



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL-AGUA

ANÁLISIS DE LA FACTIBILIDAD TÉCNICA DE LA TECNOLOGÍA EMERGENTE

HIDRATOS DE GAS PARA LA DESALINIZACIÓN DE AGUA MARINA

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:

MÓNICA ANTONIO ANTONIO

TUTOR:

EDUARDO VEGA GONZÁLEZ

FACULTAD DE INGENIERÍA

MÉXICO D.F. DICIEMBRE 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Fernández Zayas José Luis

Secretario: Dra. Jiménez Cisneros Blanca Elena

Vocal: Dr. Eduardo Vega González

1^{er} Suplente: Dr. Thangarasu Pandiyan

2^{do} Suplente: Dra. Martín Domínguez Alejandra

Lugar donde se realizó la tesis: Facultad de Ingeniería

TUTOR DE TESIS:

Eduardo Vega González

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada durante mis estudios de posgrado.

A la Facultad de Ingeniería de la UNAM, por todas las facilidades brindadas para realizar esta investigación.

Al Dr. Eduardo Vega González, mi asesor, por el apoyo y orientación durante estos dos años.

A las doctoras Blanca Jiménez Cisneros y Alejandra Martín Domínguez y a los doctores José Luis Fernández Zayas y Pandiyan Thangarusu por su asesoría y consejos que enriquecieron este trabajo.

A mi familia, por su apoyo incondicional, regalarme una sonrisa día a día, inspirarme y creer en mí totalmente.

A mis compañeros de maestría, por hacer de esta etapa algo inolvidable.

A mis amigos por su apoyo no solo en esta etapa sino todos los días, compartir conmigo días extraordinarios y motivarme cada día.

ÍNDICE

| | |
|--------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 9 |
| 1.1 Objetivos..... | 12 |
| 1.1.1 Objetivo general..... | 12 |
| 1.1.2 Objetivos específicos..... | 12 |
| 1.2 Hipótesis..... | 12 |
| 1.3 Alcances y limitaciones..... | 12 |
| 2. DESALINIZACIÓN..... | 13 |
| 2.1 Necesidad de desalinizar agua..... | 13 |
| 2.2 Datos de recursos hídricos..... | 14 |
| 2.3 Procesos para desalinizar el agua..... | 19 |
| 2.3.1 Procesos térmicos..... | 21 |
| 2.3.1.1 Destilación Multietapas Flash (MSF)..... | 21 |
| 2.3.1.2 Destilación Multiefecto (MED)..... | 22 |
| 2.3.1.3 Compresión Mecánica de Vapor (CMV)..... | 23 |
| 2.3.1.4 Destilación solar..... | 24 |
| 2.3.2 Procesos de membrana..... | 25 |
| 2.3.2.1 Ósmosis Inversa (OI)..... | 25 |
| 2.3.2.2 Electrodialisis (ED)..... | 26 |
| 2.3.3 Tecnologías emergentes..... | 27 |
| 2.3.3.1 Ósmosis forzada (OF)..... | 28 |
| 2.3.3.2 Membranas biomiméticas..... | 30 |
| 2.3.3.3 Nanotubos de carbono (NTC)..... | 31 |
| 3. MARCO TEÓRICO DE LOS HIDRATOS DE GAS..... | 34 |
| 3.1 Tipos de estructura cavidad-gas alojado..... | 36 |
| 3.2 Condiciones de formación y estabilidad..... | 38 |

| | |
|-----------------------------------------------------------|----|
| 3.3 Formación del hidrato de gas..... | 39 |
| 3.3.1 Crecimiento dinámico..... | 39 |
| 3.3.2 Nucleación..... | 41 |
| 3.3.3 Crecimiento..... | 43 |
| 3.4 Disociación y disolución del hidrato..... | 45 |
| 3.5 Modelos de crecimiento del hidrato..... | 46 |
| 3.5.1 Consideraciones cinéticas..... | 46 |
| | |
| 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... | 48 |
| 4.1 Materiales y equipos..... | 48 |
| 4.1.1 Unidad experimental de desalinización..... | 48 |
| 4.1.2 Características de la solución de alimentación..... | 51 |
| 4.2 Método experimental..... | 51 |
| 4.2.1 Diseño del experimento..... | 51 |
| 4.2.2 Protocolo de formación de hidratos..... | 52 |
| 4.2.3 Medición de la salinidad..... | 52 |
| | |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 53 |
| 5.1 Medición de la salinidad..... | 53 |
| 5.2 Análisis estadístico..... | 54 |
| | |
| 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... | 55 |
| | |
| REFERENCIAS..... | 56 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 2.1 Tipos de agua según la cantidad de sales contenidas..... | 16 |
| Tabla 2.2 Tipos de agua según su uso..... | 17 |
| Tabla 2.3 Constituyentes principales del agua de mar..... | 18 |
| Tabla 2.4 Propiedades termodinámicas del agua de mar con 35000 ppm de salinidad a 20°C..... | 18 |
| Tabla 5.1 Resultados del tratamiento estadístico..... | 60 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.1 Agua disponible en el planeta..... | 14 |
| Figura 2.2. Ciclo del agua..... | 15 |
| Figura 2.3 Clasificación de las tecnologías de desalinización por el tipo de proceso utilizado..... | 20 |
| Figura 2.4. Desalación por destilación súbita..... | 21 |
| Figura 2.5 Esquema de la destilación multiefecto..... | 22 |
| Figura 2.6 Efecto simple de compresión mecánica de vapor..... | 23 |
| Figura 2.7 Sección transversal del evaporador mostrando dos los bancos de tubos con paso cuadrado, boquillas de pulverización, compresor de admisión y depósito de salmuera..... | 24 |
| Figura 2.8 Componentes básicos de la destilación solar..... | 24 |
| Figura 2.9 Sistema básico del proceso de ósmosis inversa..... | 26 |
| Figura 2.10 Vista esquemática de una celda de electrodiálisis..... | 27 |
| Figura 2.11 Diagrama de la desalinización de ósmosis forzada..... | 28 |
| Figura 2.12 Canal de agua de una acuaporina natural..... | 31 |
| Figura 2.13 Representación esquemática de un nanotubo de carbono..... | 32 |
| Figura 2.14 Dibujo esquemático de un tipo de clatrato, estructura en la que una molécula de gas está enjaulado por un enrejado de moléculas de agua..... | 33 |
| Figura 3.1 Los hidratos de gas son compuestos contenedores..... | 34 |
| Figura 3.2 Estructura cristalina del hidrato de gas..... | 35 |
| Figura 3.3 Diagrama de fases de los hidratos de gas..... | 35 |
| Figura 3.4 Estructuras I, II y H de hidratos de gas..... | 37 |
| Figura 3.5 Concentración del gas en equilibrio con el hidrato..... | 40 |
| Figura 3.6 Proceso de elaboración de un cristal..... | 42 |
| Figura 3.7 Diagrama de fase de los hidratos de gas que indican la ubicación con respecto al límite de la fase de diversos procesos químicos..... | 43 |
| Figura 3.8 Ejemplos de patrones de crecimiento diferentes..... | 45 |
| Figura 4.1 Número de moles de CO ₂ y tiempos de reacción experimentales..... | 49 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.2 Diagrama de flujo del sistema experimental..... | 49 |
| Figura 4.3 Elementos del sistema de desalinización..... | 50 |
| Figura 5.1 Remoción de salinidad con 0.019 moles de CO ₂ | 53 |
| Figura 5.2 Remoción de salinidad con 0.025 moles de CO ₂ | 54 |
| Figura 5.3 Remoción de salinidad con 0.037 moles de CO ₂ | 55 |
| Figura 5.4 Remoción de salinidad con 0.050 moles de CO ₂ | 55 |
| Figura 5.5 Remoción de salinidad con 0.056 moles de CO ₂ | 56 |
| Figura 5.6 Remoción de salinidad con 0.075 moles de CO ₂ | 57 |
| Figura 5.7 Mayores remociones con las seies concentraciones experimentales..... | 57 |
| Figura 5.8 Grafica resumen del proceso experimental..... | 58 |

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la disponibilidad de agua potable se considera un derecho universal. El agua tiene un valor esencial como elemento estratégico para atender las necesidades sociales básicas de la población e impulsar el desarrollo económico del país (Calderón, 2008). La desalinización consiste en separar las sales de minerales disueltas contenidas en el agua salada para convertirla en un agua adecuada para consumo humano, uso industrial o el riego en la agricultura. La escasez de agua se estima que afecta a una de tres personas en cada continente del mundo (Organización de las Naciones Unidas, 2011) y casi una quinta parte de la población mundial vive en zonas donde el agua es escasa. Esta situación se espera empeore a medida que las necesidades que compiten por el agua se intensifiquen con el crecimiento demográfico, la urbanización, los impactos del cambio climático y otros usos del vital líquido. La desalinización se puede aplicar a las aguas de diferentes niveles de salinidad, tales como agua subterránea salobre, agua de estuarios o agua de mar.

Los fenómenos naturales de evaporación y ósmosis son la base de los procesos técnicos de desalación que el hombre ha llegado a utilizar, desarrollando y controlando estos procesos naturales (Torre, 2004). El control de estos fenómenos siempre se hace aportando la energía imprescindible para lograr la separación de las sales y el agua. En sus orígenes, la tecnología de desalinización fue principalmente térmica pero como resultado de los avances tecnológicos, las membranas se han convertido en una alternativa más rentable y cada vez se seleccionan más para los nuevos sistemas.

Así como existen tecnologías consolidadas para desalinizar y se tiene la necesidad global de mejorar para facilitar un cambio decisivo en el costo total de agua desalada (Cipollina, 2009), se realizan investigaciones para desarrollar nuevas tecnologías que sean igual o mayormente competitivas que las actuales, y se espera puedan desarrollarse a nivel industrial. Las tecnologías emergentes son innovaciones científicas que pueden crear una nueva industria o transformar una existente. Incluyen tecnologías discontinuas derivadas de innovaciones radicales, así como tecnologías más evolucionadas formadas a raíz de la

convergencia de ramas de investigación antes separadas (Day y Schoemaker, 2001). Cada una de estas tecnologías ofrece una gama de oportunidades de mercado que proporcionan el incentivo para realizar inversiones de riesgo. Por lo tanto, es el producto que se obtiene al renovar la tecnología que ya antes se ha desarrollado con el fin de obtener mayores beneficios.

Conocer cómo pueden evolucionar y desarrollarse nuevas tecnologías es de suma importancia, así se puede dirigir la toma de decisiones apropiadas de inversión o adquisición, en investigación y tecnología respectivamente que puedan adaptarse tecnológica y económicamente a las condiciones de cada situación (Martínez, 2010). El desarrollo futuro tiene que orientarse ya no sólo a la mejora de los aspectos técnicos productivos, sino también será preciso desarrollar otras facetas tendentes a reducir el impacto negativo sobre el medio ambiente (Ibañez, 2009).

Una de las tecnologías emergentes es la desalinización mediante hidratos de gas, éstos representan una clase de compuestos conocidos como compuestos de inclusión o clatratos (Parrish & Prausnitz, 1972). Son compuestos no estequiométricos que se forman cuando componentes de bajo peso molecular se encuentran en equilibrio con agua a ciertas condiciones de presión y temperatura. Las moléculas de agua se enlazan a través de puentes de hidrógeno permitiendo la formación de estructuras cristalinas que contienen cavidades capaces de alojar moléculas de gas y estabilizan así la estructura mediante fuerzas de van der Waals (Anderson & Prausnitz, 1986).

Cuando el gas bióxido de carbono se introduce al agua de mar, reacciona para formar cristales sólidos de hidrato de gas. El hidrato de gas rechaza la sal y la mayoría de otras impurezas, en condiciones de crecimiento controladas adecuadamente. Posteriormente, el hidrato se separa del agua de mar y después se disocia sometándose a un leve aumento de la temperatura y/o disminución de la presión para obtener por un lado agua pura y por otro el gas que puede recircularse al sistema nuevamente (BC Technologies, 2006). En este proceso se utiliza gas natural, dióxido de carbono y otros hidrocarburos como formadores de hidratos. Los cristales de hidratos de gas se separan por gravedad. Una vez que los

hidratos de gas han crecido a partir de gas natural, éstos flotan como el hielo normal flota en la superficie donde pueda estar sin presión para liberar el agua dulce (Patente 0082214 A1, 2005).

En este trabajo se utilizó bióxido de carbono como gas formador de hidratos para determinar la viabilidad técnica de la tecnología emergente “hidratos de gas para desalinizar agua marina”. En el primer capítulo se describen los objetivos generales y particulares, así como la hipótesis, los alcances y limitaciones de este trabajo. En el segundo capítulo se establece un breve resumen de las tecnologías existentes de desalinización así como las tecnologías emergentes. El tercer capítulo describe los fundamentos de los hidratos de gas que justifican este trabajo de tesis. El cuarto capítulo, correspondiente a la metodología experimental, describe los protocolos experimentales realizados para obtener los resultados que se detallan en el capítulo quinto. En el sexto capítulo se presentan las conclusiones y recomendaciones de este trabajo. Por último, se presentan las referencias bibliográficas hechas a lo largo del texto.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Determinar la factibilidad técnica de la tecnología emergente “hidratos de gas para desalinizar agua marina”.

1.1.2 Objetivos específicos

Analizar los fundamentos científicos de la tecnología de hidratos de gas.

Realizar pruebas experimentales de laboratorio utilizando CO₂ como gas formador de hidratos que permitan determinar la factibilidad para desalinizar agua.

1.2 Hipótesis

La incorporación de una concentración de CO₂ a una solución salina con un tiempo de contacto específico, permite formar hidratos que separen el agua pura de las sales del agua marina.

1.3 Alcances y limitaciones

La experimentación se realizó a escala laboratorio con los materiales y equipo disponibles dentro del Laboratorio de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.

El agua salina fue preparada en el laboratorio con una concentración promedio de 38 g/L de sal.

No se hizo la evaluación costo-beneficio de la tecnología experimentada debido a que no está aún desarrollada.

2. DESALINIZACIÓN

2.1 Necesidad de desalinizar agua

Cada día los seres humanos realizan diversas actividades que, directa o indirectamente implican el uso de agua, a menudo en cantidades muy grandes. El agua es necesaria en todas las actividades industriales, en la agricultura y para fines domésticos. El consumo per cápita puede variar considerablemente en función del área geográfica del mundo, con diferencias grandes. La Organización Mundial de la Salud (OMS) considera que la cantidad adecuada de agua para consumo humano (beber, cocinar, higiene personal y limpieza del hogar) es de 50 l/hab-día. A estas cantidades debe sumarse el aporte necesario para la agricultura, la industria y, por supuesto, la conservación de los ecosistemas acuáticos, fluviales y, en general, dependientes del agua dulce. Teniendo en cuenta estos parámetros, se considera una cantidad mínima de 100 l/hab-día (Ambientum, 2006)

Hay varios factores que han contribuido al aumento de la demanda de agua dulce, entre los que destacan el crecimiento demográfico mundial y la mejora general en la calidad de vida en todos los niveles. Se espera que para el año 2040 la demanda mundial de agua dulce será mayor que la cantidad disponible (Raha 2008). Un escenario futuro requiere la mayor consideración y los esfuerzos deben hacerse con el fin de asegurar el cumplimiento constante de la demanda de agua dulce. Los científicos y técnicos han trabajado para optimizar la gestión de los recursos de agua convencionales a fin de lograr una mayor eficiencia en la utilización del agua.

Cada vez más países tienen problemas de escasez agua, lo que apunta a las alternativas de fuentes no convencionales de agua. La desalación o desalinización de agua de mar ha demostrado ser un recurso confiable y económicamente factible desde la segunda mitad del siglo XX. (Raha 2008).

2.2 Datos de recursos hídricos

El agua es una de las sustancias más abundantes presentes en la tierra; el agua de mar es de aproximadamente el 97.5% del total de agua disponible, mientras que el restante 2.5% es constituido por las aguas subterráneas y superficiales. De éstas, el 80% es el agua congelada en los glaciares, de manera que sólo el 0.5% de la cantidad total disponible se encuentra en lagos, ríos y acuíferos como se muestra en la figura 2.1.

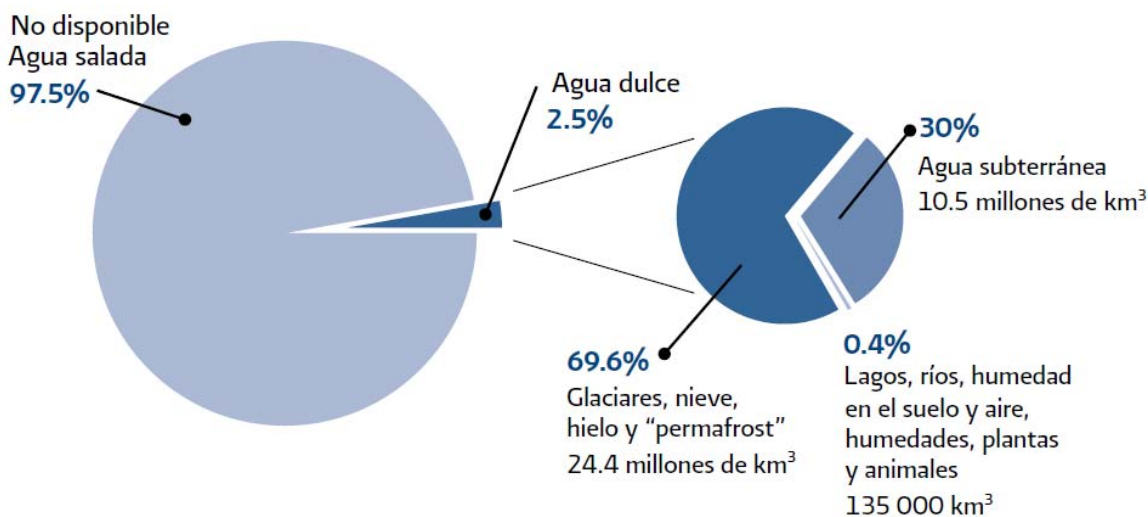


Figura 2.1. Agua disponible en el planeta, (Clarke y King, 2004)

En la figura 2.2 se muestra el ciclo del agua que describe la presencia y el movimiento del agua en la Tierra y sobre ella. El agua de la Tierra está siempre en movimiento y cambiando constantemente de estado: líquido, vapor, hielo y viceversa.

El sol, que dirige el ciclo del agua, calienta el agua de los océanos, la cual se evapora hacia el aire como vapor de agua. Corrientes ascendentes de aire llevan el vapor a las capas superiores de la atmósfera, donde la menor temperatura causa que el vapor de agua se condense y forme las nubes. Las corrientes de aire mueven las nubes sobre el globo, las partículas de nube colisionan, crecen y caen en forma de precipitación. Parte de esta precipitación cae en forma de nieve, y se acumula en capas de hielo y en los glaciares, los

cuales pueden almacenar agua congelada por millones de años. En los climas más cálidos, la nieve acumulada se funde y derrite cuando llega la primavera. La nieve derretida corre sobre la superficie del terreno como agua de deshielo, y a veces provoca inundaciones. La mayor parte de la precipitación cae en los océanos o sobre la tierra, donde, debido a la gravedad, corre sobre la superficie como escurrimiento superficial. Una parte de este escurrimiento alcanza los ríos en las depresiones del terreno; en la corriente de los ríos el agua se transporta de vuelta a los océanos. El agua de escurrimiento y el agua subterránea que brota hacia la superficie se acumula y almacena en los lagos de agua dulce.

No toda el agua de lluvia fluye hacia los ríos: una gran parte es absorbida por el suelo como infiltración. Parte de esta agua permanece en las capas superiores del suelo y vuelve a los cuerpos de agua y a los océanos como descarga de agua subterránea. Otra parte del agua subterránea encuentra aperturas en la superficie terrestre y emerge como manantiales de agua dulce. El agua subterránea que se encuentra a poca profundidad es tomada por las raíces de las plantas y transpirada a través de la superficie de las hojas, regresando a la atmósfera. Otra parte del agua infiltrada alcanza las capas más profundas de suelo y recarga los acuíferos (roca subsuperficial saturada), que almacenan grandes cantidades de agua dulce por largos períodos de tiempo. A lo largo del tiempo, esta agua continua moviéndose, y parte de ella retornará a los océanos, donde el ciclo del agua se cierra para comenzar nuevamente (Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura, 2000).



Figura 2.2. Ciclo del agua. Fuente: United States Geological Survey

El calor solar evapora el agua en el aire desde la superficie de la Tierra. Tierra, lagos, arroyos y océanos envían un flujo constante de vapor de agua que se extiende sobre la superficie de nuestro planeta, cayendo en forma de precipitación. La precipitación que cae en la tierra es la fuente principal de la formación de ríos, lagos, acuíferos y glaciares. Una parte de la precipitación se evapora a la atmósfera, una parte penetra en los acuíferos y el resto de agua fluye en forma de río hacia el océano, donde de nuevo se evapora, y el proceso se repite una y otra vez. Una parte considerable del caudal de los ríos no alcanza el océano porque se evapora en las regiones de escurrimiento endorreico. Por otro lado, una parte del agua subterránea que pasa por los sistemas fluviales, directamente va al océano o se evapora (Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura, 2000).

La disponibilidad local de agua dulce depende del nivel de precipitación. En zonas donde la lluvia es abundante, el agua dulce es también abundante. Por el contrario, en tierras áridas, donde la lluvia es escasa, el agua dulce igualmente lo es. Las aguas dulces difieren sustancialmente de aguas marinas por la cantidad relativa de sales contenida en ellos. La tabla 2.1 muestra una clasificación de las aguas naturales con base en su contenido salino.

Tabla 2.1. Tipos de agua según la cantidad de sales contenidas

| Tipo | Salinidad (ppm de SDT) |
|------------------------|-----------------------------------|
| Ultrapura | 0.03 |
| Pura (calderas) | 0.3 |
| Desionizada | 3 |
| Dulce (potable) | < 1000 |
| Salobre | 1000-10,000 |
| Salina | 10,000-30,000 |
| Marina | 30,000-50,000 |
| Salmuera | > 50,000 |

SDT: Sólidos Disueltos Totales.

Fuente: Lenntech

Las aguas dulces pueden tener salinidad hasta de 1500 ppm, las aguas salobres presentan la salinidad en el rango de 3000-10000 ppm, mientras que la salinidad del agua de mar se extiende típicamente de 10000 ppm hasta 45000 ppm. La baja salinidad puede ser resultado de la presencia de flujo de los ríos y capas de hielo de fusión, así como debido a la abundancia de las precipitaciones. La salinidad alta puede ser el resultado de la lejanía de la tierra y de las altas temperaturas que promueven evaporación. En la tabla 2.2 se muestra los tipos de agua según su uso (Calderón, 2008).

Tabla 2.2. Tipos de agua según su uso

| Origen | CE dS/m | SDT (mg/l) | Tipo |
|--------------------------------------------------|----------------|-------------------|--------------------------------|
| Aguas de abastecimiento urbano y de riego | < 0.7 | < 500 | No salina |
| Aguas de riego | 0.7 – 2 | 500 – 1500 | Ligeramente salina |
| Aguas de drenaje y subterráneas | 2 – 10 | 1500 – 7 000 | Moderadamente salina (salobre) |
| Aguas de drenaje y subterráneas | 10 – 20 | 7000 – 15 000 | Salobre |
| Aguas subterráneas | 20 – 45 | 15000 – 35 000 | Salina |
| Agua de mar | > 45 | > 35 000 | Muy salina |

CE: Conductividad Eléctrica

SDT: Sólidos Disueltos Totales

Fuente: Sistema Municipal de Agua Potable y Alcantarillado, Tuxtla Gutiérrez

La salinidad media del agua de mar de referencia se toma como 35000 ppm. La composición típica del agua de mar se muestra en la tabla 2.3. Los principales componentes químicos encontrados en agua de mar son esencialmente de sodio (30%) y cloruro de sodio (55%), es decir, los componentes de la sal de mesa común, que representan 85% del contenido total de sólidos disueltos del agua de mar; el sulfato y magnesio también son abundantes, con un porcentaje de casi 8 y 4%, respectivamente. Aunque la salinidad del

agua de mar puede variar dependiendo de la región específica, la composición porcentual del agua de mar es esencialmente constante a lo largo el mundo.

Tabla 2.3. Constituyentes principales del agua de mar

| Constituyente | Símbolo | g/kg en agua de mar | % por peso |
|--------------------|-------------------|---------------------|------------|
| Cloruro | Cl ⁻ | 19.35 | 55.07 |
| Sodio | Na ⁺ | 10.76 | 30.62 |
| Sulfato | SO ⁴⁻ | 2.71 | 7.72 |
| Magnesio | Mg ⁺⁺ | 1.29 | 3.68 |
| Calcio | Ca ⁺⁺ | 0.41 | 1.17 |
| Potasio | K ⁺ | 0.39 | 1.10 |
| Bicarbonato | HCO ³⁻ | 0.14 | 0.40 |
| Bromuro | Br ⁻ | 0.067 | 0.19 |
| Estroncio | Sr ⁺⁺ | 0.008 | 0.02 |
| Bario | Ba | 0.004 | 0.01 |
| Fluoruro | F ⁻ | 0.001 | 0.01 |
| Total | ---- | ---- | 99.99 |

Fuente: Hanna Instruments

La tabla 2.4 muestra las principales propiedades termodinámicas en el caso de la composición del agua de mar estándar, es decir, 35000 ppm de salinidad a 20 °C.

Tabla 2.4. Propiedades termodinámicas del agua de mar con 35000 ppm de salinidad a 20°C

| | |
|-----------------------------------------------------|--------------|
| Densidad (kg/m³) | 1.024 |
| Viscosidad (Pa·s) | 1.074X10-3 |
| Calor específico (kJ/kg°C) | 3.998 |
| Presión osmótica (Pa) | 2700000 |
| Elevación del punto de ebullición a 293.15 K | 32 |
| Elevación del punto de ebullición a 373.15 K | 51 |

Fuente: Hauser, 1996

La presión osmótica y la elevación del punto de ebullición son propiedades fundamentales en el diseño y funcionamiento de las membranas y los procesos térmicos de desalinización. La presión osmótica es una propiedad coligativa, depende solamente de la concentración del soluto y se manifiesta en presencia de una membrana semipermeable entre dos disoluciones; se debe al flujo de agua a través de la membrana, que sirve de barrera a la sustancia disuelta. El agua se difunde así a través de la membrana y genera una contrapresión que se opone al flujo (Willis, 1995). La elevación del punto de ebullición se debe al efecto del soluto sobre la entropía del solvente (Hepler, 1968). Este parámetro afecta principalmente a la evaporación del agua de mar, por lo tanto influye en el rendimiento global en los procesos de evaporación.

2.3 Procesos para desalinizar el agua

La clasificación de los procesos de desalinización que se muestra en la figura 2.3 se hace con base en el proceso de separación utilizado. El primer grupo está formado por los procesos térmicos, donde la separación se produce al añadir o eliminar calor para obtener agua pura a partir de la solución salina. Lo más común es la evaporación, que se adoptó para producir agua pura en forma de un vapor a partir de agua salada. El vapor se condensa y el calor de condensación se recupera habitualmente para precalentar la corriente de alimentación o para luego evaporar el vapor (Cipollina, 2009). El segundo grupo está compuesto por los procesos de membrana, donde la separación se produce por medio de membranas selectivas. Cuando las membranas semipermeables se usan, el agua puede pasar a través de la membrana en la corriente de permeado, mientras que las sales son rechazadas (Cipollina, 2009).

En el proceso de ósmosis inversa, la fuerza motriz para la separación, es una diferencia de presión entre las caras de la propia membrana, así se fuerza al agua a pasar a través de una membrana semi-permeable, desde una solución más concentrada en sales disueltas u otros contaminantes a una solución menos concentrada. En el proceso de electrodiálisis se emplean varias membranas ion-selectivas en forma de celdas, cada celda consiste en una

membrana catiónica y otra aniónica. Éstas se colocan en la solución a depurar, se coloca un par de electrodos en la misma y se aplica una corriente eléctrica; así los aniones y cationes presentes como soluto migran hacia el ánodo y el cátodo respectivamente, atravesando las membranas catiónica y aniónica según corresponda, y forman parte de una solución más concentrada, obteniéndose como producto un agua libre de minerales.

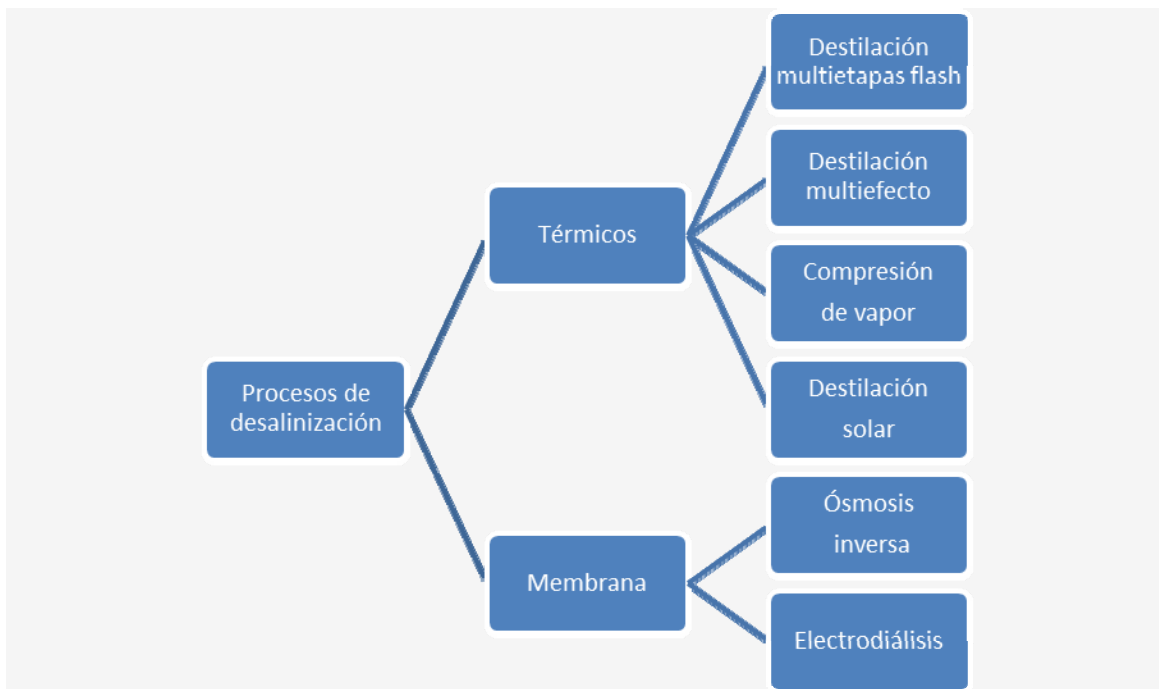


Figura 2.3. Clasificación de las tecnologías de desalinización por el tipo de proceso utilizado (Cipollina, 2009).

Ambos métodos obtienen como resultado dos caudales; un caudal de agua limpia con baja concentración de sales y un caudal con alta concentración de sales. Ambos métodos requieren energía para su operación. El consumo de energía en los procesos de membrana depende de la salinidad de agua de alimentación (Cipollina, 2009).

2.3.1 Procesos térmicos

El método térmico básicamente consiste en aplicar al agua energía en forma de calor para evaporarla y luego condensarla. El condensado se recolecta en forma de agua dulce o baja en sales.

2.3.1.1 Destilación Multi-Etapas Flash (MSF)

El objetivo de este proceso es obtener agua destilada a través de un sistema multietapas que opera a distintas presiones de vacío. El proceso de destilación Multi-Etapas Flash se basa en calentar el agua de mar o salobre hasta una temperatura de 90 a 120 °C con vapor procedente de una fuente externa, generalmente una central de cogeneración, y conducirla hasta una zona a una presión inferior, en la cual se produce una evaporación súbita de agua destilada y una salmuera concentrada como se muestra en la figura 2.4 (Cipollina *et al.*, 2009). El vapor de agua llega a un condensador donde se enfría con agua de mar entrante en la planta y se recoge en estado líquido. El agua de mar se calienta en el condensador, reduciéndose el consumo energético total del proceso. Si la salmuera se pasa sucesivamente a zonas de presión inferior, se sigue produciendo evaporación del agua. Este proceso se puede repetir en múltiples etapas que pueden ir de 4 a 40 (Cipollina *et al.*, 2009).

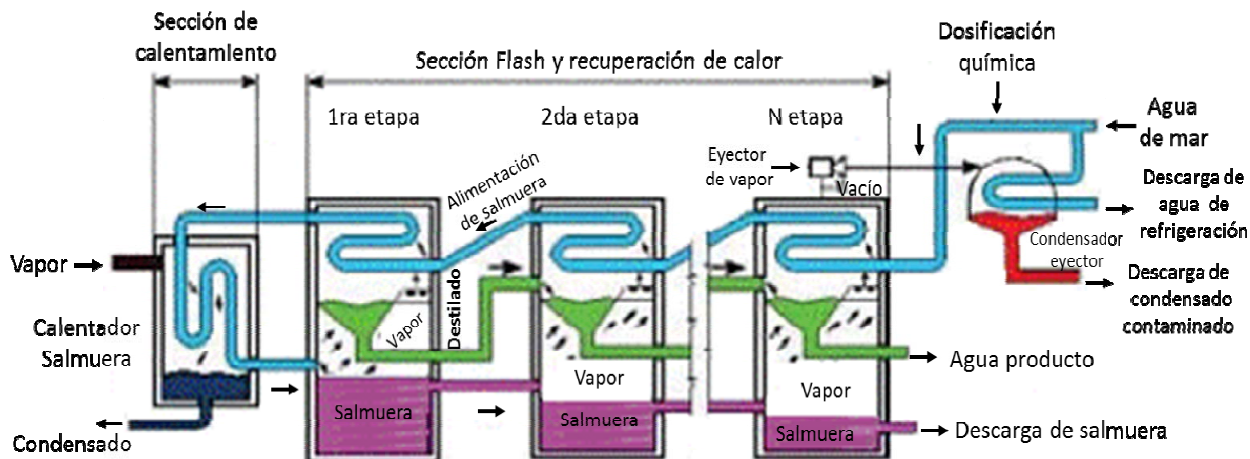


Figura 2.4. Desalación por destilación súbita

Fuente: Agencia para el Desarrollo de los Estados Unidos

2.3.1.2 Destilación multiefecto (MED)

Se produce agua destilada a partir de agua de mar mediante una serie de efectos de evaporación con presiones consecutivas decrecientes. Los sistemas industriales de destilación multiefecto incluyen hasta 12 efectos de evaporación, donde la evaporación en el primer efecto es accionado por vapor de calor extraído de las calderas de cogeneración. El vapor formado en el primer efecto se utiliza para conducir la evaporación en el segundo efecto. Este proceso continúa en los subsiguientes efectos hasta que la temperatura del vapor desciende a aproximadamente 30-40 ° C. La mayoría de los sistemas de MED industriales están diseñados para funcionar de dos formas de manera independiente, es decir, se utiliza el vapor de calentamiento de la caldera, o vapor de compresión térmico, en donde parte del vapor formado en el último efecto se comprime a la temperatura deseada y se utiliza para conducir la evaporación en el primer efecto. La figura 2.5 muestra un esquema de un sistema de destilación multiefecto.

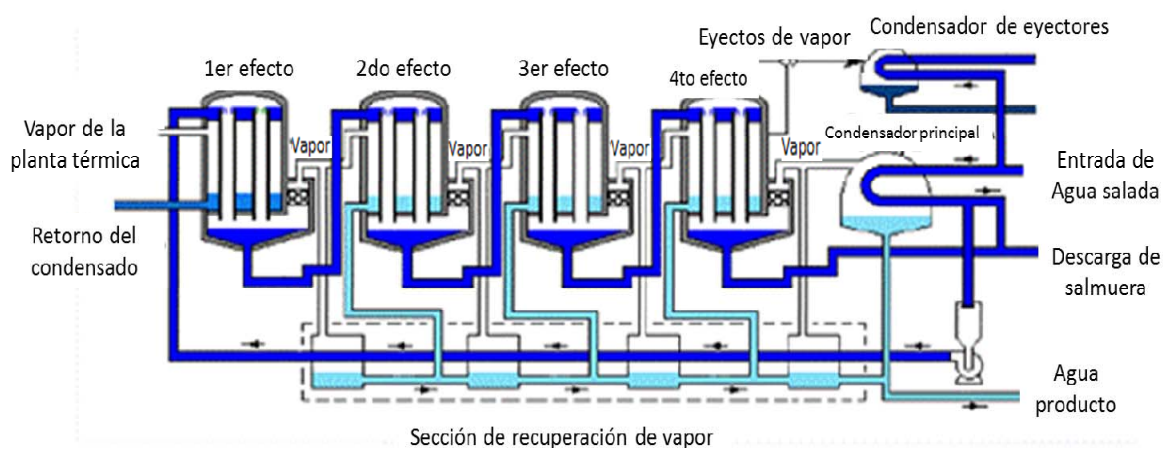


Figura 2.5. Esquema de la destilación multiefecto

Fuente: Agencia para el Desarrollo de los Estados Unidos

Al ser menor la temperatura de trabajo permite reducir el costo de inversión al posibilitar trabajar con materiales de inferiores prestaciones técnicas y de menor costo.

Debido a que el agua hierve a temperaturas más bajas conforme la presión disminuye, el vapor de agua generado en el primer efecto sirve como medio de calentamiento para el segundo efecto, y así sucesivamente.

2.3.1.3 Compresión mecánica de vapor (CMV)

El esquema para un proceso de CMV se muestra en la figura 2.6. El sistema contiene un evaporador de tubo horizontal, boquillas de rocío, un compresor de vapor, una bomba de recirculación y precalentadores de placas. El vapor comprimido fluye dentro de los tubos y la salmuera se rocía sobre la superficie exterior de los tubos. Para limitar la formación de incrustaciones en la superficie exterior de los tubos, la saturación máxima del vapor comprimido es 70 °C. Como se muestra en la fig. 2.7, el conjunto de tubos está dividido en dos grupos a ambos lados que se coloca en el centro del evaporador. Está conectado directamente a la entrada del compresor, donde el vapor formado se comprime y sobrecalienta a la temperatura deseada. El agua de alimentación que entra en el sistema se precalienta en dos intercambiadores de placas utilizando el destilado condensado y la salmuera de rechazo. La acumulación de gases no condensables dentro del evaporador está controlada por el uso de un eyector de chorro. Las unidades de bombeo utilizadas en el sistema incluyen bombas para la alimentación, destilado, salmuera de rechazo y recirculación de salmuera.

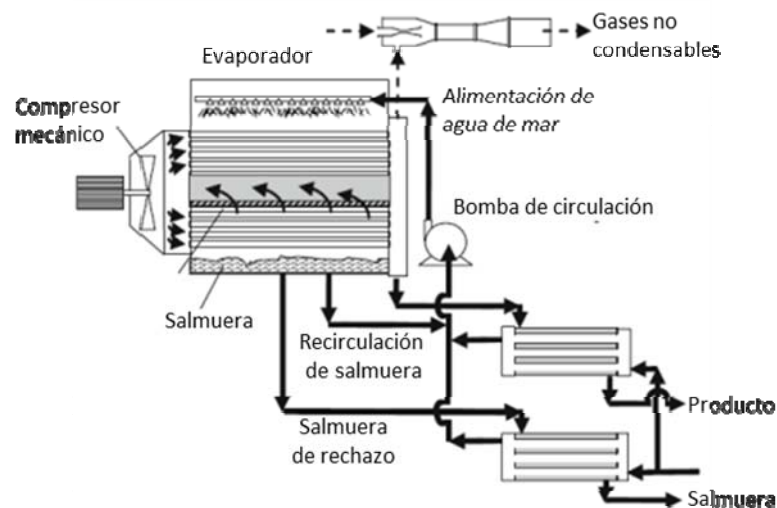


Fig. 2.6. Efecto simple de compresión mecánica de vapor (Ettouney, 2006)

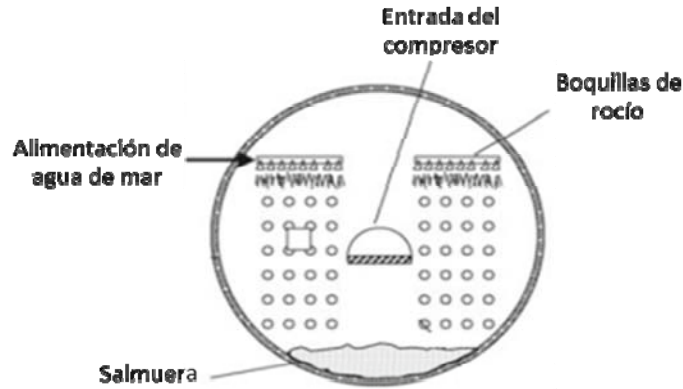


Fig. 2.7. Sección transversal del evaporador mostrando dos bancos de tubos, boquillas de pulverización, compresor de entrada y depósito de salmuera (Ettouney, 2006).

2.3.1.4 Destilación solar

El proceso es similar a una parte del ciclo hidrológico natural, en el que se calienta el agua de mar por los rayos del sol para producir vapor de agua. El agua vapor se condensa sobre una superficie fría, y el condensado es recogido como agua producto (figura 2.8). Las variaciones del tipo de destilador solar han sido hechas en un esfuerzo para aumentar la eficiencia, pero las dificultades son un gran área de captación solar (por ejemplo, 25 hectáreas superficie/1000 m³ de agua/día producida), alto costo de capital y la vulnerabilidad a los daños relacionados con el clima (Buros, 1990). Aunque la energía térmica puede ser libre, la energía adicional es necesaria para bombear el agua hacia y desde la instalación (Khawaji *et al.*, 2008).

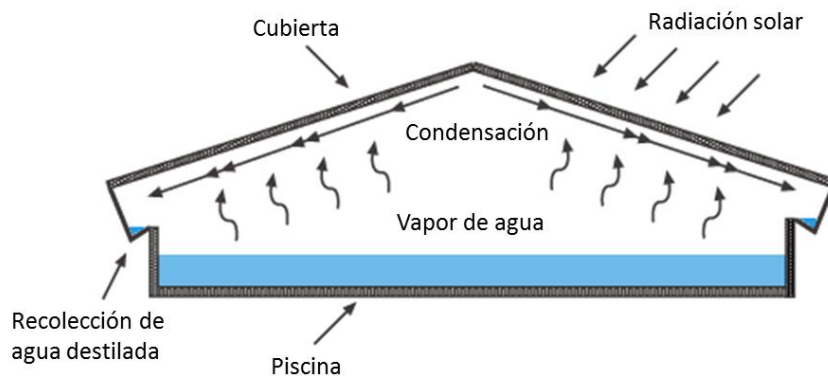


Figura 2.8. Componentes básicos de la destilación solar

2.3.2 Procesos de membrana

Las operaciones de membrana, con sus características intrínsecas de eficiencia y simplicidad operativa, alta selectividad y permeabilidad para el transporte de componentes específicos, bajos requisitos de energía, buena estabilidad bajo condiciones de operación, fácil control y ampliación y una gran flexibilidad, ofrece una respuesta interesante para la racionalización de los procesos de desalación (Drioli, 2005). Una membrana sintética se puede considerar como una interfase que restringe el transporte de componentes de una manera específica. En la mayoría de los casos, la membrana muestra una selectividad intrínseca debido a sus características físico-químicas, tales como tamaño de poro, carga de su superficie, etc. (Cipollina *et al.*, 2009). La separación es el resultado de diferencias en la velocidad de transporte de diversas especies a través de la membrana. La velocidad de transporte está determinada principalmente por la naturaleza de fuerzas que actúan sobre cada componente individual (generalmente llamada "fuerza motriz"), y por su movilidad a través de la membrana (Cipollina, 2009).

2.3.2.1 Ósmosis inversa (OI)

La ósmosis se define como el transporte espontáneo de un disolvente desde una disolución diluida a una disolución concentrada a través de una membrana semipermeable (Fernández, 2006). Se denomina semipermeable a aquella membrana que deja pasar libremente al solvente y retiene las moléculas disueltas (Bachmann, 1978). El flujo de disolvente puede reducirse si se aplica una presión en el lado de la membrana. Para una cierta presión llamada osmótica, se alcanza el equilibrio y la cantidad de disolvente que pasa en ambas direcciones es la misma (Walter, 2003).

El agua de mar se encierra en una cámara limitada por una membrana semipermeable y se somete a una presión mayor que la osmótica como se muestra en la figura 2.8. Las membranas se reúnen en elementos denominados módulos y el sistema de aplicación más sencillo consiste en poner en serie una bomba de alta presión y un módulo; el agua pura

atraviesa la membrana bajo el efecto de la presión, mientras que un efluente concentrado (rechazo) se evacua en continuo por medio de una válvula de expansión (Vian, 2006).

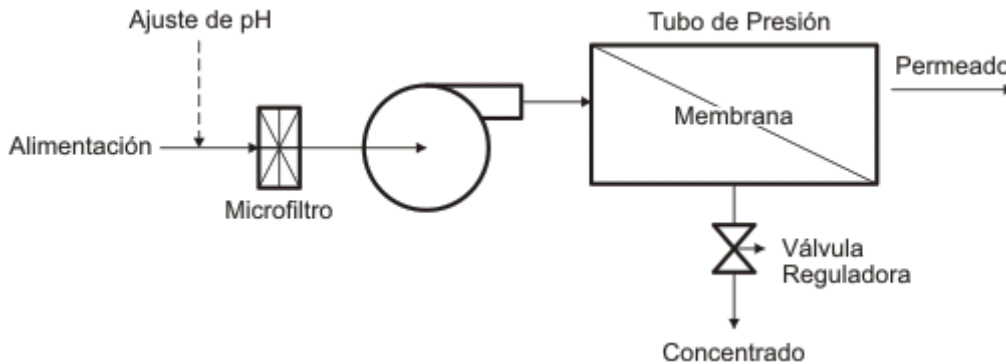


Figura 2.9. Sistema básico del proceso de ósmosis inversa (tomado de Lenntech)

Además del sistema de bombeo a alta presión y las membranas, una planta de ósmosis inversa está constituida por una etapa de captación y bombeo del agua de mar a la planta de desalación, pretratamientos del agua, sistema de recuperación de energía de la salmuera que sale de las membranas, sistema de vertido de salmuera, tratamiento del agua producto desalada y almacenamiento.

2.3.2.2 Electrodialisis (ED)

La electrodiálisis es un proceso electroquímico para la separación de iones a través de membranas selectivas a partir de una solución a otra bajo la influencia de una diferencia de potencial eléctrico utilizado como una fuerza electromotriz (Mohammadi, 2008). Este proceso ha sido ampliamente utilizado para la producción de agua potable a partir de agua salobre y agua de mar, el tratamiento de efluentes de la industria, la recuperación de materiales útiles a partir de efluentes contaminados y la producción de sal (Winston *et al*; 1992). En una celda de electrodiálisis, una serie de membranas aniónicas y catiónicas están dispuestas en un patrón alterno para formar células individuales. Cuando un potencial es aplicado entre los dos electrodos, los cationes con carga positiva se mueven hacia el cátodo,

pasan a través de la membrana de aniónica cargada negativamente y son retenidos por la membrana catiónica. Por otro lado, los aniones se mueven hacia el ánodo, pasan a través de la membrana catiónica y son retenidos por la membrana aniónica. Al final, aumenta la concentración de iones en compartimentos alternos con una disminución simultánea de la concentración de iones en otros compartimentos. El esquema de una celda de electrodiálisis se presenta en la figura 2.9.

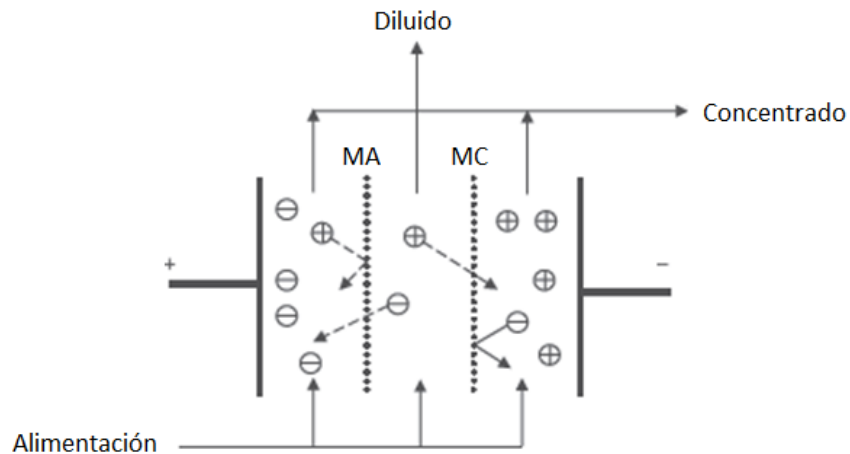


Figura 2.10. Vista esquemática de una celda de electrodiálisis (Mohammadi, 2008)

2.3.3 Tecnologías emergentes

Las tecnologías emergentes son definidas como innovaciones científicas que pueden crear una nueva industria o transformar una existente. Incluyen tecnologías discontinuas derivadas de innovaciones radicales, así como tecnologías más evolucionadas formadas a raíz de la convergencia de ramas de investigación antes separadas (Day y Schoemaker, 2001). Cada una de estas tecnologías ofrece una gama de oportunidades de mercado que proporcionan el incentivo para realizar inversiones de riesgo. Por lo tanto, es el producto que se obtiene al renovar la tecnología que ya antes se ha desarrollado con el fin de obtener mayores beneficios.

2.3.3.1 Ósmosis forzada

La ósmosis forzada es un proceso de separación de membrana basado, en una membrana semipermeable para eliminar la sal. Sin embargo, la fuerza impulsora para la separación es la presión osmótica. Mediante el uso de una solución concentrada de alta presión osmótica llamada la solución de extracción, el agua salina es inducida a fluir a través la membrana, rechazando la sal. La solución ahora diluida debe ser concentrada de nuevo, produciendo agua potable y reciclando soluto de arrastre (Cath, 2006) Figura 2.10 presenta el diagrama de proceso general.

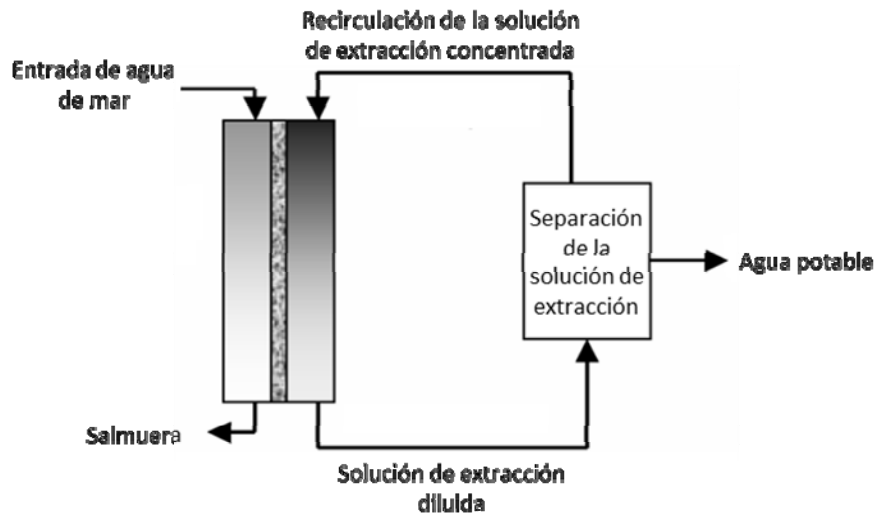


Figura 2.11 Diagrama de la desalinización de ósmosis forzada (Yale, 2006)

Soluciones de extracción

Un soluto de arrastre para el uso en un proceso continuo de desalinización por ósmosis forzada, en el que el soluto se recupera, debe tener ciertas características para hacer el proceso económicamente viable. Para este proceso (figura 2.10) el soluto debe tener una alta solubilidad, un bajo peso molecular, un mecanismo de fácil extracción y una baja toxicidad. La alta solubilidad y el bajo peso molecular permiten la generación de presiones osmóticas grandes que dan lugar a altos flujos de agua producida y su recuperación. La

eliminación es crítica para la viabilidad económica del proceso de ósmosis forzada ya que la mayor parte de la energía utilizada en el proceso se utiliza para la recuperación del soluto de extracción.

Otros solutos de arrastre son aquellos que pueden ser química o térmicamente precipitados de la disolución para su eliminación. Se ha propuesto el uso de gases disueltos que pueden ser eliminados por medios térmicos, solutos de mayor peso molecular que se pueden separar por medios físicos (Cath, 2006). El soluto se concentra y se recicla en un circuito cerrado, como ilustra la figura 1. Las soluciones incluyen compuestos con grandes cambios en la solubilidad en función de la composición temperatura, el pH o la solución, o posiblemente compuestos con alta presión de vapor. Otras consideraciones incluyen la corrosividad, toxicidad, reactividad y la facilidad de separación del soluto de extracción (Raha *et al.*, 2008).

Una solución de extracción utilizada es un compuesto de sales de amonio. Estas sales (una mezcla de bicarbonato de amonio, carbonato de amonio y carbamato de amonio) se forman cuando el amoníaco y los gases de dióxido de carbono se mezclan en una solución acuosa. (McCutcheon *et al.*, 2005). Las sales son altamente rechazadas por la membrana semipermeable utilizada y son altamente solubles. Una vez que la solución de extracción concentrada se utiliza para efectuar la separación del agua de la fuente de alimentación de solución salina, la solución de extracción diluida se trata térmicamente para eliminar las sales de amonio, la producción de agua dulce es el principal producto del proceso de FO. Esta separación térmica de solutos de arrastre se basa en la característica útil de estas sales al descomponerse en amoníaco y gases de dióxido de carbono cuando la solución se calienta. La temperatura a la que esto se produce depende de la presión de la solución. Si se utiliza una columna de destilación de vacío para esta separación, la temperatura de calor requerida será en el intervalo de 35-40 ° C (95-104 ° F) dada una temperatura ambiente de 15-20 ° C (59-68 ° F).

Para producir agua potable, la solución diluida de extracción se envía a una unidad de separación, que comprende una columna de destilación o una unidad de gas de separación

de membrana. Elimelec *et al* (2005) han propuesto y parcialmente probado un proceso utilizando carbonato de amonio (NH_4CO_3) como una solución de extracción. Cuando se calienta moderadamente, el carbonato de amonio se descompone en amoníaco y gases de bióxido de carbono, dejando el agua pura. Para recuperar el agua potable pura, es necesaria una etapa de separación adicional para reciclar el soluto de extracción. Para la recuperación de agua potable, el soluto extractor debe ser eliminado casi por completo de la solución de extracción (Raha *et al*, 2008).

2.3.3.2 Membranas biomiméticas

Las membranas biomiméticas permiten el transporte activo y específico de las pequeñas moléculas hidrófilas en contra de su gradiente de concentración, a temperatura y presión constantes. Una membrana biomimética es una membrana permeable, por lo general orgánica, cargada positiva o negativamente. Esta membrana, que separa un compartimiento donador de un compartimiento receptor, lleva en la superficie adyacente al compartimiento donador una enzima inmovilizada y en la otra superficie otra enzima inmovilizada. Éstas constituyen un par de enzimas que catalizan inversamente dos reacciones opuestas y son activas en la capa de difusión adyacente a la superficie de la membrana (Maisterrena, 2004).

Las membranas con poros o canales específicamente diseñados para maximizar el transporte de agua o selectividad de iones ofrecen el potencial para el funcionamiento más eficiente en comparación con membranas de polímero convencionales. Algunos de estos conceptos se basan en la función de las membranas biológicas. Las paredes celulares de la mayoría de los organismos contienen canales especializados de proteínas que transportan agua o iones selectivamente a través de la membrana celular (Hinds *et al.*, 2004).

La función de estos canales de agua (acuaporinas) o “canales iónicos” apenas se comienzan a entender, por lo que se intenta fabricar canales análogos sintéticos. En el caso de las acuaporinas, el agua se transporta en un canal hidrofóbico de unos pocos angstroms

de diámetro, mientras que las interacciones de enlace de hidrógeno con los grupos funcionales en las paredes del canal orientan las moléculas como se muestra en la figura 2.11. Esto permite el transporte activo y específico de las pequeñas moléculas hidrófilas en contra de su gradiente de concentración, a temperatura y presión constantes, en sólo una forma dentro del poro. Los iones son excluidos debido al gran incremento en la energía libre asociado con un canal de penetración debido a la pérdida de su campo de hidratación y la disminución de la entropía. Se ha medido un coeficiente de transporte de agua de $10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ por los poros para canales de acuaporina naturales (Gibaud *et al.*, 2003).

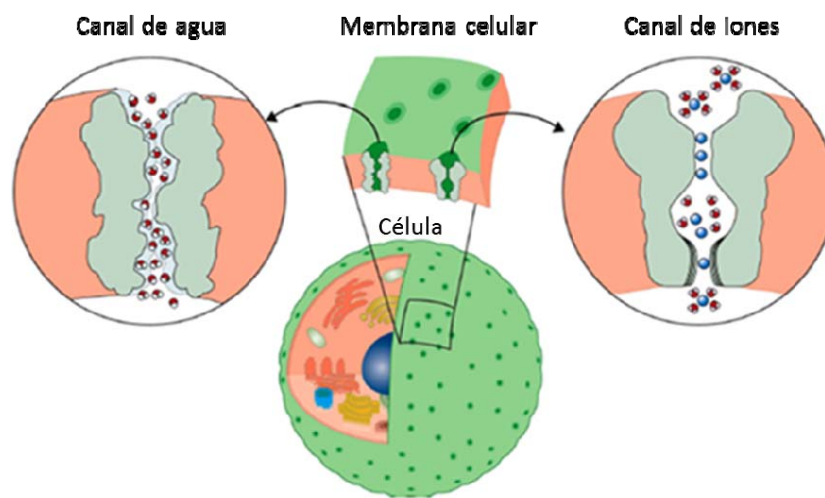


Figura 2.12 Canal de agua de una acuaporina natural (Gibaud *et al.*, 2003).

2.3.3.3 Nanotubos de carbono (NTC)

Los nanotubos de carbono, un miembro de la familia de carbono, son relativamente nuevos adsorbentes que han demostrado poseer un gran potencial para la eliminación de muchos tipos de contaminantes como las dioxinas, el amoníaco, el ozono y el metano del aire. Los nanotubos de carbono también han sido utilizados como adsorbentes para eliminar los iones metálicos, el fluoruro, 1,2-diclorobenceno, los trihalometanos y los contaminantes orgánicos en agua (Pankratz, 2010).

Los arreglos hexagonales de átomos de carbono en las hojas de grafito de nanotubos de carbono tienen una fuerte interacción con otras moléculas o átomos (Mohammadi, 2010). Esto es debido principalmente a su tamaño extremadamente pequeño, la distribución uniforme de poros y su gran superficie específica como se muestra en la figura 2.12. La capacidad de adsorción del ion metálico de los nanotubos de carbono se relaciona directamente con su acidez superficial total, incluyendo grupos funcionales. Diferentes grupos de ácidos funcionales tales como carboxilos, lactonas y fenoles pueden formarse en la superficie del NTC después de los procesos de oxidación. Los protones de los grupos funcionales de los NTC oxidados son intercambiados con los iones metálicos (Mohammadi, 2011).

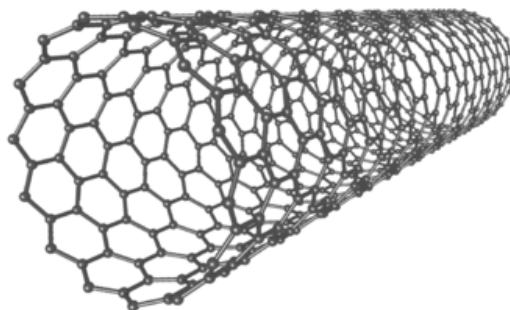


Figura 2.13. Representación esquemática de un nanotubo de carbono (Mohammadi, 2010).

2.3.3.4 Hidratos de gas

Los hidratos de gas son conocidos como clatratos. Son compuestos de estructura clatrática que contienen moléculas de inclusión. También se considera una sustancia química que consiste en un entramado de un tipo de molécula de captura y que contiene un segundo tipo de molécula (Sloan, 1998;. Taylor et al, 2004). Las moléculas de agua forman cavidades poliédricas a través de enlaces de hidrógeno como se muestra en las Figura 2.13. Los hidratos de gas son generalmente estables a altas presiones y temperaturas bajas. Una amplia gama de moléculas han demostrado formar hidratos de gas, los de mayor interés práctico son hidrocarburos ligeros, como metano, etano y propano además del dióxido de

carbono y sulfuro de hidrógeno. La estructura cristalina del hidrato depende de la molécula alojada en la estructura clatrática. Los hidratos de gas son no-estequiométricos, es decir que la proporción de moléculas gas-agua puede variar en función de las condiciones de formación (Giavarini, 2011).

Cuando el gas bióxido de carbono se introduce al agua de mar, reacciona para formar cristales sólidos de hidrato de gas. El hidrato de gas rechaza la sal y la mayoría de otras impurezas, en condiciones de crecimiento controladas adecuadamente. Posteriormente, el hidrato se separa del agua de mar y después se disocia sometiendo a un leve aumento de la temperatura y / o disminución de la presión para obtener por un lado agua pura y por otro el gas que puede recircularse al sistema nuevamente (BC Technologies, 2006).

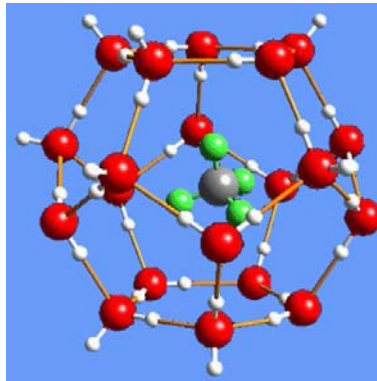


Figura 2.14. Dibujo esquemático de un tipo de clatrato, estructura en la que una molécula de gas está enjaulado por un enrejado de moléculas de agua. (National Energy Technology Laboratory).

3. MARCO TEÓRICO DE LOS HIDRATOS DE GAS

Los hidratos de gas son compuestos no estequiométricos que se forman cuando componentes de bajo peso molecular se encuentran en equilibrio con agua a ciertas condiciones de presión y temperatura (Parrish & Prausnitz, 1972). En la figura 3.1 se muestra como las moléculas de agua se enlazan a través de puentes de hidrógeno permitiendo la formación de estructuras de forma cristalina que contienen cavidades capaces de alojar moléculas de gas y estabilizan así la estructura mediante fuerzas de van der Waals (Anderson & Prausnitz, 1986). La interacción entre el agua líquida y el hidrocarburo es débil (línea discontinua, parte superior) mientras que la interacción entre la estructura de alojamiento y el hidrocarburo es fuerte. Una vez que el compuesto se forma, es difícil quitar la molécula alojada sin romper la estructura (Max *et al.*, 2006).

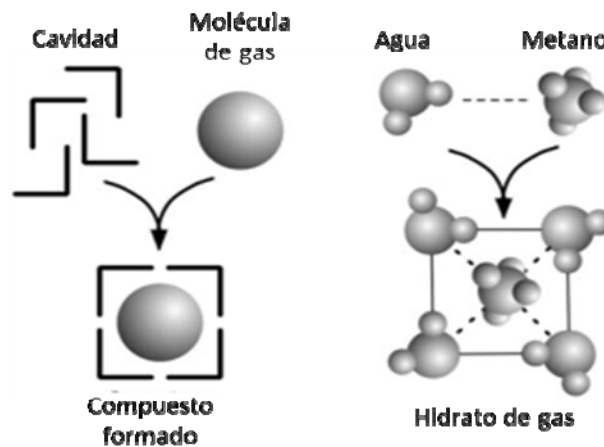


Figura 3.1. Los hidratos de gas son compuestos contenedores. Lado izquierdo: cavidad y moléculas del gas. Lado derecho: Hidratos, las moléculas de agua forman la estructura que alojará al gas, en este caso el metano (Max *et al.*, 2006).

El hidrato tiene una forma cristalina estable debido a que las interacciones o uniones entre las moléculas en la estructura de hidrato son persistentes y completamente formadas, mientras que las interacciones en una solución de gas formador de hidrato y agua sólo están parcialmente formadas y por lo tanto están cambiando constantemente como se muestra en la figura 3.2.

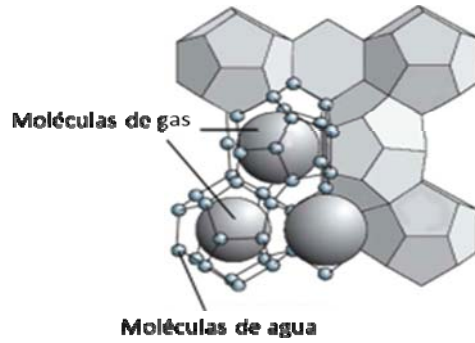


Figura 3.2. Estructura cristalina del hidrato de gas.

Fuente: SETARAM Instrumentation.

El agua que conforma la estructura contenedora se encuentra como hielo o líquido, no como hidrato. En la figura 3.3 se muestra el diagrama de fases de presión-temperatura, donde la línea curva representa los límites entre el hidrato y una mezcla de los componentes que lo comprenden y asume que hay un exceso de reactivo de gas. A la derecha o debajo de esta línea, el gas del hidrato no es estable. A la izquierda o por encima de esta línea el hidrato está en la fase estable y las moléculas de agua pueden formar la estructura de alojamiento, si está presente la cantidad suficientemente de gas. En la parte superior de la línea curva, el hidrato está en equilibrio con hielo o agua, y el hidrato es sólo una de las fases estables. El potencial químico de todas las fases es exactamente el mismo, y este es el conjunto de condiciones que deben cumplirse para hidratar, crecer o disociar el hidrato. Técnicamente, el hidrato sólo es estático cuando se está dentro de la fase límite, no en el límite de la fase en la que también podría estar creciendo o disociándose (Max *et al.*, 2006).

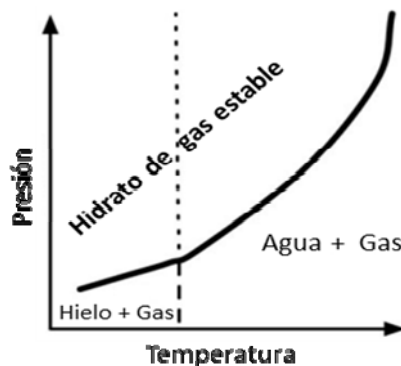


Figura 3.3. Diagrama de fases de los hidratos de gas (Max *et al.*, 2006)

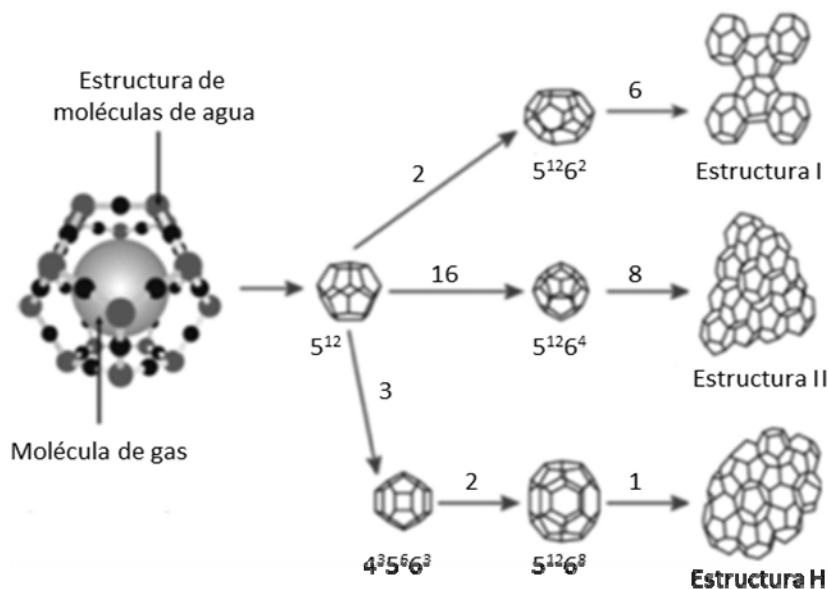
La línea punteada muestra la posición aproximada a 0 °C y 273.15 K, del agua pura a la transición de la fase hielo. A temperaturas más altas donde el hidrato y los límites de la fase de hielo de agua se cruzan, la línea continua representa las condiciones donde el hidrato está en equilibrio con agua + gas. En temperaturas por debajo de este punto el hidrato está en equilibrio con el hielo + gas. Donde el agua está presente en exceso del gas en la región de estabilidad del hidrato, el hidrato coexistirá con agua a la derecha del límite de la fase agua-hielo y con hielo a la izquierda. Existen diversos gases capaces de formar hidratos, entre ellos se aprecian hidrocarburos ligeros, refrigerantes y hasta gases ácidos (Koh, 2002). Los del mayor interés práctico son hidrocarburos ligeros, como metano, etano y propano, al igual que el dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.

3.1 Tipos de estructuras cavidad – gas alojado

La unidad básica de un hidrato es un cristal hueco de moléculas de agua que contiene una sola molécula de gas flotando en su interior. Existen tres tipos de estructuras de hidratos de gas, entre ellas se distinguen las estructuras I, II y H, las cuales difieren en el tipo y número de cavidades que contienen por unidad de celda (Thompson et al. 2006). La naturaleza química, forma y tamaño molecular del gas generalmente determina el tipo de estructura que se forma (Song & Kobayashi, 1989). Las estructuras tipo I y II poseen dos tipos de cavidades, una pequeña y una grande; la estructura tipo H está formada por tres cavidades, pequeña, mediana y grande.

Las moléculas de gas que ocupan las cavidades interactúan físicamente con las moléculas de agua que las rodean, lo que permite la estabilización de la estructura (Holder & Hand, 1982). La cavidad pequeña de los hidratos de la estructura I es pentagonal dodecahedral, la cual se denota 5^{12} y contiene 12 anillos de agua pentagonales que comparten vértices y no poseen caras en común. Por su parte, la cavidad grande es tetracaidecahedral, la cual se denota $5^{12}6^2$; 12 anillos de agua pentagonales y 2 hexagonales (Koh et al. 2002); en la misma, los vértices se encuentran arreglados en columnas. Los hidratos de estructura II también poseen dos tipos de cavidades distintas, una cavidad pequeña 5^{12} (igual que la

estructura I) y otra cavidad hexacaidecahedral (grande), que se denota $5^{12}6^4$ y a su vez contiene 12 pentágonos y 4 hexágonos (Koh et al. 2002). Se conoce también la estructura H, la cual a pesar de ser menos común, es capaz de alojar las moléculas de mayor tamaño, ya que su estructura contiene una gran cápsula que se denota $5^{12}6^8$ (12 pentágonos y 8 hexágonos). En la figura 3.4 se muestran ilustraciones de los tres tipos de estructuras que pueden formar los hidratos de gas.



**Figura 3.4. Estructuras I, II y H de hidratos de gas
(Centre for Gas Hydrate Research, 2001)**

Las estructuras tipo II son más estables que las tipo I. Los gases ricos en propano e i-butano forman hidratos a mayor temperatura que aquellos en los cuales esos compuestos son escasos. La presencia de sulfuro de hidrógeno en el gas resulta en una formación de hidratos a mayor temperatura que los que no lo contienen. El dióxido de carbono tiene un menor impacto (Estudios y Servicios Petroleros, 2010). Al estado puro, el metano, etano, CO_2 y H_2S forman hidratos de estructura I. Las moléculas de propano e isobutano pueden entrar sólo en cavidades grandes de la estructura II. El butano al estado puro no forma hidratos pero sí lo forma con otros compuestos. Aunque moléculas superiores a butano no forman cristales, algunas i-parafinas y cicloalcanos superiores a pentano dan lugar a estructuras conocidas como tipo H (Estudios y Servicios Petroleros, 2010).

De manera inicial, una variedad de estructuras pueden estar presentes, pero la evolución de la mezcla hacia la estructura del hidrato puro y esperado se produce con el tiempo. El proceso forma una serie de configuraciones sólidas, cada paso en la serie será más estable que la anterior y se conoce como la progresión de Ostwald o serie de Ostwald (Max *et al.*, 2006). El material menos estable es el primero en formarse, después de un período de tiempo determinado se alcanza la estabilidad del sólido.

3.2 Condiciones de formación y estabilidad

De acuerdo con Estudios y Servicios Petroleros, para lograr la formación y estabilidad adecuada del hidrato, son necesarias ciertas condiciones.

Combinación adecuada de presión y temperatura.

La formación de hidratos se favorece a bajas temperaturas, aproximadamente entre 275 y 285 K y a altas presiones, las cuales pueden ir desde 2500 hasta 11000 kPa (Koh, 2002). Las membranas de ósmosis inversa operan típicamente entre 10 y 20 bar de presión para aguas salobres, y entre 40 y 60 bar para agua de mar. Por su parte, las membranas de nanofiltración operan a presiones entre 6 y 10 bar. (Calderón, 2008). A medida que la presión aumenta, la temperatura de formación también aumenta. La temperatura de formación de hidratos será mayor a medida que aumente la densidad del gas.

Altas velocidades de gas y la agitación

La agitación permite un incremento del área interfacial entre el gas y el agua (Zhang et al. 2004). La turbulencia, alta velocidad de flujo, presión pulsante y la agitación, inducen la formación de los primeros cristales de hidrato y una vez que esto ocurre el fenómeno de cristalización se hace más rápido.

3.3 Formación del hidrato de gas

Los cristales de hidrato de gas se pueden formar en donde los reactivos, el agua y el gas existen dentro las condiciones de estabilidad de hidratos de presión y temperatura.

3.3.1 Crecimiento dinámico

La nucleación y crecimiento del hidrato de gas requiere una fuerza impulsora. Esta fuerza se llama sobresaturación. Kaschiev y Firoozabadi (2002) han definido la sobresaturación de una solución acuosa como la diferencia de potencial químico entre la solución acuosa y el cristal de hidrato. El potencial químico es una cantidad que indica la estabilidad de un compuesto, el potencial más negativo es del compuesto más estable. Por ejemplo, el potencial químico producto del hidrato de gas es menor que el potencial químico de una solución de gas-agua cuando la solución está sobresaturada con respecto al hidrato de gas.

Un sistema reacciona siempre para reducir el potencial químico, por lo tanto la solución de gas-agua reaccionará para formar hidratos de gas, suponiendo que las condiciones de presión y temperatura son propicias para el crecimiento del hidrato. Una solución sobresaturada se forma cuando están en las condiciones de estabilidad del hidrato agua suficiente y gas (Max *et al.*, 2006). La Ley de Henry describe la cantidad de gas que puede disolverse en agua para formar una solución sobresaturada, establece que la cantidad de gas que se disuelve en un solvente está determinada por la presión parcial del gas en una temperatura dada. El aumento de la presión y la disminución de la temperatura incrementa la cantidad de gas disuelto (Max *et al.*, 2006).

La concentración del gas en equilibrio con el hidrato es menor que lo que podría predecir la ley de Henry (figura. 3.5). a) La concentración de gas que se puede disolver en agua es mucho mayor que la concentración que se encuentra en equilibrio con el hidrato. La diferencia entre estas dos es la sobresaturación máxima que se puede conseguir fácilmente en solución líquida; b) la sobresaturación que puede ser generada con este método aumenta

con la presión. El efecto de la sal en la concentración de gas se muestra en la línea discontinua; el límite de la fase de hidrato se desplaza de P_{PB1} a P_{PB2} en presencia de sales (Max *et al.*, 2006). Así, las soluciones con concentraciones de gas en la cantidad prevista por la ley de Henry son sobresaturadas en relación con el con hidrato, y contienen la fuerza motriz adecuada para la formación de éstos. Esta fuerza motriz aumenta a medida que incrementa la presión del sistema así como la concentración de gas (Max *et al.*, 2006).

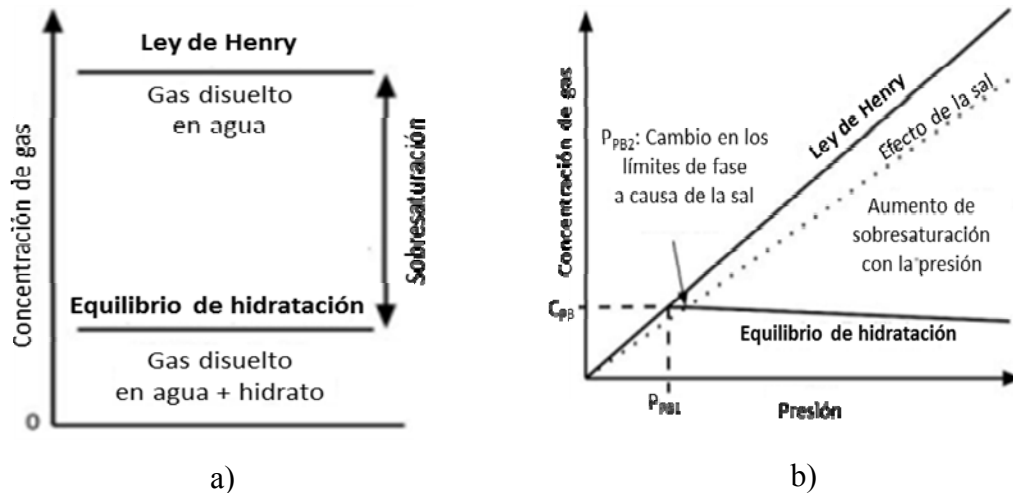


Figura 3.5. Concentración del gas en equilibrio.

La relación entre la presión, temperatura, concentración y el calor de reacción del hidrato, resultan en un equilibrio dinámico. Si la presión de un sistema disminuye ligeramente por debajo del límite de la fase, el hidrato empieza a disociarse. La disociación del hidrato de gas disminuye la temperatura del sistema. Asimismo, si la concentración de gas en equilibrio con hidrato disminuye, el hidrato se disocia hasta que el nivel de concentración de equilibrio se alcanza. Estos comportamientos, donde una perturbación al sistema está parcialmente contrarrestada por procesos químicos, son ejemplos del Principio de Le'Chatelier: un sistema responde de una manera para reducir al mínimo una perturbación sobre él (Johll, 2008).

3.3.2 Nucleación

El proceso de producir un material sólido se inicia con la nucleación de pequeñas partículas. En este proceso se crean nuevas partículas y es distinto del crecimiento, donde las partículas existentes se hacen más grandes. Los dos procesos están separados por tamaño y energía. La nucleación se produce en tamaños pequeño (incluso moléculas individuales y requiere energía). El crecimiento se produce en tamaños más grandes (conjuntos de moléculas y la energía de los rendimientos), no tiene por qué producirse inmediatamente, incluso si la temperatura, la presión y la concentración son adecuadas para formar el hidrato, mientras que la nucleación se inicia en cuanto las condiciones son idóneas (Bishnoi y Natarajan, 1996). Las moléculas individuales que componen el sólido primero deben reorganizarse en pequeños grupos que asemejan a fragmentos del cristal final.

La superficie de un cristal de hidrato es inestable, se compone de cavidades incompletas que no tienen ni la estabilidad de la fase del cristal de hidrato ni la estabilidad de la solución; la superficie está siendo constantemente disuelta y reformada. La disolución de una sola cavidad puede resultar en la fractura de la partícula entera (figura 3.6). Los procesos de nucleación se mantienen hasta que la partícula de hidrato alcanza un tamaño suficiente para que la disolución de unas pocas moléculas no provoquen su ruptura.

El aumento en el tamaño de la partícula es una cuestión de azar y puede ser descrito de varias maneras (Moon, 2003), sin embargo, cada mecanismo provoca la formación de un núcleo crítico. Una vez que los núcleos alcanzan un tamaño suficientemente grande, de modo que la velocidad de adición es igual a la de disolución, se le da un nuevo nombre: el núcleo crítico. A partir de ese punto se produce un nuevo proceso, el crecimiento. El crecimiento del cristal puede producirse mediante la adición de más unidades estructurales

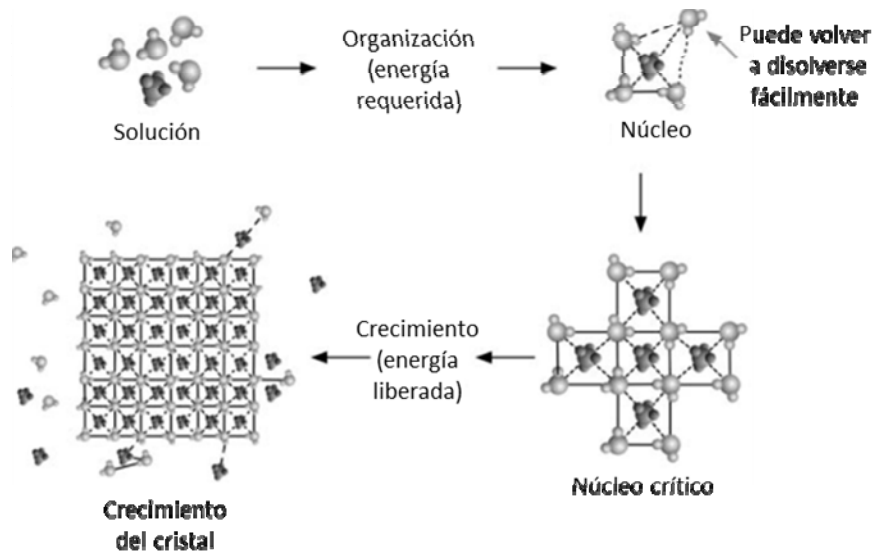


Figura 3.6. Proceso de formación de un cristal

La manera en que se forma una partícula se puede dividir en las subcategorías de nucleación: heterogénea y homogénea (figura 3.7). La nucleación homogénea requiere del crecimiento de un pequeño núcleo de hidrato aislado de la solución y se produce a alta sobresaturación. (Myerson, 2002; Kashchiev y Firoozabadi, 2003; Kashchiev y Rosmalen, 2003). La nucleación heterogénea requiere la presencia de un sustrato, tal como la suciedad o las paredes de un recipiente, para que los núcleos comiencen a formarse.

El proceso de crecimiento puede ocurrir después de la formación de núcleos críticos. Como en la nucleación, las tasas de crecimiento dependen de la fuerza motriz, que se relaciona con la disponibilidad de reactivos y la facilidad con la que pueden ser acomodados en la red cristalina. Al igual que la tasas de nucleación, las tasas de crecimiento aumentan con la fuerza motriz. A diferencia de nucleación, el resultado final de un proceso de crecimiento puede implicar diferentes tipos, formas y tamaños de cristales dependiendo de esta fuerza (Myerson, 2002). Estructuras de cristal imperfecto resultan a menudo, además de sobre crecimiento de otro material, incluyendo medios de cultivo y sus componentes disueltos.

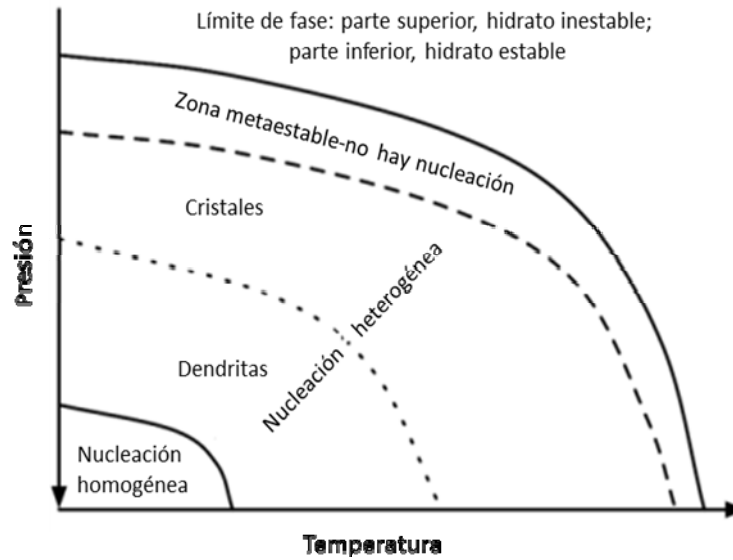


Figura 3.7. Diagrama de fase de los hidratos de gas que indican la ubicación con respecto al límite de la fase de diversos procesos químicos (Max *et al.*, 2006).

3.3.3 Crecimiento

Es más probable que el crecimiento tenga lugar en condiciones que se encuentran en la región de presión-temperatura de la zona metaestable (figura 3.7). Esta es una región donde la nucleación primaria no ocurre normalmente, pero el crecimiento (adición de masa a una partícula ya presente) se lleva a cabo. A diferencia del límite normal de la fase, que describe la ubicación de una fase termodinámica de transición, la zona metaestable es un valor cinético. Conforme pasa el tiempo, la frontera de esta zona se acerca al límite de la fase termodinámica. En algún punto en el tiempo el límite de ambas fases puede ser coincidir (Max *et al.*, 2006).

En las sobresaturaciones muy bajas encontradas en la zona metaestable no hay suficiente energía para crear núcleos críticos. La fase más estable y que finalmente se desarrollará, es la fase de hidratación, sin embargo, se necesita tiempo para que las moléculas se reordenen para formar la fase de hidrato y para superar cualquier barrera de reacción (como la nucleación). Por lo tanto, el gas adicional disuelto no puede formar cristales nuevos, pero

puede unirse a cualquier cristal de hidrato que se coloca en la solución. En otras palabras, una solución metaestable no producirá sólidos porque la nucleación no produce núcleos críticos, pero un cristal que se introduce en la solución, por transporte de masa del cristal o solución, crecerá.

El calor liberado conforme el cristal crece, controla las características del sólido producido. En el límite de la fase, la cantidad de calor liberado es llamado calor de formación. Dentro del campo de estabilidad del calor producido es igual al calor de formación en el límite de la fase más la fuerza motriz. A medida que la sobresaturación aumenta, aumenta la fuerza motriz y más calor se libera. La cantidad de calor y la velocidad a la cual se ha producido y se disipó, puede afectar la forma que el cristal puede tomar. El crecimiento de los cristales es lento si las fuerzas motrices se encuentran en la zona metaestable (Max *et al.*, 2006).

El calor producido puede ser fácilmente difundido en los alrededores y el cristal puede tomar una forma ideal. Sin embargo, conforme la fuerza motriz aumenta, la cantidad de calor generada aumenta. Debido a que el calor se transfiere al entorno sólo a través de la superficie de contacto, el área superficial en relación con el volumen del cristal debe ser aumentada. Esta forma de crecimiento se llama crecimiento dendrítico y puede producir cristales con formas no ideales, tales como agujas (Subramanian y Sloan, 2002).

Cada uno de estos cristales dendríticos proporciona las raíces de otros cristales hasta que los cristales pueden llenar todo el espacio y crecer demasiado. Este modo de crecimiento resulta en estructuras que tienen un área superficial muy alta con respecto a la masa de hidratación y el volumen en el que ha tenido lugar el crecimiento (figura. 3.8). Una vez que los procesos de crecimiento se han detenido y el sistema está de nuevo en equilibrio, la masa de hidrato puede seguir evolucionando. Un conjunto de cristales de hidrato pueden participar en varios procesos. El otro proceso es el límite de grano que se produce cuando los límites y las fronteras entre los granos se fusionan. Este proceso a través del tiempo, lleva al crecimiento de masas sólidas policristalinas de hidrato (Max *et al.*, 2006).

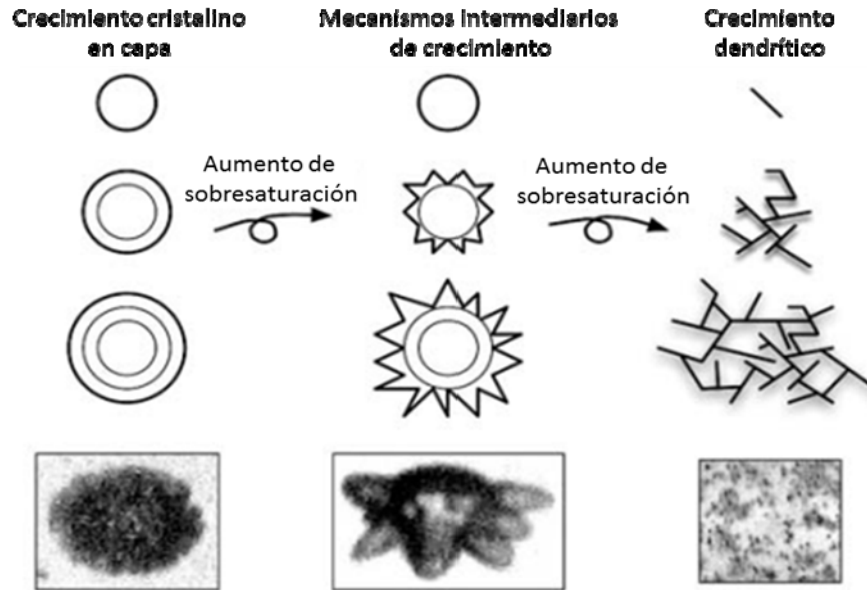


Figura 3.8. Ejemplos de patrones de crecimiento diferentes (Max *et al.*, 2006).

3.4 Disociación y disolución del hidrato

La disolución y disociación de los hidratos, implica la ruptura de la cavidad formada por el agua y la liberación del gas. La descomposición del hidrato forma una fase líquida saturada con gas. Cuando la red del hidrato se rompe, los componentes dejan de estar organizados en la estructura del cristal. Tanto las moléculas de agua y el gas permanecen intactos, y el proceso es reversible a través de la reorganización de las moléculas de agua y gas (Max *et al.*, 2006).

La descomposición del hidrato se lleva a cabo de dos maneras. Si la ruptura de la estructura se produce fuera del campo de estabilidad de presión y temperatura del hidrato, el término general utilizado es disociación. Si la ruptura se produce bajo condiciones de presión y temperatura a las que se espera sea estable, pero la solución circundante no saturada está relacionada con la difusión del gas a partir de las cavidades, se utiliza el término disolución.

3.5 Modelos de crecimiento del hidrato

Un flujo positivo de gas es uno de los principales factores para el crecimiento y la persistencia de un depósito de hidrato. El flujo de gas se refiere al transporte de gas en una forma tal que los reactivos pueden contribuir a la nucleación de hidrato nuevo o el crecimiento de hidrato existente (Aliev *et al.*, 2008). El crecimiento hidrato es controlado principalmente por la velocidad a la que el gas disuelto puede ser llevado a la región del hidrato. Donde el gas se libera rápidamente, el hidrato puede crecer rápidamente. Donde se libera lentamente, el hidrato sólo puede crecer lentamente (Aliev *et al.*, 2008).

3.5.1 Consideraciones cinéticas

La cinética de la formación de hidratos, como cualquier otra reacción química, es dependiente de la velocidad de colisión y la orientación apropiada de las moléculas componentes. En el hidrato, el número correcto de las moléculas de agua, en la orientación y posición correcta, debe encapsular una molécula de gas que también debe residir en la posición correcta dentro de una cavidad, pero probablemente sin estar en una orientación particular. Además, todas las moléculas deben tener la cantidad correcta de energía cinética residual o el complejo de colisión dejará de enlazarse (no hay la energía suficiente) o, si ya están unidos, se separan (exceso de energía) (Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007).

Los parámetros necesarios para la descripción cinética de la formación del hidrato difieren de las moléculas de agua y gas, pero también cambian significativamente si la solución sobresaturada es un gas o un líquido. El parámetro fundamental será la velocidad de reacción, que es el producto del factor estérico (Π), la velocidad de colisión entre dos o más moléculas que tienen energía igual a la energía de activación (f), y la concentración de los reactivos (M o mol/L). La cristalización del hidrato en un medio líquido es una función de las interacciones entre pares encontrados: el gas y el agua. La temperatura juega un doble papel, aumenta la velocidad de colisiones y aumenta la fracción de moléculas que tienen

energía suficiente para superar la energía de activación. La presión tiene un efecto similar (Max *et al.*, 2006).

En la fase gas, las moléculas deben aproximarse entre sí para formar la fase sólida del hidrato pero pueden hacerlo demasiado rápido. Además a la proximidad de las moléculas deben tener la orientación adecuada con respecto a cada una. Las moléculas de agua tienen requisitos muy rigurosos para la orientación; el gas sólo depende de la distancia, esto es debido a los tipos de interacciones. Las moléculas de agua están participando en enlaces de tipo covalentes que tienen un requisito direccional muy alto. Las moléculas deben estar en una alineación muy precisa con el fin de ser estabilizadas por la unión. Las moléculas de gas sólo necesitan estar cerca, las interacciones de Van der Waals no son direccionales. Π puede ser muy pequeño, y si tres o más cuerpos deben unirse en la orientación correcta además de aproximarse al mismo tiempo con el fin de formar un complejo activado, Π puede aproximarse a cero (Max *et al.*, 2006).

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Con el fin de determinar la factibilidad técnica de la tecnología emergente hidratos de gas para desalinizar agua a partir de agua marina, se construyó un dispositivo facultado para mantener estable la presión en el interior de la unidad de desalinización. Esta unidad de desalinización funcionó como un reactor tipo batch a nivel laboratorio. El procedimiento se basa la comparación de salinidad final con respecto a la inicial de cada batch. Para el propósito de evaluar la factibilidad técnica de los procedimientos de desalinización, se trató de reproducir las condiciones de formación de hidratos.

4.1 Materiales y equipos

4.1.1 Unidad experimental de desalinización

Para la ejecución de los ensayos, se construyó una unidad de desalinización con la capacidad de experimentar con diferentes concentraciones del CO₂ utilizado como gas formador de hidratos. La parte que innova el diseño lo constituye las condiciones de operación bajo las que se realizó la experimentación. Se trabajó a temperatura ambiente y bajas presiones para conocer la calidad de agua al término del batch.

El módulo de desalinización fue equipado con un manómetro, con el cual es posible medir la presión y de esta forma conocer la concentración de CO₂ en el interior. De este modo, puede trabajarse con diferentes concentraciones de CO₂ y mantenerlas durante el tiempo de contacto con el agua salina (Figura 4.1). El funcionamiento del sistema se sustenta en la ley de Henry, donde la cantidad de gas disuelta en un líquido a una determinada temperatura es directamente proporcional a la presión parcial que ejerce ese gas sobre el líquido.

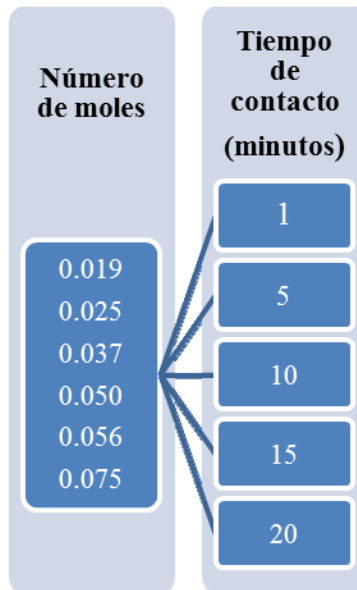


Figura 4.1 Número de moles de CO₂ y tiempos de reacción experimentales

El diagrama de flujo del sistema de desalinización se muestra en la figura 4.2. El sistema consiste en un cilindro cerrado construido en policarbonato (figura 4.3 a). Las soluciones con las que se alimentó al sistema se prepararon para cada batch respetando la concentración de sal de 38g/L. Las soluciones fueron alimentadas al sistema usando una bomba peristáltica de velocidad variable. La presión dentro del sistema se midió con un manómetro tipo Burdon. A la salida del sistema se instaló una válvula de paso que permite desalojar la solución al término del tratamiento.

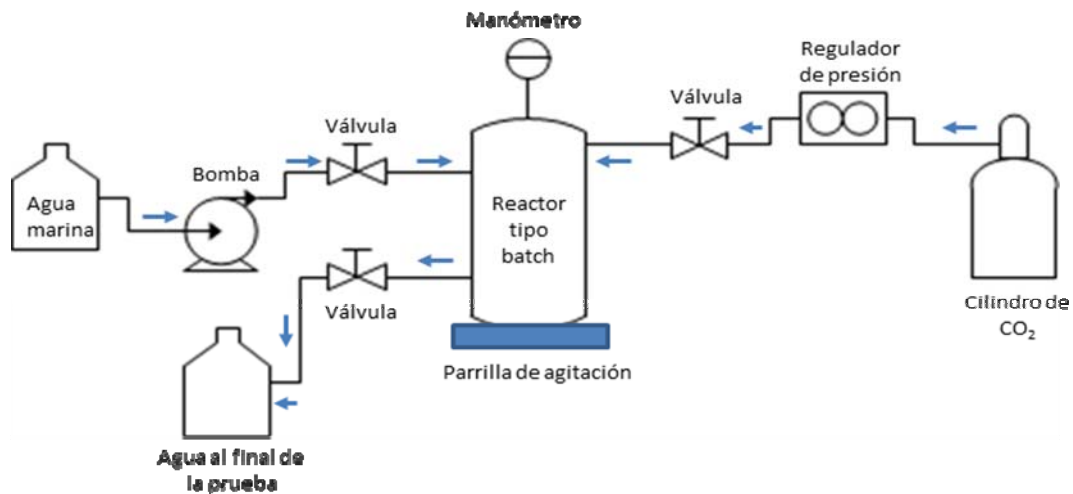


Figura 4.2 Diagrama de flujo del sistema experimental

Para garantizar que la reacción se llevara a cabo sólo entre el CO_2 y el agua salada se utilizó una bomba de vacío (figura 4.3 b), finalmente para tener en contacto el CO_2 con la solución, se utilizó una parrilla de agitación (figura 4.2 c). El CO_2 suministrado tuvo una pureza de 99.99% para garantizar mejores resultados. Para regular el gas a la entrada del reactor se conectó un regulador de presión a la salida del cilindro. El cilindro se sujetó a la pared para un mejor manejo del mismo, además de evitar accidentes.



a) Reactor de policarbonato



b) Bomba de vacío



c) Parrilla de agitación

Figura 4.3. Elementos del sistema de desalinización

4.1.2 Características de la solución de alimentación

Para la experimentación se utilizó una solución sintética preparada con sal marina yodada y fluorada y agua de la red de abastecimiento del laboratorio de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, ésta se dejó a temperatura ambiente. La concentración promedio de la solución de entrada al sistema fue 38g/L. Para cada ensayo experimental se preparó un volumen de 3 litros.

4.2 Método experimental

El experimento diseñado para determinar la factibilidad técnica de la tecnología hidratos de gas para desalinizar agua marina, mediante la incorporación de una concentración de CO₂ a una solución marina en un tiempo de reacción determinado consistió en cinco conjuntos de ensayos, los cuales tuvieron como propósito aplicar el tratamiento en el

4.2.1 Diseño del experimento

En el conjunto de pruebas se midió la concentración de sales al inicio y al final de cada batch, evaluando seis concentraciones y cinco tiempos de contacto para conocer el comportamiento del sistema y aceptar o rechazar la hipótesis de trabajo.

La muestra aleatorizada considerada en el experimento indico que se llevaron a cabo 35 pruebas, en las cuales se analizó el comportamiento de las variables mediante un diseño aleatorizado por bloques completos, como se muestra a continuación:

$$\bar{Y}_{ij} = \bar{y} + \alpha_i + \beta_j + \varepsilon_{ij}$$

donde,

\bar{Y}_{ij} = media de la población

\bar{y} = media de la muestra

α_i = factor experimental = concentración

β_j = factor experimental = tiempo de contacto

ε_{ij} = error experimental aleatorio

Las hipótesis planteadas fueron para este tratamiento fueron:

Hipótesis nula: no existen diferencias significativas en la remoción de salinidad debida al tiempo de agitación o al número de moles de CO₂ en la formación de hidratos de gas.

Hipótesis alternativa: A mayor tiempo de agitación y mayor número de moles de CO₂, se incrementará la formación de hidratos de gas con lo que habrá una mayor remoción de salinidad.

4.2.2 Protocolo de formación de hidratos

Durante los ensayos, se agitó y mezcló continuamente la disolución de alimentación y el gas mediante un agitador magnético durante el tiempo establecido en la figura 4.1. Después de la agitación y mezclado se dejó sedimentar la disolución y mediante una válvula colocada en la parte inferior del reactor se drenó la disolución y se midió la salinidad al sobrenadante. En las pruebas la presión en el interior del reactor estuvo en el rango de 17236.9 a 51710.69 Pa (2.5 a 7.5 lb/in²) y la temperatura promedio fue de 16°C.

4.2.3. Medición de la salinidad

La salinidad fue medida con un conductímetro de líquidos YSI 3100, para cada medición se limpió el electrodo con agua destilada para asegurar una lectura correcta de salinidad.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de las pruebas realizadas en el sistema experimental de desalinización mediante hidratos de CO_2 .

5.1 Medición de salinidad

En la figura 5.1 se presenta la gráfica de la salinidad medida (g/L) al final de las pruebas para 0.019 moles de CO_2 a los cinco tiempos de contacto de acuerdo a la figura 4.1. Estos resultados permiten apreciar que la concentración más baja de sales al término del tratamiento se logró a los 10 minutos, se obtuvo una salinidad final de 34.4 g/L y las concentraciones más altas se presentaron a la primera y quinta corrida que corresponden a los minutos 1 y 20 respectivamente.

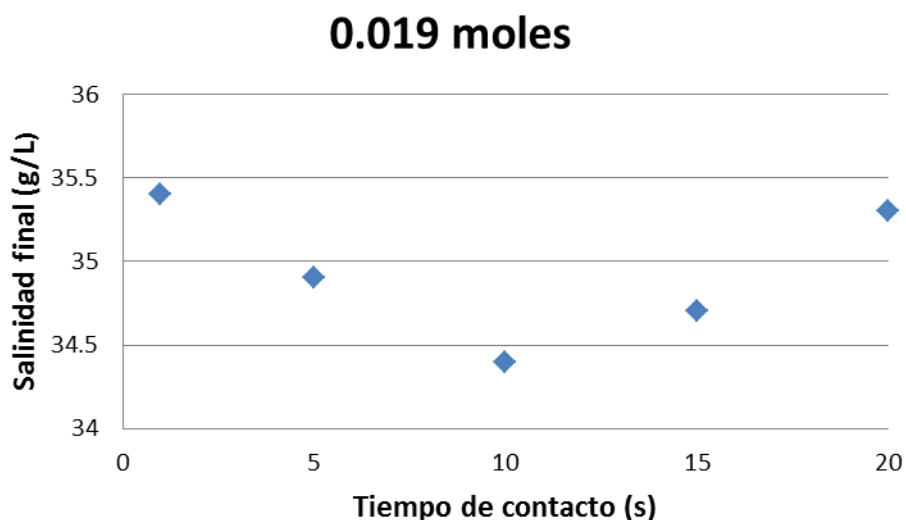


Figura 5.1. Remoción de salinidad utilizando 0.019 moles de CO_2

La figura 5.2 muestra los resultados de salinidad final para 0.025 moles de CO₂ al final de las pruebas por lotes. La mayor remoción de salinidad fue a los 10 minutos con una remoción de 31.9 g/L, de igual forma, el comportamiento para los tiempos de 1, 5, 15 y 20 minutos fue similar a 0.019 moles donde la remoción de salinidad fue mínima, en un rango entre 35 y 36 g/L.

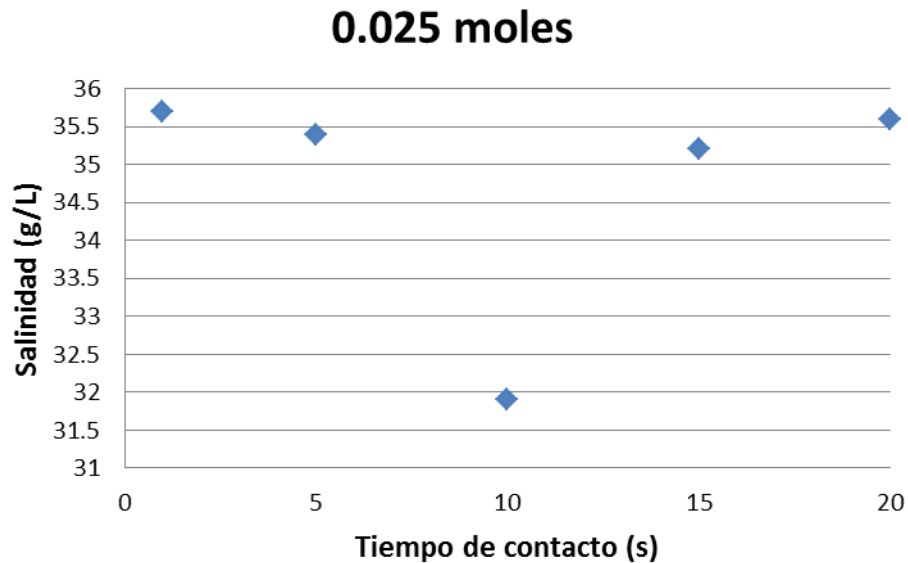


Figura 5.2. Remoción de salinidad utilizando 0.025 moles de CO₂

Para el caso de 0.037 moles de CO₂, las mayores remociones de salinidad se obtuvieron en la tercera y quinta corrida que corresponde a los 10 y 20 minutos, con una salinidad final de 34.9 y 35 g/L, respectivamente, como se observa en la figura 5.3. Para los minutos 1, 5 y 15, los valores de salinidad final fueron 35.9, 35.7 y 35.8 g/L, la remoción fue similar en los tres casos sin importar el tiempo de agitación de cada experimento.

0.037 moles

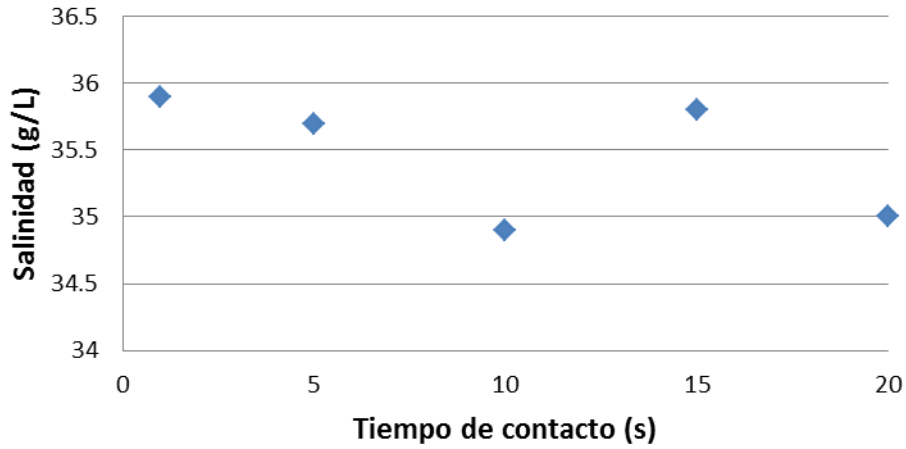


Figura 5.3. Remoción de salinidad utilizando 0.037 moles de CO₂

Para 0.05 moles de CO₂ la mayor remoción de salinidad se obtuvo a los 15 minutos, cuyo valor fue de 32.3 g/L, esto se puede observar en la gráfica de la figura 5.4. Para uno y cinco minutos las salinidades fueron de 33.3 y 33.4 g/L respectivamente. A diferencia de los casos anteriores, donde la mayor remoción se obtuvo a los diez minutos para esta concentración fue de las menores con un valor de 34.5 g/L.

0.050 moles

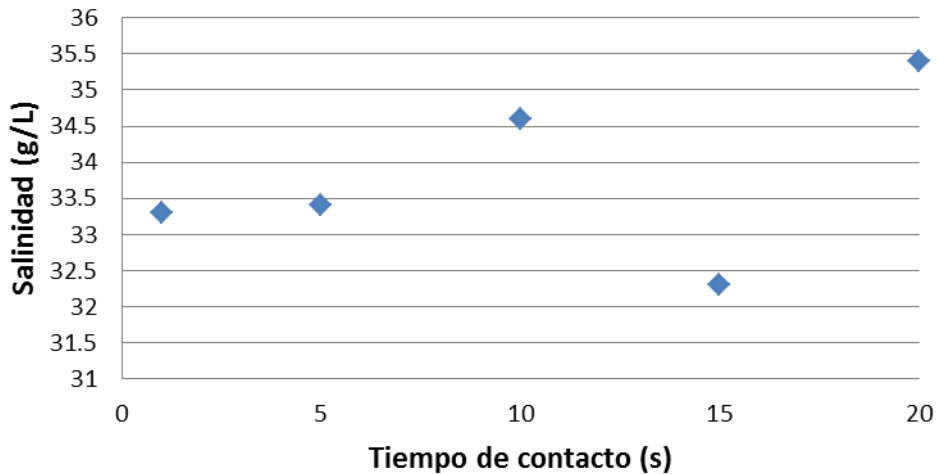


Figura 5.4. Remoción de salinidad utilizando 0.050 moles de CO₂

En la figura 5.5 se representa la gráfica de la salinidad al final para 0.056 moles de CO_2 , la menor cantidad de sales se tuvo a los 5 minutos cuyo valor fue de 34.6 g/L, la menor remoción se obtuvo al tiempo de contacto de un minuto donde el valor de salinidad fue de 36 g/L. Los valores de salinidad para 10, 15 y 20 minutos fue de 35.5, 35.1 y 35.6 g/L respectivamente.

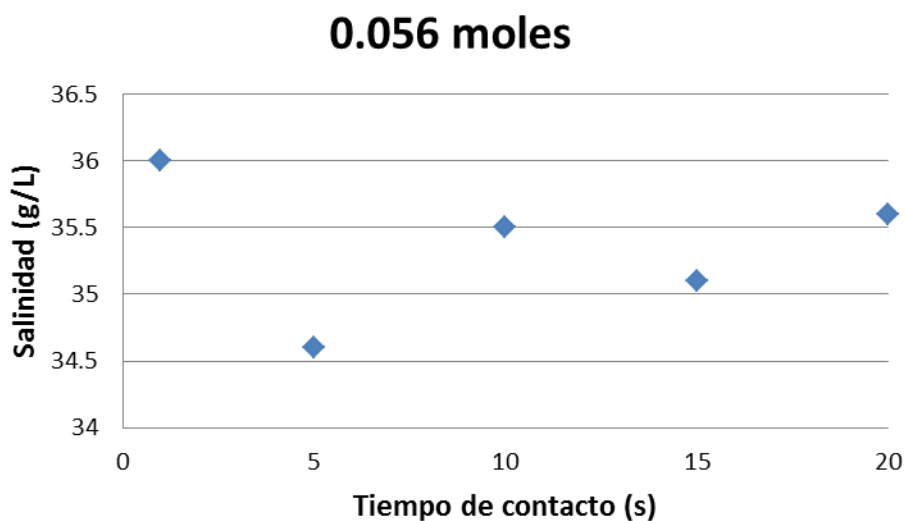


Figura 5.5. Remoción de salinidad utilizando 0.056 moles de CO_2

En la figura 5.6 se observa que para 0.075 moles la menor cantidad de sales al final de las pruebas fue a los 15 minutos con valor correspondiente a 33.1 g/L, mientras que para los minutos 5 y 10 los valores de salinidad fueron de 35.3 y 35.2 g/L respectivamente, siendo éstos, los tiempos que menor remoción de salinidad mostraron para esta cantidad de moles.

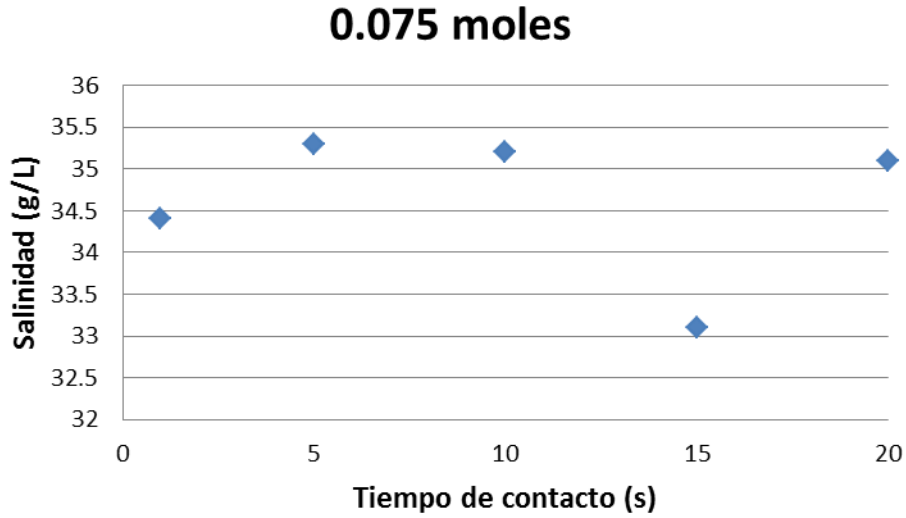
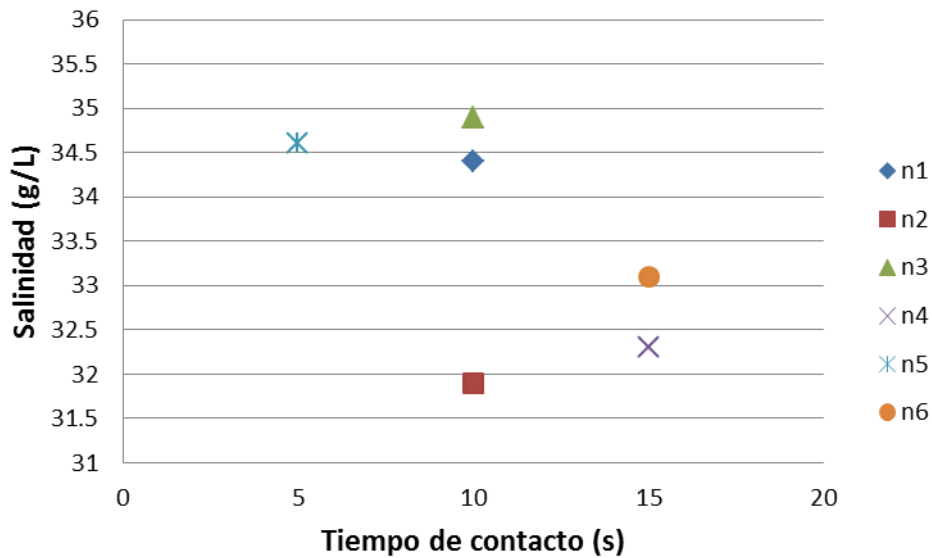


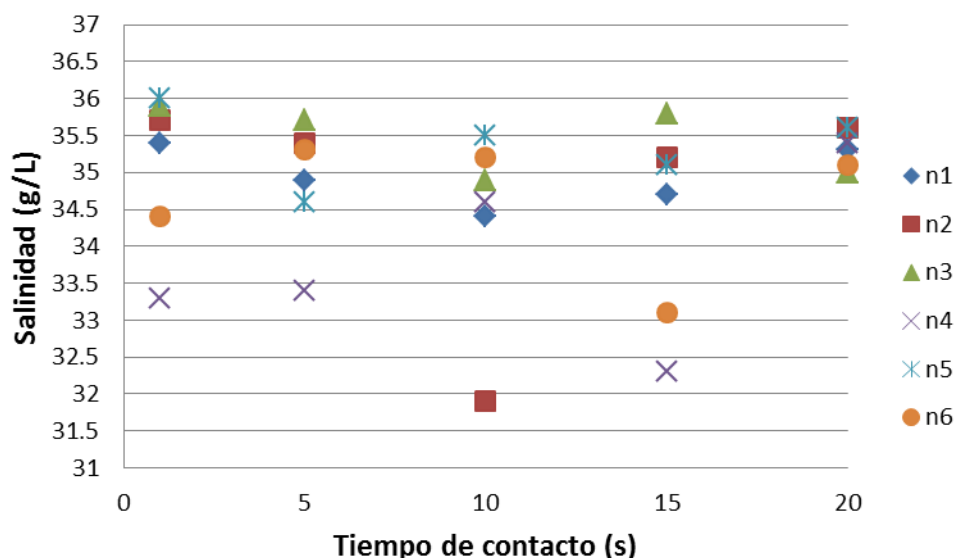
Figura 5.6. Remoción de salinidad utilizando 0.075 moles de CO₂

En la gráfica 5.7 se muestra el mejor valor de remoción de cada número de moles. Se observa que para 0.017, 0.037 y 0.056 moles la remoción fue entre 34 y 35 g/L y para 0.025, 0.050 y 0.075 el rango de salinidad estuvo entre 31.5 y 33.5 g/L, siendo 0.025 moles, la concentración que mayor remoción presentó a los diez minutos con un valor de 31.9 g/L.



Gráfica 5.7. Mayores remociones con las seis concentraciones experimentales

En la gráfica 5.8 se muestra el comportamiento del proceso experimental de los seis número de moles a los cinco tiempos de agitación. Se observa que cinco resultados fueron los que al final del tratamiento presentaron una salinidad menor a 33.5 g/L, tres de ellos con 0.050 moles. La mayor remoción se obtuvo con 0.025 moles a los diez minutos, es decir, 31.9 g/L. De igual forma, con 0.05 moles a uno, cinco y quince minutos se obtuvieron 33.3, 33.4 y 32.4 g/L respectivamente. Con 0.075 moles la remoción fue de 33.1 g/L a los 15 minutos. Los valores de salinidad restantes estuvieron en un rango de 34.5 y 36 g/L.



Gráfica 5.8 Gráfica resumen del proceso experimental

Como se observó en las gráficas anteriores, para 0.019, 0.025 y 0.037 moles, la mayor remoción de salinidad se obtuvo a los diez minutos, sin embargo, para 0.050 y 0.075 moles fue a los 15 minutos, por lo que se concluye que el tiempo de agitación no es una variable significativa para determinar el mejor tiempo para la remoción de salinidad. Así mismo, no se observó físicamente la formación de hidratos, sin embargo, la salinidad al final de los experimentos fue menor a la inicial, sin embargo la mayor remoción corresponde al 16%.

De acuerdo con Qi *et al.* (2012), quienes realizaron una simulación dinámica molecular con iones de Na^+ y Cl^- , obtuvieron que los hidratos de gas utilizados para desalinizar no pueden estar libres de sal completamente, es decir, tienen 0,07% en peso por lo menos de salinidad.

En la investigación de Corak *et al.* (2011) para experimentos a presión atmosférica con subenfriamientos de 3,6 K y 5,6 K y ciclopentano como gas formador de hidratos, encontraron que la desalación es más eficaz y la tasa de formación de hidratos significativamente mayor para un subenfriamiento de 5,6 K y concluyeron que un alto subenfriamiento da mejores resultados en general, con la rápida formación de los hidratos y mayor grado de desalinización. La temperatura de experimentación del presente trabajo fue de 289 K.

Rawajfeh *et al.* (2008) trabajaron con presiones de 4247.36 y 7371.47 kPa de propano y bióxido de carbono respectivamente y concluyeron mediante una simulación de la formación de hidratos que el trabajo requerido para obtener agua potable mediante hidratos de propano es mucho menor que con dióxido de carbono. Las presiones experimentales del presente trabajo fueron de 7236.9 a 51710.69 Pa las cuáles son mucho menores que las de Rawajfeh *et al.*

El trabajo realizado por K. Park *et al.* (2011) en un proceso de hidratación de una sola etapa, el porcentaje de remoción fue de 72-80% de los siguientes minerales disueltos: K, Na, Mg, B, Ca; además los resultados mostraron que los iones rechazados por el proceso de hidratación dependen en gran medida del tamaño iónico y la carga. En comparación con el presente trabajo, la mayor remoción de salinidad fue de 16%, es decir, 56-64 % menor al de K. Park *et al.*

5.2 Análisis estadístico

En la tabla 5.1 se muestra el conjunto de resultados de estos ensayos, la estimación de operadores estadísticos y los criterios de rechazo.

Criterios de rechazo

$$F < F_{\alpha(a-1),(a-1)(b-1)}$$

a para una probabilidad de 0.05 y g.l. (5-1), (6-1)(5-1)

$$a_{0.05} 4,20 \quad F = 2.87$$

$$a_{0.05} 5,20 \quad F = 2.71$$

De acuerdo a este análisis se establece que no existen diferencias significativas en la remoción de salinidad asociadas a los tiempos de agitación ni al número de moles de CO₂ para la formación de hidratos de gas.

Tabla 5.1 Resultados del tratamiento estadístico

| Fuentes de variación | n1 | n2 | n3 | n4 | n5 | n6 | Medias ti | Suma ti | (Suma ti)^2 |
|-------------------------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-----------|---------|-------------|
| t1 | 1.5 | 2.3 | 2.7 | 2.1 | 2.2 | 1.5 | 2.05 | 12.3 | 151.29 |
| t2 | 1.6 | 2.1 | 1.4 | 1.5 | 2.1 | 2.1 | 1.82 | 10.9 | 118.81 |
| t3 | 4.6 | 2.6 | 1.9 | 1.6 | 1.4 | 1.6 | 2.27 | 13.6 | 184.96 |
| t4 | 1.8 | 4.9 | 3.7 | 2.1 | 1.8 | 1.5 | 2.63 | 15.8 | 249.64 |
| t5 | 0.5 | 1.2 | 2 | 2.1 | 1.4 | 1.8 | 1.50 | 9 | 81 |
| | | | | | | | | 61.6 | 785.70 |
| | | | | | | | | 126.49 | 130.95 |
| Medias ni | 2 | 2.62 | 2.34 | 1.88 | 1.78 | 1.7 | | | |
| Suma ni | 10 | 13.1 | 11.7 | 9.4 | 8.9 | 8.5 | | | |
| (Suma ni)^2 | 100 | 171.61 | 136.89 | 88.36 | 79.21 | 72.25 | | | |
| Matriz de valores al cuadrado | 2.25 | 5.29 | 7.29 | 4.41 | 4.84 | 2.25 | | | |
| | 2.56 | 4.41 | 1.96 | 2.25 | 4.84 | 4.41 | | | |
| | 21.16 | 6.76 | 3.61 | 2.56 | 1.69 | 2.56 | | | |
| | 3.24 | 24.01 | 13.69 | 4.41 | 3.24 | 2.25 | | | |
| | 0.25 | 1.44 | 4 | 4.41 | 1.96 | 3.24 | | | |
| Suma de cuadrados | 151.24 | | | | | | | | |
| Análisis de varianza | | | | | | | | | |
| Fuente de variación | G.L. | SS | MS | F | | | | | |
| Tiempo | 4 | 4.46 | 1.12 | 1.30 | | | | | |
| Moles de CO2 | 5 | 3.18 | 0.64 | 0.74 | | | | | |
| Error | 20 | 17.11 | 0.86 | | | | | | |
| Total | 29 | 24.75 | | | | | | | |

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Debido a que las condiciones de operación fueron a temperatura y presión atmosférica y la mayor presión en el interior del reactor fue de 7.5 lb/in^2 , hubo una baja remoción de salinidad, ésta no fue suficiente para que el agua tratada sea considerada como potable o con una salinidad donde sea potencialmente utilizada.

No se observó formación de hidratos físicamente, es decir, cristales que pudieran separarse posteriormente y tener por un lado agua pura y gas y por otro agua con una concentración de sales mayor a la inicial.

El análisis estadístico demostró que no existen diferencias significativas en la remoción de salinidad asociadas a los tiempos de agitación ni al número de moles de CO_2 para la formación de hidratos de gas.

Es indispensable invertir en investigación para desarrollar elementos que son fundamentales para su aplicación en nuevas tecnologías para desalinizar agua y no depender de tecnología que en muchos casos es obsoleta. Es importante que todo desarrollo tecnológico sea integral y amigable con el ambiente.

Las zonas costeras y acuíferos salobres pueden ser aprovechados para la desalinización y producir agua dulce para las zonas áridas y semiáridas de México, sin embargo, es conveniente continuar efectuando estudios dirigidos a determinar las condiciones que permitan la competitividad de la tecnología de hidratos de gas para su aplicación en el País.

Se recomienda realizar pruebas con agua salobre para evaluar la remoción de salinidad, además de utilizar condiciones de presión y temperaturas diferentes a las de este trabajo para contrastar los resultados.

Se recomienda hacer un nuevo diseño experimental que permita realizar pruebas a altas presiones y bajas temperaturas para obtener la formación de hidratos de gas.

REFERENCIAS

Aliev, A.M., Yusifov, R.Yu., Kuliev, A.R., Yusifov, Yu.G., 2008. Russian Journal of Applied Chemistry . 4, 550 -553.

Al-Shayji, K. A., Al-Wadyei, S., Elkamel, A., 2005. Modelling and optimization of a multistage flash desalination process, *Engineering Optimization* 6, 591-607.

An introduction to natural gas hydrate/clathrate: The major organic carbon reserve of the Earth. 2007. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 56, 1–8.

Buros, O.K., 1990. *The Desalting ABC*, International, Desalination Association, Topsfield, MA, USA.

Cath, T.Y., Childress, A.E., Elimelech, M., 2006. Forward Osmosis: Principles, applications and recent developments. *Journal of Membran, Science*. 281, 70-87.

Calderón, C., 2008. Necesidad de desalar agua, *Gaceta del Instituto Mexicano del Agua*.

Centre for Gas Hydrate Research, 2001. *What are Gas Hydrates?* Institute of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, Edinburgh.

Drioli, E., Curcio, E., Di Profio, G., 2005. State of the art and recent progresses in membrane contactors, *Chem. Eng. Res. Des.* 83, 223–233.

Ettouney, H., 2006. Design of single-effect mechanical vapor compression. *Desalination*. 190, 1–15.

Fernández, J.A., Linares, L., Ruiz, F., 2006. *Agua y ciudad en el ámbito mediterráneo*, Publicaciones del Instituto geológico y minero de España, Serie: Hidrogeología y agua subterránea, N° 19, Ministerio de Educación y Ciencia, España.

Giavarini, C., Hester K., 2011. Gas Hydrates, Immense Energy Potential and Environmental. Springer-Verlag London

Guidance for the Health and Environmental Aspects Applicable to Desalination, 2007. Public Health and the Environment World Health Organization Geneva.

Holder, G. D., Hand, J. H. 1982. Multiple-phase equilibria in hydrates from methane, ethane, propane and water mixtures. *AIChE J.* 3, 440-447.

Han, J., Fletcher, L., 1985. Falling film evaporation and boiling in circumferential and axial grooves on horizontal tubes, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 24, 570–597.

Hauser, B.A., 1996. Practical Manual of Wastewater Chemistry. Ann Arbor, press, Chelsea, Michigan, USA.

Johll, E., 2008. Química e Investigación Criminal, Reverté, España.

Koh, C. A., 2002. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates. *Chem. Soc.* 31, 157-167.

Maisterrena, B., 2004. Key roles of enzyme positions and membrane surface potentials in the properties of biomimetic membrane, *Archives of Biochemistry & Biophysics.* 424, 235–245.

Max, D., et al., 2006. Economic Geology of Natural Gas Hydrate. Springer, Netherlands.

Mohammadi, T., Ahmadzadeh, M., 2010. Salty water desalination using carbon nanotube sheets. *Desalination.* 258, 182–186.

Mohammadi, T., Sadrzadeh, M., 2008. Sea water desalination using electrodialysis, *Desalination.* 221, 440–447.

McGinnis, R.L., Osmotic Desalination Process, US Patent Pending PCT/US02/02740.

McCutcheon, J.R., McGinnis, R.L., Elimelech, M., 2005. A novel ammonia-carbon dioxide forward osmosis desalination process. *Desalination*. 174, 1-11.

Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO), 2000. Plan Hídrico Internacional, World Water Resources at the Beginning of the 21st Century.

Pankratz, T., 2010. Reporte Especial Agua, National Geographic. 26, 50-55

Parrish, W. R., Prausnitz, J. M., 1972. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. *IEC Proc. Des. Dev.* 11, 26-35.

Pickering, P. F., Edmonds, B., Moorwood, R. A. S., Szczepanski, R., Watson, M. J. 2001. Evaluating new chemicals and alternatives for mitigating hydrates in oil & gas production. IIR Conference, Escocia; 1-15.

Raha, I.S., Rao, V.K., Srivastava, R., Tewari P.K., 2008. Areas for Next-Generation Desalination and Water Purification Technologies, *Int. J. Nuclear Desalination*. 3, 33.

Sloan, E.D., 1998. *Hydrates of Natural Gases*, Second Edition Revised and Expanded, Marcel Dekker, NY.

Song, K. Y., Kobayashi, R. 1989. Final hydrate stability conditions of a methane and propane mixture in the presence of pure water and aqueous solutions of metanol and ethylene glycol. *Fluid Phase Equil.* 47, 295-308.

Thompson, H., Soper, A. K., Buchanan, P., Aldiwan, N., Creek, J. L., Koh, C. A., 2006. Methane hydrate formation and decomposition: Structural studies via neutrón diffraction and empirical potential structure refinement. *Chem. Phys.* 124, 1-11.

Taylor, C.E., Lekse, J., 2004. NETL'S Methane Hydrate, Research. Proceedings Of AAPG Hedberg Conference Gas, Hydrates: Energy Resource Potential and Associated Geologic Hazards. September 12–16, 2004. Vancouver, BC, Canada.

Vian, A., 2006. Introducción a la química industrial, Reverté, Barcelona España.

Walter, J., 2003. Control de la calida del agua; Procesos fisicoquímicos, Reverté, España.

Winston, W.S., Sirkar, K.K., 1992. Membrane Handbook, Champan & Hall.

Zhang, C. S., Fan, S. S., Liang, D. Q., Guo, K. H., 2004. Effect of additives on formation of natural gas hydrates. Fuel. 83, 2115-2121.