



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Obtención de hidrógeno y potabilización de agua a partir de
procesos electrolíticos*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Juan José Fernández Fernández

DIRECTORES: Rocío Maceiras Castro
Jorge Feijoo Conde

CURSO ACADÉMICO: 2020-2021

UniversidadeVigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Obtención de hidrógeno y potabilización de agua a partir de
procesos electrolíticos*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

Universida_{de}Vigo

RESUMEN

La problemática energética y la falta de recursos hídricos se aproximan cada vez más hacia una futura y agravada crisis de recursos para la población mundial. Las medidas y posibles soluciones esbozadas para sobreponerse a la problemática muestran una clara tendencia hacia el progreso de las fuentes de energías renovables como el hidrógeno, con su implementación en celdas de combustible para la obtención de energía eléctrica, y el perfeccionamiento de tecnologías de desalinización del agua de mar para su potabilización, sobre todo en zonas donde las condiciones actuales de escasez de agua demandan una inmediata y necesaria solución para el bienestar de la población.

Una viable medida adoptada para avanzar en el sector, y que aún no se ha investigado a gran escala, es la aplicación de las técnicas electrolíticas al agua de mar para su desalinización y, conjuntamente, para la obtención de hidrógeno puro que pueda ser idóneo como fuente energética limpia y renovable.

Además de la demostración y razonamiento del novedoso método de la electrólisis para tales propósitos, el presente estudio abarca la exposición y descripción de la metodología seguida durante la experimentación en un prototipo diseñado específicamente para actuar de planta de tratamiento de agua potable (ETAP) a través de la electrólisis, junto a los requeridos y exhaustivos controles de numerosos parámetros para garantizar la calidad del agua tratada para el consumo humano según las normativas vigentes.

Los resultados de los parámetros analizados han concluido la viabilidad del proceso electrolítico para lograr la reducción de las sustancias a eliminar en la composición del agua de mar para garantizar su potabilización y, a la vez, aportando un flujo de hidrógeno puro perfectamente captable para su uso energético. Asimismo, hay que destacar el diseño en Autodesk Inventor del prototipo implementado durante la experimentación y la elaboración de los planos correspondientes precisando sus detalles, medidas y mejoras.

PALABRAS CLAVE

Agua de mar, Electrólisis, Hidrógeno, Potabilización, Energías renovables.

AGRADECIMIENTOS

En mi primer lugar quiero dar las gracias a la Sra. Maceiras y al Sr. Feijoo por su gran ayuda, orientación y aleccionamiento durante mi último periodo como alumno realizando el presente trabajo. También quiero agradecer a todos los profesores, tanto en mi etapa en la ENM como durante toda mi juventud, que han realizado un trabajado que nunca se podrá valorar lo suficiente, fomentado en mí el saber y la curiosidad que me han permitido superar todas mis metas hasta la fecha, tanto académicas como personales.

En segundo lugar, quiero trasmitir a mis eternos colegas Borja, José Ángel, Fernando, Armando, José Carlos, Vicente, José Mari, Luis y Toni por sus sabios consejos a lo largo de mi vida, gracias a su amistad y al envite de confianza que siempre me han aportado he obtenido la motivación con la que he podido formarme como profesional y como persona.

Por último, y más importante, quiero dar las gracias a mi querida familia por dedicarme todo su tiempo, esfuerzo y recursos para educarme; aportándome siempre un alivio ante mis incertidumbres. Sin duda alguna, todo progreso en mi vida es y será por ellos y por su amor incondicional; y es a ellos a quien les prometo que siempre daré lo mejor de mí mismo para superar cualquier situación.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	6
1 Introducción y objetivos	7
1.1 Problemática del desarrollo sostenible.....	7
El dilema de la accesibilidad al agua potable	8
El problema energético	10
La importancia del hidrógeno	13
1.2 La electrólisis como solución.....	13
Viabilidad en la Armada	14
1.3 Objetivos	15
2 Estado del arte	16
2.1 Obtención de agua potable	16
2.1.1 El agua de mar como “fuente de recurso inagotable”: técnicas de desalinización	17
2.2 Obtención de hidrógeno	25
Técnicas y métodos de obtención	25
Calidad del hidrógeno respecto al método de obtención	30
2.3 La electrólisis del agua.....	31
Fundamentos principales del proceso	31
Producción electroquímica del hidrógeno	34
Electrodialisis para la desalinización.....	38
3 Desarrollo del TFG.....	40
3.1 Montaje	40
3.2 Metodología	47
Obtención y registro de Hidrógeno.....	49
Obtención y análisis de la potabilización del Agua.....	50
Mejoras en el diseño	52
3.3 Diseño de un prototipo	54
4 Resultados	55
4.1 Ensayos electrolíticos.....	55
4.2 Análisis del agua	59
4.3 Diseño en Autodesk Inventor.....	68
5 Conclusiones y líneas futuras	70

5.1 Conclusiones	70
5.2 Líneas futuras	71
6 Bibliografía.....	72
Anexo I: Metodología para la medición y determinación de los parámetros del agua a analizar	77
Anexo II: Planos del montaje diseñado en autodesk inventor.....	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 El agua en el mundo [4].....	8
Figura 1-2 Escasez de recursos hídricos, previsión 2040 [9]	9
Figura 1-3 Gestión circular del agua [1].....	10
Figura 1-4 Futuro incremento del nivel del mar (a) e incremento de la temperatura (b) debidos al calentamiento global causado por los gases de efecto invernadero [11]	11
Figura 1-5 Evolución de las emisiones diarias de CO ₂ procedente de combustibles fósiles [12]....	11
Figura 1-6 Proyección de costes para baterías de litio (4h) [15].....	12
Figura 1-7 Esquema del modelo de uso de energías renovables basado en el hidrógeno [16]	14
Figura 2-1 Distribución de vapor de agua a nivel global (Diciembre 2020) [22]	16
Figura 2-2 Esquema de un sistema MVC [29]	18
Figura 2-3 Sistemas MVC de la planta Sarlux.	19
Figura 2-4 Esquema de un sistema MED [31]	19
Figura 2-5 Prototipo detallado de un sistema MED. Fuente: [32]	20
Figura 2-6 Sistemas de la planta Reliance, India.	20
Figura 2-7 Esquema de un sistema MSF [29]	21
Figura 2-8 Planta desaladora Fujairah 1	21
Figura 2-9 Esquema general de una planta de ósmosis inversa y un prototipo de módulo con membranas en espiral para filtrado paralelo [29, 35].....	22
Figura 2-10 Membrana polimérica simple (izquierda) y compuestas (derecha) [34]	23
Figura 2-11 Planta desalinizadora de El Prat de Llobregat	23
Figura 2-12 Planta desalinizadora Al-Jubail	23
Figura 2-13 Esquema de un sistema de desalación por congelación-fusión [38].....	24
Figura 2-14 Proceso de electrodiálisis [31]	25
Figura 2-15 Esquema simple de la electrólisis [43]	26
Figura 2-16 Esquema de una célula fotoelectroquímica [51].....	29
Figura 2-17 Chlamydomonas reinhardtii, microbacteria [53].....	30
Figura 2-18 Esquema del proceso de electrólisis del agua [16]	31
Figura 2-19 Variación con la temperatura de la entalpía, la energía de Gibbs y la demanda de calor (izquierda); y variación con respecto a la temperatura de los voltajes (derecha) [57].....	34
Figura 2-20 Esquema de los distintitos tipos de electrolizadores [42].....	35
Figura 2-21 Electrolizador monopolar (izquierda) y bipolar (derecha) [58].....	36
Figura 2-22 Comparativa del proceso PEMEC con una pila de combustible [59]	36
Figura 2-23 Principio de funcionamiento de un sistema SOFC (izquierda) y un SOEC (derecha) [60]	37
Figura 2-24 Esquema del proceso de electrodiálisis [65].....	38
Figura 2-25 Esquema del intercambio iónico en un electrolizador [66]	38

Figura 2-26 Celda de electrodialisis [65]	39
Figura 3-1 Esquema del conjunto y disposición de los diferentes filtros.....	40
Figura 3-2 Esquema de secciones del conjunto. Las secciones 1, 3, 5 y 6 son celdas comunes; y secciones 2 y 4 son celdas pequeñas.	41
Figura 3-3 Electrolizador compuesto de 6 celdas de policarbonato ensambladas mediante varillas metálicas roscadas. En la fotografía se aprecian los electrodos usados y los tapones que sellan cada celda	42
Figura 3-4 Electrodos de titanio	44
Figura 3-5 Electrodo colocado en la intersección entre la celda y la pieza de apoyo	44
Figura 3-6 Membrana de intercambio catiónico	45
Figura 3-7 Celda del carbonato de calcio	46
Figura 3-8 Celda con filtros de carbón activo	46
Figura 3-9 Fuente de alimentación Tenma 72-8700A.....	47
Figura 3-10 Resistencia de $1K\Omega$ conectada en serie con los electrodos	48
Figura 3-11 Tiras de papel reactivo para determinar el pH.....	48
Figura 3-12 Burbujas de hidrógeno producidas en el tapón de la sección del cátodo	49
Figura 3-13 Globos inflados con el hidrógeno captado	49
Figura 3-14 Potenciómetro	50
Figura 3-15 Sonda para determinar la conductividad	51
Figura 3-16 Turbidímetro	52
Figura 3-17 Esquema del circuito eléctrico del montaje	53
Figura 3-18 Electrodo bipolar acoplado al montaje	53
Figura 3-19 Secuencia de mejoras implementadas en la que las partes azules corresponden al papel de filtro, las verdes al filtro de carbón activo, las naranjas a la membrana catiónica y las púrpuras al filtro de fibra de vidrio.	54
Figura 4-1 Variación de intensidad de principio a fin del proceso en pruebas sin electrodo bipolar	56
Figura 4-2 Variación de intensidad de principio a fin del proceso en pruebas con electrodo bipolar	57
Figura 4-3 Gran burbujeo debido a la mayor fluidez de hidrógeno en la celda del cátodo al aplicar más intensidad.....	58
Figura 4-4 Evolución del pH del agua en la celda de captación de principio a fin del proceso.....	58
Figura 4-5 Evolución de la concentración de sulfatos del agua en la celda de captación de principio a fin del proceso	59
Figura 4-6 Resultados de pH de todas las pruebas	64
Figura 4-7 Resultados de la concentración de sulfatos de todas las pruebas	65
Figura 4-8 Resultados de la concentración de fosfatos de todas las pruebas	65
Figura 4-9 Resultados de la concentración de nitratos de todas las pruebas.....	66
Figura 4-10 Resultados de la concentración de cloruros de todas las pruebas.....	66

Figura 4-11 Resultados de la conductividad de todas las pruebas	67
Figura 4-12 Resultados de la turbidez de todas las pruebas	67
Figura 4-13 Resultados de la DQO de todas las pruebas	68
Figura 4-14 Diseño del montaje de celdas en Autodesk Inventor Professional	68
Figura 4-15 Conjunto de piezas de la etapa de prefiltrado	69
Figura 4-16 Despiece por secciones (realizado en Autodesk Inventor)	69
Figura A1-1 Recta de calibrado de sulfatos	78
Figura A1-2 Recta de calibrado de fosfatos	80
Figura A1-3 Recta de calibrado de nitratos	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Tipos de ciclos termoquímicos	28
Tabla 3-1 Dimensiones de celdas	41
Tabla 4-1 Duración, voltaje e intensidad de corriente de cada prueba.....	55
Tabla 4-2 Datos de flujo de hidrógeno obtenido	57
Tabla 4-3 Parámetros del agua de la dársena de la E.N.M. y valores estándar de los parámetros relevantes en el agua de mar.	60
Tabla 4-4 Parámetros del agua potable	60
Tabla 4-5 Parámetros del agua tratada tras las pruebas 1 y 2. Se destaca en gris los parámetros que sobrepasan los valores permitido por la norma para agua potable	61
Tabla 4-6 Parámetros del agua tratada tras las pruebas 3, 4 y 5. Se destaca en gris los parámetros que sobrepasan los valores permitido por la norma para agua potable.....	62
Tabla 4-7 Parámetros del agua tratada tras las pruebas 6, 7 y 8. Se destaca en gris los parámetros que sobrepasan los valores permitido por la norma para agua potable.....	63
Tabla A1-1 Valores de concentración de sulfatos y absorbancia asociada	78
Tabla A1-2 Valores de concentración de fosfatos y absorbancia asociada.....	80
Tabla A1-3 Datos de muestras de disolución ión nitrato	81

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Problemática del desarrollo sostenible

Los actuales escenarios de un mundo globalizado requieren y demandan un modelo de sociedad que abarque un avance energético afable con el medioambiente. A lo largo del último siglo, el progreso tecnológico en energía y recursos permitió un desarrollo exponencial en el ámbito social y económico, pero a su vez despertó las primeras “alarmas” cuando se comprendió que el uso de recursos no renovables no garantizaba un mantenimiento a largo plazo y que además conllevaría futuras crisis energéticas.

En la actualidad, las consecuencias más marcadas por el desarrollo no sostenible han sido el cambio climático y la abundante contaminación. Estos dos impedimentos son los principales precursores de grandes problemas a nivel global como la alteración de parajes naturales, extinción de especies animales o destrucción de la capa de ozono.

Si a las anteriores circunstancias sumamos problemas sociales como la superpoblación, la pobreza, la desigualdad social en numerosas naciones y la prominente dependencia del modelo económico mundial sobre el consumo de energía, obtenemos como resultado una situación problemática a nivel mundial que claramente exhorta y está relacionada intrínsecamente con una crisis energética y de obtención de recursos.

Muchos países reaccionaron e impusieron medidas [1] (mediante acuerdos como el de París sobre el cambio climático, el marco de Sendai para reducir riesgos ambientales 2015-2030 o el protocolo de Kioto), para hacer frente a las dificultades que abarca el problema, por ejemplo, con políticas de ahorro, reciclaje de residuos, acuerdos para limitar las emisiones contaminantes, distribución de recursos a las zonas necesitadas acorde a la demanda, explotación de otras fuentes de energía, etc. Uno de los acuerdos más relevantes e importantes en la actualidad es la Agenda 2030 (con 193 países involucrados) publicada por la ONU el 15 de septiembre de 2015. En la Agenda 2030 se describe la trayectoria a seguir con distintos objetivos (17 en total) que abordar para avanzar en el desarrollo sostenible. Dichos objetivos de desarrollo sostenible (ODS) [2] se centran en servicios seguros e inclusivos, gestión de residuos para la salud y medio ambiente, reciclaje para la agricultura y la energía. Conforme a la finalidad de uso del presente estudio destacaremos los siguientes dos objetivos:

- Agua limpia y saneamiento (ODS 6): garantizar la disponibilidad y la gestión sostenible del agua y el saneamiento para todas las personas.
- Energía asequible y no contaminante (ODS 7): garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna a nivel global.

El dilema de la accesibilidad al agua potable

La *Organización Mundial de la Salud (OMS)* [3] define el agua potable como aquella que presenta propiedades microbianas, químicas y físicas que cumplen con sus criterios de calidad, es decir, que por su calidad es inocua para el consumo humano.

El 70% del planeta Tierra es agua y de su totalidad solamente un 2,5% es agua dulce, una proporción realmente baja en comparación al agua salada (Figura 1-1). Además, aproximadamente dos tercios de la totalidad de reservas de agua dulce se encuentran inaccesibles en glaciares o en forma de hielo o nieve lo que reduce el anterior porcentaje a una cifra realmente baja de la que dependen nuestros recursos hídricos.

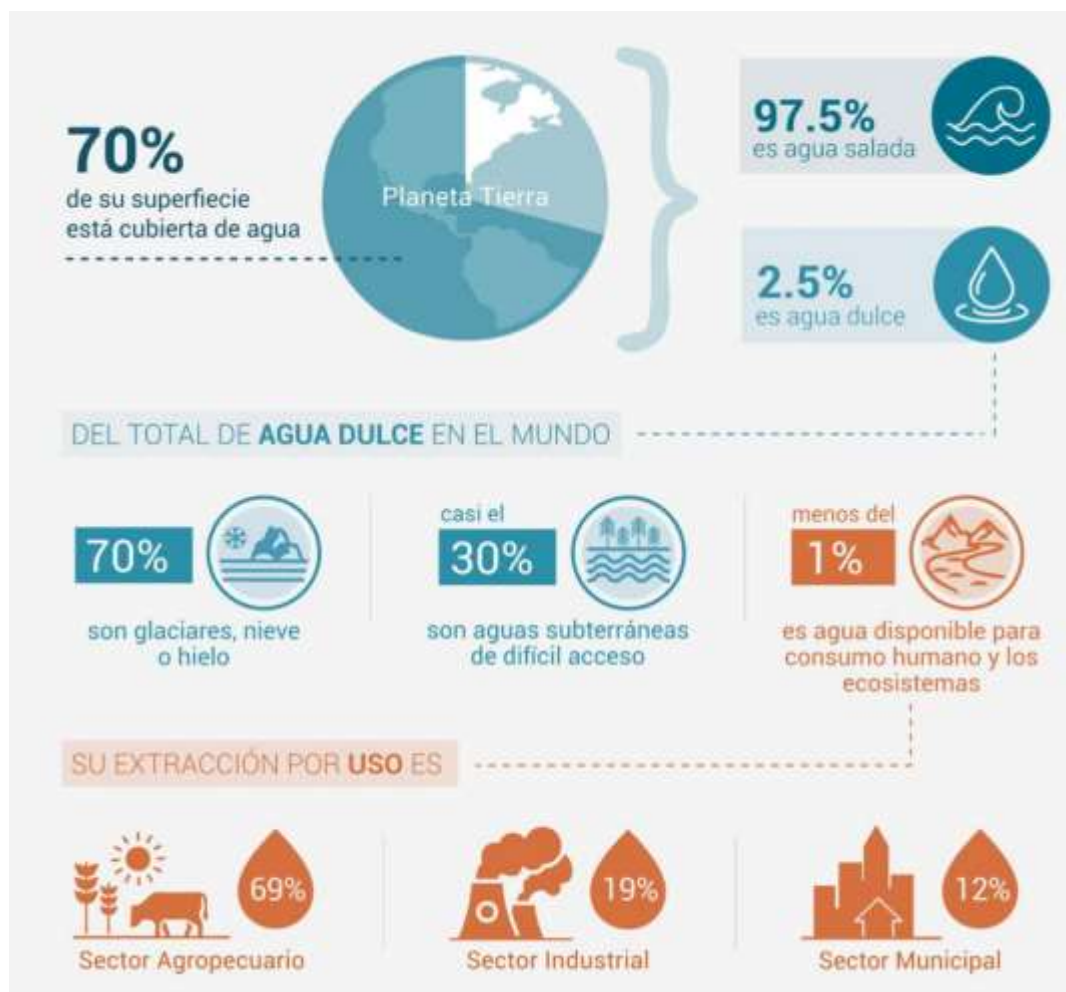


Figura 1-1 El agua en el mundo [4]

Además del escaso porcentaje de agua dulce existente con respecto al total de reservas hídricas (2,5% del total), su disponibilidad a nivel mundial se ve afectada por el abuso y la errada acción del ser humano en numerosas actividades como la industrialización, agricultura o ganadería, obteniendo como resultado una contaminación hídrica provocada por residuos orgánicos, metales pesados, pesticidas y gran variedad de patógenos, que daña a muchos lagos, ríos y estuarios de todo el mundo que proporcionan agua potable a millones de personas [5]. En definitiva, se estima que menos del 1% de las reservas totales de agua dulce está disponible para el consumo humano.

A pesar de este problema (escasez de un recurso no renovable y vital para la vida), el consumo de agua ha aumentado y, con una tendencia creciente, seguirá incrementándose notablemente con el aumento de la población. Según el *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre Desarrollo de los Recursos Hídricos de 2020* [1] y la *Organización para la Cooperación Económica y el Desarrollo* [6], entre 2000 y 2050 la demanda aumentará entorno a un 55% a nivel mundial y para 2030 el escenario

planteado es de un déficit mundial de agua dulce del 40%. Todo ello producto del estudio sobre la futura demanda de energía térmica, el uso doméstico desmesurado y la insuficiencia de rendimiento en el tratamiento de aguas residuales en comparación a la cantidad de agua dulce consumida.

Un aumento constante de la población incrementa la demanda alimenticia y, consecuentemente, incrementa también la agricultura, lo que supone un aumento en el consumo de agua destinada al riego. Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) [7] y su Sistema mundial de información sobre el agua en la agricultura (AQUASTAT) [8] el agua destinada al riego supone el 69% de todas las extracciones de agua dulce, un porcentaje dominante respecto al resto de usufructos.

El cambio climático es otro atenuante que aviva la escasez de agua (Figura 1-2), a altas temperaturas mayor será la demanda. Las inundaciones y sequías son vectores de contaminación; en muchas regiones la contrariedad climática es cada vez más notable con el paso del tiempo y llega a afectar gravemente a la escasez de agua física y a la subsistencia de la población en zonas, que además son naturalmente secas y de clima caluroso, como el Norte y Sur de África, Oriente Medio, Australia o el Norte de China.

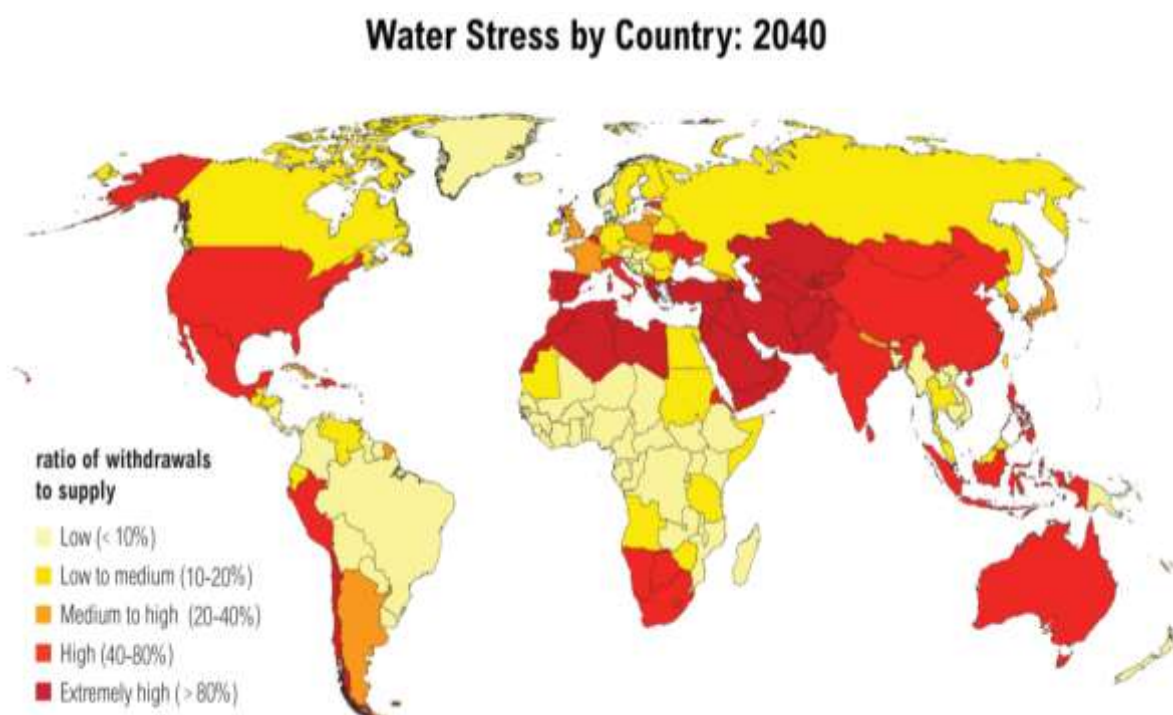


Figura 1-2 Escasez de recursos hídricos, previsión 2040 [9]

Si además de todo lo anterior tenemos en cuenta la falta o incapacidad de infraestructuras necesarias para la obtención de agua y la desigualdad social existente entre diferentes zonas geográficas, que veta el acceso a recursos a millones de personas especialmente en aquellas zonas con alta tasa de pobreza, la situación en dichas regiones adquirirá un cariz dramático en lo que respecta al futuro acceso a agua potable [5].

Por lo tanto, ante un clima cambiante con posibles riesgos de escasez de agua, los principales organismos internacionales son conscientes de que las futuras acciones en esta materia deben apuntar a una mejora continua de los distintos métodos para obtener agua potable, persiguiendo el objetivo de promover los que aseguren unos costes asequibles y un suministro adecuado para mantener una óptima gestión circular del agua (Figura 1-3) [1].



Figura 1-3 Gestión circular del agua [1]

El problema energético

El ser humano necesita energía para cualquier función que realiza y por supuesto a medida que avanza el desarrollo tecnológico mayor es ese requerimiento. El uso de los combustibles fósiles ha aportado un rendimiento energético satisfactorio para toda la humanidad. Pero las reservas de combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural, etc.) no son ilimitadas y han tardado millones de años en formarse, lo que no garantiza su renovación a corto plazo. La acción humana las consume a un ritmo frenético que garantiza su temprana escasez, por ejemplo, ya es verídico que en aproximadamente 100 años el petróleo se agotará en todas sus reservas [10].

No es solo la preocupación por la escasez de combustibles fósiles lo que aviva el sentimiento de la futura, por no decir casi presente, crisis energética; sino también la tesitura a la hora de su uso por sus múltiples secuelas, el incremento abusivo de costes conforme evoluciona su insuficiencia, la existencia y concentración de las reservas en determinados países lo que lleva a tensiones geopolíticas y los conflictos sociales por su posesión y control que deriva en conflictos bélicos (la cuarta parte de la población mundial consume $\frac{3}{4}$ partes del total de energía accesible).

La problemática comienza desde la operación de obtención. La primera fase es la extracción de los recursos naturales, y es desde ese momento cuando comienza a apreciarse la alteración del entorno natural en el que se encuentren y el daño, irreparable en la mayoría de casos, que sufren las especies animales y vegetales en la zona.

Una vez obtenidos dichos recursos, su transporte, distribución y combustión para el uso genera el principal atenuante de la problemática: las emisiones de dióxido de carbono. Además del vertido de residuos y otros gases de efecto invernadero e hidrocarburos. Desde principios del siglo anterior hasta la actualidad, las emisiones de dióxido de carbono se han duplicado y tras un imparable atosigamiento a nuestra atmósfera y una agravante contaminación a la superficie de nuestro planeta, las consecuencias del empeoramiento del cambio climático son cada vez más apreciables.

En primer lugar, la alteración del efecto invernadero causa un incremento en la temperatura media del planeta por el exceso de radiación solar que no puede escapar como radiación infrarroja debido a ese exceso de gases de efecto invernadero en la atmósfera. Esto provocará un gradual aumento del nivel del mar debido al deshielo que acarreará el aumento de temperatura en las zonas polares. Además, se debe

añadir el hecho de que ese incremento de temperatura afecta a la agricultura disminuyendo el rendimiento de cosechas y alterando su crecimiento.

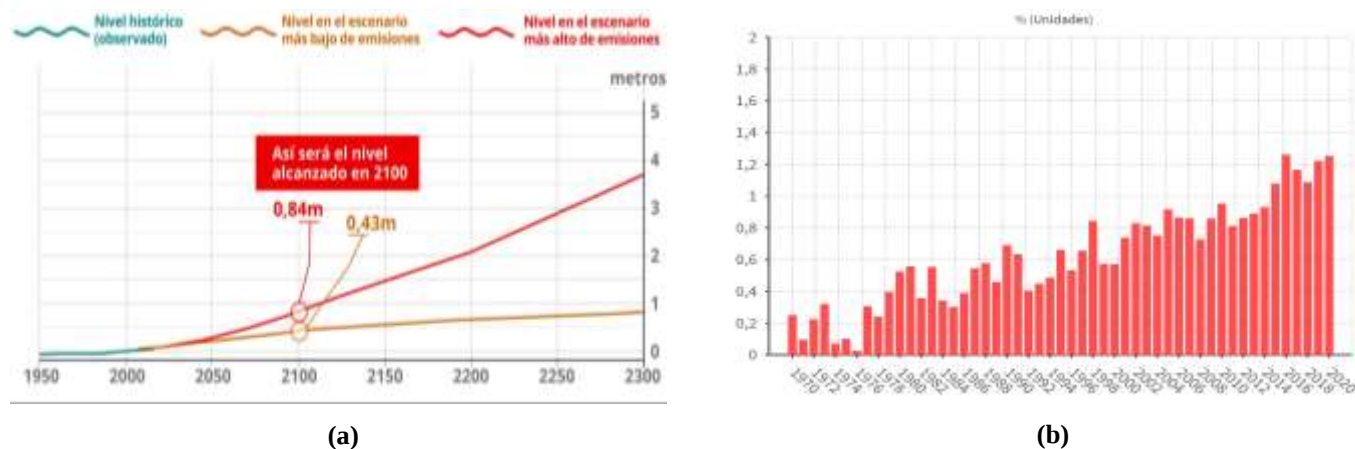


Figura 1-4 Futuro incremento del nivel del mar (a) e incremento de la temperatura (b) debidos al calentamiento global causado por los gases de efecto invernadero [11]

Otro efecto en la atmósfera será el aumento de óxidos de azufre y nitrógeno que expelen las combustiones de combustibles fósiles. En la atmósfera estos óxidos reaccionarán con otros gases y formarán ácido sulfúrico, principal causante de la lluvia ácida. Al precipitar estas lluvias acidificadas se corre el riesgo del deterioro de las fachadas de los edificios, pérdida de la vegetación y supone un gran problema para la salud humana.

Además de la gran cantidad de dióxido de carbono, la combustión incompleta de combustibles fósiles o biomasa produce hollín (partículas sólidas de tamaño muy pequeño compuestas de carbono impuro) en la atmósfera, lo que causa la llamada “boina de contaminación” en los grandes núcleos urbanos, donde la contaminación atmosférica llega a ser perjudicial para la salud humana.

Curiosamente, debido a la pandemia causada por la enfermedad Covid-19 las emisiones de dióxido de carbono en 2020 disminuyeron por el decremento de movilidad de la población, pero ese puntual declive no tardará en volver a repuntar, continuando la tendencia creciente observada en los últimos años (Figura 1-5).

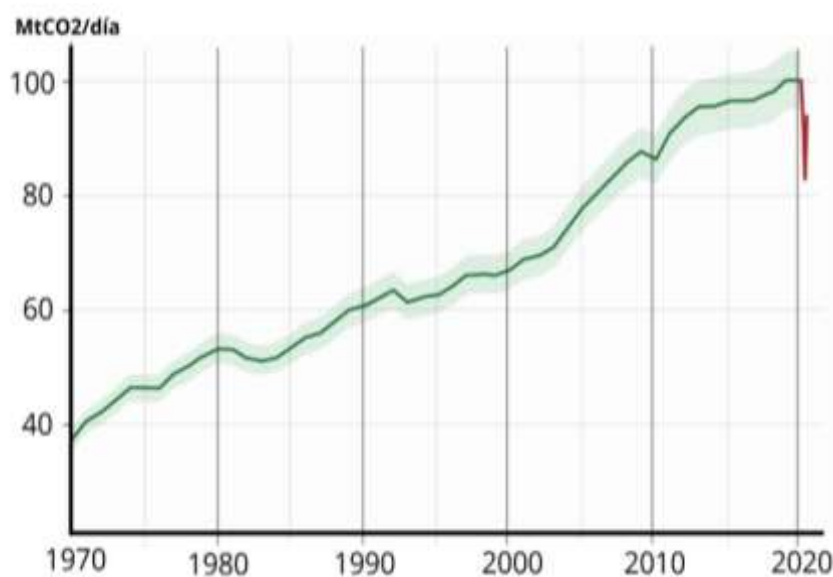


Figura 1-5 Evolución de las emisiones diarias de CO₂ procedente de combustibles fósiles [12]

No cabe duda que el uso de fuentes de energía a partir de combustibles fósiles no cesará hasta el agotamiento de sus recursos y, en consecuencia, está garantizado un aumento de todos los problemas mencionados. Para afrontar el futuro que se avecina debe seguir la constante inversión en las energías renovables existentes y en la investigación de otras nuevas con un futuro potencial energético satisfactorio.

Para solventar esta problemática, tanto energética como medioambiental, los países, principalmente aquellos con más recursos económicos, han apostado desde hace años en invertir en fuentes de desarrollo energético sostenible, favoreciendo la implantación de las fuentes de energía renovables (solar, hidráulica, eólica, mareomotriz, biomasa, biocarburantes, etc.), poco contaminantes y que les permitan alcanzar una capacidad de autoabastecimiento que cubra sus necesidades, reduciendo la dependencia actual que tienen con respecto a otros países. Las fuentes de energía renovables son energías limpias que garantizan una generación energética a partir de fuentes inagotables y cuyo impacto en el medio ambiente es inferior al ocasionado por las fuentes de energía basadas en recursos fósiles.

Como se indica en [13], la transición energética podría impulsar simultáneamente un desarrollo económico y social mediante políticas y acuerdos entre países como el Pacto Verde Europeo, cuyos objetivos se pueden resumir en establecer la descarbonización conjuntamente con la implantación de medidas internacionales que apoyen proyectos de energía limpia.

A pesar de las ventajas que presentan estas fuentes de energía desde un punto de vista medioambiental, sí que presentan limitaciones en cuanto a la capacidad de generación de energía ya que presentan una dependencia con respecto a las condiciones climáticas. Es por ello que, para mantener un suministro continuo, los países optan por tener un mix energético, es decir, en combinar diferentes fuentes de energía que aseguren el abastecimiento eléctrico de un país. Las más comunes en la mayoría de naciones hasta el momento son la energía eólica y solar fotovoltaica, cuya combinación las presenta cada vez más competitivas ante la generación de energía de combustibles fósiles [1].

Debido a la dependencia de elementos naturales, la obtención de energía por parte de fuentes renovables es discontinua, por ejemplo, las turbinas eólicas y los paneles solares proporcionan una considerable cantidad de electricidad hasta que desaparece el viento y la luz del sol. Si lo que se persigue es un suministro constante y no depender de fuentes energéticas no renovables, la solución sería la innovación y progreso en sistemas de almacenamiento de energía, como las baterías.

Según un estudio de los “males y soluciones” de la energía renovable publicado en la *Revista Tecnológica del MIT* [14], para que el uso de los sistemas de baterías implementados en fuentes de energía limpias sea más rentable económicamente que las fuentes no renovables, éstas deben tener un coste inferior a 10 euros por kilovatio-hora. En la actualidad, a pesar de la gran inversión de capital y estudio en almacenamiento energético (sistemas de iones de litio), los costes aún mantienen niveles altos y la tendencia económica pronostica que pasarán décadas hasta que declinen por debajo de los 100 euros.

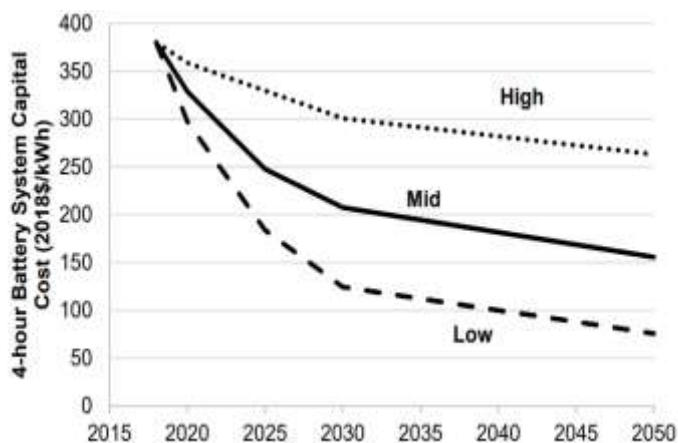


Figura 1-6 Proyección de costes para baterías de litio (4h) [15]

Otro aspecto negativo es la lenta imposición de fuentes de energía limpia en sus comienzos de desarrollo debido al alto coste económico de los medios y tecnología necesarios para las instalaciones, limitando en numerosas ocasiones la aplicación de nuevas medidas energéticas para una gran mayoría de países con bajos recursos económicos. Esto junto a la existencia de un bajo nivel de concienciación conlleva a la necesidad de intensificar la coordinación internacional de una gran serie de políticas para fortalecer la actitud hacia un futuro con energías renovables y destinar fondos económicos [13]. Actualmente, los impuestos y legislaciones asociados al uso de las fuentes de energía renovables atosigan a su promoción en una gran variedad de naciones debido a que generalmente requieren el uso y la alteración de un gran espacio para las instalaciones.

Por tanto, es de vital importancia el estudio y optimización de innovadoras fuentes de energía renovables ya que marcará un punto de inflexión sobre sus costes y su accesibilidad.

La importancia del hidrógeno

El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, no tóxico y es el más ligero de todos los compuestos. El contenido energético por unidad de peso (120,7 kJ/g) es el más elevado, comparado con el de cualquier combustible conocido [16].

El hidrógeno es una fuente de energía limpia, fácil de usar y abundante. Es considerado la mejor opción para los combustibles alternativos y el perfecto sustituto de los combustibles fósiles ya que su combustión (que solo libera vapor de agua) no genera gases de efecto invernadero o contaminantes, incluso permite obtener energía eléctrica (sin necesidad de un proceso térmico de intermediario para poner en marcha algún tipo de motor) con el uso de pilas de combustibles. Además, a diferencia de la energía eléctrica, el hidrógeno puede ser almacenado en forma de gas o líquido, y en grandes cantidades. Lo que marca una gran ventaja en el ámbito de almacenaje, transporte, distribución y servicios a la población [16].

Sin duda alguna, el hidrógeno es el futuro del sector energético emergente que, junto al resto de energías renovables, supondrá la solución a muchos factores de contaminación e insuficiencia energética que presenta la problemática del desarrollo sostenible global.

Su inconveniente se encuentra en la producción y sus costes. A pesar de ser uno de los elementos más abundantes en la Tierra, el hidrógeno no es fácil de obtener, pues no suele encontrarse de forma aislada en la naturaleza, sino que se genera a partir de otras sustancias que lo contienen como el agua, el carbón o el gas natural [17].

1.2 La electrólisis como solución

La palabra “electrólisis” significa destrucción por electricidad, es decir, el proceso de descomposición de una sustancia por medio de la electricidad. El proceso de electrólisis del agua consiste en la ruptura de la molécula de agua, mediante el aporte de una corriente eléctrica, para generar hidrógeno y oxígeno. Aplicada al agua del mar con la intención de su desalinización recibe el nombre de electrodiálisis. Este proceso permite separar la sal (solute) del agua permitiendo su potabilización.

Aplicar la electrólisis al agua del mar, para obtener hidrógeno y potabilizar el agua, aportaría una factible solución a las dificultades destacadas anteriormente en la problemática del desarrollo sostenible. Presenta múltiples ventajas, ya que sería una fuente de energía renovable que permite una óptima obtención de hidrógeno verde (puro y limpio al 100%) cuyo uso no implica ningún impacto ambiental, lo que abriría las puertas para la “descarbonización” de los sectores industriales, de transporte o energía.

La combinación junto a las demás fuentes de energía renovables (eólica, solar, etc.), utilizando la electricidad obtenida de las mismas para realizar el proceso de electrólisis, implica un beneficio y ahorro económico que puede significar el sustento y la capacidad de inversión en energía limpia para las naciones de menos recursos económicos pero gran interés en el progreso energético. A la vez, permitiría un acceso a nivel global asegurado de agua potable gracias a la sencillez del proceso, requiriendo menor

coste energético que el actual en las plantas desalinizadoras. Además, ya se ha confirmado la rentabilidad económica de la producción de hidrógeno empleando electrólisis y hay que añadir que los costes de electrolizadores están disminuyendo considerablemente, lo que podría abaratar notablemente el gasto asociado a la generación de hidrógeno y agua potable mediante electrólisis con energía procedente de fuentes renovables [17]–[19].



Figura 1-7 Esquema del modelo de uso de energías renovables basado en el hidrógeno [16]

Viabilidad en la Armada

La aplicación del estudio al ámbito naval da a conocer las ventajas que aportaría al mismo. En el caso de la capacidad operativa de los buques, implantar tecnología capaz de la obtención de agua potable mediante la electrólisis del agua salada sería un complemento o sustituto a las actuales plantas de ósmosis inversa que poseen los barcos de la Armada Española, que requieren un gran consumo de energía y no son eficientes para el tratamiento de aguas con elevado contenido de elementos.

El desarrollo de nuevos buques supondrá, en un futuro cercano, la necesidad de sistemas más eficientes y fiables que aseguren el aporte de agua apta tanto para el consumo por la dotación, como para su uso en tareas de mantenimiento. Apostar por plantas de electrodiálisis podría suponer el avance tecnológico que permita el aumento de la capacidad operativa de un buque en la mar y la duración de las singladuras al depender en menor medida de tomar puerto para acceder a agua dulce.

Una estación electrolítica de tratamiento de aguas embarcada destacaría, además, por la capacidad de funcionamiento constante, permitiendo así la disponibilidad de un recurso vital en posibles campañas de gran duración con grandes intervalos en puertos extranjeros donde no se disponga de acceso a agua dulce. Incluso el desarrollo de prototipos portables con esta tecnología permitiría extender la ayuda aportada durante las misiones humanitarias en regiones donde los recursos hídricos son escasos.

Por otra parte, la obtención de hidrógeno sería un punto clave en cuanto a la propulsión. Los buques de propulsión a gas han demostrado ser tan eficientes como los convencionales, eléctricos o nucleares. La investigación e innovación en futuros buques propulsados con hidrógeno puede abrirse camino en el sector de la construcción naval, de hecho, ya hay prototipos de barcos (civiles) que emplean el hidrógeno en pilas de combustibles en sus plantas propulsoras y muchos otros que mediante turbinas de gas generan la energía eléctrica para abastecer al sistema de propulsión y todos los equipos del buque. En largas campañas y estancias en puertos, la dependencia de los combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica condiciona la disponibilidad temporal de las unidades en la mayor parte, por lo que el

aprovechamiento del hidrógeno para obtener electricidad sería la solución futura más cercana para alargar la disponibilidad, obteniendo además el beneficio del uso de una energía limpia y renovable.

Además, la mejora del uso del hidrógeno en pilas de combustible puede llegar a ser un punto clave si, además de en buques, se implementa en drones para aumentar su autonomía y la operatividad en las misiones, reduciendo así costes de los mismos, lo que haría más accesible la inversión en esa capacidad para el ámbito táctico.

1.3 Objetivos

El propósito en el uso de técnicas electrolíticas al agua de mar complementa de forma eminente al ámbito de las energías renovables que enfocan el futuro hacia el desarrollo sostenible, y aportaría un gran avance para garantizar el acceso a agua potable salubre a los sectores de población más necesitados. Siendo así una propuesta de solución para las actuales y futuras crisis medioambientales y de recursos.

El presente estudio trata de analizar el funcionamiento de un sistema electroquímico que permita la potabilización de agua de mar y la obtención de hidrógeno puro, simultáneamente. Para constatar los hechos y resultados se examinará la calidad del agua obtenida para garantizar la viabilidad del sistema como planta potabilizadora, se comprobará el rendimiento en la obtención de hidrógeno y se implementará un diseño para un prototipo básico industrial que permita realizar el montaje para su uso real.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Obtención de agua potable

Las fuentes de abastecimiento de agua dulce son puntos o fases del ciclo natural del agua en las que ésta es captada para su uso y aprovechamiento, regresando finalmente a la naturaleza de nuevo, pudiendo o no retomar su fuente original. Las distintas fuentes naturales desde las que se puede obtener agua dulce se dividen en tres categorías de abastecimiento: atmosféricas, superficiales y subterráneas [20, 21].

El agua procedente de fuentes atmosféricas se encuentra exclusivamente en las tres capas más próximas a la superficie terrestre, es decir, en la troposfera (hasta los 15 km), estratosfera (15-50 km) y mesosfera (50-90 km). Sin embargo, su distribución no es homogénea y su importancia no radica sólo en su volumen, sino principalmente en su dinámica; la distribución depende de las fluctuaciones en la turbulencia cerca de la superficie, relacionada con los vientos y las variaciones de temperatura. La diferencia es apreciada perfectamente en la comparación de zonas húmedas y lluviosas presentes en latitudes ecuatoriales y latitudes medias frente a las zonas de desiertos, con altas temperaturas y humedades relativas menores a 20%, ubicadas en latitudes subtropicales [21].

Se tratan de volúmenes de agua muy dinámicos que aumentan en forma de evaporación, se mantienen en la atmósfera en forma de vapor, nubes o pequeños cristales de hielo, y disminuyen en forma de precipitación como lluvia, nieve o granizo. El retorno de agua atmosférica en forma de precipitaciones es un fenómeno esencial para la renovación de los recursos hídricos, tanto subterráneos como superficiales.

Las zonas donde mayor concentración de humedad se aprecia son las ecuatoriales y tropicales (Figura 2-1), ya que la gran tasa de evaporación de agua de mar produce grandes y constantes volúmenes de agua en forma de vapor [21].

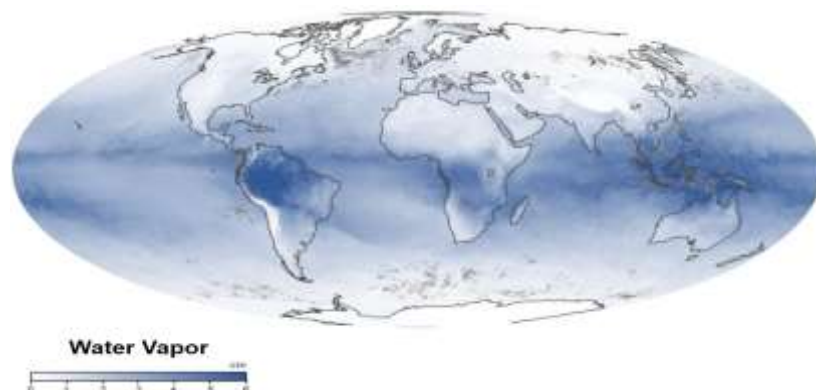


Figura 2-1 Distribución de vapor de agua a nivel global (Diciembre 2020) [22]

Las fuentes superficiales son las más accesibles para la actividad humana y, por lo tanto, las más usadas e importantes históricamente, definiendo ya desde los albores de la humanidad hasta nuestros días un aspecto crucial a la hora de seleccionar un determinado lugar como zona de asentamiento. Las civilizaciones más avanzadas de la antigüedad crecieron en las llanuras de grandes ríos tales como el Tigris y el Éufrates (Mesopotamia) y el Nilo (Egipto). De hecho, actualmente gran parte de las grandes ciudades a nivel mundial, también se han desarrollado a lo largo de las orillas de mares o ríos como por ejemplo Londres, Barcelona, Estambul o Nueva York, entre otras.

Las masas de agua subterráneas abarcan aquellas masas de agua que discurren o se almacenan en el interior de la corteza terrestre (acuíferos). Estas masas se han formado por la condensación del vapor de agua en el interior de la tierra y por el agua de lluvia filtrada a través del suelo.

Las aguas subterráneas se dividen en capas de distinta profundidad llamadas napas, cada una de esas capas posee características físicas y químicas distintas, obteniéndose de ellas agua con distintas propiedades. En términos generales, las aguas subterráneas suelen estar libres de gérmenes y microorganismos dañinos para la salud [23]. La obtención de agua de estas fuentes requiere más esfuerzo, ya que se dispone de ellas, pero no de manera sencilla y directa como las aguas superficiales. Es necesario maquinaria para generar la accesibilidad en el terreno y su extracción en grandes cantidades.

El suministro de agua para consumo humano debe garantizarse tanto en cantidad como en calidad, de acuerdo con las necesidades de cada población. Para garantizar que el agua dulce obtenida, mediante cualquier método o fuente natural, es potable, ésta debe ser sometida a ciertos procesos y tratamientos que concluyan en la evaluación de su calidad y en la determinación de su aptitud para el consumo humano. Por lo tanto, el objetivo de la potabilización será garantizar al consumidor que el tipo de agua captada, alcanzará la calidad indicada en la legislación para un determinado uso.

Los distintos procesos aplicados para la potabilización dependen de las condiciones en la que se encuentre el agua y, por lo tanto, también dependen de su fuente de origen. Algunas aguas van a necesitar tratamientos más complejos y caros que otras, por ejemplo, las aguas superficiales deben ser tratadas ante el polvo, bacterias, gran cantidad de productos químicos causa de la contaminación, compuestos orgánicos, metales pesados, sales solubles, etc. Se asignarán distintas operaciones a realizar en función del contaminante a eliminar, las más comunes suelen ser desbaste, filtración, coagulación-floculación, afino al carbón activo, cloración y desinfección; la aplicación de esos procesos en conjunto supondrá un gran coste total. En el caso de las aguas subterráneas, éstas también deben ser tratadas previamente al consumo humano, pero la operación de potabilización es mucho más compleja y costosa debido a la dificultad de extracción y a la presencia de más compuestos.

La escasez de recursos de agua dulce y su dificultad de acceso en numerosas regiones del planeta han puesto en marcha iniciativas para un mayor aprovechamiento, como tratamientos más novedosos para la recuperación de agua potable a partir de aguas residuales. Pero en muchas otras regiones, como China o Arabia, la escasez de agua alcanza grados muy alarmantes, y han surgido tecnologías y métodos para intentar resolver la problemática y conseguir la obtención del agua de dulce mediante la desalinización del agua procedente del mar.

2.1.1 El agua de mar como “fuente de recurso inagotable”: técnicas de desalinización

Tal y como se mencionó anteriormente y como se recoge en la Figura 1.1, el agua de mar constituye casi el 98% de las reservas de agua totales que hay disponibles en la Tierra. A pesar de esto, el agua de mar todavía no se considera como una fuente de abastecimiento de agua dulce de forma directa. Sin embargo, está considerada como una oportunidad de desarrollo [24] que ha tenido muy buenos resultados, ya que a lo largo de las últimas décadas se ha avanzado considerablemente en el campo de la potabilización del agua salada del mar mediante distintas técnicas y tratamientos de desalinización [25].

La desalinización se define como el proceso de separación de la sal del agua de mar o una disolución salobre. El proceso demanda un gran potencial de energía tanto para el bombeo de agua como para los tratamientos de la misma, por lo que su coste está directamente relacionado con el consumo energético del momento.

En las plantas desalinizadoras, el coste energético supone el 48% de la inversión total [26]. Afortunadamente, la evolución y desarrollo de nuevos métodos para realizarla muestra una clara tendencia de reducción de costes debido a una mejora en la relación del volumen de agua obtenida respecto a la energía utilizada [27].

Las principales técnicas que existen actualmente para desalinizar agua de mar y obtener agua potable se recogen a continuación, detallando no sólo el principio físico-químico en el que se basan sino también indicando ejemplos actuales donde se han implantado.

Destilación por compresión mecánica de vapor (MVC)

Los sistemas de destilación por compresión mecánica, con sus siglas en inglés MVC (mechanical vapor compression), funcionan comprimiendo vapor de agua, lo que causa condensación sobre una superficie de transferencia de calor (un tubo), permitiendo al calor de la condensación ser transferido a la salmuera del otro lado de la superficie, resultando en la vaporización de la salmuera. El compresor es el requerimiento de energía principal, éste aumenta la presión en el lado del vapor y baja la presión del lado del agua salada para bajar su temperatura de ebullición [28]. El agua procedente del vapor comprimido presenta una considerable disminución de sales.

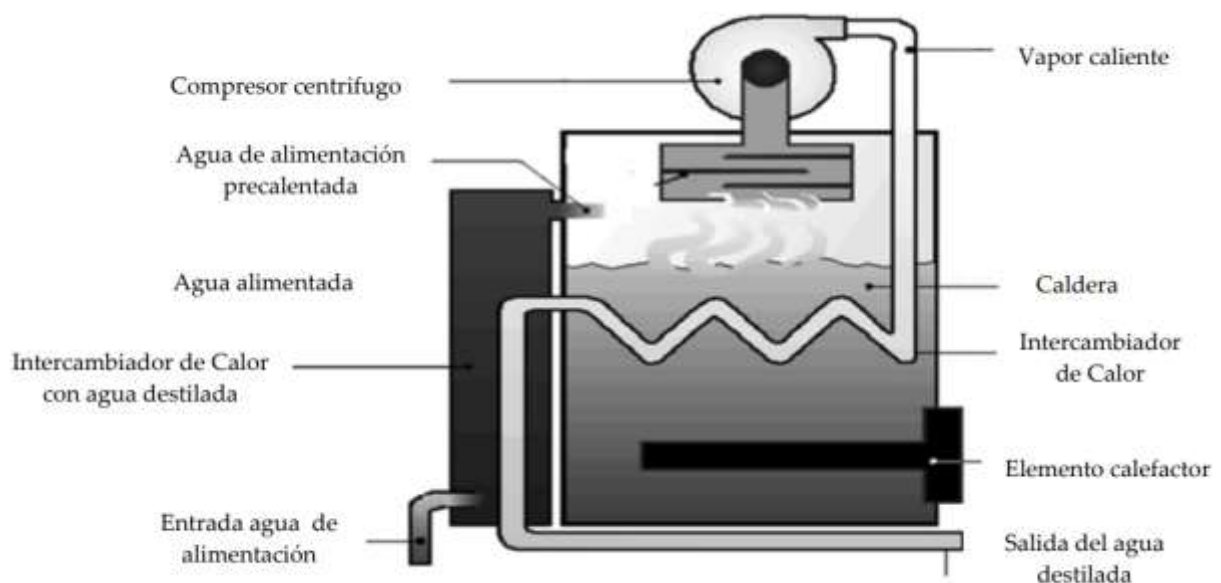


Figura 2-2 Esquema de un sistema MVC [29]

La planta desalinizadora más grande del mundo en la que se aplica la destilación MVC es la planta Sarlux, en Sardinia (Italia) (Figura 2-3). En funcionamiento desde 1999 y con una superficie total de 2450 m², posee una capacidad de 17280 m³ de agua al día [30].



Figura 2-3 Sistemas MVC de la planta Sarlux.

Destilación de efectos múltiples (MED)

La destilación de efectos múltiples, con sus siglas en inglés MED (multi-effect distillation), consiste en un proceso de evaporación natural y condensación del agua que es realizado en diferentes fases o efectos, bajo condiciones de vacío constantes. La transferencia de calor se realiza con evaporadores en serie que aprovechan al máximo el calor latente producido en cada efecto (Figura 2-4).

El vapor obtenido en cada efecto es enviado al siguiente tubo evaporador, que opera a una temperatura y presión inferior al anterior, donde es condensado y convertido en agua desalada. El proceso se repite dependiendo del número de unidades de evaporadores del sistema (efectos aplicados).

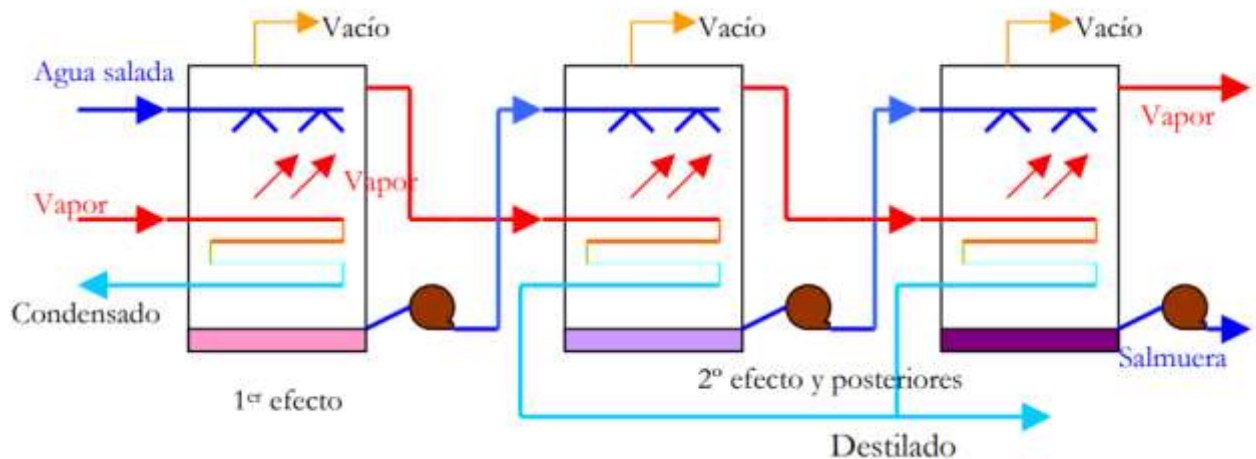


Figura 2-4 Esquema de un sistema MED [31]

La cantidad y calidad de vapor, requerido para producir una determinada cantidad de agua pura, dependerá de la temperatura del agua de mar, de la temperatura máxima de la salmuera y del tipo de diseño de la planta de destilación. Usualmente, la eficiencia de una planta de destilación es expresada en kilogramos de agua pura producida por kilogramos de vapor empleados en su producción; esta relación es conocida como la “razón de ganancia de producción” (GOR), la cual es proporcional al número de etapas MED efectuadas [29].

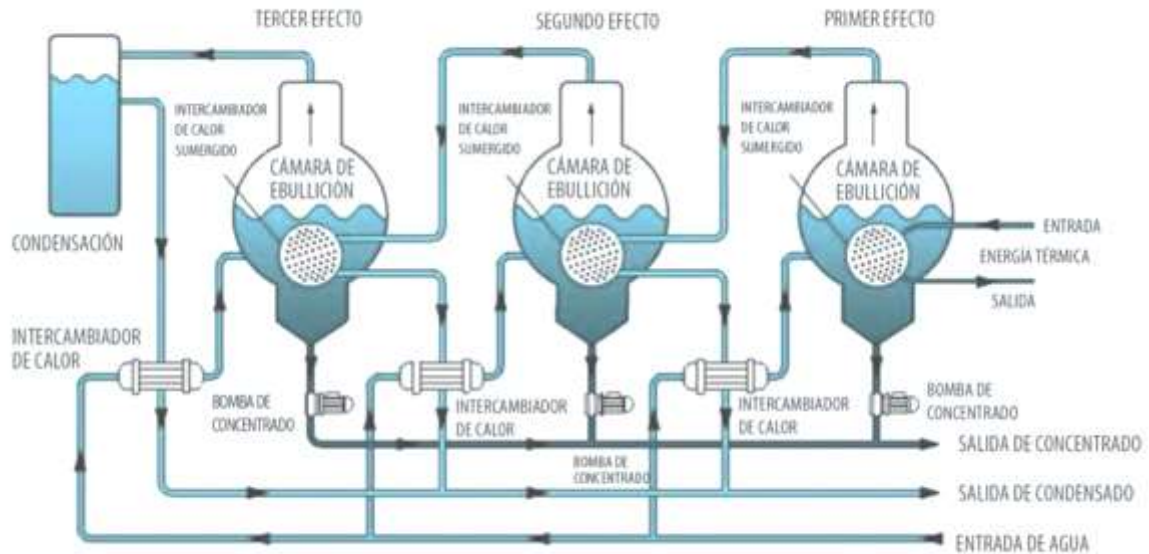


Figura 2-5 Prototipo detallado de un sistema MED. Fuente: [32]

Un ejemplo de planta desalinizadora MED es la planta Reliance (Figura 2-6), en India, una de las más grandes del mundo que produce un caudal de 160000 m³ de agua al día desde hace más de 15 años y posee 9 unidades de distintos tamaños (45m x 200m, 60m x 120m o 45m x 45m). Su estabilidad inherente y el control automático reducen la necesidad de mano de obra y mantenimiento, mientras que aseguran una alta disponibilidad con un consumo de energía reducido tras las múltiples mejoras tecnológicas a lo largo de su vida operativa [33].



Figura 2-6 Sistemas de la planta Reliance, India.

Destilación flash multietapa (MSF)

En la destilación flash multietapa, con sus siglas en inglés MSF (multi-stage flash distillation), el agua de mar es calentada hasta temperatura de ebullición en un tanque por medio de un serpentín o tubos en paralelo que contienen algún fluido caliente; después se pasa a otros tanques continuos (secciones flash), llamados etapas [28], [34]. En las etapas se reduce rápidamente la presión del agua por debajo de su presión de vapor de equilibrio, produciendo así una evaporación súbita de una porción del agua. A continuación, el agua de alimentación no evaporada pasa a la siguiente etapa, disminuyendo la presión y la cantidad de agua transportada en cada etapa realizada.

El proceso es irreversible y evapora un bajo porcentaje de agua, por lo que se necesitan numerosas etapas para conseguir una producción óptima de vapor de agua libre de sales en la planta. Este vapor de agua libre de sales generado por evaporación súbita se condensa en la tubería de alimentación, que pasa a través de cada recipiente de las etapas, y se recoge. Después de la última etapa, la salmuera se descarga.

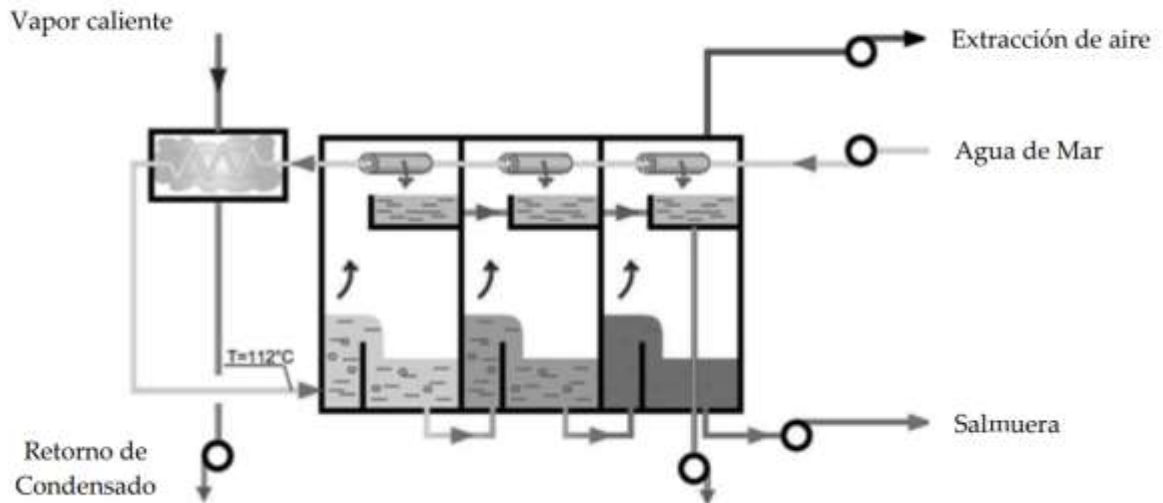


Figura 2-7 Esquema de un sistema MSF [29]

Como ejemplo del uso este proceso en una planta de desalinización se destaca la planta Fujairah 1 de Emiratos Árabes (Figura 2-8), ubicada en la costa de Omán, que lleva en funcionamiento desde 2015 con una capacidad de producción de 137000 m³ de agua por día [35].



Figura 2-8 Planta desaladora Fujairah 1

Ósmosis inversa

El proceso de ósmosis inversa es probablemente el más sencillo para desalar y el que permite obtener un mayor rendimiento energético [29]. Este proceso es capaz de rechazar casi toda la materia coloidal disuelta de una solución acuosa, produciendo una salmuera concentrada y un permeado que consiste en agua casi pura.

En este proceso se utilizan membranas semipermeables que actúan como filtro. Sin embargo, debido a la disposición de las membranas con respecto al flujo de agua, la ósmosis inversa no se puede considerar como un proceso de filtración estándar, ya que la dirección de flujo del agua bruta es paralela y no perpendicular como en un proceso normal de filtración [31].

Para la potabilización, el agua es bombeada a través de la membrana a una presión superior a la osmótica (presión necesaria para detener el flujo de agua a través de la membrana semipermeable), para ello se requiere una presión del lado de alimentación bastante alta. Como la membrana posee una alta permeabilidad al agua y una muy baja a las sales, el agua pasa a través de la misma y es separada de la sal, que es captada y acumulada en la membrana.

Es un proceso muy efectivo ya que no requiere cambio de fase, pero si requiere un pretratamiento del agua mediante filtros de arena y carbón activo, dosificación química y adición de antiincrustantes. Obviamente, las membranas tienen una resistencia limitada y un rango de calidad de agua obtenida que varía según el material y su configuración para captar la sal. El material de dichas membranas suele ser de poliamidas o de acetato de celulosa.

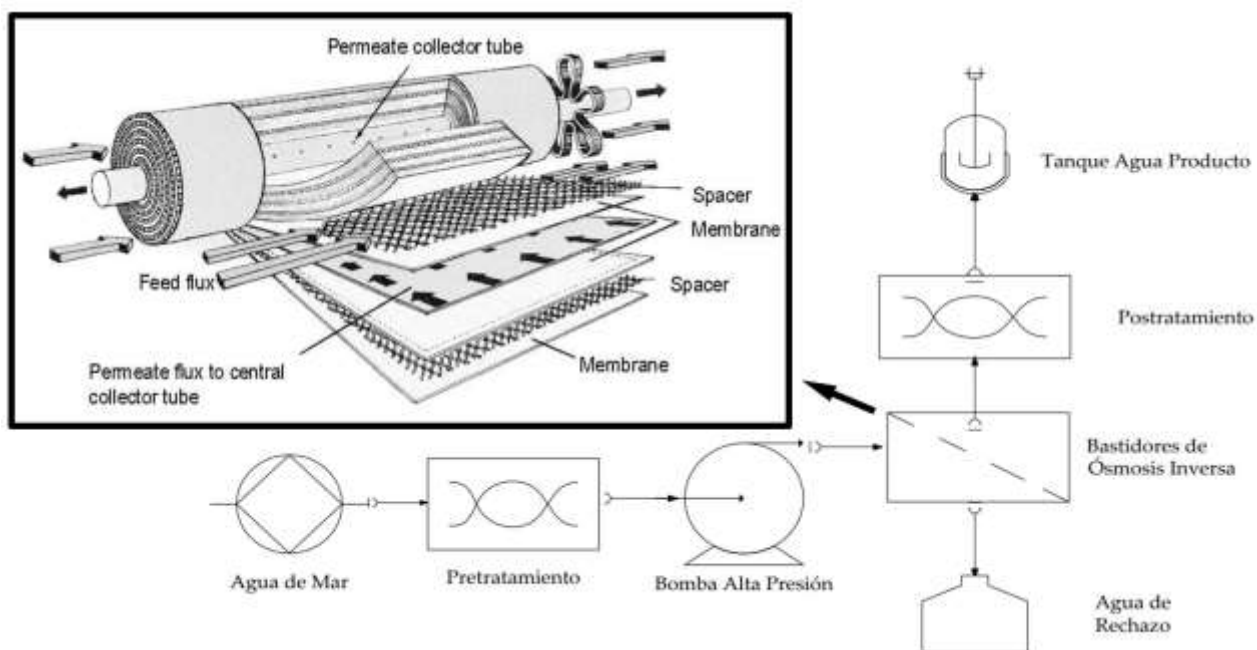


Figura 2-9 Esquema general de una planta de ósmosis inversa y un prototipo de módulo con membranas en espiral para filtrado paralelo [29, 35]

Durante el proceso se debe mantener un cierto control sobre el deterioro de la membrana. Hay diversas sustancias químicas que pueden dañar la capa activa de la membrana, provocando daños irreparables e irreversibles asociados a la capacidad de rechazo e incluso provocando la destrucción de la misma. Los principales causantes del deterioro mencionado suelen ser los oxidantes utilizados en el pretratamiento del agua antes de su introducción en la alimentación de la ósmosis inversa y los productos químicos de limpieza [36]. Una pequeña cantidad de esos compuestos puede oxidar la superficie de la membrana y dañarla gravemente. Por ello, los fabricantes y proveedores imponen restricciones de exposición a oxidantes y además advierten de que, en el caso de las membranas poliméricas, su exposición a valores de pH extremos, tanto ácidos como básicos, también puede afectar su rendimiento, por lo que es necesario controlar estos aspectos para garantizar un funcionamiento estable [34].

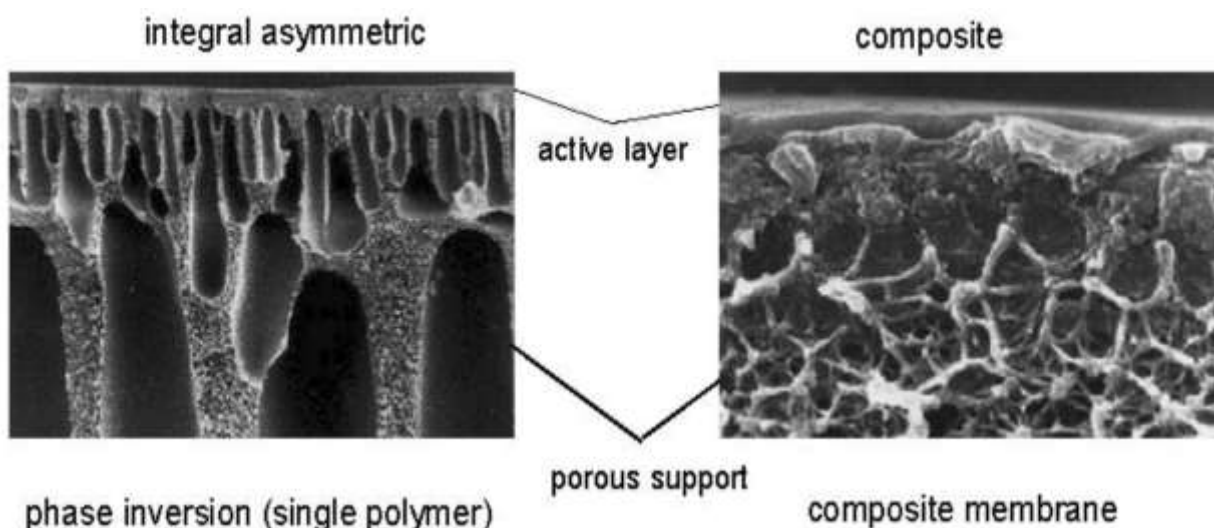


Figura 2-10 Membrana polimérica simple (izquierda) y compuestas (derecha) [34]

La ósmosis inversa también es un proceso utilizado a gran escala en muchas plantas, un ejemplo de una de ellas es la planta desalinizadora de El Prat de Llobregat (Figura 2-11), ubicada en la cuenca del Río Llobregat de la ciudad de Barcelona. Tiene una capacidad de 20.000 m³ de agua al día y el proceso de ósmosis realizado posee un rendimiento del 45%, es decir, de cada 100 litros de agua de mar, 45 se convertirán en agua potable y 55 retornarán al mar [37]. Otro ejemplo a mayor escala es la planta Al-Jubail en Arabia Saudí (Figura 2-12), con una capacidad de 100.000 m³ de agua al día y combinada con otras plantas en la zona, satisface las necesidades de agua no solo para la ciudad de Al Jubail, sino que puede distribuir a otras partes de la Provincia Oriental de Arabia Saudí.



Figura 2-11 Planta desalinizadora de El Prat de Llobregat



Figura 2-12 Planta desalinizadora Al-Jubail

Método de congelación-fusión

La metodología en este proceso trata de aplicar el agua salada en una cámara refrigeradora, pulverizándola en pequeñas partículas para que éstas se congelen y formen cristales de hielo que serán separados de la salmuera para ser sometidos a un lavado, con la intención de extraer la sal y diversos contaminantes. Aunque pueda parecer un proceso muy sencillo tiene problemas de adaptación para su implantación a escala industrial, ya que el aislamiento térmico para mantener el frío y los mecanismos para la separación de los cristales de hielo deben mejorarse si se pretende que este proceso sea algún día competitivo, así como adaptar la tecnología a intercambiadores de frío [31].

La desalación de agua de mar por congelación puede ser realizada por contacto directo, por contacto indirecto o por medio de vacío [38]. En la congelación por contacto directo, el condensador empleado usa un refrigerante en spray a través de una boquilla, permitiendo una tasa muy alta de producción por unidad de volumen con un consumo de energía pequeño y sin partes móviles que afecten a la eficiencia de la unidad. En el caso de la congelación por contacto indirecto, la energía para la refrigeración proviene de un intercambiador térmico que realiza la transferencia de calor a través de sus paredes. Y en la congelación a vacío, una aspiradora es la que realiza la vaporización de una porción de agua a la vez que provee los efectos de refrigeración para disminuir la temperatura del producto y causar la cristalización del hielo.

El agua se congela antes que la sal al ir bajando la temperatura. Naturalmente, bajando la temperatura más allá de un determinado valor, la sal también empieza a cristalizar. Es por este motivo que la temperatura de trabajo típica de este tipo de proceso está en el rango comprendido entre -5°C (punto de congelación del agua del mar) y la temperatura ambiente [39].

La desalación por congelación-fusión es una tecnología aplicada únicamente a pequeña escala, aún se deben ampliar y realizar estudios para convertir la tecnología en una alternativa más para la desalación a escala industrial.

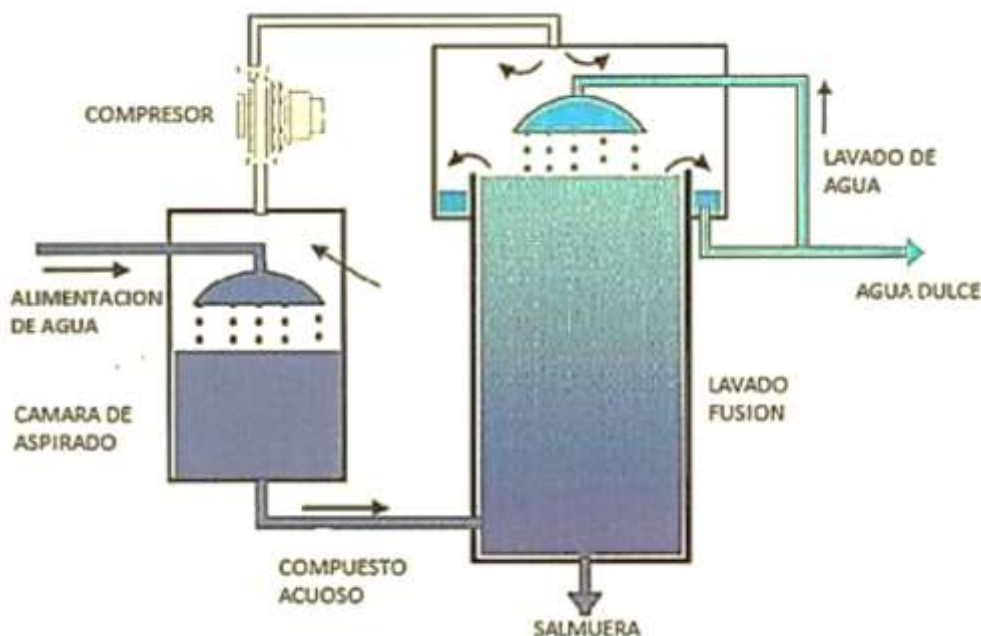


Figura 2-13 Esquema de un sistema de desalación por congelación-fusión [38]

|Formación de hidratos

Al igual que la congelación, es un proceso basado en la cristalización. Este proceso consiste en adherir hidrocarburos al agua de mar, obteniendo hidratos en forma de cristales que, tras ser lavados, permiten obtener una solución libre de sal. No es utilizada a gran escala.

|Electrodíálisis

Es otro proceso que utiliza membranas, en este caso se usan membranas selectivas anódicas (carga positiva y permeable a aniones) y catiónicas (carga negativa y permeable a cationes) colocadas de forma alternada. Por medio de una corriente eléctrica continua, los aniones y cationes del soluto se trasladarán al ánodo o al cátodo, respectivamente; obteniendo agua libre de sales.

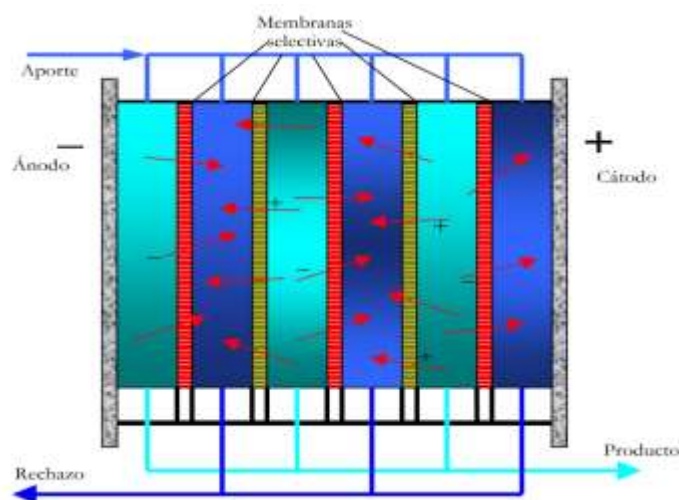


Figura 2-14 Proceso de electrodiálisis [31]

Esta técnica será la utilizada en el presente estudio y por lo tanto se describirá con mayor detalle con posterioridad (apartado 0).

2.2 Obtención de hidrógeno

La obtención de hidrógeno puro es de gran dificultad. Su molécula más sencilla es el dihidrógeno (H_2), es un elemento abundante pero no lo podemos encontrar en la naturaleza de forma “libre”, sino que es obtenido a partir del agua e hidrocarburos (combustibles fósiles o la materia orgánica) mediante distintas técnicas y procedimientos que pueden ser clasificados según la energía que utilizan (térmica, química, eléctrica o bioquímica).

Técnicas y métodos de obtención

Las distintas técnicas que se destacarán a continuación necesitan energía eléctrica o térmica para realizar los procesos que permiten la obtención de hidrógeno, dicho requerimiento energético puede ser abastecido a partir de fuentes energéticas no renovables, tratamientos nucleares, la biomasa (que es la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía [40]), microorganismos (aún en investigación y desarrollo) o de fuentes energéticas renovables. Respecto a las fuentes renovables, lo más común es el empleo de la energía solar para generar la electricidad o calor requerido para el funcionamiento de procesos como la electrólisis o los tratamientos térmicos. En esos casos la energía solar no es la que realmente realiza ni interviene en el proceso de obtención de hidrógeno, simplemente aporta la energía; pero también se destacarán procesos en los que la energía solar sí actúa directamente en el proceso y es indispensable para el mismo.

|Electrólisis

El hidrógeno es obtenido a partir del agua mediante la separación de átomos por medio de la aplicación de corriente eléctrica [41]. Se sumergen en una solución acuosa dos electrodos llamados ánodo (polo positivo) y cátodo (polo negativo), la corriente es transportada en la superficie de dichos electrodos por los electrones y en el agua es transportada por los iones, que se moverán al electrodo de carga opuesta dependiendo de su polaridad. En el ánodo se producirá una oxidación y se formará oxígeno, mientras que en el cátodo se producirá una reducción y se formará el hidrógeno que se desea [42].

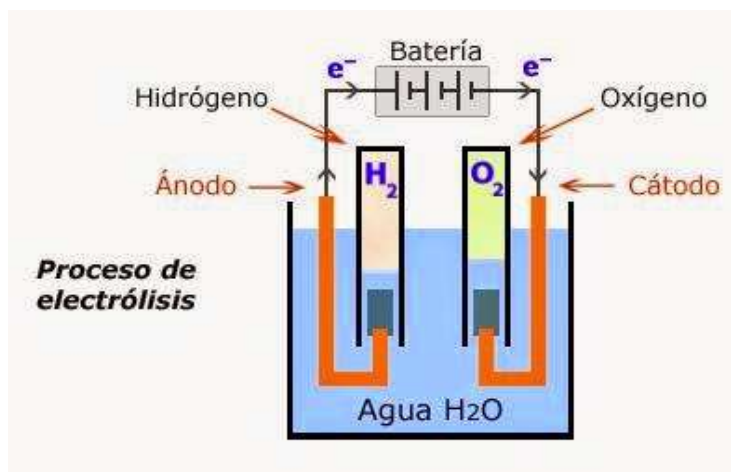


Figura 2-15 Esquema simple de la electrólisis [43]

Ya que el objeto del presente estudio requiere centrarse considerablemente en la electrólisis del agua, ésta será desarrollada e ilustrada en un posterior apartado del estudio (ver 2.3) dedicado específicamente a dicha técnica.

Descomposición de gas natural por arco de plasma

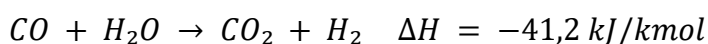
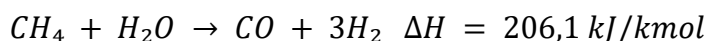
Se utiliza un reactor “arco” de tres electrodos y plasma inyectado en estado ionizado, cuando el gas natural fluye a través del arco de plasma ionizado, se disocia en hidrógeno y carbono. El hidrógeno se mantiene como gas mientras que el carbono solidifica en forma de hollín [18].

Reformado de hidrocarburos

Generalmente utilizado en la producción a gran escala, el reformado consiste en una mezcla de vapor de agua e hidrocarburos a una alta temperatura. Las reacciones químicas generadas en el proceso dan como resultado dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrógeno.

Existen una gran variedad de hidrocarburos que pueden ser utilizados para esta técnica, siendo el gas natural el más usado para la producción industrial de hidrógeno debido a su disponibilidad y comodidad de manipulación para el proceso. Para obtener hidrógeno del gas natural (metano), el reformado consta de dos reacciones, primero una endotérmica y luego una exotérmica.

La reacción endotérmica se produce a una temperatura en torno a 900 °C y transcurre con un catalizador (sustancia que incrementa la velocidad de una reacción química y se recupera sin cambios esenciales al final de la reacción [40]), de ahí que también se conozca al proceso como reformado catalítico de un hidrocarburo ligero. A continuación, en la reacción exotérmica, el calor producido no es suficiente para satisfacer la cantidad que requiere el reformado, por lo que se usa una parte del gas natural en quemadores para producir el calor necesario del proceso [44].

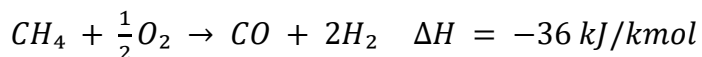


Tras las reacciones, el gas obtenido debe someter a una depuración, para separar el CO₂, el CO y los restos de agua o CH₄. Esta última fase se realiza con separadores de adsorción o membranas. El rendimiento final del reformado del gas natural es de un 80%, aproximadamente [44].

Oxidación parcial de hidrocarburos

A diferencia del reformado de hidrocarburos, en este método se realiza una reacción exotérmica, lo que significa una ventaja ya que no necesita quemadores que realicen un aporte de energía (calor).

En la reacción, un combustible (carbón, biomasa, gas natural, etc.) reacciona con una cantidad de oxígeno menor a la necesaria, provocando oxidación incompleta del combustible. Utilizaremos como ejemplo la reacción de oxidación parcial del metano [16]:



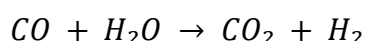
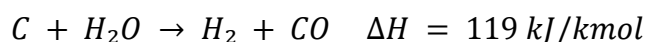
El monóxido de carbono generado puede tratarse con vapor de agua para obtener más hidrógeno (siguiendo la reacción descrita en el punto anterior) o puede oxidarse para obtener dióxido de carbono.

|Gasificación del carbón

El carbón pasa a estado gaseoso calentándolo en un reactor a alta temperatura para ser mezclado con vapor de agua y oxígeno, las reacciones resultantes dan como resultado hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono.

Es el método más antiguo para obtener hidrógeno, y es viable siempre que el dióxido de carbono sea capturado para recuperar el metano atrapado en las minas de carbón [45], de lo contrario las emisiones de CO₂ serían muy significativas, y causarían problemas ambientales.

Es un proceso que también requiere de dos reacciones, como el anterior, la primera convierte el carbón en monóxido de carbono (es muy endotérmica y necesita altas temperaturas entre 700-1.500 °C) y en la segunda el monóxido de carbono se convierte en dióxido de carbono, obteniendo dihidrógeno en ambas reacciones [45].



|Procesos termoquímicos del agua

La descomposición de moléculas de agua pura para producir hidrógeno y oxígeno recibe el nombre de termólisis. Para que ese proceso de disociación ocurra en el agua se necesitan temperaturas alrededor de 2.000 °C para el comienzo de la reacción, y de 5.000 °C para que se complete. Pero mediante el uso de reactivos químicos (catalizadores) se ha logrado realizar reacciones químicas cíclicas que requieren una temperatura mucho menor, alrededor de 1.000 °C (definiéndose el proceso en este caso como termo-catálisis).

Ese valor de temperaturas es posible lograrse mediante fuentes de energía solar o nuclear, logrando una eficiencia del proceso del 25-55%; la tecnología necesaria para la optimización de los procesos termoquímicos del agua aún siguen en desarrollo y estudio [46].

|Ciclos de hidrólisis termoquímica

Para producir hidrógeno mediante ciclos de hidrólisis termoquímica es necesario fuentes de altas temperaturas. Actualmente hay dos que son potenciales para el uso de este método: los reactores nucleares y los concentradores solares térmicos con receptores centrales.

Las ventajas de los ciclos termoquímicos son: la capacidad de reciclaje de todas las sustancias que intervienen en el proceso (excepto el agua que es la fuente del hidrógeno); no se necesitan membranas para separar el hidrógeno del oxígeno y las temperaturas necesarias son aceptables (350-950 °C).

Existen varios tipos de ciclos para este proceso:

Ciclos de la familia del azufre	Ciclos de óxidos metálicos volátiles	Ciclos de óxidos metálicos no volátiles	Ciclos de bajas temperaturas
Sulfúrico hídrico	Zn/ZnO	Óxido de hierro	Híbrido Cobre Clorhídrico
Azufre – yodo	Cadmio híbrido	Óxido de cerio	
Sulfuro multivalente	Carbonato de cadmio	Sodio/manganeso Ferritas	

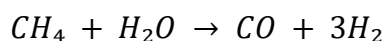
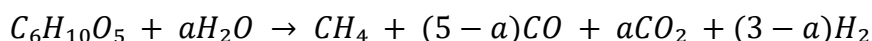
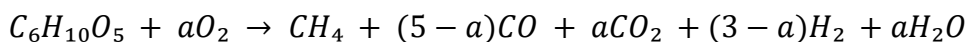
Tabla 2-1 Tipos de ciclos termoquímicos

|Gasificación de la biomasa

La gasificación de la biomasa consiste en calentar la biomasa en un reactor a una alta temperatura que provoca que sus moléculas se rompan obteniendo una mezcla de gas compuesto por hidrógeno, monóxido de carbono y metano. El metano puede ser aprovechado para convertirse en más hidrógeno y dióxido de carbono mediante el reformado [47].

La gasificación de la biomasa no presenta un riesgo ambiental a pesar de ser una combustión, ya que el dióxido de carbono producido en el proceso no contribuye al incremento neto de los gases de efecto invernadero, pues la cantidad de CO₂ producida es similar a la captada del ambiente para la formación de la biomasa empleada [48], [49]. Es un método con mucha accesibilidad, ya que cualquier residuo o producto agrícola puede ser usado como combustible de la reacción, lo que convierte a este proceso en uno de bajos costes.

Como ejemplo para mostrar la tipología de reacciones usaremos la celulosa como biomasa combustible [49]:



|Oxidación parcial de la biomasa con agua en estado supercrítico

Proceso de aplicación de la oxidación parcial de hidrocarburos, mencionada anteriormente, a la biomasa con la peculiaridad de que se opera en condiciones superiores a las que definen el punto crítico del agua (374°C y 221 bar) [50].

La oxidación parcial calienta rápidamente el medio húmedo y las altas presiones y temperatura favorecen un incremento en la cantidad de hidrógeno obtenido. El tipo de biomasa perfecta para aplicar esta técnica sería aquella con un gran contenido en agua como el pasto y los residuos de agricultura, aunque es una técnica no aplicada a grandes cantidades generalmente y aún necesita mucho desarrollo e investigación.

|Fermentación oscura de la biomasa

La energía bioquímica almacenada en la materia orgánica puede ser manipulada por microbios para extraer hidrógeno en ausencia o en presencia de oxígeno. Cuando el oxígeno está completamente ausente o presente en cantidades muy pequeñas, la conversión bioquímica de la materia orgánica en diversas formas de energía bioquímica se denomina digestión anaeróbica. La llamada fermentación oscura de la biomasa aprovecha esa conversión anaeróbica para obtener hidrógeno.

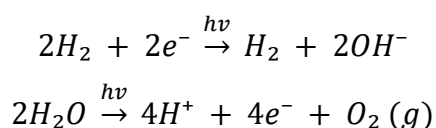
Resulta una técnica muy atractiva ya que a partir de ella se podría conseguir energía y estabilizar los compuestos de residuos orgánicos que podrían ser una fuente de microorganismos crecientes incontroladamente, siendo estos un potencial peligro de contaminación de las especies biológicas.

La tasa de producción de las bacterias consumidoras de hidrógeno depende del tipo de las mismas, y en caso de querer eliminarlas solo hay que calentar la biomasa a unos 100 °C durante un corto tiempo. Actualmente es una técnica más bien usada para su estudio y desarrollo que para la producción en general.

|Separación fotocatalítica del agua

La radiación solar es una fuente de energía fotónica, que es proporcional a la frecuencia de radiación y dada por $h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia. Los fotones pueden utilizarse para “dislocar” los electrones por su interacción con la materia. Mientras que los electrones son dislocados, la carga eléctrica obtenida puede ser utilizada para manipular los electrones de valencia de los elementos con el fin de llevar a cabo reacciones químicas de forma fotocatalítica que generan hidrógeno.

La foto-reducción y la foto-oxidación de la molécula de agua ocurren de la siguiente manera, respectivamente [51]:



Actualmente se diseñan complejos dispositivos supramoleculares para captar la radiación fotónica y llevar a cabo las reacciones catalíticas.

|Fotoelectrólisis y producción fotoelectroquímica de hidrógeno

La fotoelectrólisis consiste en la aplicación de foto-catalizadores heterogéneos en un electrodo expuesto a la radiación solar. Además, la célula de electrólisis se alimenta con energía eléctrica en los electrodos. Debido a la radiación fotónica, la energía eléctrica necesaria se reduce.

La célula fotoelectroquímica es una aplicación reciente de la fotoelectrólisis que comprende semiconductores fotosensibles inmersos en un electrolito. El semiconductor funciona de forma similar a una célula fotovoltaica, es decir, utiliza los fotones con energía superior a la del semiconductor para generar pares de electro-neuronas que son divididas por el campo eléctrico que atraviesa el electrolito.

Una notable ventaja de la célula fotoelectroquímica es que al integrar la absorción de energía solar y la electrólisis del agua en una misma unidad, por lo que el dispositivo no requiere un generador de energía separado y es más compacto.

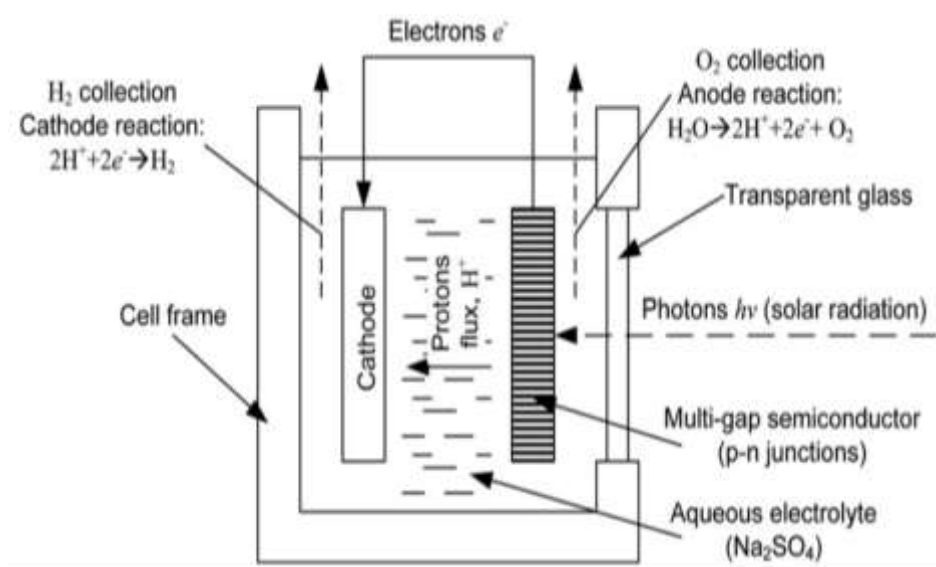


Figura 2-16 Esquema de una célula fotoelectroquímica [51]

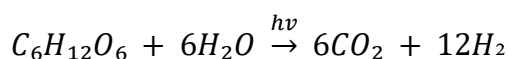
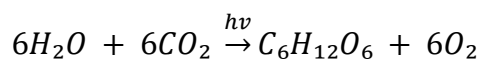
Producción fotobiológica de hidrógeno

La biofotólisis y la fotofermentación son procesos bioquímicos de producción de hidrógeno a partir del agua. La producción de hidrógeno a través de la biofotólisis puede clasificarse en directa, indirecta y en fotofermentación [52]. En la biofotólisis, microorganismos sensibles a la luz se utilizan como convertidores biológicos en un foto-biorreactor especialmente diseñado. Los microorganismos más adecuados son microalgas porque presentan altos rendimientos de hidrógeno y pueden cultivarse en cepas en sistemas cerrados que permiten la captura de hidrógeno. Además, permiten obtener hidrógeno en un entorno acuoso a una temperatura y presión estándar.



Figura 2-17 *Chlamydomonas reinhardtii*, microbacteria [53]

Las microalgas dividen la molécula del agua generando y manipulando las enzimas foto-activadas nitrogenasa e hidrogenasa de tal manera que pueden generar hidrógeno y oxígeno. La biofotólisis todavía no se ha desarrollado para su uso industrial, pero se ha demostrado a escala de laboratorio que la eficiencia energética es de un 10% [54] [51].



Calidad del hidrógeno respecto al método de obtención

Como ya se ha mencionado, el uso del hidrógeno no presenta un peligro de contaminación ya que su combustión solamente genera calor y agua. El factor contaminante respecto al hidrógeno se encuentra en su producción. Dependiendo del método de obtención, puede o no generarse dióxido de carbono durante el proceso y eso sí que representa un potencial impacto ambiental contaminante.

La calidad del hidrógeno obtenido también está relacionada con la técnica de obtención empleada, pudiendo ser puro o con una cierta concentración de residuos y contaminantes que implican la necesidad de un postratamiento para su limpieza.

Por lo tanto, para clasificar el hidrógeno obtenido se tiene en cuenta la sostenibilidad del proceso (cantidad de emisiones de CO₂) y la pureza del hidrógeno, es decir, si el gas obtenido contiene otros además del hidrógeno; cuanta menos concentración de otros gases, mayor será la del H₂ y mayor pureza poseerá. Así pues, el hidrógeno se clasifica en tres categorías de calidad [17]:

- **Hidrógeno gris:** también conocido como hidrógeno “sucio”. Es el más utilizado actualmente y el menos respetuoso con el medio ambiente ya que su generación depende de combustibles fósiles y, por lo tanto, emite gran cantidad de gases de efecto invernadero. Los procesos que proporcionan hidrógeno de esta calidad son:
 - Reformado de hidrocarburos procedentes de combustibles fósiles.
 - Oxidación parcial de hidrocarburos procedentes de combustibles fósiles.

- Gasificación del carbón.
- Descomposición de gas natural por arco de plasma.
- Termólisis con energía proporcionada por fuentes no renovables.
- **Hidrógeno azul:** la pureza es mayor que el anterior, pero sus procesos de obtención aún implican la emisión de contaminantes, residuos y/o CO₂, aunque en una cantidad mucho menor que en el caso anterior. Hay que tener en cuenta que el CO₂ puede haber sido capturado previamente por la fuente energética (en el caso de la biomasa), por lo que en cierto modo no sería correcto considerar que ha sido generado. Los procesos que proporcionan hidrógeno de esta calidad son:
 - Procesos aplicados a la biomasa y residuos.
 - Termólisis y ciclos de hidrólisis termoquímica.
- **Hidrógeno verde:** hidrógeno limpio y 100% puro. Es el más ecológico y sostenible porque sus procesos de obtención (a partir del agua) no producen emisiones de CO₂, además de abastecerse de fuentes de energía renovables. Los procesos que proporcionan hidrógeno de esta calidad son:
 - Electrólisis (con energía de fuentes renovables).
 - Fotocatálisis del agua.
 - Fotoelectrólisis del agua y fotoelectroquímica.
 - Producción fotobiológica de hidrógeno.

2.3 La electrólisis del agua

Fundamentos principales del proceso

La electrólisis se define como la descomposición en iones de una sustancia en disolución mediante el paso de corriente eléctrica [40].

El proceso de electrólisis consiste en hacer pasar una corriente eléctrica a través de un electrolito (sustancia que contiene iones libres en su composición) para conseguir la ruptura molecular de dicha sustancia [55]. El cambio ocurre en la superficie de dos electrodos de carga opuesta denominados ánodo (electrodo positivo, donde tienen lugar procesos de oxidación) y cátodo (electrodo negativo, donde tienen lugar procesos de reducción). Al conectar los electrodos a una fuente de alimentación (el ánodo al polo positivo y el cátodo al polo negativo) y establecer un determinado potencial, se produce la corriente eléctrica que fluye desde el terminal negativo de la fuente hacia el cátodo, de tal manera que el flujo de electrones hace que cada electrodo atraiga a los iones opuestos. El ánodo atrae a los iones negativos y el cátodo a los positivos [18].

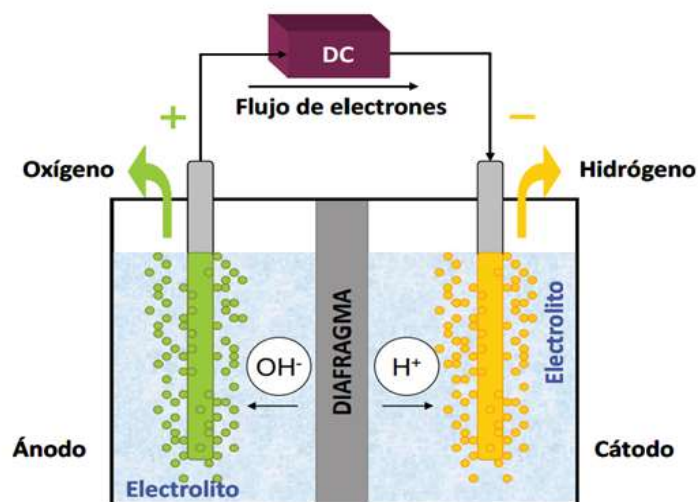
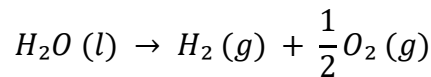


Figura 2-18 Esquema del proceso de electrólisis del agua [16]

Aplicando el proceso electrolítico al agua, los electrones son consumidos por los iones de hidrógeno (protones) en el cátodo y los iones de hidróxido se transfieren a través del agua al ánodo donde los iones regresan al polo positivo de la fuente; es así como se produce la reducción y oxidación del agua que causa la separación, o más bien conocida “ruptura”, de la molécula del agua (H_2O), formándose oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo.

La reacción global es la siguiente:



La celda unidad básica para la electrólisis del agua se denomina electrolizador, consiste en un ánodo, un cátodo, un separador o diafragma, una fuente de alimentación y un electrolito. Los componentes más importantes de las celdas de electrólisis son los electrodos [16]. La elección de los materiales del electrolizador es de vital importancia, especialmente los del ánodo, cátodo y separador.

En el ánodo se podría presentar corrosión debido a la presencia de una gran concentración de oxígeno[18], lo que dificultaría el trabajo disminuyendo la eficiencia del sistema. Por ello, en el ánodo se utilizan materiales especiales que suelen ser óxidos como ferritas o espinelas, aleaciones de níquel o cobalto, compuestos orgánicos metálicos o materiales aislados. Los materiales del cátodo también deben ser especiales para disminuir el sobrepotencial que se presenta al reaccionar con el hidrógeno. Y en el caso del separador, sus materiales deben asegurar que sea un buen intercambiador iónico con buenas propiedades mecánicas (suelen ser de asbesto combinado con níquel o titanato de potasio).

Además de la elección de materiales, se deben tener ciertas consideraciones durante el proceso de electrólisis:

- Los electrodos jamás se deben unir, en tal caso la corriente eléctrica no realiza el camino correcto, la batería se calentaría y quemaría.
- Siempre se debe aplicar corriente continua (de baterías o adaptadores de corriente)
- Los gases desprendidos (oxígeno e hidrógeno) no deben entrar en contacto, su mezcla sería peligrosamente explosiva.

|Eficiencia del proceso

La eficiencia energética del proceso electrolítico para la obtención de hidrógeno se define como la relación entre la energía del hidrógeno y la energía suministrada al sistema para iniciar y mantener el proceso. La eficiencia puede ser dada tanto en términos de voltaje o considerando el efecto de la temperatura. Para mayor exactitud, la definición de la eficiencia debe ir acompañada de los flujos de calor que atraviesan el sistema.

Numerosos estudios a partir de análisis a sistemas basados en el típico modelo de electrólisis han permitido obtener, comparar y evaluar diferentes expresiones para definir la eficiencia según las diferentes formas de utilización del calor liberado de la celda electrolítica; de tal manera que la expresión más adecuada para describir la eficiencia generalmente es la siguiente [56]

$$\varepsilon = \frac{\dot{N}_{H_2, out} \cdot HHV}{E + Q_{cell} \left(1 - \frac{T_0}{T_s}\right) + Q_{H_2O} \left(1 - \frac{T_0}{T_s}\right)}$$

Donde:

$\dot{N}_{H_2, out}$ es el caudal de salida del hidrógeno.

HHV es el poder calorífico superior (High Heating Value) del hidrógeno.

E es el aporte de energía eléctrica.

Q_{cell} y Q_{H_2O} son los aportes de energía térmica (calor) de la celda y el agua, respectivamente.

T_0 y T_s son las temperaturas del entorno y de la fuente de calor externa, respectivamente.

En esta definición de la eficiencia, no sólo se considera la distinción esencial entre la energía eléctrica y la térmica, sino que también se relaciona con la temperatura del ambiente, la fuente de calor y la célula de electrólisis.

Termodinámica de la electrólisis del agua

La entalpía molar estándar de la descomposición del agua (ΔH) es la energía requerida para dividir 1 mol de agua en 0,5 mol de dióxígeno y 1 mol de dihidrógeno [56]. Una parte de esa energía es la energía térmica necesaria para que se produzca la reacción. La relación termodinámica es expresada de la siguiente forma:

$$\Delta H = \Delta G - T\Delta S$$

Donde ΔG (J en unidades SI) es la energía molar de Gibbs de la descomposición del agua y ΔS (J en unidades SI) la entropía molar de descomposición del agua. La energía de Gibbs (aportada por una fuente eléctrica externa) representa la energía eléctrica mínima y $T\Delta S$ el calor mínimo necesario (proporcionado por las condiciones de temperatura de trabajo) para que se produzca la reacción de división del agua. De la expresión termodinámica anterior se pueden definir dos voltajes del proceso de electrólisis, una es el voltaje termoneutral de la reacción de descomposición del agua (U_{Therm}) que representa la energía total necesaria para que se produzca la reacción, y el otro voltaje, a partir de la energía de Gibbs, es el llamado voltaje reversible o termodinámico (U_{rev}). Se calculan mediante las siguientes expresiones:

$$U_{Therm} = \frac{\Delta H}{nF}$$

$$U_{rev} = \frac{\Delta G}{nF}$$

Donde F es la constante de Faraday (96485 C/mol) y n el número de electrones intercambiados ($n=2$). Los valores de ΔG y ΔS dependen de las condiciones de presión y temperatura del sistema. Bajo condiciones estándar ($T = 298$ K y $p = 1$ bar), el agua se encuentra en estado líquido mientras que el oxígeno y el hidrógeno están en estado gaseoso; esas condiciones son usualmente empleadas en los sistemas de electrólisis alcalinos y ácidos (que serán detallados más adelante). En esos casos, los valores de energía estándar son los siguientes:

$$\Delta G = 237,22 \frac{kJ}{mol} \rightarrow U_{Rev} = \frac{\Delta G}{2F} \approx 1,23 V$$

$$\Delta H = 285,8 \frac{kJ}{mol} \rightarrow U_{Therm} = \frac{\Delta H}{2F} \approx 1,48 V$$

Todos los valores termodinámicos anteriores dependen de la temperatura, en la Figura 2-19 podemos ver cómo cambian estos valores en función de la temperatura en condiciones de presión estándar y también como se aprecia un cambio significativo en los valores al alcanzar los 100 °C debido al cambio de estado del agua, es decir, debido a la energía de vaporización.

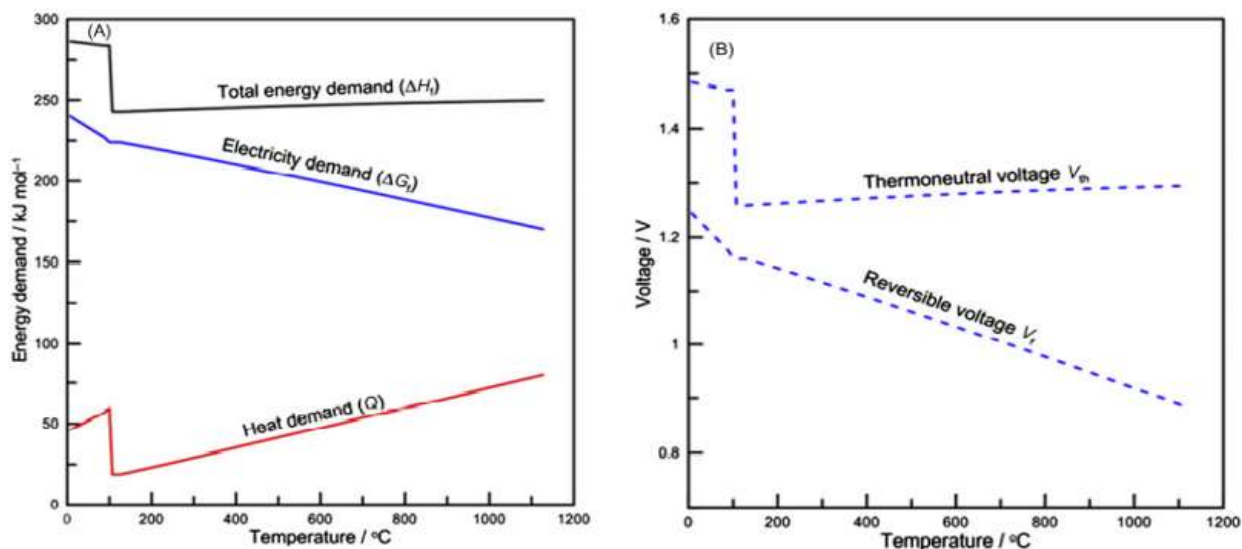


Figura 2-19 Variación con la temperatura de la entalpía, la energía de Gibbs y la demanda de calor (izquierda); y variación con respecto a la temperatura de los voltajes (derecha) [57]

Cuando la celda electrolítica está en funcionamiento aparece una resistencia interna que genera una cierta cantidad de calor debido a las reacciones del electrodo y la dispersión de energía por el “efecto de Joule”, ese calor generado ayuda a optimizar la reacción ya que según la Figura 2-19 un aumento de la temperatura implica menor demanda eléctrica.

Según los datos termodinámicos de la reacción de división del agua y la relación de la función termodinámica ($\Delta H = \Delta G - T\Delta S$) con los valores de los voltajes reversibles y termoneutrales, se definen las siguientes condiciones en función del voltaje de la celda de electrólisis:

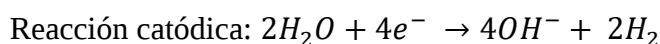
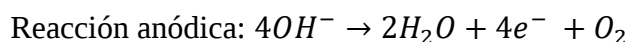
- Si $U_{Cell} < U_{Rev}$, la reacción no ocurre.
- Si $U_{Rev} < U_{Cell} < U_{Therm}$, se requiere calor extra para que cause la reacción.
- Si $U_{Therm} < U_{Cell}$, la reacción se desarrolla y desprende calor.

Producción electroquímica del hidrógeno

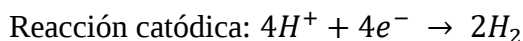
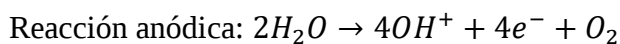
El flujo volumétrico de hidrógeno deseado a la salida del sistema dependerá del medio en que se produzca [18], es decir, la reacción global puede producirse en diferentes condiciones [42]: en un medio alcalino acuoso o ácido acuoso (a temperaturas inferiores a 100 °C), o utilizando electrolitos de óxido sólido (a temperaturas superiores a 700 °C).

En función del electrolito y de la temperatura de trabajo de la célula de electrólisis, los electrolizadores se clasifican en tres categorías [42]: Celda de electrólisis alcalina (AEC, Alkaline electrolysis cell), celda de electrólisis de membrana de intercambio de protones (PEMEC, Proton exchange membrane electrolysis cell) y célula de electrólisis de óxidos sólidos (SOEC, Solid oxides electrolysis cell). Cada sistema envuelve diferentes semi-reacciones dependiendo de las especies iónicas transportadas a través del electrolito [42]:

En un sistema AEC:



En un sistema PEMEC:



En un sistema SOEC:

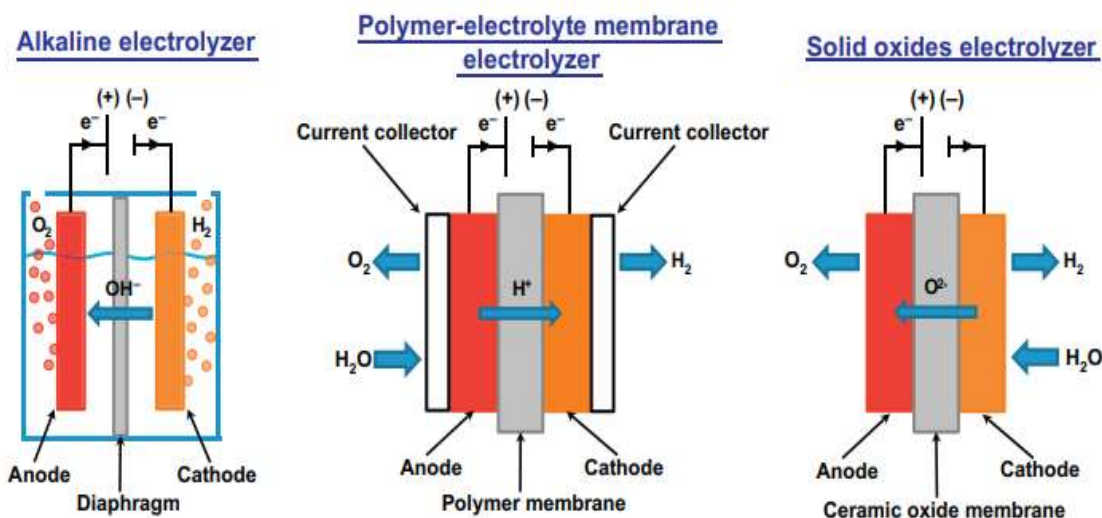
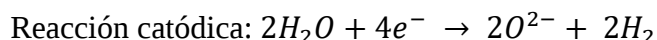
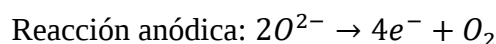


Figura 2-20 Esquema de los distintos tipos de electrolizadores [42]

Electrolizadores alcalinos

El electrolito de los sistemas de electrólisis de agua alcalina es una solución acuosa de hidróxido de potasio o de sodio, en concentraciones que pueden variar entre el 25-30% en peso, dependiendo del rango de temperaturas entre 70-100 °C [16]. Durante el funcionamiento de la célula, se forman iones de hidróxido en el cátodo por la reducción del agua líquida en hidrógeno gaseoso, los iones de hidroxilo migran a través del electrolito hacia el ánodo donde se oxidan en oxígeno y agua, el agua puede retrodifundirse hacia el cátodo para ser reducida. Debido a los procesos de difusión y migración de las especies iónicas, y para separar los gases formados en el cátodo y el ánodo, se requiere el uso de un diafragma en estos sistemas (el diafragma permite el flujo de iones, pero mantiene separados los gases) [42].

Para que el diafragma sea capaz de separar los gases, debe tener un tamaño de poro mucho más pequeño que las burbujas más pequeñas de los gases generados (en este caso debería ser más pequeño que las burbujas de hidrógeno generadas, aproximadamente 10 μm) [16].

Existen dos tipos de diseños de distribución de electrolizadores alcalinos [58]: el diseño monopolar y el bipolar. En el diseño monopolar, los electrodos son positivos o negativos con una conexión paralela de las celdas individuales, mientras que en el diseño bipolar las celdas individuales están conectadas en serie eléctrica y geográficamente.

Una de las ventajas de los bipolares es que son más compactos que los monopolares y proporcionan trayectorias de corriente más cortas en los cables eléctricos y electrodos. Esto reduce las pérdidas debidas a la resistencia óhmica y aumenta la eficacia del electrolizador. Sin embargo, las células bipolares también presentan desventajas frente a los monopolares, por ejemplo, su compactación y altas presiones requieren sistemas más complejos y sofisticados, lo que aumenta los costes, además en los bipolares hay corrientes parásitas que pueden causar corrosión [58].

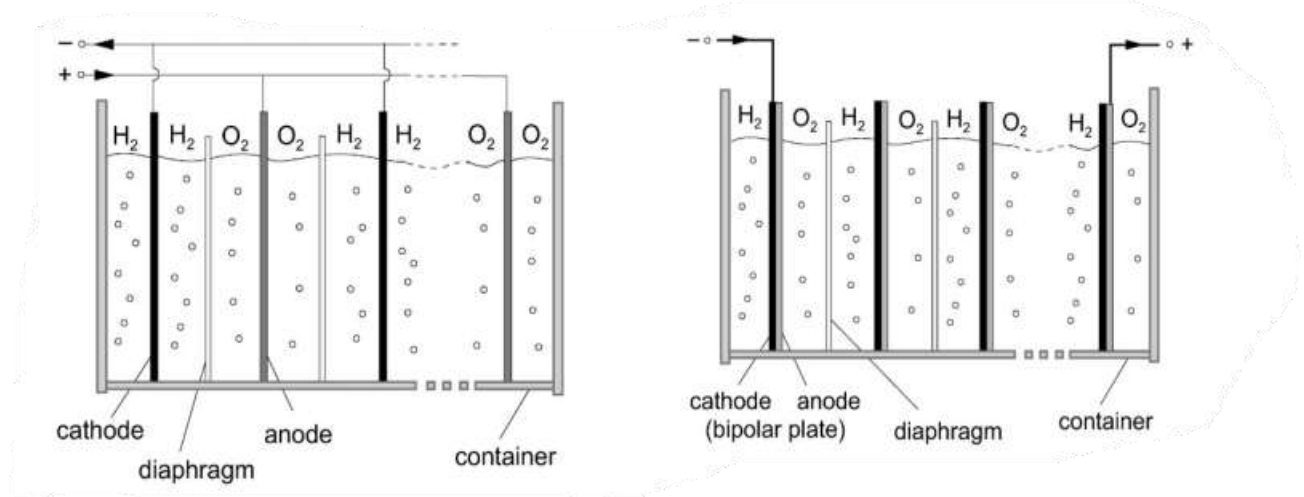


Figura 2-21 Electrolizador monopolar (izquierda) y bipolar (derecha) [58]

Las versiones más avanzadas de electrolizadores alcalinos reducen el voltaje operacional de la celda para reducir costes, pero esto causa un conflicto de intereses ya que al reducir el voltaje incrementa la corriente debido a un aumento del burbujeo del gas; y si la corriente aumenta, se requiere una resistencia óhmica mayor.

Electrolizadores de membrana de intercambio protónico

El proceso realizado en este tipo de electrolizadores es justo el inverso que en una pila de combustible [16], [59]. El agua se divide en oxígeno, protones y electrones en el ánodo aplicando una tensión continua superior a la termoneutral (1.48 V). Los protones atraviesan, junto al agua, la membrana polimétrica del electrolito y en el cátodo se combinan con los electrones para formar hidrógeno [59].

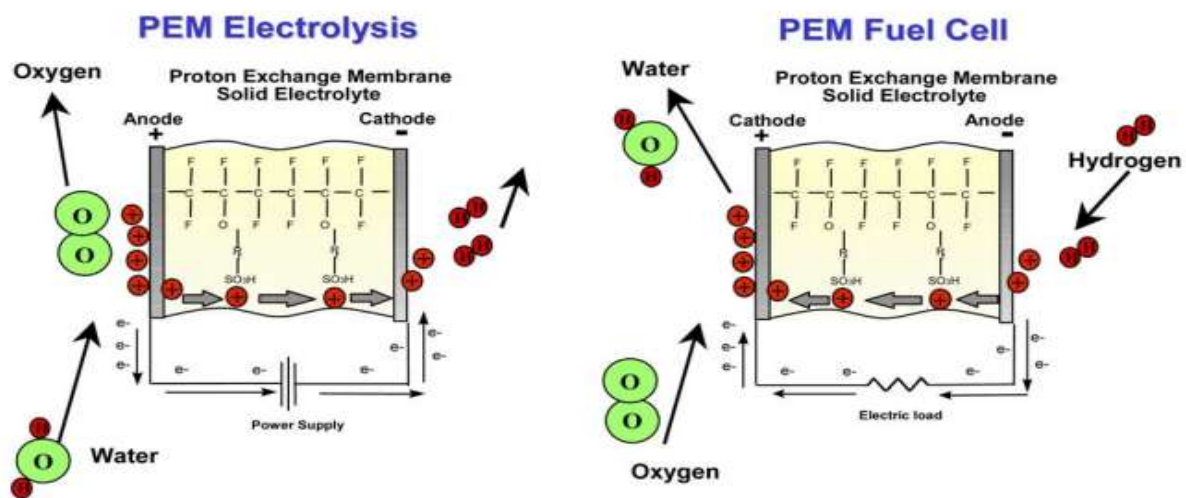


Figura 2-22 Comparativa del proceso PEMEC con una pila de combustible [59]

Este tipo de electrolizadores han demostrado ser viables para la industria, son compactos y muy limpios en comparación con los alcalinos. Además, pueden alcanzar eficiencias de casi el 100% y obtener hidrógeno de extrema pureza [16]. Al igual que las pilas de combustibles, los electrolizadores de membrana de intercambio protónico tienen una membrana de polímero, electrodos porosos y placas separadoras, colectoras y finales. Sin embargo, los materiales son distintos ya que en los electrolizadores de membrana se deben usar materiales que eviten la corrosión debida al oxígeno, y que sean resistentes a la acidez, ya que las propiedades de conductividad de protones son proporcionadas por la presencia de grupos de ácido sulfónico; los materiales más usados son los metales nobles [59][42].

Presentan una estructura muy similar a los electrolizadores alcalinos, pero en este caso la membrana sirve como separador y electrolito. La membrana tiene un espesor entre 150 y 300 μm , posee una baja conductividad iónica que se incrementa cuando está saturada de agua, obteniendo una alta conductividad a los protones [16]. Las propiedades de permeabilidad al gas de las membranas son también un parámetro muy importante para mejorar la estabilidad de la célula de electrólisis y para obtener hidrógeno de una gran pureza, dicha permeabilidad se determina midiendo la corriente de cruce, pero es algo complicado debido a las elevadas propiedades pseudocapacitivas (proceso faradaico que depende del área superficial del electrodo) de los materiales del ánodo [42].

Electrolizadores de óxido sólido

Estos sistemas utilizan alta temperatura ($>800\text{ }^{\circ}\text{C}$) para electrolizar el agua con una alta eficiencia asistida por la división del agua favorecida termodinámicamente que permite la producción de hidrógeno a gran escala [60]. El electrolito en este tipo de celdas son cerámicas sólidas con buenas propiedades conductoras de iones (O_2^-), que migran bajo la acción de un campo eléctrico a través del electrolito [61] [16].

El funcionamiento de un SOEC es considerado como el inverso del realizado en una pila de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés, solid oxide fuel cell). Una unidad SOFC convierte energía química en eléctrica introduciendo el combustible (hidrógeno) en el ánodo (oxidación) mientras que el oxígeno pasa por el cátodo (reducción) para ser reducido a iones que migran, a través del electrolito conductor de iones de óxido, hacia el ánodo donde se consumirán durante la oxidación del hidrógeno (que produce H_2O) para generar electricidad. Por el contrario, en los SOEC el electrodo del hidrógeno funciona como cátodo y el del oxígeno como ánodo; proporcionando un proceso inverso en el que el hidrógeno es obtenido mediante la aplicación de energía eléctrica y calor [60][61].

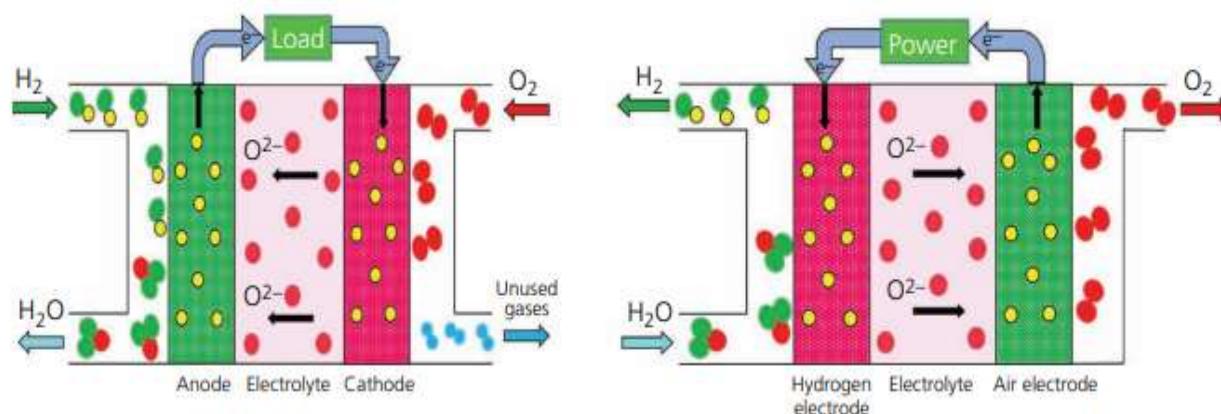


Figura 2-23 Principio de funcionamiento de un sistema SOFC (izquierda) y un SOEC (derecha) [60]

Los electrolizadores de óxido sólido pueden fabricarse con geometrías planas o tubulares [16][62][63], estando el electrolito sujeto entre electrodos porosos. Según [60], basándose en la conductividad iónica por el electrolito, los SOEC se clasifican en conductores de iones de oxígeno o en conductores de protones. En los conductores de oxígeno se suministra vapor al hidrógeno además del potencial necesario para iniciar y realizar la electrólisis, el hidrógeno se forma como producto en el mismo electrodo y el oxígeno en el otro electrodo al oxidarse sus iones, tal y como se mencionó anteriormente. En cambio, en los conductores de protones los protones generados en la electrólisis del agua en el electrodo del oxígeno permean a través del electrolito para producir hidrógeno, el uso de catalizadores metálicos incrementa la cinética de la reacción.

Electrodiálisis para la desalinización

La electrodiálisis es un método para la eliminación de electrolitos del agua mediante el transporte de iones electrolíticos a través de membranas de intercambio iónico a otra solución bajo la influencia de una corriente continua constante. La aplicación de este proceso electroquímico permite la desalación de agua con alto contenido en sales disueltas [64] [65]

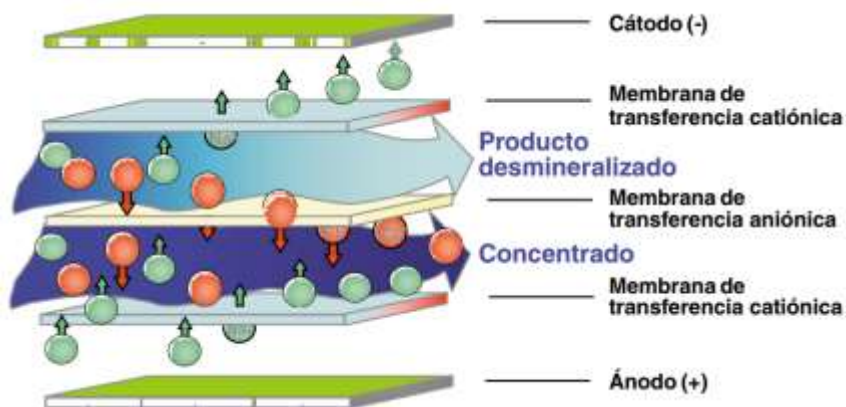


Figura 2-24 Esquema del proceso de electrodiálisis [65]

Para especificar cómo funciona el proceso en un electrolizador tomaremos el ejemplo mostrado en [66], en el que se considera el caso de una solución electrolítica (Na_2SO_4) alimentada junto con agua por los compartimentos del electrolizador. Como ya se mencionó más atrás, al aplicar la diferencia de potencial a los electrodos, los cationes comienzan a moverse hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo desalinizando el agua debido a la separación molecular del proceso electrolítico. Las sales serán captadas por las membranas dejando pasar el agua “pura”. Al mismo tiempo, y como ya es sabido, las reacciones en los electrodos conducen a la generación de oxígeno y ácido (H_2SO_4) en el ánodo, y en el cátodo hidrógeno e hidróxido (NaOH).

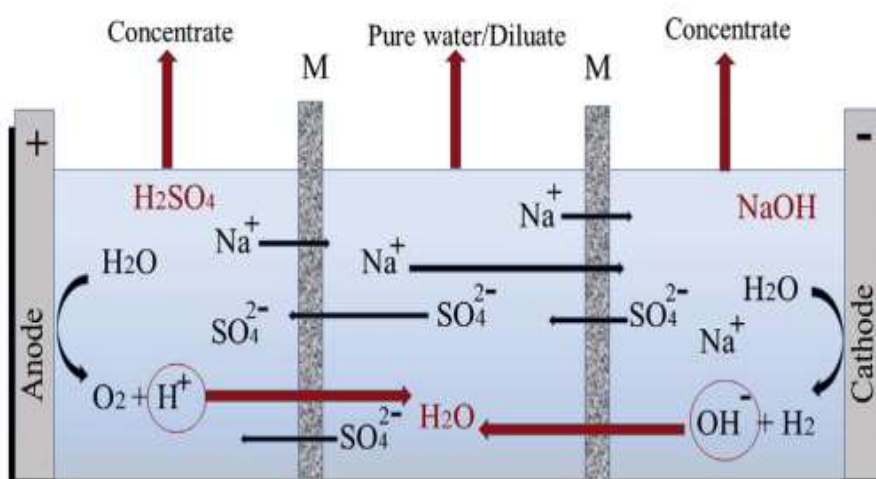
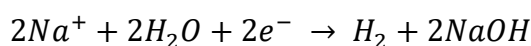
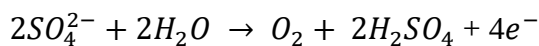
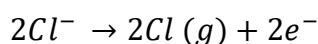


Figura 2-25 Esquema del intercambio iónico en un electrolizador [66]

Si la solución electrolítica contiene iones cloruro, como es el caso del agua salada, el cloro se asociaría a la parte anódica junto con el oxígeno de acuerdo a la siguiente reacción:



Teniendo en cuenta el proceso descrito, en el caso de aplicar la electrólisis al agua de mar tendremos de igual manera la formación de iones hidróxido en la solución (por la reducción de los iones positivos de hidrógeno) y de soda cáustica (NaOH) por la reacción de dichos iones de hidróxido con los iones de sodio. Así pues, la reacción general para la electrólisis del agua de mar es la siguiente:

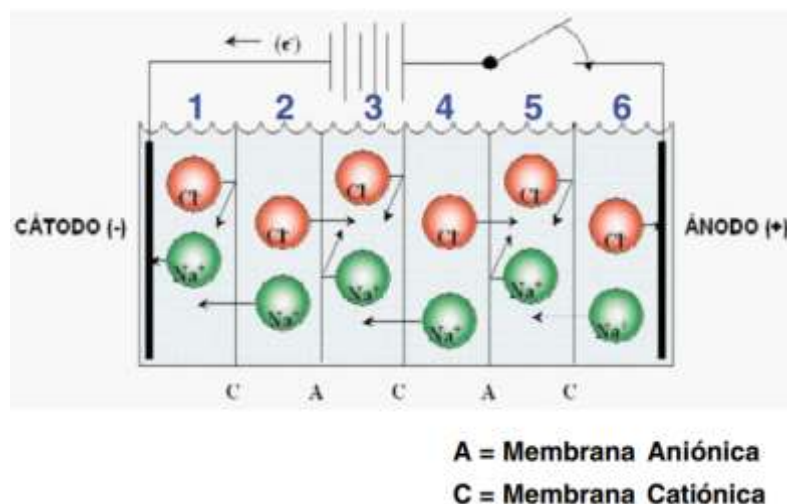
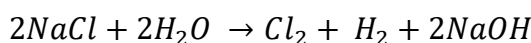


Figura 2-26 Celda de electrodiálisis [65]

Las membranas usadas en electrodiálisis pueden ser clasificadas en no activas (porosas), activas (intercambio iónico) e idealmente activas [66]. Las membranas no activas contienen poros de cierto tamaño que permiten pasar pequeños componentes a través de ellas, estas membranas no varían el número de iones transportados, lo que significa que el número de cationes y aniones transportados en las soluciones es igual al número de cationes y aniones en la membrana. Las activas cambian el número de iones transportados en función de la carga de la membrana. Y las idealmente activas son selectivas ya que solamente dejan pasar cationes o aniones, transfiriéndose toda la electricidad a través de la membrana por medio de los contraiones.

Tras la explicación de los distintos métodos de obtención de agua potable e hidrógeno, existentes en la actualidad, el presente estudio estará enfocado en el desarrollo de un nuevo procedimiento que permita alcanzar ambos objetivos de manera simultánea, generación de $\text{H}_{2(g)}$ y agua potable, mediante la técnica de la electrólisis del agua de mar. El funcionamiento del nuevo sistema se detalla en el siguiente apartado.

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Montaje

Para la realización del estudio se ha empleado un montaje de celdas que permiten la circulación de agua a través de ellas y la aplicación de corriente eléctrica. El proceso de desalinización y potabilización es realizado a través de distintas etapas en el interior de las celdas, situando el cátodo y el ánodo en los extremos del conjunto y aplicando diversos filtros en cada etapa en función de la posición de la entrada de agua de mar al conjunto, la de los electrodos y la de la etapa donde se desea obtener el agua potable. Así pues, la esquematización del conjunto sería como la que se muestra en la siguiente imagen (figura 3-1).

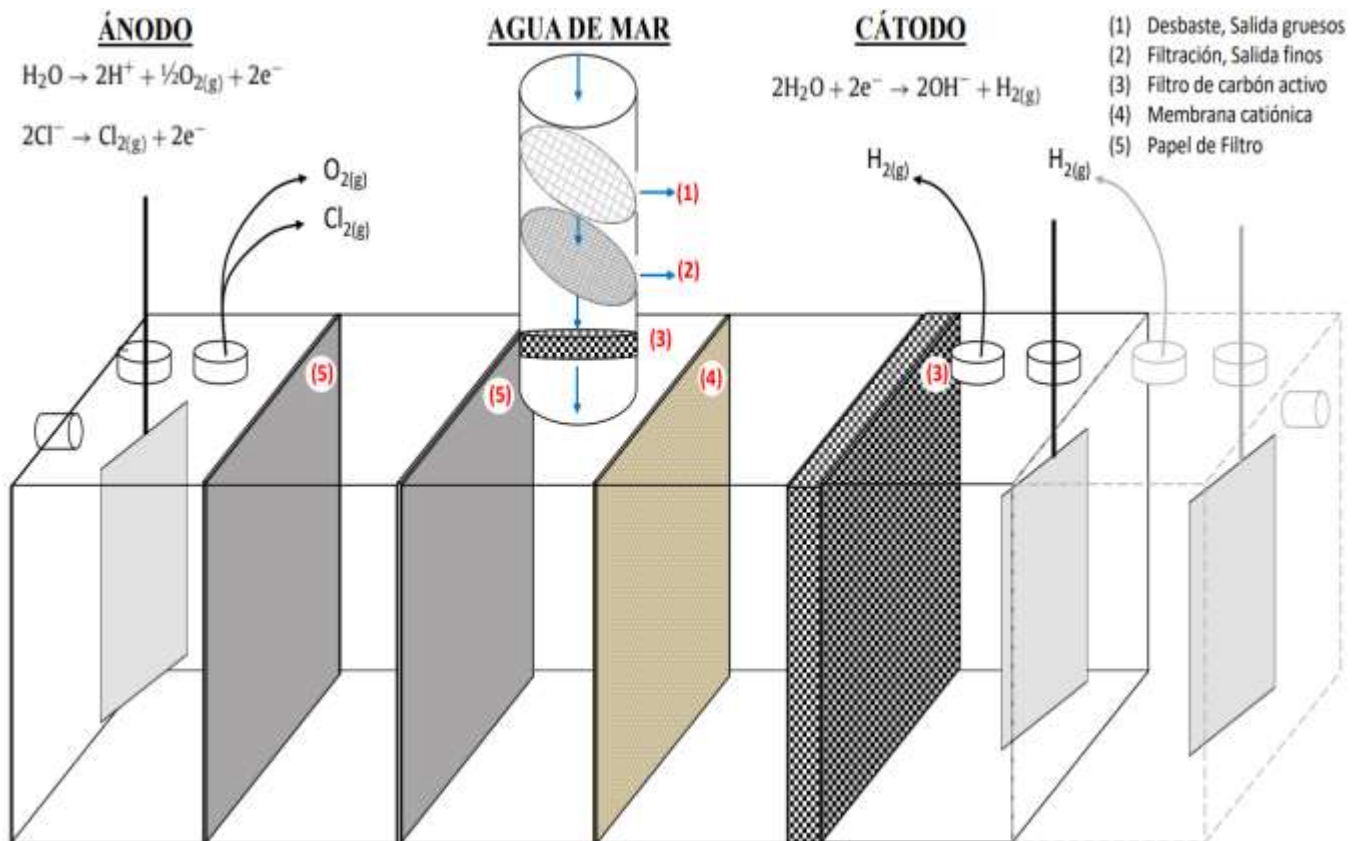


Figura 3-1 Esquema del conjunto y disposición de los diferentes filtros

El sistema electrolizador consiste en un conjunto de 6 celdas de forma tubular que disponen de cuatro orificios en su parte externa para la sujeción del ensamble mediante varillas metálicas roscadas que se apoyan y presionan en las dos piezas de apoyo laterales. Las celdas son cilíndricas y disponen de holguras para el encaje de juntas tóricas de sellado que eviten las fugas entre las distintas secciones y permitan el acoplamiento de los filtros. En cuanto a dimensiones, se diferencian dos tipos de celdas, dichas dimensiones se muestran en la Tabla 3-1.

	Celda común	Celda pequeña
Diámetro de cavidad interna	45 mm	45 mm
Longitud	41 mm	20 mm
Volumen de cavidad interna	20,75 mL	10,125 mL

Tabla 3-1 Dimensiones de celdas

El conjunto dispone de 4 celdas comunes y 2 celdas pequeñas, que teniendo en cuenta las dimensiones de las dos piezas de apoyo (120x120x25 mm), dicho conjunto posee una longitud total de 25,4 cm, con un volumen de cavidad de 103,25 mL

Además, cada celda posee un orificio en la parte superior para el llenado y vaciado de agua una vez están presionadas conjuntamente. Dicho orificio se tapona con un tapón que presenta una pequeña junta tórica para garantizar el sellado de la unión y que posee un agujero pasante, a lo largo de su sección longitudinal, por el que saldrán los gases durante el proceso (dependiendo de la polaridad del electrodo contenido en la celda, los gases que se formarán, tal y como se detallará más adelante serán cloro gas, oxígeno e hidrógeno).

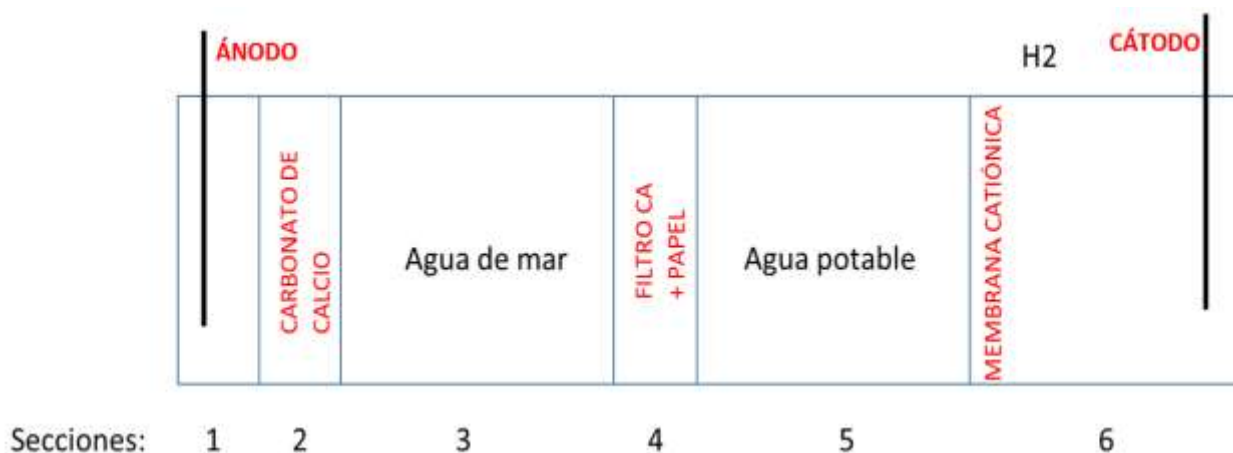


Figura 3-2 Esquema de secciones del conjunto. Las secciones 1, 3, 5 y 6 son celdas comunes; y secciones 2 y 4 son celdas pequeñas.



Figura 3-3 Electrolizador compuesto de 6 celdas de polycarbonato ensambladas mediante varillas metálicas roscadas. En la fotografía se aprecian los electrodos usados y los tapones que sellan cada celda

El agua a tratar debe ser sometida a un pretratamiento antes de ser introducida en la cavidad del montaje. El pretratamiento consiste en dos etapas de filtrado que constituyen la primera fase del proceso de potabilización. Hay que destacar que, antes incluso de realizar ese primer filtrado del agua a tratar, es preferible someter el agua a decantación, que es el proceso de separación de un líquido de sólidos o de un líquido de mayor densidad mediante el trasiego de la capa superior después de que la materia más pesada haya sedimentado.

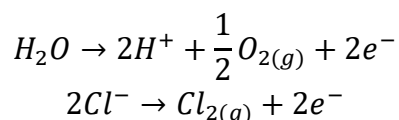
La primera etapa del pretratamiento consiste en la retirada de sólidos gruesos por desbaste y el empleo de un filtro para la retirada de los sólidos finos. La filtración consiste en hacer pasar un líquido que contiene materias en suspensión a través de un medio filtrante que permite el paso del líquido, pero no el de las partículas sólidas, las cuales quedan retenidas en el medio filtrante. De este modo, las partículas que en la decantación no han sedimentado son captadas y retenidas en los filtros. Dependiendo de las fuerzas que intervengan en el proceso de filtración, podemos distinguir entre filtros de gravedad y filtros de presión, siendo los primeros los más utilizados debido a que son más económicos de explotar y mantener, y se clasifican en dos tipos, lentos y rápidos; los filtros lentos se usan para aguas poco turbias que no han necesitado coagulación previa, mientras que los filtros rápidos son los usados normalmente en aguas potables que han pasado antes por un proceso de coagulación y decantación.

La segunda etapa del pretratamiento consiste en el afino con carbón activo. Se trata de un proceso de adsorción que permite reducir la materia orgánica, el color, olor y sabor del agua. El carbón activo, que es prácticamente puro en cuanto a su composición química, es usado en forma granular sobre un lecho fino en una columna de tratamiento por la que pasa el agua. La capacidad del carbón activo para retener una sustancia es entre el 40% y el 60% de su propio peso, depende del área superficial y de la proporción de poros con el adecuado tamaño para impedir que se filtren las moléculas de la sustancia a eliminar. El carbono activo puede ser obtenido de cualquier material carbonoso o carbón mineral no grafitico mediante procesos de activación térmica o deshidratación química.

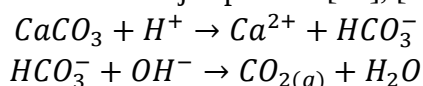
En la realización de este proyecto el pretratamiento se realizó de manera externa al electrolizador. El filtrado se realizó por gravedad mediante embudos de filtración con papel de filtro. Posteriormente, se llevó a cabo la etapa de afino mediante el filtrado del agua nuevamente por gravedad a través de un lecho de carbón activo en polvo depositado sobre un embudo de papel de filtro.

Una vez que el agua es sometida al prefiltrado, debe ser introducida en la sección denominada como “celda de entrada de agua” (sección 3 indicada en la Figura 3-2), desde donde se distribuirá por el resto de compartimentos, anódico y catódico, que conforman el electrolizador. Cada uno de estos compartimentos se compone de las siguientes secciones:

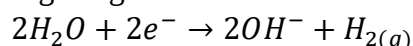
- Compartimento anódico. Este compartimento se compone de dos celdas. Una de las celdas, la más externa, alberga al electrodo que se conectará con el polo positivo de la fuente de alimentación. En la superficie de este electrodo tendrán lugar procesos de oxidación produciéndose la electrólisis de agua, y consecuente liberación de iones H^+ , y la generación de cloro gas.



La otra celda, esta rellena de carbonato de calcio. El objetivo es evitar que el pH ácido alcanzando en la celda adyacente que alberga el electrodo, afecte al resto de celdas del electrolizador. La amortiguación de pH ácidos mediante la descomposición del carbonato de calcio ya ha demostrado ser eficaz en trabajos previos [67], [68].



- Compartimento catódico. Este compartimento se compone de tres celdas. Una de las celdas, la más externa, alberga el electrodo que se conectará con el polo negativo de la fuente de alimentación. En la superficie de este electrodo tendrá lugar la electrólisis del agua y la generación de iones OH^- e hidrogeno gas



La otra celda de este compartimento, anexa a la celda de entrada de agua de mar, lleva a cabo un nuevo proceso de filtración con papel de filtros (o filtros de fibra de vidrio) y doble capa de filtros de carbón activo. Finalmente, una tercera celda desde donde captaremos el agua tratada y que se encuentra entre la celda que contiene los filtros de carbón activo y la celda que contiene el electrodo del cátodo. Para tratar de limitar la libre circulación de los iones OH^- y dificultar la alcalinización de los otros medios, especialmente del que contiene el agua tratada, se interpone entre esta celda y la del electrodo una membrana de intercambio catiónico.

Cada una de las secciones del montaje representa una etapa distinta en el proceso. Para una mejor aclaración del sistema ver la Figura 3-2 y la Figura 4-16.

Como ya se dijo anteriormente, el conjunto dispone de juntas tóricas de sellado para evitar las fugas en las intersecciones entre celdas y, además, también se usan refuerzos de neopreno para aumentar el sellado en la intersección entre la sección de entrada y la que contiene los filtros (debido a que la cara de la sección de entrada no tiene holgura para el encastrado de una junta tórica de sellado), y las intersecciones donde se acoplarán los electrodos para garantizar que no queda ninguna holgura entre las celdas y las piezas de apoyo.

A continuación, se detallarán las diferentes partes del prototipo especificando la función de los distintos elementos.

Los electrodos empleados son electrodos de titanio recubiertos de una mezcla de óxidos metálicos (denominados TiMMO). Estos electrodos se han seleccionado, ya que es un material presentan una alta eficacia de corriente, están compuestos de materiales inorgánicos e inertes (por lo que no contamina el agua), reutilizable y, sin duda el punto más importante, posee una excelente resistencia a la corrosión, que es algo vital en el caso del electrodo del ánodo donde se producen los procesos de oxidación. Estos electrodos han mostrado su eficacia en distintos ámbitos (desalación de estructuras porosas, protección catódica, desalación de agua, etc.) y son altamente resistentes a ambientes agresivos donde el pH puede estar entre 1-2 o entre 11-13. La forma de los electrodos consiste en una estrecha lámina (medidas aproximadas 6x1,5x0,3 cm) encastrada con otra de más anchura doblada (medidas aproximadas 3x2,5x1

cm) para aumentar el área de superficie del electrodo dentro de la cavidad de la celda, tal y como se muestra en la siguiente figura 3-4.



Figura 3-4 Electrodo de titanio

Los electrodos se encuentran entre las secciones laterales y las piezas de apoyo (figura 3-4), sobresaliendo por la parte superior del conjunto para poder realizar las conexiones a la fuente de alimentación. Como ya se comentó anteriormente, es muy importante realizar un buen sellado en las intersecciones de los electrodos para evitar fugas de agua. En las celdas donde actúan los electrodos (sección 1 y 6, indicadas en la Figura 3-2) surgirán los gases originados en el proceso de electrólisis, obteniendo hidrógeno en la celda del cátodo y oxígeno junto a cloro gas en la del ánodo. Los iones de sodio, cloro, sulfato, fosfato o nitrato presentes en el agua de mar serán redirigidos hacia los electrodos correspondientes en función de la carga que dispongan, haciendo que su concentración se reduzca en el agua de la celda de captación del agua tratada (sección 5, indicada en la Figura 3-2), contribuyendo así a su desalinización y por tanto al proceso de potabilización.

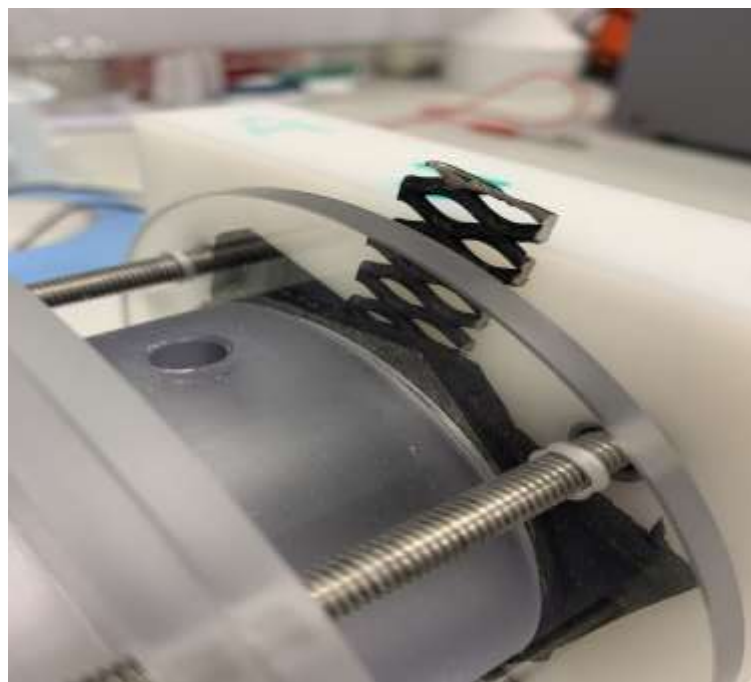


Figura 3-5 Electrodo colocado en la intersección entre la celda y la pieza de apoyo

La membrana de intercambio catiónico tiene un papel esencial en el proceso de potabilización. Antes de comentarla, hay que evocar que las membranas de intercambio iónico actúan como separadores en las celdas de electrólisis. Además de regular el movimiento de las especies iónicas, sirven tanto para evitar el contacto entre electrodos (no es el caso del presente prototipo, pues ambos electrodos están suficientemente distanciados) como para controlar que no se produzcan reacciones indeseadas, entre los elementos surgidos en los electrodos, que puedan disminuir la eficacia del proceso. Sin embargo, afecta en cierto modo al proceso, ya que la membrana implica una caída de potencial. Para que esa caída de potencial sea mínima se deben usar membranas con alta estabilidad mecánica (para soportar fuerzas ejercidas sobre ellas, ya sea durante la instalación o por las presiones entre compartimentos), buena conductividad eléctrica (cuanto mayor sea, menor será la resistencia que ofrece la membrana), alta permselectividad iónica (para asegurar que los iones son capaces de atravesarla en función de la polaridad de los mismos) y resistencia a la suciedad (principal causante del deterioro de la membrana). Así pues, la membrana de intercambio catiónico, tal y como se mencionó anteriormente, tiene la función de impedir que los iones OH^- se dispersen en gran medida, lo que causaría un incremento del pH en las celdas [67], especialmente en la de captación del agua tratada, por lo que la membrana catiónica se sitúa entre esa y el cátodo, reteniendo la mayorías de iones OH^- cuyo movimiento es hacia el ánodo. Para este estudio se seleccionó una membrana catiónica que cumpliera con los requerimientos comentados anteriormente (buena conductividad eléctrica, alta permselectividad, alta estabilidad química, etc.) como es la membrana catiónica NEOSEPTA (figura 3-5).

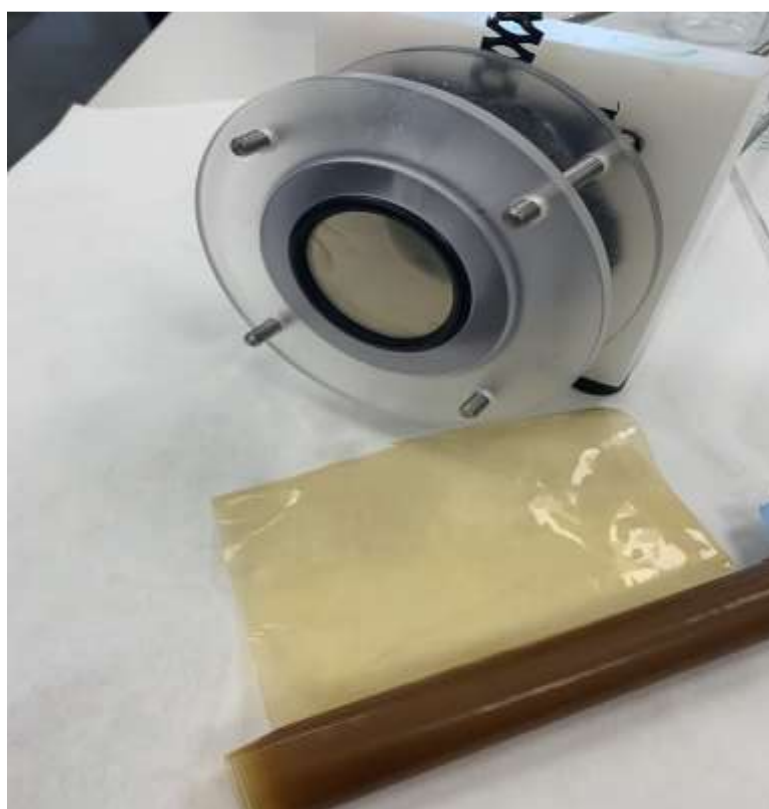


Figura 3-6 Membrana de intercambio catiónico

El carbonato de calcio se encuentra en la sección 2 (Figura 3-2), entre la celda de entrada de agua y la que contiene al electrodo del ánodo. Precisamente se encuentra en esa posición para tamponar el pH ácido del ánodo frente a la subida de acidez que se produce en él, ya que se desea mantener de forma estable unos valores concretos de pH en las demás celdas. Dicho carbonato está retenido en la celda mediante dos filtros de papel (figura 3-6), uno en cada lateral de la celda, sujetos por las juntas de sellado evitando que el carbonato de calcio se expanda por las celdas adyacentes.



Figura 3-7 Celda del carbonato de calcio

La celda de la sección 4 (Figura 3-2), que contiene papel de filtro y una doble capa de filtros de carbón activo (figura 3-7), actúa como una segunda etapa de filtrado, está situada entre la entrada de agua y la celda de captación precisamente para asegurar la obtención de agua sin sólidos en suspensión o materia orgánica. Además, es necesaria para filtrar el carbonato de calcio en caso de que se haya expandido y mezclado con el agua de la celda de entrada y que pueda contaminar el agua tratada.

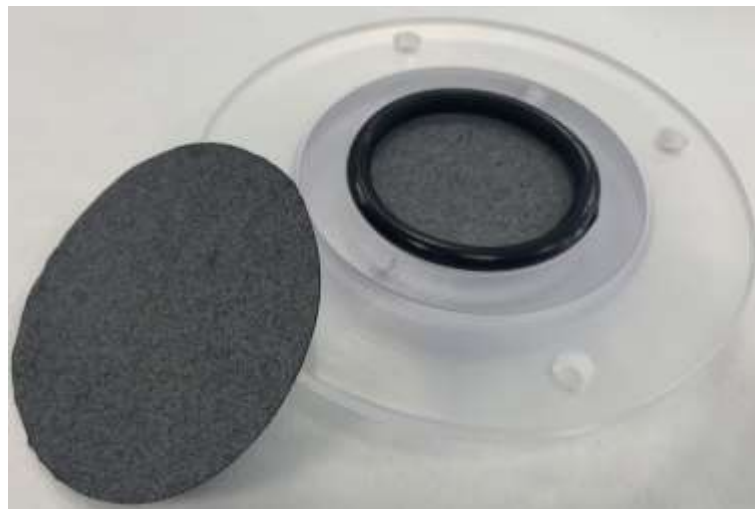


Figura 3-8 Celda con filtros de carbón activo

El diseño del montaje concluye básicamente en una planta de tratamiento de aguas potables (ETAP) que cumple los requisitos y parámetros de calidad al aplicar un tratamiento completo que asegura la eliminación de impurezas o componentes del agua, y el ajuste de parámetros que la hagan apta para su consumo mediante la combinación de distintas operaciones dependiendo del contaminante a eliminar. Las operaciones aplicadas en el prototipo han sido la decantación para las partículas coloidales, el desbaste para los sólidos gruesos, la filtración para los sólidos en suspensión, el afino con carbón activo para la materia orgánica y la electrodiálisis para los iones disueltos (Cl^- , Na^+ , K^+ , etc.). Además, en cierta medida también se realiza un tratamiento de desinfección ya que en el proceso se genera movimiento de cloro, que es el agente desinfectante más usado y cuya concentración no se elimina en su totalidad, ya que las aguas deben tener cierto nivel de cloro para, precisamente, garantizar la desinfección, pero con

precaución y de manera equilibrada ya que la cloración causa la mayoría de los problemas de olor y sabor que se originan en la planta de tratamiento.

3.2 Metodología

Lo primero a destacar en cuanto a la metodología y acciones llevadas a cabo en los ensayos es la preparación del montaje antes de la puesta en marcha del proceso. El ensamblado de las celdas debe ser solícitamente comprobado, principalmente para evitar futuras fugas de agua, asegurando que se han prensado bien todas las celdas, que los refuerzos de neopreno se han ceñido bien en sus correspondientes partes, que las juntas de sellado constriñen adecuadamente las intersecciones y que los extremos de los electrodos sobresalen suficientemente por la parte superior del conjunto para conectar los cables conectados a la fuente de alimenta sin impedimentos.

Una vez ensamblado el montaje, se llenará de agua de mar recogida en la dársena por los orificios superiores de las celdas que posteriormente se taponarán (pero sin realizar un sellado interno total, ya que los tapones poseen orificios pasantes precisamente para permitir la expulsión de gases durante el proceso). El agua de mar con la que se llena las celdas debe ser previamente filtrada con papel de filtro y carbón activo; ese prefiltrado representa la etapa de pretratamiento, tal y como se comentó en el anterior apartado.

A continuación, tras el llenado, se conectará el ánodo al polo positivo de la fuente de alimentación y el cátodo al polo negativo. La fuente de alimentación utilizada es un modelo Tenma 72-8700A que posee dos canales principales (más uno fijo), teniendo la posibilidad de cambiar de modo automáticamente según la carga requerida. Ambos modos establecen una regulación de voltaje en los dos canales principales de hasta 32 V y una intensidad de hasta 3 A (en el canal fijo: 5V/2A). Además, los dos canales principales tienen una función de seguimiento (tracking function) que permite a la salida 2 conectarse en serie a la salida 1 cuando se requiera una mayor potencia simétrica ajustable y de doble polaridad.



Figura 3-9 Fuente de alimentación Tenma 72-8700A

En total, a lo largo del proyecto, se han realizado 8 ensayos en los que el voltaje aplicado han sido 30 V constantes con una intensidad variable durante el proceso, ya que la fuente permite aportar voltaje constante pero no intensidad constante, que es lo que hubiera sido ideal para tener un mayor control y estimación de resultados. El voltaje real del sistema y la evolución de la intensidad de corriente que circula a través de él se midieron con multímetro digital. La media de la intensidad de corriente se realizó midiendo la caída de potencial registrada en una resistencia de 1k Ω conectada en serie a los electrodos, aplicando posteriormente la ley de Ohm $V=I \times R$.

El tiempo de ejecución de cada uno de esos ensayos fue distinto, excepto en aquellos ensayos que se pudieron realizar simultáneamente al disponer de los dos canales de la fuente de alimentación, es decir un electrolizador por canal. Sin embargo, tras cambios y mejoras en la configuración del montaje que se especificarán más adelante, se requirieron los dos canales de la fuente para abastecer a un solo montaje.

Con la fuente de alimentación activada y conectada al montaje, comienza el proceso electrolítico en el interior de las celdas. Una vez conectadas, se procede a controlar el avance del proceso mediante:

- Registro periódico, cada 30 minutos, de la intensidad de corriente que circula por el sistema. Como se mencionó antes, la intensidad se obtiene al medir la caída de potencial en una resistencia conectada en serie de valor conocido $1\text{k}\Omega$.

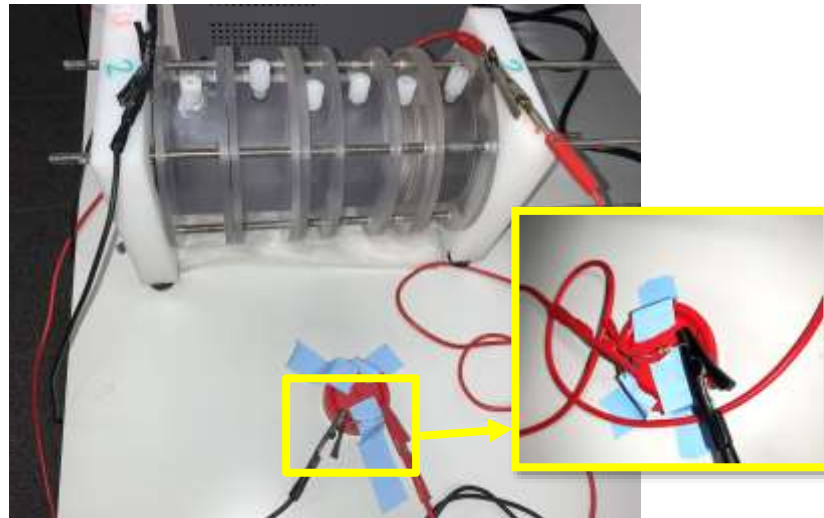


Figura 3-10 Resistencia de $1\text{k}\Omega$ conectada en serie con los electrodos

- Determinación del pH en la celda de captación de agua, dato de gran importancia que aporta los principales vestigios de que el agua se potabiliza, y la determinación del pH en las celdas adyacentes para afirmar y asegurar de que se está produciendo el correcto movimiento iónico debido a la electrólisis (en el ánodo el medio se debe acidificar mientras que en el cátodo debe ocurrir lo contrario). El registro del pH durante el funcionamiento de los electrolizadores se realiza mediante tiras reactivas de pH.



Figura 3-11 Tiras de papel reactivo para determinar el pH

Obtención y registro de Hidrógeno

Uno de los principales objetivos del presente estudio es producir hidrógeno gas y estimar el volumen obtenido para determinar el flujo medio de hidrógeno gas que genera el proceso.

La captación de hidrógeno en la sección del cátodo se ha realizado mediante globos acoplados en el tapón de la celda del cátodo. Recordemos que este tapón tiene una junta tórica que garantiza el sellado con el agujero de la celda y además dispone de un agujero pasante por donde sale el hidrógeno gas, tal y como se aprecia en la Figura 3-12; al encastrar el tapón hay que ejercer presión en el globo para asegurarse de que no contiene aire y que se inflará exclusivamente debido al hidrógeno producido en el proceso.



Figura 3-12 Burbujas de hidrógeno producidas en el tapón de la sección del cátodo

Por seguridad se recomienda que los globos no rocen en ningún momento con el electrodo del cátodo y no dejarlos que alcancen su máximo volumen de inflado. Aunque el volumen que almacenamos dentro de los globos es bajo, su exposición accidental frente a cualquier tipo de llama podría provocar una explosión. Al retirarlos, una vez transcurrido un intervalo de tiempo determinado y registrado mediante cronómetro, se procede a medir el volumen del mismo por dos métodos: principio de Arquímedes (volumen de líquido desplazado al sumergir el globo) y volumen de un elipsoide. A partir de estos datos se determina el flujo de generación de hidrógeno, para el voltaje considerado.

En cada uno de los ensayos realizados se determinó el flujo aproximado de hidrógeno que proporciona el sistema diseñado. Dichos valores se pueden observar en el apartado 0 del presente estudio. El flujo de hidrógeno dependerá de la intensidad aportada al sistema.

En este caso no es necesario medir la pureza del hidrógeno generado ya que tal y como demuestran numerosos estudios [18], [42], el hidrógeno generado por electrólisis es completamente puro.

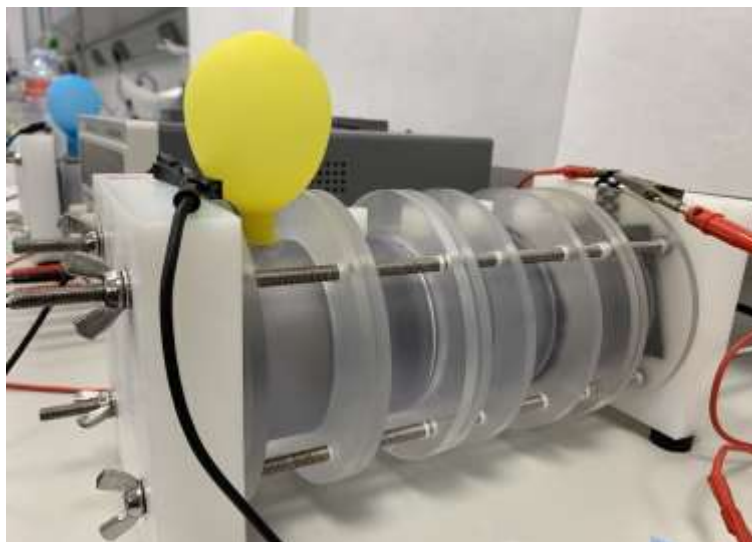


Figura 3-13 Globos inflados con el hidrógeno captado

Obtención y análisis de la potabilización del Agua

Respecto a la fase de potabilización, durante el proceso se deben realizar diferentes análisis de control para realizar un seguimiento de cómo avanza el proceso y para saber si los parámetros del agua captada entran dentro de los límites aceptados para el agua potable. Dichos análisis de control serán:

- Determinación del pH, tal y como se mencionó anteriormente, el pH en la celda de captación de agua es un dato de gran importancia que aporta información sobre la potabilidad de un agua.
- Concentración de sulfatos del agua de la celda de captación para comprobar que dicha concentración se está reduciendo; al ser el sulfato el anión menos móvil, un contenido bajo del mismo infiere que el contenido de fosfatos, nitratos y cloruros, todos ellos más móviles, también se ha reducido. Esto ha quedado demostrado en estudios realizados en otros campos [70].

Una vez realizado los ensayos, se extrajo el agua tratada y se analizaron una serie de parámetros para determinar la calidad del agua obtenida y comprobar si los valores están dentro de los parámetros exigidos para el agua potable, dichos parámetros son:

- pH
- Conductividad
- Concentración de sulfatos
- Concentración de fosfatos
- Concentración de nitratos
- Concentración de cloruros
- Turbidez
- Demanda química de oxígeno (DQO)
- Sólidos

En los siguientes apartados se detallarán brevemente los parámetros cuya metodología para su determinación y/o medición se destaca completamente en el **Anexo I** del presente estudio.

El pH (potencial de hidrógeno) es una medida para determinar el grado de alcalinidad o acidez del agua, que indica la concentración de iones de hidrógeno. La escala de valores más normalizada va desde 0 hasta 14 (puede haber valores mayores o menores que estos), las disoluciones se consideran ácidas con pH menor de 7 y alcalinas si es mayor de 7. El valor del pH puede ser medido de manera precisa mediante un potenciómetro (también conocido como pH-metro).



Figura 3-14 Potenciómetro

La conductividad, uno de los parámetros más comunes para determinar la calidad del agua, es la medida de la capacidad del agua para conducir una corriente eléctrica a través de los iones disueltos. Las unidades en la que se mide comercialmente la conductividad del agua son los microsiemens por centímetro ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Los siemens (S) equivalen a los mho ($\oslash$). Esto es debido a que la conductividad electrolítica es definida como la inversa de la resistencia eléctrica (reportada en ohmios Ω). La conductividad se mide usando la sonda de un conductivímetro.



Figura 3-15 Sonda para determinar la conductividad

Los sulfatos (SO_4^{2-}) pueden presentarse en las aguas en concentraciones que varían de unos pocos a varios miles de mg/L. Para determinar su concentración se empleará la técnica de la recta de calibrado (también aplicada a posteriores parámetros a analizar) que está basada en la relación proporcional entre la concentración y una determinada señal analítica (propiedad), que en este caso se trata de la absorbancia o absorción lumínica. Conociendo esa relación (recta de calibrado), será posible conocer la concentración de una muestra dada mediante la medida de su absorbancia con la siguiente expresión:

$$\text{Concentración de sulfatos (mg/L)} = \frac{\text{Absorbancia} + 0,0079}{0,0088} \times 15$$

El fósforo se encuentra en las aguas naturales y residuales casi exclusivamente en forma de fosfatos. El ión fosfato (PO_4^{3-}) cuando está presente en grandes cantidades puede ser perjudicial ya que puede dar lugar al fenómeno conocido como “eutrofización”. Para su determinación se utiliza un procedimiento basado en una recta de calibrado detallado en el Anexo I, cuya expresión basada en la recta de calibrado es la siguiente:

$$\text{Concentración de fosfatos (mg/L)} = \frac{\text{Absorbancia} - 0,0044}{0,1771} \times 7,5$$

En el caso de los nitratos también se determinarán con una recta de calibrado que proporciona la siguiente expresión:

$$\text{Concentración de nitratos (mg/L)} = \frac{\text{Absorbancia} - 0,0013}{0,0586}$$

Los cloruros son una de las sales que están presentes en mayor cantidad en todas las fuentes de abastecimiento de agua y drenaje. El sabor del agua producido por los cloruros, es variable y depende de la composición química del agua, cuando el Cl está en forma de cloruro de sodio, el sabor salado es detectable a una concentración de 250 ppm de NaCl. Cuando el Cl está presente como una sal de calcio o de magnesio, el típico sabor salado de cloruros puede estar ausente aún a concentraciones de 1000 ppm. Para las aguas potables, según las normas europeas, el límite de cloruros (Cl^-) es de 350 mg/L y a partir de 200 mg/L se consideran aguas cloruradas.

La turbidez del agua es la dificultad del agua para transmitir la luz debido a materiales insolubles en suspensión, la turbidez aporta una noción de la apariencia del agua y sirve para tener una idea acerca de la eficiencia del tratamiento de potabilización, ya que un agua turbia tiene un impacto estético negativo y es un indicativo de mayor probabilidad de contaminación microbiológica o compuestos tóxicos. La turbidez se mide en unidades nefelométricas de turbidez (ntu) y el instrumento empleado para la medición es el nefelómetro o turbidímetro.



Figura 3-16 Turbidímetro

La demanda química de oxígeno (DQO) mide la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar toda la materia orgánica contenida en un agua. Su proceso de medición es complejo y se encuentra detallado paso a paso en el Anexo I.

La materia sólida incorporada al agua se haya tanto en disolución como en suspensión, las distintas clasificaciones de sólidos en el agua junto a los procedimientos para hallar su concentración son mencionadas en el Anexo I.

Mejoras en el diseño

A medida que se realizaron los ensayos, se detectaron varios problemas como pH elevado o excesiva turbidez del agua obtenida. Para intentar solventarlos se aplicaron mejoras al diseño original del conjunto, modificándolo para posteriores pruebas. Dichas mejoras han sido:

- Cambio de posición de la membrana de intercambio catiónico. Aunque en la descripción del montaje ya se indica su actualizada posición en la intersección entre la sección de captación y el cátodo, originalmente se encontraba en la intersección entre la sección de entrada de agua y el filtro de carbón activo. Se cambió a su actual posición para controlar el pH del agua captada y permitir la colocación del filtro extra (de papel o de fibra de vidrio, como se dirá más adelante) en la celda que además contiene el doble filtro de carbón activo.
- Adición de un electrodo en la sección de captación de agua tratada que se denominará como “electrodo bipolar” ya que actúa como cátodo respecto al ánodo original y como ánodo respecto al cátodo original. El objetivo de este electrodo es lograr una mayor regulación del pH del agua captada hacia valores neutros. Con este objetivo, este nuevo electrodo se conecta en serie con los ya existentes, empleando para ello uno de los canales de la fuente de alimentación. Este sistema, tal y como se recoge en [71]–[74], permite regular la cantidad neta de protones H^+ generados en la superficie de cada electrodo, y por tanto el pH de cada

medio, atendiendo a las siguientes expresiones obtenidas de aplicar la ley de Faraday al sistema:

$$\Delta[H^+]_{electrodo\ del\ ánodo} = \frac{Q_1}{F \cdot w} = \frac{I_1 t}{F \cdot w}$$

$$\Delta[H^+]_{electrodo\ bipolar} = \frac{Q_2}{F \cdot w} = \frac{(I_2 - I_1)t}{F \cdot w}$$

$$\Delta[H^+]_{electrodo\ del\ cátodo} = \frac{Q_3}{F \cdot w} = \frac{(I_3 - I_2)t}{F \cdot w}$$

siendo Q la carga que circula en C; F la constante de Faraday; w el volumen de cada compartimento; I la intensidad que circula por cada rama y t el tiempo en segundos.

Su aplicación en el montaje implica el uso de refuerzos de neopreno extras en la intersección de acople del electrodo para evitar fugas de agua. Para mayor entendimiento de la configuración eléctrica del sistema se proporciona el siguiente esquema:

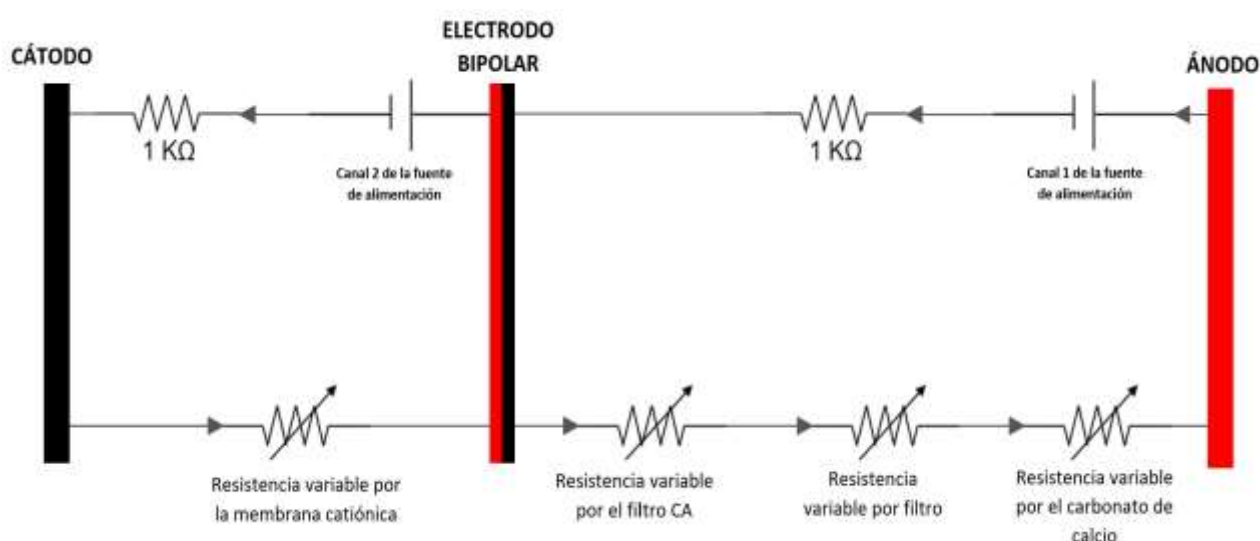


Figura 3-17 Esquema del circuito eléctrico del montaje

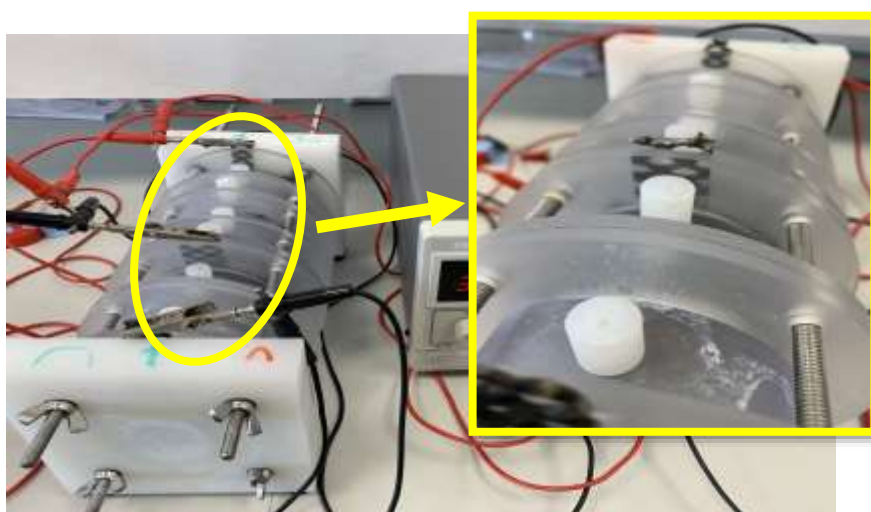


Figura 3-18 Electrodo bipolar acoplado al montaje

- La última modificación que se realizó al montaje fue el cambio del papel de filtro en la sección de carbonato de calcio y en la sección 4, entre la de captación y la de entrada, por filtros de fibra de vidrio. El motivo de este cambio es disminuir la turbidez que presentaba

el agua captada, que se debía en su mayor medida al carbonato de calcio esparcido más allá de la celda que lo contenía. Ésta mejora también ayudaría a corregir el pH.

La secuencia de mejoras se muestra gráficamente en la Figura 3-19.

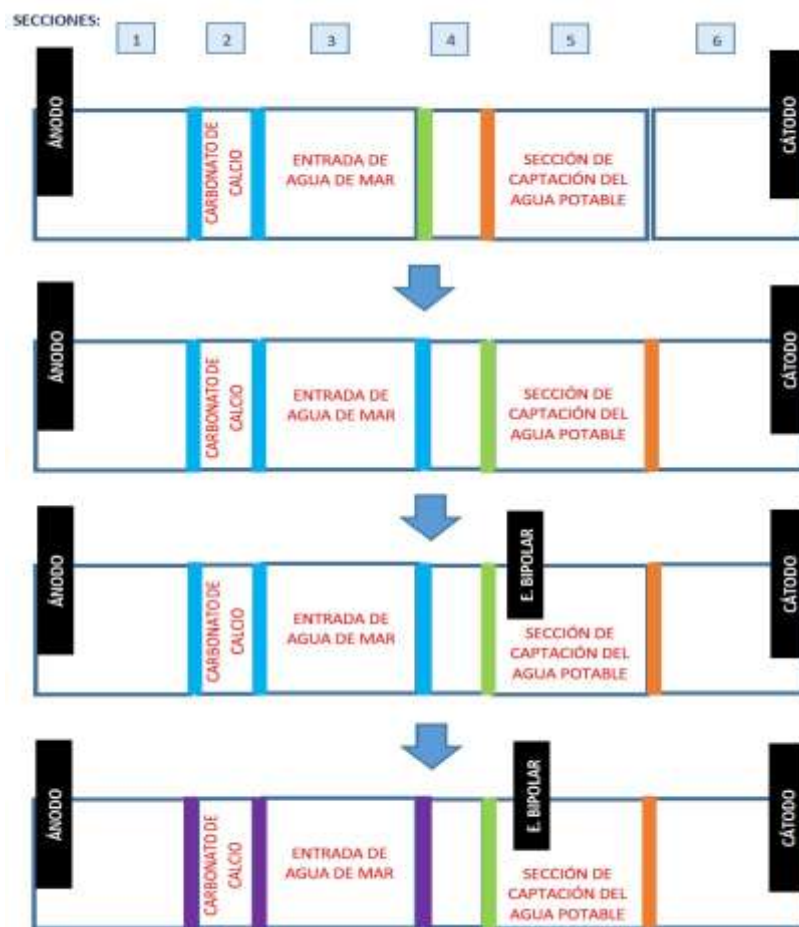


Figura 3-19 Secuencia de mejoras implementadas en la que las partes azules corresponden al papel de filtro, las verdes al filtro de carbón activo, las naranjas a la membrana catiónica y las púrpuras al filtro de fibra de vidrio.

3.3 Diseño de un prototipo

Gracias a los buenos resultados que se han obtenido y a la aplicabilidad del proceso se ha procedido a diseñar mediante el software de diseño Autodesk Inventor un dispositivo que permitirá realizar todas las etapas antes descritas. El diseño se comentará en el apartado de resultados correspondientes y los planos de conjunto y despiece se recogerán en el Anexo II del presente estudio.

4 RESULTADOS

4.1 Ensayos electrolíticos

Durante el presente trabajo, se han realizado un total de 8 pruebas con seguimiento del proceso y posterior análisis de resultados. En este apartado se detallarán los distintos parámetros observados y medidos durante las distintas pruebas. A modo introductorio se presenta la Tabla 4-1 donde se pueden observar los valores de voltaje e intensidad aplicados en cada prueba, además de la duración de las mismas.

	Duración del proceso	Potencial teórico aplicado por la fuente (V)	Potencial medio en la celda (V)	Intensidad durante el proceso (A)
Prueba 1	1 h 54 min	30	29,8	0,26 - 0,22
Prueba 2	1 h 54 min	30	29,7	0,34 - 0,28
Prueba 3	1 h 10 min	30	29,7	0,27 - 0,23
Prueba 4	1 h 10 min	30	29,5	0,30 - 0,25
Prueba 5	2 h 25 min	30	29,7	0,37 - 0,26
Prueba 6	2h 20 min	30	Ánodo-Bipolar 29,7 Bipolar-Cátodo 29,6	Ánodo-Bipolar 0,64-0,30 E-Bipolar-Cátodo 1,65-0,22
Prueba 7	1h 20 min	30	Ánodo-Bipolar 29,7 Bipolar-Cátodo 29,6	Ánodo-Bipolar 0,73-0,48 Bipolar-Cátodo 1,22-0,60
Prueba 8	2h	30	Ánodo-Bipolar 29,7 Bipolar-Cátodo 29,8	Ánodo-Bipolar 0,73-0,19 Bipolar-Cátodo 1,97-0,29

Tabla 4-1 Duración, voltaje e intensidad de corriente de cada prueba

Como se puede apreciar, la duración no ha sido la misma en todos los ensayos, ya que la duración óptima que asegura la obtención de resultados aceptables depende en gran medida del control del voltaje e intensidad. En el apartado 4.2 se pueden observar los resultados obtenidos en base a las condiciones de cada prueba.

Además de los parámetros de intensidad (variable), voltaje (constante, aportado por la fuente de alimentación) y tiempo de proceso (controlable en función de resultados obtenidos en los análisis de

control), los resultados obtenidos también dependen de la implantación de las modificaciones en el montaje que se detallaron en el apartado 3.2. Para tener una clara idea de los posteriores resultados, se indicarán las modificaciones respecto al montaje original con las que se ha realizado cada prueba:

- Pruebas 1 y 2: realizadas con la membrana de intercambio catiónico entre la sección de entrada y el filtro de carbón activo.
- Pruebas 3, 4 y 5: realizadas con la membrana catiónica entre la sección de captación y el cátodo (configuración básica del montaje).
- Pruebas 6 y 7: realizadas con la implantación de un electrodo bipolar.
- Prueba 8: realizada con la implantación del electrodo bipolar y el cambio de los filtros de papel por filtros de fibra de vidrio.

Conociendo las mejoras introducidas, la implantación del electrodo bipolar ha condicionado en gran medida la evolución de la intensidad en el sistema. Para expresar la evolución de dicho parámetro, las pruebas se dividirán en dos grupos: posteriores y anteriores a la implantación del electrodo bipolar.

En las siguientes gráficas se muestra la evolución de la intensidad real en el conjunto de celdas durante el proceso de cada prueba (P1-P8):

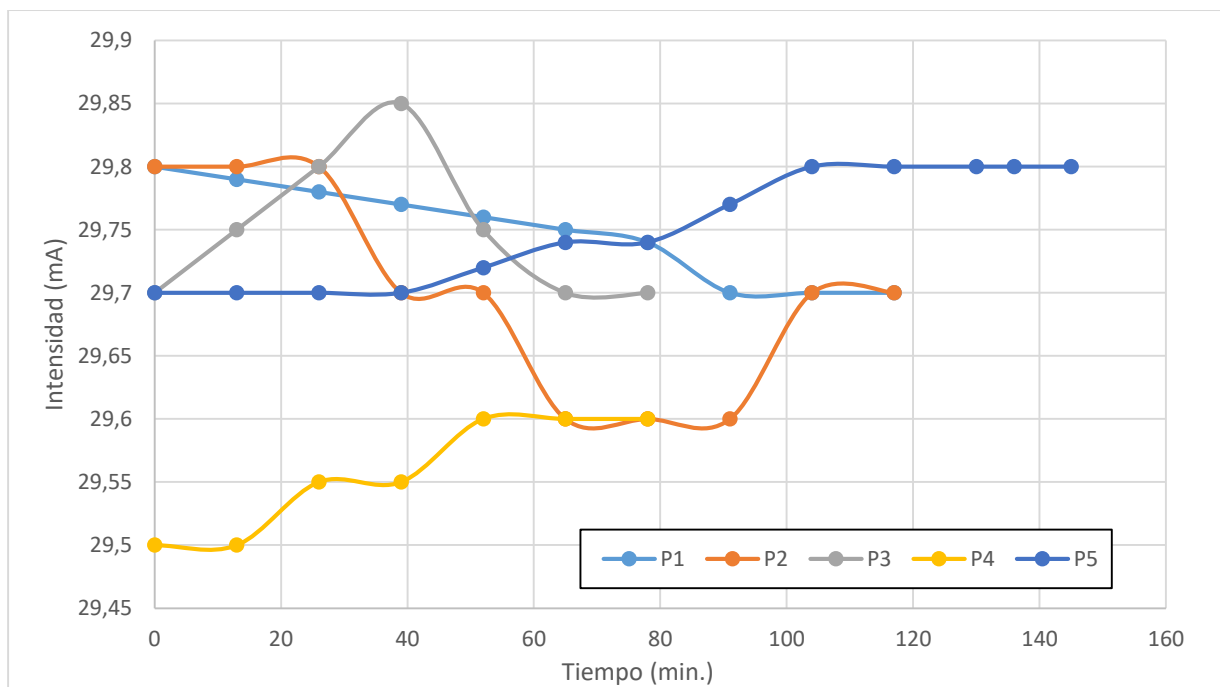


Figura 4-1 Variación de intensidad de principio a fin del proceso en pruebas sin electrodo bipolar

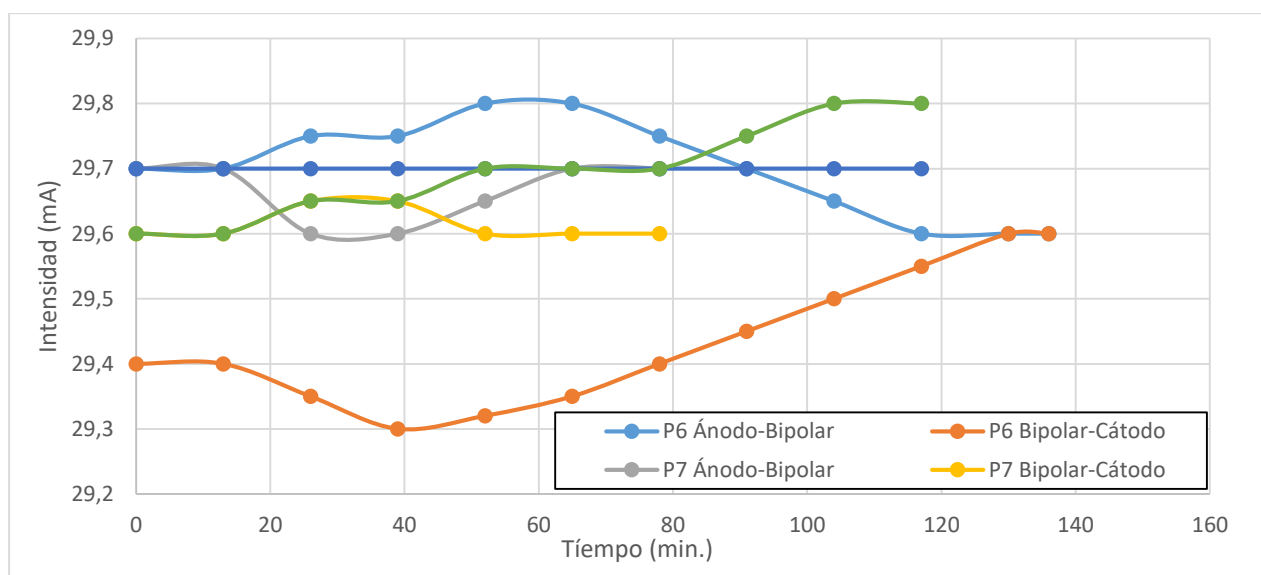


Figura 4-2 Variación de intensidad de principio a fin del proceso en pruebas con electrodo bipolar

A la vista de las gráficas anteriores y en base a la experiencia durante las distintas pruebas a voltaje constante (30V), hay que destacar que la variación de intensidad llega a ser de un parámetro considerablemente significativo en varias pruebas, concretamente las que poseen el electrodo bipolar y en las cuales la intensidad tiende a estabilizarse en la etapa final del proceso con valores próximos en cada parte (Ánodo-E. Bipolar y E. Bipolar-Cátodo). Una gran variación de intensidad afecta a la correcta evolución de los resultados, que se expondrán más adelante, y al funcionamiento óptimo del sistema.

Respecto a la producción de hidrógeno, se han realizado un total de 6 ensayos (de llenado y medida de globos) durante las pruebas 1, 2, 3 y 4 que han permitido delimitar distintos volúmenes de hidrógeno captado en un determinado tiempo. Se ha comprobado que el flujo de hidrógeno depende de la intensidad aportada al sistema. De manera que en aquellos ensayos donde circuló una mayor intensidad (ensayos 1, 3, 5 y 6) durante un mayor intervalo de tiempo la producción de hidrógeno fue mayor. Esto concuerda con lo estipulado por las leyes de Faraday.

En la Figura 4-3 Gran burbujeo debido a la mayor fluidez de hidrógeno en la celda del cátodo al aplicar más intensidad. En la Figura 4-3 se puede observar una gran cantidad de burbujeo en la sección del cátodo (donde se capta el hidrógeno) en una prueba con intensidad superior al resto; es por ello que, al funcionar con un rango de intensidad más estable, el flujo de hidrógeno en las pruebas 1, 2, 3, y 4 ha sido más cómodo y favorable para el llenado de los globos y su posterior determinación del volumen. Los resultados de las mediciones de cada ensayo se muestra en la Tabla 4-2 Datos de flujo de hidrógeno obtenido.

Pruebas realizadas a 30 V de potencial	Tiempo	Volumen H ₂ (mL)	Flujo (mL/min)
Ensayo 1	38 min	50	1,32
Ensayo 2	40 min	40	1,00
Ensayo 3	27 min	45	1,66
Ensayo 4	37 min	40	1,08
Ensayo 5	39 min	55	1,41
Ensayo 6	1 h 18 min	100	1,28
Flujo medio de producción de hidrógeno = 1,27 mL/min			

Tabla 4-2 Datos de flujo de hidrógeno obtenido

El flujo de hidrógeno se ha mantenido en valores de orden similar a lo largo de las distintas pruebas, demostrando que el sistema tiene un determinado flujo constante que dependerá de la carga aplicada al montaje, de manera que a mayor intensidad y mayor tiempo de circulación de esta mayor será el flujo de hidrógeno y viceversa. A pesar de la diferencia de flujo en cada ensayo, el volumen total de hidrógeno que produciría el sistema al final del proceso sería muy similar en cada prueba, ya que depende de la cantidad de agua en el interior de las celdas, que ha sido siempre la misma.



Figura 4-3 Gran burbujeo debido a la mayor fluidez de hidrógeno en la celda del cátodo al aplicar más intensidad

Además del voltaje e intensidad, durante cada prueba se han realizado análisis de control de pH y de concentración de sulfatos por los motivos en el ámbito de la potabilización del agua indicados en el apartado 3.2. En la Figura 4-4 y en la Figura 4-5 se pueden observar dicha variación del pH y de la concentración de sulfatos, respectivamente.

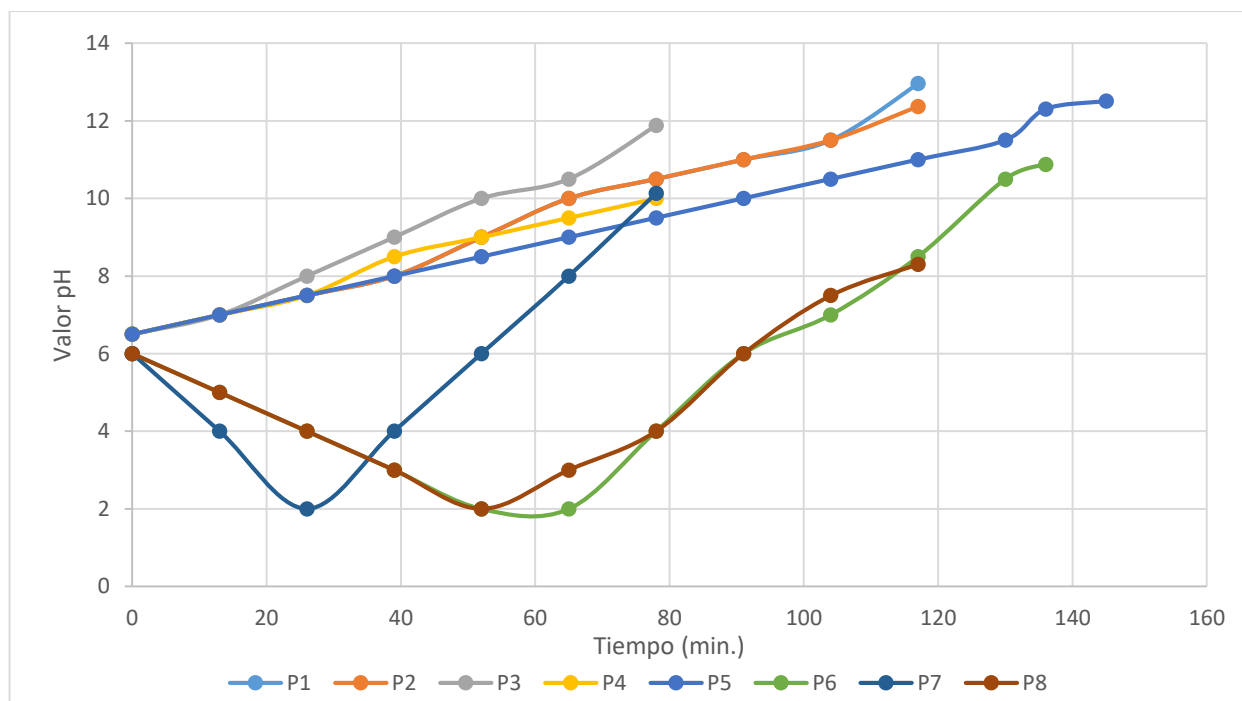


Figura 4-4 Evolución del pH del agua en la celda de captación de principio a fin del proceso

El pH muestra un aumento en las pruebas 1, 2, 3, 4 y 5 hasta valores que superarán los rangos permisibles deseados, que se destacarán más adelante en el apartado 4.2. Sin embargo, las pruebas 6, 7 y 8, las cuales han sido realizadas con electrodo bipolar, muestran una clara disminución del pH hasta un determinado punto donde se produce un viraje, pasando de valores de pH ácido a valores de pH cada vez más básico. El viraje de pH demuestra la acción del electrodo bipolar como cátodo y ánodo a la vez.

Sin embargo, su capacidad de amortiguación se va perdiendo con el tiempo. Esto se debe a que la capacidad de amortiguación de este sistema bipolar está diseñado para trabajar en condiciones de corriente constante, ya que la aplicación de una misma densidad de corriente a cada uno de los tres electrodos debería permitir mantener el pH próximo a la neutralidad en las proximidades del electrodo bipolar.

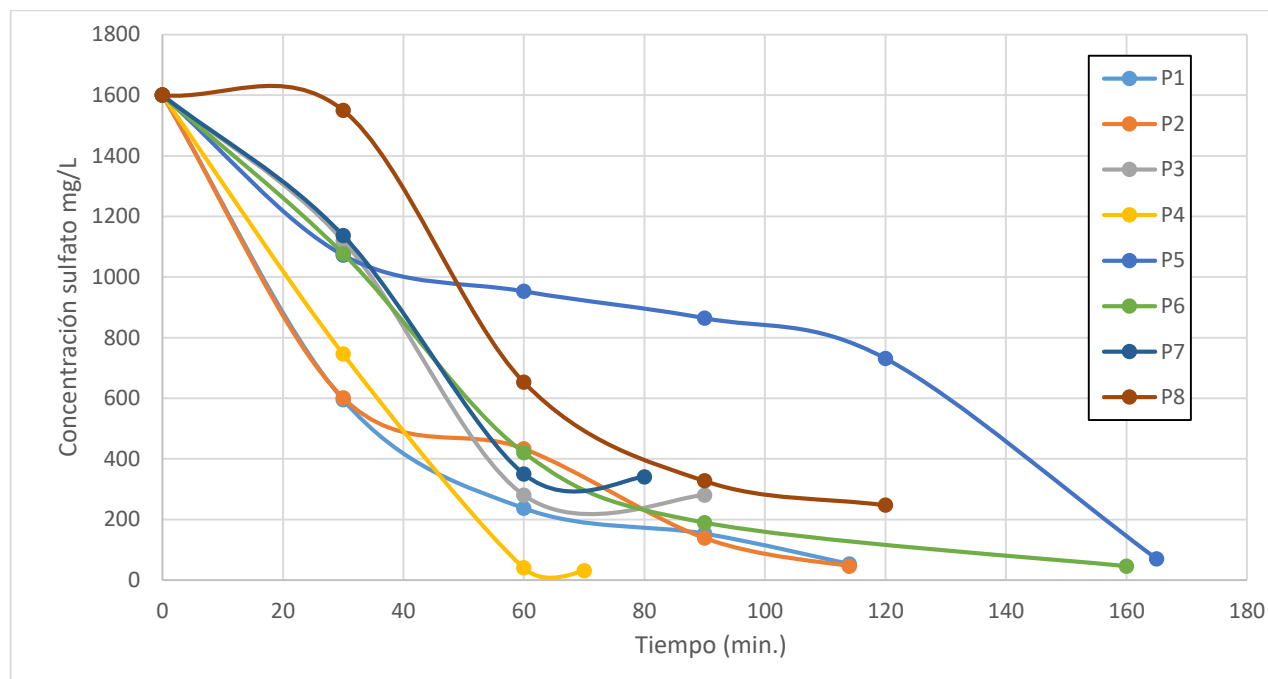


Figura 4-5 Evolución de la concentración de sulfatos del agua en la celda de captación de principio a fin del proceso

Las pruebas de control durante el proceso demuestran una clara disminución progresiva de la concentración de sulfatos, lo que implica también una disminución de la concentración de fosfatos, cloruros y nitratos (al ser iones muchos más móviles que son los que preferentemente transportarán la corriente eléctrica). En la Figura 4-5 se observa que en los ensayos 4, 1 y 2 han requerido mucho menos tiempo para conseguir la deseada disminución de sulfatos que en el resto de pruebas, aunque sí es correcto afirmar que la disminución de sulfatos depende del tiempo de ejecución del proceso, la variación de intensidad tiene un papel muy influyente que condiciona la obtención de distintos resultados finales, lo cuales se especifican en el apartado 4.2.

4.2 Análisis del agua

Antes de exponer los resultados de las muestras de agua obtenidas en cada prueba, se presentarán los datos del agua potable para definir los rangos aceptables (para cada parámetro) que condicionarán o no la potabilidad de las muestras en base a su comparación, pero primero se presentarán los parámetros del agua de mar que se ha tratado, tanto anteriores como posteriores al pretratamiento y, como no toda el agua de mar presenta las mismas características, se presentarán también los datos estándar del agua de mar para compararlas (Tabla 4-3) y comprender en mejor manera las características del agua a tratar.

Cabe destacar que, tras ser filtrada con carbón activo, se muestra una clara e inmediata alteración en diversos parámetros del agua de mar, por ejemplo, aumentando la concentración de sulfatos, nitratos y fosfatos, o disminuyendo la de cloruros, el pH o la turbidez. Éstos dos últimos parámetros mencionados se medirán tras el proceso de electrólisis y tras el posfiltrado realizado para la determinación de sólidos, presentando ambos valores en las tablas de resultados más adelante.

	Agua de mar utilizada	Agua de mar filtrada con CA (fase pretratamiento)	Valores estándar de los parámetros del agua de mar
Concentración de sulfatos (mg/L)	1300 - 1360	1500 - 1600	Aproximadamente 1361
Concentración de fosfatos (mg/L)	0	30 - 33	0,005
Concentración de nitratos (mg/L)	0,31	1,10	Variable (típicamente menor a 0,1)
Concentración de cloruros (mg/L)	9762,5	7070	11712,13
pH	8,48	7,25	7,5 - 8,3
Turbidez (ntu)	2,02	0,24	Variable
Conductividad (mS/cm)	9,7	11,14	Aproximadamente 50
DQO (mg(O ₂)/L)	1,488	0,944	5,53
Sólidos totales (mg/L)	40000	20000	Variable
Sólidos volátiles (mg/L)	11666,6	8333,3	Variable
Sólidos fijos (mg/L)	28333,4	11666,67	Variable
Sólidos en suspensión (mg/L)	250	500	Variable
Sólidos disueltos (mg/L)	39750	19500	Variable
Sólidos en suspensión volátiles (mg/L)	0	250	Variable
Sólidos en suspensión no volátiles (mg/L)	250	250	Variable

Tabla 4-3 Parámetros del agua de la dársena de la E.N.M. y valores estándar de los parámetros relevantes en el agua de mar.

Valores permisibles para el agua potable			
Concentración de sulfatos (mg/L)	Menor de 500	Turbidez (ntu)	Por debajo de 2, aunque excederse un poco no supone un grave problema
Concentración de fosfatos (mg/L)	Menor de 1,5	Conductividad (mS/cm)	0,03 - 1,5
Concentración de nitratos (mg/L)	Menor de 25	DQO (mg(O ₂)/L)	Límite máximo 18
Concentración de cloruros (mg/L)	Menor de 250	Sólidos disueltos totales (mg/L)	Límite máximo 1200
pH	6,5 - 9,5		

Tabla 4-4 Parámetros del agua potable

Teniendo en cuenta los parámetros del agua de mar utilizada, en la Tabla 4-4 se aprecian los rangos permisibles de dichos parámetros según la Organización Mundial de la Salud (OMS) para determinar el agua como potable con el fin de realizar una mejor comparación entre las características de partida del agua antes del proceso y las obtenidas al final respecto a los límites deseados.

A continuación, se procederá a la exposición e interpretación de los resultados obtenidos en las analíticas realizadas a las muestras de agua obtenida tras cada prueba. Las primeras serán las muestras de las pruebas 1 y 2, cuyos parámetros se indican en la Tabla 4-5.

	Prueba 1	Prueba 2
Concentración de sulfatos (mg/L)	53,2	45,85
Concentración de fosfatos (mg/L)	2,6	2,48
Concentración de nitratos (mg/L)	0,28	0,05
Concentración de cloruros (mg/L)	1384,5	1313,5
pH tras electrólisis	12,96	12,37
pH tras posfiltrado	12,16	12,26
Conductividad (mS/cm)	6,92	5,34
Turbidez tras electrólisis (ntu)	302	287
Turbidez tras posfiltrado (ntu)	34,07	125
DQO (mg(O ₂)/L)	0	0,272
Sólidos totales (mg/L)	1666,6	5000
Sólidos volátiles (mg/L)	0	0
Sólidos fijos (mg/L)	1666,6	5000
Sólidos en suspensión (mg/L)	1428,57	641,025
Sólidos disueltos (mg/L)	238,03	4358,975
Sólidos en suspensión volátiles (mg/L)	1428,57	641,025
Sólidos en suspensión no volátiles (mg/L)	0	0

Tabla 4-5 Parámetros del agua tratada tras las pruebas 1 y 2. Se destaca en gris los parámetros que sobrepasan los valores permitidos por la norma para agua potable

Las primeras dos pruebas muestran que, a pesar de que el ensayo se realiza a voltaje constante, la variación de intensidad en la primera versión del montaje es mínima, el parámetro más problemático que se observó durante el proceso fue el pH, que se ha mantenido en valores por encima de 12, lejos del margen deseado. Por otra parte, estas dos primeras pruebas sí que demuestran una significativa reducción de sulfatos a lo largo de las pruebas de control realizadas y, como se puede observar en la tabla, la

concentración de sulfatos final se mantiene dentro del rango permisible para el agua potable (debajo de 500 mg/L), lo mismo ocurre con la concentración de nitratos, pero no con la de fosfatos y cloruros. La conductividad no alcanza los valores aceptados y tampoco la turbidez, aunque ésta última se debe mayoritariamente a la gran cantidad de carbonato de calcio que se ha desprendido de su celda. La turbidez se mejora tras el filtrado para determinar la cantidad de sólidos, cuyos resultados en la tabla muestran que tras el posterior filtrado, los valores se reducen a niveles aceptables, tanto en esos dos primeros casos como en los siguientes. La demanda química de oxígeno se mantiene en niveles aceptables, tanto en esas dos pruebas como en las posteriores.

Los siguientes resultados a mostrar son los parámetros analizados de las muestras obtenidas tras las pruebas 3, 4 y 5; que se presentan en la Tabla 4-6.

	Prueba 3	Prueba 4	Prueba 5
Concentración de sulfatos (mg/L)	286,6	30,51	69,71
Concentración de fosfatos (mg/L)	7,9	4,55	0
Concentración de nitratos (mg/L)	0,05	0,01	0
Concentración de cloruros (mg/L)	1739,5	2449,5	1242,5
pH tras electrólisis	11,88	10	12,51
pH tras posfiltrado	11,5	10,54	12,3
Conductividad (mS/cm)	6,73	6,04	6,21
Turbidez tras electrólisis (ntu)	116	124	116
Turbidez tras posfiltrado (ntu)	7,58	3,08	3,93
DQO (mg(O ₂)/L)	0,376	0,96	0,368
Sólidos totales (mg/L)	3333,3	1666,6	1666,6
Sólidos volátiles (mg/L)	0	1666,6	0
Sólidos fijos (mg/L)	3333,3	0	1666,6
Sólidos en suspensión (mg/L)	317,46	434,78	192,307
Sólidos disueltos (mg/L)	3015,84	1231,82	1474,293
Sólidos en suspensión volátiles (mg/L)	158,73	289,85	192,307
Sólidos en suspensión no volátiles (mg/L)	158,7	144,93	0

Tabla 4-6 Parámetros del agua tratada tras las pruebas 3, 4 y 5. Se destaca en gris los parámetros que sobrepasan los valores permitidos por la norma para agua potable

Las pruebas 3, 4 y 5 muestran resultados muy similares a las anteriores, destacando una leve disminución del pH debido al cambio de posición de la membrana catiónica, pero que aún no presenta

un valor aceptable. También se aprecia una total reducción de fosfatos en la prueba 5 que pone de manifiesto la influencia de la duración del proceso, que debe ser óptima ya que, en base a la experiencia de los ensayos, una larga duración del proceso implica que factores, como el pH, se disparen hacia valores considerablemente fuera de nuestros límites aceptados. Por lo que se debe de optimizar el tiempo de proceso conforme a la evolución del pH, captando el agua cuando su viraje entre en el rango deseado.

Los últimos parámetros a mostrar son los de las muestras tras las pruebas 6, 7 y 8; expuestos en la Tabla 4-7.

	Prueba 6	Prueba 7	Prueba 8
Concentración de sulfatos (mg/L)	45,82	340	246,98
Concentración de fosfatos (mg/L)	0	0	11,92
Concentración de nitratos(mg/L)	0	0	0
Concentración de cloruros (mg/L)	177,5	248,5	1952,5
pH tras electrólisis	10,88	10,13	8,3
pH tras posfiltrado	11,82	10,73	8,9
Conductividad (mS/cm)	2,18	2,3	6,01
Turbidez tras electrólisis (ntu)	82	88	40,71
Turbidez tras posfiltrado (ntu)	1,91	0,7	19,77
DQO (mg(O ₂)/L)	0,312	0,192	0,08
Sólidos totales (mg/L)	0	1666,6	1666,6
Sólidos volátiles (mg/L)	0	0	0
Sólidos fijos (mg/L)	0	1666,6	1666,6
Sólidos en suspensión (mg/L)	0	476,19	142,85
Sólidos disueltos (mg/L)	0	1190,41	1523,75
Sólidos en suspensión volátiles (mg/L)	0	0	0
Sólidos en suspensión no volátiles (mg/L)	0	476,19	142,85

Tabla 4-7 Parámetros del agua tratada tras las pruebas 6, 7 y 8. Se destaca en gris los parámetros que sobrepasan los valores permitido por la norma para agua potable

En las pruebas 6 y 7, la implantación del electrodo bipolar ha logrado una significativa reducción del pH hacia un valor próximo al límite aceptado. Respecto a la variación de intensidad del sistema en estas pruebas, ya no es tan estable como en las anteriores ya que hay una mayor variación de intensidad entre el electrodo bipolar y el cátodo, que entre el electrodo bipolar y el ánodo, eso es debido a que la resistencia variable entre el cátodo y el electrodo bipolar (membrana catiónica, solamente) es mucho

menor que la existente entre el electrodo bipolar y el ánodo (filtro carbón activo, filtro de papel y celda de carbonato de calcio). Aunque al principio del proceso la diferencia de intensidades es muy llamativa, a medida que avanza el ensayo la intensidad tiende a igualarse en ambas bandas mencionadas. Hay que destacar que en ambas pruebas se han cumplido los objetivos de reducción a rangos aceptables de sulfatos, cloruros, nitratos y fosfatos, también de la turbidez, pero no de la conductividad, que permanece fuera de rango tras todas las pruebas. La obtención de estos resultados proporciona una principal estimación de cuál debe de ser la duración óptima (aproximada) del proceso que garantice la reducción de los parámetros comentados.

La prueba 8 muestra la obtención de agua tratada con un valor de pH aceptable (entre 6,5 y 9,5). Dicha muestra de agua se obtuvo durante el momento óptimo del proceso en la fase de viraje de medio ácido a básico que se produce en la celda de obtención que contiene al electrodo bipolar. Sin embargo, hay parámetros que muestran valores inaceptables, como la concentración de fosfatos y cloruros, que hubieran sido más bajos si el tiempo de proceso hubiera sido mayor, aunque al aumentar ese tiempo del proceso hay que controlar más periódicamente que el pH de la celda de captación no vire hacia valores muy básicos saliéndose del rango óptimo.

Respecto a la concentración de sólidos en general, los valores en la muestra de agua tras el proceso electrolítico dependerán en gran medida de la cantidad de carbonato de sodio que se desprende de su celda (produciendo turbidez) y de las condiciones en la que haya sido captada el agua antes de la etapa de prefiltrado. Asimismo, hay que tener cuenta que los sólidos se eliminan mayoritariamente tras un posfiltrado que ha demostrado ser una etapa de necesaria implementación tras el proceso electrolítico, pues sin dicho posfiltrado no se llegaría a cumplir las especificaciones de potabilización en ninguna de las pruebas.

Para un mejor entendimiento acerca de la eficiencia del proceso, se mostrarán gráficamente los resultados obtenidos en las pruebas agrupándolos en función del parámetro analizado:

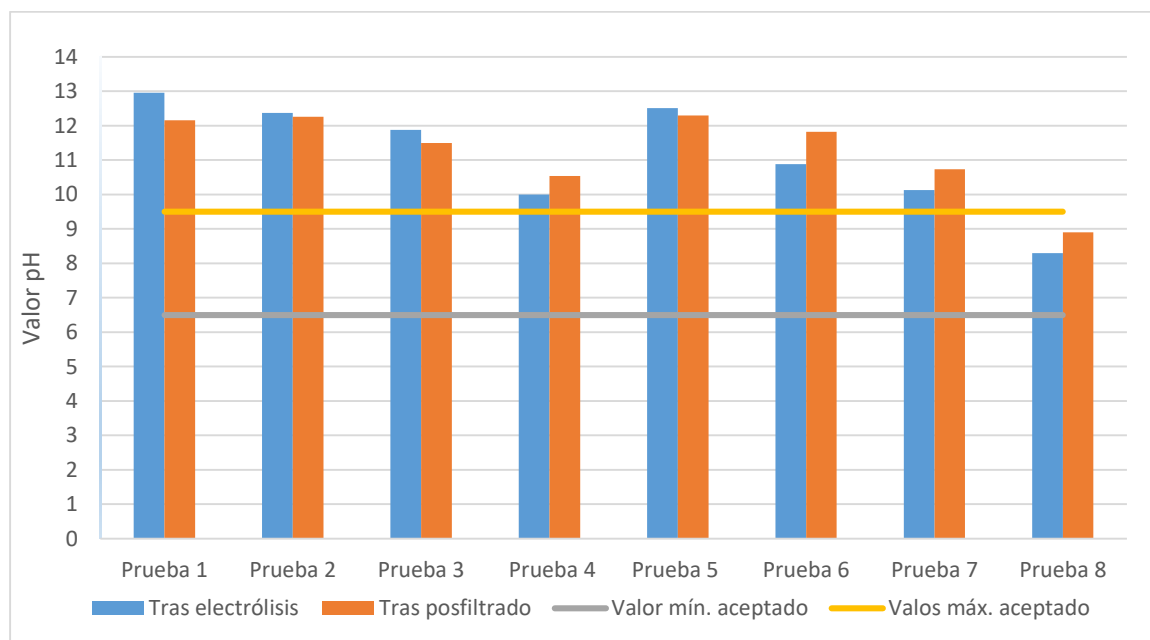


Figura 4-6 Resultados de pH de todas las pruebas

En la Figura 4-6 Resultados de pH de todas las pruebas se aprecia que el valor de pH, tanto tras electrólisis como tras el posfiltrado, sobrepasa el límite máximo permitido en las prueba 1 a 7, excepto en la prueba 8, la cual muestra un valor de pH aceptable según los rangos permisibles del agua potable.

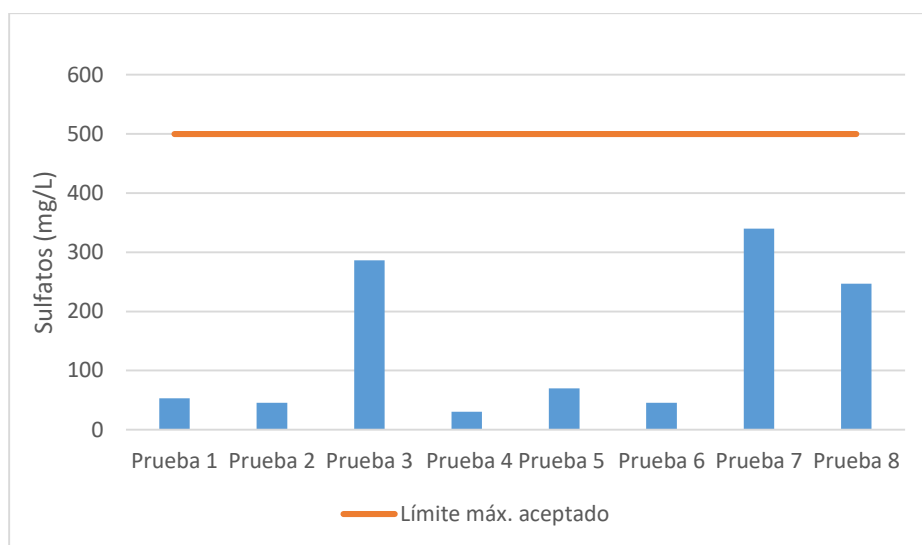


Figura 4-7 Resultados de la concentración de sulfatos de todas las pruebas

En la Figura 4-7 se demuestra que los resultados de la concentración de sulfatos obtenidos en todas las pruebas cumplen el requisito de potabilización al mostrar valores por debajo del límite máximo permitido, cabe destacar que en las pruebas 3, 7 y 8 la concentración final ha sido significativamente superior a las demás pruebas, ya que las condiciones de ensayo no han sido iguales y el tiempo de ejecución es distinto para cada prueba.

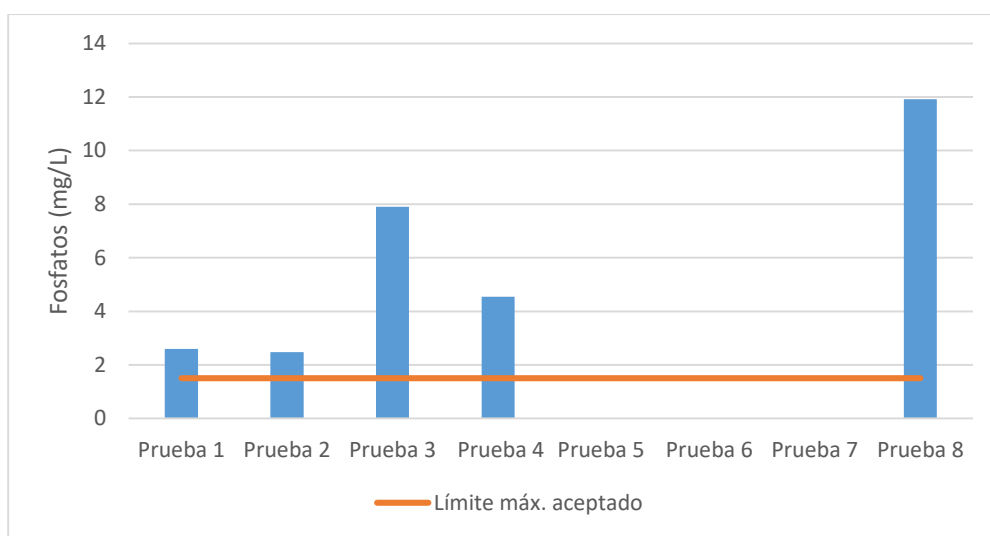


Figura 4-8 Resultados de la concentración de fosfatos de todas las pruebas

La Figura 4-8 presenta la concentración de fosfatos del agua tratada, la cual sobrepasa el valor máximo permitido en las pruebas 1, 2, 3, 4 y 8. Pero es totalmente reducida y eliminada en las pruebas 5, 6 y 7; mostrando una gran eficiencia del proceso para reducir la concentración de fosfatos, incluso eliminarla al completo. Por tanto, es aconsejable trabajar con electrodo bipolar ya que dos de las tres pruebas en las que se ha implementado la mejora han mostrado una total reducción de fosfatos.

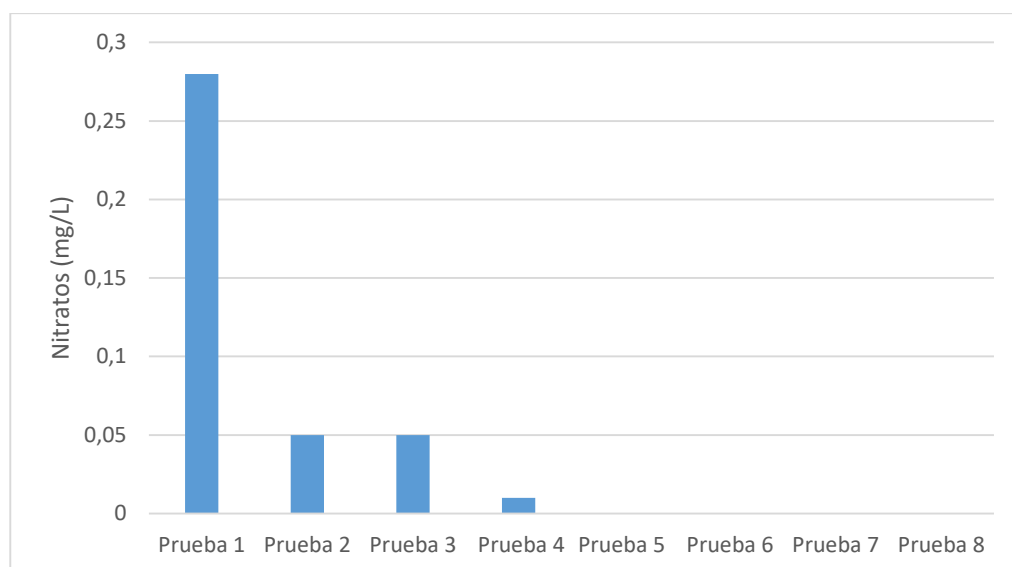


Figura 4-9 Resultados de la concentración de nitratos de todas las pruebas

El límite de nitratos máximo es 25 mg/L, por lo que todos los resultados mostrados en la Figura 4-9 cumplen el requisito para garantizar la potabilización respecto a ese parámetro. Hay que destacar que en las pruebas 5, 6, 7 y 8 se ha conseguido la total eliminación de nitratos en la muestra de agua, lo que prueba la eficiencia del sistema al respecto. Al igual que anteriormente, se debe resaltar que las tres pruebas que han sido realizada con electrodo bipolar han conseguido una total reducción de los nitratos y por tanto el electrodo bipolar demuestra ser una mejora efectiva de gran notoriedad.

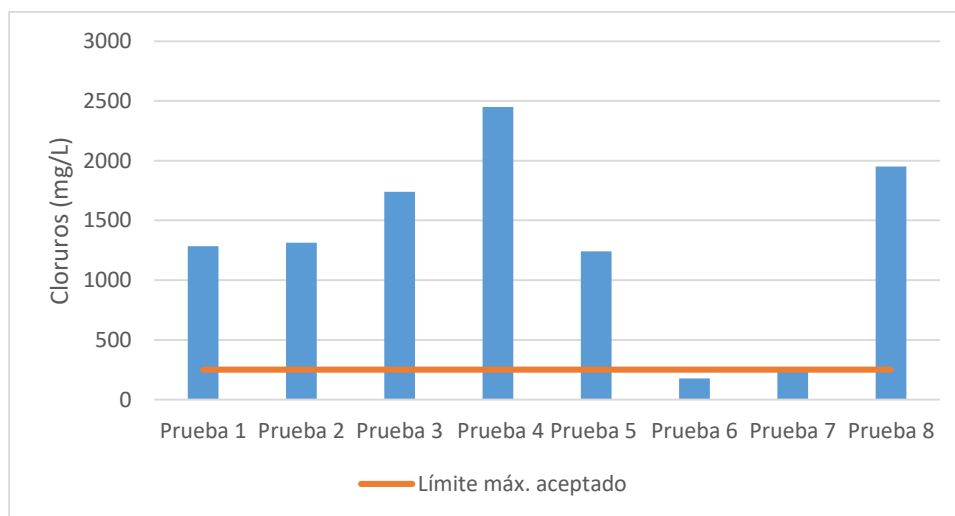


Figura 4-10 Resultados de la concentración de cloruros de todas las pruebas

Como se puede observar en la Figura 4-10, las únicas pruebas que han cumplido el objetivo de disminuir la concentración de cloruros por debajo del límite máximo permitido (para el agua potable) son las pruebas 6 y 7, aunque las demás pruebas no han cumplido el requisito, se demuestra una gran disminución de la concentración de sulfatos respecto a la condición del agua de mar en todas las pruebas, lo que induce a la idea de que la reducción de dicho parámetro depende en la mayor parte del tiempo de proceso, ya que el sistema sí que garantiza una reducción de cloruros.

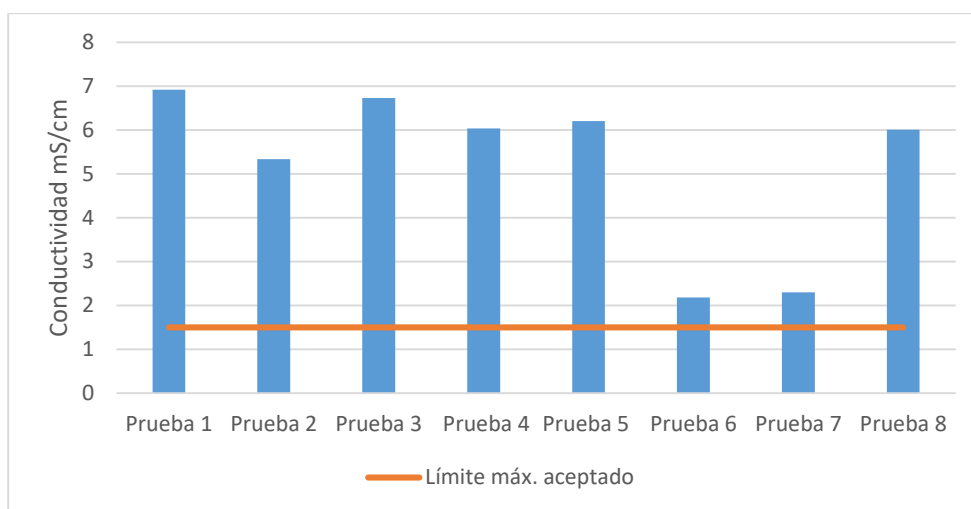


Figura 4-11 Resultados de la conductividad de todas las pruebas

Los valores de conductividad del agua tratada representados en la Figura 4-11 muestran que tras todas las pruebas se superan los valores máximos permitidos, por lo que el sistema necesita mejoras al respecto y una mejor optimización del proceso para centrar los resultados hacia rangos permisibles.

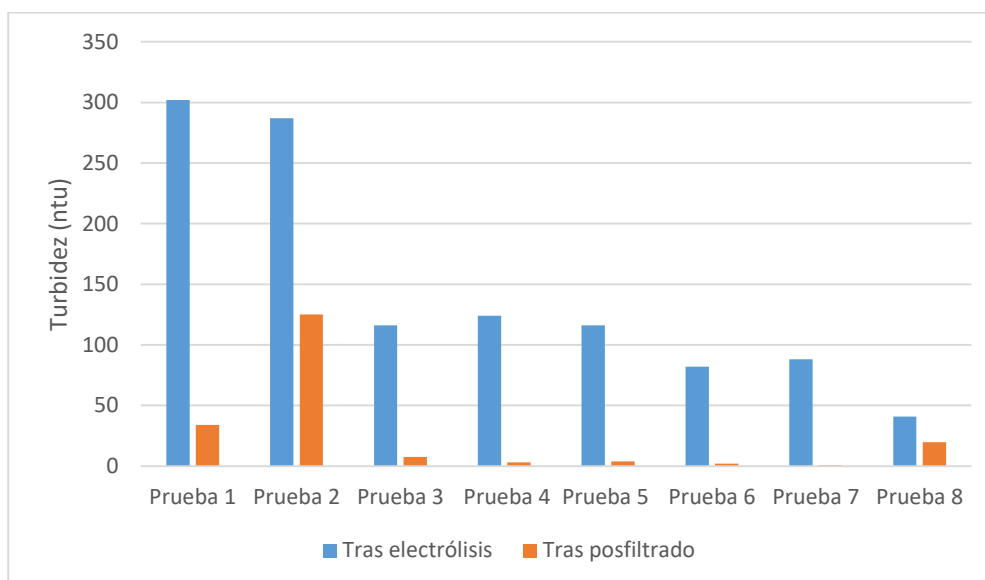


Figura 4-12 Resultados de la turbidez de todas las pruebas

La Figura 4-12 demuestra que los altos valores de turbidez obtenidos tras el proceso electrolítico no son aptos para considerar la potabilización del agua un valor permitido. Sin embargo, tras el posfiltrado sí que se produce una gran disminución de la turbidez acercándose al límite permitido, pero solamente las pruebas 4, 6 y 7 han logrado conseguir una disminución casi total entrando en el rango permisible debido a la eficiencia del posfiltrado que, aunque no garantiza la eliminación de la totalidad de los sólidos, en esas pruebas muestra una gran eficacia; teniendo en cuenta que la turbidez de partida tras la electrólisis presenta valores no tan desfasados como en las pruebas 1 y 2, lo que significaría menor cantidad de sólidos en suspensión y disueltos.

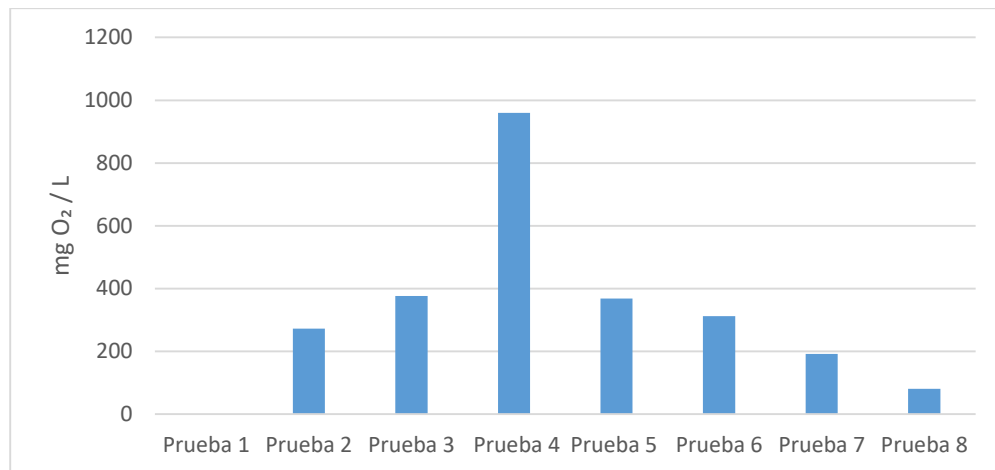


Figura 4-13 Resultados de la DQO de todas las pruebas

La Figura 4-13 presenta los valores de la demanda química de oxígeno de cada muestra de agua obtenida tras cada prueba, tras permanecer en reposo durante un gran periodo de tiempo, todas sobrepasan el requisito para considerar dicha agua como potable al presentar valores por debajo del límite máximo permitido (18 mg(O₂)/L).

4.3 Diseño en Autodesk Inventor

El montaje disponible ha sido diseñado en *Autodesk Inventor Professional* implementando mejoras en el diseño de las piezas para un prototipo que integre la fase de pretratamiento del agua y la posibilidad de un flujo continuo de agua gracias a unas aberturas de entrada y salida de agua, en las piezas de apoyo laterales, que conectan con la cavidad de las secciones. Los respectivos planos de cada pieza y del conjunto se encuentran disponibles en el Anexo II del presente estudio.



Figura 4-14 Diseño del montaje de celdas en Autodesk Inventor Professional

En el prototipo disponible, el pretratamiento debe ser realizado por separado antes de comenzar el llenado de las celdas. En la mejora integrada en el modelo diseñado en *Autodesk Inventor Professional* el filtrado y afino con carbón activo se realiza a través de tres piezas de forma tubular con encajes para el encastre de filtros.

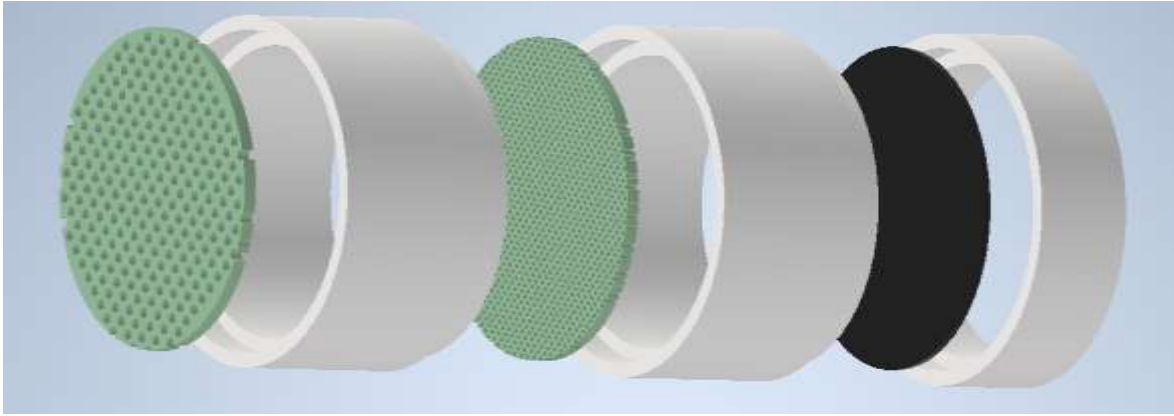


Figura 4-15 Conjunto de piezas de la etapa de prefiltrado

Para referir a las distintas celdas de forma más intuitiva, éstas serán numeradas (de ánodo a cátodo) conforme se muestra en la siguiente imagen de despiece:

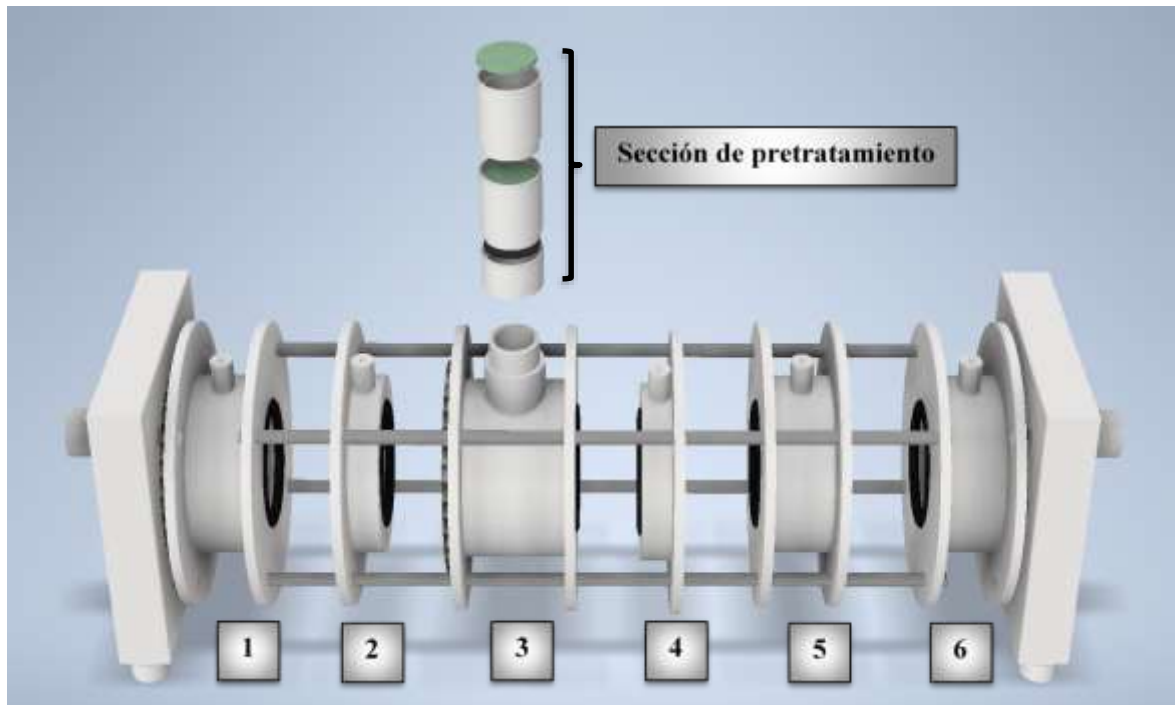


Figura 4-16 Despiece por secciones (realizado en Autodesk Inventor)

- **Sección 1:** Celda que contiene al ánodo.
- **Sección 2:** Celda con carbonato de calcio.
- **Sección 3:** Celda de entrada de agua, se ha diseñado con unas dimensiones diferentes al prototipo real, aumentando su longitud para permitir una mayor capacidad de agua entrante y añadiendo un orificio de encastre para la sección de pretratamiento.
- **Sección 4:** Celda con filtros de carbón activo y fibra de vidrio.
- **Sección 5:** Celda de captación del agua tratada, también será la que aloje al electrodo bipolar.
- **Sección 6:** Celda con la membrana de intercambio catiónico en la cara hacia la sección 5 y el cátodo en el lado del apoyo.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

Tras la experimentación y evaluación del proceso electrolítico con el fin de lograr los objetivos marcados al principio del presente estudio, obtención de hidrógeno y potabilización de agua, se ha llegado a la conclusión de que el sistema implementado es viable para tales metas, con la condición de la implementación de las mejoras probadas en los ensayos y la adición de las etapas de prefiltrado y posfiltrado antes y después del proceso electrolítico, respectivamente. Se destacan las siguientes conclusiones:

- El sistema ha mostrado la capacidad de disminución de los sulfatos, fosfatos, nitratos y cloruros concentrados en el agua de mar.
- Particularmente, en el caso de los fosfatos se ha podido apreciar que su concentración final tras todos los ensayos es muy similar, sabiendo que los ensayos se realizaron con distinta duración, eso demuestra la acción de los cambios realizados al montaje durante el proceso.
- El sistema muestra su aptitud para el ajuste del pH y la demanda química de oxígeno hacia valores aceptados que cumplen el propósito de potabilización perseguido.
- La cantidad de sólidos en las muestras y la turbidez implicada pone de manifiesto la necesidad de un posfiltrado tras el proceso electroquímico del agua para eliminar los sólidos y corregir la turbidez, como se ha demostrado en el estudio.
- La conductividad final y la demanda química de oxígeno en cada muestra de agua son los parámetros en los cuales no se han podido obtener valores aceptados, por lo que el sistema y la metodología necesitan revisiones y mejoras al respecto.
- Las obtenciones de resultados variables entre sí tras las 8 pruebas realizadas son razonadas por el funcionamiento del sistema de forma distinta en cada ensayo debido a la diferencia de duración de los mismos y a la diferencia de rangos de intensidad aplicada durante el proceso, lo que demuestra que para lograr una condición más óptima del proceso, este debería ser realizado a intensidad constante y no a voltaje constante.

- El diseño de un prototipo desarrollado en Autodesk Inventor ha permitido realizar una nueva versión del montaje que integre la fase de pretratamiento, agilizando de tal manera el proceso de potabilización y demostrando la sencillez en el diseño y características de un prototipo que permita aportar las capacidades investigadas.
- Respecto a la obtención de hidrógeno, el sistema ha demostrado su clara validez, obteniendo un flujo de hidrógeno puro controlable en función de la intensidad aplicada, lo que cumple los objetivos propuestos al comienzo del presente estudio en lo relevante a la obtención de recursos energéticos procedentes de fuentes de energía renovables.

5.2 Líneas futuras

Como líneas futuras en el ámbito investigado, se debería implementar un sistema cuyo montaje permitiese un acople de filtros en las celdas de manera más manejable y cómoda, y un llenado de las celdas más rápido; lo ideal sería un montaje en el que la geometría de las intersecciones permitiese un acople de las celdas sin necesidad de ejercer tanta presión en las piezas laterales para ensamblar el conjunto, pero manteniendo en todo momento una perfecta estanqueidad.

También se deberían realizar futuras pruebas a intensidad constante, como se mencionó anteriormente en las conclusiones, para contrastar con los resultados obtenidos a voltaje constante y, respecto a la obtención de hidrógeno, el desarrollo de un sistema de caudilímetro que permitiese la captación de hidrógeno y la medición de su flujo con menos tasa de error que en el presente estudio.

Por último, en el ámbito de la potabilización, los futuros estudios deberían desarrollar analíticas más completas, determinando parámetros que no han sido analizados en el presente estudio, como la determinación bacteriológica (bacterias, parásitos, organismos coliformes, etc.), la dureza o el contenido de metales pesados u otra sustancia tóxica.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] UNESCO, *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2020*. 2020.
- [2] ONU, “Agenda 2030 para el desarrollo sostenible.” Accessed: Jan. 26, 2021. [Online]. Available: <https://www.agenda2030.gob.es/objetivos/home.htm>.
- [3] Oms B, “Guías de la OMS para la calidad del agua potable,” *Agua saneamiento y salud ASS*. 2012, [Online]. Available: https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/gdwq3/es/.
- [4] “agua.org.mx.” <https://agua.org.mx/en-el-planeta/#cuanta-hay>.
- [5] J. Sohnle, “El Derecho al Agua,” *Rev. Jurid. l’Environnement*, vol. 32, no. 2, pp. 264–264, 2007.
- [6] Organización para la Cooperación Económica y el Desarrollo, “Climate Change, Water and Agriculture,” OECD, Jun. 2014. doi: 10.1787/9789264209138-en.
- [7] FAO, “El estado de los recursos de tierras y aguas del mundo,” 2012. <http://www.fao.org/3/b-i1688s.pdf>.
- [8] “AQUASTAT, el sistema de información sobre el agua de la FAO, informes 2014.” Accessed: Jan. 26, 2021. [Online]. Available: <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/main/indexesp.stm>.
- [9] “World Resources Institute.” Accessed: Jan. 21, 2021. [Online]. Available: <https://reliefweb.int/report/world/aqueduct-projected-water-stress-country-rankings>.
- [10] J. F. Vázquez, “El mundo actual del petróleo,” *Dialnet*, vol. 303, no. 2, pp. 1–21, 2008, [Online]. Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2671642>.
- [11] J. A. Matthews, “Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC),” in *Encyclopedia of Environmental Change*, 2014.
- [12] “Base de datos de gráficos.” www.epdata.es.
- [13] IRENA, “Perspectivas Mundiales de las Energías Renovable,” *Int. Renew. Energy Agency*, 2020, [Online]. Available: www.irena.org/publications.
- [14] J. Temple, “How to solve the big problem of renewable energy,” *MIT Technol. Rev.*, 2019.
- [15] W. Cole and A. W. Frazier, “Cost Projections for Utility- Scale Battery Storage Cost Projections for Utility- Scale Battery Storage,” *Natl. Renew. Energy Lab.*, no. June, p. NREL/TP-6A20-73222, 2019, [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/docs/fy19osti/73222.pdf>.
- [16] I. H. Cardona, “Desarrollo de nuevos materiales de electrodo para la obtención de Hidrógeno a partir de la electrólisis alcalina del agua,” pp. 1–308, 2012.

- [17] S. Alcalde, “Ventajas e inconvenientes del hidrógeno como combustible alternativo,” Oct. 2019. [Online]. Available: https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/ventajas-e-inconvenientes-hidrogeno-como-combustible-alternativo_14897.
- [18] J. D. Velásquez and J. F. Quiceno, “Diseño de un Sistema de Generación de Hidrógeno por electrólisis,” 2013.
- [19] C. Fernandez, “Sistema de Energía del Hidrogeno,” *Energética del Hidrogeno. Context. Estado a Actual y Perspect. Futur.*, pp. 91–126, 2005.
- [20] CIVILGEESK, “Fuentes de abastecimiento: Sistema de agua potable,” *civilgeeks.com*, 2020. http://www.cepes.org.pe/pdf/OCR/Partidos/agua_potable/agua_potable4%0Ahttp://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/5772/Capitulo2.pdf.
- [21] A. Martínez, “El agua en la atmósfera,” *Ciencia*, vol. 58, pp. 36–39, 2007.
- [22] NASA, “NASA Earth Observatory,” *Choice Rev. Online*, vol. 46, no. 05, pp. 46-2638-46–2638, 2009, doi: 10.5860/choice.46-2638.
- [23] J. . Ordoñez, “Aguas Subterráneas - Acuíferos,” 2011.
- [24] A. Martins, “¿Puede la desalinización ser la solución para la crisis mundial del agua? - BBC Mundo,” *¿Puede la desalinización ser la solución para la crisis mundial del agua?*, 2017. <http://www.bbc.com/mundo/noticias-39332148>.
- [25] S. Lin., “Seawater desalination technology and engineering in China: A review,” *Desalination*, vol. 498. Elsevier B.V., Jan. 15, 2021, doi: 10.1016/j.desal.2020.114728.
- [26] A. del Villar García, “El coste energético de la desalinización en el Programa A.G.U.A.,” *Investig. Geográficas*, no. 62, p. 101, Dec. 2014, doi: 10.14198/ingeo2014.62.07.
- [27] K. Elsaid, M. Kamil, E. T. Sayed, M. A. Abdelkareem, T. Wilberforce, and A. Olabi, “Environmental impact of desalination technologies: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 748, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141528.
- [28] E. Germán, Enrique; Dévora, Isiorda; González and N. Ponce Fernández, “Tecnicas para desalinizar agua de mar, Ra Ximhai, vol. 8, núm. 2,” El Fuerte, México, 2012.
- [29] M. Pérez Gómez and C. Fernández Baco, “Diseño de una planta desalinizadora de 20.000 m³/día basada en una tecnología de destilación multiefecto (MED),” Sevilla, 2017.
- [30] “Sarlux Project.” https://www.ide-tech.com/en/our-projects/sarlux-desalination-plant/?data=item_1.
- [31] A. Valero, J. Uche, and L. Serra, “La Desalación como alternativa al PHN,” *CIRCE, Univ. Zaragoza*, 2001, [Online]. Available: <http://circe.cps.unizar.es>.
- [32] “Conderchem Envitech Evaporadores,” <https://condorchem.com/es/evaporadores-al-vacio-de-multiple-efecto/>.
- [33] “Reliance Project.” https://www.ide-tech.com/en/our-projects/gujarat-reliance-project/?data=item_1.
- [34] C. Fritzmann, J. Löwenberg, T. Wintgens, and T. Melin, “State-of-the-art of reverse osmosis desalination,” Oct. 2007. doi: 10.1016/j.desal.2006.12.009.
- [35] “Fujairah 1.” <https://www.water-technology.net/projects/fujairah-1-independent-water-power-plant-expansion-uae/>.
- [36] J. Sohn, R. Valavala, J. Han, N. Her, and Y. Yoon, “Pretreatment in reverse osmosis seawater desalination: A short review,” *Environmental Engineering Research*, vol. 16, no. 4. Korean Society of Environmental Engineers, pp. 205–212, 2011, doi: 10.4491/eer.2011.16.4.205.

- [37] “Llobregat.” <http://www.gencat.cat/especial/prat/cas/funciona.htm>.
- [38] B. Castillo, I. Pilatowsky, and M. Castillo, “Análisis del potencial de la tecnología de congelación/fusión para la desalinización del agua de mar utilizando la energía termo solar,” *Ingeniantes*, vol. 1, pp. 1–9, 2014.
- [39] E. Zara, “Desalinización de Agua del Mar mediante Energías Renovables,” *Plataforma Sol. Almer. CIEMAT*, pp. 199–225, 2000.
- [40] RAE, “Real Academia de la lengua,” 2021. <http://www.rae.es/rae.html>.
- [41] K. J. Laidler, “Historia de la electrólisis,” *Educ. Química*, vol. 1, no. 3, p. 128, Aug. 2018, doi: 10.22201/fq.18708404e.1990.3.66993.
- [42] C. Coutanceau, S. Baranton, and T. Audichon, “Hydrogen Electrochemical Production,” in *Hydrogen Electrochemical Production*, Elsevier, 2018, pp. 1–6.
- [43] “Energiamadre.com.” <https://1.bp.blogspot.com/-aMv8wnVgKdc/VAzHYZWDDHI/AAAAAAAAAGQ/75fokwt7vmU/s1600/electrolisis-www-energiamadre-com.jpg>.
- [44] L. F. Brown, “A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 26, no. 4, pp. 381–397, 2001, doi: 10.1016/S0360-3199(00)00092-6.
- [45] R. Williams, “Hydrogen production from coal and coal bed methane, PU/CEES report No. 309.” 1998.
- [46] X. L. Yan and R. Hino, *Nuclear Hydrogen Production Handbook, Green Chemistry and Chemical Engineering*. 2011.
- [47] F. S. Lau *et al.*, “Techno-Economic Analysis of Hydrogen Production by Gasification of Biomass.”
- [48] M. Fernandez and A. M. Alcaraz, “Gasificación integrada a ciclos integrados. Boletín IIE, vol. 25, num. 5,” 2001.
- [49] M. J. Prins, K. J. Ptasinski, and F. J. Janssen, “From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency,” *Energy*, vol. 32, no. 7, pp. 1248–1259, 2007, doi: 10.1016/j.energy.2006.07.017.
- [50] G. T. Hong and M. H. Spritzer, “Supercritical Water Partial Oxidation, Proceedings of the 2002 US DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-610-32405,” 2002.
- [51] I. Dincer, “Green methods for hydrogen production,” in *International Journal of Hydrogen Energy*, Jan. 2012, vol. 37, no. 2, pp. 1954–1971, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.173.
- [52] P. T. sekoai and M. O. Daramola, “Biohydrogen production as a potential energy fuel in South Africa,” *Biofuel Research Journal*, vol. 2, no. 2, pp. 223–226, 2015, doi: 10.18331/BRJ2015.2.2.3.
- [53] “Algae world news CHLAMYDOMONAS REINHARDTII.” Accessed: Jan. 24, 2021. [Online]. Available: <https://news.algaeworld.org/2020/02/genome-sequence-of-chlamydomonas-reinhardtii-submitted-to-nasa-genelab-data-repository/>.
- [54] D. Das and T. N. Veziroglu, “Advances in biological hydrogen production processes,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 21, pp. 6046–6057, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.098.
- [55] A. Vázquez and F. Hurtado, “Principios De Electrodeposición,” *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencia y Nanotecnología*, vol. 9, no. 16, p. 96, 2016, [Online]. Available: http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/principios_de_electrolisis.pdf.

- [56] H. Zhang, G. Lin, and J. Chen, "Evaluation and calculation on the efficiency of a water electrolysis system for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 20, pp. 10851–10858, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.088.
- [57] A. Goñi-Urtiaga, D. Presvytes, and K. Scott, "Solid acids as electrolyte materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis: Review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 4, pp. 3358–3372, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.09.152.
- [58] O. Ulleberg, "Modeling of advanced alkaline electrolyzers a system," *Hydrog. Energy*, vol. 28, pp. 21–33, 2003, [Online]. Available: http://ac.els-cdn.com/S0360319902000332/1-s2.0-S0360319902000332-main.pdf?_tid=9de625b8-a749-11e2-af8d-00000aab0f6b&acdnat=1366194721_e2bd5a3ec87dd1ed6fb5af4c9b55380e.
- [59] F. Barbir, "PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources," *Sol. Energy*, vol. 78, no. 5, pp. 661–669, 2005, doi: 10.1016/j.solener.2004.09.003.
- [60] A. Pandiyan, A. Uthayakumar, R. Subrayan, S. W. Cha, and S. B. Krishna Moorthy, "Review of solid oxide electrolysis cells: a clean energy strategy for hydrogen generation," *Nanomater. Energy*, vol. 8, no. 1, pp. 2–22, 2019, doi: 10.1680/jnaen.18.00009.
- [61] A. Hauch, *Performance and Durability of Solid Oxide Electrolysis Cells*, vol. 37, no. October. 2006.
- [62] J. S. Herring, J. E. O'Brien, C. M. Stoots, G. L. Hawkes, J. J. Hartvigsen, and M. Shahnam, "Progress in high-temperature electrolysis for hydrogen production using planar SOFC technology," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 4, pp. 440–450, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.06.061.
- [63] R. Hino, K. Haga, H. Aita, and K. Sekita, "R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 233, no. 1–3, pp. 363–375, 2004, doi: 10.1016/j.nucengdes.2004.08.029.
- [64] K. Mohammadi and M. R. Malayeri, "Curved electrodialysis membranes: an innovative approach to enhance ion separation in EDMEM stacks," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 29, pp. 13367–13376, 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1057870.
- [65] S. Maria, A. Gonzáles, M. García, and J. Zarzo, "Guía de Desalacion: aspectos Tecnicos y sanitarios en la produccion d agua de consumo humano," *Minist. Sanid. Y Política Soc.*, p. 206, 2009.
- [66] M. Sillanpää and M. Shestakova, *Electrochemical Water Treatment Methods*. 2017.
- [67] J. Feijoo, X. R. Nóvoa, T. Rivas, and L. M. Ottosen, "Enhancing the efficiency of electrochemical desalination of stones: a proton pump approach," *Mater. Struct. Constr.*, vol. 51, no. 4, 2018, doi: 10.1617/s11527-018-1224-x.
- [68] J. Feijoo, Nóvoa X.R., Rivas T, Mosquera MJ, Taboada J, Montojo C, "Granite desalination using electromigration. Influence of type of granite and saline contaminant. J Cult Herit 14(5)," 2012.
- [69] M. Martínez Guanter, "Caracterización de membranas cerámicas mediante técnicas electroquímicas para aplicaciones electrodialíticas," 2015.
- [70] J. Feijoo, Matyscak O., Ottosen LM, Rivas T, "Electrokinetic desalination of protruded areas of stone avoiding the direct contact with electrodes. Mater Struct," 2017.
- [71] J. Feijoo Conde, Rivas Brea, T.; Novoa Rodríguez, X. R.; Ottosen, L. M.; Matyscak, "Electrokinetic Method and Device for extracting ions from a porous structure. Patent WO/2017/103298," 2017.
- [72] J. Feijoo, X. R. Nóvoa, T. Rivas and L. M. Ottosen, "Enhacing the efficiency of electrochemical

desalination of stones: A proton pump approach. *Materials and Structures*,” 2018. doi: 10.1617/s11527-018-1224-x.

- [73] J. Feijoo, L. M. Ottosen, O. Matyscak, “Electrokinetic Desalination of a Farmhouse Applying a Proton Pump Approach. First in Situ Experience. *Constr. Build. Mater.*,” 2020.
- [74] J. Feijoo, T. Rivas, X.R. Nóvoa, “New double electrode system for the electrochemical desalination of building stones, *Int. J. Archit. Herit.*,” 2018. doi: <https://doi.org/10.1080/15583058.2018.1561962>.

ANEXO I: METODOLOGÍA PARA LA MEDICIÓN Y DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL AGUA A ANALIZAR

DETERMINACIÓN DE pH

El valor del pH puede ser medido de manera precisa mediante un potenciómetro (también conocido como pH-metro) que utiliza un electrodo de referencia y un electrodo de vidrio sensible al ion de hidrógeno para determinar la diferencia de potencial que define un cierto nivel de pH. Además, el pH puede ser medido mediante indicadores, que consisten en ácidos o bases débiles que presentarán diferente color según el pH de la muestra; es un método menos preciso que el anterior, pero sirve para una estimación. Generalmente se emplea un papel impregnado con una mezcla de indicadores, dicho papel cambiará de color al ser empapado con la muestra. En las pruebas de control durante el proceso de electrólisis se ha usado papel indicador para estimar la evolución del pH y en la muestra final se ha empleado el potenciómetro para obtener el valor exacto.

El potenciómetro utilizado para el presente estudio es el modelo Edge HI2020 de la marca Hanna Instruments, consiste un innovador pH-metro que ofrece precisión y versatilidad. El Edge también mide conductividad y oxígeno disuelto y reconoce automáticamente el tipo de sensor digital conectado, sus datos de calibración y número de serie. Además, puede utilizarse como equipo de sobremesa, de pared o tableta portátil.

DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD

La conductividad se mide con equipos que tienen una sonda electrónica que aplica un voltaje entre dos electrodos, la disminución de voltaje se usa para medir la resistencia del agua que se cambia por conductividad.

Para la medición se ha utilizado un medidor SevenGo Duo Pro de la marca Mettler Toledo que consiste en un medidor portátil profesional y hermético de dos canales con una amplia memoria de datos cuyas combinaciones de parámetros de medición incluyen pH y conductividad; pH, concentración de iones y oxígeno disuelto; o pH, concentración de iones y conductividad. Es un medidor fácil de usar ya que la pinza de electrodo incorporada y su diseño ergonómico permiten tomar lecturas con una sola mano, y posee un menú integrado con teclas de función y lecturas muy intuitivo.

DETERMINACIÓN DE SULFATOS

En el caso de los sulfatos, el método empleado para su determinación se basa en la precipitación del ion sulfato como sulfato de bario en medio acético. La luz absorbida por la suspensión se mide en un espectrofotómetro a 425 nm con referencia a un blanco de agua destilada.

El procedimiento para realizar la recta de calibrado es el siguiente:

1. Se prepararán un tubo de ensayo como muestra en blanco, únicamente 15 mL de agua destilada.
2. Se prepararán las muestras, disponiendo 6 tubos con 15 mL de agua destilada a los que se les añadirán diferentes volúmenes de disolución patrón de ion sulfato cuya concentración es de 515 mg/L; dichos volúmenes a añadir serán 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 y 1,2 mL. La concentración de ion sulfato de cada una de las muestras se calcula mediante la siguiente expresión:

$$C(\text{mg de } SO_4^{=}/L) = \frac{V \cdot 515}{15 + V}$$

3. Para poder realizar la medición de la absorbancia mediante el espectrofotómetro se debe añadir reactivo de bario (20g de acetato de bario + 75 ml de ácido acético (10N) + 25 ml de goma arábiga al 5%, una vez preparada la disolución se filtra antes de usarla). A cada tubo de ensayo se le añade 0,5 mL de reactivo de bario, se agita y se deja reposar durante 1 minuto. Este proceso debe de hacerse consecutivamente con todas las muestras para poder realizar las medidas justo después del minuto de reposo.
4. A continuación, se llenan $\frac{3}{4}$ partes de una cubeta del espectrofotómetro con la muestra en blanco, se introduce en el espectrofotómetro y se realizan los ajustes correspondientes (ajuste referencia blanco a 425 nm). Seguidamente, para cada una de las muestras, se llenan las cubetas ($\frac{3}{4}$ partes) y se mide la absorbancia con el espectrofotómetro.
5. En una hoja de cálculo se representan los valores de absorbancia de las diferentes muestras de calibrado frente a su concentración de ion sulfato, representándolos gráficamente. De la gráfica obtenida se obtendrá la expresión que permitirá calcular la concentración de sulfatos de una muestra cualquiera según su absorbancia.

Disolución patrón de ión sulfato (mL)	Concentración (mg/L)	Absorbancia (425 nm)
0	0	0
0,2	6,776	0,062
0,4	13,376	0,096
0,6	19,807	0,141
0,8	26,076	0,242
1	32,187	0,262
1,2	38,148	0,34

Tabla A1-1 Valores de concentración de sulfatos y absorbancia asociada

La siguiente figura muestra la representación de los valores de concentración de sulfatos (eje X) frente a los de absorbancia medida (eje Y):

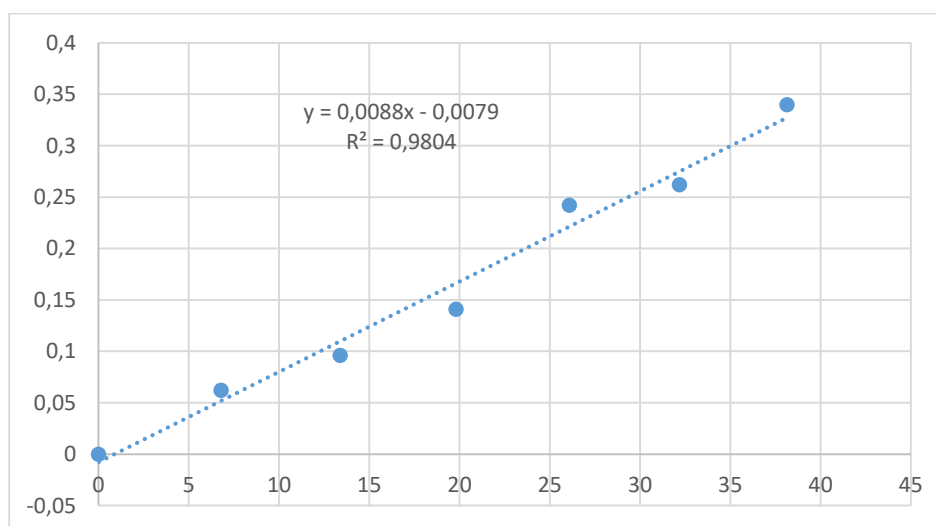


Figura A1-1 Recta de calibrado de sulfatos

Una vez obtenida la recta de calibrado, ya se puede realizar el proceso para determinar la concentración de sulfatos de la muestra problema (muestra de agua a analizar). Para ello, se añaden en un tubo de ensayo 14 mL de agua destilada junto a 1 mL de muestra problema y, al igual que el procedimiento descrito anteriormente, se añaden 0,5 mL de reactivo de bario, se agita, se deja reposar 1 minuto y se mide su absorbancia. La expresión de la recta de calibrado determinará la concentración de

sulfatos de la muestra problema, es muy importante tener en cuenta la disolución de la muestra (1:14). Así pues, la concentración final de sulfatos se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{Concentración de sulfatos (mg/L)} = \frac{\text{Absorbancia} + 0,0079}{0,0088} \times 15$$

DETERMINACIÓN DE FOSFATOS

Para la determinación de fosfatos se utiliza la reacción del ion fosfato con el molibdato amónico, produciéndose ácido fosfomolibdico. Posteriormente, éste por la acción del cloruro de estaño (II) se reduce a azul de molibdeno (Mo^{+3}) que, como su nombre indica, posee una coloración azul intensa que es directamente proporcional a la concentración de ión fosfato presente en el agua. La luz absorbida por la disolución se mide en un espectrofotómetro a 690 nm con referencia a un blanco.

Antes de comentar cómo realizar la recta de calibrado para determinar la concentración de fosfatos, se detallarán los reactivos que se van a usar en el procedimiento:

- Reactivo A: 25g de molibdato amónico + 280 ml de ácido sulfúrico concentrado) en 1 litro de agua
- Reactivo B: 2,5g de cloruro de estaño (II) dihidratado en 100 ml de glicerina.

El proceso para realizar la recta de calibrado es el siguiente:

1. Se prepararán un tubo de ensayo como muestra en blanco, únicamente 7,5 mL de agua destilada.
2. Se prepararán las muestras, disponiendo 6 tubos con 7,5 mL de agua destilada a los que se le añadirán diferentes volúmenes de disolución patrón de ion fosfato cuya concentración es de 50mg/L; dichos volúmenes a añadir serán 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 y 0,6 mL (se deben pasar 5 o 6 mL de disolución patrón a un tubo de ensayo y pipetear desde ese tubo, en ningún caso se pipeteará de la botella que contiene la disolución). La concentración de ion sulfato de cada una de las muestras se calcula mediante la siguiente expresión:

$$C(\text{mg de } \text{PO}_4^{3-} / \text{L}) = \frac{V \cdot 50}{7,5 + V}$$

3. A cada tubo de ensayo se le añade 0,5 mL de reactivo A (no se debe pipetear desde la botella que contiene el reactivo, sino desde otro frasco al que se pase la cantidad necesaria), se agita, se le añaden 3 gotas de reactivo B, se vuelve a agitar y se deja reposar durante 10 minutos (para dar tiempo a que la reducción sea completa).
4. A continuación, se realizan las mediciones de absorbancia de las muestras en el espectrofotómetro (como en el caso de los sulfatos), introduciendo primero la referencia de la muestra en blanco y luego las distintas muestras en cubetas, de manera ordenada y consecutiva.
5. En una hoja de cálculo se representan los valores de absorbancia de las diferentes muestras de calibrado frente a su concentración de ion fosfato, representándolos gráficamente. De la gráfica obtenida se obtendrá la expresión que permitirá calcular la concentración de fosfatos de una muestra cualquiera según su absorbancia.

Ión fosfato (mL)	Concentración (mg/L)	Absorbancia (690 nm)
0	0	0
0,1	0,657	0,123
0,2	1,298	0,23
0,3	1,923	0,356
0,4	2,531	0,44
0,5	3,125	0,584
0,6	3,703	0,642

Tabla A1-2 Valores de concentración de fosfatos y absorbancia asociada

La siguiente figura muestra la representación de los valores de concentración de fosfatos (eje X) frente a los de absorbancia medida (eje Y):

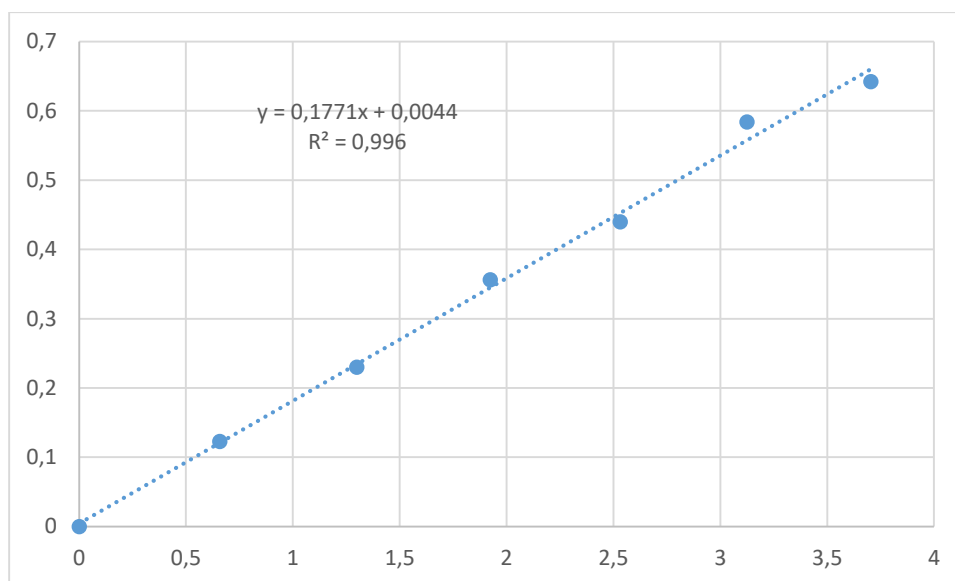


Figura A1-2 Recta de calibrado de fosfatos

Una vez obtenida la recta de calibrado, ya se puede realizar el proceso para determinar la concentración de fosfatos de la muestra problema. Para ello, se añaden en un tubo de ensayo 6,5 mL de agua destilada junto a 1 mL de muestra problema, se le añade 0,5 mL de reactivo A, se agita, se le añaden 3 gotas de reactivo B, se vuelve a agitar, se deja reposar durante 10 minutos y se mide su absorbancia (con referencia a la muestra en blanco). La expresión de la recta de calibrado determinará la concentración de fosfatos de la muestra problema, en este caso también es muy importante tener en cuenta la disolución de la muestra (1:6,5). Así pues, la concentración final de fosfatos se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{Concentración de fosfatos (mg/L)} = \frac{\text{Absorbancia} - 0,0044}{0,1771} \times 7,5$$

DETERMINACIÓN DE NITRATOS

El método para determinar la concentración de nitratos también emplea la técnica de la recta de calibrado, pero a diferencia de los anteriores casos de sulfatos y fosfatos, la absorbancia del ion nitrato se medirá en ultravioleta comparando las medias a dos longitudes de onda distintas, 220 nm y 275 nm.

Los reactivos necesarios serán los siguientes:

- Disolución patrón de KNO_3 $7,14 \cdot 10^{-3}$ M
- Ácido clorhídrico 1 M

Para realizar la curva de calibrado se preparan distintas disoluciones de nitrato de concentración conocida a partir de la disolución patrón en recipientes de 50 mL y se medirá la absorbancia a 220 nm y 275 nm, siendo la diferencia de ambas absorbancias el verdadero valor de referencia que se tomará como absorbancia. En base a la experiencia propia durante el estudio y a la exquisitez en la precisión de la medición, es muy importante que las cubetas para la medición en el espectrofotómetro sean cubetas de cuarzo y que las disoluciones preparadas sean agitadas y se dejen en reposo durante 10 minutos antes de la medición. En la siguiente tabla se detallan los distintos volúmenes de cada disolución de muestra, la concentración de nitrato y la absorbancia correspondiente.

KNO_3 $7,12 \cdot 10^{-3}$ M (mL)	Agua destilada (mL)	HCl 1M (mL)	Concentración (mg/L)	Abs. (220 nm) - Abs. (275 nm)
0	49	1	0	0
2	47	1	17,36	0,995
1,5	47,5	1	13,01	0,78
1	48	1	8,59	0,529
0,5	48,5	1	4,34	0,253
0,4	48,6	1	3,47	0,204
0,3	48,7	1	2,6	0,152
0,2	48,8	1	1,74	0,1
0,1	48,9	1	0,87	0,043

Tabla A1-3 Datos de muestras de disolución ión nitrato

Representando la concentración de ión nitrato (eje X) frente a la absorbancia medida (eje Y) obtenemos la recta de calibrado:

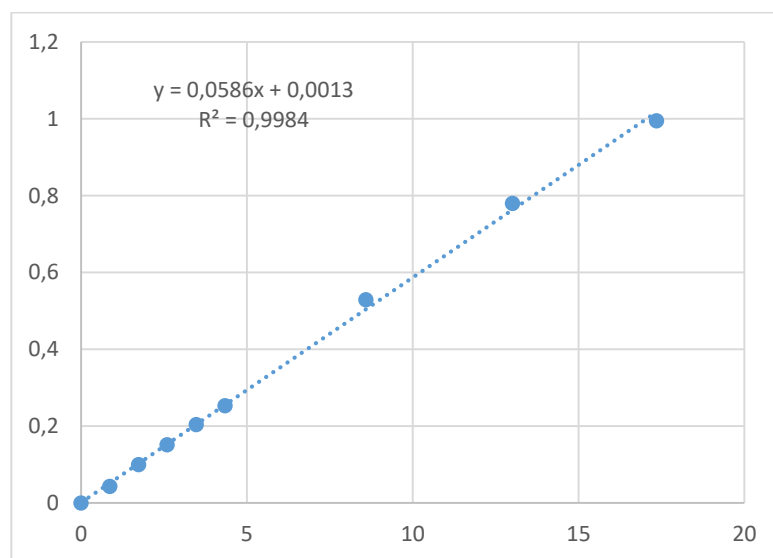


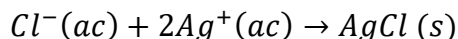
Figura A1-3 Recta de calibrado de nitratos

Una vez obtenida la recta de calibrado, ya se puede realizar el proceso para determinar la concentración de fosfatos de la muestra problema. Para ello, se añaden en un tubo de ensayo 48 mL de agua destilada junto a 1 mL de muestra problema y 1 mL de ácido clorhídrico 1M, se agita y se deja en reposo durante 10 minutos. Luego se mide la absorbancia a 220 nm y 275 nm (con referencia a la muestra en blanco) usando cubetas de cuarzo. La diferencia entre los dos valores de absorbancia será la absorbancia con la que, a través de la recta de calibrado, obtendremos la concentración de la muestra problema. La expresión a usar será la siguiente:

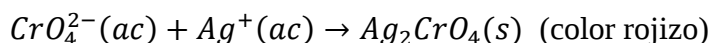
$$\text{Concentración de nitratos (mg/L)} = \frac{\text{Absorbancia} - 0,0013}{0,0586}$$

DETERMINACIÓN DE CLORUROS

Para determinar la concentración de cloruros emplearemos una valoración a la disolución muestra con nitrato de plata (AgNO_3). Al añadir la disolución de nitrato de plata, los cloruros se van precipitando en forma de cloruro de plata:



El punto final de la valoración se pone de manifiesto, al producirse un cambio de color permanente de amarillo a rojo, debido a la formación de un segundo precipitado de cromato de plata, lo que indica que todos los iones de cloruro han precipitado.



En primer lugar, se prepara una muestra en blanco. Para ello, se miden 50 mL de agua destilada y se vierten en un matraz Erlenmeyer y se adicionan 4 gotas de cromato potásico (50 g/L de disolución) mediante una pipeta Pasteur (con lo que el agua se torna de color amarillo). A continuación, se realizará la valoración con una disolución de nitrato de plata 0,1M añadiéndola gota a gota mediante una bureta y agitando el matraz tras cada gota hasta que se produzca el viraje de amarillo a rojo permanente (anotando el volumen de AgNO_3 0,1M requerido).

En segundo lugar, se preparará y valorará la muestra problema. Para ello se diluye 1 mL de muestra de agua con 49 mL de agua destilada, los 50 mL de disolución problema se vierten en un matraz Erlenmeyer y se añaden 4 gotas de cromato potásico tonándose la disolución de color amarillo. A continuación, se valorará siguiendo el mismo procedimiento comentado anteriormente (anotando el volumen de AgNO_3 0,1M requerido).

Finalmente, se determinará el gasto de disolución de nitrato de plata y se calculará la cantidad de cloruros presentes en la muestra mediante la siguiente expresión:

$$\text{Concentración de cloruros (mg/L)} = \frac{(A - B) \cdot M \cdot 35,5 \cdot 1000}{V}$$

Donde:

A = mL de nitrato de plata 0,1M gastados en la muestra problema.

B = mL de nitrato de plata 0,1M gastados en la muestra en blanco.

M = molaridad de nitrato de plata.

V = Volumen de alícuota problema (mL).

Como la muestra problema se ha medido diluida, se debe tener en cuenta la dilución de la muestra (1:49) para el cálculo final del valor final de cloruros, por lo que la expresión final de concentración de cloruros será la siguiente:

$$\text{Concentración de cloruros (mg/L)} = \frac{(A - B) \cdot M \cdot 35,5 \cdot 1000}{V} \cdot 50$$

DETERMINACIÓN DE LA TURBIDEZ

La turbidez se mide en unidades nefelométricas de turbidez (ntu) y el instrumento empleado para la medición es el nefelómetro o turbidímetro, que mide la intensidad de la luz dispersada a 90 grados cuando un rayo de luz pasa a través de una muestra de agua. Para la medición se ha utilizado un turbidímetro portátil modelos LW-TN3024 cuya fuente de luz consiste en un LED que emite luz de 850 nm de longitud de onda y que es detectada por un foto-diodo, el tiempo de respuesta es menor a 10

segundos, el volumen de muestra requerido es de 10 mL y se debe operar con una temperatura de muestra no mayor a 50°C.

DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

Antes de explicar el proceso de determinación, se destacarán los reactivos necesarios que se mencionarán posteriormente:

- Dicromato de potasio (disolución digestora)
- Reactivo de ácido sulfúrico (disolución catalítica)
- Solución indicadora de ferroína
- Sulfato ferroso de amonio 0,25M (disolución valoradora)

El proceso se realiza a alta temperatura (150°C), empleando sulfato de plata como catalizador y dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$) en medio ácido (en cantidad conocida) como oxidante. La cantidad de oxígeno para realizar la oxidación se estima con la diferencia entre el dicromato inicial y el sobrante, que se determina por valoración con la disolución de hierro ferroso empleando ferroína como indicador, esa diferencia será la cantidad de dicromato consumido para oxidar la materia orgánica y será equivalente a la cantidad de oxígeno demandada.

El procedimiento a seguir antes de realizar la valoración y los cálculos de DQO es el siguiente:

1. Se toman dos tubos de vidrio con tapón de rosca, a cada uno se le añadirán varias vueltas de parafilm en la parte de la rosca y se marcarán como “tubo 1” y “tubo 2”. En el tubo 1 se vierten 2,5 mL de agua destilada y en el tubo 2 se vierten 2,5 mL de agua de la muestra problema.
2. A cada uno de los tubos se le añaden 1,5 mL de disolución digestora y 3,5 mL de disolución catalítica, se cierran y agitan lentamente.
3. Introducir los tubos en un reactor a 150°C durante 2 horas, tiempo suficiente para que finalice la reacción de oxidación.
4. Una vez realizada la oxidación, se verterá el contenido de cada tubo en matraces Erlenmeyer de 50 mL, lavando el interior del tubo con agua destilada para disolver los restos y asegurar que todo el contenido se añada al matraz Erlenmeyer. Tras esto, a cada tubo se le añadirán dos gotas de ferroína y se agitarán suavemente.

A continuación, se procederá a la valoración del exceso de dicromato con la disolución de sulfato amónico ferroso (de concentración conocida). En este proceso los iones Fe^{+2} en la disolución valoradora se oxidan a Fe^{+3} , mientras que los iones $Cr_2O_7^{2-}$ procedentes se reducen a Cr^{+3} :

Semireacción de oxidación: $Fe^{+2} \leftrightarrow Fe^{+3} + e^-$

Semireacción de reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$

Reacción total: $6Fe^{+2} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \leftrightarrow 6Fe^{+3} + 2Cr^{+3} + 7H_2O$

El punto final de la valoración se alcanzará cuando el color de la disolución vira a rojo (previamente a ese punto se observará un tono gris azulado), esto ocurrirá cuando la cantidad de iones Fe^{+2} sea equivalente a la de iones $Cr_2O_7^{2-}$. A partir del volumen de disolución valoradora empleado se determinará los iones equivalentes Fe^{+2} y, por lo tanto, también los equivalentes $Cr_2O_7^{2-}$.

$$Equivalentes (Fe^{+2}) = V_{(D.valoradora)} \cdot M_{(D.valoradora)}$$

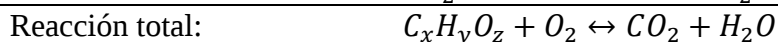
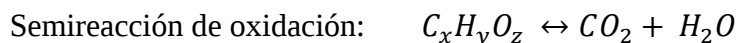
En el tubo 1 habrá una cantidad de iones $Cr_2O_7^{2-}$ igual a la añadida inicialmente, al no existir materia orgánica en la mezcla inicial, mientras que en el tubo 2, donde inicialmente sí había materia orgánica, habrá una cantidad de iones $Cr_2O_7^{2-}$ inferior a la inicial. Por consiguiente, la cantidad de dicromato consumida se evaluará del siguiente modo:

Tubo 1: Equivalentes (Fe^{+2}) = Equivalentes ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$)_{iniciales}

Tubo 2: Equivalentes (Fe^{+2}) = Equivalentes ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$)_{sin reaccionar}

$\text{Equivalentes } (\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})_{\text{consumidos}} = \text{Equivalentes } (\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})_{\text{iniciales}} - \text{Equivalentes } (\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})_{\text{sin reaccionar}}$
--

La oxidación de la materia orgánica ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) por medio de O_2 es un proceso de oxidación-reducción en el cual la materia orgánica se transforma en CO_2 y en agua, mientras que el oxígeno se reduce para dar agua:



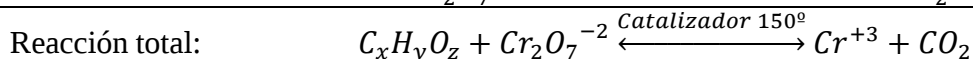
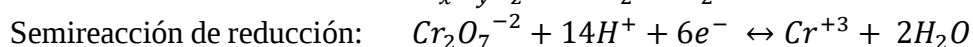
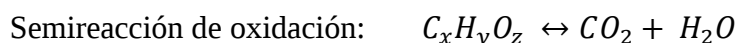
En esta reacción, por cada equivalente de materia orgánica presente en el agua se consume un equivalente de oxígeno, es decir, se cumple que:

$$\text{N}^\circ \text{ equivalentes de } \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z = \text{N}^\circ \text{ equivalentes de } \text{O}_2 \text{ consumidos}$$

o bien,

$$\text{N}^\circ \text{ equivalentes de } \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z = \text{Moles } (\text{O}_2) \cdot 4$$

Debido a que la oxidación con oxígeno tan sólo es posible realizarlo por medio de bacterias, en la práctica se emplean dos poderosos oxidantes químicos: El permanganato potásico y el dicromato potásico. De utilizar el dicromato potásico como agente oxidante, tendría lugar la siguiente reacción redox:



En dicha reacción, por cada equivalente de materia orgánica oxidada se consume un equivalente de dicromato potásico, es decir:

$$\text{N}^\circ \text{ equivalentes de } \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z = \text{N}^\circ \text{ equivalentes de } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ consumidos}$$

De este modo, conocida la cantidad de dicromato potásico consumida, se relaciona ésta con la cantidad de O_2 que haría falta para oxidar toda la materia orgánica, teniendo en cuenta que:

$$\text{N}^\circ \text{ equivalentes de } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ consumidos} = \text{N}^\circ \text{ equivalentes de } \text{O}_2$$

o bien, que:

$$\text{Moles } (\text{O}_2) = (1/4) \cdot \text{N}^\circ \text{ equivalentes de } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ consumidos}$$

Finalmente, a partir de los moles de O_2 , se calcula la Demanda Química de Oxígeno mediante la expresión:

$$DQO = \frac{\text{moles}(\text{O}_2)}{V_{\text{agua}}} = \frac{\text{moles}(\text{O}_2)}{V_{\text{agua}} \text{ (mL)}} \times \frac{32 \text{ g}}{1 \text{ mol}(\text{O}_2)} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \quad \text{Unidades } \left[\frac{\text{mg}_{\text{O}_2}}{\text{L}} \right]$$

DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS

Sólidos totales: para determinar la concentración se secará una muestra (3 mL) en una estufa a 105°C durante aproximadamente 2 horas; las muestras deben ser portadas en capsulas de porcelana (crisol) secadas previamente en una mufla durante 15 minutos a 550°C . Tras el sacado en la estufa, el crisol deberá ser enfriado en un desecador y posteriormente, se pesará para comparar los pesos del crisol vacío y del mismo después del secado, esa diferencia de peso, dividida entre el volumen de agua empleado determinará la concentración de sólidos totales.

Sólidos volátiles: tras la determinación de sólidos totales, se pesará el crisol de nuevo tras ser introducido en una mufla a 550°C durante 45 minutos y enfriado en un desecador; la diferencia de peso, entre esa pesada y la anterior tras el secado en la estufa, dividida entre volumen de agua empleado, determinará la concentración de sólidos volátiles.

Sólidos fijos: la concentración de sólidos fijos se determina por diferencia entre sólidos totales y sólidos volátiles.

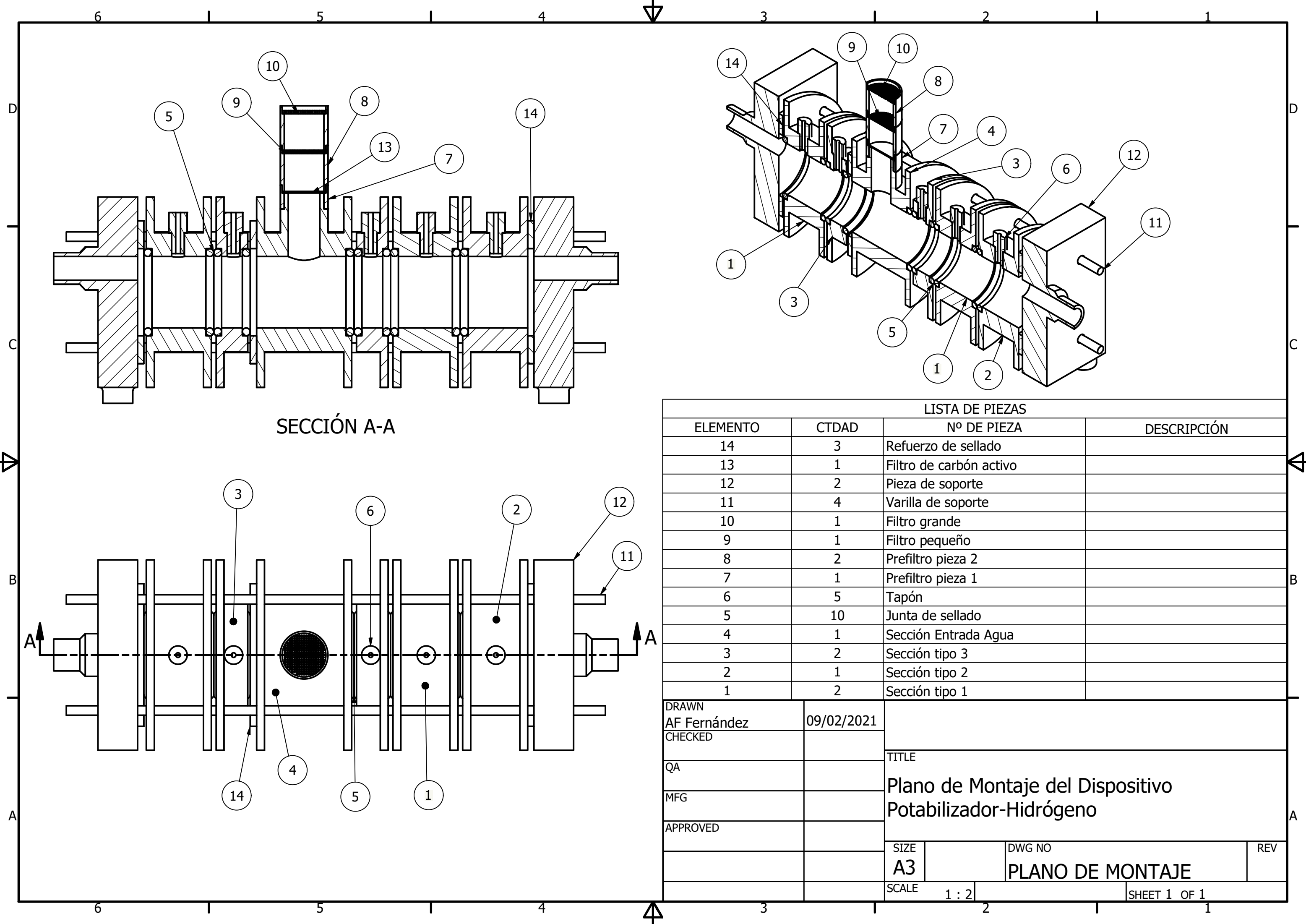
Sólidos en suspensión: se filtrará a vacío un volumen determinado de agua usando un filtro de fibra de vidrio previamente secado en la mufla a 550°C durante 15 minutos y enfriado en un desecador. Tras el filtrado, se vuelve a secar el filtro en una estufa a 105°C durante 1 hora, trascurrido ese tiempo, se pesará el filtro para comparar el peso del mismo antes y después del filtrado y secado. Dicha diferencia de peso dividida entre el volumen de agua filtrado determina la concentración de sólidos en suspensión.

Sólidos disueltos: se determinan por diferencia entre los sólidos totales y los sólidos en suspensión.

Sólidos en suspensión volátiles: el filtro usado para la determinación de los sólidos en suspensión volverá a pesarse tras haber sido introducido en la mufla a 550°C durante 45 minutos y enfriado en un desecador. La concentración de sólidos en suspensión volátiles se determina por diferencia de peso del filtro, antes y después del secado en la mufla, dividido entre el volumen de agua filtrada.

Sólidos en suspensión no volátiles: se determinan por diferencia entre los sólidos en suspensión y los sólidos en suspensión volátiles.

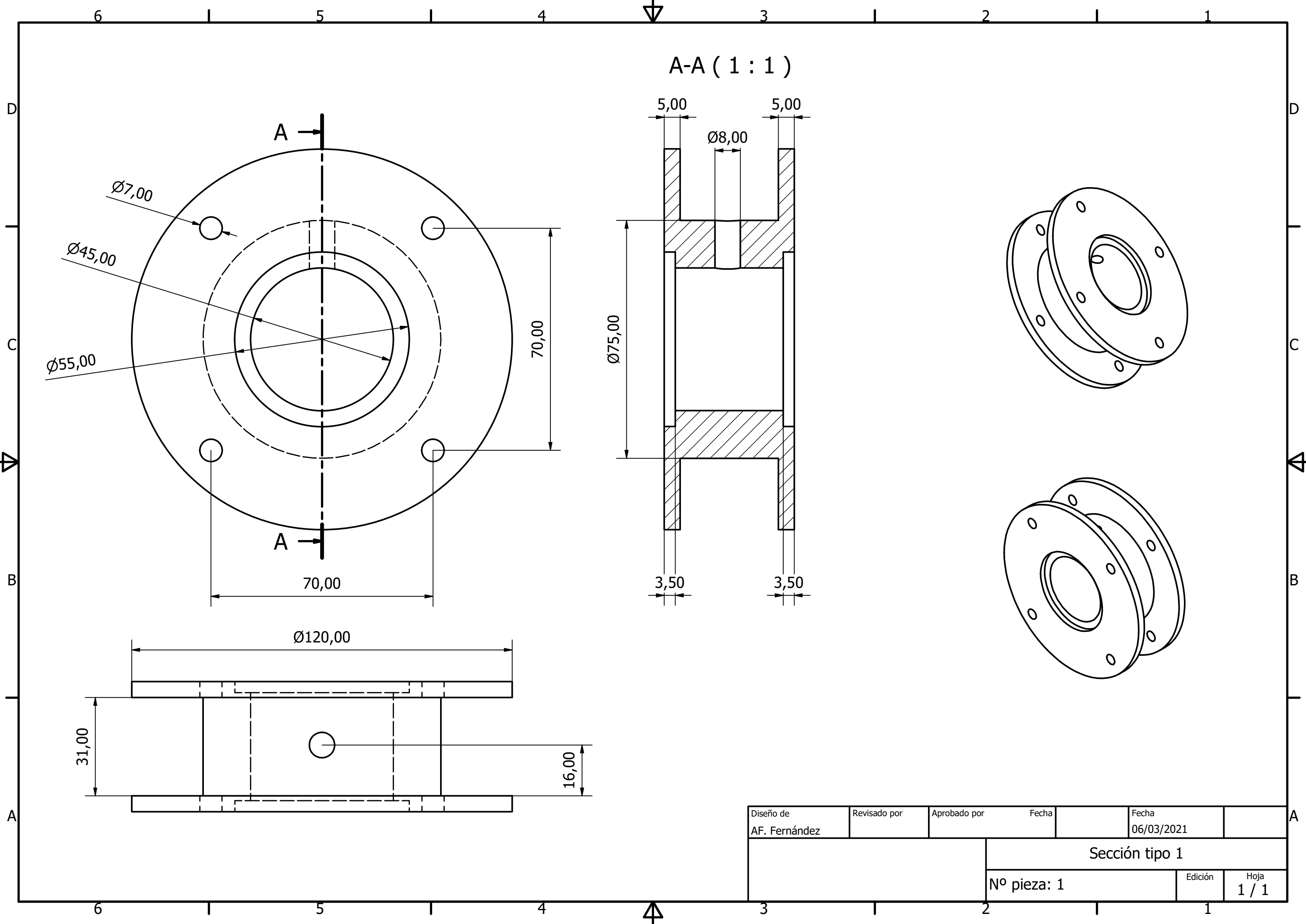
ANEXO II: PLANOS DEL MONTAJE DISEÑADO EN AUTODESK INVENTOR



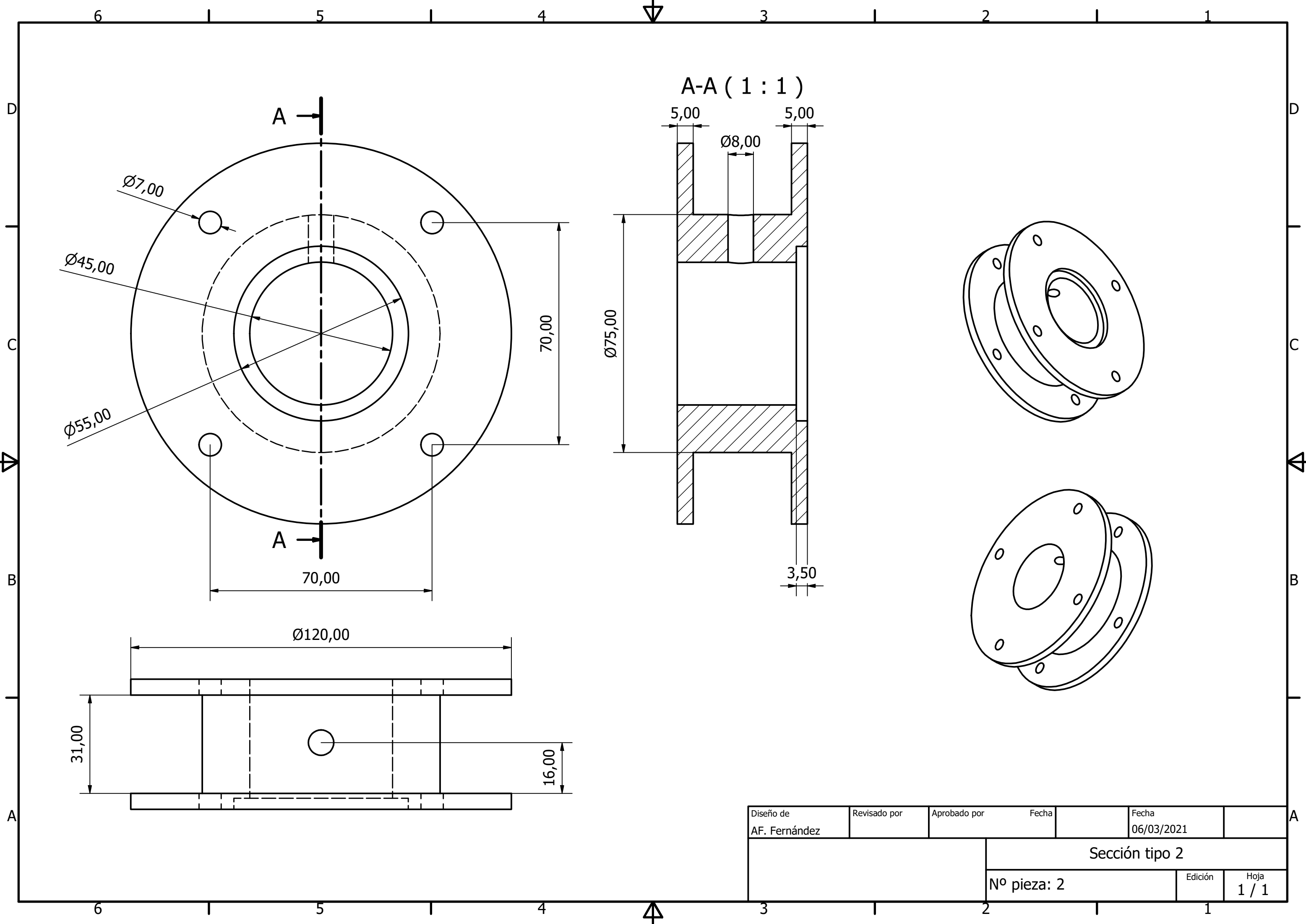
SECCIÓN A-A

LISTA DE PIEZAS			
ELEMENTO	CTDAD	Nº DE PIEZA	DESCRIPCIÓN
14	3	Refuerzo de sellado	
13	1	Filtro de carbón activo	
12	2	Pieza de soporte	
11	4	Varilla de soporte	
10	1	Filtro grande	
9	1	Filtro pequeño	
8	2	Prefiltro pieza 2	
7	1	Prefiltro pieza 1	
6	5	Tapón	
5	10	Junta de sellado	
4	1	Sección Entrada Agua	
3	2	Sección tipo 3	
2	1	Sección tipo 2	
1	2	Sección tipo 1	

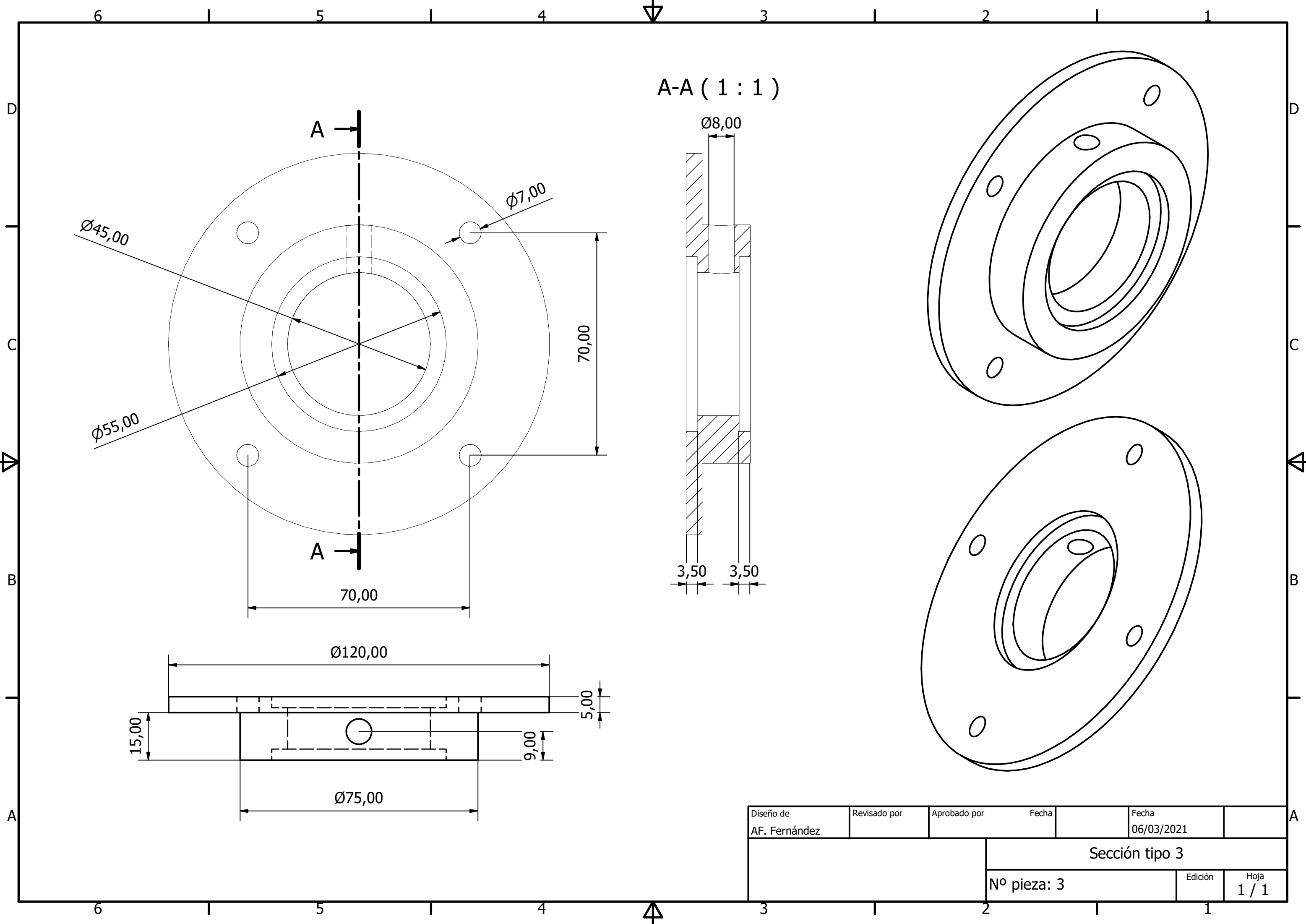
DRAWN	09/02/2021			TITLE Plano de Montaje del Dispositivo Potabilizador-Hidrógeno
AF Fernández				
CHECKED				
QA				
MFG				
APPROVED				
	SIZE		DWG NO	REV
	A3		PLANO DE MONTAJE	
	SCALE	1 : 2		SHEET 1 OF 1



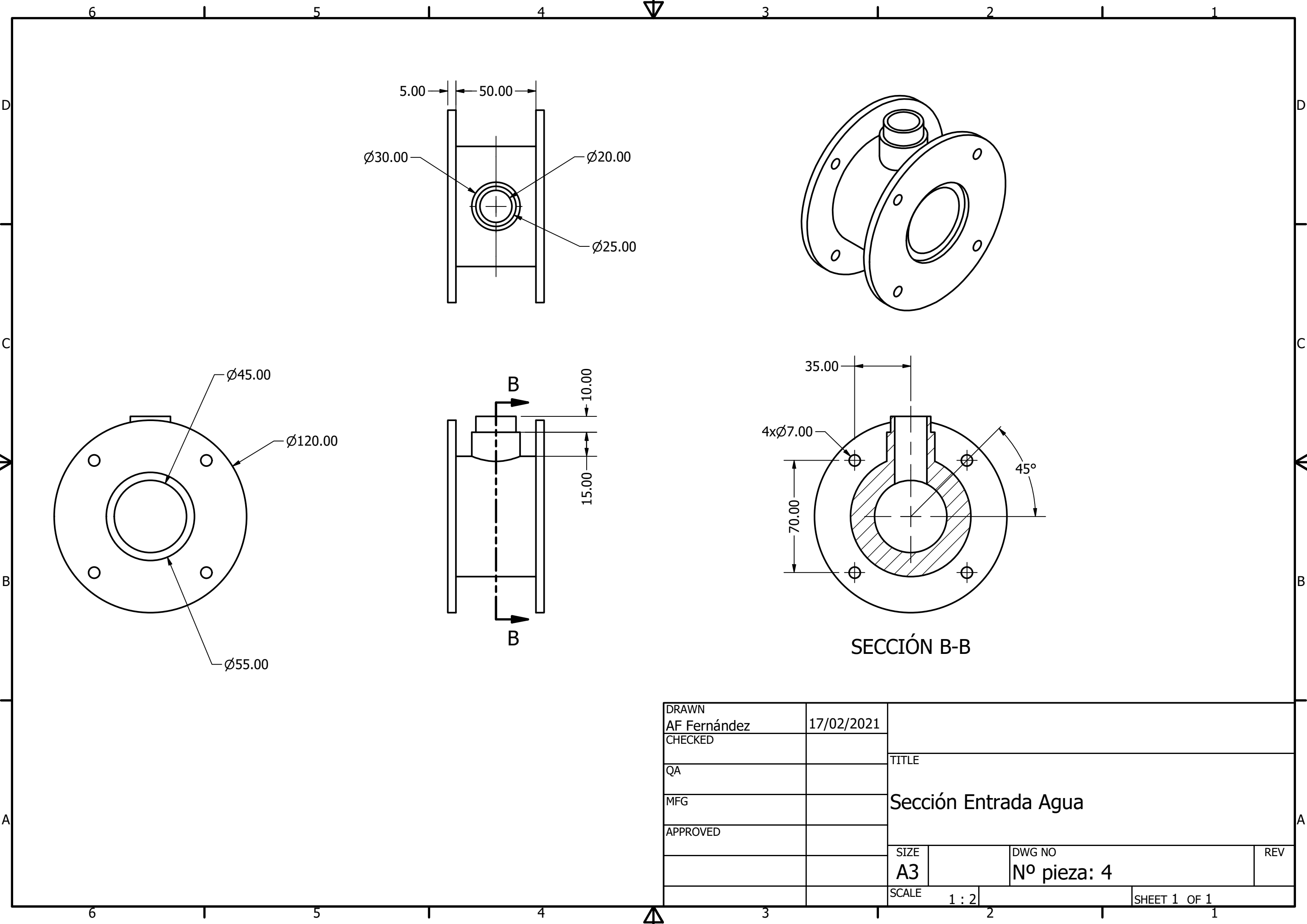
Diseño de AF. Fernández	Revisado por	Aprobado por	Fecha	Fecha 06/03/2021	
			Sección tipo 1		
			Nº pieza: 1	Edición	Hoja 1 / 1



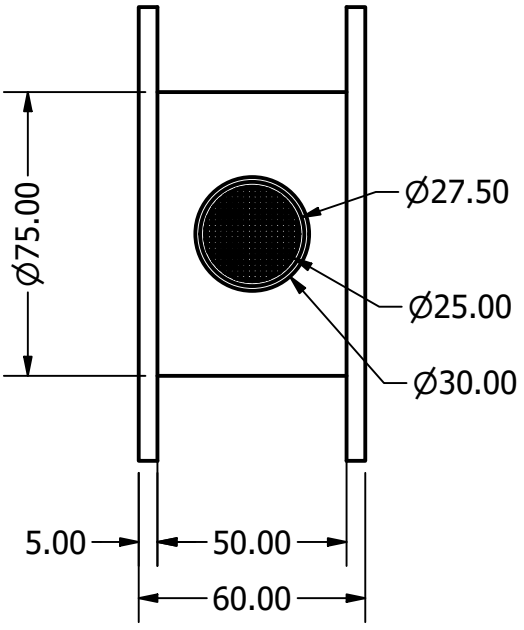
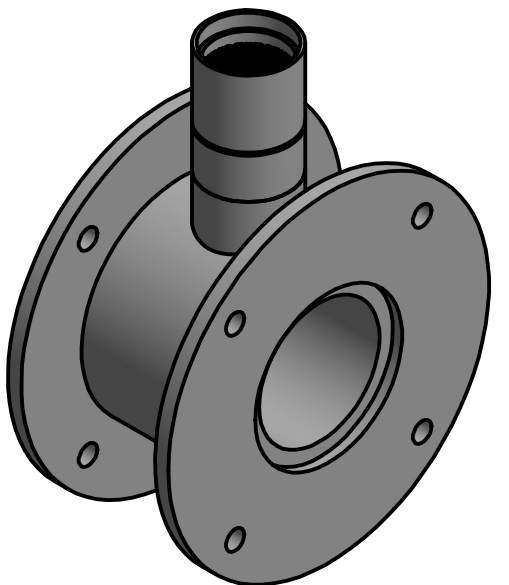
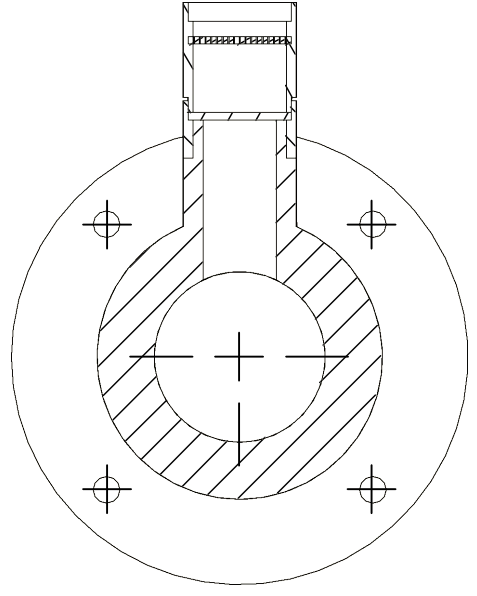
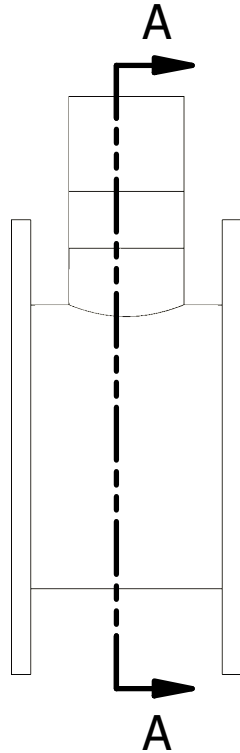
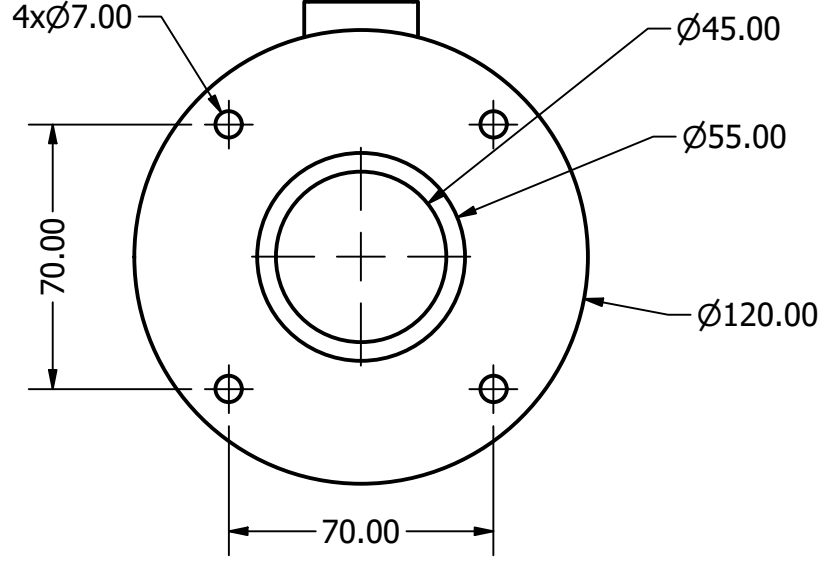
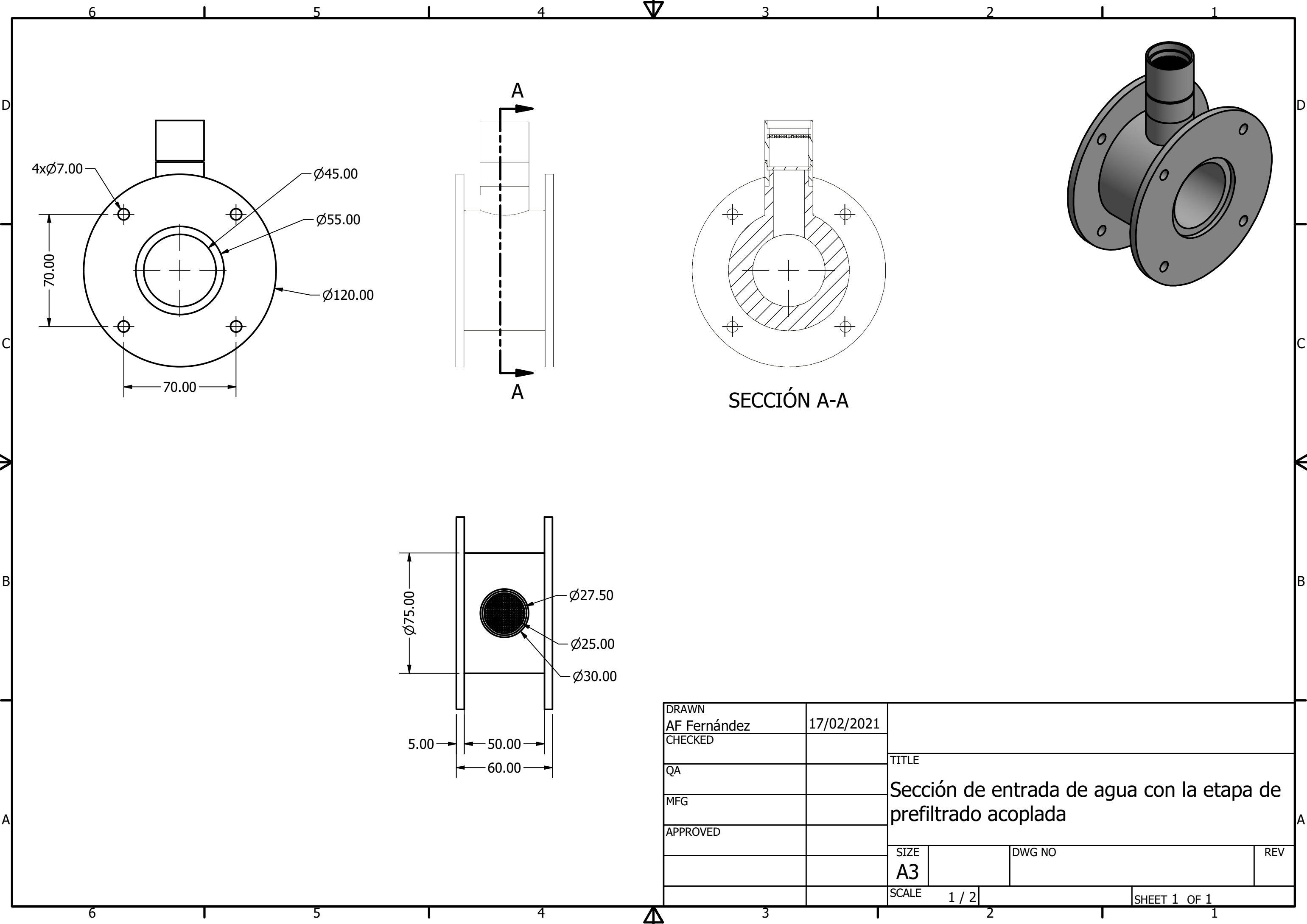
Diseño de AF. Fernández	Revisado por	Aprobado por	Fecha	Fecha 06/03/2021	
		Sección tipo 2			
		Nº pieza: 2		Edición	Hoja 1 / 1



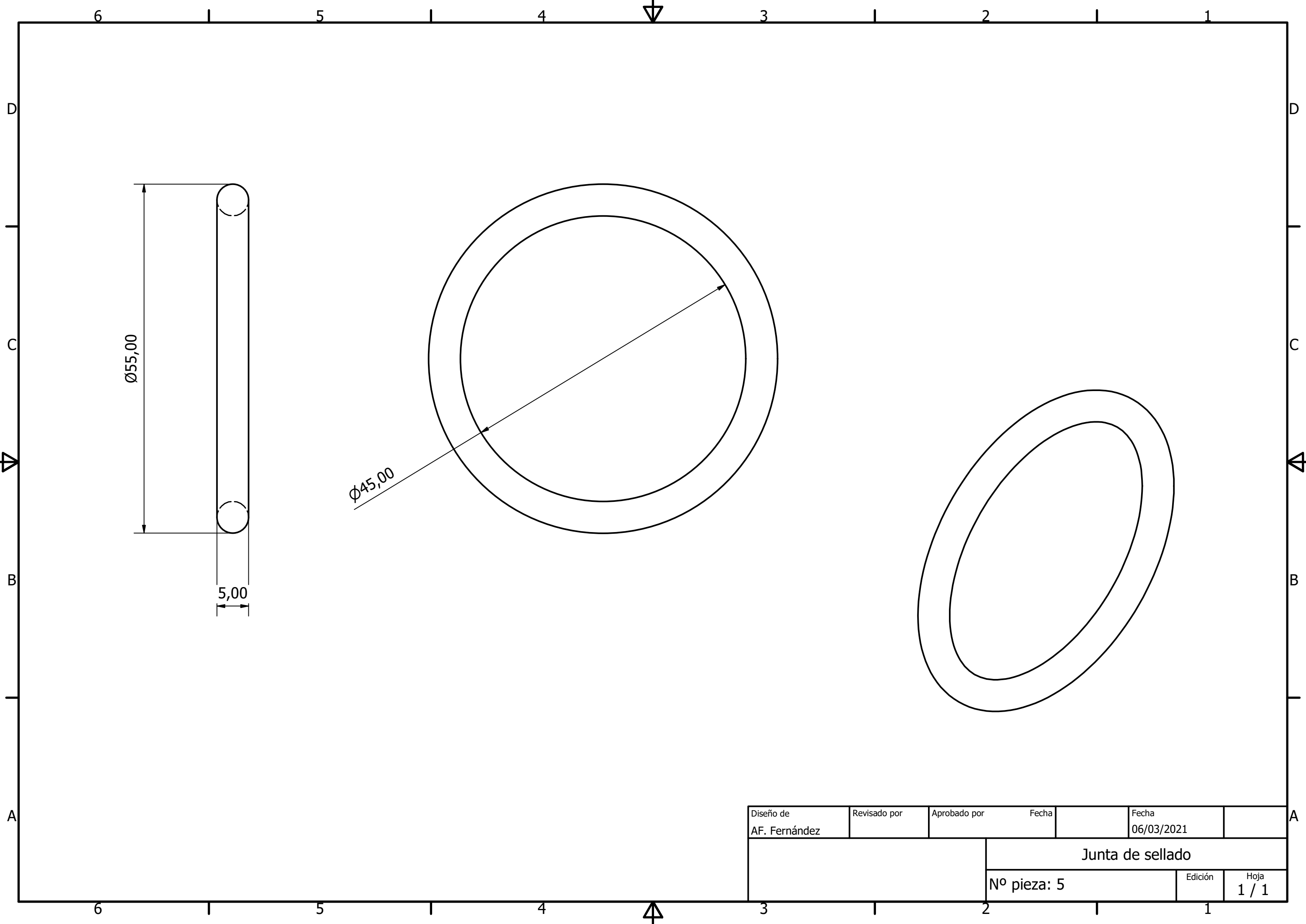
Diseño de AF. Fernández	Revisado por	Aprobado por	Fecha	06/03/2021
		Sección tipo 3		
		Nº pieza: 3	Edición	Hoja 1 / 1



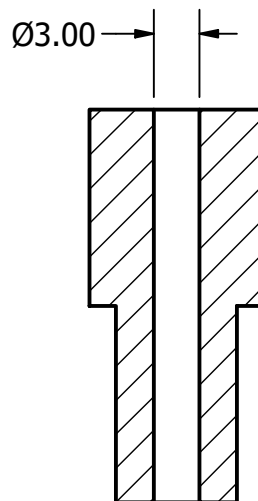
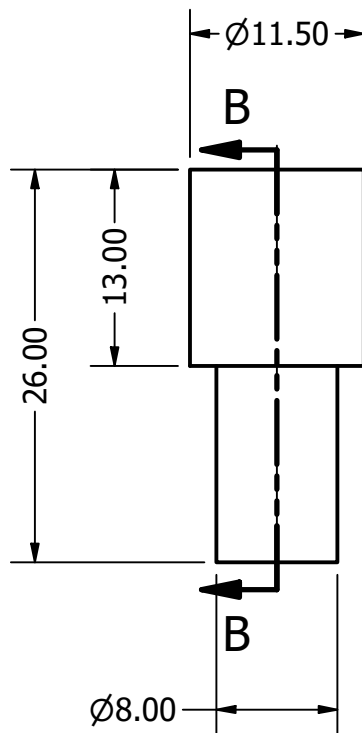
DRAWN						
AF Fernández	17/02/2021					
CHECKED						
QA		TITLE Sección Entrada Agua				
MFG						
APPROVED						
		SIZE A3		DWG NO Nº pieza: 4	REV	
		SCALE 1 : 2		SHEET 1 OF 1		



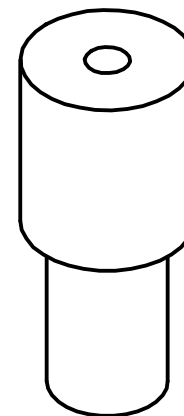
DRAWN	AF Fernández	17/02/2021	TITLE		
CHECKED					
QA			Sección de entrada de agua con la etapa de prefiltrado acoplada		
MFG					
APPROVED			SIZE	DWG NO	REV
			A3		
			SCALE	1 / 2	SHEET 1 OF 1



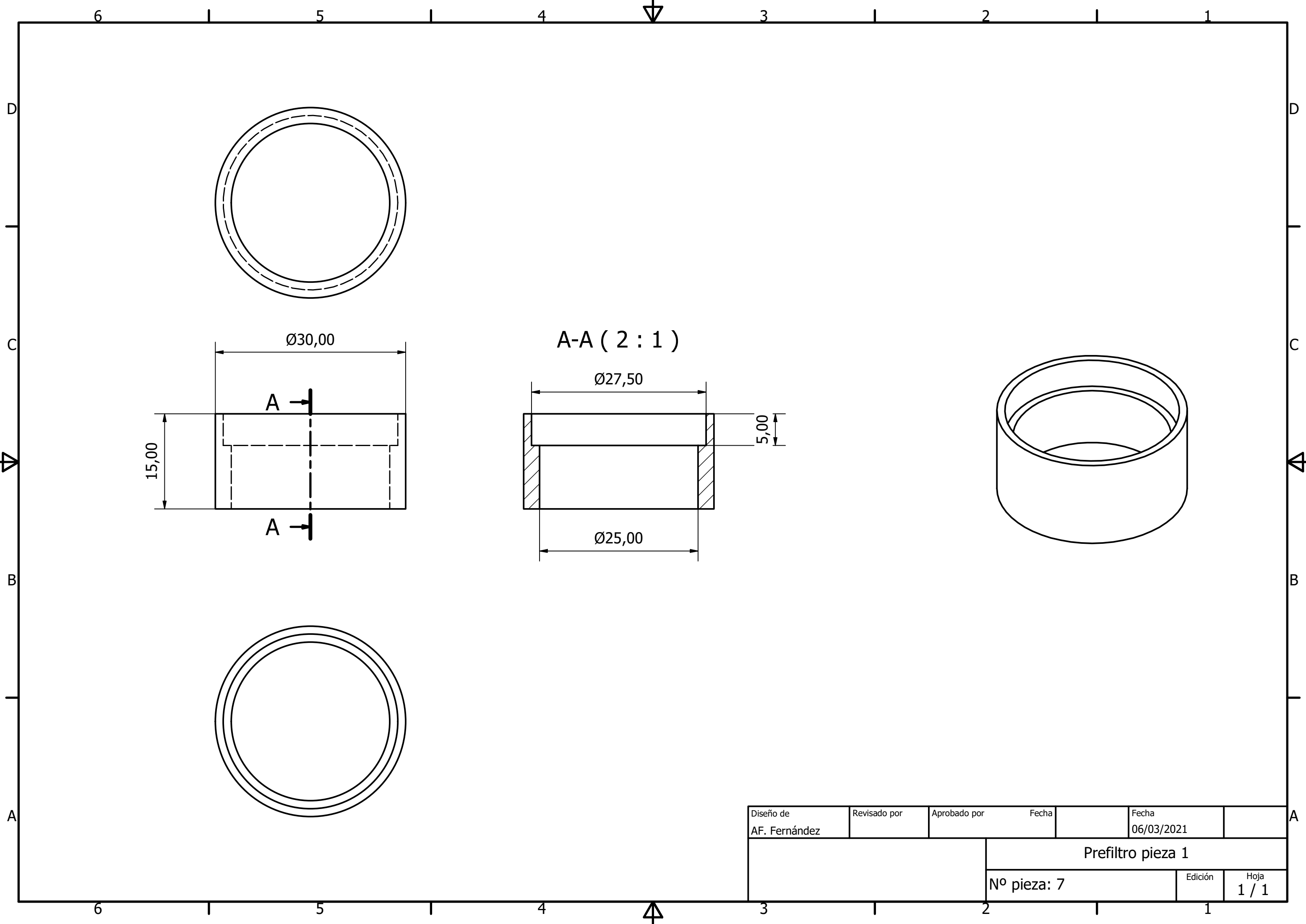
Diseño de AF. Fernández	Revisado por	Aprobado por	Fecha		Fecha	
					06/03/2021	
			Junta de sellado			
			Nº pieza: 5		Edición	Hoja 1 / 1



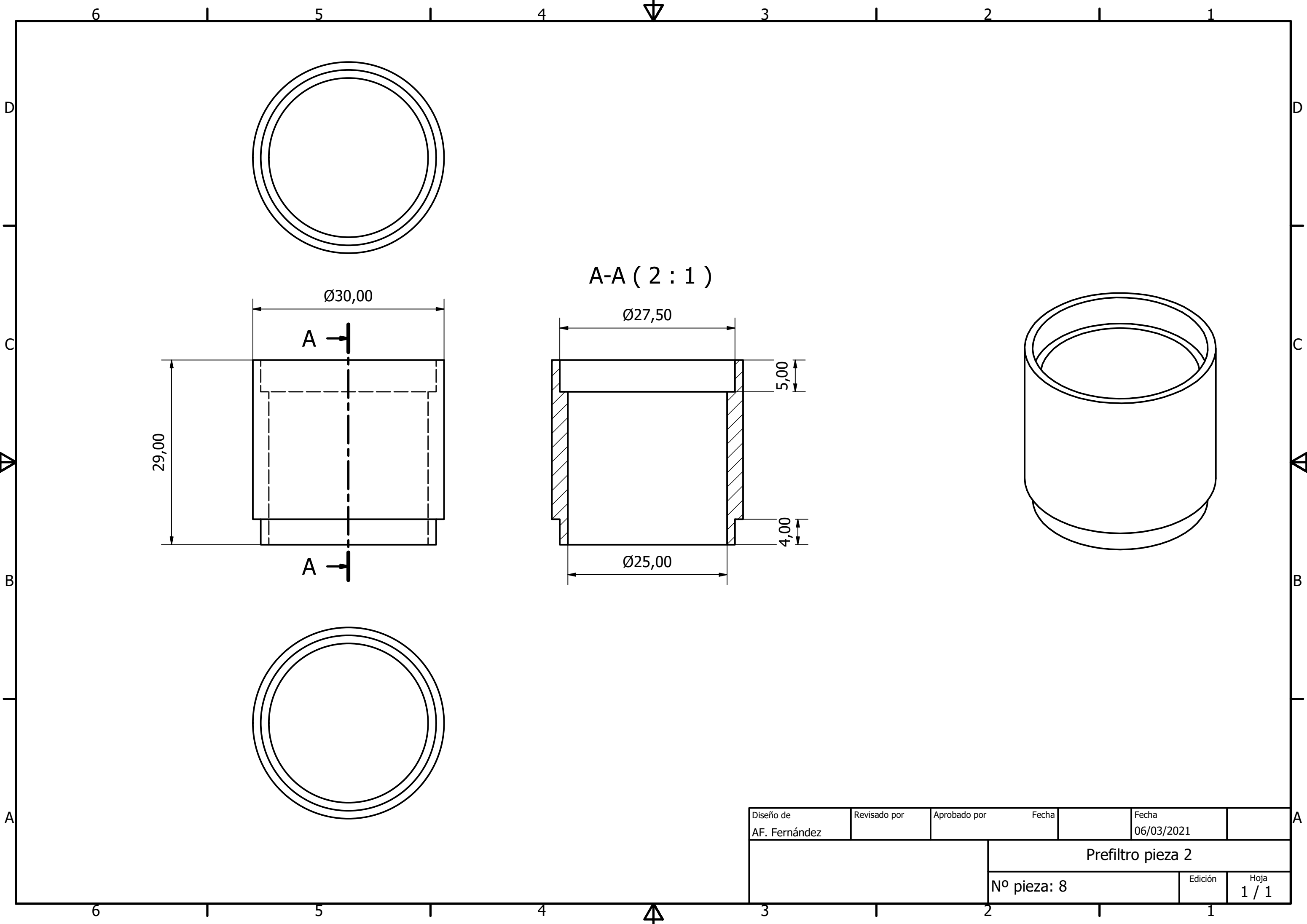
SECCIÓN B-B
ESCALA 2 : 1



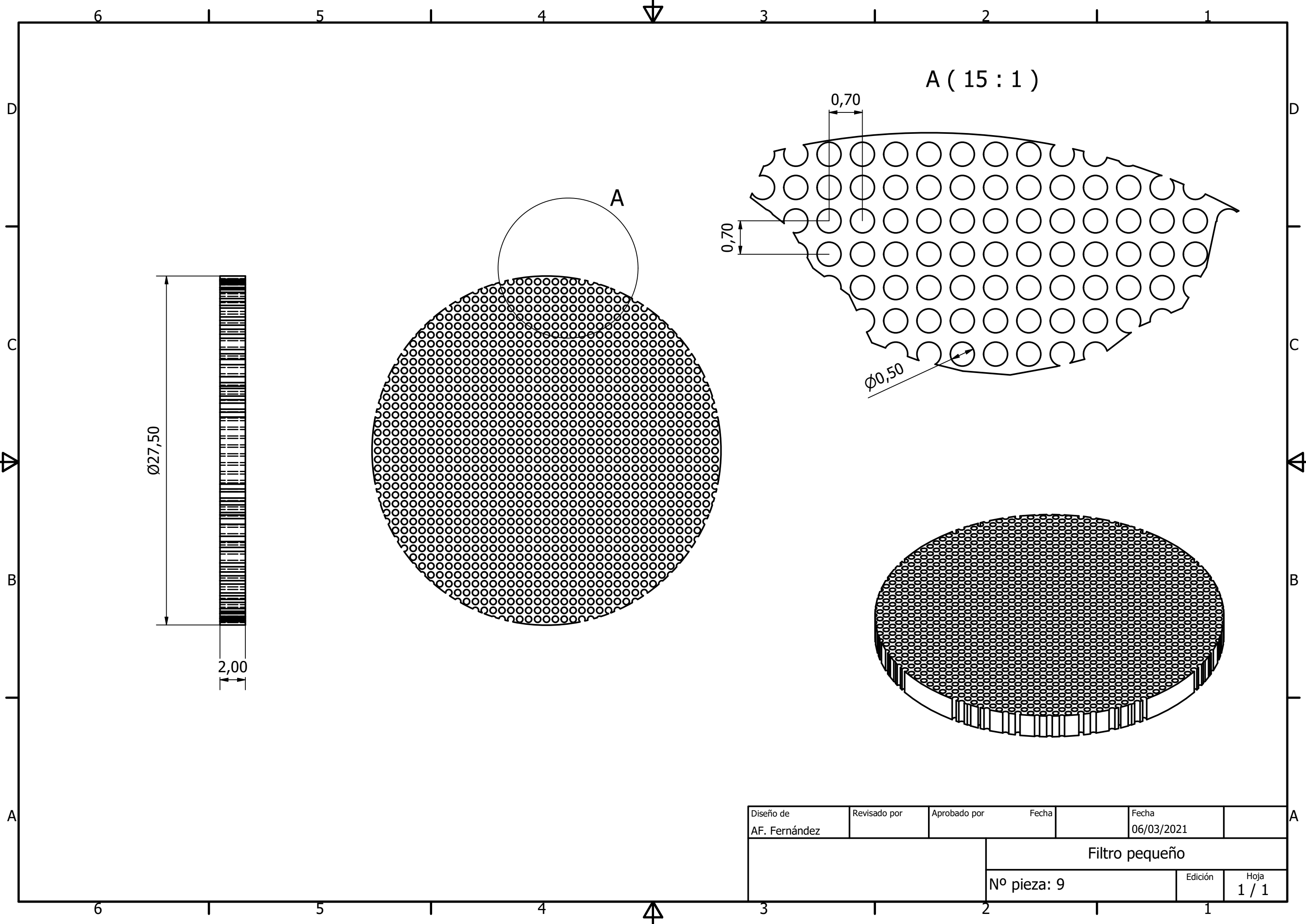
DRAWN	AF. Fernández	17/02/2021			
CHECKED					
QA			TITLE Tapón		
MFG					
APPROVED					
			SIZE A4	DWG NO Nº pieza: 6	REV
			SCALE 2 : 1	SHEET 1 OF 1	



Diseño de AF. Fernández	Revisado por	Aprobado por	Fecha	Fecha 06/03/2021	
			Prefiltro pieza 1		
			Nº pieza: 7	Edición	Hoja 1 / 1



Diseño de AF. Fernández	Revisado por	Aprobado por	Fecha	06/03/2021	
		Prefiltro pieza 2			
		Nº pieza: 8		Edición	Hoja 1 / 1



Ø27,50

2,00

A

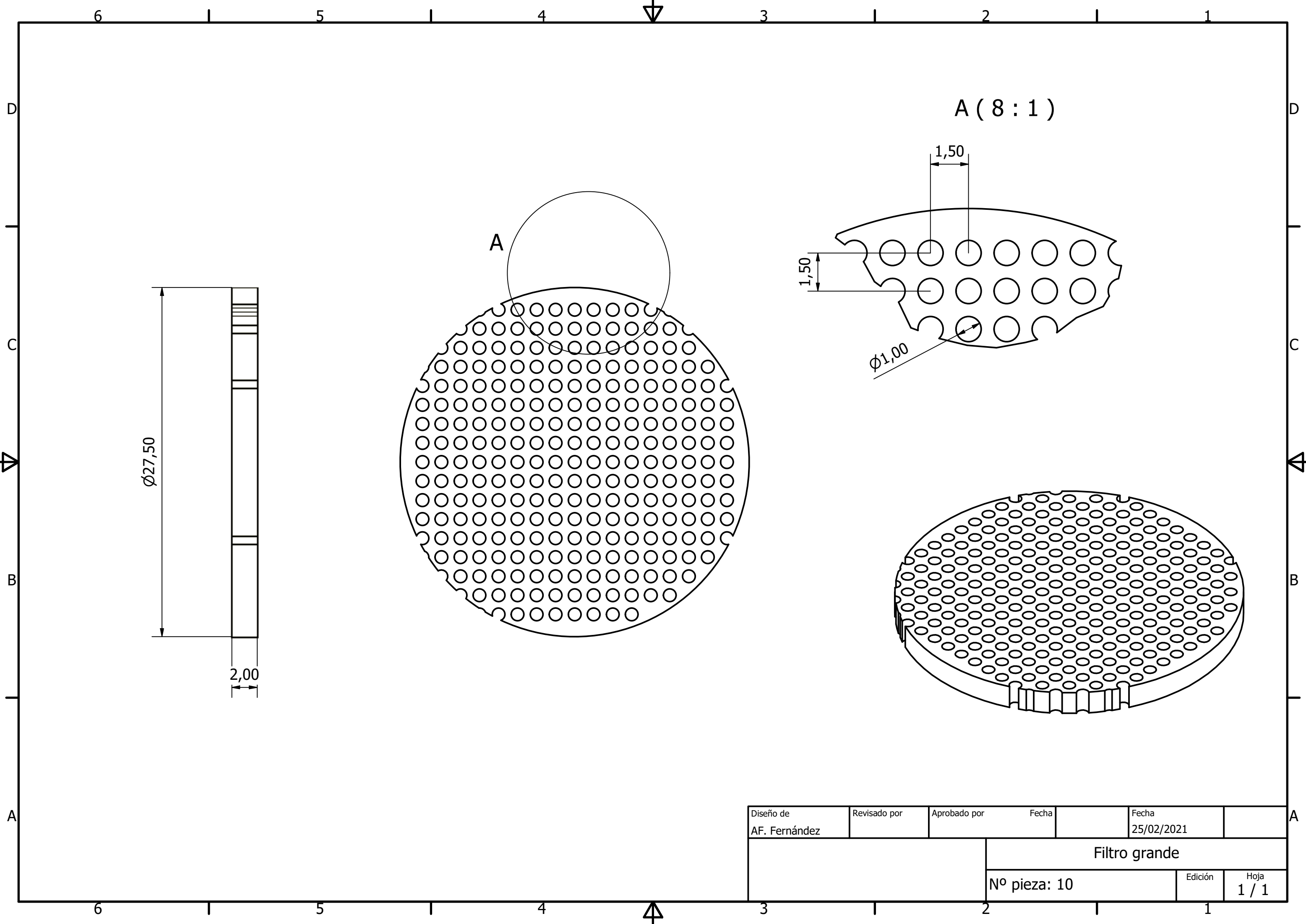
A (15 : 1)

0,70

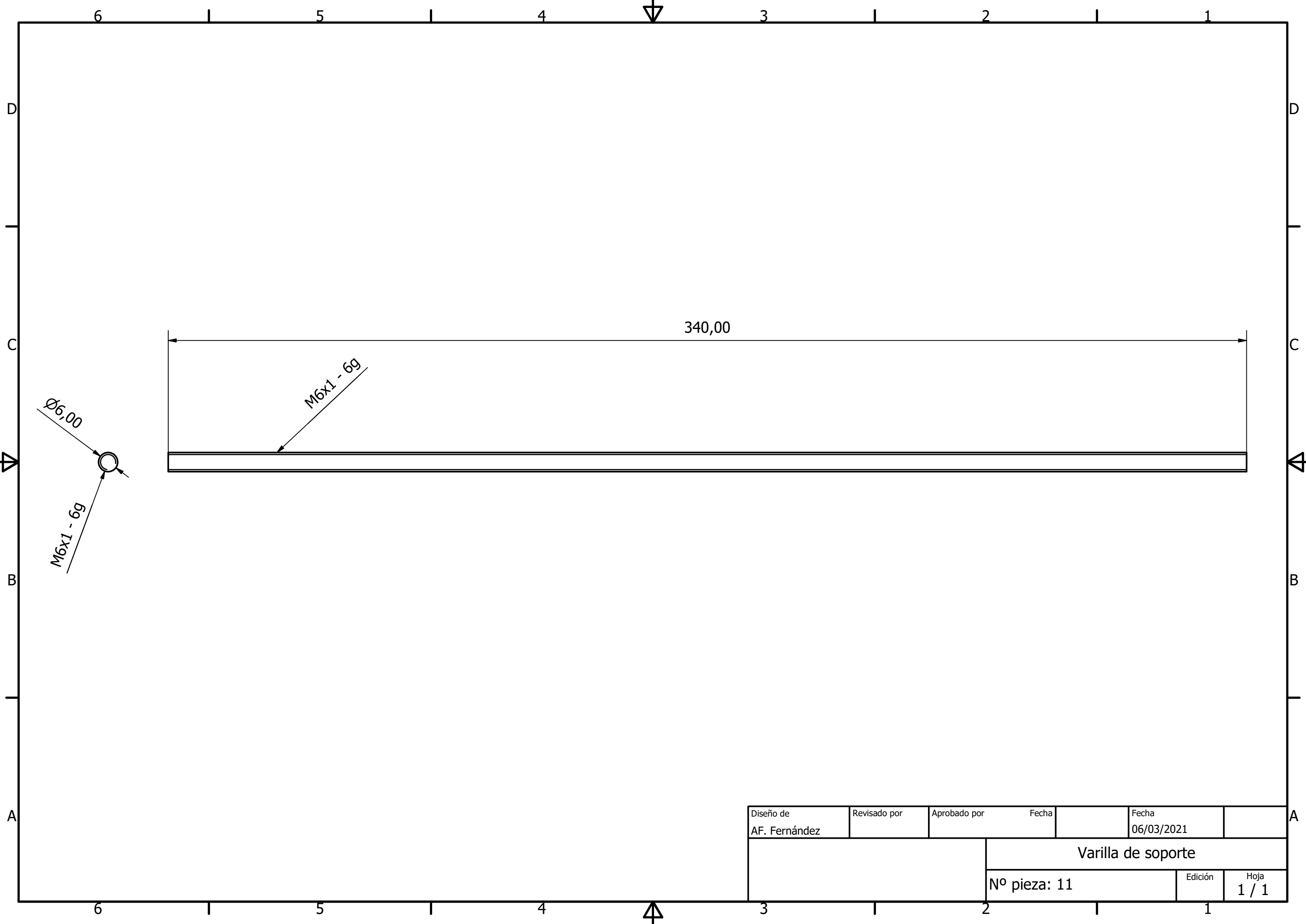
0,70

Ø0,50

Diseño de AF. Fernández	Revisado por	Aprobado por	Fecha		Fecha	
					06/03/2021	
		Filtro pequeño				
		Nº pieza: 9			Edición	Hoja 1 / 1



Diseño de AF. Fernández	Revisado por	Aprobado por	Fecha		Fecha 25/02/2021	
			Filtro grande			
			Nº pieza: 10		Edición	Hoja 1 / 1



Diseño de AF. Fernández	Revisado por	Aprobado por	Fecha		Fecha 06/03/2021	
			Varilla de soporte			
			Nº pieza: 11		Edición	Hoja 1 / 1

