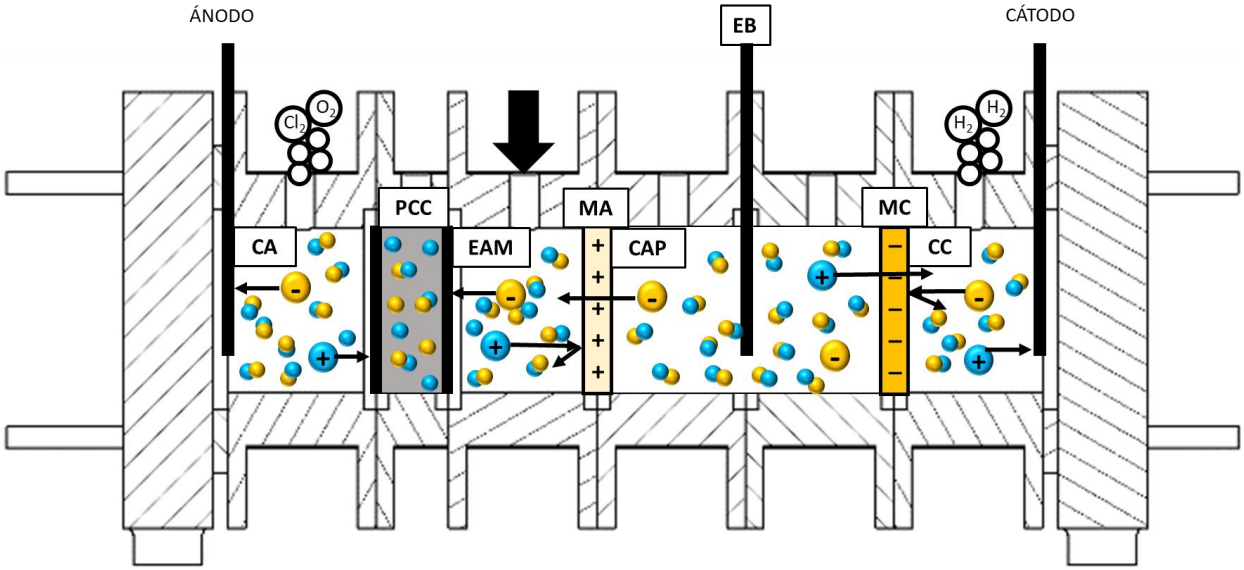

Figura 3-11 Diagrama esquemático del ensayo 2

ENSAYO 3

La configuración es igual al ensayo 2, con la salvedad que se hicieron dos reactores, uno con electrodo bipolar en el compartimento de agua potable (CAP), y otro sin electrodo bipolar (Figura 3-12). Como evolución del anterior ensayo, se introdujo una disolución de agua de mar filtrada y NaOH saturado en relación 2:1 como electrolito.

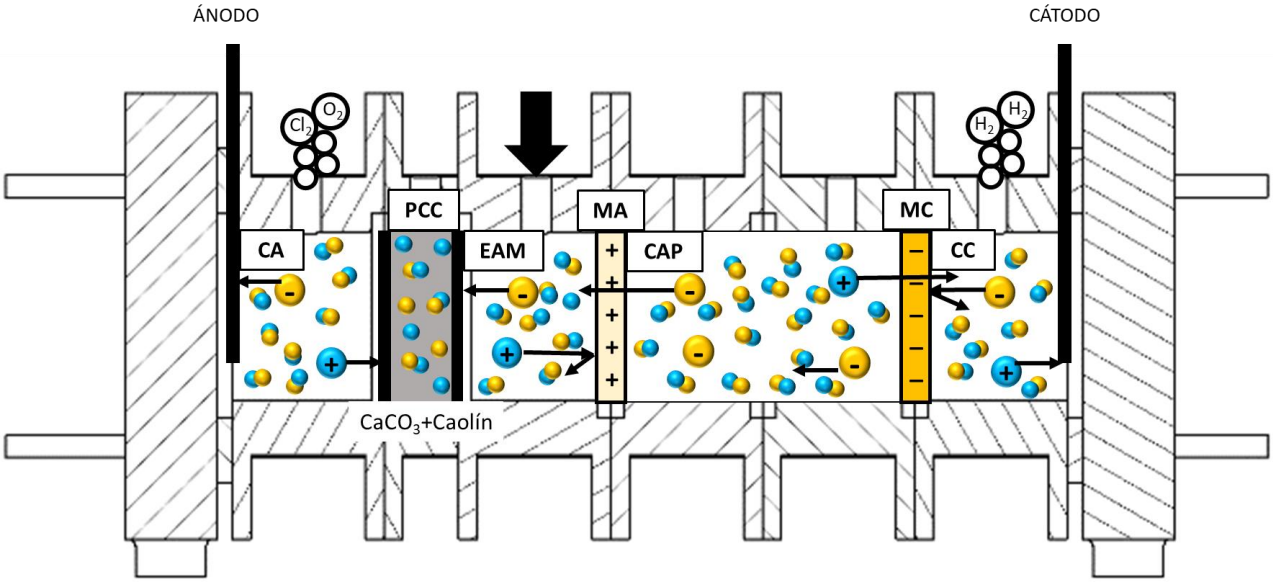

Figura 3-12 Diagrama esquemático del ensayo 3

ENSAYO 4

Al igual que en el ensayo 3 se realizaron 2 reactores con la misma configuración, salvo que se configuró uno con electrodo bipolar en el compartimento del agua potable (CAP) y otro sin electrodo bipolar (Figura 3-13). La evolución respecto al ensayo 3 describe lo siguiente:

1) Se introdujo como electrolito una disolución de agua de mar filtrada y NaOH al 30% en relación 3,3:1 en todos los compartimentos.
2) Se retiró la celda rellena de cataplasma de $CaCO_3$ y caolín (PCC).
3) También se procedió a retirar el compartimento de entrada del agua de mar (EAM).

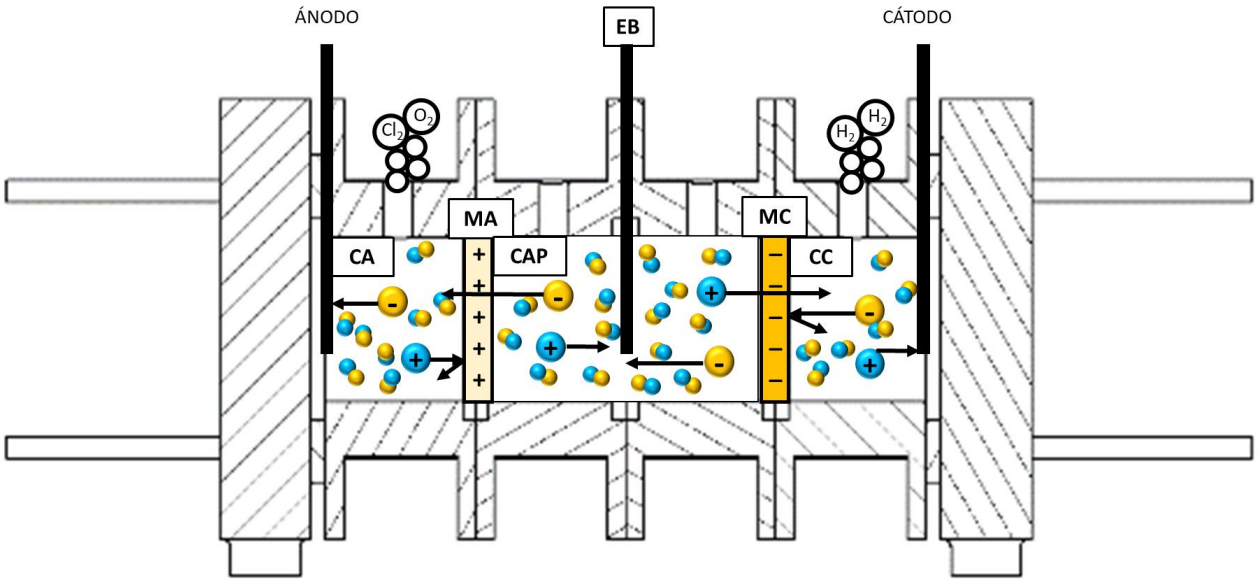

Figura 3-13 Diagrama esquemático del ensayo 4

ENSAYO 5

En el presente ensayo se procedió a realizar un sólo reactor, la evolución respecto a la configuración del ensayo 4 considera lo siguiente:

1) Se mantuvo el electrolito usado en el ensayo 4.
2) Se procedió a retirar la membrana aniónica y el electrodo bipolar, dejando sólo dos compartimentos separados por una membrana catiónica (Figura 3-14).

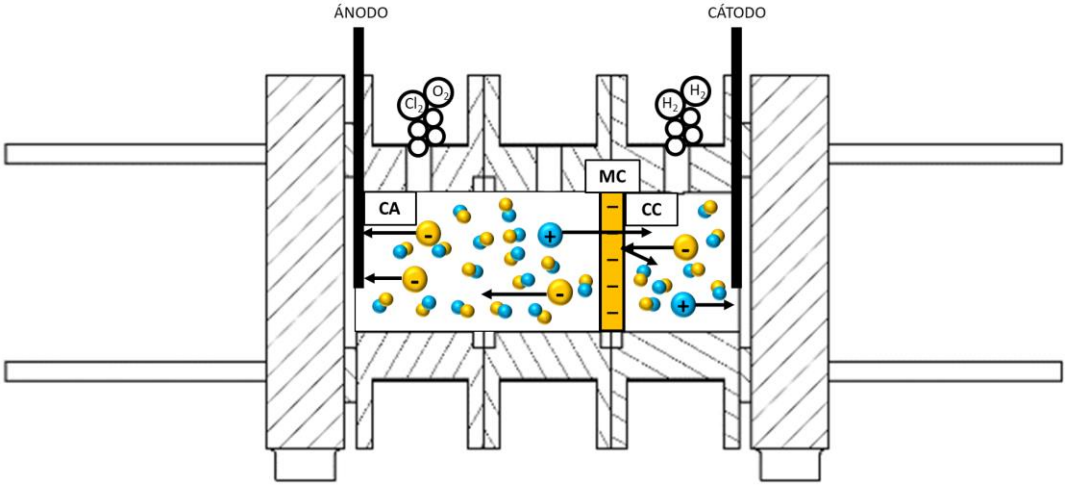

Figura 3-14 Diagrama esquemático del ensayo 5

ENSAYO 6

En el presente ensayo se realizó un reactor en el que se colocaron los compartimentos del agua potable (CAP) de revés para facilitar la recogida del agua potable (Figura 3-15). Además, la configuración señala lo siguiente:

1) Se introdujo como electrolito agua de mar filtrada en todos los compartimentos.
2) Anexa al compartimento anódico se insertó un compartimento de concentración de iones (CCI1) soportada por una membrana catiónica frente al ánodo en un lado, y por una membrana aniónica en el otro.
3) Contigua al compartimento catódico se incorporó otro compartimento de concentración de iones (CCI2) soportada por una membrana aniónica frente al cátodo en un lado, y por una membrana catiónica en el otro.

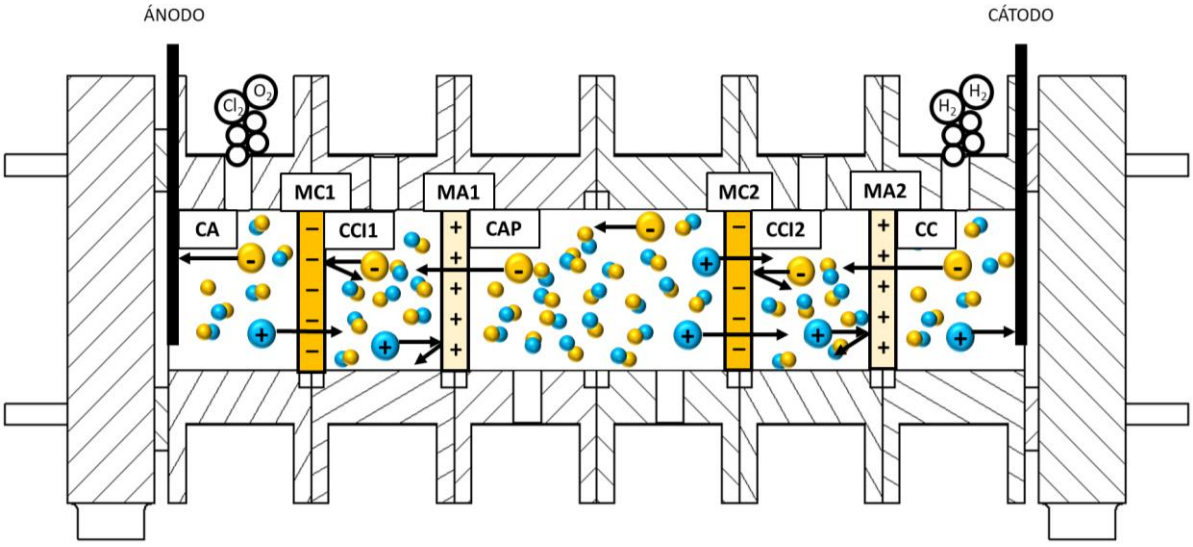

Figura 3-15 Diagrama esquemático del ensayo 6 y 7

ENSAYO 7

En el presente ensayo se realizó un reactor con una configuración igual al ensayo 6 (Figura 3-15). Como evolución respecto al ensayo 6, se procedió a darle un pretratamiento a la membrana aniónica, sumergiendo dicha membrana en una disolución saturada de NaOH.

ENSAYO 8

En el presente ensayo se realizaron dos reactores iguales que se configuraron de la siguiente manera:

1) En el compartimento anódico (CA) se introdujo una disolución de hidróxido de sodio al 10% en peso.
2) En el compartimento del agua potable (CAP) y en el compartimento de concentración de iones (CCI) se introdujo agua de mar filtrada como electrolito, estando separados ambos compartimentos por una membrana catiónica.
3) En el compartimento catódico (CC) se introdujo cloruro de sodio 0,01 M.
4) Anexa al compartimento anódico se introdujo una celda rellena de cataplasma de $CaCO_3$ y caolín (PCC) soportada por una membrana catiónica frente al ánodo en un lado, y por una microfibra de vidrio en el otro lado.
5) Contigua al compartimento catódico (CC) se incorporó una celda rellena de cataplasma de caolín (PC) sostenida por un papel de filtro frente al cátodo en un lado, y por una membrana catiónica en el otro lado.

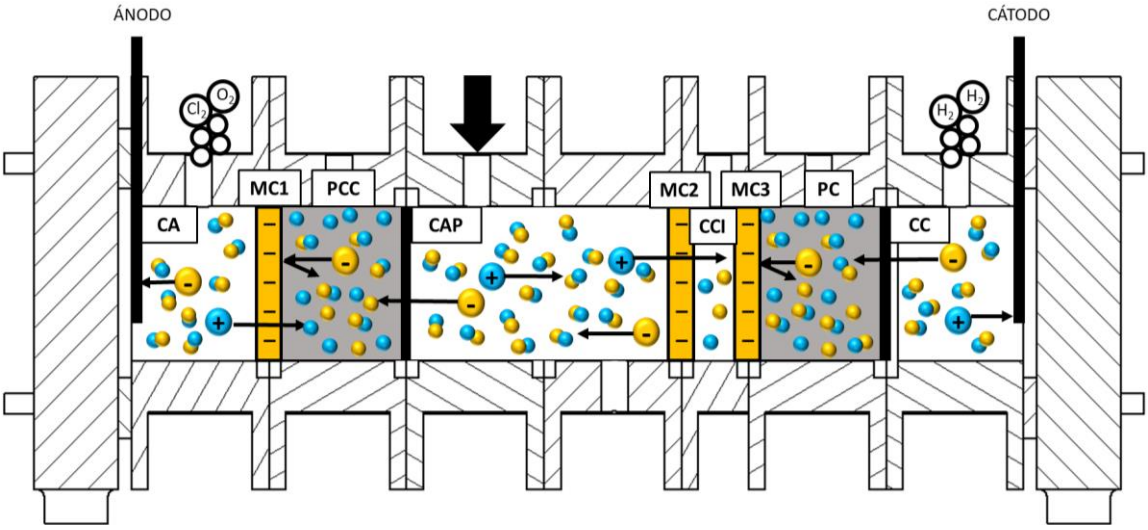

Figura 3-16 Diagrama esquemático del ensayo 8

ENSAYO 9

En el presente ensayo se realizó un sólo reactor. Al igual que en el ensayo 8, se usaron los mismos electrolitos en los respectivos compartimentos, de igual manera sucedió con el uso de las cataplasmas. Sin embargo, la evolución respecto al ensayo 8 describe lo siguiente:

1) Se redujo la cantidad de cataplasma, pasando de una celda grande a una pequeña.
2) Se incorporó un compartimento específico donde entraría el agua de mar (EAM), anexo a PCC.
3) Se procedió a retirar el compartimento de concentración de iones (CCI).
4) Entre el compartimento de entrada del agua de mar y el de agua potable se introdujo una microfibra de vidrio.

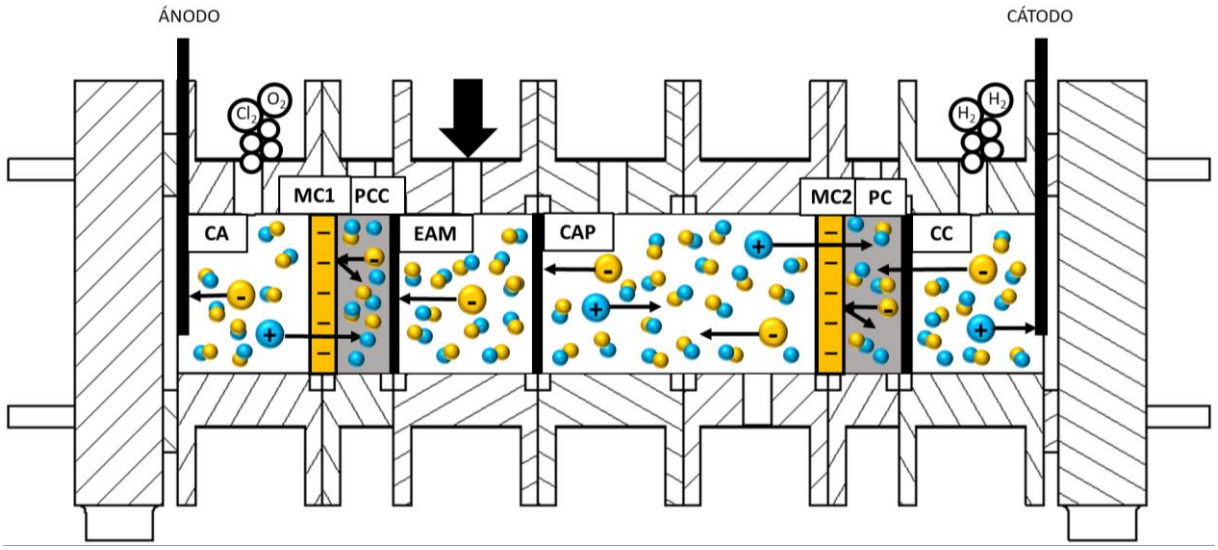

Figura 3-17 Diagrama esquemático del ensayo 9 y 10

ENSAYO 10: CONFIGURACIÓN FINAL

En el presente ensayo se realizaron dos reactores manteniendo una configuración igual al ensayo 9. El propósito de este décimo ensayo fue el registro de la producción de hidrógeno, en mL/min, a medida que la intensidad de corriente aumentaba. El registro de la producción de hidrógeno será mostrado en el apartado de resultados.

3.2 Funcionamiento

El presente apartado describe la fase inicial antes de que se produzca la electrólisis en el reactor, en esta fase se indican los circuitos eléctricos de los ensayos realizados, así como también el proceso de conexión a las fuentes de alimentación, con el objetivo de registrar las intensidades eléctricas que circulan en el reactor durante el ensayo para, posteriormente, discutir los resultados obtenidos.

3.2.1 Fase inicial

Antes de iniciar el reactor, se hizo el diseño de los circuitos eléctricos de cada una de las configuraciones, para tener una mejor visualización en la colocación de cables, resistencias y fuentes de alimentación. La Figura 3-18 corresponde al esquema de los circuitos eléctricos en los ensayos 1, 2, 3.2 y 4.2 mientras que, la Figura 3-19 corresponde al esquema de los circuitos eléctricos en los ensayos 3.1, 4.1, 5, 6, 7, 8, 9 y 10.

Diseño del circuito eléctrico con electrodo bipolar (Figura 3-18): El circuito se conectó de la siguiente manera:

1) El ánodo se conectó al polo positivo de la fuente de alimentación 1.
2) El electrodo bipolar en serie con la resistencia de 1 kΩ se conectó al polo negativo de la fuente de alimentación 1 y a su vez se conectó al polo positivo de la fuente de alimentación 2.
3) El cátodo, en serie con la resistencia de 1 kΩ, se conectó al polo negativo de la fuente de alimentación 2.
4) Las resistencias variables 1 y 2 representan a las resistencias eléctricas de los materiales colocados entre cada uno de los electrodos introducidos en las celdas.

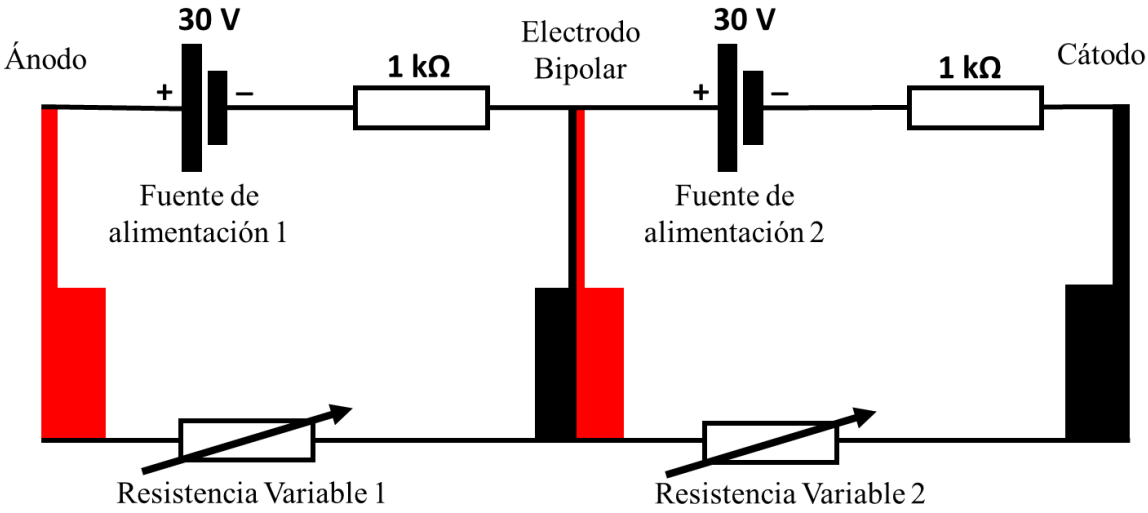

Figura 3-18 Circuito eléctrico con electrodo bipolar de los ensayos

Diseño del circuito eléctrico sin electrodo bipolar (Figura 3-19):

1) El ánodo se conectó al polo positivo de la fuente de alimentación.
2) El cátodo, en serie con la resistencia de 1 kΩ, se conectó al polo negativo de la fuente de alimentación.
3) La resistencia variable representa a las resistencias eléctricas de los materiales empleados dentro del reactor.

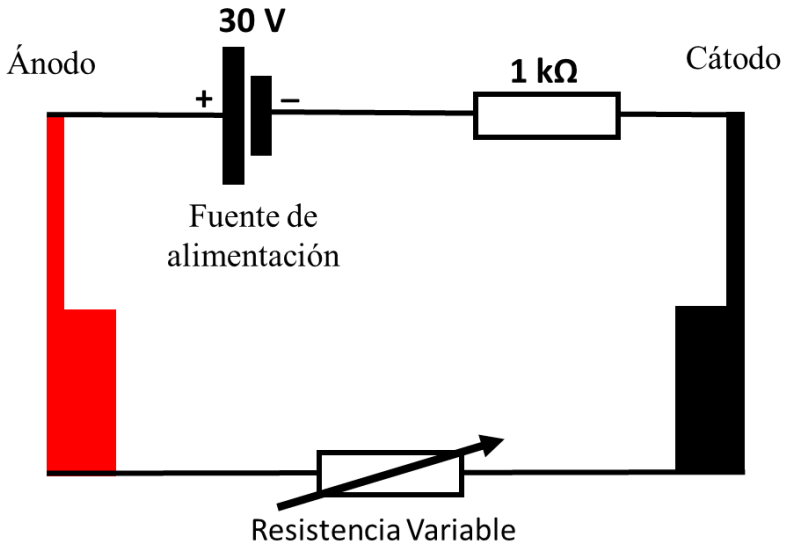

Figura 3-19 Circuito eléctrico sin electrodo bipolar de los ensayos

Se aplicó un voltaje constante de 30 V en casi todos los casos, siendo la excepción en el ensayo 4, ya que, se aplicó un voltaje de 40 V en la configuración sin electrodo bipolar y 45 V en la configuración con electrodo bipolar.

Para el cálculo de la intensidad se utilizó la ley de Ohm, la cual indica que la diferencia de potencial aplicada en los extremos de un circuito es directamente proporcional a la intensidad de corriente circulante sobre una resistencia, tal y como muestra la siguiente ecuación:

$$V = I \times R$$

En el caso del presente trabajo, el registro de la intensidad de corriente se realizó al medir la caída de potencial en resistencias de 1 kΩ conectadas en serie. El registro de esta caída de potencial se realizó empleando un multímetro como el de la (Figura 3-20). Este multímetro también se empleó para

determinar la caída de potencial que tiene lugar entre los electrodos empleados en cada configuración, lo que permitió determinar el valor de la resistencia variable en cada uno de los intervalos de tiempo de control fijados de antemano.

Una vez establecido el campo eléctrico, se producirá la movilización de los iones. Estos iones son los responsables del transporte de la corriente en un medio acuoso, por lo que, los movilizará a cada uno de los compartimentos respectivos en función de su carga.

Figura 3-20 Multímetro

3.3 Materiales empleados

A continuación, se reseñarán los principales materiales empleados durante los ensayos que se realizaron a lo largo del presente trabajo:

3.3.1 Electrodos inertes

Los electrodos empleados en los extremos del reactor son de Titanio recubiertos de óxidos metálicos como los que se pueden observar en la Figura 3-21. El empleo de estos electrodos, hechos de un material inerte, garantiza que sean capaces de aguantar los procesos de oxidación del ánodo y que, por lo tanto, no se pierda parte de la corriente eléctrica suministrada que, sí se perdería si se emplearán electrodos de hierro propensos a oxidarse. Estos electrodos permitirán conectar los reactores a las fuentes de alimentación que a su vez suministrarán, tal y como se dijo, un voltaje constante a lo largo de los ensayos.

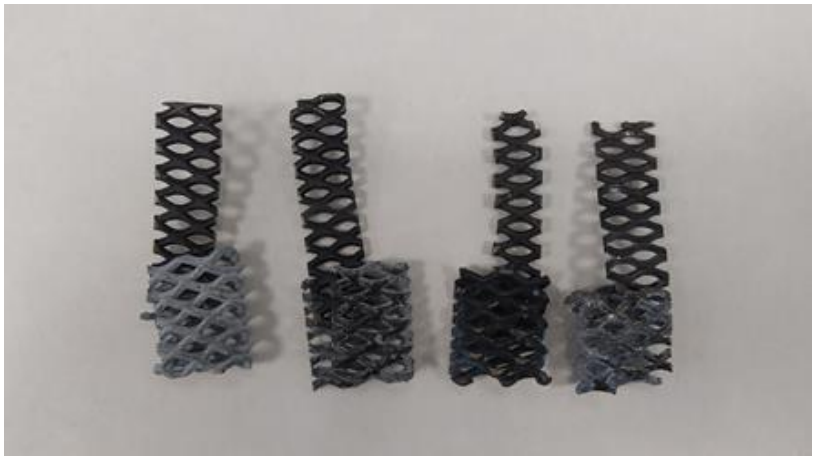

Figura 3-21 Electrodos utilizados en los ensayos

3.3.2 Materiales tamponantes del pH

Para que aquellas variaciones extremas de pH, que tienen lugar tanto en el ánodo como en el cátodo, no alcancen el compartimento que contiene el agua potable, es necesario restringir la movilización de estos iones o interponer materiales que permitan amortiguarlas para mantener el pH dentro del rango de lo que se considera como valores aceptables para el agua potable (pH entre 6,5-9,5). Con este propósito se evaluaron diferentes soluciones donde se emplearon los siguientes materiales:

Cataplasmas o Papetas:

- **Celda rellena de $CaCO_3$ y caolín**: Colocada en el compartimento anexo al anódico en una proporción de 1:2 en peso, y humedecida con una cantidad de agua suficiente para que la mezcla tenga una consistencia semifluida. Esta mezcla servirá como: 1) Medio de almacenamiento de los aniones que sean movilizados hacia el ánodo y 2) A través de la descomposición del carbonato a valores de pH ácidos, amortigüe la acidez, tal y como se aprecia en las siguientes reacciones:

$$CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$$
$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O$$

- **Celda rellena de caolín**: Colocada en el compartimento anexo al catódico, que gracias a su elevada capacidad de intercambio iónico restringe el paso de iones.

En ambos casos, las celdas se encuentran en general soportadas con un filtro de papel por un lado (el más cercano al electrodo) y con una microfibra de vidrio por el otro.

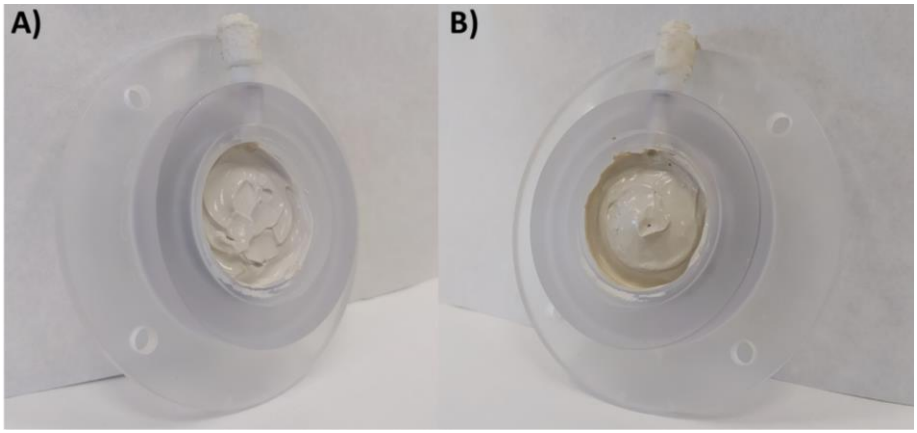

Figura 3-22 A) Celda rellena de $CaCO_3$ y caolín, B) Celda rellena de caolín

Otra de las alternativas evaluadas para mantener el pH del agua potable, es el empleo de una configuración con electrodo bipolar conectado en serie con el ánodo. Esta solución permite modular la cantidad de aniones generados en la superficie del electrodo en función de la corriente que circula.

Membranas:

A continuación, se describen las funciones de las membranas colocadas en el interior de los reactores:

- **Membrana aniónica**: Actúa como intercambiador de iones, ya que, no permite el paso de moléculas con cargas positivas, pero sí aquellas con cargas negativas. En el apartado A) de la Figura 3-23 se puede apreciar una mejor visualización de su apariencia.

- **Membrana catiónica**: Al igual que la membrana aniónica, actúa como intercambiador de iones. Su función principal es restringir el paso de moléculas con cargas negativas, dejando pasar

aquellas moléculas con cargas positivas. En el apartado B) de la Figura 3-23 se puede apreciar una mejor visualización de su apariencia.

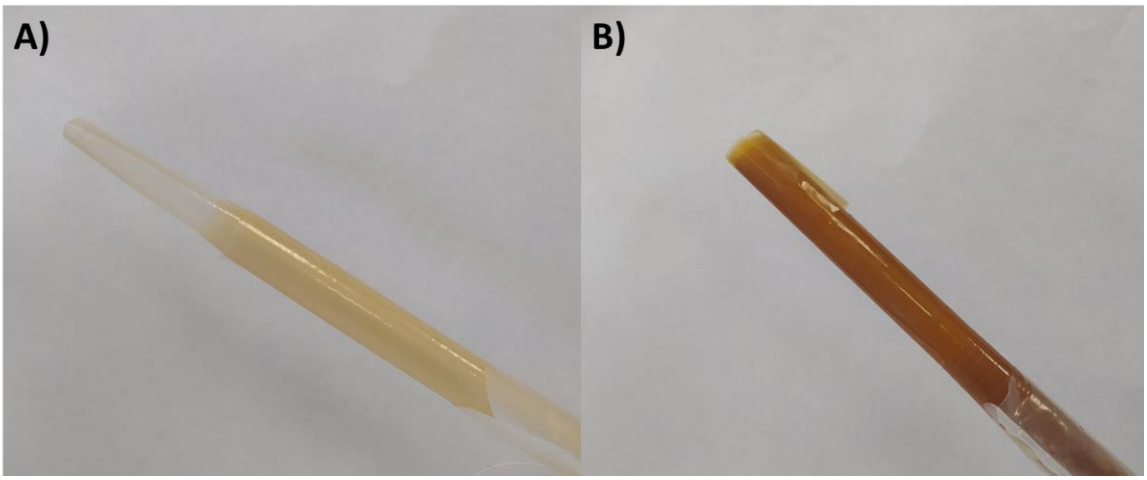

Figura 3-23 A) Membrana aniónica, B) Membrana catiónica

3.4 Metodología

El presente apartado describe el conjunto de métodos usados para el pretratamiento del agua de mar y, para la caracterización de las membranas iónicas. Además, se describen los procedimientos para determinar los parámetros del agua potable y el registro de caudales del hidrógeno obtenido.

3.4.1 Pretratamiento del agua de mar

Para alimentar los reactores se empleó agua de mar extraída de la zona contigua de la Escuela Naval Militar con la Ría de Pontevedra, como se especifica en el apartado A) de la Figura 3-24. Las propiedades de esta agua se muestran en la misma figura.

A)

B)

MEDIDAS	AGUA DE MAR FRESCA
pH	8,5
$[SO_4^{2-}]$ mg/L	24,87
$[Cl^-]$ mg/L	20720

Figura 3-24 A) Imagen en Google Earth de donde se extrajo el agua de mar, B) Propiedades del agua de mar

Antes de introducir el agua de mar al reactor, se procedió a realizar los siguientes pretratamientos:

- **Filtrado con papel de filtro:** Este pretratamiento, cuyo objetivo era reducir las partículas en suspensión existentes en el agua de mar de partida, se realizó en todos los ensayos.

- **Mezcla con disolución saturada de NaOH**: En algunas de las configuraciones analizadas, se empleó como disolución a suministrar al reactor una disolución de agua

de mar filtrada e hidróxido de sodio saturado en una relación de 2:1. El objetivo que se persigue es reducir la concentración de cloruros existente en el agua de mar y mantener unas condiciones de pH alcalinas en el ánodo que eviten que se produzca cloro gas.
La relación óptima en peso de NaOH saturado a añadir al agua de mar se determinó, mediante un estudio de la mezcla en distintas proporciones. Primero se procedió a preparar una disolución de NaOH saturado, agregando pequeñas cucharadas de NaOH cristalizado en agua destilada hasta que el NaOH ya no pueda ser disuelto. Luego se introdujo esta disolución en agua de mar en una relación 2:1.

- **Mezcla con disolución de NaOH al 30%:** En algunas configuraciones, y siguiendo los mismos propósitos que los indicados anteriormente, se empleó una disolución de NaOH al 30% mezclada con agua de mar en una relación en peso de 3,3:1. El propósito de aminorar la cantidad de NaOH con respecto a la mezcla anterior es:
  1) Reducir la cantidad de NaOH necesaria para preparar la disolución que alimentara a los reactores (aspecto económico) y, 2).
  2) Que el pH de la disolución de partida estuviera más cerca de los valores que establece la ley para del agua potable, entre 6,5-9,5 (aspecto legal).

En ambos casos, tanto la mezcla con NaOH a saturación como con NaOH al 30%, se realizó una curva de retención de cloruros variando los porcentajes en peso de las mezclas NaOH: Agua de mar. Estos porcentajes en el caso del NaOH a saturación fueron al 5, 10, 15, 30, 50 y 100% en peso mientras que, en el caso del NaOH al 30% fueron al 10, 30, 50 y 100% en peso. Además, durante los ensayos realizados en cada cierto intervalo de tiempo se determinó, mediante el método de Mohr ([27]) que se explicará en detalle más adelante, el contenido de cloruro que permanece disuelto en la disolución.

En el apartado de resultados, se muestran los valores de pH, $[Cl^-]$ y $[SO_4^{2-}]$ de cada una de las aguas de partida que alimentarán a los reactores. Cabe destacar que estos parámetros se determinaron al comienzo de cada uno de los ensayos realizados.

3.4.2 Caracterización de las Membranas Iónicas

Para corroborar la eficiencia de las membranas adquiridas, se decidió realizar dos ensayos de caracterización para cada membrana, tal y como se puede apreciar en la Figura 3-25. Con este propósito, en el primer ensayo se prepararon disoluciones de cloruro de sodio, una de 2 M y otra de 0,1 M, que posteriormente fueron introducidas de la siguiente manera:

1) En la celda donde se aloja el ánodo (compartimento anódico) se introdujo la disolución de cloruro de sodio 2 M.
2) En la celda donde se aloja el cátodo (compartimento catódico) se introdujo la disolución de cloruro de sodio 0,1 M.
3) Entre los dos compartimentos se insertaron las correspondientes membranas para su comprobación.

En el segundo ensayo se prepararon otras dos disoluciones de cloruro de sodio con diferentes concentraciones, 1 M y 0,1 M para luego ser introducidas en una configuración parecida al primer ensayo, como se indica a continuación:

1) En el compartimento anódico se introdujo la disolución de cloruro de sodio 0,1 M.
2) En el compartimento catódico se introdujo la disolución de cloruro de sodio 1 M.
3) Entre los dos compartimentos se insertaron las correspondientes membranas para su comprobación.

En el caso de ambos ensayos, una vez realizado el montaje, se conectaron los electrodos a la fuente de alimentación que suministró un potencial constante de 30 V. En intervalos de tiempo de 30 minutos, a lo largo de las tres horas que duró el ensayo, se tomaron alícuotas de 1 mL para determinar la concentración de iones cloruros en cada uno de los compartimentos y se comparó con el contenido que

había inicialmente. La movilidad de este ion permitirá evaluar la eficacia de la membrana a la hora de facilitar o restringir la movilidad del anión analizado, siendo posteriormente descrita en el apartado de resultados.

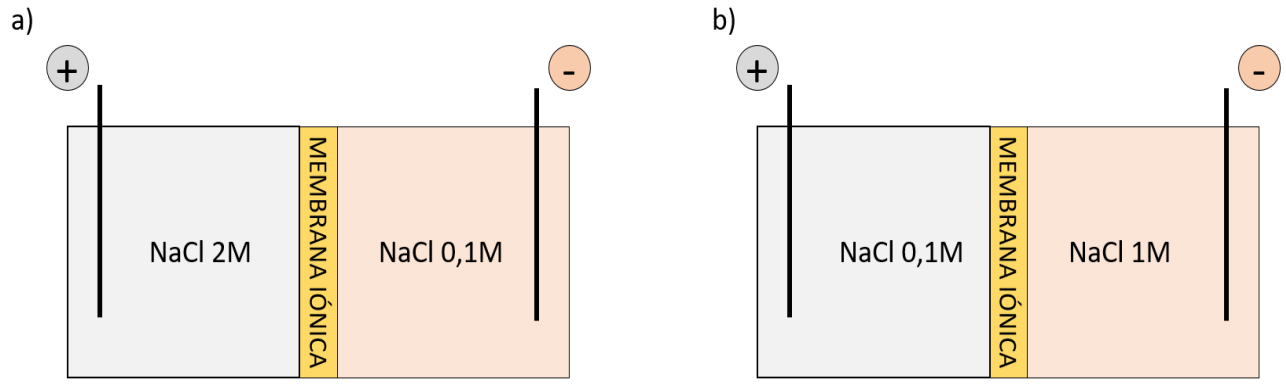

Figura 3-25 Caracterización de membranas: a) Ensayo 1 ; b) Ensayo 2

3.4.2.1 Membrana Catiónica

La función principal de la membrana catiónica es impedir el paso de componentes con cargas negativas, como puede ser el cloro. Por lo que, con la corriente eléctrica aplicada, las moléculas de sodio (carga positiva) y cloro (carga negativa) serán atraídas por sus respectivos polos. Es esperable, si la membrana funciona correctamente, que la migración del ion cloro hacia el ánodo se vea restringida al encontrarse la membrana catiónica en medio.

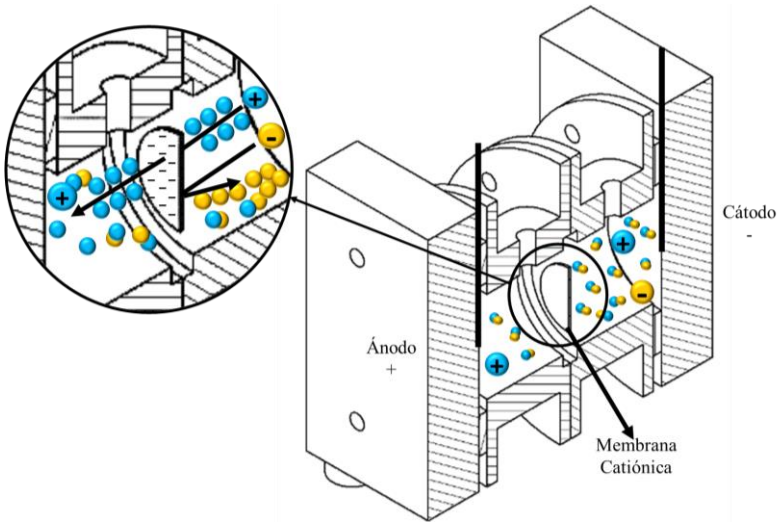

Figura 3-26 Diagrama esquemático de la caracterización de la membrana catiónica

3.4.2.2 Membrana Aniónica

En el caso de la membrana aniónica, su deber es permitir el paso de las moléculas con cargas negativas y restringir el paso de las moléculas con cargas positivas. Por lo que, el propósito con esta membrana es demostrar que se permite el paso del cloro haciendo que la concentración de cloruros en la zona del ánodo aumente.

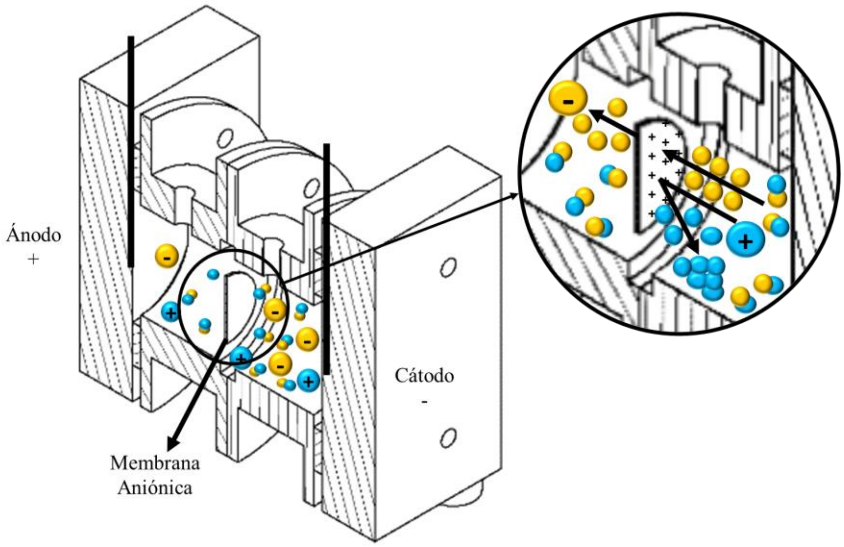

Figura 3-27 Diagrama esquemático de la caracterización de la membrana aniónica

3.4.3 Obtención y Análisis del agua potable

En cada ensayo realizado se procedió a aplicar una intensidad de corriente eléctrica al fluido, esto generó un movimiento de electrones y iones en todo el reactor. Consecuentemente, provocó: 1) La electrolisis del agua con la generación de gas hidrógeno en el cátodo y gas oxígeno en el ánodo y 2) Un gradiente de concentraciones en el centro del reactor, aminorando algunos compuestos del agua de mar inicial que se encontraba dentro. Para aprovechar esta disminución de concentraciones, se utilizaron membranas o intercambiadores de iones para que el flujo de iones sea más controlado y así evitar que retornen. A medida que los ensayos se fueron desarrollando, se obtuvieron diferentes recogidas de "agua potable" para posteriormente ser analizados con más detalle.

Los resultados del agua potable se basan en la toma de parámetros continuos para identificar el cambio que se origina en cada una de las zonas anteriormente mencionadas. Ahora bien, los parámetros registrados son:

1) Intensidad de corriente y diferencia de potencial.
2) Concentración de sulfatos.
3) Concentración de cloruros.
4) pH.

Intensidad de corriente y resistencia en los reactores: Se determinaron con ayuda del multímetro en intervalos de tiempo entre 15 y 30 minutos. A partir de las lecturas de caída de potencial registradas en las resistencias de valores conocidos, conectadas en serie (es decir resistencias de 1 kΩ) y entre los electrodos introducidos en los reactores.

Determinación de sulfatos: La determinación de este parámetro se llevó a cabo mediante el uso del Espectrofotómetro Lambda XLS UV/VIS PerkinElmer (Figura 3-28), empleando como muestras alícuotas de 0,5 mL extraídas del compartimento de agua potable en intervalos entre 30 y 60 minutos una vez comenzado el ensayo. Previamente y con el objeto de determinar la concentración de sulfatos de una sustancia por este método, primero fue necesario realizar la curva de calibración del ion sulfato utilizando la ecuación de la recta de un diagrama de dispersión, en base a una tabla de diferentes disoluciones de ion sulfato. El procedimiento a seguir fue el siguiente:

1) En un vaso precipitado se introdujo 0,5 mL de la sustancia a calcular junto a 4,5 mL de agua ultrapura.
2) Se procedió a introducir dentro de un tubo de ensayo, 1 mL de la disolución anterior en 15 mL de agua ultrapura.

3) Se procedió a añadir 0,5 mL de reactivo de bario en el tubo de ensayo para posteriormente agitar la muestra durante un minuto.
4) Finalizado el minuto, se añadió la disolución anterior hasta la ¾ parte de una cubeta celular que posteriormente se introdujo en el espectrofotómetro.
5) Con el resultado de la absorbancia, se obtuvo la concentración de sulfatos.

Despejando la variable de concentración de sulfatos de la ecuación de la recta obtenida en el diagrama de dispersión, se determina lo siguiente:

$$Concentración\ de\ sulfatos\ \left(\frac{mg}{L}\right) = Absorbancia/0{,}0123 \qquad \text{(Ec. 3-1)}$$

Figura 3-28 Espectrofotómetro

Determinación de cloruros: Para determinar la concentración de cloruros en el agua potable se tomaron muestras alícuotas de 1 mL extraídas del compartimento de agua potable en intervalos entre 30 y 60 minutos una vez comenzado en ensayo. El cálculo se apoya el método de Mohr, este método involucra nitrato de plata ($AgNO_3$) y cromato potásico de la siguiente manera:

1) En un soporte universal se coloca una bureta en donde se adicionará el nitruro de plata.
2) Antes de iniciar con el cálculo de una sustancia, primero se calcula la cantidad de nitruro de plata gastado en 45 mL de agua destilada, a la cual se denominará como "blanco".
3) En un matraz Erlenmeyer se añade 1 mL de la sustancia a calcular a 45 mL de agua destilada.
4) Se añaden 4 gotas de cromato potásico al matraz.
5) Se abre ligeramente la llave de paso de la bureta para permitir el paso de nitruro de plata al matraz en forma de gotas, y se procede a agitar la mezcla.
6) Se cerrará la llave de paso cuando se note un cambio permanente a color rojizo o pardo (Figura 3-29). Con la llave de paso cerrada, la bureta indicará la cantidad de nitrato de plata impuesta que, posteriormente, brindará la concentración de cloruros, introduciendo dicho número en la siguiente fórmula:

$$C.de\ cloruros\left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{(AgNO_3 gastado - blanco) \times M(AgNO) \times 35{,}5 \times 10^3}{Volumen\ total} \times 50 \qquad \text{(Ec. 3-2)}$$

Figura 3-29 Ejemplo del cambio de color cuando se calcula la concentración de cloruros

Determinación de pH: Para calcular un valor aproximado de pH, se utilizó una cinta de papel reactivo en el que, al añadir una gota de la sustancia a calcular en el papel, provocó que este cambie de color, posteriormente se comparó el color del papel con los colores establecidos que identificaban si la sustancia era un ácido o base obteniendo así el valor de pH, dichos valores fueron tomados en intervalos de tiempo entre 30 y 60 minutos. Para un cálculo más exacto del pH se utilizó el pHmetro al final de cada ensayo.

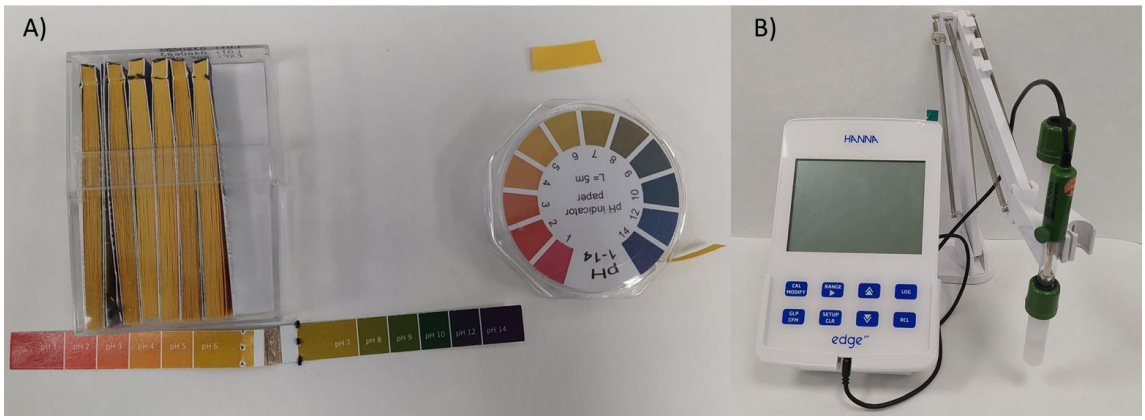

Figura 3-30 A) papel reactivo indicador de pH; B) pHmetro

3.4.4 Obtención y Registro de caudales del hidrógeno

Una vez conectado el reactor a la fuente de alimentación brindando los 30 V, las moléculas de hidrógeno se disociarán de las moléculas de agua (H_2O) sobre la superficie del cátodo. El hidrógeno comenzará a burbujear a través del orificio que presenta la celda en la parte superior. Al no contar con la herramienta necesaria para almacenar el hidrógeno obtenido, se procede a calcular el volumen con la ayuda de un globo aferrado al orificio por donde escapará el H_2. Posteriormente, se calculará el volumen del hidrógeno obtenido tomando medidas de la altura y el radio del globo cuando se encuentre relativamente lleno. Para la producción de hidrógeno ocurre la siguiente reacción:

$$2e^- + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

El hecho de utilizar el método de electrólisis implica una producción de hidrógeno de alta pureza, por lo tanto, no hace falta la comprobación de pureza del hidrógeno.

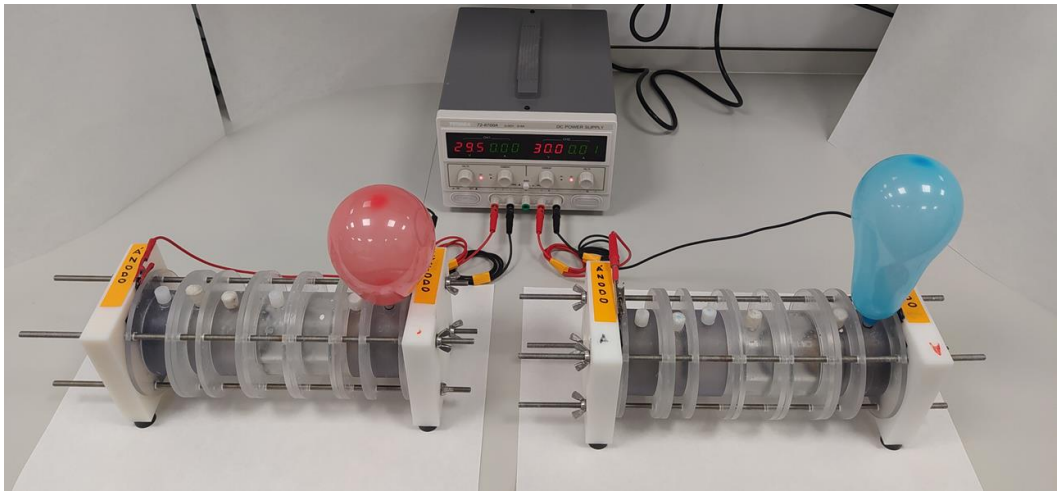

Figura 3-31 Reactores en serie con globos llenos de hidrógeno gas

El objetivo del décimo ensayo realizado fue el registro de volúmenes de hidrógeno obtenidos en los diferentes rangos de intensidad de corriente circulante en los reactores. Hay que tener en cuenta, que con el potencial empleado (30 V) es esperable que la intensidad que circule vaya en aumento y por tanto se incremente la producción de hidrógeno. A medida que se desarrolla la celda electrolítica, el proceso pasa de ser endotérmico a exotérmico generando un aumento de temperatura que aminora la energía necesaria a suministrar para producir hidrógeno. Por consiguiente, al mantener el potencial empleado, aumentará la producción de hidrógeno y temperatura provocando una evaporación del electrolito, según lo descrito en [26].

El procedimiento del registro de caudales de hidrógeno fue el siguiente:

- Una vez conectado el reactor a la fuente de alimentación, brindando el potencial de 30 V y con el marcador de amperios en 0, inició el conteo del cronómetro.
- A medida que se fue llenando el globo, se tomaron medidas de su altura y radio, brindando un cálculo aproximado de su volumen.
- Cuando el globo estuvo lleno, se procedió a quitar con cuidado evitando su escape, ya que, es un compuesto muy explosivo. En ese momento se registró el tiempo que tardó en llenar el globo y la intensidad de corriente.
- Se procedió a parar el reactor cuando se observó un notorio cambio de temperatura o cuando se dificultó la captura de hidrógeno.

4 RESULTADOS

4.1 Ensayos

En el presente apartado se describirán e interpretarán los resultados obtenidos de la fase experimental. Se procederá a mostrar los resultados del tratamiento previo al agua de mar antes de ser introducida al reactor, la caracterización de las membranas iónicas, el análisis de las aguas potables y, por último, el registro de caudales del hidrógeno.

4.1.1 Pretratamiento del agua

La realización de los ensayos se llevó a cabo con el fin de lograr el objetivo de producir agua potable dentro de los parámetros establecidos por la organización correspondiente. La Tabla 4-1 muestra el valor del pH, concentración de sulfatos y concentración de cloruros del agua de mar fresca extraída de la Ría de Pontevedra. Posteriormente se describirán los tratamientos aplicados a esta agua.

	pH	**[SO_4^{2-}] mg/L**	**[Cl^-] mg/L**
Agua de mar fresca	8,5	24,87	20720

Tabla 4-1 Parámetros iniciales del agua de mar fresca

Durante la fase experimental, se evaluaron en concreto diez ensayos en los que se aplicaron tres tipos de pretratamientos, como indica la Tabla 4-2. Estos tratamientos previos a la introducción de agua en el reactor fueron de ayuda durante el proceso de electrólisis, ya que, se encargaban de reducir algunos parámetros demasiado altos en comparación con el agua potable.

Tratamiento	**Ensayo**	**pH**	**[SO_4^{2-}] mg/L**	**[Cl^-] mg/L**
Papel de filtro	1	8,5	24,72	20100
	2	8,5	23,74	20080
NaOH saturado	3	14	6,50	11502
NaOH 30%	4	14	18,84	14271
	5	14	22,11	15975

Tabla 4-2 Parámetros de las aguas de partida en función del pretratamiento realizado en cada uno de los diez ensayos realizados

Tratamiento	Ensayo	pH	$[SO_4^{2-}]$ mg/L	$[Cl^-]$ mg/L
Papel de filtro	6	8,5	23,17	20306
	7	8,5	21,38	20306
	8	8,5	19,76	19951
	9	8,5	20,57	19809
	10	8,5	21,95	19809

Tabla 4-2 Continuación

Durante los ensayos realizados con papel de filtro, se notó una pequeña reducción en la concentración de sulfatos y cloruros, debido a que su función principal es retener, en el papel, la mayor cantidad posible de partículas suspendidas en el agua de mar fresca, evitando así el ingreso de organismos dañinos para la salud. Tal y como se puede apreciar en la Tabla 4-2, las concentraciones de sulfato y de cloruro mostraron una cierta variabilidad a pesar de ser el mismo pretratamiento, esto se debe a:

1) La imprecisión de los aparatos usados para determinar las concentraciones.
2) La existencia de un error en las medidas, ya que, el cálculo no es exacto
3) La apreciación visual de la persona que realiza la medición.

Durante los ensayos 3, 4 y 5 que involucran NaOH, se pudo apreciar la sedimentación de NaCl y determinados componentes del agua de mar en el fondo del recipiente, mientras en la superficie se encontró agua de mar con menos cloruros, e incluso sulfatos. Esta precipitación se debe al efecto del ion común, que establece lo siguiente:

Si se tiene una ecuación equilibrada y se aumenta la concentración de alguno de los iones, ocurrirá que el equilibrio se desplazará hacia el otro sentido de la ecuación, precipitando el compuesto en dicho sentido. De esta manera, si se agrega hidróxido de sodio al agua de mar, provocará el incremento del anión sodio en el medio, haciendo que se produzca el efecto del ion común. Por lo tanto, precipitará cloruro de sodio en el fondo del recipiente, y posiblemente sulfato de sodio, que posteriormente será desechado.

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

$$Na_2(SO_4) \rightleftharpoons Na^+ + SO_4^{2-}$$

Para introducir el agua de mar mezclada con NaOH en los reactores, previamente se procedió a una segunda filtración con papel de filtro, a fin de evitar que entrase parte del precipitado.

Para la determinación de la mezcla óptima entre el NaOH, tanto saturado como al 30% en peso con el agua de mar, se realizó previamente una curva de reducción. A continuación, se muestran los resultados de los dos pretratamientos que implican NaOH, aplicados al agua de mar para la retención de cloruros:

Disolución saturada de NaOH:

- En la Figura 4-1 se puede apreciar que, al añadir un mayor porcentaje en peso de NaOH saturado, la concentración de cloruros se reducirá en gran proporción. Además, se procedió a realizar la Figura 4-2, que representa la cantidad de cloruro reducido en comparación con la concentración inicial, esta reducción de cloruros alcanza hasta un 74,33%.

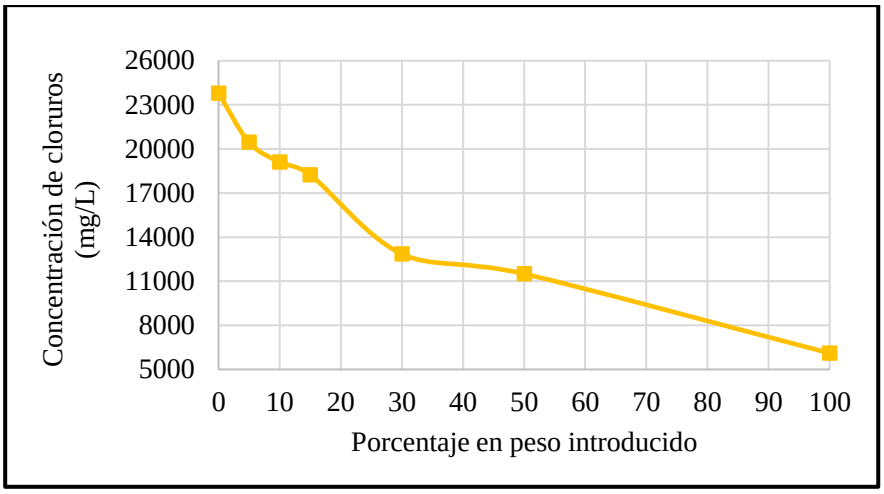

Figura 4-1 Reducción de la concentración de cloruros añadiendo una disolución saturada de NaOH

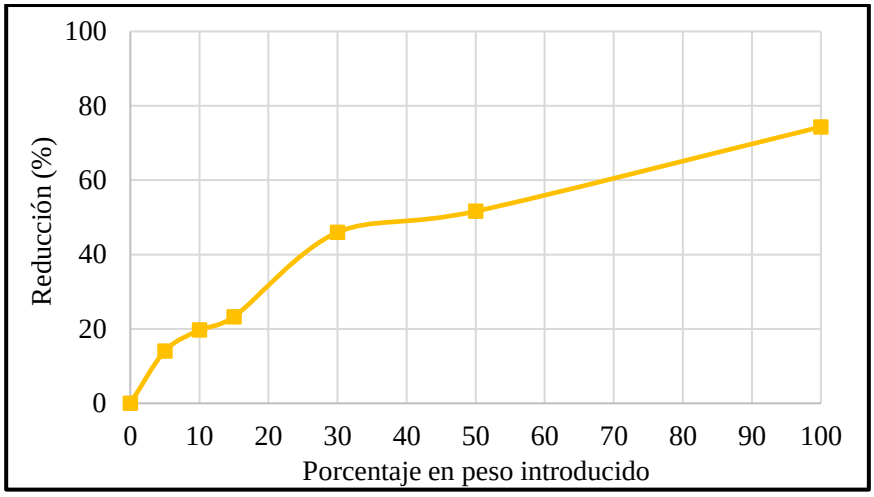

Figura 4-2 Porcentajes de reducción añadiendo una disolución saturada de NaOH

Disolución de NaOH al 30%:

- La Figura 4-3 indica que usando una disolución menos concentrada de NaOH también realiza la función de reducir la concentración de cloruros, pero no con la misma intensidad de reducción que la disolución saturada de NaOH. En comparación con el poder de reducción de cloruros utilizando NaOH saturado, la Figura 4-4 muestra que utilizando la disolución de NaOH al 30% se puede lograr una reducción hasta 59,03%.

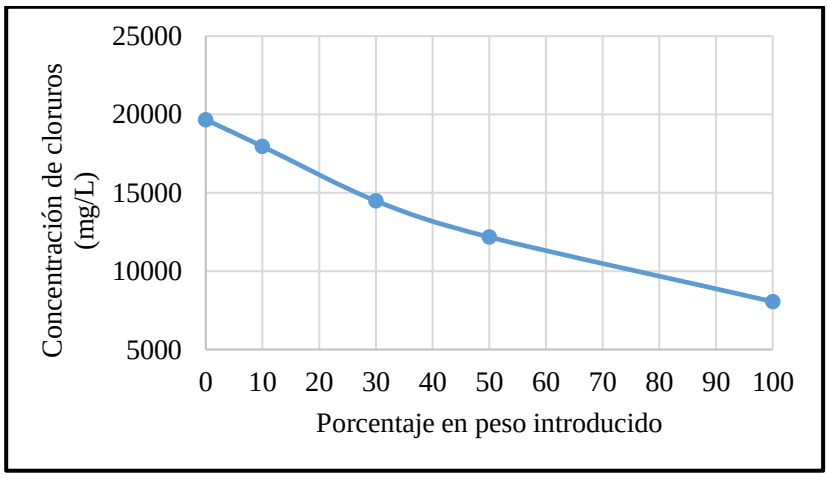

Figura 4-3 Reducción de la concentración de cloruros añadiendo una disolución de NaOH al 30%

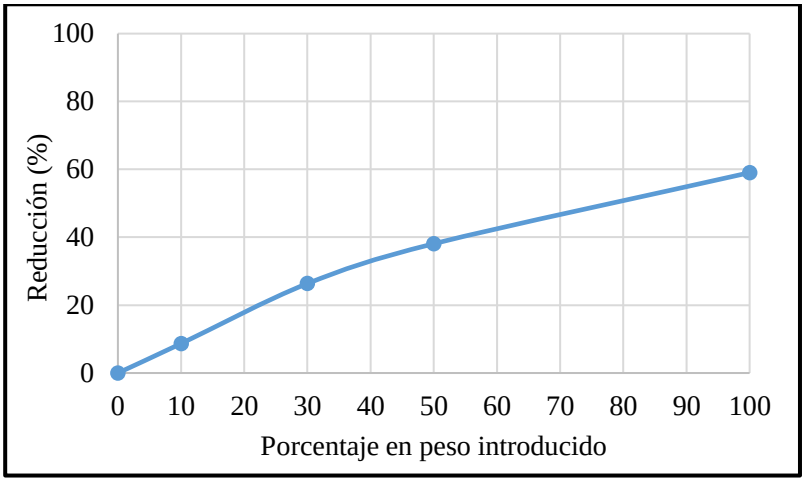

Figura 4-4 Porcentajes de reducción añadiendo una disolución de NaOH al 30%

Finalmente, con respecto al pH, en los ensayos donde se utilizó el papel de filtro, no se apreció alteraciones en el valor de pH, ya que, sólo se encargó de filtrar aquellas partículas en suspensión. Por otro lado, aquellos ensayos en los que se utilizó hidróxido de sodio presentaron un elevado valor de pH. Estos altos valores de pH suponen un problema a resolver, ya que, distan mucho de los valores marcados por la norma para el agua potable entre 6,5-9,5.

En cualquier caso y a modo resumen, se aprecia que el parámetro de la concentración de cloruros ha sido el factor más difícil de reducir. Se comprobó que, al introducir una disolución de hidróxido de sodio en el agua de mar, provocaba una precipitación de cloruro de sodio debido al efecto del ion común. Sin embargo, esta disolución incrementaba en exceso el valor de pH del agua de mar, siendo un aspecto negativo para la producción de agua potable.

4.1.2 Caracterización de las membranas

El presente apartado muestra los resultados obtenidos en los dos ensayos realizados para comprobar la eficacia de las membranas de intercambio iónico.

4.1.2.1 Membrana Catiónica

Ensayo 1:

La Figura 4-5 perteneciente al ensayo 1, indica que las concentraciones de cloruro en las zonas de ánodo y cátodo varían muy poco, esta variación puede ser resultado de errores desencadenantes debido a la imprecisión de los instrumentos de medida, error del observador y/o inexactitud del cálculo. Por lo que, se infiere del ensayo 1 que la membrana catiónica funciona correctamente.

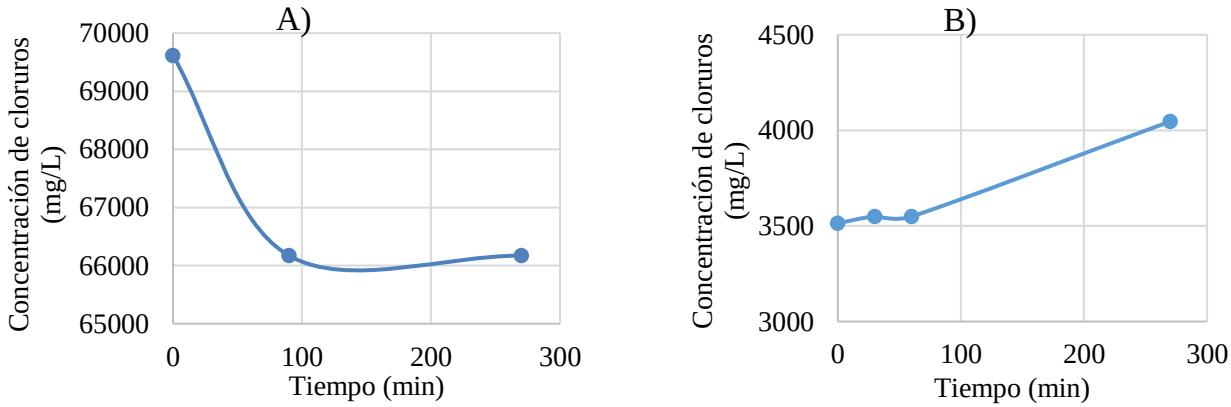

Figura 4-5 Ensayo 1-Membrana catiónica; A) Evolución de la c. cloruros en el compartimento anódico; B) Evolución de la c. cloruros en el compartimento catódico

Ensayo 2:

La Figura 4-6 muestra una escasa variación similar a lo ocurrido en el ensayo 1. Por lo que, el segundo ensayo sostiene lo inferido del primer ensayo realizado, asegurando que la membrana catiónica funciona correctamente.

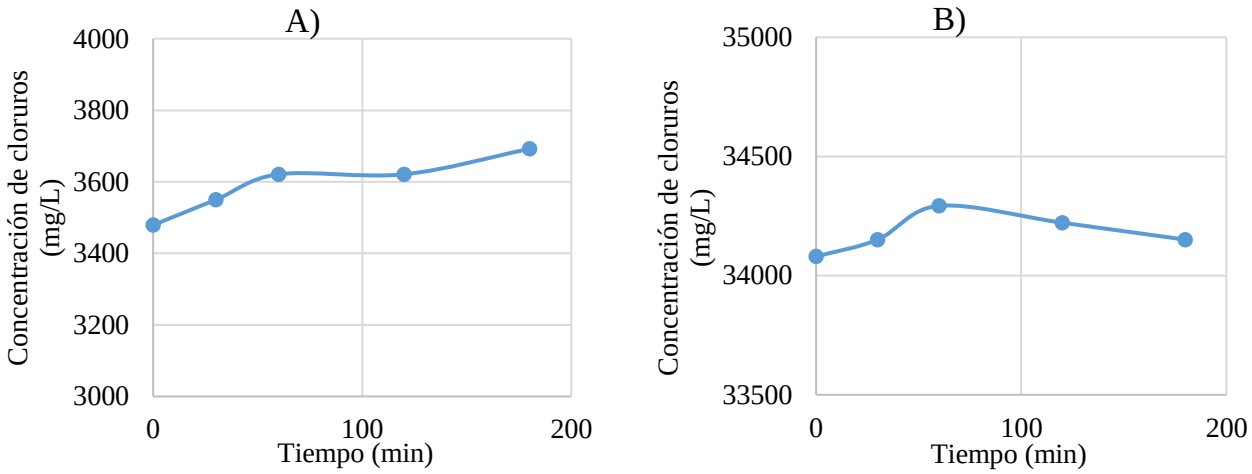

Figura 4-6 Ensayo 2-Membrana catiónica; A) Evolución de la c. cloruros en el compartimento anódico; B) Evolución de la c. cloruros en el compartimento catódico

4.1.2.2 Membrana Aniónica

Ensayo 1:

La Figura 4-7 muestra que la concentración de cloruros en el compartimento catódico ha variado muy poco, manteniéndose en un valor aproximado de 34000 mg/L. Sin embargo, la concentración de cloruros en el compartimento anódico muestra una pequeña disminución de cloruros. Con lo señalado anteriormente se comprueba que la membrana aniónica no trabaja correctamente, ya que, se debería producir un evidente aumento de concentración de cloruro en el compartimento anódico, y una disminución en el compartimento catódico.

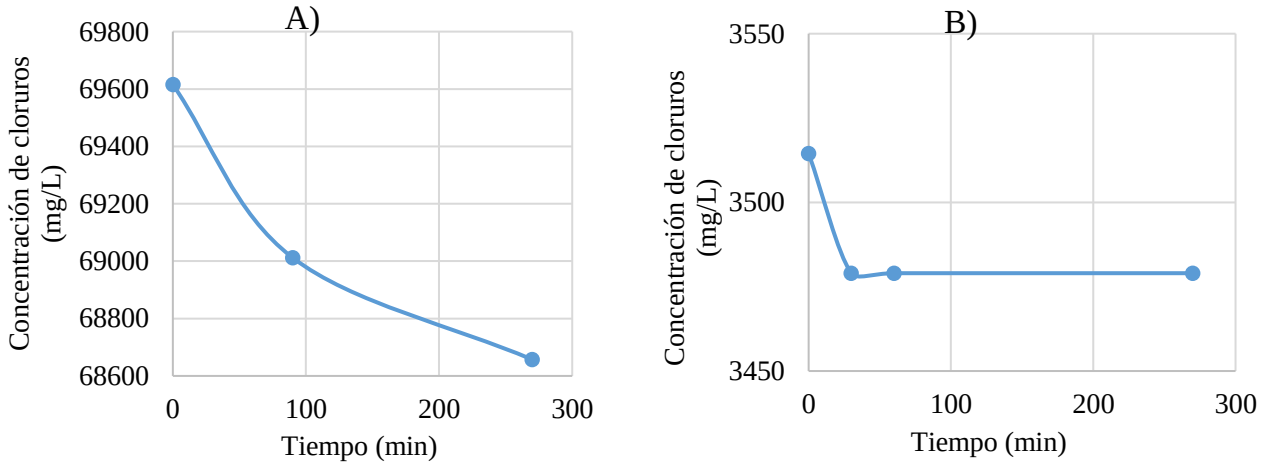

Figura 4-7 Ensayo 1-Membrana aniónica; A) Evolución de la c. cloruros en el compartimento anódico; B) Evolución de la c. cloruros en el compartimento catódico

Ensayo 2:

La Figura 4-8 indica que las concentraciones de cloruro en el compartimento anódico y catódico varían muy poco, cuando se debería producir un evidente aumento de cloruros en el compartimento

anódico y una clara disminución en el compartimento catódico. Por lo que, el resultado obtenido en el segundo ensayo sostiene el resultado obtenido en el primero, comprobando que la membrana aniónica no funciona correctamente.

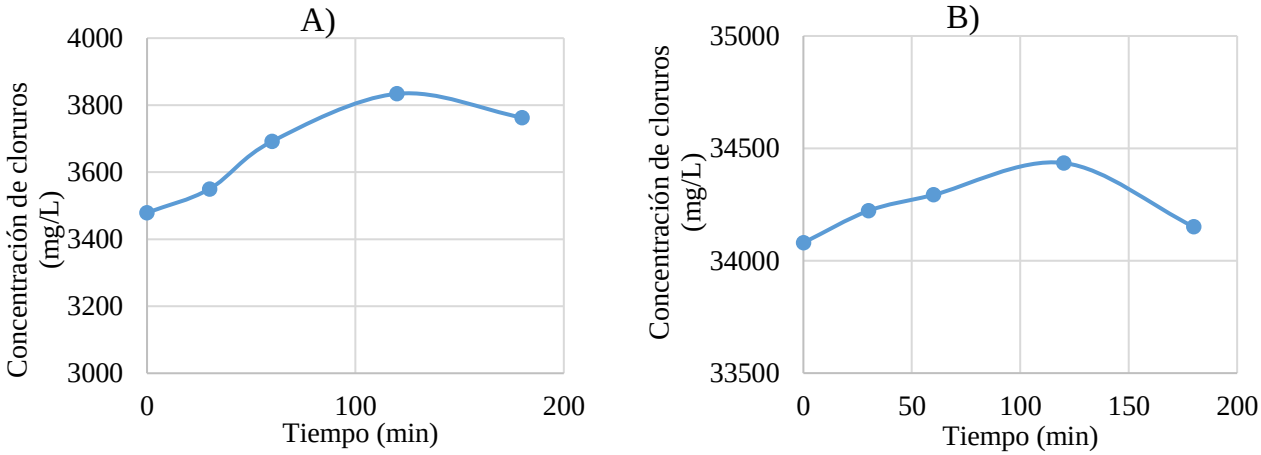

Figura 4-8 Ensayo 2-Membrana aniónica; A) Evolución de la c. cloruros en el compartimento anódico; B) Evolución de la c. cloruros en el compartimento catódico

4.1.3 Análisis del agua de potable resultante

La Tabla 4-3 muestra la duración de cada uno de los ensayos realizados, el potencial teórico aplicado, así como también la intensidad eléctrica circulante medidos con la ayuda del multímetro y las resistencias variables entre los diferentes electrodos. Posteriormente, se indicarán las intensidades medidas a diferentes intervalos de tiempo y si su configuración lleva un electrodo bipolar.

Ensayo	Duración del ensayo (min.)	Potencial teórico aplicado (V)		Intensidad durante el ensayo (A)	Resistencia (Ω)
1*	300	Ánodo-E.B.: E.B.-Cátodo:	30 30	0,218 6,02	137,6 3,95
2	90	Ánodo-E.B.: E.B.-Cátodo:	30 30	0,15 2,55	200 10,69
3**	240	3.1) Ánodo-Cátodo:	30	1,94	14,36
		3.2) Ánodo-E.B.: E.B.-Cátodo:	30 30	0,07 1,69	408,86 17,56
4**	240	4.1) Ánodo-Cátodo:	40	1,89	20,07
		4.2) Ánodo-E.B.: E.B.-Cátodo:	15 30	1,71 0,2	7,92 150,5
5	240	Ánodo-Cátodo:	30	1,25	22,86

**: indica aquellos ensayos que se hicieron por duplicado;*
***: indica aquellos ensayos que se hicieron con y sin electrodo bipolar*
Tabla 4-3 Registro del potencial medio e intensidad eléctrica durante los ensayos

Ensayo	Duración del ensayo (min.)	Potencial teórico aplicado (V)	Intensidad durante el ensayo (A)	Resistencia (Ω)	Ensayo
6	150	Ánodo-Cátodo:	30	1,74	16,11
7	300	Ánodo-Cátodo:	30	1,9	14,65
8*	420	Ánodo-Cátodo:	30	1,8	16,67
9	120	Ánodo-Cátodo:	30	0,54	54,63
10*	160	Ánodo-Cátodo:	30	0,84	35,12

Tabla 4-3 Continuación

Intensidad eléctrica:

En la Figura 4-9 se muestra la evolución en el tiempo de la intensidad de corriente que fluye entre los electrodos del reactor, en aquellos montajes donde se introduce el electrodo bipolar. Las medidas obtenidas señalan que las intensidades tanto en el Ánodo-Electrodo bipolar, como en el Electrodo bipolar-Cátodo se mantienen constantes a lo largo del tiempo. Con la excepción del ensayo 1, donde la intensidad del Electrodo bipolar-Cátodo va en aumento a medida que transcurre el tiempo, llegando a aumentar hasta los 30 mA.

Comparativamente entre compartimentos (A-EB y C-EB), la intensidad que circula es similar, con la excepción del ensayo 4 donde los potenciales aplicados entre los electrodos de los extremos y el bipolar fue distinto (A-EB 15 V y EB-C 30 V), tal y como se recoge en la Tabla 4-3. Este hecho implica que en el electrodo bipolar se están generando más H^+ que OH^-, según el modelo recogido en [28] y, por tanto, se estaría tratando de acidificar el medio.

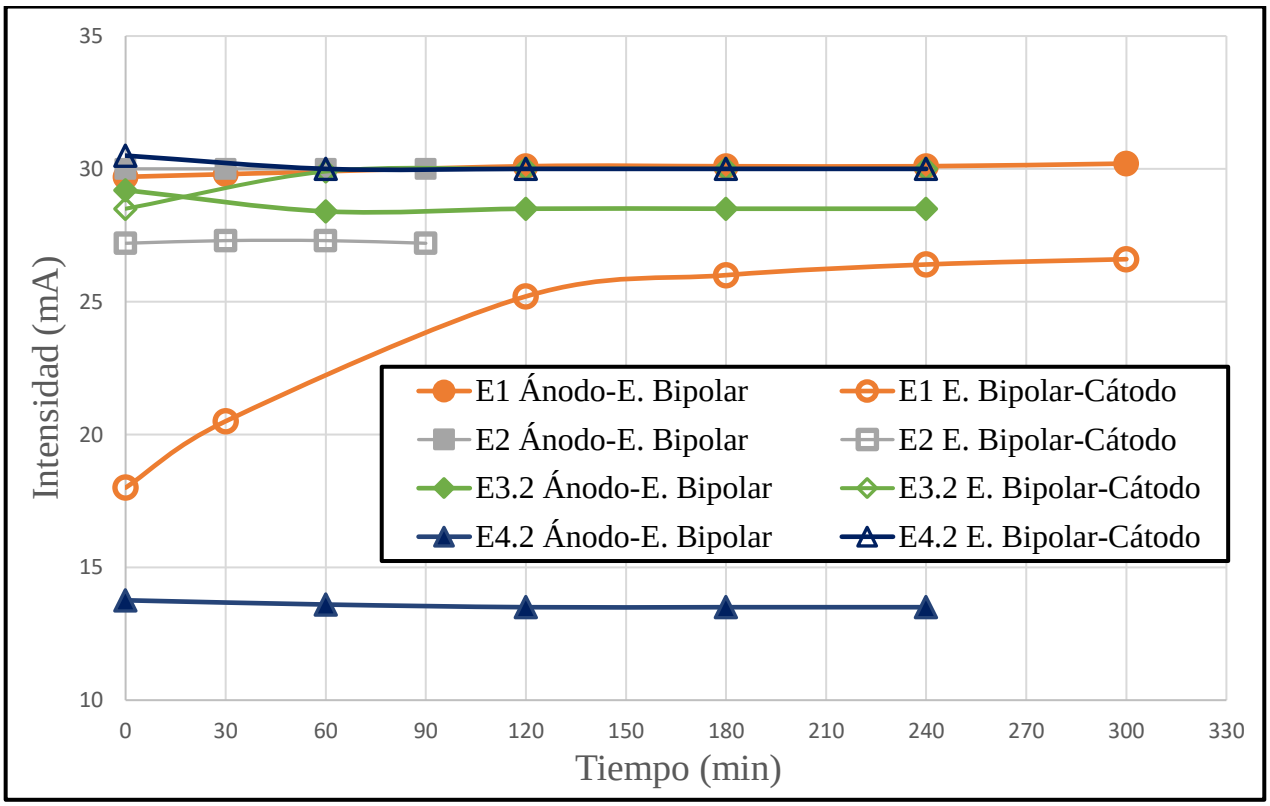

Figura 4-9 Gráfica de dispersión de la intensidad eléctrica durante los ensayos con electrodo bipolar

En los ensayos realizados sin electrodo bipolar (Figura 4-10), la mayoría de las intensidades se mantienen constantes. En otros casos, las intensidades varían un poco llegando a ser constantes a medida que se van desarrollando.

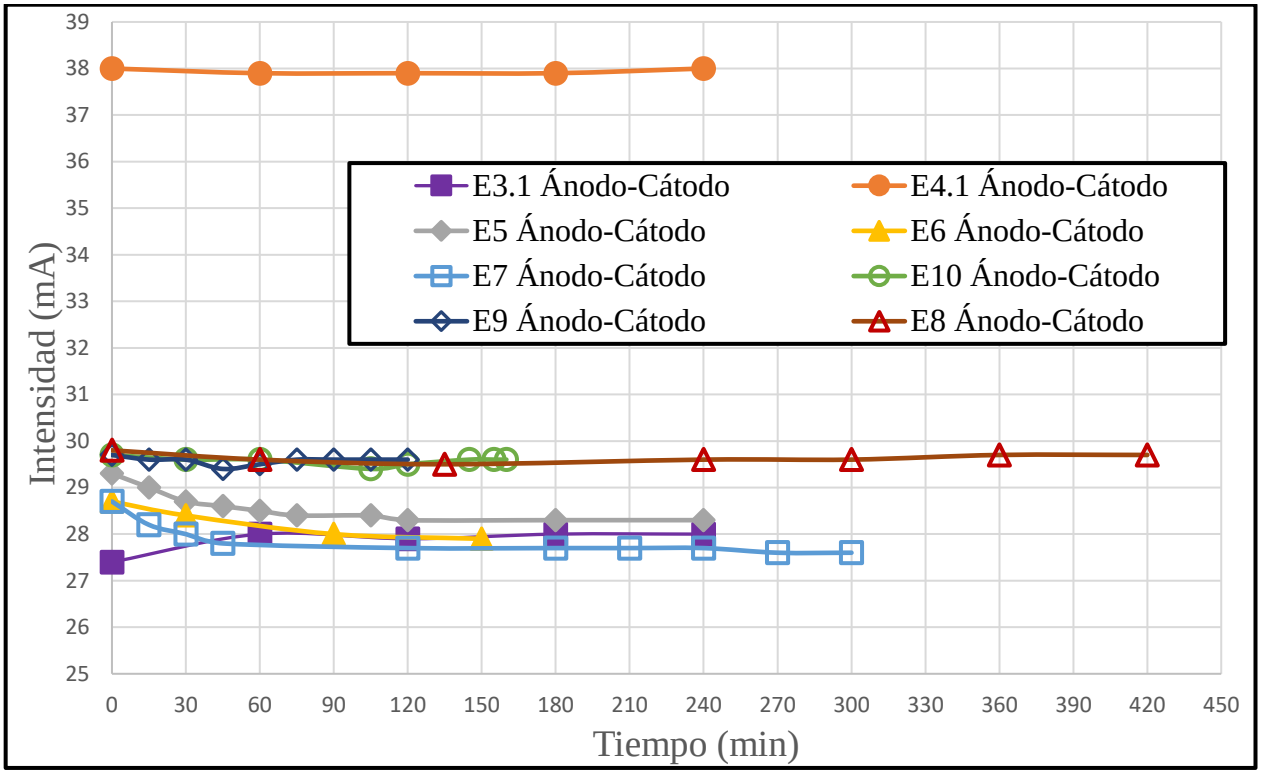

Figura 4-10 Gráfica de dispersión de la intensidad eléctrica durante los ensayos sin electrodo bipolar

Con los valores de resistencia recogidos en la Tabla 4-3, se aprecia que los reactores apenas ejercen oposición al paso de la circulación de corriente, independientemente de los materiales introducidos.

Valor de pH:

En la Figura 4-11 se puede apreciar que, en el caso de los ensayos involucrados con hidróxido de sodio, el valor de pH no se logra reducir debido al exceso de NaOH, obteniendo resultados negativos con este pretratamiento. En los ensayos 1 y 2, el uso de un electrodo bipolar denota una disminución del pH a medida que se desarrolla el ensayo. En los ensayos 6 y 8, se mantiene el valor de pH del agua de mar inicial, ya que, el pretratamiento sólo involucró un papel de filtro. Sin embargo, en el ensayo 7, el pH aumentó un poco, esto es debido a que la duración del ensayo fue más larga en comparación a las otras.

En el ensayo 9 y 10, se aprecia un notorio aumento del valor de pH en un corto período de tiempo, la explicación de este acontecimiento es la siguiente:

1) La reacción del $CaCO_3$ con los hidrogeniones (H^+) generados en el ánodo; esto ocasiona su descomposición en ion calcio (Ca^{2+}) y ion bicarbonato (HCO_3^-); tal y como se indicaba en las ecuaciones del apartado de metodología.
2) Las moléculas de calcio son atraídas hacia el cátodo, donde pueden precipitar con el OH^- generado en el compartimento catódico, produciéndose la precipitación de un compuesto menos soluble y de pH básico como lo es $Ca(OH)_2$; proceso que suele ocurrir en el tratamiento de materiales pétreos y de hormigón.

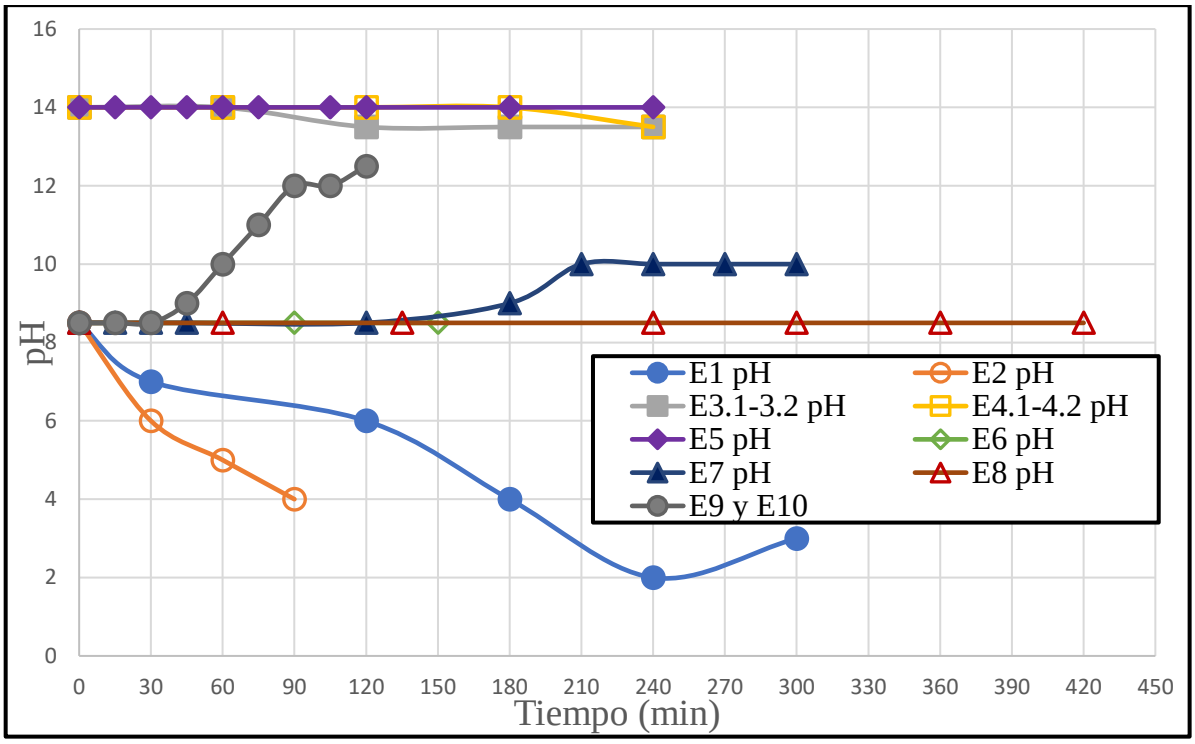

Figura 4-11 Gráfica de dispersión de los valores de pH durante los ensayos

A modo resumen, la Tabla 4-4 muestra el resultado final obtenido del valor de pH en comparación con el valor de la muestra inicial.

Ensayo	Valor de pH	
	Inicial	Final
1	8,5	3
2	8,5	4
3.1–3.2	14	13,5
4.1-4.2	14	13,5
5	14	14
6	8,5	8,5
7	8,5	10
8	8,5	8,5
9 y 10	8,5	12,5

Tabla 4-4 Resultados finales del valor de pH en los ensayos

Concentración de sulfatos:

La Figura 4-12 muestra que, en los ensayos 1, 2, 3.1 y 3.2 se mantienen las concentraciones de sulfatos a lo largo de su duración sin denotar cambio alguno. En los ensayos 4.1, 4.2, 5 y 6, se puede apreciar una disminución de sulfatos a medida que transcurre el tiempo del ensayo. En los ensayos 9 y 10, se denota una disminución de sulfatos en un corto tiempo, por lo que, se determina que el NaOH es beneficioso para la reducción de sulfatos.

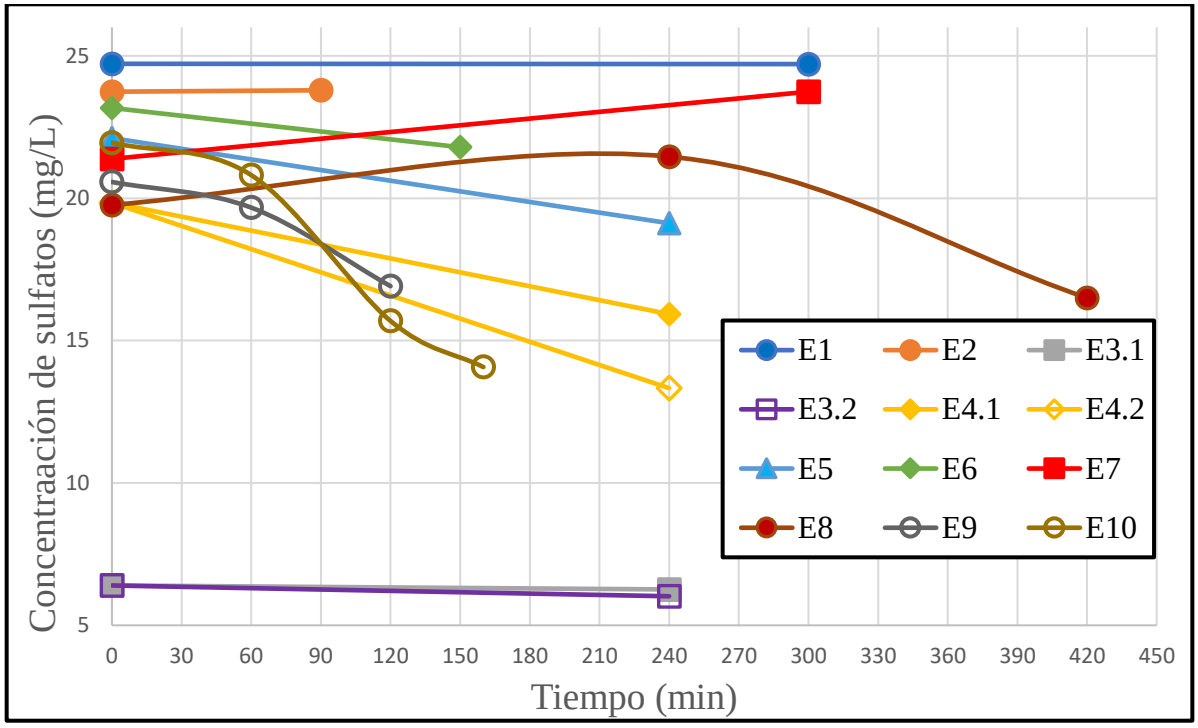

Figura 4-12 Gráfica de dispersión de las concentraciones de sulfatos durante los ensayos

A modo resumen, la Tabla 4-5 muestra los resultados finales de la concentración de sulfatos en los diferentes ensayos, así como también, el porcentaje de reducción.

Ensayo	Concentración de sulfatos		
	Inicial	Final	% Reducción
1	24,72	24,71	0
2	23,74	23,79	0
3.1	6,4	6,26	2,19
3.2	6,4	6,02	5,94
4.1	19,84	15,93	19,71
4.2	19,84	13,33	32,81
5	22,11	19,12	13,52
6	23,17	21,79	5,96
7	21,38	23,74	0
8	19,76	16,5	16,5
9	20,57	16,91	17,79
10	21,95	14,07	35,9

Tabla 4-5 Resultados finales de la concentración de sulfatos en los ensayos; Se ha colocado el valor de 0 en aquellos ensayos donde la reducción es mínima o negativa

Concentración de cloruros:

En la Figura 4-13 se aprecia que en los ensayos 1, 2, 6, 7 y 8 ocurre una pequeña disminución de cloruros, se deduce que mientras más tiempo dure el ensayo, se podrá reducir aún más la concentración de cloruros. Sin embargo, no sería rentable este tipo de ensayos, ya que, una duración más larga produce un mayor consumo de electricidad.

Los ensayos 3.1, 3.2, 4.1, 4.2 y 5 involucran un pretratamiento con NaOH, por lo que, inician en una concentración de cloruros menor a las anteriores. No obstante, se aprecia una reducción de cloruros en los ensayos 4.2 y 5 mientras que, en 3.1, 3.2 y 4.1 se mantiene la concentración.

En los ensayos 9 y 10, se denota una gran disminución de cloruros en un breve espacio de tiempo. El hecho de utilizar hidróxido de sodio al 10% en peso en el compartimento anódico, y cloruro de sodio 0,01 M en el compartimento catódico, favorece a la reducción de cloruros.

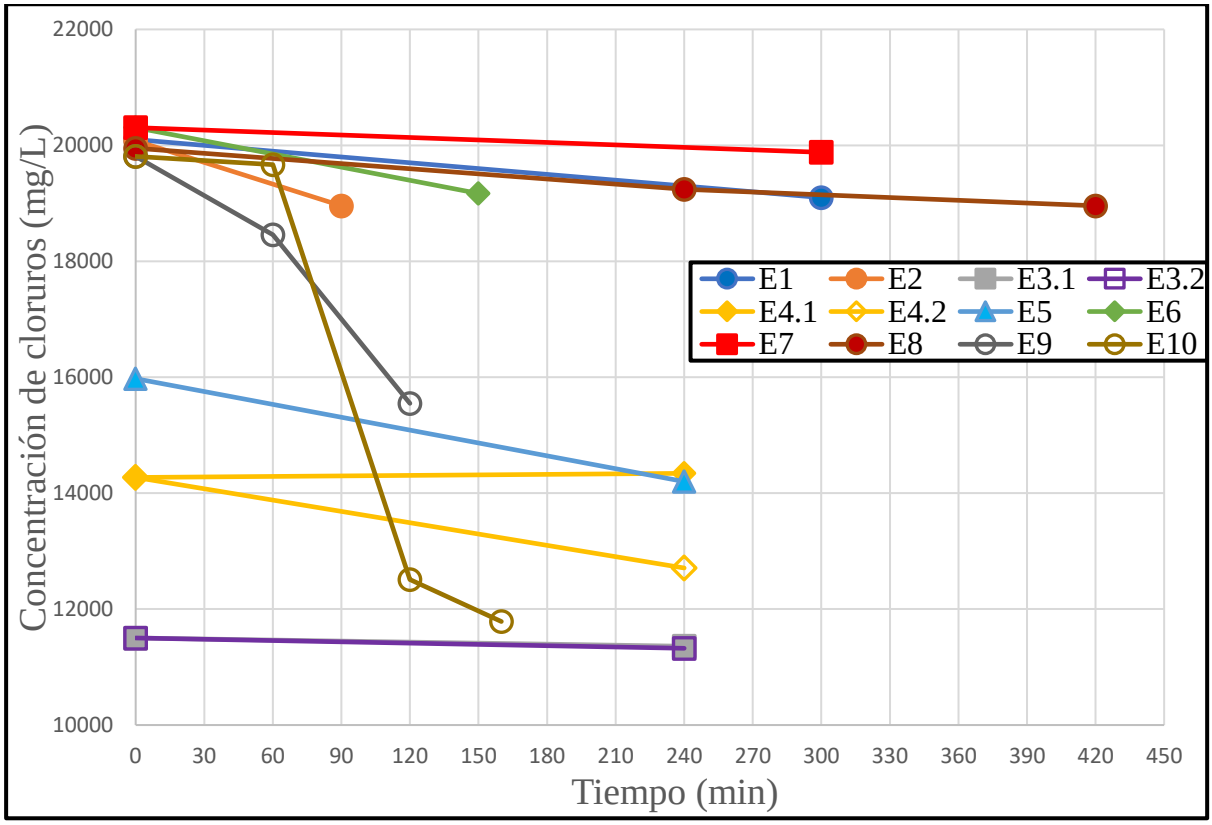

Figura 4-13 Gráfica de dispersión de la concentración de cloruros durante los ensayos

A modo resumen, la Tabla 4-6 muestra los resultados finales de la concentración de cloruros en cada uno de los ensayos realizados. También se expresa el porcentaje de reducción respecto a la concentración inicial.

Ensayo	Concentración de cloruros		
	Inicial	Final	% Reducción
1	20100	19099	4,98
2	20080	18957	5,60
3.1	11502	11360	1,23

Tabla 4-6 Resultados finales de la concentración de cloruros en los ensayos; Se ha colocado el valor de 0 en aquellos ensayos donde la reducción es mínima o negativa

Ensayo	Concentración de cloruros		
	Inicial	Final	% Reducción
3.2	11502	11324	1,55
4.1	14271	14342	0
4.2	14271	12709	10,95
5	15975	14200	11,1
6	20306	19170	5,60
7	20306	19880	2,10
8	19951	18957	4,98
9	19809	15549	21,50
10	19809	11786	40,50

Tabla 4-6 Continuación

Con los resultados finales de las diferentes muestras de agua potable obtenida de los ensayos, a continuación, se procede a comparar dichos resultados con los parámetros permisibles del agua potable.

Valor de pH: Según la Figura 4-14, los únicos ensayos aceptables serían el ensayo 6 y 8, ya que, dichos valores están contenidos entre los valores permitidos de pH (6,5-9,5).

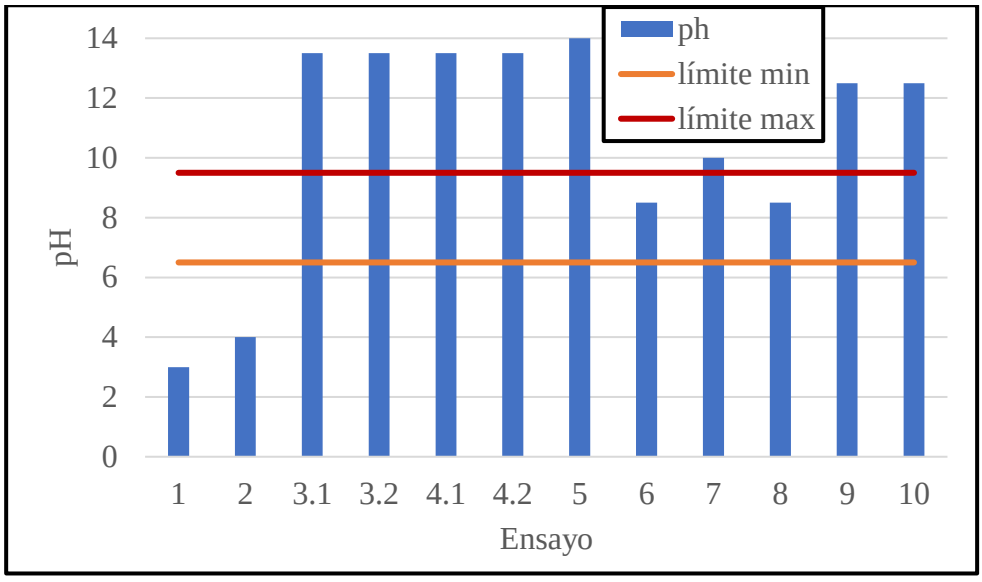

Figura 4-14 Comparativa entre los valores permisibles de pH del agua potable y los resultados obtenidos

Concentración de sulfatos: Según la Figura 4-15, muestra que las concentraciones de sulfatos de todos los ensayos se encuentran dentro del límite aceptable del agua potable (500 mg/L).

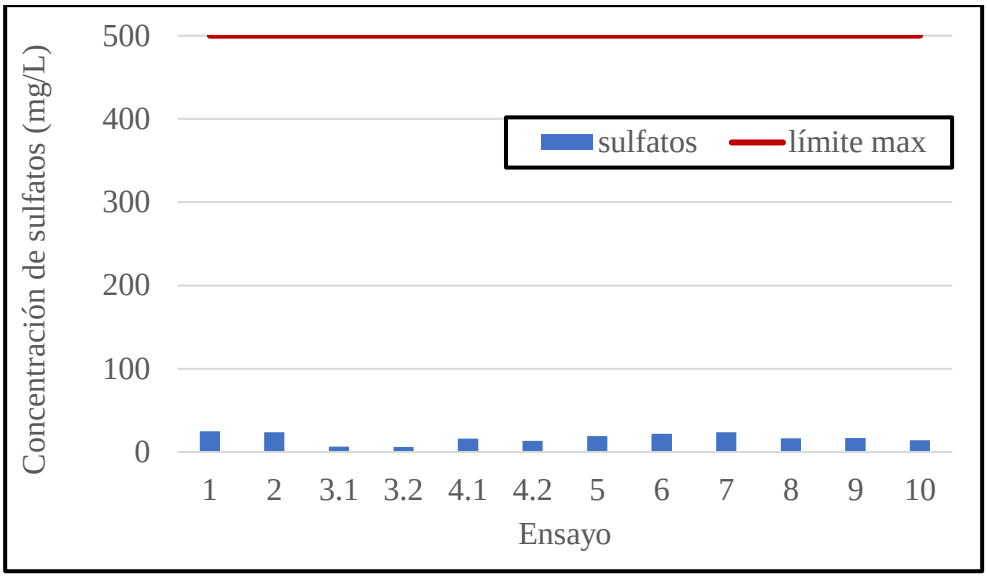

Figura 4-15 Comparativa entre los valores permisibles de C. de sulfatos y los resultados obtenidos

Concentración de cloruros: Según la Figura 4-16, se puede interpretar que ninguno de los ensayos ha podido alcanzar el valor permisible de 250 mg/L.

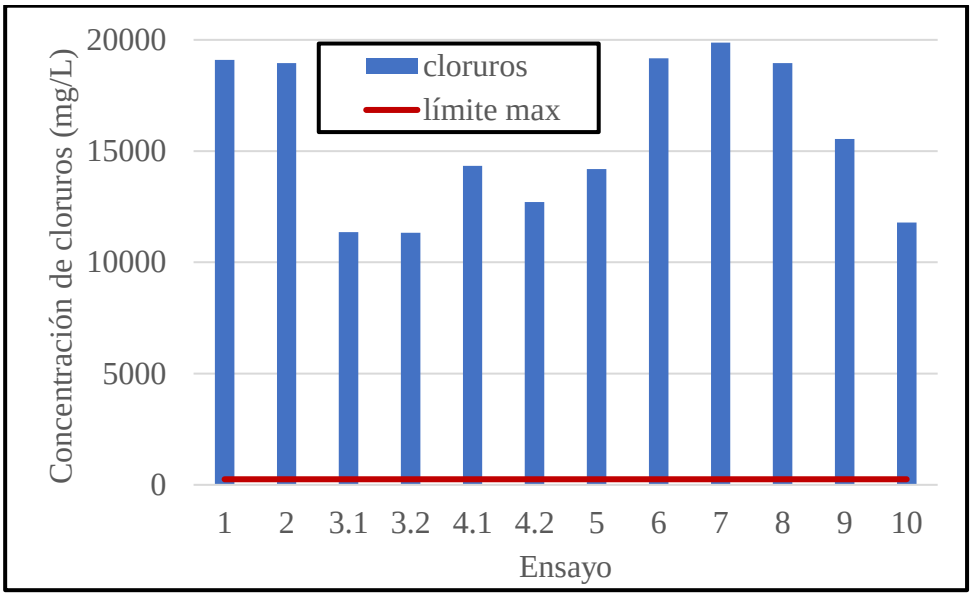

Figura 4-16 Comparativa entre los valores permisibles de C. de cloruros y los resultados obtenidos

Los anteriores resultados muestran que, a pesar de haber realizado una serie de ensayos con diferentes configuraciones en cada uno de ellos, ha sido dificultoso reducir los altos parámetros iniciales del agua de mar. Por lo que, el objetivo de poder producir agua potable en el presente trabajo se ve afectado.

4.1.4 Registro de caudales del hidrógeno

El propósito del presente apartado es comprobar el correcto funcionamiento del proceso de electrólisis desarrollado en los ensayos, por lo que, los ensayos 9 y 10 se han enfocado específicamente en la producción de hidrógeno a medida que incrementaba la intensidad eléctrica.

La Figura 4-17 muestra la producción de hidrógeno en una duración de 120 minutos. Se tomaron medidas de la circunferencia y altura del globo aferrado al tapón, ubicado en el compartimento catódico para la captura del hidrógeno producido. Como resultado se obtuvo un caudal medio de 2,24 mL/min, ya que, se produjo 269,05 mL en 120 minutos para una intensidad eléctrica promedio de 0,91 A.

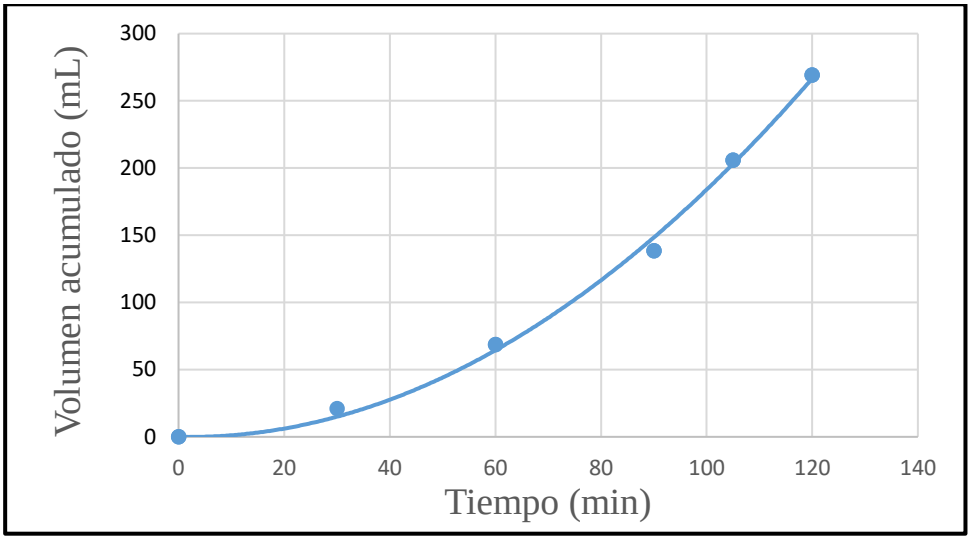

Figura 4-17 Gráfica de dispersión del volumen obtenido en el noveno ensayo

En el décimo ensayo se realizaron dos reactores conforme a lo reseñado en el apartado de ensayos evaluados. El reactor uno tuvo una duración menor a la del reactor dos debido a un excesivo aumento de temperatura, por lo que, se decidió apagar el reactor para evitar cualquier incidente. Sin embargo, el reactor dos continuó mostrando un correcto funcionamiento para finalmente ser apagado cuando se llegó a una intensidad de 2,2 A. Posteriormente, se realizó el promedio del caudal de hidrógeno proporcionado por ambos reactores para obtener así la Figura 4-18.

De la Figura 4-18 se puede inferir que la intensidad eléctrica recorrida en el reactor es directamente proporcional a la producción de hidrógeno en mL/min, tal y como se describe en la ecuación de la recta. Esto se produce debido a que, cuando el proceso pasa de endotérmico a exotérmico reduce la necesidad de suministrar potencial eléctrico, pero el hecho de mantener un potencial constante hace que aumente la intensidad eléctrica generando un aumento en la producción de hidrógeno y un aumento de temperatura que provocará la evaporación del electrolito. Además, se evitó la producción de cloro gas, ya que, se introdujo en el compartimento anódico una disolución de hidróxido de sodio al 10% en peso, restringiendo la formación de este componente.

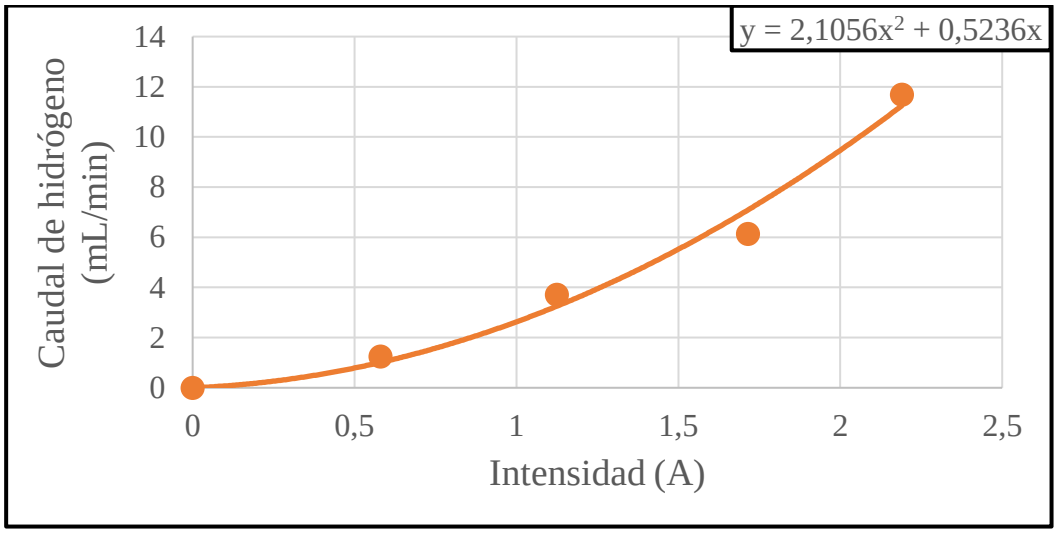

Figura 4-18 Registro de caudales de hidrógeno a intervalos de intensidades en el décimo ensayo

Una vez mostrada los resultados obtenidos de la fase experimental del presente trabajo. Se da paso al apartado de conclusiones y líneas futuras.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

Al finalizar con la fase experimental y habiendo discutido los diferentes resultados obtenidos en apartados anteriores, se puede concluir que la evolución de las configuraciones ha mostrado una evidente mejora respecto al ensayo inicial, presentando una disminución de concentraciones que la asemejan a los parámetros del agua potable y un gran poder de producción de hidrógeno a medida que se desarrollaban los ensayos. Ahora bien, a continuación, se destacan las siguientes conclusiones:

- El proceso electrolítico permite reducir la concentración de iones sulfatos y cloruros, alcanzado en nuestra configuración óptima un valor máximo de 36% y 40%, respectivamente.

- El uso de NaOH en el compartimento anódico restringe la formación de cloro gas. Sin embargo, su adición para reducir el cloro en el agua potable queda desaconsejada por el excesivo aumento del valor de pH.

- El proceso permite la formación de hidrógeno generando caudales de hasta 12 mL/min para una intensidad de corriente de 2,2 A. Sin embargo, el proceso necesita ser continuo, debido a que el electrolito dentro del reactor se evapora.

- Se ha podido determinar una ecuación que relaciona el caudal de hidrógeno generado con la intensidad de corriente eléctrica. Siendo la siguiente: $Y = 2{,}1056.X^2 + 0{,}5236.X$ (Y: Caudal de hidrógeno; X: Intensidad eléctrica).

- El proceso de electrólisis, mediante el uso de un reactor, ha demostrado ser efectivo permitiendo la producción de hidrógeno y reduciendo los principales parámetros del agua de mar, siendo esto un gran aporte para lograr el objetivo de potabilización del agua de mar.

5.2 Líneas futuras

Para mejorar el desarrollo del proceso y obtener así óptimos resultados, a continuación, se añaden algunos comentarios deducidos del presente trabajo como líneas futuras.

Desarrollar un sistema automático de control de caudales que ayude al cálculo y almacenamiento del volumen de hidrógeno producido, evitando así posibles accidentes debido a la explosividad de este gas.

Para su viabilidad económica con el objetivo de producir hidrógeno y evitar la evaporación del electrolito, sería ventajoso disponer de dos reactores trabajando en continuo.

Búsqueda de un tratamiento eficiente aplicable al agua de mar con el objetivo principal de reducir la concentración de cloruros.

Continuar con la optimización del presente proceso electroquímico hasta encontrar una configuración efectiva que cumpla con la producción simultánea de hidrógeno y agua potable, siendo esta última aceptable por la organización correspondiente.

6 BIBLIOGRAFÍA

[1] M. Hasanuzzaman, U. S. Zubir, N. I. Ilham, and H. Seng Che, "Global electricity demand, generation, grid system, and renewable energy polices: a review," *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, vol. 6, no. 3, p. e222, May 2017, doi: 10.1002/WENE.222.

[2] J. A. Sanahuja and S. Tezanos Vásquez, "Del milenio a la sostenibilidad: retos y perspectivas de la Agenda 2030 para el desarrollo sostenible," Madrid, 2016. Accessed: Jan. 27, 2022. [Online]. Available: https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/12963/DelMilenioA.pdf?sequence=1&isAllowed=y

[3] M. Auge, "AGUA SUBTERRÁNEA DETERIORO DE CALIDAD Y RESERVA," Buenos Aires, 2006. Accessed: Jan. 27, 2022. [Online]. Available: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/15908/Documento_completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y

[4] E. Gil Ibarra, "El agua o la vida," *El Ortiba*, 2006. http://www.elortiba.org/old/pdf/el_agua_o_la_vida.pdf (accessed Jan. 27, 2022).

[5] K. E. Trenberth, "Changes in precipitation with climate change," *Climate Research*, vol. 47, no. 1–2, pp. 123–138, Mar. 2011, doi: 10.3354/CR00953.

[6] J. M. Alfayete Blanco, F. Rodríguez Vidal, M. N. Gonzáles Delgado, C. Orozco Barrenetxea, and A. Pérez Serrano, *Contaminación ambiental. Una visión desde la química: una visión desde la química*. Editorial Paraninfo, 2004. Accessed: Jan. 27, 2022. [Online]. Available: https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=nUoOx-8knyUC&oi=fnd&pg=PA13&dq=contaminaci%C3%B3n+ambiental,+descubrimiento&ots=HJUaVKEfyH&sig=6843BdYif9iLPFtQ9EjcKPW1MwY#v=onepage&q=contaminaci%C3%B3n%20ambiental%2C%20descubrimiento&f=false

[7] M. Marzo Carpio, "Los combustibles fósiles en el horizonte 2035," Barcelona, 2011. Accessed: Jan. 27, 2022. [Online]. Available: https://www.ub.edu/catedres/sites/default/files/content/file/2020/05/18/1/11d_combustibles-fosiles-m.-marzo-30-3-2014.pdf

[8] J. Deleito Velasco, "La seguridad energética de la UE: Cruce de Intereses y Estrategias. Case Study: Nord Stream 2, el gasoducto de la discordia," Madrid, 2020. Accessed: Mar. 01, 2022. [Online]. Available: https://repositorio.comillas.edu/xmlui/handle/11531/41004

[9] L. O. Moreno García-Cano, "Vista de La geopolítica del gas: el Magreb y el suministro energético en España," *Información Comercial Española*, 2021, Accessed: Mar. 01, 2022. [Online]. Available: http://www.revistasice.com/index.php/BICE/article/view/7318/7374

[10] M. Finley, "BP statistical review of world energy," *BP*, 2013, Accessed: Jan. 30, 2022. [Online]. Available: http://large.stanford.edu/courses/2013/ph240/lim1/docs/bpreview.pdf

[11] J. M. Tobío, "Potabilización del agua de mar," *Informes de la Construcción*, vol. 24, pp. 55–70, 1971, Accessed: Jan. 27, 2022. [Online]. Available: https://informesdelaconstruccion.revistas.csic.es/index.php/informesdelaconstruccion/article/view/3363/3786

[12] J. Rifkin, "Soluciones de energías renovables para enfrentarse al cambio climático y a la próxima crisis mundial del agua," *Expoagua Zaragoza*, 2008, Accessed: Jan. 27, 2022. [Online]. Available: http://www.zaragoza.es/contenidos/medioambiente/cajaAzul/palabras/Rifkin_ES.pdf

[13] A. González García-Conde, "Producción, almacenamiento y distribución de hidrógeno," España, 2010. Accessed: Jan. 27, 2022. [Online]. Available: http://www2.udg.edu/Portals/88/proc_industrials/5%20-%20Otros%20Combustibles-Hidrogeno.pdf

[14] J. Pérez de Pablo, "Análisis de la Tecnología de Hidrógeno y de las Potenciales Aplicaciones," Madrid, 2019. Accessed: Jan. 27, 2022. [Online]. Available: https://oa.upm.es/57274/1/TFG_JAVIER_PEREZ_DE_PABLO.pdf

[15] N. Moreno Alonso and F. J. Costell Berges, "El cambio climático y la eficiencia energética. El futuro de una flota verde. El caso español," *Pre-bie3*, 2011, Accessed: Jan. 27, 2022. [Online]. Available: https://dialnet.unirioja.es

[16] J. A. Bonet Catalunya, "Diseño de un megayate propulsado con hidrógeno," Barcelona, 2021. Accessed: Jan. 27, 2022. [Online]. Available: https://upcommons.upc.edu/handle/2117/350785

[17] G. Dévora Isidora, R. González Enríquez, and N. Ponce Fernández, "Técnicas para desalinizar agua de mar y su desarrollo en México," *Ra Ximhai*, vol. 8, pp. 57–68, 2012, Accessed: Jan. 27, 2022. [Online]. Available: https://www.redalyc.org/pdf/461/46123333006.pdf

[18] F. Correa Díaz, "DÍAZ, F. C. PROCESO DE DESALACIÓN DE AGUA DE MAR, ESTADO DEL ARTE," 2018. Accessed: Jan. 27, 2022. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/profile/Felipe-Correa-Diaz/publication/352210794_Antecedentes_del_Proceso_de_Desalacion_de_Agua_de_Mar/links/60bf166092851cb13d88f22e/Antecedentes-del-Proceso-de-Desalacion-de-Agua-de-Mar.pdf

[19] I. Herraiz Cardona, "Desarrollo de nuevos materiales de electrodo para la obtención de Hidrógeno a partir de la electrólisis alcalina del agua," Valencia, 2012. Accessed: Jan. 27, 2022. [Online]. Available: https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/16804/tesisUPV3881.pdf?sequence=1&isAllowed=y

[20] I. Bañuls Escrig, "Caracterización de electrodos de níquel dopados con nanopartiículas de paladio para la obtención de hidrógeno," Valencia, 2018. Accessed: Jan. 27, 2022. [Online]. Available: https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/94864/73660964Z_trabajo_1512505093073763210650964141586 2.pdf?sequence=2&isAllowed=y

[21] K. Villa Gómez, "Estudio de la producción de hidrógeno mediante fotocatálisis heterogénea," 2013. Accessed: Jan. 31, 2022. [Online]. Available: https://www.tdx.cat/handle/10803/125976#page=1

[22] G. Legaz López, "Estudio de viabilidad de una planta solar fotovoltaica para la producción de hidrógeno y energía eléctrica a partir de la fotoelectrólisis del agua," 2020. Accessed: Jan. 31, 2022. [Online]. Available: https://repositorio.upct.es/bitstream/handle/10317/8802/tfg-leg-est.pdf?sequence=1&isAllowed=y

[23] N. Bedoya Olarte and J. C. Medina Hernández, "Evaluación de la producción de hidrógeno a partir de electrólisis de agua de mar utilizando energía renovable como fuente de energía eléctrica," Bogotá D.C. Accessed: Feb. 01, 2022. [Online]. Available: http://52.0.229.99/bitstream/20.500.11839/8656/1/6161739-2021-2-IQ.pdf

[24] D. A. Pineda Erice, "Evaluación técnico económica de una planta de producción de hidrógeno mediante electrólisis de agua utilizando energía eléctrica producida con celdas fotovoltaicas de alta eficiencia," Santiago de Chile, 2009. Accessed: Feb. 01, 2022. [Online]. Available: https://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/103384/pineda_d.pdf?sequence=3&isAllowed=y

[25] J. J. Fernández Fernández, "Obtención de hidrógeno y potabiliización de agua a partir de procesos electrolíticos." http://calderon.cud.uvigo.es/handle/123456789/423 (accessed Mar. 15, 2022).

[26] G. Amikam, P. Nativ, and Y. Gendel, "Chlorine-free alkaline seawater electrolysis for hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 13, pp. 6504–6514, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2018.02.082.

[27] D. Rosales, J. Araujo, J. Urrea, and R. Prieto, "Volumetría de precipitación: Determinación de la cantidad de cloruros en el suero fisiológico.," Mérida, 2013. Accessed: Mar. 15, 2022. [Online]. Available: http://www.webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/lauraitm/wp-content/uploads/2014/09/Informe_final_Vol_P.pdf

[28] J. Feijoo, X. R. Nóvoa, T. Rivas, and L. M. Ottosen, "General rights Enhancing the efficiency of electrochemical desalination of stones: a proton pump approach", doi: 10.1617/s11527-018-1224-x.

[29] H. Ritchie and M. Roser, "Water Use and Stress," *Our World in Data*, 2017, Accessed: Jan. 30, 2022. [Online]. Available: https://ourworldindata.org/water-use-stress

[30] A. Al-Karaghouli and L. L. Kazmerski, "Energy consumption and water production cost of conventional and renewable-energy-powered desalination processes," *National Renewable Energy Laboratory Golden*, 2012, Accessed: Jan. 30, 2022. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032113000208?via%3Dihub

[31] P. Arribas, M. Khayet, M. C. García-Payo, and L. Gil, "Novel and emerging membranes for water treatment by electric potential and concentration gradient membrane processes," *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications*, pp. 287–325, Mar. 2015, doi: 10.1016/B978-1-78242-121-4.00009-5.

[32] Jo Syahrial, "Hydrocarbon Processing," *Gas Processes Handbook*, 2012, Accessed: Feb. 05, 2022. [Online]. Available: https://www.academia.edu/34154870/HYDROCARBON_PROCESSING_2012_Gas_Processes_Handbook

[33] J. L. Espinoza Martinez, "Estado del arte sobre el proceso de producción de hidrógeno en un horno reformado a partir de gas natural y vapor," Cartagena, 2017. Accessed: Mar. 03, 2022. [Online]. Available: http://bibliotecadigital.usb.edu.co/bitstream/10819/5252/1/Estado%20del%20arte%20proceso%20de%20producci%C3%B3n_Jorge%20Espinosa%20M_2017.pdf

[34] J. R. Morante, T. Andreu, G. García, J. Guilera, A. Taracón, and M. Torrell, *Hidrógeno. Vector energético de una economía descarbonizada*, 2020th ed. Madrid, 2020. Accessed: Feb. 07, 2022.

[Online]. Available: https://www.naturgy.com/el_hidrogeno_renovable_puede_ser_competitivo_a_partir_de_2030_si_se_impulsan_politicas_adecuadas_para_incentivar_la_inversion

[35] B. Parkinson and F. Osterloh, "Recent developments in solar water-splitting photocatalysis," *MRS Bulletin*, vol. 36, pp. 17–22, 2011, Accessed: Feb. 05, 2022. [Online]. Available: https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-bulletin/article/recent-developments-in-solar-watersplitting-photocatalysis/76859038CBA8FCD030EC80D15DEB0B60

ANEXO I: DETERMINACIÓN DE SULFATOS Y CLORUROS

Determinación de sulfatos

El procedimiento para realizar la determinación de sulfatos se resume en el desarrollo de una recta de calibrado para obtener así la ecuación de la recta que está relacionada con la concentración de sulfatos. A continuación, se dará a conocer el proceso para calcular la recta de calibrado y la ecuación de concentración de sulfatos:

Recta de calibrado:

1. Se alistaron siete tubos de ensayo, en los cuales se introdujo 15 mL de agua ultrapura en cada uno de ellos.
2. Se procedió a insertar en los tubos de ensayo cantidades de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 ;1 y 1,2 mL en cada uno de ellos, a excepción del primero, ya que, sería la muestra en blanco.
3. Previo al cálculo de la absorbancia, mediante el espectrofotómetro, se debió preparar reactivo de bario formado por 20 g de acetato de bario, 75 mL de ácido acético 10 N y 25 mL de goma arábiga al 5%, que conjuntamente se procedió a filtrar. Posteriormente, se añadió 0,5 mL de reactivo de bario a cada tubo de ensayo para luego ser agitado por un minuto e introducido en una cubeta hasta la ¾ parte. Este proceso se realizó en cada uno de los tubos de ensayo.
4. Se configuró el espectrofotómetro con una longitud de onda de 425 nm y se procedió a colocar la cubeta dentro.
5. Con la absorbancia calculada, se procedió a insertar los resultados en una hoja de cálculo de Excel formando así la Tabla A1-1 para luego dar origen la Figura A1-1.

Disolución patrón de ion sulfato (mL)	Concentración (mg/L)	Absorbancia (425 nm)
0	0	0
0,2	6,776	0,055
0,4	13,376	0,172
0,6	19,807	0,213
0,8	26,076	0,350
1,0	32,187	0,391
1,2	38,148	0,474

Tabla A1-1 Concentración de ion sulfato - Absorbancia

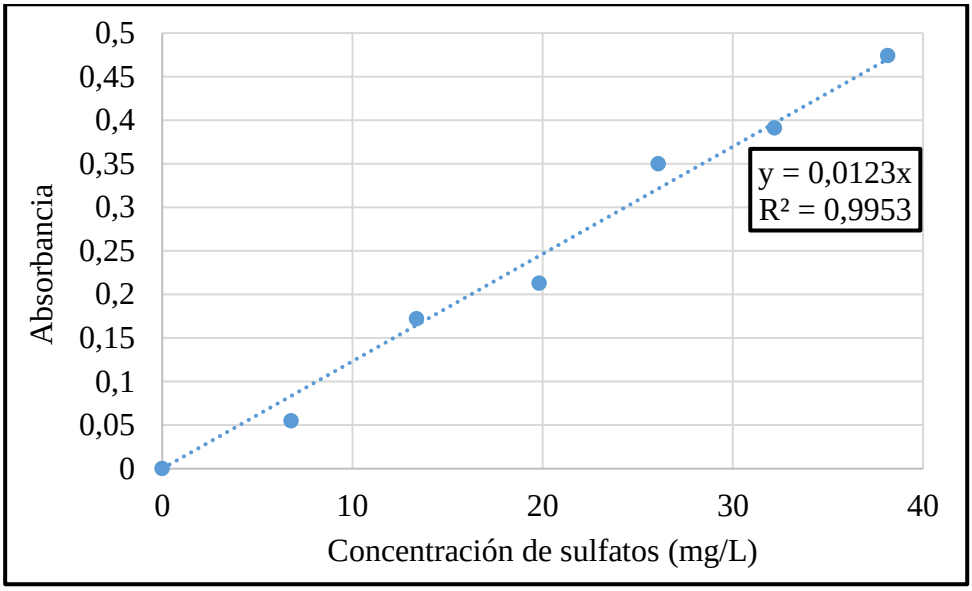

Figura A1-1 Diagrama de dispersión para determinación de sulfatos

Ecuación de concentración de sulfatos:

Una vez obtenida la ecuación de la recta, se procede a despejar la variable x, siendo esta variable la concentración de sulfatos, tal y como se muestra en la siguiente ecuación:

$$Concentración\ de\ sulfatos\ \left(\frac{mg}{L}\right) = Absorbancia/0{,}0123$$

Determinación de cloruros

Para realizar la determinación de cloruros en los ensayos, se utilizó el método de Mohr, este es un método volumétrico de precipitación que utiliza el cromato potásico (K_2CrO_4) como indicador dando inicialmente a la sustancia un color amarillento. Este método también involucró nitrato de plata ($AgNO_3$) que al agregarse a un medio acuoso se disoció totalmente, para posteriormente formar un precipitado blanco de cloruro de plata AgCl según la reacción:

$$Ag^+ + Cl^- \leftrightarrow AgCl$$

El fin de la valoración ocurre cuando todo el Cl^- precipita. Luego, el exceso de iones Ag^+ en solución reacciona con los iones cromato CrO_4^{2-} para precipitar en forma de Ag_2CrO_4 que se torna a una coloración rojiza según la reacción:

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \leftrightarrow Ag_2CrO_4$$

El proceso para determinar los cloruros fue el siguiente:

1. En una bureta se introdujo nitrato de plata 0,1 M hasta enrasar con el cero inicial.
2. En un matraz Erlenmeyer se introdujo 1 mL de la sustancia a determinar en 49 mL de agua ultrapura. Añadiendo como indicador 4 gotas de cromato potásico. Inicialmente se hizo una muestra en blanco (sólo 50 mL de agua ultrapura) para determinar la concentración de cloruros en el agua ultrapura.
3. Se procedió a abrir la llave de paso de la bureta permitiendo la introducción de nitrato de plata en forma de gotas.
4. El proceso se dio por finalizado cuando la mezcla se tornó de un color pardo o rojizo permanente.

Con el dato de la cantidad de nitrato de plata gastado, se procedió a introducirlo en la siguiente ecuación:

$$Concentración\ de\ cloruros\ \left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{(G - B) \times 35{,}5 \times 1000}{Volumen\ de\ muestra\ introducido} \times 50$$

Donde:

G: Cantidad de $AgNO_3$ gastado en la muestra (mL).

B: Cantidad de $AgNO_3$ gastado en el blanco (mL).