



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
AMBIENTAL – AGUA

Aprovechamiento de salmueras producto de desalinización de agua de mar

TESIS,
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
Alejandra Angel Viveros

TUTORES PRINCIPALES

Dra. Ana Elisa Silva Martínez
Facultad de Ingeniería

Dr. José de Jesús Pérez Saavedra
FES Cuautitlán

COMITÉ TUTOR

Dr. José Luis Fernández Zayas, Instituto de Ingeniería
Dra. María Teresa Orta Ledesma, Instituto de Ingeniería
Dra. Rosa María Ramírez Zamora, Instituto de Ingeniería

Ciudad Universitaria, CD. MX,

Octubre 2017

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. María Teresa Orta Ledesma
Secretario: Dra. Rosa María Ramírez Zamora
Vocal: Dr. José Luis Fernández Zayas
1 er. Suplente: Dr. José de Jesús Pérez Saavedra
2 d o. Suplente: Dra. Ana Elisa Silva Martínez

Lugares donde se realizó la tesis:

- Facultad de Ingeniería, División de Ingenierías Civil y Geomática, Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Laboratorio de Química Ambiental.
- Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Campus 1. Laboratorio L-112 de "Química Analítica".

TUTOR DE TESIS

Dra. Ana Elisa Silva
Martínez

TUTOR DE TESIS

Dr. José de Jesús Pérez
Saavedra

FIRMA

FIRMA

Dedicatorias

A mis papás Ramiro y Carina doy gracias por todo su amor, comprensión y apoyo que me han brindado en esta etapa y toda mi vida. Gracias a ustedes he llegado a este punto, los amo mucho.

A mi hermana Fer, quien es mi apoyo emocional, la persona a la que más quiero y mi mejor amiga. Tus alientos me dan fuerza cuando más lo necesito.

A mi novio Rubén quien me apoyó en todos los sentidos, emocionalmente y con ideas para este trabajo. Eres una parte muy importante en mi vida, te amo mucho.

A mi abuelita (Mamachi †) quien me impulsó a realizar los exámenes para la maestría y me dio todo su cariño incondicional durante toda mi vida.

Conocí a un viajero de una tierra antigua
que dijo: «dos enormes piernas pétreas, sin su tronco
se yerguen en el desierto. A su lado, en la arena,
semihundido, yace un rostro hecho pedazos, cuyo ceño

y mueca en la boca, y desdén de frío dominio,
cuentan que su escultor comprendió bien esas pasiones
las cuales aún sobreviven, grabadas en estos inertes objetos,
a las manos que las tallaron y al corazón que las alimentó.

Y en el pedestal se leen estas palabras:
"Mi nombre es Ozymandias, rey de reyes:
¡Contemplad mis obras, poderosos, y desesperad!"

Nada queda a su lado. Alrededor de la decadencia
de estas colosales ruinas, infinitas y desnudas
se extienden, a lo lejos, las solitarias y llanas arenas».

-Percy Bysshe Shelley

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y CONACYT por brindarme el apoyo para estudiar la maestría en Ingeniería Ambiental. En especial a la sección de Química Analítica, la cual ahora es una parte muy importante de mi vida.

A mi asesora de tesis, la Dra. Ana Elisa Silva Martínez, quien me brindó la oportunidad de participar en este proyecto. Agradezco su ayuda, guía y comprensión en la elaboración de este trabajo, y en mi formación profesional y humana.

Al Dr. José de Jesús Pérez Saavedra quien me proporcionó asesoría en la elección de electrodos y su posterior préstamo. También le agradezco todas las ideas para la construcción de la celda electrolítica y ayudarme a manejar el estrés cuando uno de los prototipos no salía según lo esperado.

Al Comité Tutorial. La Dra. María Teresa Orta y la Dra. Rosa María Ramírez Zamora, quienes ayudaron a enriquecer este trabajo a lo largo de toda la maestría y para encontrar la membrana.

Al Dr. José Luis Fernández Zayas por la ayuda para conseguir las muestras de salmuera, así como los consejos y apoyo para la presentación de este proyecto.

A la Dra. Ana Lilia Ocampo Flores, quien amablemente donó la membrana con la que se realizó el trabajo.

Al Ingeniero Francisco Cervantes Toledo quien amablemente contestó todas nuestras preguntas y nos dio un recorrido muy completo en la empresa Anodizados Ecatepec S.A. de C.V.

A mis compañeros y amigos de la sección de Química Analítica de FES Cuautitlán (Irais, Gabriel y Claudia) quienes me dieron ánimos y consejos durante la maestría.

Contenido

| | |
|---|-----|
| Índice de Tablas | III |
| Índice de Gráficos | IV |
| Índice de Ilustraciones | IV |
| Resumen | 1 |
| Abstract | 2 |
| 1. Introducción..... | 3 |
| 1.1. Planteamiento del problema | 4 |
| 1.2. Objetivo General..... | 4 |
| 1.3. Objetivos particulares..... | 4 |
| 1.4. Hipótesis..... | 5 |
| 1.5. Alcances y limitaciones..... | 5 |
| 1.6. Estructura del trabajo..... | 5 |
| 2. Antecedentes..... | 6 |
| 2.1. Situación de México en materia de la desalación | 6 |
| 2.2. Características de la composición de salmuera provenientes de procesos de desalinización de agua de mar..... | 7 |
| 2.3. Manejo de salmueras..... | 10 |
| 2.4. Problemática por descargas de salmuera proveniente de la desalinización del agua de mar | 11 |
| 2.4.1. Zonas Marinas en Riesgo en México | 13 |
| 3. Electrólisis de la salmuera..... | 16 |
| 3.1. Tipos de celdas electrolíticas para la producción de cloro gas | 17 |
| 3.1.2. Comparación de celdas | 21 |
| 3.2. Membranas de intercambio iónico | 22 |
| 3.2.1. Clasificación de las Membranas de intercambio iónico..... | 23 |
| 3.2.2. Membranas catiónicas en el proceso de electrólisis | 24 |
| 4. Metodología experimental..... | 25 |
| 4.1. Caracterización de salmuera | 26 |
| 4.2. Diseño de pre-tratamiento de salmuera proveniente de procesos de desalación por ósmosis inversa..... | 29 |
| 4.3. Construcción de celda electrolítica | 31 |
| 4.4. Determinación de las condiciones óptimas para la electrólisis | 36 |
| 5. Análisis de resultados | 39 |
| 5.1. Caracterización salmuera | 39 |

| | |
|--|----|
| 5.2. Tren de tratamiento de salmuera | 42 |
| 5.2.1. Pre-tratamiento de salmuera | 42 |
| 5.2.2. Elección de condiciones óptimas para electrólisis | 48 |
| 5.2.3. Electrólisis de salmuera..... | 65 |
| 5.3. Cálculo básico costo beneficio | 69 |
| 6. Conclusiones y recomendaciones..... | 75 |
| 6.1. Conclusiones | 75 |
| 6.2. Recomendaciones..... | 76 |
| A1. Listado de áreas naturales protegidas con ecosistema marino-costero..... | 78 |
| A2. Caracterización de salmueras | 80 |
| A3. Elección de electrodos..... | 84 |
| A4. Determinación de condiciones de electrólisis | 85 |
| A5. Comparación de medias por pares para tratamiento de lodos | 88 |
| A6. Listas de precios de proveedores de productos químicos..... | 90 |
| Referencias | 91 |

Índice de Tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1 Plantas desalinizadoras de agua instaladas en México, por Estado. | 7 |
| Tabla 2 Características de salmueras provenientes de desalinización de agua de mar.9 | |
| Tabla 3. Métodos de disposición de salmuera a nivel mundial | 11 |
| Tabla 4 Comparación de celdas para producción de cloro | 21 |
| Tabla 5 Medias de concentraciones de los componentes básicos de una salmuera... 39 | |
| Tabla 6 Comparación del vertido de salmuera contra anteproyecto de la Norma Oficial Mexicana (NOM) | 40 |
| Tabla 7 Balance de materia en solución acuosa de salmuera tras adición de hidróxido de magnesio | 42 |
| Tabla 8 Balance de materia en solución acuosa de salmuera tras adición de carbonato de calcio | 43 |
| Tabla 9 Balance de materia en solución acuosa de salmuera tras adición de cloruro de bario..... | 43 |
| Tabla 10 Volúmenes de lodos del pre-tratamiento..... | 47 |
| Tabla 11 Porcentaje de lodos respecto a efluente de salmuera tratado..... | 47 |
| Tabla 12 Niveles de concentración de NaCl..... | 49 |
| Tabla 13 Determinación de HClO en salmuera electrolizada | 53 |
| Tabla 14 Resultados de cuantificación de cloruros restantes..... | 54 |
| Tabla 15 ANOVA para gas cloro en función de eficiencia..... | 57 |
| Tabla 16 ANOVA para gas cloro en función de gramos | 58 |
| Tabla 17 Resultados para determinación de NaOH | 61 |
| Tabla 18 ANOVA para hidróxido de sodio en función de eficiencia de producción | 64 |
| Tabla 19 ANOVA para hidróxido de sodio en función de concentración molar final | 65 |
| Tabla 20 Eficiencias de producción y corriente de electrólisis | 67 |
| Tabla 21 Determinación de cloro gas, producto de la electrólisis de salmuera pre-tratada | 68 |
| Tabla 22 Determinación de NaOH, producto de la electrólisis de salmuera pre-tratada | 68 |
| Tabla 23 Tarifas de cobro CFE (2017)..... | 69 |
| Tabla 24 Cálculo de consumo energético para 50 mL de salmuera..... | 71 |
| Tabla 25 Inversión inicial para producción de salmuera..... | 71 |
| Tabla 26 Cálculo básico costo-beneficio | 72 |
| Tabla 27 Resultados de la determinación de sólidos totales | 80 |
| Tabla 28 Resultados de la determinación de cloruros | 81 |
| Tabla 29 Determinación de Sodio en salmuera..... | 82 |
| Tabla 30 Determinación de la concentración de Calcio y Magnesio..... | 82 |
| Tabla 31 Determinación de concentración de carbonatos | 83 |
| Tabla 32 Determinación de sulfatos en salmuera..... | 83 |
| Tabla 33 Determinación de DQO en salmuera | 83 |
| Tabla 34 ANOVAS por pares para lodos..... | 88 |

Índice de Gráficos

| | |
|--|----|
| Gráfico 1 Amperaje=f(t) de la electrólisis NaCl con 0% NaOH | 49 |
| Gráfico 2 Amperaje=f(t) de la electrólisis NaCl con 1% NaOH | 49 |
| Gráfico 3 Amperaje=f(t) de la electrólisis NaCl con 2% NaOH | 50 |
| Gráfico 4 Diagrama de Pourbaix para las especies cloro | 52 |
| Gráfico 5 Eficiencia de producción de gas cloro | 56 |
| Gráfico 6 Gramos producidos de gas cloro | 56 |
| Gráfico 7 Curva de valoración de NaOH producido a partir de NaCl 122 g/L con NaOH 1% | 58 |
| Gráfico 8 Método de primera y segunda derivada | 59 |
| Gráfico 9 Eficiencia de producción de NaOH | 63 |
| Gráfico 10 Concentración molar final de soluciones de NaOH producidas | 64 |
| Gráfico 11 Comparación de amperaje de la electrólisis de la salmuera pre-tratada respecto a una solución de NaCl | 66 |
| Gráfico 12 Medición de amperaje en función del tiempo con diferentes concentraciones de NaCl | 85 |

Índice de Ilustraciones

| | |
|---|----|
| Ilustración 1 Diagrama de planta desalinizadora por ósmosis inversa Fuente: (http://desalinizacionaguaparaconsumohumano.blogspot.mx/) | 8 |
| Ilustración 2 Regiones Marinas Prioritarias de México (GEO, 2004) | 14 |
| Ilustración 3 Diagrama celda de Downs (http://slideplayer.es/slide/3477804/ , 2016) | 16 |
| Ilustración 4 Esquema del proceso de fabricación de cloro y sosa utilizando celdas de mercurio (Euro Chlor, 2017) | 18 |
| Ilustración 5 Esquema del funcionamiento de una celda de diafragma. Industria cloro-sosa. (Euro Chlor, 2017) | 19 |
| Ilustración 6 Esquema del funcionamiento de una celda de membrana. Industria cloro-sosa. (Euro Chlor, 2017) | 20 |
| Ilustración 7 Esquema de una membrana de intercambio catiónico y aniónico. (Fuente: http://dardel.info/IX/IX_Intro.html) | 22 |
| Ilustración 8 Flamómetro Facultad de Ingeniería UNAM | 27 |
| Ilustración 9 Tren de pre-tratamiento para salmuera | 30 |
| Ilustración 10 Tubos para centrífuga con graduación de volumen. | 30 |
| Ilustración 11 Componentes celda electrolítica | 31 |
| Ilustración 12 Prototipo uno de celda | 32 |
| Ilustración 13 De izquierda a derecha. Prototipo 2, prototipo 3 y rasgadura de membrana | 32 |
| Ilustración 14 Soporte de acrílico | 33 |
| Ilustración 15 Contenedores de ánodo y cátodo | 33 |

| | | |
|----------------|---|----|
| Ilustración 16 | Ensamble de soporte de acrílico y contenedores de ánodo y cátodo | 34 |
| Ilustración 17 | Electrodo de platino | 34 |
| Ilustración 18 | Electrodo de grafito | 35 |
| Ilustración 19 | Tapa de celda | 35 |
| Ilustración 20 | Montaje celda electrolítica | 36 |
| Ilustración 21 | Balace de materia del pre - tratamiento de salmuera en función de gramos..... | 45 |
| Ilustración 22 | Balace de materia del pre-tratamiento | 46 |
| Ilustración 23 | Diagrama de proceso industrial de proceso cloro-alkali (Mantell y Costa López, 2003)..... | 70 |
| Ilustración 24 | Rectificadores de corriente y electrodos de cobre | 73 |
| Ilustración 25 | Vista superior de tinas de anodizado | 74 |
| Ilustración 26 | Electrodo de platino | 84 |
| Ilustración 27 | Electrodo de grafito..... | 84 |
| Ilustración 28 | Apariencia de soluciones durante el amperaje máximo. Izquierda: Solución de NaCl. Derecha: Agua destilada | 86 |

Resumen

En este trabajo se demuestra que es posible tratar las salmueras provenientes de procesos de desalación de agua de mar y obtener productos de interés comercial (gas cloro e hidróxido de sodio).

Se presenta un análisis de la información bibliográfica en materia de la producción de desecho de salmueras provenientes de procesos de desalación, poniendo especial énfasis las consecuencias ambientales de su vertido en el mar. También se mencionan las tecnologías que existen para la producción de gas cloro e hidróxido de sodio a través de la electrólisis de salmuera.

Los resultados incluyen la caracterización de dos salmueras provenientes de dos plantas desalinizadoras por ósmosis inversa situadas en Baja California Sur. También, la aplicación de un pre-tratamiento que remueve iones mayoritarios de la salmuera que pueden producir interferencias durante su electrólisis.

Entre este proceso fue necesario fabricar una celda electrolítica y establecer las condiciones de operación utilizando diferentes concentraciones de salmuera y el uso de hidróxido de sodio como catalizador de la reacción.

La conclusión a la que se llegó consistió en que es favorable utilizar directamente la salmuera pre-tratada, puesto que se favorece la eficiencia de la formación de productos y reduce la concentración inicial de salmuera, hasta concentraciones de sal semejantes en el mar, a la obteniendo gas cloro y soluciones de hidróxido de sodio.

Abstract

This project showed that it is possible to treat brine's concentration proceeding from osmosis inverse desalination technology and obtain products commercial worth (chlorine gas and sodium hydroxide).

A bibliography research is presented, about the disposal of osmosis inverse desalination waste, remarking on the environmental consequences due to its discharge in the sea and the legislation on the matter. It is also mentioned the technologies that are used to produce chlorine gas and sodium hydroxide starting from brine.

The results include the characterization of two waste brines from two plants that work with osmosis inverse technology at Baja California Sur. Also, the application of the pre-treatment that removes the majority ions from the brine that could interfere along the electrolysis.

Along this project, was necessary to build an electrolysis cell, also establish the operation conditions, using different brine concentrations and using sodium hydroxide as a catalyst.

The conclusion reached was that it is favorable to use the pre-treated brine, since it favors the efficiency of the formation of products and reduce the initial concentration of brine, compared to the ones found at the sea, obtaining chlorine gas and solutions of sodium hydroxide.

1. Introducción

Aproximadamente el 97% del volumen de agua existente en nuestro planeta es agua salada y está contenida en océanos y mares; el resto es algo menos del 3% (estimado en unos 38 millones de kilómetros cúbicos) es agua dulce o de baja salinidad, del cual poco más del 75% está concentrado en casquetes polares, nieves eternas y glaciares, el 21% está almacenado en el subsuelo, y el 4% restante corresponde a los cuerpos y cursos de agua superficial como lagos y ríos. (Comisión Nacional del Agua, 2017a).

Dos terceras partes del territorio mexicano se consideran áridas o semiáridas, con precipitación pluvial menor a 500 mm al año. En contraste, el sureste del país es húmedo, con precipitaciones mayores a 2,000 mm al año. Se calcula para México que el agua renovable es de 471.5 kilómetros cúbicos al año. De cada 100 litros de agua tienen un uso agrícola 76.3 y 15 se emplean para abastecer a la población., en este último caso, 9 provienen de agua subterránea y 6 de agua superficial (Comisión Nacional del Agua, 2017b).

México enfrenta las complicaciones de la distribución inequitativa del agua dulce, el aumento de la demanda y la contaminación del recurso. Una de las medidas que se ha tomado para lograr un desarrollo sustentable en materia del agua es la potabilización de aguas salinas o salobre mediante la desalinización, principalmente en zonas costeras. Los principales métodos para la desalinización a gran escala son la ósmosis inversa (OI) y la destilación térmica.(Public Health and the Environment y World Health Organization, 2007).

Los residuos de las plantas desaladoras generalmente son dispuestos de la siguiente manera: si existe terreno suficiente, se llevan a lagunas de secado, donde el agua se evapora y la sal que queda es confinada, ya que contiene desincrustantes que no permiten su utilización para el consumo humano; el método más común es el depósito en el océano, por medio de difusores ubicados mar adentro (Fuentes Díaz, 2007); otros métodos, menos usados, son la descarga al alcantarillado o fuentes de agua y las inyecciones en pozos profundos. Actualmente no se le da uso alguno a los residuos generados por la desalinización.

La desalinización genera un problema medioambiental tales como el incremento de salinidad local y aumento de acidez en los sistemas debido a desincrustantes, causando desgaste en las zonas de corales. Países como España y Cuba (DPA, 2017) Por ello, se ve la necesidad de desarrollar tratamientos que minimicen éstos vertidos, dando prioridad a aquellos que posibiliten la recuperación de materiales. (Pérez-González, et al., 2012)

1.1. Planteamiento del problema

Los problemas asociados a la disposición de la salmuera en los mares, son los incrementos de salinidad local que afecte el ambiente, acidez en los sistemas debido a los desincrustantes; causa principal del desgaste de las zonas de corales.

Una propuesta alternativa que ha llamado la atención es el uso de salmueras a nivel industrial para la producción de cloro gaseoso (Cl_2) e hidróxido de sodio (NaOH) mediante electrólisis (Silva Martínez, 2012), por lo que se propuso adaptar el proceso para aprovechar salmueras provenientes de procesos de desalación, con el fin de evitar su descarga en el mar.

En forma industrial se produce cloro mediante el proceso de electrólisis usando salmueras de alta concentración, entre 200 y 350 g/L, mientras que las salmueras producto de desalinización de agua de mar tienen concentraciones entre 40 y 70 g/L, que son mucho menores y podría interferir en la producción de cloro

1.2. Objetivo General

Desarrollar un tren de tratamiento, basado en el proceso de electrólisis a escala laboratorio, para el aprovechamiento de salmuera proveniente de procesos de desalación por ósmosis inversa, cuantificando los productos recuperados.

1.3. Objetivos particulares

1. Definir el esquema del pre-tratamiento más adecuado para una salmuera municipal proveniente de procesos de desalación por ósmosis inversa, con base en su caracterización fisicoquímica, evitando interferencias en el proceso de electrólisis.
2. Determinar las condiciones óptimas de funcionamiento de la celda electrolítica de membrana construida, a partir de la variación de concentraciones iniciales de salmuera sintética e hidróxido de sodio
3. Comparar la producción de gas cloro e hidróxido de sodio a partir de salmuera pre-tratada, usando las condiciones óptimas de funcionamiento previamente establecidas.
4. Determinar la relación costo-beneficio de la producción de gas cloro e hidróxido de sodio del tren de tratamiento desarrollado para salmueras.

1.4. Hipótesis

La producción de gas cloro e hidróxido de sodio mediante el proceso de electrólisis con membrana es eficiente a bajas concentraciones iniciales de cloruro de sodio, utilizando hidróxido de sodio como catalizador y removiendo iones que puedan producir incrustaciones.

1.5. Alcances y limitaciones

1. La salmuera del proceso de desalación por ósmosis inversa utilizada, proviene de una planta municipal en La Paz, Baja California Sur
2. El pre-tratamiento de la salmuera municipal removió los iones mayoritarios susceptibles de producir interferencias y se incrementa la concentración mediante la adición de NaCl reactivo analítico.
3. Se construyeron 4 prototipos de celda electrolítica y sólo se obtuvo información confiable de una.
4. Sólo se trabajó con electrodos que fuesen inertes durante la reacción de electrólisis, de platino y grafito.
5. La membrana de intercambio catiónico utilizada fue una Nafión® 115 con dimensiones de 25 y 30 mm de ancho y alto. El área de contacto de la membrana y el fluido, solamente pudo ser modificada respecto al volumen de muestra electrolizado.
6. El tiempo de vida útil y la cantidad disponible de la membrana catiónica fue una limitante en el número de posibles repeticiones de electrólisis de salmuera.
7. El trabajo fue realizado a nivel laboratorio

1.6. Estructura del trabajo

Se comenzó por una revisión de antecedentes en el capítulo dos, donde se analiza la situación de México en materia de desalación, así como lo relativo a las salmueras, sus características, el manejo y la problemática por su descarga al ambiente especialmente el acuático marino y las implicaciones en las zonas declaradas de alto riesgo. En el capítulo tres se explican los principios de la electrólisis como el proceso central para transformar el cloruro de sodio de la salmuera en productos de valor como cloro (g) e hidróxido de sodio.

2. Antecedentes

2.1. Situación de México en materia de la desalación

En México, cada vez es menor la disponibilidad natural media per cápita de agua, que resulta de dividir el valor nacional entre el número de habitantes, ha disminuido de 9,880 m³/hab/año en 1970 a tan sólo 4,312 en el 2007, y una proyección a 3,822 m³/hab/año para el año 2025 (SEMARNAT, 2014).

Dada esta problemática, se han buscado fuentes alternas de abastecimiento de agua en un corto y mediano plazo. La desalinización se vislumbra como una tecnología viable que aporta agua al ciclo hidrológico. De acuerdo a Dévora Isiordia y colaboradores (2012), existen diversas tecnologías desarrolladas actualmente para desalinizar el agua de mar, sin embargo, de acuerdo a la Tabla 1, el proceso de osmosis inversa es la más utilizada en el país.

Quintana Roo y Baja California Sur son los estados con más desaladoras en el país, y la Ciudad de México es la entidad con mayor capacidad para potabilizar. Los estados costeros como Quintana Roo y Baja California aprovechan el agua de mar, mientras que los localizados en el centro aprovechan el agua de mantos acuíferos con aguas salobres. Es pertinente mencionar que las características de las salmueras provenientes de los mantos acuíferos son muy distintas a las del proceso de desalinización de agua de mar.

Actualmente, el total de agua desalada es de 311, 377 m³d⁻¹ y el sistema más utilizado es la ósmosis inversa, con un 76% de las plantas según el inventario y la mayoría de las plantas desalinizadoras se encuentran operando para el sector hotelero y las plantas que utilizan procesos térmicos, se identificaron operando en el sector de generación de energía eléctrica (Dévora Isiordia, et al., 2012).

De acuerdo a la CONAGUA, en el año 2012, el volumen concesionado para usos consuntivos es ligeramente superior a los 220 millones de metros cúbicos al día, por lo que el volumen aportado por las plantas desaladoras es de apenas el 0.15% del requerido.

En el año 2002 existían cerca de 12 mil 500 plantas de desalinización en 120 países alrededor del mundo. Estas plantas producen unos 14 millones de m³/día de agua dulce, un volumen menor al 1% de consumo total mundial. La mayor parte de agua desalinizada del mundo se encuentra en Oriente Medio, principalmente en Arabia Saudita, Kuwait, Emiratos Árabes Unidos, Qatar y Bahrein. Estos países utilizan aproximadamente 70% de la capacidad mundial instalada, seguidos por los países de África del Norte, sobre todo Libia y Argelia, que utilizan cerca de 6% de la capacidad mundial instalada. (Ahmad y Baddour, 2014)

Tabla 1 Plantas desalinizadoras de agua instaladas en México, por Estado.

| Entidad Federativa | Sitios con plantas desaladoras | Número unidades | % Nacional | Operación | | | | | | | Capacidad m ³ /d |
|--------------------|--------------------------------|-----------------|------------|-----------|----|-----|----|-----|----|---|-----------------------------|
| | | | | Sí | No | OI | CV | MSF | S | D | |
| Baja California | 23 | 38 | 8.74 | 24 | 14 | 26 | 7 | 2 | 3 | 0 | 51,938 |
| BCS | 71 | 73 | 16.78 | 53 | 20 | 63 | 6 | 0 | 4 | 0 | 36,971 |
| Campeche | 8 | 19 | 4.37 | 14 | 5 | 16 | 2 | 0 | 1 | 0 | 5,456 |
| Coahuila | 31 | 33 | 7.59 | 23 | 10 | 30 | 1 | 0 | 1 | 1 | 7,668 |
| Colima | 17 | 18 | 4.14 | 2 | 16 | 17 | 1 | 0 | 0 | 0 | 2,856 |
| Edo. México | 3 | 4 | 0.92 | 2 | 2 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7,000 |
| D.F. | 14 | 17 | 3.91 | 12 | 5 | 15 | 0 | 0 | 1 | 1 | 95,471 |
| Durango | 26 | 26 | 5.98 | 13 | 13 | 26 | 0 | 0 | 0 | 0 | 868 |
| Guerrero | 6 | 6 | 1.38 | 3 | 3 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,355 |
| Jalisco | 3 | 4 | 0.92 | 3 | 1 | 3 | 0 | 0 | 1 | 0 | 2,865 |
| Morelos | 2 | 21 | 4.83 | 21 | 2 | 20 | 1 | 0 | 0 | 0 | 110 |
| Nuevo León | 5 | 5 | 1.15 | 5 | 1 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,847 |
| Oaxaca | 1 | 4 | 0.92 | 4 | 1 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 14,256 |
| Q. Roo | 79 | 124 | 28.51 | 121 | 51 | 121 | 2 | 0 | 1 | 0 | 53,339 |
| SLP | 1 | 1 | 0.23 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 60 |
| Sonora | 16 | 22 | 5.06 | 17 | 7 | 17 | 2 | 0 | 1 | 2 | 9,349 |
| Tamaulipas | 4 | 4 | 0.92 | 4 | 2 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5,100 |
| Veracruz | 9 | 15 | 3.45 | 13 | 4 | 13 | 1 | 0 | 0 | 1 | 12,167 |
| Yucatán | 1 | 1 | 0.23 | 1 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 700 |
| Total Nacional | 320 | 435 | 100% | 392 | 17 | 392 | 23 | 2 | 13 | 5 | 311,377 |

Nomenclatura OI: Ósmosis Inversa; MVC: Compresión Mecánica por Vapor; MSF: Flash multietapa; S: Solar; D: Destilación
Fuente: IDA (2007-2008)

El residuo de la desalinización se conoce como salmuera y en promedio es de 1 a 1.5 veces el volumen del agua producida. Las regulaciones ambientales para las salmueras de rechazo en todo el mundo varían significativamente de una región a otra, posiblemente debido a las variaciones en el conocimiento general de los efectos ambientales negativos de este residuo.

2.2. Características de la composición de salmuera provenientes de procesos de desalinización de agua de mar

Los residuos de una planta desalinizadora dependen de la tecnología utilizada, de la calidad del influente y del agua producida, del sistema de pre-tratamiento, y de los métodos de limpieza utilizados en la planta.

Como ya se ha mencionada, el método más común para la desalinización es la ósmosis inversa (OI), que consiste en hacer que una solución de menor concentración se desplace, por diferencia de energía potencial, hacia la más concentrada a través de una membrana semipermeable sin necesidad de aplicar ninguna fuerza externa. Cuanto

mayor sea la salinidad del agua, mayor será su presión osmótica a superar. El sistema por OI consta de un proceso de captación de agua de mar, seguido de un sistema de pre-tratamiento consistente en filtros de carbón activado y filtros de arena, hasta el paso por los bastidores de membranas de osmosis inversa lugar donde se aplican químicos para regular pH del agua de alimentación, adición de anticrustantes para evitar depósitos de sal en las membranas. Una vez desalinizada el agua, se conecta a un tren de postratamiento para desinfectar el agua producto usando lámparas UV o cloración. (Dévora Isirdia, et. al., 2012)

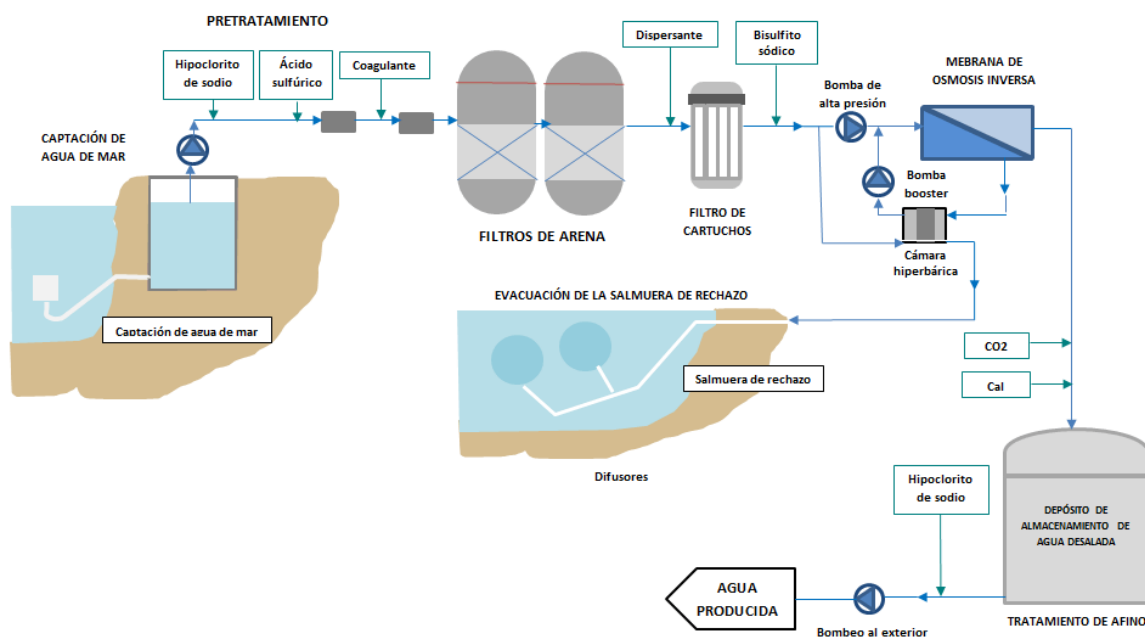


Ilustración 1 Diagrama de planta desalinizadora por ósmosis inversa Fuente: (<http://desalinizacionaguaparaconsumohumano.blogspot.mx/>)

La cantidad de salmuera de rechazo es variable, algunos investigadores han determinado que la extracción de agua salina para un proceso de ósmosis inversa, generalmente, se requiere de 2.5 a 3 veces la producción de permeado (éste contiene, fundamentalmente, los componentes de una disolución que salen de una membrana. La concentración resultante de sales en la salmuera es superior, de 1.3 a 1.7 con respecto a la salinidad original (Gacía y Ballesteros, 2001).

Las aguas residuales o salmueras originadas en la desalinización tienen un alto contenido en sales y contienen sustancias químicas tales como cationes sodio (Na), calcio (Ca), cobre (Cu), hierro (Fe), níquel (Ni), cromo (Cr), cinc (Zn) además de aniones, fosfatos, cloro y sulfatos y otras especies químicas minoritarias como plomo, zinc, mercurio, cobre, y naftaleno. La salinidad (concentración de sales) y la temperatura de la salmuera producida dependerán de sus procesos de producción (RPS, 2009).

La mayoría de las desaladoras utilizan cloro o sus derivados para limpiar las tuberías y algunas partes del equipo, o incluso en los procesos del pre-tratamiento. Estos compuestos son altamente tóxicos para la vida marina.

En general, las salmueras provenientes de OI contienen anti incrustantes como el ácido sulfúrico, que produce un amortiguamiento en el pH; coagulantes como el cloruro férrico y el sulfato de aluminio; biocidas como el cloro; agentes de limpieza, un ejemplo es el EDTA; bajas concentraciones de metales: hierro, cromo, níquel y molibdeno; y nutrientes por la adición de nitrógeno. (RPS, 2009)

La cantidad de partículas, sólidos suspendidos totales (SST) y la demanda biológica de oxígeno (DBO) en el concentrado es por lo general por debajo de 5 mg / litro, ya que estos componentes se eliminan por el sistema de pre-tratamiento de la planta. Sin embargo, si los flujos de residuos de la planta de pre-tratamiento se descargan junto con el concentrado, la mezcla puede a veces contener elevada turbidez, SST y DBO (Public Health and the Environment y World Health Organization, 2007). Ovejero (2006) reportó las características de la salmuera proveniente de los procesos de desalación po OI, estos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2 Características de salmueras provenientes de desalinización de agua de mar

| Parámetro | Concentración en el rechazo |
|------------------|-----------------------------|
| Calcio | 1.11 g/L |
| Magnesio | 1.89 g/L |
| Sodio | 21.04 g/L |
| Potasio | 0.62 g/L |
| Sílice | 0.015 g/L |
| Cloruros | 39.520 g/L |
| Bicarbonatos | 0.226 g/L |
| Nitratos | 0.248 g/L |
| Bromuros | 0.582 g/L |
| Bromatos | 0.1 76 g/L |
| Fluoruros | 0.019 g/L |
| Sulfatos | 5.61 g/L |
| pH | 7.8 -8.0 |
| SDT ¹ | 70.728 g/L |

(Ovejero, De la Fuente, y Queralt, 2006)

¹ Sólidos Disueltos Totales

2.3. Manejo de salmueras

Las salmueras del rechazo de la desalinización tienen un contenido mayor en sales, que las aguas marítimas, presentan diferencias de los valores de la temperatura, de pH, de alcalinidad y contienen sustancias químicas utilizadas durante el proceso de depuración. En el caso de las plantas que funcionan por destilación el vertido representa de 8 a 10 veces el volumen de agua depurado, mientras que en plantas de ósmosis inversa el volumen residual es de 2.5 a 3 veces el volumen depurado, pero el vertido tiene un contenido en sales es casi del doble respecto a la concentración en el agua de mar.

El agua de mar contiene en solución muchas sales diferentes, aunque el cloruro de sodio representa el 78 % del total. En condiciones normales puede tener entre 20 y 55 $\mu S/cm$ de conductividad, lo que equivale a 12.8 g/L y 35.2 g/L respectivamente. En Baja California Sur se tiene reportado un promedio de 16 g/L. El agua de rechazo de los procesos de desalación tiene una conductividad casi cuatro veces superior a la del agua bruta² (Operadora New Life, S.A. de C.V., 2006).

A nivel mundial no se considera la eliminación de salmuera en el mar como una cuestión problemática. Sin embargo, países como España, han reconocido la importancia del estudio de los efectos nocivos de la eliminación de salmuera en el ecosistema marino, para supervisar el impacto sobre la flora y la fauna que esta puede tener.

En materia de la salinidad, en países como Estados Unidos, Australia, China y Omán, la ley indica que en caso de verterse la salmuera al mar, esta debe diluirse usando difusores de mezcla; las concentraciones finales y las áreas de difusión varían en cada país. En Europa se utiliza también la posibilidad de la inyección indirecta en acuíferos subterráneos. (Ahmad y Baddour, 2014)

En la Tabla 3 se resumen los métodos más comunes para la disposición de salmueras de rechazo a nivel mundial.

En México no existe normatividad referente al proceso de desalinización de aguas marinas y salobres, que regule o controle los impactos ambientales al medio marino que pudiesen generar sus productos y desechos; la principal forma de disposición de los residuos de este proceso es la descarga en el mar, cuando la planta se encuentra cerca del mismo. En el año 2009 se hizo una propuesta de Norma Oficial en la que se estudió cuáles son las concentraciones límites y condicionantes para descargar las aguas hipersalinas residuales provenientes de las plantas desalinizadoras en México, sin afectar el equilibrio natural de los ecosistemas acuáticos (R. González E, et al., 2009).

² Agua que no ha recibido ningún tipo de tratamiento

Tabla 3. Métodos de disposición de salmuera a nivel mundial

| MÉTODO DE DISPOSICIÓN DE SALMUERA | PRINCIPIO Y DESCRIPCIÓN | % DE CAPACIDAD TOTAL | DESVENTAJAS Y LIMITACIONES |
|--|--|----------------------|---|
| INYECCIÓN PROFUNDA | La salmuera es inyectada en rocas de superficie porosa. | 17 | La contaminación de las aguas subterráneas y provocando terremotos |
| APLICACIÓN EN SUELOS | La salmuera es usada para la irrigación cultivos tolerantes a la sal y las hierbas | 2 | La salinización del suelo si el método se utiliza en la producción a gran escala de cultivos |
| LAGUNAS DE EVAPORACIÓN | Se deja evaporar la salmuera en estanques para que las sales restantes se acumulen al fondo de la laguna | 2 | Altos costos debido a las grandes adquisiciones de terreno. Produce un impacto negativo en el ambiente como la contaminación de acuíferos subterráneos debido a las infiltraciones. |
| CERO DESCARGA | Un concentrador de salmuera puede reducir la salmuera a tortas secas de sólidos, las cuales son fáciles de manejar para su disposición | 0 | Altos costos. Algunas veces, el capital y costos de operación de este método pueden exceder los costos de la desalinización. |
| DESCARGA AL ALCANTARILLADO | Descarga de la salmuera concentrada en un existente sistema recolector de aguas residuales. Baja en costo y energía | 31 | Reduce el rendimiento del tratamiento biológico en casos de grandes descargas de salmuera |
| DESCARGA A NIVEL SUPERFICIAL EN EL MAR | La salmuera es descargada en la superficie del agua de mar. Es el método más común de disposición a nivel mundial | 41 | Contaminación marina debido a la inapropiada dilución. |
| DESCARGA A NIVEL PROFUNDO EN EL MAR | La salmuera es descargada fuera de la costa mediante multidifusores instalados al fondo del mar | | Práctica debido a las capacidades de alta dilución. Requiere el diseño adecuado de los difusores para lograr una alta salmuera diluida |

Fuente: (Ahmad y Baddour, 2014)

2.4. Problemática por descargas de salmuera proveniente de la desalinización del agua de mar

En el apartado anterior se explica que la forma más común para disponer de las salmueras provenientes de la desalación es mediante la descarga al mar. Sin embargo, esta práctica conlleva a varias problemáticas, por ejemplo, ha llevado a reducciones de poblaciones de peces, mortalidades de plancton y corales en el Mar Rojo, mortalidad de manglares y angiospermas marinas. (Gacia y Ballesteros, 2001) En el Golfo Árabe se presentó aumento de salinidad más allá de los umbrales de tolerancia en la zona de

descarga, altas concentraciones de metales y radiactivas iones a niveles dañinos, acentuación de concentración y descarga de nutrientes que producen cambios en la flora y fauna marina en el área de descarga, aumento de temperatura y alteración de flora y fauna marina de fondo durante la instalación del emisor (Alameddine y El-Fadel, 2007).

El primer efecto estudiado debido a la descarga de salmueras en el mar es la diferencia de temperaturas entre el efluente respecto a las condiciones naturales. Ésta va desde 1°C hasta 3°C. La temperatura más alta puede dar lugar a la nitrificación acelerada, propicia la rapidez de algunas reacciones químicas, altera de biodiversidad, incrementa la tasa metabólica de animales de sangre fría, aumenta la corrosión en el sistema de distribución y disminuye el oxígeno disuelto en el efluente, esto aunado a las altas cantidades de sal disuelta (Afrasiabi y Shahbazali, 2011).

El calentamiento de las aguas costeras puede tener efectos muy pronunciados sobre la biota marina, por ejemplo, en ambientes tropicales y subtropicales, muchos organismos ya se encuentran cercanos a su límite de tolerancia térmica, y el recalentamiento de su hábitat los perjudicaría irreversiblemente (Arreguín F., 2000).

Posteriormente, tomó relevancia la alta salinidad de las salmueras, ya que ésta es mayor respecto a la del mar, los sistemas de ósmosis inversa tienen concentraciones mayores respecto a las otras tecnologías (Cotruvo, 2010). El aumento de concentración produce un cambio de densidad en el punto de descarga y afecta la ecología local dependiendo de las condiciones físicas del lugar (básicamente corrientes marinas y oleaje). Se acostumbra verter las descargas de las plantas desalinizadoras al mar combinadas con el agua de los sistemas de enfriamiento de las plantas generadoras de energía eléctrica, o con las descargas del pre-tratamiento o de la operación de la planta, con la idea de evitar el problema. La mezcla de la descarga tiene dos efectos: diluir la concentración de sales y otros compuestos químicos y disminuir la temperatura de la salmuera, sin embargo, aún con la dilución se han observado modificaciones en los ecosistemas marinos (Afrasiabi y Shahbazali, 2011).

Durante el proceso de desalinización se vierten productos químicos (biocidas, anti-incrustantes y anti-espumantes) resultado del tratamiento del agua, así como también los vertidos puntuales que resultan de la limpieza de las membranas y que constituyen aportes muy concentrados de sólidos en suspensión y detergentes. Se observó que buena parte de los impactos provenía de los productos químicos utilizados en los sistemas, específicamente los anti-incrustantes y los desinfectantes (RPS, 2009).

Cuando la salmuera contiene productos químicos tóxicos, debe ser tratada como un efluente tóxico y debe cumplir con los criterios ambientales establecidos por los organismos competentes de protección ambiental (Gacía y Ballesteros, 2001).

Algunos efectos que se han reportado se presentan a continuación (Alameddine y El-Fadel, 2007) (Ahmad y Baddour, 2014):

- a) Acumulación de metales (especialmente cobre) en sedimentos en caso de tuberías metálicas que no son de acero inoxidable y repercusiones en plancton y comunidades de peces.
- b) Florecimiento de algas por uso de ortofosfatos usados como anti-incrustantes, cuando las algas mueren, sus productos de degradación o materia orgánica consume gran cantidad de oxígeno disuelto en el agua, afectando a la flora y fauna acuática. (Operadora New Life, S.A. de C.V., 2006)
- c) Formación de hidrocarburos halogenados con capacidades carcinogénicas y mutagénicas.
- d) Residuos de hipoclorito que alteran procesos enzimáticos biológicos normales.
- e) Migración de especies acuáticas intolerantes a los compuestos.
- f) Un aumento de salinidad en el sitio afectaría primero a los organismos marinos sésiles (aquellos que no pueden moverse) como es el caso de los moluscos; y a los que tienen una movilidad limitada (crustáceos como los cangrejos)
- g) Estrés de organismos marinos. Bioacumulación o alteración en el sistema de la membrana intracelular.
- h) En ostras, alteraciones en órganos reproductores, en el incremento en la tasa de mortalidad de sus larvas.
- i) Reducción del oxígeno disuelto.
- j) Cambios en la química del agua cerca del sitio de descarga.
- k) Retardo en la eclosión de los huevos de peces y cambios en la morfología de algunas especies.
- l) Reducción del pH respecto al de la fuente de alimentación debido a la adición de ácido sulfúrico.
- m) El cloro puede formar compuestos halogenados orgánicos, con propiedades cancerígenas y mutágenas.

En contraste, el agua desalada tiene concentraciones bajas de compuestos orgánicos, y el efecto neto puede ser positivo y puede impedir el efecto de la temperatura sobre la tasa de crecimiento de los organismos nitrificantes.

2.4.1. Zonas Marinas en Riesgo en México

México cuenta con 177 Áreas Naturales Protegidas (ANP), de las cuales 68 se encuentran en ecosistemas marinos y litorales. En la península de Baja California y en la península de Yucatán se encuentran 8 áreas de protección de flora y fauna (APFF), 12 parques nacionales (PN), 10 reservas de la biosfera (RB) y 3 santuarios (S) (PROFEPA, 2010).

En la península de Baja California existe una gran productividad biológica y se favorece la pesca de especies de anchoveta y sardinas. De igual modo, es un área importante de diversidad de mamíferos marinos entre las que destacan las zonas de reproducción de ballena gris y las loberas del lobo de piel fina de Guadalupe y otros pinnípedos. Es considerada una región importante por ser un área de transición entre las regiones biogeográficas tropical y templada, lo que ha favorecido una gran biodiversidad con un considerable número de endemismos. El Golfo de California constituye un punto importante para aquellas especies migratorias como aves acuáticas y residentes como patos y gansos así como para cerca del 42% de las especies de cetáceos en todo el mundo, como las ballenas azules, jorobadas y de aleta entre otras. En ésta zona también existen comunidades de arrecifes en la Isla del Carmen, Cabo Pulmo, en la Bahía de San Gabriel, Isla Espíritu y en la Bahía Salinas.³

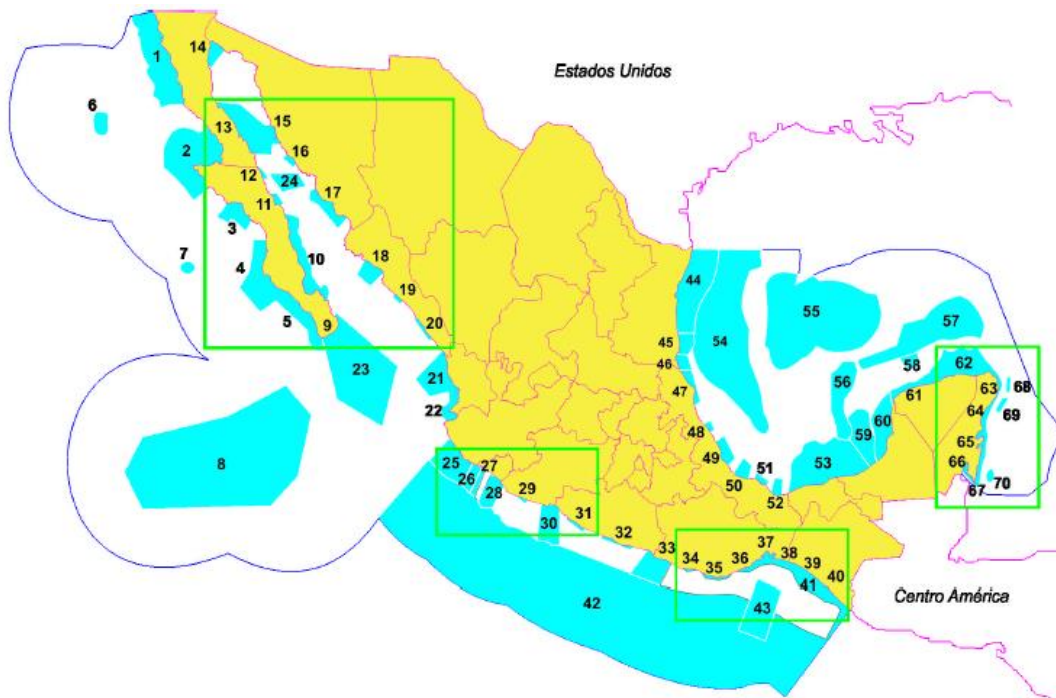


Ilustración 2 Regiones Marinas Prioritarias de México (GEO, 2004)

En el Caribe mexicano el desarrollo de arrecifes es mucho mayor que en el Golfo. El margen oriental de la Península de Yucatán se encuentra bordeada por un arrecife de barrera discontinuo, que corre desde el extremo norte de la península hasta la Bahía de Chetumal en el sur y se prolonga más allá de nuestras costas. El arrecife coralino, que se presenta desde el litoral norte del estado de Quintana Roo, crece próximo a la costa

³ Anexo

a manera de barrera discontinua y se prolonga hacia las zonas costeras de Belice y Honduras. Esta barrera arrecifal es conocida como el gran cinturón de arrecifes del Atlántico occidental. Frente a la costa sur de Quintana Roo, en específico de la Bahía de Chetumal, se localiza el atolón conocido como Banco. (Bezaury-Creel, 2004)

De acuerdo a la Tabla 1, las zonas donde existen más plantas desaladoras instaladas, península de Baja California y Quintana Roo. El 48.5% de las áreas nacionales protegidas de ecosistemas marinos y litorales se encuentra en la península de Baja California y Quintana Roo cuenta con el la zona arrecifal. Por otro lado, en el estado de Guerrero y Oaxaca producen volúmenes importantes de salmuera, en esta zona se encuentran diversos espacios protegidos y de importancia biológica como los santuarios de tortugas (PROFEPA, 2010).

Estas zonas poseen características únicas, por lo que es conveniente realizar estudios sobre el impacto que produce la descarga de salmueras en estas áreas, así como minimizar el vertido de residuos para la conservación de las especies marinas.

3. Electrólisis de la salmuera

De acuerdo al artículo “Tratamiento de salmueras por OI y métodos de disposición (RO brine treatment and disposal methods)”, existen varias alternativas para el tratamiento de salmueras, entre ellas se encuentra la producción de ácido clorhídrico (HCl), cloro gaseoso (Cl_2) e hidróxido de sodio ($NaOH$) mediante la electrólisis (Silva Martínez, 2012). Se entiende por electrólisis como el proceso por el que se produce una reacción química en un electrodo imponiendo un voltaje.

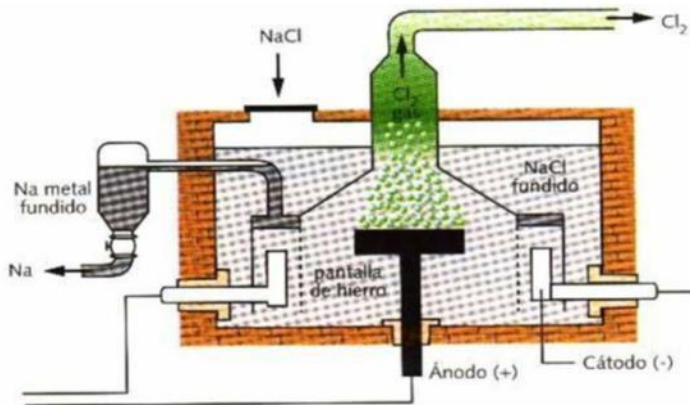


Ilustración 3 Diagrama celda de Downs
(<http://slideplayer.es/slide/3477804/>, 2016)

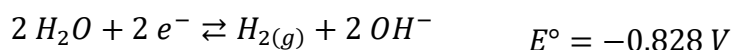
Estas reacciones se llevan a cabo en **celdas electrolíticas**; en estas celdas se aplica una corriente eléctrica externa para que se lleven a cabo reacciones químicas no espontáneas (electrólisis). Esta celda está constituida por un recipiente, un electrolito y dos electrodos conectados a una fuente

de corriente continua, los cuales son inertes a la reacción química.

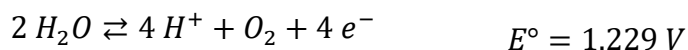
A estas últimas pertenece la celda de Downs, la cual se emplea para la electrólisis de $NaCl$. Ésta contiene un par de electrodos conectados a una batería, la cual transporta los electrones hacia el cátodo, donde se efectúa la reducción y los retira del ánodo, donde se realiza la oxidación (Chang, 2011).

En una celda electrolítica de cloruro de sodio disuelto, se llevan a cabo las siguientes reacciones (Reyes Medina, 2003):

En el cátodo



En el ánodo



Las celdas de electrólisis para la producción de cloro y sosa requieren que las salmueras con las que se alimenta el proceso tengan una concentración próxima a la saturación (300 g/L) (Bonet Rimbau, 2010). Sin embargo, el residuo salino de los procesos de

desalinización presenta una concentración de NaCl menor, que depende de la concentración inicial de cloruro de sodio y la eficiencia del proceso de ósmosis inversa, de modo que puede ser necesario concentrar y purificar estas salmueras si se desea utilizarlas como materia prima en el proceso de electrólisis. (Benito Alonso, 2012)

A nivel industrial, existen tres tecnologías principales para la producción de cloro gas, que difieren en el tipo de celda empleada:

- a) Celdas de mercurio
- b) Celdas de diafragma
- c) Celdas de membrana.

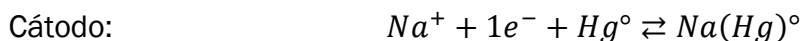
En general, en las tres tecnologías se lleva a cabo la misma reacción, sin embargo, tienen diferencias principalmente en los materiales necesarios para su construcción y los requerimientos de iniciales de la concentración de salmuera y su pureza. En las celdas de mercurio no existe una separación física entre el ánodo y el cátodo, al contrario de las de diafragma y las de membrana (Melián-Martel, et. al., 2011).

Principalmente en las celdas de diafragma y membrana es necesario un proceso de purificación de la salmuera para la remoción de metales alcalinotérreos (Ca^{2+} , Mg^{2+} o Fe^{3+}) que contiene, para evitar su precipitación en el transcurso de la electrólisis, lo que disminuye la eficacia de la corriente y la vida de los electrodos, diafragmas y membranas. Estos iones se separan por precipitación, en forma de carbonato o hidróxidos. Una vez purificada la salmuera, ésta se vuelve a saturar para ello utilizando una sal que no tenga los iones arriba mencionados (Ochoa Gómez, 1996).

3.1. Tipos de celdas electrolíticas para la producción de cloro gas

Celdas de mercurio

El primer método para la obtención de cloro a nivel industrial fueron las celdas de amalgama de mercurio, utilizan un cátodo de mercurio y un ánodo de titanio recubierto de platino u óxido de platino. Las reacciones que se producen son las siguientes:



Debido a que el sodio forma una amalgama del 0.5% en peso de sodio con el mercurio, es necesario extraerla para llevarla a una columna empacada con grafito donde por contacto con agua se descompone para producir hidróxido de sodio e hidrógeno, el mercurio liberado puede volver a usarse en el proceso. La concentración de la disolución acuosa de NaOH obtenida es del 50% en peso, libre de impurezas de NaCl.

La salmuera que se utiliza en el proceso, generalmente, tiene una concentración del 25% en peso y debe acidificarse para evitar la formación hipoclorito de sodio *in situ*. El

cloro producido está libre de impurezas como dióxido de carbono o hidrógeno. En este caso no hay problemas de difusión de iones OH^- . A pesar de que la energía consumida es mayor si se compara con las celdas de diafragma, no se necesitan procesos auxiliares para aumentar la pureza de la sosa, ya que ésta sale con una pureza del 50% (Gourbe, 2007).

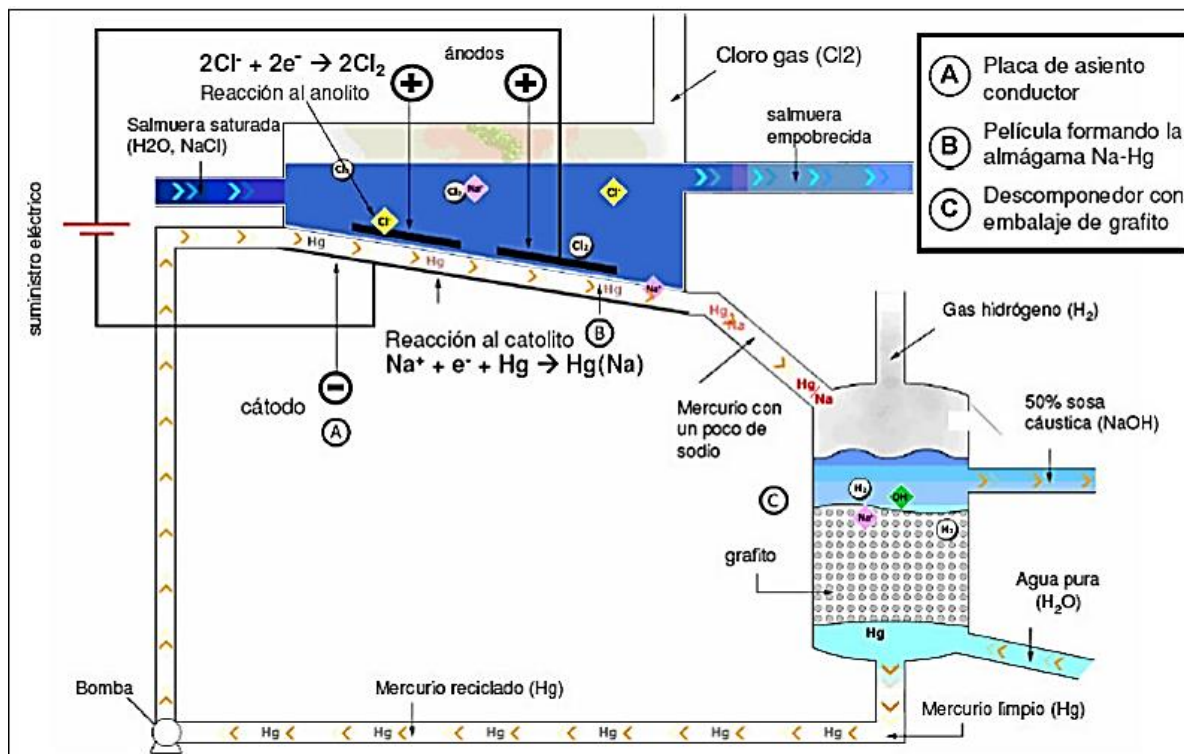


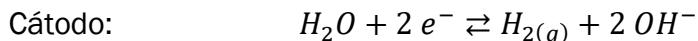
Ilustración 4 Esquema del proceso de fabricación de cloro y sosa utilizando celdas de mercurio (Euro Chlor, 2017)

El principal problema de esta celda está relacionado con las implicaciones ambientales del mercurio, este hecho junto con la mayor eficiencia energética de las celdas de membrana está favoreciendo la sustitución de las celdas de mercurio por estas últimas (Mantell y Costa López, 2003).

Celdas de diafragma

Las celdas de diafragma, a diferencia de las de mercurio, se encuentran separados los compartimentos del ánodo y cátodo por un diafragma a base de asbesto mezclado con diversos polímeros. El cátodo es una tela metálica de acero inoxidable recubierta con ciertos catalizadores como níquel expandido para minimizar el sobre voltaje de desprendimiento de hidrógeno y el ánodo es un electrodo dimensionalmente estable (DSA).

La salmuera (25% de concentración) es alimentada continuamente por el compartimento del ánodo y parte de la salmuera migra por difusión al cátodo a través del diafragma. Las reacciones que se producen son las siguientes:



En el cátodo la reducción del agua produce hidrógeno e iones hidroxilo que junto con los iones sodio contenidos en la salmuera dan lugar a la sosa cáustica. Ya que el diafragma no es una barrera selectiva, el hidróxido de sodio se encuentra contaminado con NaCl (del 1 al 50% en la sosa), y la concentración máxima de NaOH es del 12%, ya que un aumento de su concentración provocaría la formación de O_2 en el ánodo, contaminando el cloro gas producido (Gourbe, 2007).

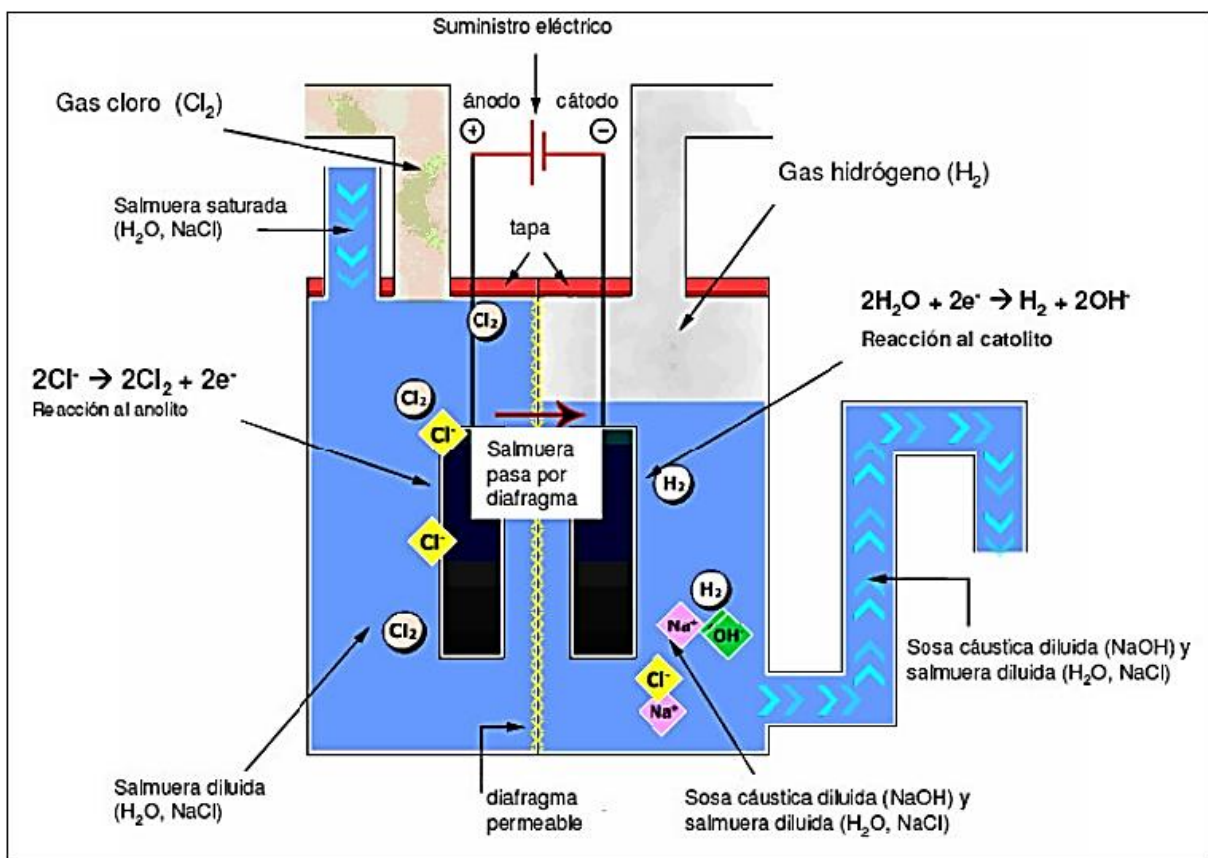


Ilustración 5 Esquema del funcionamiento de una celda de diafragma. Industria cloro-sosa. (Euro Chlor, 2017)

Los inconvenientes de este tipo de celdas están relacionados con el uso de un diafragma de asbesto, ya que éste debe ser reemplazado a los pocos meses, debido al depósito de hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio en los poros del diafragma, por lo que la salmuera que se utiliza debe estar perfectamente purificada. El diseño de la celda debe

permitir el lavado de viejos asbestos y reemplazar esto por nuevos, sin mencionar que el asbesto es un material cancerígeno (Ochoa Gómez, 1996).

Celdas de membrana

En este tipo de celdas el compartimento del ánodo y cátodo se encuentra separado por una membrana perfluorada que es selectiva al paso de cationes; el ánodo es alimentado por la salmuera a una concentración de 25% en peso (318 g/L) y el cátodo contiene una solución de sosa diluida independiente de la salmuera. La membrana permite el flujo de los iones sodio del ánodo al cátodo, más no su retorno, lo que permite obtener una solución de NaOH libre de iones cloro. Se utiliza el mismo tipo de electrodos que en las celda de diafragma y las reacciones redox son las mismas (Gourbe, 2007).

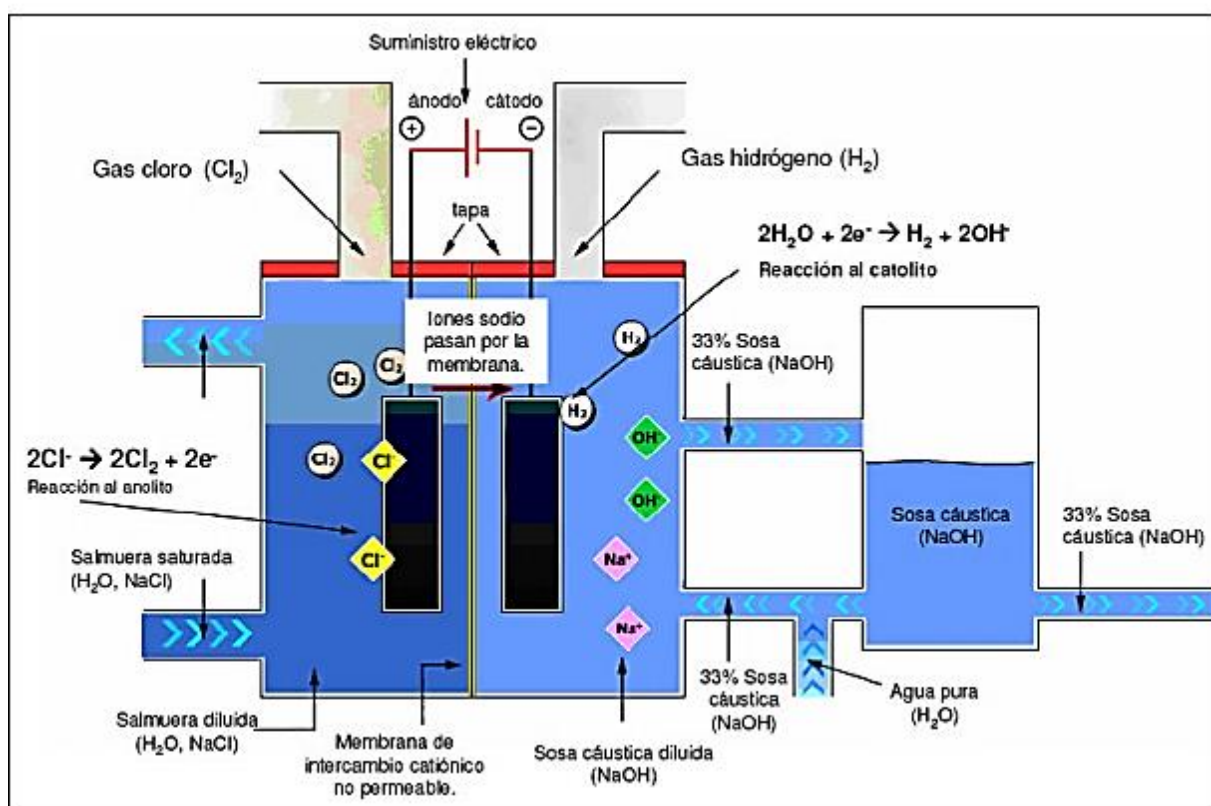


Ilustración 6 Esquema del funcionamiento de una celda de membrana. Industria cloro-sosa. (Euro Chlor, 2017)

Debido a que la membrana es selectiva a cationes, la salmuera debe estar libre de calcio y magnesio, ya que al entrar al compartimento del cátodo reaccionan con el hidróxido, formando un precipitado que se deposita sobre el cátodo y la membrana, disminuyendo la vida útil de ésta y el rendimiento de la reacción.

El principal inconveniente de las celdas de membrana es que la salmuera debe tener una dureza carbonatada prácticamente nula (Ochoa Gómez, 1996).

3.1.2. Comparación de celdas

Las **celdas de mercurio** producen hidróxido de sodio de alta concentración, por lo que ya no es necesario llevar a cabo ninguna purificación. De las tres tecnologías es la que requiere menos pre tratamientos a la salmuera. Aunque el mercurio de la celda puede ser reutilizado en el proceso, se han detectado en los alrededores de las plantas que producen cloro, con ésta tecnología, concentraciones altas de mercurio en el aire y agua.

Las **celdas de diafragma** contienen un mayor número de impurezas de sus productos en comparación a las de mercurio y requieren que la salmuera de alimentación tenga una mayor pureza.

Las **celdas de membrana** pueden producir una solución de sosa extremadamente pura y consumen menos electricidad que los otros procesos, a diferencia de las de diafragma y mercurio no utiliza materiales tóxicos. Los particulares que presenta el uso de esta tecnología son que la concentración inicial de cloruro de sodio debe ser mayor en comparación a las anteriores y la dureza carbonatada debe ser prácticamente nula. Para algunas aplicaciones, el gas cloro obtenido debe ser tratado para eliminar el oxígeno (Ochoa Gómez, 1996).

En la siguiente tabla se muestra de forma simplificada las diferencias en la operación de las tres tecnologías:

Tabla 4 Comparación de celdas para producción de cloro

| Datos | Celdas de mercurio | Celdas de diafragma | Celdas de membrana |
|---|-----------------------------|---------------------|--------------------|
| Voltaje de celda, V | 3.9–4.2 | 2.9–3.5 | 3–3.8 |
| Densidad de corriente, $kA \times m^2$ | 8–13 | 0.9–2.6 | 3-5 |
| Eficacia de la corriente Cl ₂ % | 97 | 96 | 98.5 |
| Consumo específico de energía. kWh/t _{NaOH} (teniendo en cuenta concentración de sosa al 50%) | 3,560 | 3,580 | 2,970 |
| Pureza del cloro, % | 99.2 | 98 | 99.3 |
| Pureza del hidrógeno, % | 99.9 | 99.9 | 99.9 |
| O ₂ en Cl ₂ , % | 0.1 | 1–2 | 0.3 |
| Cl- en NaOH 50% | 0.003 | 1–1.2 | 0.005 |
| Concentración NaOH antes de la evaporación | 50 | 12 | 33 |
| Necesidad de purificar la salmuera | Pequeña | Media | Grande |
| Componentes tóxicos | Forma amalgamas de mercurio | Contiene asbesto | Ninguno |

Adaptación (Ochoa Gómez, 1996)

Los problemas ambientales derivados del uso de mercurio y asbesto así como el inconveniente, en el caso de las celdas de diafragma, de obtener una disolución de hidróxido sódico exenta de cloruro, junto con el elevado consumo energético del proceso global, ha favorecido la elección de la celda de membrana.

3.2. Membranas de intercambio iónico

En la industria de la producción de cloro e hidróxido se utilizan membranas de intercambio iónico, éstas en general son redes de cadenas poliméricas entrecruzadas que contienen grupos funcionales cargados fijos a la red del polímero e iones móviles que contrarrestan la carga eléctrica de los grupos fijos. El entrecruzamiento es necesario para evitar que los polímeros que portan los grupos intercambiadores se disuelvan en agua. La cantidad de cargas fijas de una membrana constituye su capacidad de intercambio, y se expresa en equivalentes-gramo. (López Reyes, 2005)

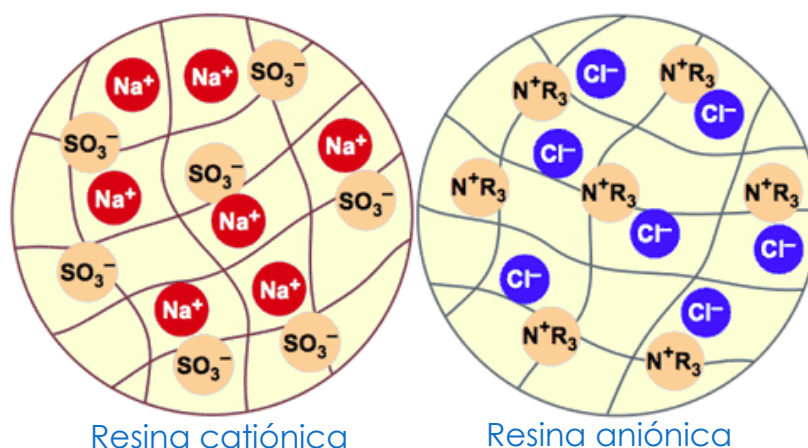


Ilustración 7 Esquema de una membrana de intercambio catiónico y aniónico. (Fuente: http://dardel.info/IX/IX_Intro.html)

Las características más deseables en este tipo de membranas son:

- Alta selectividad hacia especies iónicas, una membrana debe ser muy permeable a los contra-iones, pero impermeable a los co-iones
- Resistencia eléctrica baja para reducir los costos de energía (entre 0.3 y 2 $m\Omega/m^2$),
- Buena resistencia mecánica, resistir la presión y la abrasión del flujo
- Gran estabilidad química y biológica. Ser estable incluso en condiciones extremas de pH y temperatura, y en presencia de agentes oxidantes, especialmente las membranas más cercanas a los electrodos en las celdas de electrólisis

Estas membranas son resinas de intercambio iónico de forma de láminas cuyo espesor va de 0.15 a 0.6 mm (Medina Roa, 2007).

3.2.1. Clasificación de las Membranas de intercambio iónico

Existen distintas formas de clasificar las membranas iónicas, la más común es de acuerdo a la carga del ion que atraviesa la membrana:

- a) Aniónicas: Compuestas por grupos fijos con carga positiva
- b) Catiónicas: Compuestas por grupos fijos con carga negativa

Las membranas aniónicas contienen grupos positivos tipos en la red polimérica que están neutralizados eléctricamente por grupos aniónicos móviles que están en las hendiduras de la red débilmente asociados a los grupos catiónicos fijos. Las membranas catiónicas poseen grupos negativos fijos en la red polimérica y cationes móviles.

Existen membranas de intercambio iónico orgánicas (poliméricas) e inorgánicas. Sin embargo, las únicas utilizadas a escala industrial son las primeras. En la mayoría de las membranas comerciales de intercambio iónico, la matriz consiste de polímeros hidrofóbicos como poliestireno, polietileno y polisulfona, con grupos fijos, tales como los siguientes (López Reyes, 2005):

Para membranas de intercambio catiónico:

- a) sulfonatos ($-SO_3^-$),
- b) carboxilatos ($-COO^-$),
- c) fosfonatos ($-PO_3^{2-}$)

Para las membranas de intercambio aniónico:

- a) amonio secundario ($-N^+H_2R$)
- b) amonio terciario ($-N^+HR_2$)
- c) amonio cuaternario ($-N^+R_3$)

A su vez, las membranas catiónicas y aniónicas se clasifican en débiles y fuertes. Las débiles son aquellas cuyos grupos intercambiadores de iones se disocian parcialmente en medio acuoso, por ejemplo las constituidas por carboxilatos en el caso de las catiónicas y los grupos amonio primario en el caso de las aniónicas. Las fuertes son aquellas cuyos grupos intercambiadores de iones se encuentran disociados completamente en todo el intervalo de pH, por ejemplo el grupo sulfonato en las catiónicas y el amonio cuaternario en las aniónicas.

Desde el punto de vista de su estructura química se clasifican en: perfluoradas y no perfluoradas. Las primeras tienen una gran resistencia química y mecánica, su uso principal se encuentra en las celdas de electrodiálisis, en las cuales muestra excelente estabilidad térmica y química (Medina Roa, 2007).

3.2.2. Membranas catiónicas en el proceso de electrólisis

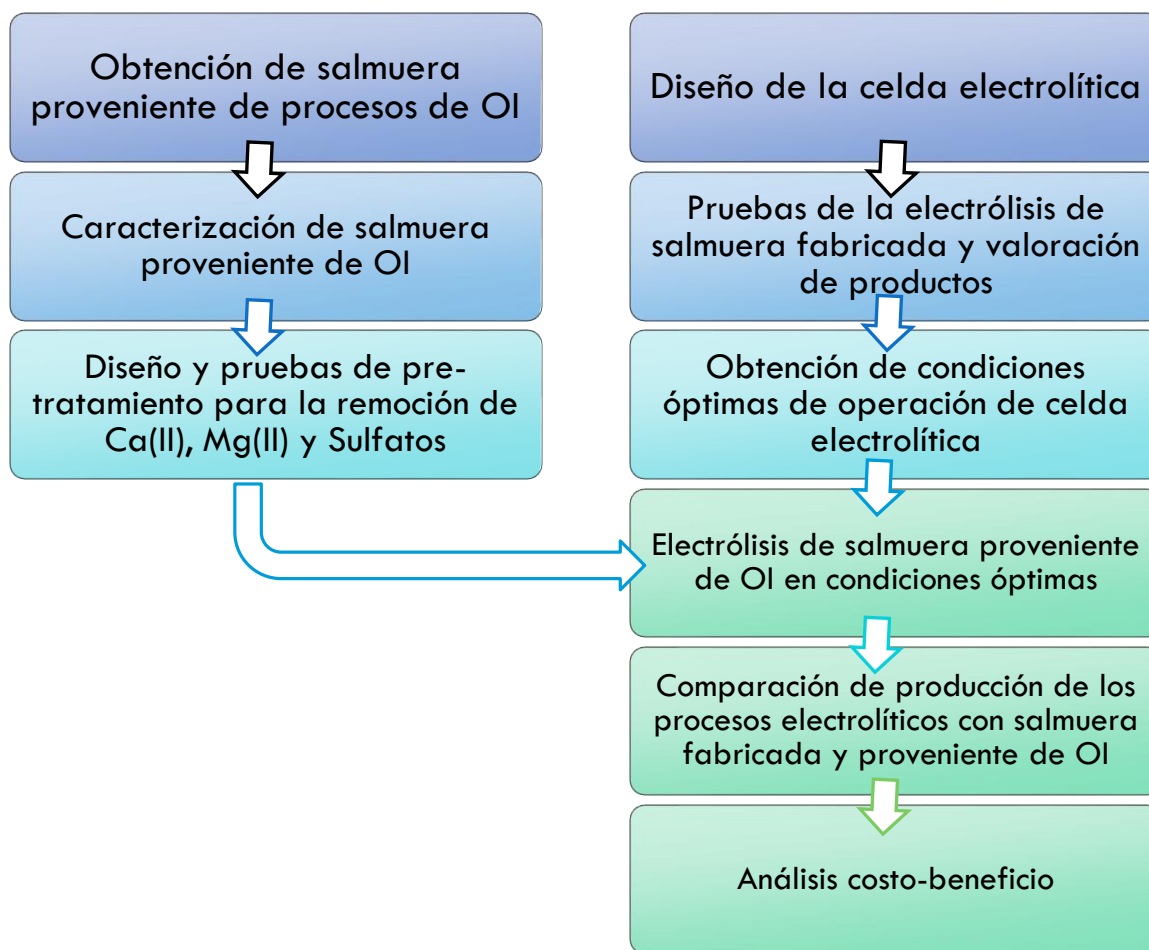
El principio del funcionamiento de la membrana catiónica en la electrólisis consiste en lo siguiente: al aplicar una diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos. Los iones sodio, que están cargados positivamente emigran a través de la membrana hacia el cátodo, donde se lleva a cabo la producción de iones hidróxido e hidrógeno, los iones cloro cargados negativamente se mueven hacia el ánodo y se oxidan produciendo cloro. La membrana catiónica previene la migración de los iones hidróxidos al compartimiento catiónico ya que ella solo es permeable para los cationes, sin transportar aniones, ni agua (Medina Collana, 2009).

Las membranas son utilizadas para separar el compartimiento del ánodo y el cátodo de membranas de intercambio de cationes en celdas de combustible y de electrolizadores. En este trabajo se utilizó el modelo Nafion® 115 de Dupont™, ésta tiene un espesor de 127 micrómetros y una capacidad de intercambio de 11 equivalentes por gramo. Éstas son películas sin reforzar a base de copolímero ácido perfluorosulfónico (PTFE, por sus siglas en inglés) químicamente estabilizadas en su forma ácida (H^+), sin embargo, mediante un tratamiento químico, estas pueden estabilizarse en su forma básica (Na^+). El polímero es químicamente resistente y duradero. («Fuel Cell Store», 2017)

El ensuciamiento es el factor más importante que afecta el comportamiento de sistemas electrolíticos con membrana, esto es el resultado de materiales insolubles que cubren la superficie de la membrana como sólidos suspendidos, precipitados, óxidos metálicos y material biológico (Medina Collana, 2009).

4. Metodología experimental

En este capítulo se describen los experimentos que se llevaron a cabo para desarrollar a escala laboratorio un tren de tratamiento para el aprovechamiento de salmuera proveniente de procesos de desalación por ósmosis inversa, y analizando el valor de los componentes recuperados por medio de la electrólisis.



Por una parte, se caracteriza la salmuera de una planta municipal de Baja California y conociendo los iones se selecciona los procesos de remoción y se forma el tren de pre tratamiento.

Paralelamente se diseñó la celda electrolítica hasta obtener un modelo funcional para efectuar electrólisis y obtener las condiciones de operación. Con los efluentes del pre-tratamiento de la salmuera se aplicó la electrólisis y se comparó la producción para efectuar el análisis costo/beneficio.

4.1. Caracterización de salmuera

Se obtuvieron dos muestras simples de salmueras provenientes de una planta municipal que utiliza el mismo tren de tratamiento para potabilizar el agua de mar, que incluye la ósmosis inversa. Las muestras fueron recolectadas el día 2 de marzo de 2016 en Baja California Sur.

De acuerdo a las recomendaciones de la Norma Mexicana “NMX-AA-003-1980 Aguas Residuales-Muestreo” se capturaron las muestras en recipientes de plástico para realizar análisis fisicoquímicos y fueron preservadas mediante refrigeración.

En la Tabla 2 se encuentra listado la composición de salmueras estudiadas por otros autores, con base en esto se decidió qué parámetros cuantificar, que son materia prima de los productos deseados y los que generan interferencias como sólidos suspendidos, dureza carbonatada y sulfatos, ya que estos parámetros son los principales responsables del desgaste de los electrodos y la membrana durante la electrólisis. (Medina Collana, 2009).

Con el objetivo de determinar si los componentes de las muestras 1 y 2 tienen diferencias significativas entre las medias en sus concentraciones, se llevó a cabo un análisis utilizando la *t* de Student como estadístico de prueba. Para cada parámetro se estableció una hipótesis nula (H_0) y una hipótesis alternativa (H_a), si se demuestra la primera ($t_0 < t$) significa que el valor de las medias no tiene diferencias significativas, es decir, que las muestras de salmuera pertenecen a la misma población.

Sólidos Totales

Para la determinación de sólidos totales (STT) se siguió el procedimiento establecido por la NMX-AA-034-SCFI-2015, tomando alícuotas de 20 mL de las dos muestras de salmuera en cápsulas previamente llevada a peso constante. Las cápsulas se introdujeron al horno de secado por hora y media, debido a los altos contenidos de sales que componen a la salmuera, las cuáles son muy higroscópicas y requieren mayores tiempos de secado (Castellan, Amador Bedolla, Costas Basín, y Rodríguez Flores, 1998). En el caso de la determinación de sólidos suspendidos totales (SST), se tomó alícuotas de 50 mL de las dos muestras de salmuera.

Sodio

La NMX-AA-051-SCFI-2001 establece el método de espectrofotometría de absorción atómica para la determinación de metales disueltos en aguas residuales. La fotometría de flama es una alternativa que produce resultados confiables. En este análisis, la muestra es aspirada por medio de un nebulizador que descarga la muestra en forma de aerosol a una flama. Los átomos de sodio son excitados dicha flama a un nivel de energía mayor. Al regresar a su estado fundamental emiten energía en forma de luz de una longitud de onda de 589 nm que es específica para el análisis de este elemento y

resulta adecuado para concentraciones grandes. La intensidad de la luz emitida y la respuesta eléctrica del detector, son directamente proporcionales a la concentración del sodio. (Eaton et al., 1996)

Para la cuantificación de ion sodio, se realizó una curva de calibración con concentraciones de 0 a 100 ppm y se registró su señal en el flamómetro de la marca Corning® que se encuentra en el laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Química, UNAM.



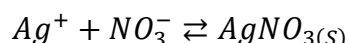
Ilustración 8 Flamómetro Facultad de Ingeniería UNAM

De acuerdo a las indicaciones del fabricante se construyó y midió una curva de calibración. Para poder leer la muestra de salmuera en la curva fue necesario realizar una dilución de 1/500. A partir de los datos de la curva de calibración, se realizó una regresión lineal y con una interpolación y el factor

inverso de dilución se determinó la concentración de sodio en las muestras de salmuera.

Cloruros

La metodología para la determinación de cloruros tiene sus bases en la NMX-AA-073-SCFI-2001, que toma como base la reacción química.



Debido a las grandes cantidades de cloruros en la salmuera se tomó alícuotas de 1 mL de cada una de las muestras de salmuera y se les añadió 1 mL de una solución de dicromato de potasio al 5%, se valoraron con nitrato de plata 0.1 M. La concentración de cloruros (g/L) se determinó con la Ecuación 4-1

$$C_{Cl} = \frac{V_{vire} \times C_{AgNO_3} \times 35.5}{V_0} \quad \text{Ecuación 4-1}$$

4

⁴ Las unidades de volumen utilizadas para las cuantificaciones fueron mL

Dureza carbonatada (Calcio y magnesio)

Para la cuantificación de calcio y magnesio se llevó a cabo la determinación de dureza total carbonatada, utilizando la NMX-AA-072-SCFI-2001. Se tomó alícuotas de 5 mL de cada una de las muestras, se les añadió 1 mL de solución buffer amoniacal de pH 10 y 0.2 gramos de NET; éstas fueron valoradas con EDTA 0.1 M. La concentración molar de Mg^{2+} y Ca^{2+} se calculó usando la Ecuación 4-2

$$[Ca(II) \text{ y } Mg(II)] = \frac{V_{promedio}^{EDTA} \times 0.1}{V_{muestra}} \quad \text{Ecuación 4-2}$$

Si se desea obtener la concentración de la dureza total en función de mg_{CaCO_3}/L , se divide el resultado anterior entre 10.

En la determinación de la dureza de calcio se tomó alícuotas de 25 mL de cada una de las muestras de salmuera, se les añadió 2 mL de NaOH 0.1 M (verificándose que el pH fuese de 10) y 0.2 g de murexida; se valoró con EDTA 0.1 M. Con la Ecuación 4-3 se calculó los g/L de calcio presentes en la salmuera.

$$Ca(II) = \frac{V_{promedio}^{EDTA} \times 0.1}{V_{muestra}} \times 40 \quad \text{Ecuación 4-3}$$

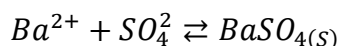
La concentración de magnesio (g/L) se determinó con una diferencia entre la concentración de calcio y magnesio total, menos la de calcio por la masa molecular del magnesio.

$$Mg(II) = \left([Ca(II) \text{ y } Mg(II)] - \frac{Ca(II)}{40} \right) \times 24.3 \quad \text{Ecuación 4-4}$$

Sulfatos

En la determinación de sulfatos se utilizó un método gravimétrico, de acuerdo al procedimiento de la norma NMX-AA-74-1981; aunque existe una norma más actual (NMX-AA-074-SCFI-2014), se optó usar la primera, puesto que las salmueras, concorde a la Tabla 2, contienen altos contenidos de sulfatos, los cuales no pueden ser cuantificados con exactitud por el método establecido en la segunda norma.

En la determinación de sulfatos se utilizó un método gravimétrico, el cual consistió en agregar cloruro de bario en exceso para precipitar sulfato de bario ($BaSO_{4(s)}$).



Se toman alícuotas de 10 mL de cada una de las muestras de salmuera con 1 mL de HCl reactivo analítico y 5 mL de una solución de cloruro de bario 0.15 M, filtrándose con

papel Whatman 41. El cálculo de la concentración de sulfatos (g/L) en la muestra se realiza con la Ecuación 4-5.

$$SO_4^{2-} = \frac{masa_{final}}{V_{muestra(L)}} \times \frac{96.06}{233.39} \quad \text{Ecuación 4-5}$$

Determinación de DQO

La demanda química de oxígeno (DQO) se determinó por el método de reflujó cerrado, como lo indica la norma NMX-AA-030-SCFI-2001. Se prepararon sistemas equivalentes de 0 a 75 mg/L de COD. Se depositaron alícuotas de 2.5 mL de cada uno de los puntos de la curva en viales HACH® para la determinación de COD, y se les añadió 1.5 mL de solución digestora con 3.5 mL de solución catalizadora.

Ya que las altas concentraciones de cloruros producen interferencias en la cuantificación de DQO, es necesario removerlos previamente mediante una reacción de precipitación. Para ello, se tomó una alícuota de 5 mL por cada muestra de salmuera y se le agregó 40 mL de $AgNO_3$ de concentración 0.1 M, se filtró y las aguas madres se aforaron a 50 mL. De estas soluciones se tomaron 3 alícuotas de 2.5 mL y se les agregó 1.5 mL de solución digestora con 3.5 mL de solución catalizadora. El valor de COD calculado a partir de la regresión, se multiplicó por 10 debido al factor de dilución.

4.2. Diseño de pre-tratamiento de salmuera proveniente de procesos de desalación por ósmosis inversa

Esta etapa, junto con la electrólisis de la salmuera fueron llevadas a cabo en el laboratorio L-112 de “Química Analítica” de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

La principal característica que deben cumplir las salmueras que se someten a procesos de desalación, es que debe estar libre de dureza de magnesio y calcio, puesto que estos cationes también son capaces de atravesar la membrana de intercambio, y al encontrarse en un medio básico, formarán precipitados que se depositan sobre la membrana y el electrodo de platino, disminuyendo la eficiencia de la reacción. Así mismo, los fabricantes de membranas recomiendan utilizar efluentes con bajas concentraciones de sulfatos para evitar el daño a la membrana (Medina Collana, 2009).

Los iones mencionados fueron removidos mediante reacciones de precipitación y posteriormente centrifugación. La precipitación de los iones magnesio y calcio se realizó formando hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) y carbonato de calcio ($CaCO_3$) añadiendo hidróxido de calcio y carbonato de sodio respectivamente. El sulfato se removió formando sulfato de bario ($BaSO_4$) en condiciones ácidas (Vogel y Jeffery, 1989).

Los procedimientos mencionados se muestran en la Ilustración 9. Éstos cumplen con la función de eliminar los agentes que ensucian la membrana y, al mismo tiempo, concentrar la salmuera para producir una mayor cantidad de gas cloro e hidróxido de sodio.⁵ En caso de contener sólidos suspendidos, se esperaría que fuesen removidos por co-precipitación y la centrifugación.

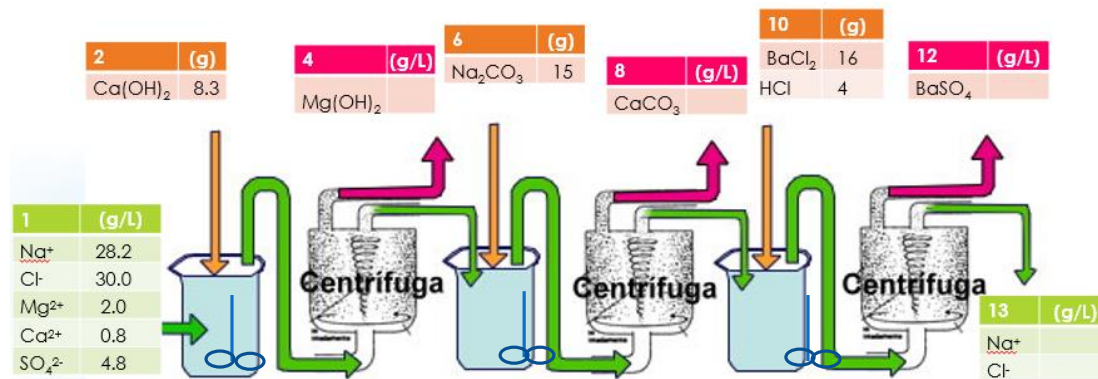


Ilustración 9 Tren de pre-tratamiento para salmuera



Ilustración 10 Tubos para centrifuga con graduación de volumen.

Al finalizar las etapas del pre-tratamiento, se llevó a cabo un análisis cualitativo y cuantitativo para verificar la remoción de los iones de calcio, magnesio y sulfato del efluente. Se tomó muestras de la salmuera tratada y se colocaron en una placa de toque, a continuación, a dos de ellas se le añadió dos gotas de NaOH 0.5 M y una gota de murexida y negro de eriocromo T respectivamente; a la tercera muestra se le añadió dos gotas de una solución de cloruro de Bario 0.5 M. El observar una pigmentación azul en la primera prueba, una pigmentación morada en la segunda y la ausencia de precipitado en la tercera demuestra que se removieron exitosamente los iones que producen interferencias contenidos en la salmuera (Vogel y Jeffery, 1989).

Entre cada etapa de centrifugado se determinó el volumen de los lodos generados utilizando la graduación de los tubos para centrifuga y se separó el efluente tratado por decantación. Los lodos se secaron a temperatura ambiente y se conservaron en frascos. Todos los

⁵ De ser necesario utilizar concentraciones mayores de salmuera, sería necesario adicionar NaCl grado reactivo analítico para evitar la adición de impurezas al efluente. Una segunda opción consistía en evaporar el efluente del pre-tratamiento.

lodos generados son químicamente estables, es decir, no reaccionan con el ambiente y cuentan con varias aplicaciones a nivel industrial (Oropeza García, 2006).

4.3. Construcción de celda electrolítica

Para la construcción de la celda electrolítica se consideró el uso de materiales que fuesen inertes y resistentes a los productos y condiciones de la reacción electroquímica. La celda electroquímica consta de electrodos; una cuba electrolítica, que a su vez se divide en el compartimiento anódico (donde se deposita la salmuera) y el compartimiento catódico (donde se genera NaOH); recolectores de gases y aditamentos como termómetro. En la Ilustración 11 se muestran las partes principales de la celda electrolítica.

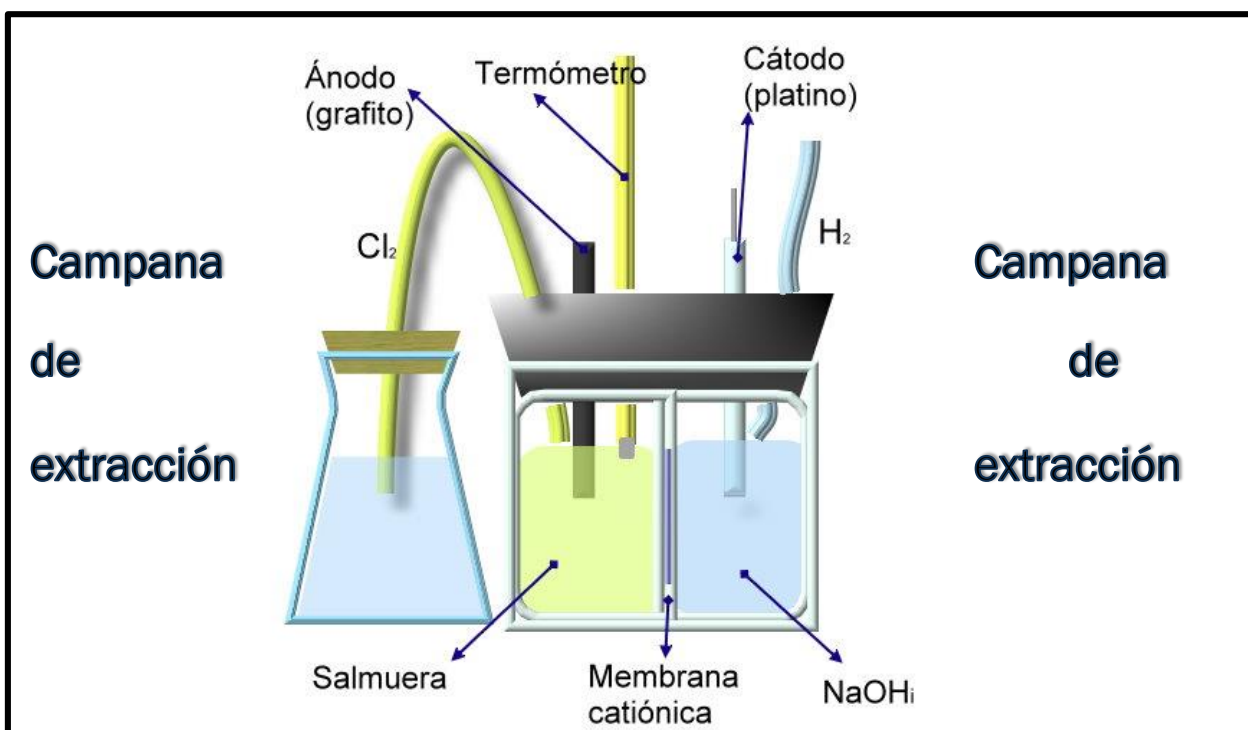


Ilustración 11 Componentes celda electrolítica

Se construyeron celdas electrolíticas hasta obtener una que satisfizo las necesidades experimentales, en total se crearon 4 prototipos. El primero (Ilustración 12) consistió en un vaso de precipitados con juntas tipo bulbo pegadas con silicón rojo en los laterales del interior del costado del vaso, éstas formaban una canaleta en la que se introduce la membrana de Nafion®, separando el compartimiento del ánodo y el cátodo, la cual podía ser removida para su limpieza. Sin embargo, no se generaba suficiente presión sobre la membrana, por lo que el contenido de ambos compartimentos se mezclaba.



Ilustración 12 Prototipo uno de celda

El segundo prototipo (Ilustración 13) constó de un vaso de precipitado con canaletas de vidrio, en las cuales se fijaba la membrana de Nafion® con silicón rojo. Las principales desventajas de este prototipo consistían en que la membrana estaba fija, y al calentar el vaso para su tratamiento de la membrana, ésta se despegaba, produciendo que se mezclaran nuevamente el contenido de los compartimentos.

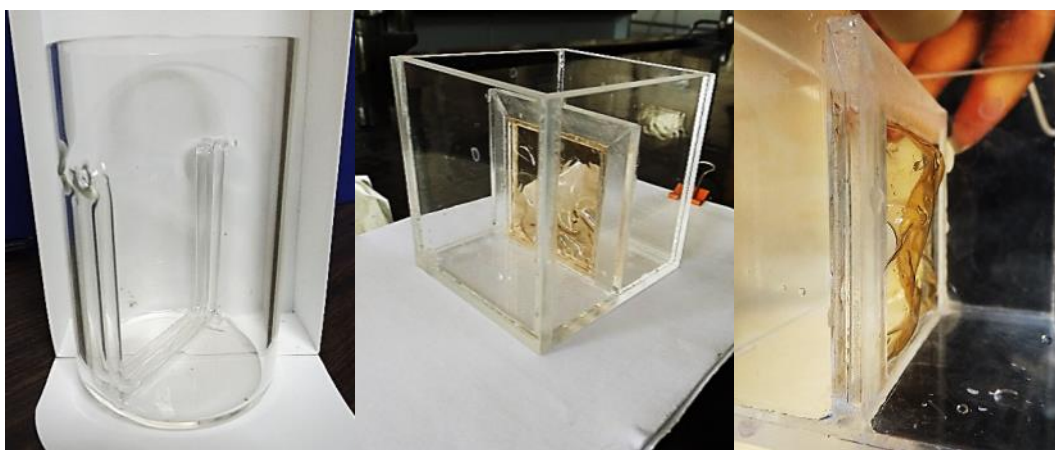


Ilustración 13 De izquierda a derecha. Prototipo 2, prototipo 3 y rasgadura de membrana

El tercer prototipo (Ilustración 13), consistía en un contenedor de acrílico con una división central en forma de ventana, en la que se fijaba la membrana de Nafion®, prensándola con incrustaciones de acrílico y pegamento cianoacrílico. Nuevamente, al estar fija, se complicaba el tratamiento que esta requiere antes y después de cada electrólisis; durante este proceso, la membrana se encogió y al estar tan fija sufrió una rasgadura y el contenido de la celda se mezcló.

El cuarto prototipo constó de tres partes. La primera fue un soporte de acrílico (Ilustración 14) en el que se introducen los contenedores del ánodo y el cátodo (Ilustración 15), ejerciendo presión entre ambos recipientes para prensar la membrana y evitar que se mezcle el contenido. Los contenedores del ánodo y cátodo también fueron de acrílico, tenían en una de sus paredes una ventana en la que se colocó la membrana de Nafion® 115 pegada por ambos lados con cinta doble cara; el espacio de la ventana es de 25 x 30 mm de ancho y alto.



Ilustración 14 Soporte de acrílico



Ilustración 15 Contenedores de ánodo y cátodo

Ambos contenedores se recubren por los lados con plástico para emplear y se introdujeron en el soporte. La capacidad total de la celda fue de 100 mL, 50 para el ánodo y 50 para el cátodo.

La cuba de electrólisis fue construida con acrílico de 4.4 mm de espesor, con 50 mm de altura, 60 mm de ancho y 58 mm de profundidad. La ventana para el acrílico se encontraba a 6.2 mm del fondo de la base y una distancia de 1.25 mm de cada costado de la celda.

Antes de pegar la membrana, fue necesario llevar a cabo un acondicionamiento de ésta; primero debió hacerse una limpieza sumergiéndola en peróxido de hidrógeno al 3% a 80 °C por media hora, se enjuagó con agua destilada 3 veces y se coloca en ácido sulfúrico de concentración 0.5 M en ebullición por una hora. Por último se enjuaga la membrana tres veces con agua destilada en ebullición (Monsalve Gil, 2007) y se coloca en una solución de NaOH 1.5 M por al menos 24 horas; esto para condicionar el transporte iones sodio en lugar de H^+ .

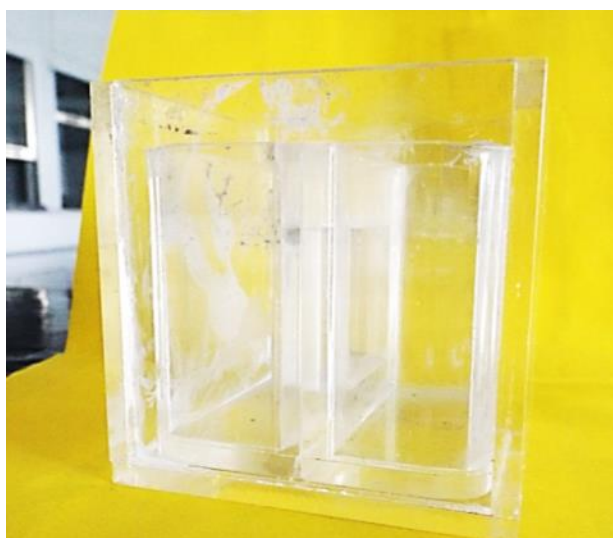


Ilustración 16 Ensamble de soporte de acrílico y contenedores de ánodo y cátodo



Ilustración 17 Electrodo de platino

Ya colocada la membrana entre los contenedores del ánodo y el cátodo, se adicionaron 50 mL de la salmuera en el recipiente del ánodo (electrodo de grafito) y 50 mL de agua destilada o solución de NaOH (según fuera el caso) en el compartimento del cátodo (electrodo de platino).⁶ Se colocó la tapa de la celda y se selló con cinta gris para evitar la fuga de los gases producto de la reacción, los cuales son conducidos a recolectores mediante mangueras. Los electrodos se conectaron a una fuente de poder Extech® modelo 382270 y se llevó a cabo la electrólisis de la salmuera a voltaje

constante (31.4 V) por ochenta minutos.⁷

⁶ Anexo A3. Elección de electrodos

⁷ Anexo A4. Determinación de condiciones de electrólisis

Tanto el electrodo de platino (Ilustración 17) como el de grafito tienen un diámetro de 9 milímetros. El electrodo de platino se encuentra rodeado de una funda plástica, mientras que el electrodo de grafito (Ilustración 18) se rodeó con cinta gris para mantener solamente la base de la barra en contacto con la solución.

La tapa de la celda (Ilustración 19) fue de caucho con orificios a la medida para el ánodo y cátodo, un electrodo de vidrio para medir pH, un termómetro para monitorear la temperatura, dos tubos para la salida de los gases producidos durante la reacción. El gas cloro fue burbujeado a un matraz Kitasato con agua destilada en su interior y el gas hidrógeno se dejó



Ilustración 18 Electrodo de grafito

escapar en la campana de extracción. Cabe resaltar que ninguno de los dos gases fue

recolectado, puesto que no se contaban con las condiciones necesarias para su almacenamiento. El ensamble final de la celda se muestra en la Ilustración 20.



Ilustración 19 Tapa de celda

El cuarto prototipo fue el que se consideró adecuado para la experimentación puesto que la presión que se ejercía sobre la membrana era la suficiente para impedir la mezcla del contenido de las cubas y no rompía la membrana cuando esta se extendía o contraía. Mientras que la tapa evitaba la fuga de los gases generados y mediante los orificios dirigirlos a donde se considerara necesario.



Ilustración 20 Montaje celda electrolítica

4.4. Determinación de las condiciones óptimas para la electrólisis

El objetivo del trabajo presente es la producción de cloro gas, hipoclorito de sodio e hidróxido de sodio a partir de la electrólisis de la salmuera proveniente de procesos de desalación de agua de mar.

De acuerdo a lo descrito en el apartado 3.1, para la producción de cloro gas e hidróxido de sodio con elevada pureza, mediante una celda de membrana, es necesario separar los procesos de cada electrodo. Esta separación se consigue utilizando una membrana catiónica perfluorada que no deja pasar el agua pero permite el paso de cationes, como el sodio, necesario para conseguir el equilibrio iónico del agua.

Una vez construida la celda electrolítica fue necesario establecer las condiciones óptimas de su operación para la electrólisis de salmuera. Estas condiciones fueron las que se utilizaron para electrolizar la salmuera proveniente del proceso de desalación por ósmosis inversa. Así mismo, brindan un parámetro de comparación entre el rendimiento de la reacción de la electrólisis con un reactivo puro y con la salmuera tratada de residuos de desalinización.

La hipótesis para el diseño experimental consistió, por una parte en que al aumentar la concentración de inicio de la salmuera es un factor que influye en la eficiencia del proceso y los gramos producidos de los productos. Por otra parte, de acuerdo a Mirzazadeh, et al. (2008), el incorporar cantidades bajas de hidróxido de sodio en el contenedor del cátodo funciona como un catalizador de la reacción de electrólisis; ya

que no existe un valor recomendado de concentración inicial de NaOH, se propuso utilizar una solución al 0, 1 y 2%.

Para determinar las condiciones óptimas de electrólisis, fue necesario estudiar la influencia de la concentración inicial de NaCl, por ello se optó por un diseño de bloques aleatorizados, el factor a bloquear fue la concentración inicial de NaOH. Por ello, se introdujo 50 mL de diferentes concentraciones de salmuera pH de 1 al contenedor del ánodo y electrolizarlas durante 80 minutos con un voltaje de 31.4 V. Las concentraciones de entrada de la salmuera se hicieron con base en los datos reportados por Gourbe (2007), los resultados de la caracterización de la salmuera proveniente de los procesos de desalación por ósmosis inversa y su pre-tratamiento. En el compartimiento del cátodo se introdujo 50 mL de agua destilada o soluciones de NaOH al 1 y 2%⁸. Una vez terminada la electrólisis, se procedió a determinar las concentraciones de los productos.

Por lo tanto, el diseño experimental consistió en una variable $[NaCl_i]$ con cinco niveles de tratamientos, tres bloques $[NaOH]$, y las variables que se midieron fue la reducción de cloruros y la generación de hidróxido de sodio. Se reportó el porcentaje de conversión de NaCl a $NaOH$ y de Cl_2 .

La determinación de la eficiencia para el cloro fue con base en los cloruros restantes en el contenedor del ánodo. Se llevó a cabo tomando alícuotas de 2 mL por triplicado de la solución, se le agregó 0.5 mL de cromato de potasio 0.1 M y se valoró con nitrato de plata 0.5 M hasta que la disolución cambió de un sólido amarillo pálido a rojo. Al finalizar, se promediaron los volúmenes de equivalencia obtenidos y se calculó la concentración molar de Cl^- mediante la Ecuación 4-6

$$[Cl^-] = \frac{V_{promedio}^{K_2CrO} \times 0.5}{2} \quad \text{Ecuación 4-6}$$

Para determinar el rendimiento de la reacción, se calculó la concentración molar inicial de $NaCl$ en las soluciones de salmuera usando la Ecuación 4-7

$$[NaCl] = \frac{C_{NaCl}}{58.44} \quad \text{Ecuación 4-7}$$

⁸ Una solución de NaOH al 1% es equivalente a una solución 0.05 M, y NaOH al 2% es equivalente a una solución 0.1 M. Los valores de las concentraciones molares fueron los que se utilizaron en la Ecuación 4-11, $(NaOH)_{inicial}$.

El rendimiento de la formación ácido hipocloroso se calculó con la Ecuación 4-8

$$\%Eficiencia_{CL_2} = \frac{[NaCl] - [Cl^-]}{[NaCl]} \times 100 \quad \text{Ecuación 4-8}$$

El NaOH se cuantificó valorándolo con HCl 0.1 M. Se tomó una alícuota de la solución de NaOH, en caso de ser necesario se llevó a cabo una dilución. Se trazó la curva de valoración y mediante el método de la segunda derivada se estableció el volumen de punto de equivalencia, y con ello el valor de la concentración molar de NaOH (Ecuación 4-9):

$$[NaOH] = \frac{V^{HCl} \times 0.1}{V_{NaOH}} \quad \text{Ecuación 4-9}$$

Para determinar el porcentaje de pureza de NaOH en la solución, fue necesario determinar la densidad de la solución y con ello determinar su porcentaje de pureza (Ecuación 4-10).

$$\%P_{NaOH} = \frac{[NaOH] \times 40}{10 \times \rho_{NaOH}} \quad \text{Ecuación 4-10}$$

El porcentaje del rendimiento de conversión se determinó con la Ecuación 4-11 y retomando el valor calculado en la Ecuación 4-7.

$$\%Eficiencia_{NaOH} = \frac{[NaOH] - [NaOH]_{inicial}}{[NaCl]} \times 100 \quad \text{Ecuación 4-11}$$

Una vez obtenidas las eficiencias se llevó a cabo un análisis ANOVA para determinar si existen diferencias significativas en la eficiencia de producción de gas cloro e hidróxido de sodio, también se analizó la influencia de la concentración inicial del hidróxido de sodio como catalizador.

Este análisis también se llevó a cabo con los gramos producidos de cloro e hidróxido para conocer si existe algún límite de producción en la celda de trabajo con las condiciones de trabajo establecidas.

5. Análisis de resultados

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización de las dos muestras 1 y 2 de salmueras provenientes de sistemas que incluyen ósmosis inversa. A partir de ésta se estableció el pre-tratamiento requerido.

Posteriormente, se presentan los resultados de la determinación de condiciones óptimas para la operación de la celda electrolítica. Con éstas se electrolizó la salmuera proveniente de procesos de desalación y se valoraron los productos obtenidos. Finalmente se presentan las consideraciones a tomar en cuenta para la escalar el proyecto a nivel industrial

5.1. Caracterización salmuera

Se utilizó la metodología descrita en el capítulo 4.1 para determinar las concentraciones de cationes y aniones de importancia presentes en las dos muestras de salmuera provenientes de procesos de desalación por ósmosis inversa.

Tabla 5 Medias de concentraciones de los componentes básicos de una salmuera

| Parámetro | Media salmuera 1 | Media salmuera 2 | Diferencia | Reportado |
|-------------------------------|------------------|------------------|------------|---------------|
| | 64.09 | 58.38 | Si | No disponible |
| STF (g/L) | 48.46 | 44.61 | Si | No disponible |
| STV (g/L) | 15.63 | 13.77 | No | No disponible |
| SDT (g/L) | 64.08 | 58.36 | Si | 70.73 |
| SDF (g/L) | 48.45 | 44.60 | Si | No disponible |
| SDV (g/L) | 15.63 | 13.76 | No | No disponible |
| SST (g/L) | 0.01 | 0.01 | No | No disponible |
| SSF (g/L) | 0.00 | 0.00 | No | No disponible |
| SSV (g/L) | 0.01 | 0.01 | No | No disponible |
| Cloruros (g/L) | 27.34 | 26.15 | Si | 39.52 |
| Sodio (g/L) | 29.48 | 30.68 | No | 21.04 |
| Calcio (g/L) | 0.82 | 0.80 | No | 1.11 |
| Magnesio (g/L) | 1.90 | 1.94 | No | 1.11 |
| Sulfatos | 4.76 | 4.83 | No | 5.61 |
| HCO ₃ ⁻ | 0.05 | 0.06 | No | No disponible |
| DQO | - | 2.39 | Si | No disponible |

En la Tabla 5 se presentan las medias de las concentraciones de los parámetros descritos para cada una de las muestras de la salmuera; así como el resultado de comparar si existen diferencias significativas entre ellas. A medida de referencia,

también se presentan las concentraciones que se han reportado por los estudios de Ovejero (2006).

A partir de los resultados obtenidos, se puede observar que los sistemas de desalación cuentan con filtros que remueven casi en su totalidad los sólidos suspendidos, por lo que los sólidos en el efluente están constituidos por los iones disueltos, los más representativos son los iones sodio, cloro, sulfato, magnesio y calcio, de los cuales, solamente los primeros dos deben estar presentes en el efluente que ingresa al proceso de electrólisis.

Los iones cloruro y sodio, son los que fungen como materia prima de los productos que se esperaban obtener. El catión sodio se encuentra en exceso, ya que tiene una proporción 1.7 mayor a la de cloruros, en función molar, por lo que el ion cloruro es el limitante. La suma de las concentraciones de los iones es mayor a la concentración de SFT, pero menor a la de STT, debido a la interferencia del agua o parte de estos se volatilizan.

Las salmueras analizadas prácticamente carecen de sustancias con demanda de oxígeno. Sólo en la muestra de salmuera 2 pudo cuantificarse DQO; puede deducirse que el permeado de la ósmosis no se junta con el efluente que se utiliza para limpiar el sistema y que tiene un adecuado sistema de desinfección. Aproximadamente el 25% de sólidos son volátiles y corresponden a agua y carbonatos. Los SDF están directamente relacionados con la concentración de sales, el 75% de éstos está compuesto por sodio y cloruros.

Las concentraciones de los compuestos de las muestras de salmuera son menores respecto a lo reportado, ya que depende de la concentración inicial del agua de mar y el sistema de desalación. Sin embargo, se encuentran arriba de los valores que establece en el anteproyecto de Norma Oficial Mexicana, propuesto y elaborado por el Instituto Tecnológico de Sonora. (Departamento de Ciencias del Agua y Medio Ambiente, Instituto Tecnológico de Sonora et al., 2017) En la Tabla 6 se realiza una comparativa de los valores.

Tabla 6 Comparación del vertido de salmuera contra anteproyecto de la Norma Oficial Mexicana (NOM)

| Muestra | (mg/L) | | | | | | | SDT |
|---------------|-----------|-----------|----------|-------|-----------|----------|----------|----------|
| | Ca^{2+} | Mg^{2+} | Na^+ | K^+ | HCO_3^- | SO_4^- | Cl^- | |
| Propuesta NOM | 20.0 | 80.0 | 650.0 | 20.0 | 10.0 | 400.0 | 1,000.0 | 2,000.0 |
| Rechazo | 820.0 | 1,900.0 | 30,680.0 | - | 6.0 | 483.0 | 27,340.0 | 64,080.0 |

Puede observarse que las condiciones de salida de la salmuera superan a los límites establecidos en la propuesta normativa, situación que refuerza la importancia del

presente trabajo, que busca reducir la descarga de este efluente y obtener productos de valor comercial a partir de un proceso centrado en la electrólisis.

En el diseño experimental que se muestra en la sección 4.4, se establece estudiar el efecto de la concentración inicial de salmuera en la eficiencia de obtención de producto. La concentración mínima de NaCl en las muestras de salmuera de Baja California Sur fue de 44 g/L, siendo limitante el cloruro, por lo que se realizaron variaciones de concentración a partir de los 44 g/L hasta los 200 g/L.

Una vez analizado el efecto de las concentraciones, se electroliza la salmuera municipal, empero, es necesario analizar qué componentes de la salmuera municipal deben removerse para el correcto funcionamiento del proceso electrolítico.

La determinación de sólidos suspendidos tiene importancia, porque estos pueden dañar la membrana al incrustarse en la membrana. De acuerdo a los resultados obtenidos, se encuentran en una baja proporción y podrán eliminarse durante el pre-tratamiento de la salmuera ya que se realizan precipitaciones y centrifugaciones para remover los cationes de calcio y magnesio, debido a éstos en pH básico formar hidróxidos y se incrustan en la superficie de la membrana.

La identificación de ambos cationes metálicos es necesaria para determinar el pre-tratamiento, ya que estos son los principales responsables del desgaste de la membrana de intercambio catiónico. La dureza total del efluente clasifica a los residuos de salmuera como agua muy dura, que resulta perjudicial para la membrana. Ya que la salmuera tiene un pH inicial cercano a 8.2 se estableció que la especie de carbonato es el bicarbonato de sodio (HCO_3^-) y se confirmó determinando su alfa mayoritaria (Ecuación 5-1).

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{ka_1 [H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + ka_1 [H_3O^+] + ka_1 ka_2} \quad \text{Ecuación 5-1}$$

El cálculo resultante fue:

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{10^{-6.352} \times 10^{-8.2}}{(10^{-8.2})^2 + 10^{-6.352} \times 10^{-8.2} + 10^{-6.352} \times 10^{-10.329}}$$

$$\alpha_{HCO_3^-} = 0.9788$$

Las especificaciones de la salmuera establecen que la salmuera debe estar libre de calcio y magnesio, puesto que estos dañan su estructura; junto con sulfatos, éstos fueron los iones que presentaron una mayor concentración y fue necesario removerlos durante el pre-tratamiento.

La baja concentración de SST fue un indicio de que se tenía una baja concentración de sustancias que consumen el oxígeno disuelto en la salmuera, puesto que la mayoría de los STT estaban constituidos por sales con baja capacidad reductiva. Mediante la curva de calibración se confirmó esta situación para la muestra 1, ya que las mediciones para las muestras se encuentran debajo de la curva.

El pre-tratamiento puede reducirse a precipitaciones químicas y separación de lodos mediante centrifugación. Con los resultados de la cuantificación se determinaron las condiciones del pre tratamiento.

5.2. Tren de tratamiento de salmuera

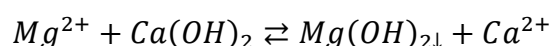
Con las características de la salmuera y los requerimientos de la membrana se planteó un pre-tratamiento. Al mismo tiempo se probaron las condiciones de uso de la celda electrolítica construida.

Una vez que se obtuvieron estos resultados, se procedió a realizar la electrólisis de la salmuera industrial pre-tratada. Finalmente, se establecen algunas de las consideraciones que deben hacerse para llevar a cabo el proceso a nivel industrial.

5.2.1. Pre-tratamiento de salmuera

Una vez que se determinaron las características de la salmuera se implementó un pre-tratamiento para remover los iones que causan interferencia en la electrólisis, mediante la precipitación de hidróxido de magnesio, carbonato de calcio y sulfato de bario. En seguida se presentan los cálculos y las cantidades necesarias de reactivo que tuvo que agregarse de reactivo para el pre tratamiento

La dosis de $Ca(OH)_2$ se determinó de acuerdo a la concentración de Mg (II) en la salmuera y la siguiente reacción:



Con el propósito de desplazar el equilibrio químico a la formación de productos, de acuerdo con el principio de Le Chateller (Castellan et al., 1998) se agregó el 40% de exceso del reactivo calculado, por lo tanto,

Tabla 7 Balance de materia en solución acuosa de salmuera tras adición de hidróxido de magnesio

| Reacción | $Mg^{2+} +$ | $Ca(OH)_2$ | $\leftrightarrow Mg(OH)_2 \downarrow$ | $+ Ca^{2+}$ |
|----------------|-------------|----------------|---------------------------------------|-------------|
| Masa molecular | 24.5 | 74 | 58.3 | 40 |
| Inicial (g/L) | 1.95 | 5.9+ 5.9 x 0.4 | | 0.8 |
| Total (g/L) | - | - | - | 5.3 |

Por cada litro de salmuera fue necesario agregar 8.3 g de hidróxido de calcio, estimando que se generaran 5.3 g de $Mg(OH)_2 \downarrow$

La dosis de Na_2CO_3 se calcula utilizando un procedimiento similar, tomando en cuenta la cantidad de iones Ca^{2+} liberados en la reacción anterior y los ya contenidos en la muestra.

Tabla 8 Balance de materia en solución acuosa de salmuera tras adición de carbonato de calcio

| Reacción | $Ca^{2+} +$ | Na_2CO_3 | $\leftrightarrow CaCO_3 \downarrow$ | $+ 2 Na^+$ |
|----------------|-------------|-------------------|-------------------------------------|------------|
| Masa molecular | 40 | 106 | 100 | 46 |
| Inicio (g/L) | 5.3 | 14.1 + 14.1 x 0.4 | | 30.7 |
| Total (g/L) | - | - | - | 39.2 |

Se necesitaron 19.7 g de carbonato de sodio por litro de salmuera, considerando el 40% extra e hipotéticamente se producen 13.3 g de $CaCO_3 \downarrow$.

Los sulfatos también representan una interferencia en la reacción de electrólisis (Benito Alonso, 2012), por lo que fueron removidos mediante una reacción de precipitación añadiendo cloruro de bario. La dosis necesaria y los gramos producidos se determinaron en la Tabla 9.

Tabla 9 Balance de materia en solución acuosa de salmuera tras adición de cloruro de bario

| Reacción | $SO_4^{2-} +$ | $BaCl_2$ | $\leftrightarrow BaSO_4 \downarrow$ | $+ 2 Cl^-$ |
|----------------|---------------|-------------------|-------------------------------------|------------|
| Masa molecular | 96 | 208 | 233 | 70 |
| Inicio (g/L) | 4.8 | 10.4 + 10.4 x 0.4 | | 27.34 |
| Total (g/L) | - | - | - | 32.38 |

Se requirieron 15 g de cloruro de bario por cada litro de salmuera, para llevar a cabo la precipitación fue necesario acidificar la salmuera con 10 mL de HCl reactivo analítico (%P=38.0), equivalente a 4.3 g de HCl. Se espera se produzcan 16.8 g de precipitado de sulfato de bario por cada litro de salmuera.

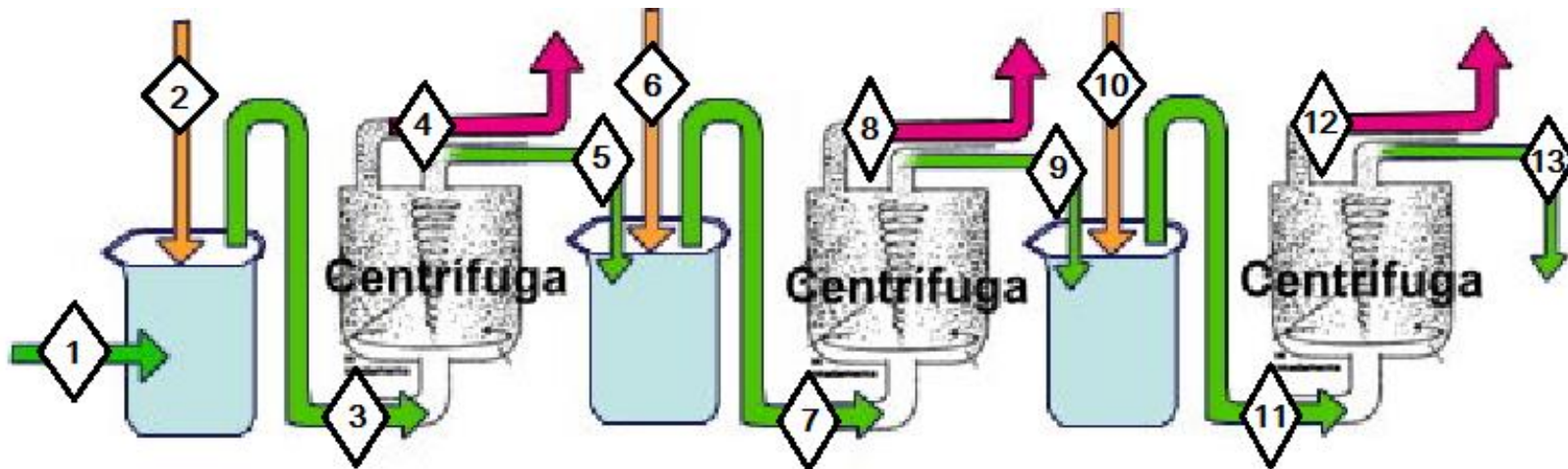
En la Ilustración 21 se presenta el balance de materia correspondiente al pretratamiento de la salmuera en función de gramos, mientras que en la Ilustración 22 se muestra en función de las concentraciones de los efluentes

Mediante pruebas cualitativas, descritas en el apartado “Caracterización de salmuera”, se corroboró que se habían removido los cationes que producen interferencias, ya que no se formaron precipitados en la presencia de hidróxido. Al agregar los indicadores NET y murexida con las condiciones requeridas se observó una coloración azul y morado

respectivamente, lo que indicó la ausencia de calcio y magnesio⁹. Mientras tanto en la prueba para sulfatos, tampoco se observó la formación de precipitado. Por lo que se establece que las concentraciones de los iones separados no puede establecerse mediante valoraciones químicas y sólo puedan ser detectados mediante espectrofotometría.

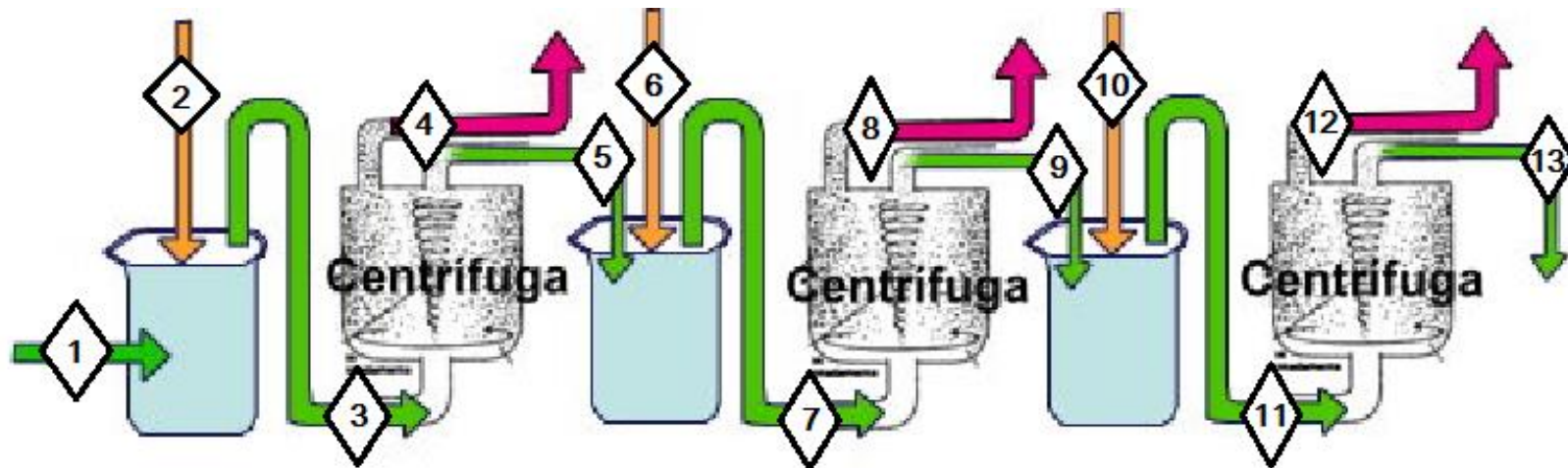
Así mismo se cuantificaron los cloruros presentes en la salmuera pre-tratada, ya que se trata del ion limitante, usando la metodología correspondiente, descrita en la sección 4.1. El resultado fue una concentración de cloruros de 35.90 g/L, equivalente a 59.2 g/L de NaCl. La diferencia respecto al balance de materia se explica, tomando en cuenta que no todo el exceso agregado es aprovechado durante la reacción de precipitación, y sólo el 75% de estos quedan en la solución.

⁹ De existir la presencia de cualquier de los cationes metálicos, la salmuera tratada en presencia de Ips indicadores habría tomado una coloración rojiza.



| Línea | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---------------------------------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Componente | (g) | (g) | (g) | (g) | (g) | (g) | (g) | (g) | (g) | (g) | (g) | (g) | (g) |
| Na ⁺ | 30.70 | - | 30.70 | - | 30.70 | - | 39.20 | - | 39.20 | - | 39.20 | - | 39.20 |
| Cl ⁻ | 27.34 | - | 27.34 | - | 27.34 | - | 27.34 | - | 27.34 | - | 36.58 | - | 36.75 |
| Mg ²⁺ | 1.95 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Ca ²⁺ | 0.80 | - | 5.28 | - | 0.80 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| SO ₄ ²⁻ | 4.80 | - | 4.80 | - | 4.80 | - | 4.80 | - | 4.80 | - | - | - | - |
| Ca(OH) ₂ | - | 8.30 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Mg(OH) ₂ | - | - | 5.30 | 5.30 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Na ₂ CO ₃ | - | - | - | - | - | 19.70 | - | - | - | - | - | - | - |
| CaCO ₃ | - | - | - | - | - | - | 13.30 | 13.30 | - | - | - | - | - |
| HCl | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 4.43 | - | - | - |
| BaCl ₂ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 15.00 | - | - | - |
| BaSO ₄ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 16.80 | 16.80 | - |

Ilustración 21 Balance de materia del pre - tratamiento de salmuera en función de gramos



| Línea | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---------------------------------|-------|------|-------|----------|--------|-------|-------|----------|--------|-------|-------|---------|--------|
| Volumen | 1 L | - | 1 L | 0.05 L | 0.95 L | - | 0.95 | 0.1 L | 0.85 L | - | 0.85 | 0.06 | 0.79 L |
| Componente | (g/L) | (g) | (g/L) | (g/L) | (g/L) | (g) | (g/L) | (g/L) | (g/L) | (g) | (g/L) | (g/L) | (g/L) |
| Na ⁺ | 30.70 | - | 30.70 | - | 32.31 | - | 41.26 | - | 46.12 | - | 46.12 | - | 50.00 |
| Cl ⁻ | 27.34 | - | 27.34 | - | 28.78 | - | 28.78 | - | 32.16 | - | 40.61 | - | 46.82 |
| Mg ²⁺ | 1.95 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Ca ²⁺ | 0.80 | - | 5.28 | - | 0.84 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| SO ₄ ²⁻ | 4.80 | - | 4.80 | - | 5.05 | - | 5.32 | - | 5.65 | - | - | - | - |
| Ca(OH) ₂ | - | 8.30 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Mg(OH) ₂ | - | - | 5.30 | 1,060.00 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Na ₂ CO ₃ | - | - | - | - | - | 19.70 | - | - | - | - | - | - | - |
| CaCO ₃ | - | - | - | - | - | - | 14.00 | 1,400.00 | - | - | - | - | - |
| HCl | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2.2 | - | - | - |
| BaCl ₂ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 15.00 | - | - | - |
| BaSO ₄ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 19.76 | 2545.45 | - |

Ilustración 22 Balance de materia del pre-tratamiento

Se realizó un análisis de comparación de medias para determinar la proporción de volumen de lodos generados, utilizando diferentes volúmenes de salmuera pre-tratados. La utilidad de este análisis fue realizado para un posible escalamiento del proceso. La hipótesis nula fue que no existía diferencia significativa en las medias de las proporciones de lodos generados usando distintos volúmenes iniciales de salmuera.

Cada uno de los precipitados se extrajo de forma separada para poder determinar su volumen y posteriormente ser desecado para su almacenamiento. Se realizó por triplicado el pre tratamiento establecido a la salmuera, a un volumen de 30 y 150 mililitros. A cada uno de estos sistemas se le midieron los volúmenes finales de lodos y de efluente final.

Tabla 10 Volúmenes de lodos del pre-tratamiento

| Volumen de salmuera pre-tratada (mL) | 30 | | | 150 | | |
|--|-----|-----|-----|------|------|------|
| Volumen lodos de $Mg(OH)_{2\downarrow}$ (mL) | 1.4 | 1.5 | 1.4 | 7.6 | 7.6 | 7.4 |
| Volumen lodos de $CaCO_{3\downarrow}$ (mL) | 3.0 | 3.0 | 3.2 | 14.6 | 14.8 | 14.8 |
| Volumen lodos de $BaSO_{4\downarrow}$ (mL) | 2.2 | 2.0 | 2.0 | 10 | 9.8 | 10 |

Con estos datos se calculó la parte proporcional del lodo respecto al efluente original y se procedió a realizar un análisis mediante la comparación de medias por pares para cada uno de los lodos.

Tabla 11 Porcentaje de lodos respecto a efluente de salmuera tratado

| Porcentaje lodos de $Mg(OH)_{2\downarrow}$ | | Porcentaje lodos de $CaCO_{3\downarrow}$ | | Porcentaje lodos de $BaSO_{4\downarrow}$ | |
|--|----------|--|----------|--|----------|
| 30 mL | 150 mL | 30 mL | 150 mL | 30 mL | 150 mL |
| 0.0467 | 0.0507 | 0.1000 | 0.0973 | 0.0733 | 0.0667 |
| 0.0500 | 0.0507 | 0.1000 | 0.0987 | 0.0667 | 0.0653 |
| 0.0467 | 0.0493 | 0.1067 | 0.0987 | 0.0667 | 0.0667 |
| 0.1433 | 0.1507 | 0.3067 | 0.2947 | 0.2067 | 0.1987 |
| 0.0478 | 0.0502 | 0.1022 | 0.0982 | 0.0689 | 0.0662 |
| 3.70E-06 | 5.93E-07 | 1.48E-05 | 5.93E-07 | 1.48E-05 | 5.93E-07 |

La prueba F para 2 tratamientos y 3 repeticiones fue de 7.71. Si los valores de F provenientes del ANOVA son menores no se descarta la hipótesis nula, ya que no existe evidencia de que haya diferencias significativas entre las medias de los pares. Por lo que los porcentajes de lodos formados no varían respecto al volumen de salmuera tratada.

En el Anexo “A5. Comparación de medias por pares para tratamiento de lodos” se presentan las tablas ANOVA correspondientes para cada uno de los lodos.

En todos los casos no se descartó la hipótesis nula, por lo tanto, la proporción de lodos generados no tiene diferencias significativas aunque se varíen los volúmenes de salmuera tratados. Se observa que de la salmuera pre-tratada se recuperará el 78.4%, y el volumen restante conformará los lodos generados. Éstos se reparten en las siguientes proporciones:

- a) Hidróxido de magnesio 5%
- b) Carbonato de calcio 10%
- c) Sulfato de bario 6.6%

Los lodos son químicamente estables, es decir, no reaccionan con el ambiente, éstos pueden ser desecados y almacenados en contenedores de plástico. De acuerdo con sus hojas de seguridad, su almacenamiento solamente requiere guardar en contenedores herméticamente cerrados y colocar en un área fresca, seca y bien ventilada.

El hidróxido de magnesio presenta propiedades básicas, por lo que es ampliamente utilizado como un agente neutralizante y para la precipitación de algunos cationes metálicos como Fe, Cu(II), Zn(II). y Ni(III) en las plantas de tratamiento de aguas y en la industria farmacéutica, aunque para esta última requiere de tratamientos para remover impurezas, también como agente para reducir H₂S en plantas de tratamiento (González Mancha, et. al., 2015). El carbonato de calcio también es ampliamente utilizado en la industria, por citar algunos ejemplos, neutralización de efluentes. se utiliza en la producción de plásticos, pinturas, papel y vidrio (Van Langerak et al., 1998).

El sulfato de bario puede utilizarse como materia prima para tinta de impresión, plásticos, papel fotográfico, agente viscoso textil, agente de vidrio refinado para eliminar las burbujas y aumentar el brillo, etc (Schlumberger, 2017).

De acuerdo a Sittig, (1985), el sulfato de bario contenido en lodos debe ser recuperados para su reuso como una alternativa de disposición, ya que este puede ser usado en industrias como la extracción de petróleo, adhesivos y selladores químicos, materiales de construcción, pinturas y textiles (CAMEO Chemicals, 2017).

5.2.2. Elección de condiciones óptimas para electrólisis

De acuerdo con la hipótesis de trabajo, la producción de cloro gas y NaOH aumenta con la concentración inicial de NaCl. Al contar con salmuera con concentraciones inferiores que la saturación, y considerando que el incremento de concentración por evaporación adición de reactivo analítico afectará los costos, se planteó un experimento con 5 niveles de concentración de NaCl que corresponden a los siguientes

Tabla 12 Niveles de concentración de NaCl

| | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 |
|------------|----|----|-----|-----|-----|
| NaCl (g/L) | 44 | 83 | 122 | 161 | 200 |

Dado que la electrólisis se favorece con la adición de NaOH (Stephenson, 1980) se hicieron los tratamientos de 3 bloques; 0%, 1% y 2% de NaOH en el contenedor del cátodo.

Las electrólisis tuvieron una duración de 80 minutos con un voltaje constante de 31.4 V monitoreando el amperaje y la temperatura.

A continuación se presentan los resultados de la variación del amperaje en el Gráfico 1, Gráfico 2 y Gráfico 3.

Gráfico 1 Amperaje=f(t) de la electrólisis NaCl con 0% NaOH

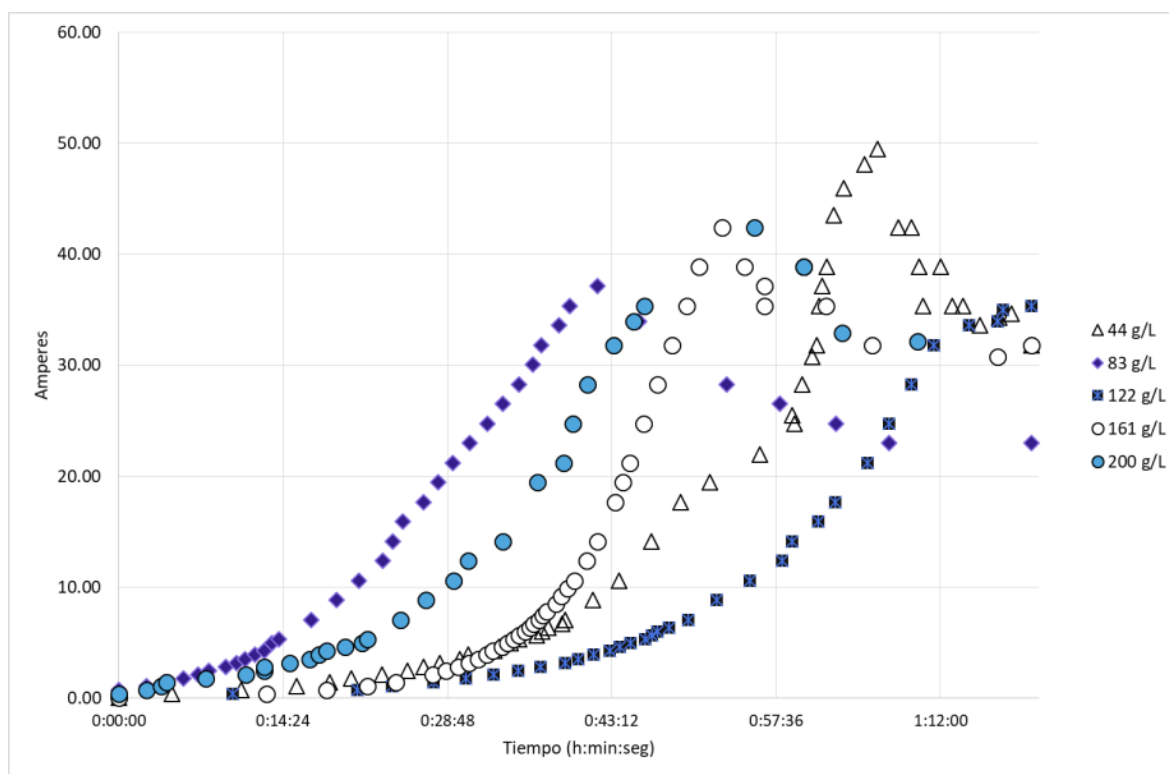


Gráfico 2 Amperaje=f(t) de la electrólisis NaCl con 1% NaOH

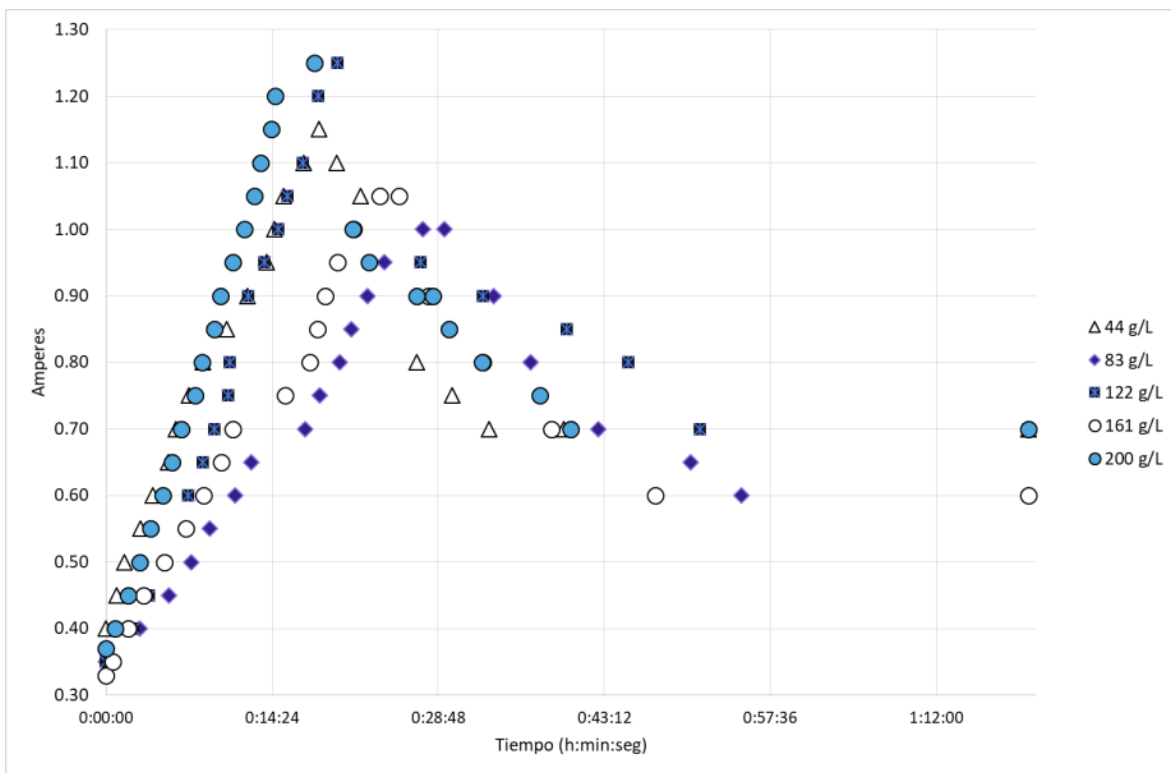
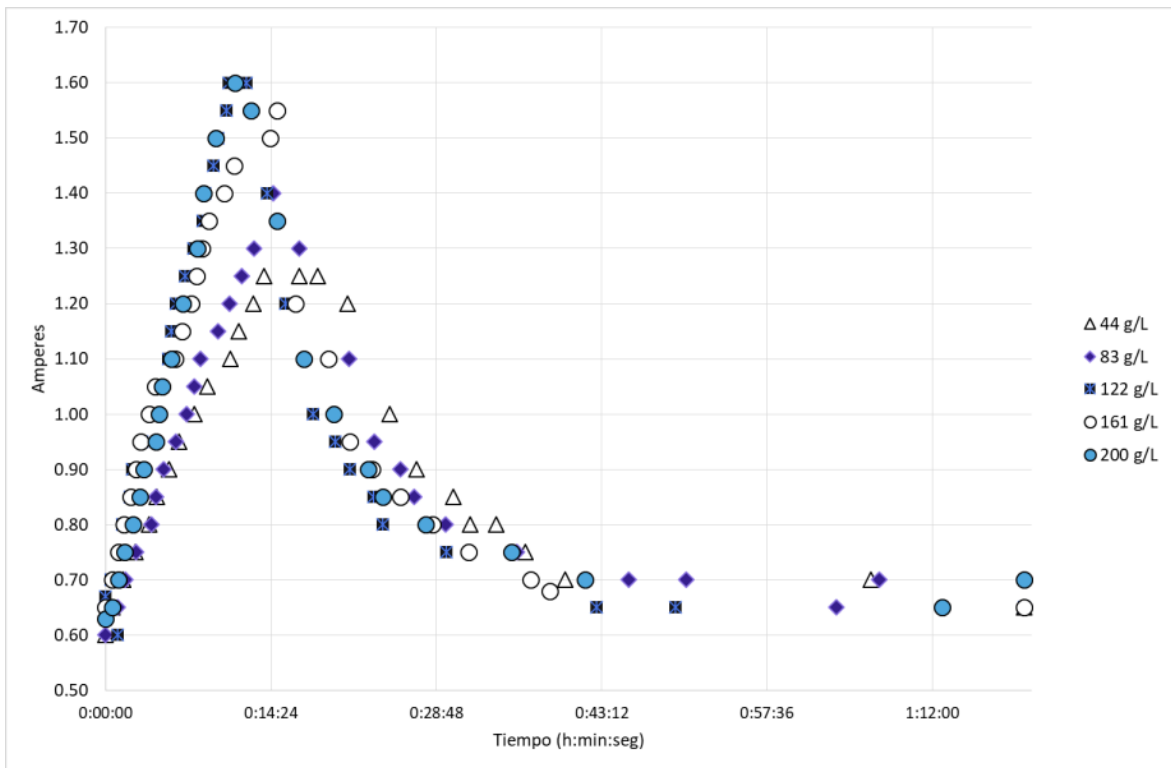


Gráfico 3 Amperaje=f(t) de la electrólisis NaCl con 2% NaOH



En las curvas de $A = f(t)$ puede observarse que todas tienen un crecimiento exponencial y un decaimiento donde se mantiene relativamente constante la intensidad.

Cuando la solución del cátodo no contiene NaOH inicial (Gráfico 1) el amperaje para cualquier tratamiento iniciaba en cero Amperes y tomaba como mínimo catorce minutos para que iniciara el crecimiento exponencial. El pico de amperaje para este bloque se encontraba entre 1.10 y 1.40 Amperes, el tiempo requerido para alcanzar el equipo va entre los 40 minutos y 65 minutos. En las concentraciones de 44 y 122 g/L no es completamente visible el periodo de estabilidad, donde el amperaje promedio es de 0.9 (exceptuando la concentración de 83 g/L).

En el caso donde se tiene una solución de NaOH al 1 % en el contenedor del cátodo (Gráfico 2) las curvas presentan un amperaje inicial cercano a 0.3 amperes. Se requiere un tiempo de entre catorce y veintiocho minutos para alcanzar el máximo amperaje que va entre 1.0 y 1.3 amperes; al finalizar la electrólisis, el amperaje disminuye entre 0.7 y 0.6 A.

Durante las electrólisis del bloque de NaOH 2% (Gráfico 3) los tratamientos comenzaron con amperajes aproximados a 0.6. Se observó que el tiempo requerido para el incremento exponencial es menor a los 14 minutos, los picos de amperaje se encuentran entre 1.3 y 1.6. A partir de los veintiocho minutos comienza el periodo de decrecimiento y se estabiliza en promedio a los 0.6 A.

Con base en los gráficos anteriores, puede observarse que el hidróxido de sodio funciona como un catalizador, ya que aumenta desde un inicio el amperaje inicial, favoreciendo la reacción de electrólisis. A mayor concentración de NaOH el comportamiento de las curvas de los tratamientos es más homogénea. Así mismo, reduce el tiempo requerido para alcanzar el pico de intensidad eléctrica y el periodo de estabilidad; este comportamiento podría influenciar el rendimiento de la reacción y generar más productos.

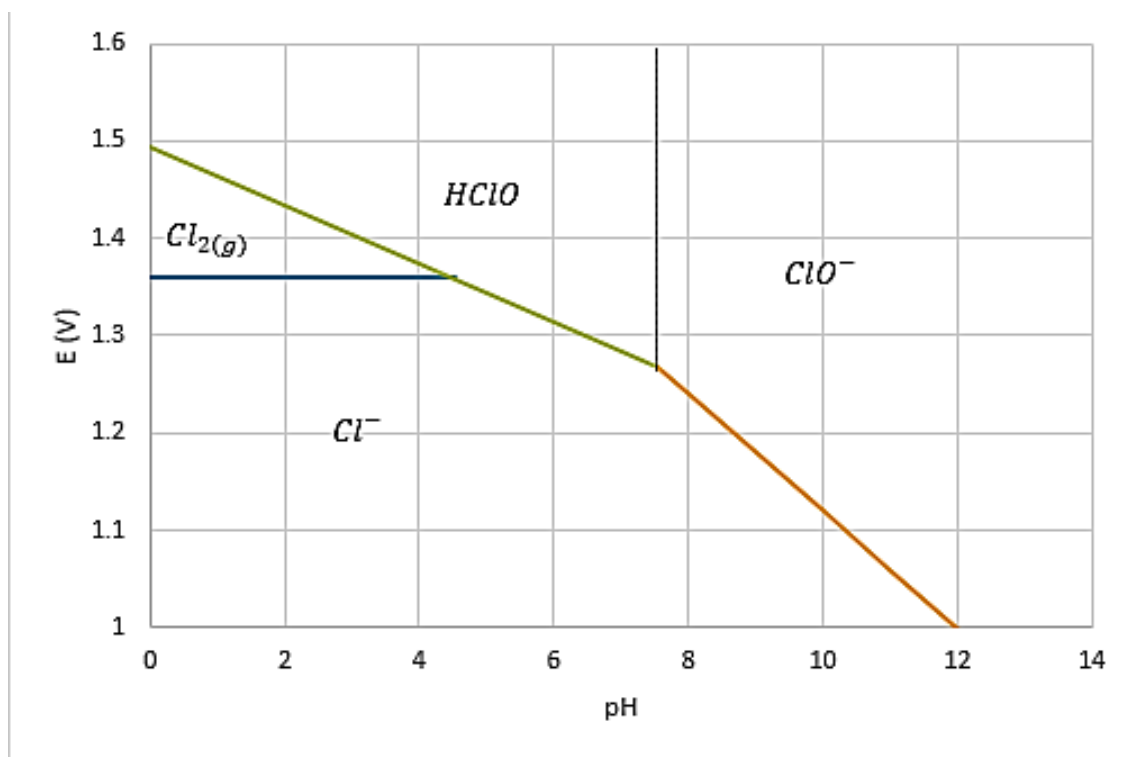
El curso de la electrólisis de la salmuera a corriente constante y en condiciones tales que no pueden mezclarse los productos de la electrólisis y que no se añada sal alguna para mantener la concentración produce que la generación de gas cloro disminuya continuamente. Al prolongarse la electrólisis disminuye la concentración de cloruros, empleando mayores concentraciones de cloratos (Mantell y Costa López, 2003) y lo que representa un beneficio durante el proceso propuesto, debido a que el producto de interés es el gas cloro, y aunque disminuye la velocidad de su producción, se evita la formación de productos secundarios.

Como consecuencia de las altas intensidades eléctricas, la temperatura inicial del contenido de la celda (temperatura ambiente, entre los 20 y 25 °C), incrementaba a medida que aumentaba el amperaje, llegando hasta los 80 °C. Aunque no se alcanza la temperatura de ebullición del agua a las condiciones experimentales, los gases

producidos (cloro e hidrógeno) contendrán vapor de agua. El volumen en cada compartimiento de la celda no se redujo significativamente, por lo que toma importancia revisar durante la experimentación que la temperatura no exceda el punto de ebullición para evitar pérdidas de volumen.

Para la cuantificación del gas cloro producido, se utilizó un método por retroceso, es decir, se establecieron los cloruros restantes y con base a los cloruros iniciales se calculó la cantidad generada de gas cloro. Se tomaron 3 alícuotas de 2 mL de la salmuera ya electrolizada y se titularon con una solución de nitrato de plata, utilizando dicromato de potasio como indicador de fin de valoración. Se observó la formación de un precipitado blanco conforme se adicionó el titulante hasta un cambio de color a rojo. También se midió la densidad de la salmuera ya electrolizada, con ella pudo determinarse la concentración de cloruro de sodio restante en la salmuera.

Gráfico 4 Diagrama de Pourbaix para las especies cloro



Para evitar la formación de hipoclorito en la solución salina se decidió acidificar la salmuera, de acuerdo a lo reportado por A.A. Jalali, (2009). Conforme al diagrama de Pourbaix (Gráfico 4) para las especies de cloro, es necesario que la solución de salmuera tenga un pH entre 0 y 4.5.

Empero, decidió realizarse una prueba a la salmuera con el propósito de confirmar que no se haya formado ácido hipocloroso (HClO). Se llevó a cabo tomando alícuotas de 5 mL por triplicado de la solución de ácido hipocloroso diluida, añadiéndoseles 2.7 mL de KI al 10% y 1.3 ml de H₂SO₄ 3M. Se valoró con tiosulfato de sodio 0.1N hasta que la

disolución adquirió un color amarillo pálido. En ese momento, se adicionó a la disolución de 2 a 3 gotas de almidón al 10%, lo que provocó la aparición de un color azul oscuro.¹⁰ Se prosiguió la valoración lentamente y con agitación vigorosa hasta la desaparición del color azul. Al finalizar, se promediaron los volúmenes de equivalencia obtenidos y se calculó la concentración molar de Cl (l)

$$[Cl(I)] = \frac{V_{promedio}^{S_2O_3} \times 0.1}{2} \quad \text{Ecuación 5-2}$$

El rendimiento de la formación ácido hipocloroso se calculó con la siguiente ecuación

$$\%Eficiencia_{HClO} = \frac{[Cl(I)]}{[NaCl]} \times 100 \quad \text{Ecuación 5-3}$$

Por ejemplo, para el tratamiento de salmuera con concentración 122 g/L y NaOH al 0% en el cátodo

Tabla 13 Determinación de HClO en salmuera electrolizada

| | |
|---|--------|
| Densidad (g/mL) | 0.97 |
| [S ₂ O ₄] (M) | 0.1 |
| V _{S₂O₄} promedio (mL) | 0.6 |
| V _{ClO⁻} | 5 |
| [ClO ⁻] (M) | 0.006 |
| %Pureza | 0.02 |
| | |
| NaCl (g/L) | 122 |
| [Cl ⁻] (M) | 2.0876 |
| %Eficiencia | 0.2874 |

El porcentaje de formación fue del 0.28%, cantidad que no es significativamente alta en la formación de productos. En algunos tratamientos como el de 44 g/L de salmuera con NaOH al 0% el HClO fue tan bajo, que no fue posible determinar con exactitud su concentración. Dicho esto, las volumetrías fueron enfocadas en la cuantificación de cloruros restantes y la cantidad de gas cloro formado. A continuación se presenta una tabla con los resultados de dichas volumetrías.

¹⁰ La solución debe de ser valorada lo más rápido posible después de su producción o en su defecto, guardar en un recipiente bien cerrado y en un lugar frío y oscuro.

Tabla 14 Resultados de cuantificación de cloruros restantes

| C _{NaCl} | Datos | NaOH | | |
|-------------------|-------------------------------|-------|-------|-------|
| | | 0% | 1% | 2% |
| 44 g/L | Densidad (g/mL) | 0.97 | 1.01 | 1.01 |
| | [AgNO ₃] (M) | 0.10 | 0.52 | 0.10 |
| | V Ag ⁺ (mL) | 5.65 | 0.70 | 3.85 |
| | V Cl ⁻ (mL) | 1.00 | 1.00 | 2.00 |
| | mol Cl ₂ formado | 0.004 | 0.009 | 0.01 |
| | %Pureza | 2.33 | 1.44 | 0.76 |
| | | | | |
| | C _{NaCl} (g/L) | 44.00 | 44.00 | 44.00 |
| | mol Cl ₂ esperados | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| | %Eficiencia | 24.96 | 51.65 | 74.43 |
| | gramos Cl ₂ | 0.33 | 0.68 | 0.98 |

| | | | | |
|--------|-------------------------------|-------|-------|-------|
| 83 g/L | Densidad (g/mL) | 1.03 | 1.04 | 1.01 |
| | [AgNO ₃] (M) | 0.10 | 0.52 | 0.52 |
| | V Ag ⁺ (mL) | 22.50 | 2.05 | 0.95 |
| | V Cl ⁻ (mL) | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| | mol Cl ₂ formado | 0.01 | 0.02 | 0.03 |
| | %Pureza | 4.36 | 2.06 | 0.98 |
| | | | | |
| | C _{NaCl} (g/L) | 83.00 | 83.00 | 83.00 |
| | mol Cl ₂ esperados | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| | %Eficiencia | 20.79 | 62.47 | 82.61 |
| | gramos Cl ₂ | 0.52 | 1.55 | 2.05 |

| | | | | |
|---------|-------------------------------|--------|--------|--------|
| 122 g/L | Densidad (g/mL) | 1.03 | 1.05 | 1.06 |
| | [AgNO ₃] (M) | 0.10 | 0.52 | 0.50 |
| | V Ag ⁺ (mL) | 30.00 | 3.25 | 1.20 |
| | V Cl ⁻ (mL) | 2.00 | 2.00 | 0.50 |
| | mol Cl ₂ formado | 0.01 | 0.03 | 0.02 |
| | %Pureza | 5.83 | 3.23 | 4.52 |
| | | | | |
| | C _{NaCl} (g/L) | 122.00 | 122.00 | 122.00 |
| | mol Cl ₂ esperados | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| | %Eficiencia | 28.15 | 59.52 | 42.52 |
| | gramos Cl ₂ | 1.03 | 2.17 | 1.55 |

| C _{NaCl} | Datos | NaOH | | |
|-------------------|-------------------------------|--------|--------|--------|
| | | 0% | 1% | 2% |
| 161 g/L | Densidad (g/mL) | 0.97 | 1.04 | 1.08 |
| | [AgNO ₃] (M) | 0.10 | 0.50 | 0.50 |
| | V Ag ⁺ (mL) | 25.00 | 7.15 | 5.30 |
| | V Cl ⁻ (mL) | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| | mol Cl ₂ formado | 0.04 | 0.02 | 0.04 |
| | %Pureza | 5.15 | 6.91 | 4.89 |
| | | | | |
| | C _{NaCl} (g/L) | 161.00 | 161.00 | 161.00 |
| | mol Cl ₂ esperados | 0.07 | 0.07 | 0.07 |
| | %Eficiencia | 54.63 | 35.12 | 51.90 |
| | gramos Cl ₂ | 2.63 | 1.69 | 2.50 |

| | | | | |
|---------|-------------------------------|--------|--------|--------|
| 200 g/L | Densidad (g/mL) | 1.10 | 1.04 | 1.10 |
| | [AgNO ₃] (M) | 0.52 | 0.50 | 0.52 |
| | V Ag ⁺ (mL) | 6.30 | 9.00 | 6.25 |
| | V Cl ⁻ (mL) | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| | mol Cl ₂ formado | 0.04 | 0.03 | 0.04 |
| | %Pureza | 5.97 | 8.69 | 5.89 |
| | | | | |
| | C _{NaCl} (g/L) | 200.00 | 200.00 | 200.00 |
| | mol Cl ₂ esperados | 0.09 | 0.09 | 0.09 |
| | %Eficiencia | 52.14 | 34.26 | 52.52 |
| | gramos Cl ₂ | 3.12 | 2.05 | 3.15 |

En la

Tabla 14 puede observarse que en todos los casos de electrólisis hubo una disminución de cloruros restantes, por lo que el proceso de electrólisis es efectivo para disminuir la concentración de las salmueras y la producción de gas cloro. Las concentraciones de cloruros restantes están representadas en porcentaje de pureza, así como también se reporta la densidad de la solución salina restante. En ninguno de los casos se logró una conversión al 100% bajo las condiciones experimentales impuestas. En los siguientes gráficos puede apreciarse con mayor claridad el comportamiento de las eficiencias y los gramos producidos de gas cloro.

Gráfico 5 Eficiencia de producción de gas cloro

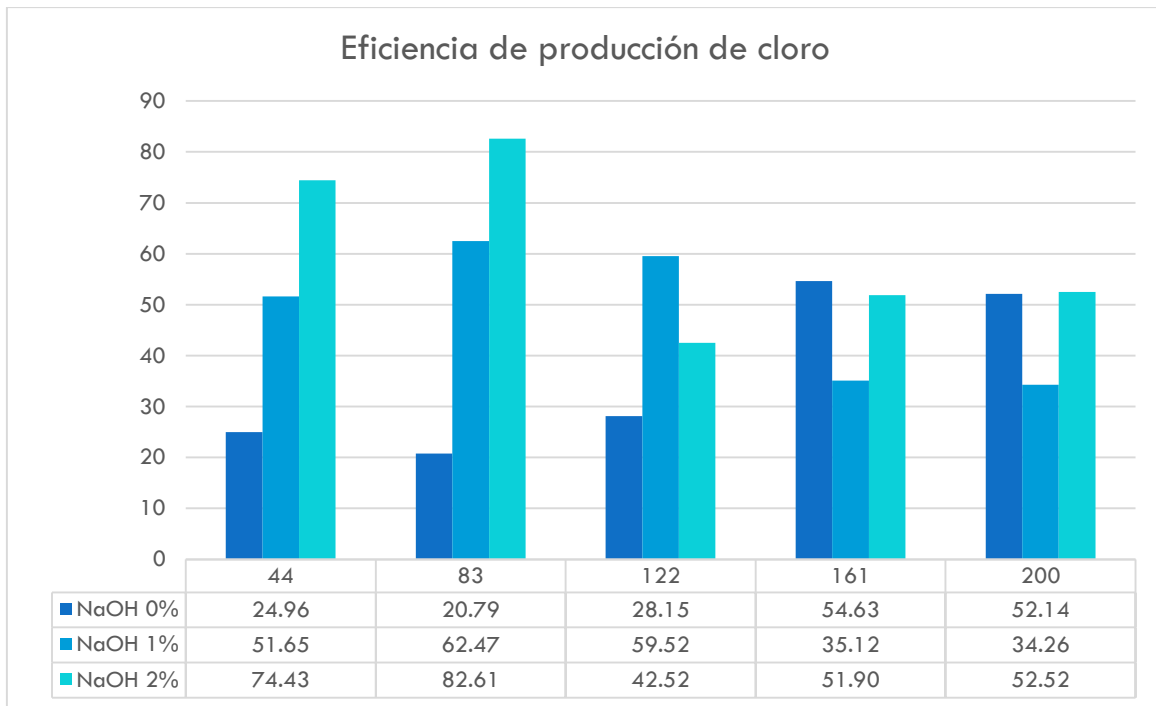
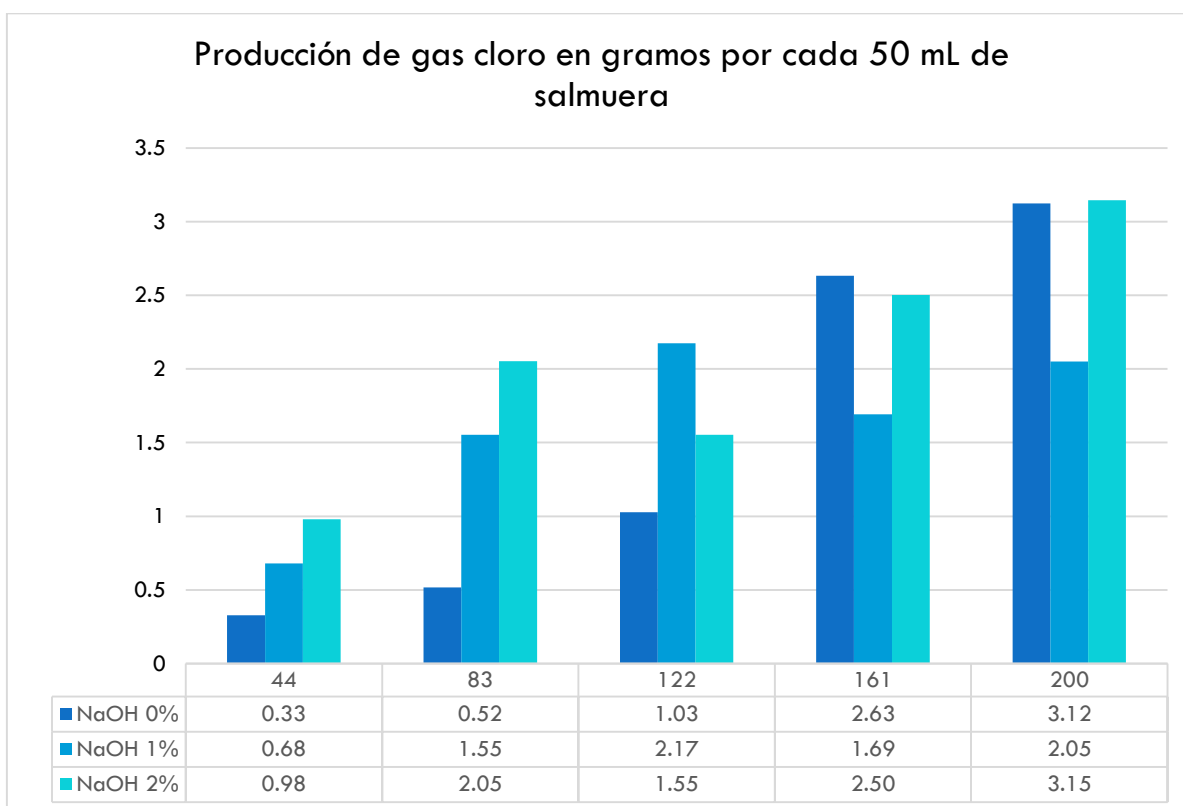


Gráfico 6 Gramos producidos de gas cloro



De acuerdo al Gráfico 5, en el caso de la producción del gas cloro puede observarse que a menores concentraciones de salmuera, la eficiencia es mayor y la concentración inicial de hidróxido de sodio, como catalizador, favorece la producción de gas cloro. Mientras que a concentraciones mayores de salmuera, la eficiencia disminuye y la concentración inicial de NaOH no producen un aumento en la producción de gas cloro. La disminución de la eficiencia a mayores concentraciones de salmuera puede deberse a un efecto de saturación en el electrodo, para estudiar este efecto se requieren de más pruebas. En el Gráfico 6 puede apreciarse que aunque la eficiencia de producción disminuye, los gramos de cloro producido aumentan cuando se utilizan concentraciones mayores de salmuera.

Con el fin de establecer si existe una diferencia significativa en la producción de gas cloro se realizaron dos ANOVA, el primero conforme a la variable respuesta de las eficiencias de producción y la segunda a los gramos. El análisis corresponde a tres bloques (concentraciones de NaOH inicial) y 5 tratamientos (concentraciones iniciales de NaCl).

Tabla 15 ANOVA para gas cloro en función de eficiencia

| Fuente de variación | G.L. | SS | MS | F |
|---------------------|-----------|----------------|-----------------|-------------|
| Tratamientos | 4 | 246.116 | 61.52893 | 0.19 |
| Bloques | 2 | 1520.91 | 760.4538 | 2.31 |
| Error | 8 | 2628.22 | 328.527 | |
| Total | 14 | 4395.24 | | |

Para una probabilidad de 0.05 y 4,8 grados de libertad, el valor de F es 3.48. Por lo tanto, en función de las eficiencias, no existe una diferencia significativa en las medias debido a las concentraciones iniciales de salmuera o hidróxido de sodio, a pesar de que se observaron mejores eficiencias con tratamientos de concentración menor y mayor.

Tabla 16 ANOVA para gas cloro en función de gramos

| Fuente de variación | G.L. | SS | MS | F |
|---------------------|-----------|----------------|-----------------|-------------|
| Tratamientos | 4 | 8.01522 | 2.003804 | 6.07 |
| Bloques | 2 | 0.75967 | 0.379835 | 1.15 |
| Error | 8 | 2.64025 | 0.330032 | |
| Total | 14 | 11.4151 | | |

En términos de los gramos producidos, sí existe una diferencia en introducir diferentes concentraciones de salmuera en la celda electrolítica, empero, el NaOH a distintas proporciones no produce una diferencia significativa en la producción de gramos. Por lo que puede utilizarse la salmuera pre-tratada con NaOH más concentrado o concentrar la salmuera mediante la adición de reactivo analítico de NaCl o evaporación, para incrementar la producción de cloro gas.

Para tomar la decisión sobre las condiciones óptimas de electrólisis, también se analizó la producción de NaOH, mediante una valoración midiendo el pH con una solución de HCl de concentración 0.1 M estandarizado. Para ello se tomaron alícuotas de 2 ó 5 mL y se valoraron; en algunos casos fue necesario llevar a cabo diluciones con el objetivo de disminuir la cantidad de titulante. En seguida se presenta una de las curvas de valoración, correspondiente a una concentración inicial de NaCl de 122 g/L con NaOH al 0% y una dilución del producto de 10/50.

Gráfico 7 Curva de valoración de NaOH producido a partir de NaCl 122 g/L con NaOH 1%

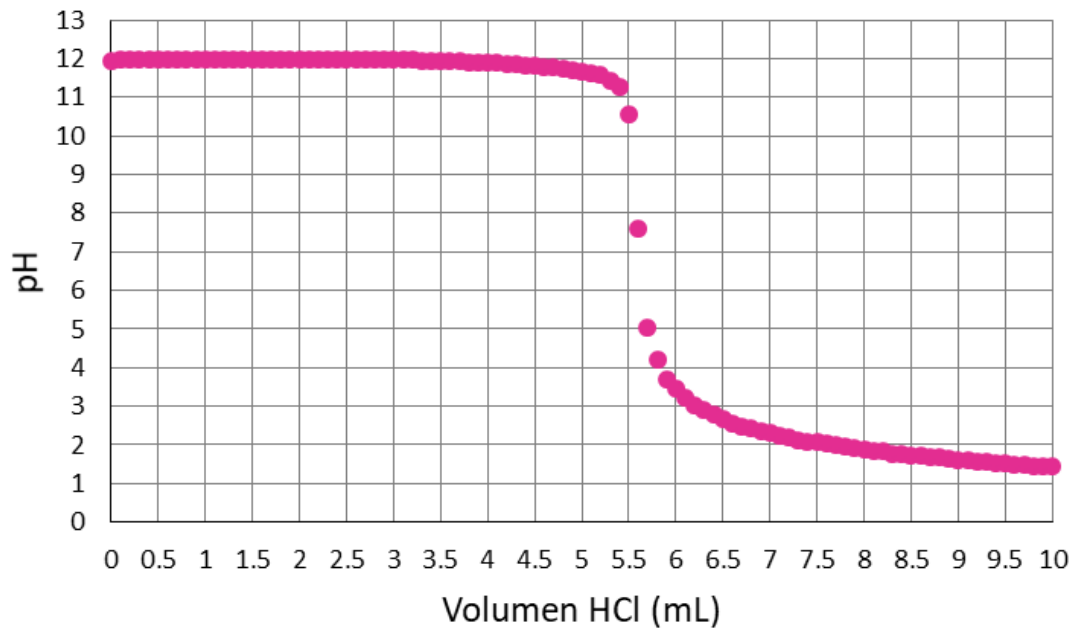
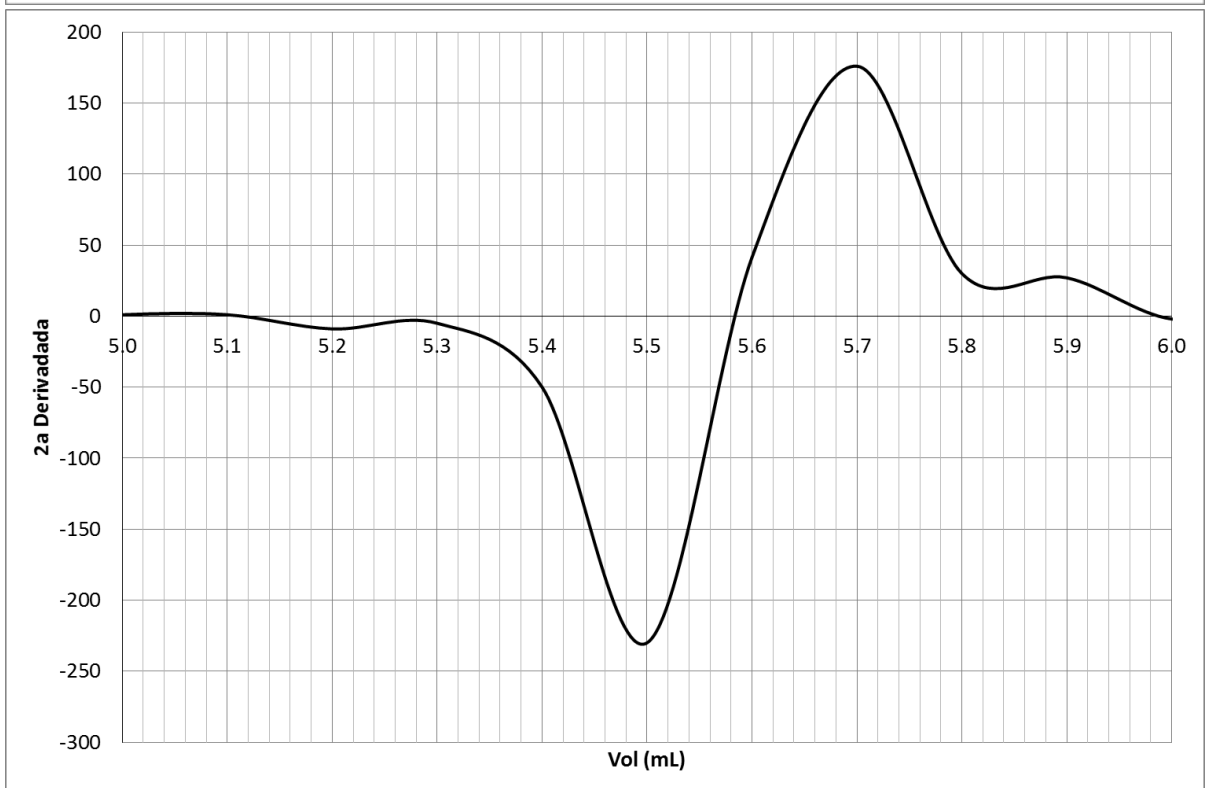
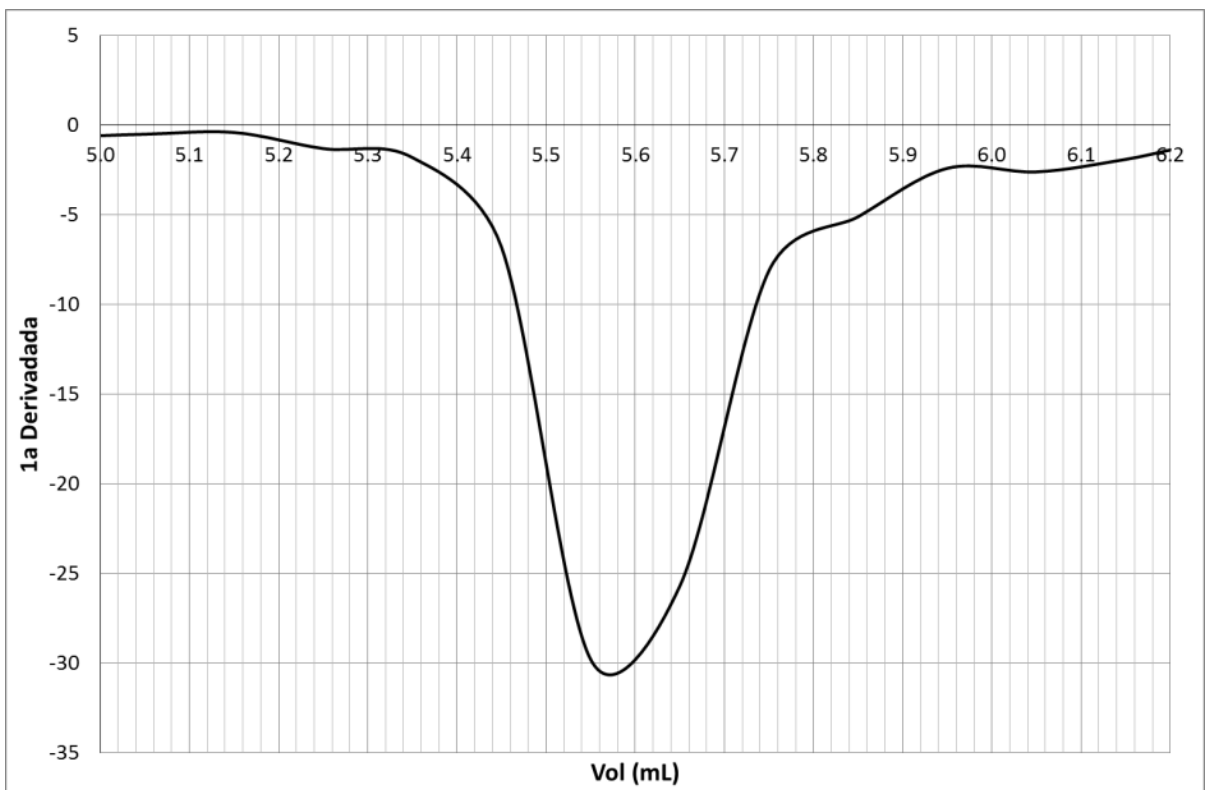


Gráfico 8 Método de primera y segunda derivada



La curva (Gráfico 7) presentó un comportamiento monolagrímico y un delta de más de 4 unidades de pH en el salto logarítmico, lo que indica que se trata de la valoración de

una base fuerte con un ácido fuerte. La forma de la curva sirve para confirmar que no se formó en el contenedor del cátodo hipoclorito de sodio, el cual es una base de fuerza media, por lo que se habría formado una curva bilogarítmica.

Para determinar el volumen de punto de equivalencia con exactitud se utilizó el método de la primera y segunda derivada (Gráfico 8). En la primera, el volumen de punto de equivalencia se observa como un mínimo y en la segunda se presenta como un corte sobre el eje de las "x". Éste volumen se multiplicó por el inverso del factor de dilución y se utilizó para determinar la concentración final de hidróxido de sodio. En la siguiente tabla se presenta un resumen de los resultados obtenidos para la determinación de NaOH.

Tabla 17 Resultados para determinación de NaOH

| C_{NaCl} | Datos | NaOH | | |
|------------|------------------|--------|---------|--------|
| | | 0% | 1% | 2% |
| 44 g/L | Densidad (g/mL) | 0.9709 | 1.01245 | 1.0134 |
| | [HCl] (M) | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | V_{HCl} (mL) | 4.25 | 7.5 | 8.85 |
| | V_{OH^-} (mL) | 2 | 2 | 2 |
| | [OH^-] (M) | 0.2108 | 0.3750 | 0.4425 |
| | %Pureza | 0.87 | 1.48 | 1.75 |
| | | | | |
| | C_{NaCl} (g/L) | 44 | 44 | 44 |
| | [Na^+] (M) | 0.7529 | 0.7529 | 0.7529 |
| | %Eficiencia | 28.00 | 43.17 | 45.49 |

| C_{NaCl} | Datos | NaOH | | |
|------------|------------------|--------|--------|--------|
| | | 0% | 1% | 2% |
| 83 g/L | Densidad (g/mL) | 0.9987 | 1.0150 | 0.9968 |
| | [HCl] (M) | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | V_{HCl} (mL) | 9.6 | 10.15 | 14.2 |
| | V_{OH^-} (mL) | 2 | 2 | 2 |
| | [OH^-] (M) | 0.4800 | 0.5075 | 0.71 |
| | %Pureza | 1.92 | 2.00 | 2.85 |
| | | | | |
| | C_{NaCl} (g/L) | 83 | 83 | 83 |
| | [Na^+] (M) | 1.4203 | 1.4203 | 1.4203 |
| | %Eficiencia | 33.80 | 32.21 | 42.95 |

| C_{NaCl} | Datos | NaOH | | |
|------------|------------------|--------|--------|--------|
| | | 0% | 1% | 2% |
| 122 g/L | Densidad (g/mL) | 0.9709 | 1.0188 | 0.9709 |
| | [HCl] (M) | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | V_{HCl} (mL) | 7.6 | 28 | 41 |
| | V_{OH^-} (mL) | 2 | 5 | 5 |
| | [OH^-] (M) | 0.3800 | 0.56 | 0.82 |
| | %Pureza | 1.57 | 2.20 | 3.38 |
| | | | | |
| | C_{NaCl} (g/L) | 122 | 122 | 161 |
| | [Na^+] (M) | 2.0876 | 2.0876 | 2.7550 |
| | %Eficiencia | 18.20 | 24.43 | 26.13 |

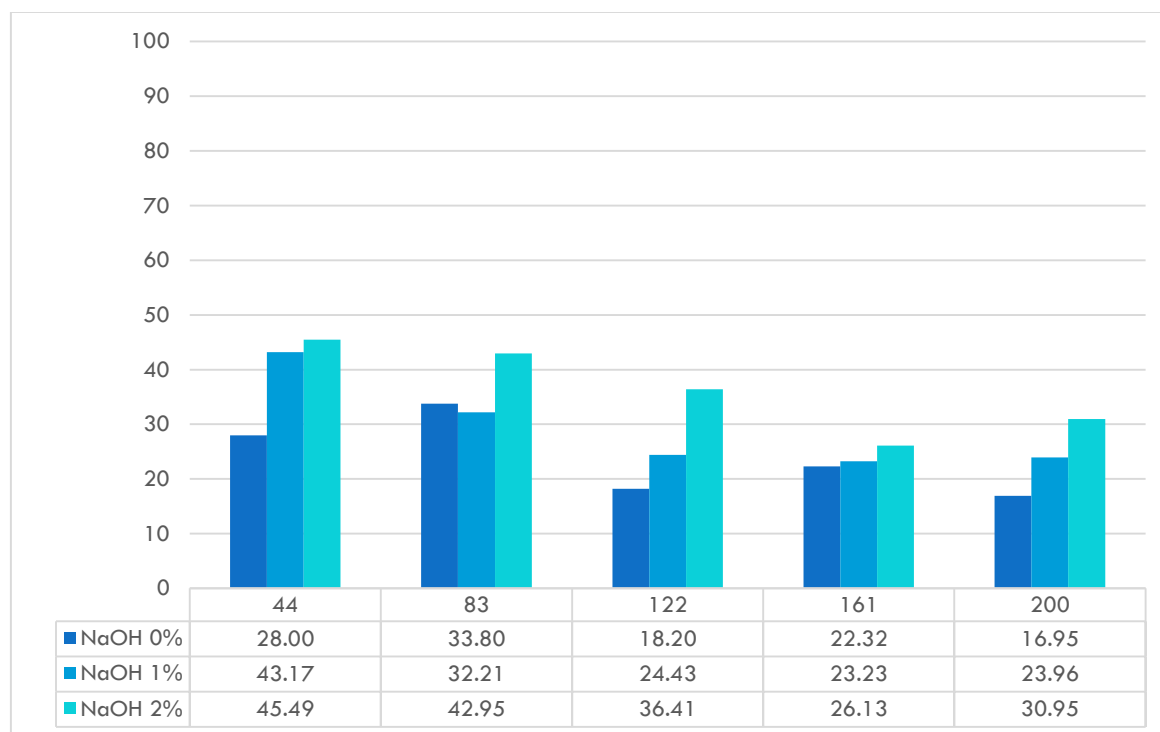
| C_{NaCl} | Datos | NaOH | | |
|------------|------------------|--------|--------|--------|
| | | 0% | 1% | 2% |
| 161 g/L | Densidad (g/mL) | 1.0961 | 1.0305 | 1.0273 |
| | [HCl] (M) | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | V_{HCl} (mL) | 12.3 | 34.5 | 43 |
| | V_{OH^-} (mL) | 2 | 5 | 5 |
| | [OH^-] (M) | 0.6150 | 0.6900 | 0.8600 |
| | %Pureza | 2.24 | 2.68 | 3.35 |
| | | | | |
| | C_{NaCl} (g/L) | 161 | 161 | 122 |
| | [Na^+] (M) | 2.7550 | 2.7550 | 2.0876 |
| | %Eficiencia | 22.32 | 23.23 | 36.41 |

| C_{NaCl} | Datos | NaOH | | |
|------------|------------------|--------|--------|--------|
| | | 0% | 1% | 2% |
| 200 g/L | Densidad (g/mL) | 1.0573 | 1.0334 | 0.9709 |
| | [HCl] (M) | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | V_{HCl} (mL) | 29 | 43.5 | 59.5 |
| | V_{OH^-} (mL) | 5 | 5 | 5 |
| | [OH^-] (M) | 0.5800 | 0.8700 | 1.1900 |
| | %Pureza | 2.19 | 3.37 | 4.90 |
| | | | | |
| | C_{NaCl} (g/L) | 200 | 200 | 200 |
| | [Na^+] (M) | 3.4223 | 3.4223 | 3.5223 |
| | %Eficiencia | 16.95 | 23.96 | 30.95 |

En la Tabla 17 se observa que para todas las electrólisis realizadas aumentó la cantidad inicial de hidróxido de sodio, este proceso está limitado por la capacidad de transferencia de la membrana. Con la densidad y concentración de NaOH también se determinó el porcentaje de pureza de la solución. Al igual que en la producción de cloro, en ninguno de los procesos se logró una conversión del 100%; cuando se determinó la eficiencia se tomó en cuenta restar los moles iniciales de NaOH.

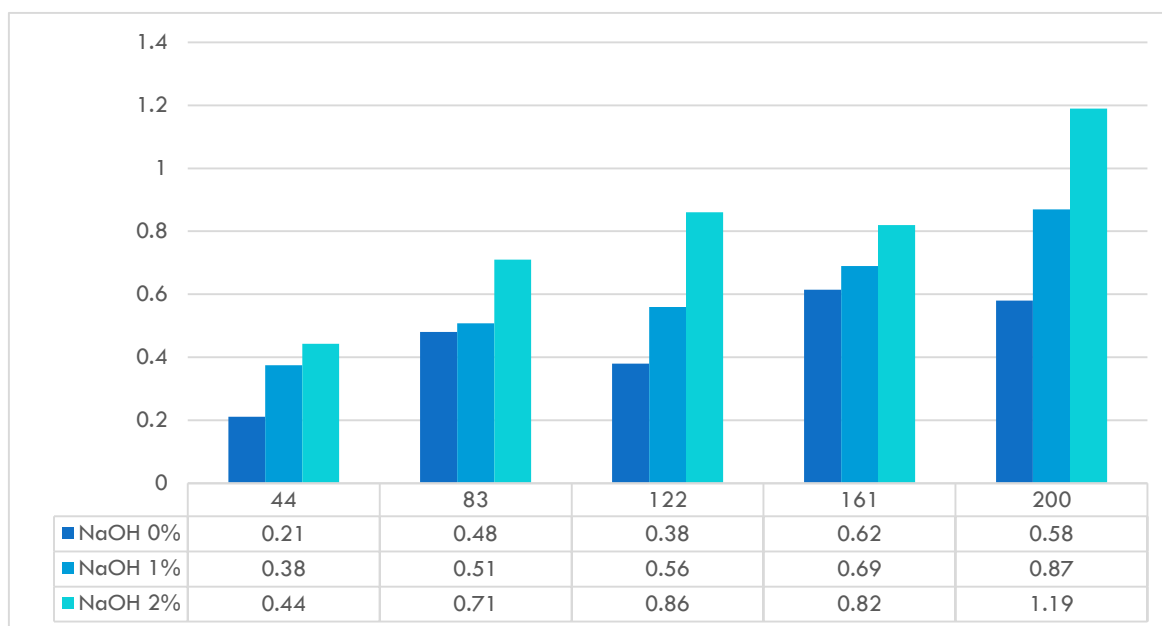
A continuación se presentan un resumen de las eficiencias de la producción de NaOH para cada uno de los tratamientos con sus respectivos bloques y las concentraciones molares de las soluciones de NaOH producidas.

Gráfico 9 Eficiencia de producción de NaOH



El Gráfico 9 ilustra que las eficiencias para el NaOH son menores en comparación con las de la producción de gas cloro, empero, muestran un comportamiento similar, ya que a mayores concentraciones de NaCl existió una mayor eficiencia y el uso de distintos bloques también provoca incrementos en los porcentajes de conversión. La mayor eficiencia que se obtuvo fue cercana al 45 %, y al igual que con el gas cloro fue usando concentraciones bajas de NaCl y altas concentraciones de NaOH inicial.

Gráfico 10 Concentración molar final de soluciones de NaOH producidas



En el Gráfico 10 se aprecia también un comportamiento similar al de los gramos generados de gas cloro, ya que a medida de que se aumentó la concentración de salmuera, también aumentaron las concentraciones de la solución final de NaOH. A nivel industrial típicamente se ofrece el hidróxido de sodio como hojuelas, o en soluciones líquidas con un porcentaje en peso (pureza) del 50% o de concentración 0.1 M, por lo que este producto podrá comercializarse en estas 3 presentaciones.

Buscando determinar si existió una diferencia significativa en la aplicación de los tratamientos y bloques para la producción de NaOH se realizaron las correspondientes tablas ANOVA.

Tabla 18 ANOVA para hidróxido de sodio en función de eficiencia de producción

| Fuente de variación | G.L. | SS | MS | F |
|---------------------|-----------|----------------|-----------------|--------------|
| Tratamientos | 4 | 618.079 | 154.5198 | 9.48 |
| Bloques | 2 | 394.266 | 197.1331 | 12.10 |
| Error | 8 | 130.387 | 16.29833 | |
| Total | 14 | 1142.73 | | |

El valor de F utilizado fue de 3.48, para una probabilidad de 0.05 y 2,8 grados de libertad. De acuerdo a la Tabla 18, la aplicación de distintas concentraciones iniciales de NaCl genera influencia en la eficiencia de producción de NaOH; las concentraciones

menores de NaCl producen una mayor eficiencia de NaOH. Los bloques igualmente producen una diferencia significativa en la producción de hidróxido, mayores concentraciones iniciales favorecen el proceso.

Tabla 19 ANOVA para hidróxido de sodio en función de concentración molar final

| Fuente de variación | G.L. | SS | MS | F |
|---------------------|-----------|----------------|-----------------|--------------|
| Tratamientos | 4 | 0.46676 | 0.11669 | 12.62 |
| Bloques | 2 | 0.31126 | 0.155632 | 16.83 |
| Error | 8 | 0.074 | 0.00925 | |
| Total | 14 | 0.85202 | | |

Utilizando el mismo análisis para la concentración molar del producto de electrólisis, existe una diferencia significativa en la concentración de NaOH dependiendo del tratamiento aplicado; siguiendo el comportamiento del gas cloro, a mayor concentración inicial de reactivos, mayor fue la de productos. En este caso, los bloques también aportan una diferencia significativa en la producción.

Por lo tanto, si se busca tener mayores eficiencias de producción son propicias las bajas concentraciones iniciales de salmuera, aunadas a altas concentraciones iniciales de NaOH. La ventaja de utilizar bajas concentraciones de salmuera consiste en que ésta puede ser utilizada inmediatamente después del pre-tratamiento, sin la necesidad de concentrarla mediante evaporación o adición de reactivo analítico.

Si bien se obtiene mayor cantidad de productos a través de la concentración de salmuera, sería necesario concentrar 2.4 veces la salmuera después del pre-tratamiento para aumentar el 50% de la producción del gas cloro y el 67% de hidróxido de sodio. Desde el punto de vista del tratamiento del residuo, la concentración final de la salmuera se ve reducida a valores cercanos de 15 g/L cuando ésta no se concentra inicialmente. En el caso contrario, se obtiene una concentración final cercana a los 95 g/L, mayor a los 44 g/L originales.

Con base en las observaciones anteriores, y siendo uno de los principales objetivos disminuir las concentraciones de sales vertidas al mar, se tomó la decisión de no concentrar la salmuera y utilizarla directamente después del pre-tratamiento.

5.2.3. Electrólisis de salmuera

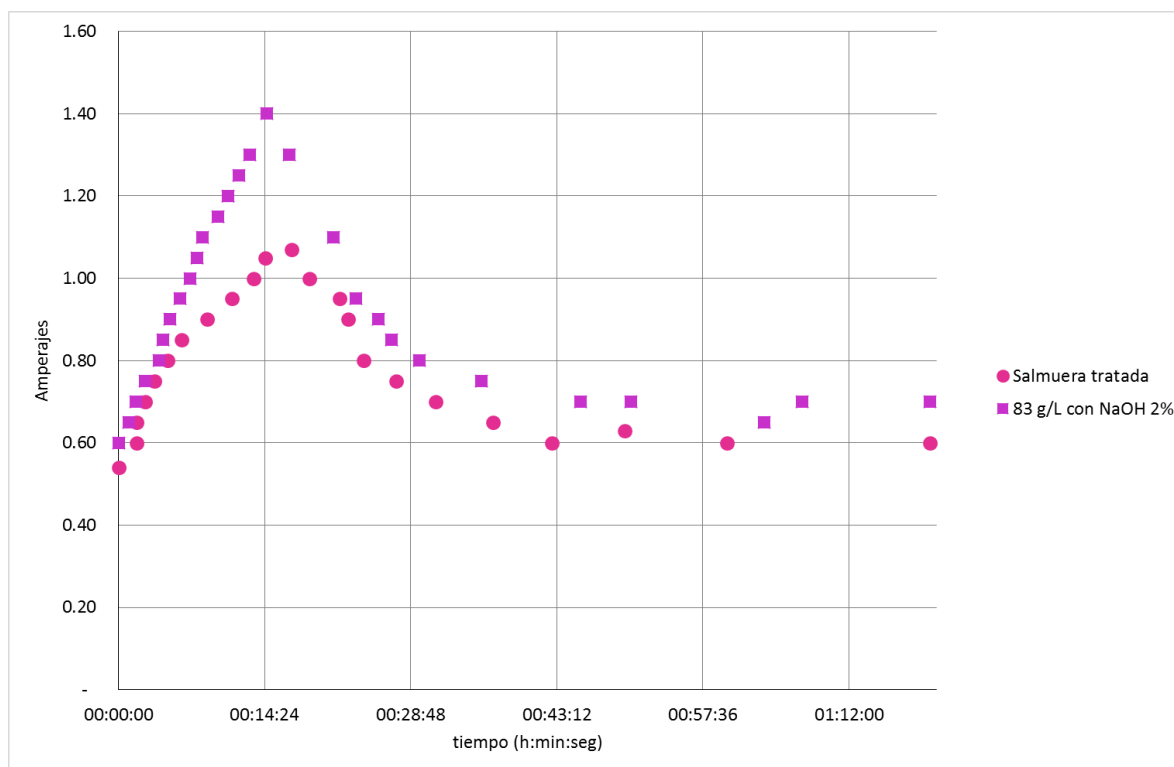
Las condiciones óptimas para la electrólisis en la celda construida fueron utilizar 50 mL de la salmuera pre-tratada en el compartimiento del ánodo y 50 mL de una solución de NaOH al 2%. La salmuera contenía ion cloro a una concentración de 84 g/L y del sodio de 118 g/L. Esta salmuera se sometió al proceso de electrólisis por 80 minutos, para la

obtención de los productos principales gas cloro e hidróxido de sodio. Durante ésta se monitorearon los siguientes parámetros: amperaje, temperatura; el voltaje se mantuvo constante a 31.4 V.

En cuanto a las observaciones, pudo observarse que a lo largo de las pruebas de electrólisis que el pre-tratamiento fue adecuado, ya que la membrana de Nafion® no presentó ningún tipo de incrustaciones que pudiesen provocar fisuras en su superficie.

En el Gráfico 11 se muestra una comparación del comportamiento del amperaje de la electrólisis de la salmuera pre-tratada respecto a la preparada con reactivo analítico. Debido a que la concentración de cloruros fue la limitante (84 g/L), se utilizó la concentración cuyo valor fuese el más cercano, la curva de 83 g/L con NaOH al 2%.

Gráfico 11 Comparación de amperaje de la electrólisis de la salmuera pre-tratada respecto a una solución de NaCl



Pudo observarse que la salmuera pre-tratada no alcanza el nivel máximo de amperaje del tratamiento de 83 g/L con NaOH al 2%, sin embargo, requirió la misma cantidad de tiempo para llegar a su máximo y presentar un periodo de estabilidad. Así mismo presentó el decaimiento y amperajes finales similares a los observados en las electrólisis anteriores. Este comportamiento podría tratarse a algún componente en la salmuera que no daña la membrana, pero interviene en la conductividad de la solución.

Durante los primeros experimentos no se observó ninguna relación entre el valor máximo de corriente y las eficiencias producidas. Tampoco se identificó relación

aparente con el tiempo del amperaje; los picos de amperaje no corresponden con las mayores eficiencias de producción, ni los tiempos máximos de estabilidad reflejan mayor producción. Por lo que, con las condiciones estudiadas, las eficiencias estudiadas solamente pueden ser relacionadas con el contenido del ánodo y el cátodo. La concentración inicial de NaOH sólo reduce el tiempo inicial requerido para llegar al máximo valor de corriente eléctrica.

Tabla 20 Eficiencias de producción y corriente de electrólisis

| | "Eficiencia Cl ₂ " | "Eficiencia NaOH" | "Amperaje máximo (A)" | "Amperaje (A)" | "tiempo (s)" |
|-------------|-------------------------------|-------------------|-----------------------|----------------|--------------|
| 44 | | | | | |
| 0.00 | 24.96 | 28.00 | 1.40 | 1.00 | 42 |
| 0.05 | 51.65 | 43.17 | 1.05 | 0.70 | 2,809 |
| 0.10 | 74.43 | 45.49 | 1.00 | 0.70 | 1,600 |
| 83 | | | | | |
| 0.00 | 20.79 | 33.80 | 1.10 | 0.65 | 103 |
| 0.05 | 62.47 | 32.21 | 1.20 | 0.60 | 1,495 |
| 0.10 | 82.61 | 42.95 | 1.15 | 0.70 | 108 |
| 122 | | | | | |
| 0.00 | 28.15 | 18.20 | 1.00 | 1.00 | 90 |
| 0.05 | 59.52 | 24.43 | 1.25 | 0.70 | 1,711 |
| 0.10 | 42.52 | 36.41 | 1.05 | 0.65 | 2,236 |
| 161 | | | | | |
| 0.00 | 54.63 | 22.32 | 1.25 | 0.90 | 840 |
| 0.05 | 35.12 | 23.23 | 1.25 | 0.60 | 1,943 |
| 0.10 | 51.90 | 26.13 | 1.40 | 0.68 | 2,578 |
| 200 | | | | | |
| 0.00 | 52.14 | 16.95 | 1.60 | 0.90 | 996 |
| 0.05 | 34.26 | 23.96 | 1.55 | 0.70 | 2,384 |
| 0.10 | 52.52 | 30.95 | 1.60 | 0.70 | 2,295 |

Con el propósito de establecer si la electrólisis de la salmuera pre-tratada cumplía con un comportamiento de la electrólisis de la salmuera preparada con reactivo analítico, se calcularon los parámetros de la eficiencia y cantidad de productos obtenidos. Para ello, se utilizaron los mismos procedimientos descritos en la "Elección de condiciones óptimas para electrólisis" y se compararon con los resultados de la electrólisis con concentración de 83 g/L de reactivo analítico y NaOH al 2%, por ser los más cercanos al valor de la salmuera pre-tratada (84 g/L con el ion cloruro como agente limitante). Los resultados se presentan en la Tabla 21 y la Tabla 22.

Tabla 21 Determinación de cloro gas, producto de la electrólisis de salmuera pre-tratada

| Datos | Salmuera pre-tratada con NaOH al 2% | 83 g/L de NaCl con NaOH al 2 % |
|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| Densidad (g/mL) | 1.10 | 1.01 |
| [AgNO₃] (M) | 0.50 | 0.52 |
| V Ag⁺ (mL) | 2.10 | 0.95 |
| V Cl⁻ (mL) | 2.00 | 2.00 |
| mol Cl₂ formado | 0.02 | 0.03 |
| %Pureza | 1.90 | 0.98 |
| C_{NaCl} (g/L) | 84 | 83 |
| mol Cl₂ esperados | 0.04 | 0.04 |
| %Eficiencia | 63.47 | 82.61 |
| gramos Cl₂ | 1.59 | 2.05 |

Tabla 22 Determinación de NaOH, producto de la electrólisis de salmuera pre-tratada

| Datos | Salmuera pre-tratada con NaOH al 2% | 83 g/L de NaCl con NaOH al 2 % |
|--|-------------------------------------|--------------------------------|
| Densidad (g/mL) | 1.00 | 0.99 |
| [HCl] (M) | 0.1 | 0.1 |
| V_{HCl} (mL) | 35 | 14.2 |
| V_{OH⁻} (mL) | 5 | 2 |
| [OH⁻] (M) | 0.70 | 0.71 |
| %Pureza | 2.80 | 2.85 |
| C_{NaCl} (g/L) | 84 | 83 |
| [Na⁺] (M) | 1.5374 | 1.4203 |
| %Eficiencia | 39.03 | 42.95 |

En ambos casos pudo apreciarse que la salmuera pre-tratada alcanzó eficiencias menores a las de la salmuera preparada a partir de reactivo analítico. Como se mencionó anteriormente, no se formaron incrustaciones en la membrana ni en los electrodos, tampoco se generó espuma en la salmuera, por lo que el decaimiento en la conductividad y eficiencia de producción posiblemente se encuentre relacionado con algún componente de la salmuera no identificado.

Con los valores obtenidos se calculó la diferencia porcentual a partir de las eficiencias de producción.

$$diferencia_{Cl_2} = \frac{|82.61 - 63.47|}{82.61} \times 100 = 23.17\%$$

$$diferencia_{NaOH} = \frac{|42.95 - 39.03|}{42.95} \times 100 = 9.13\%$$

A pesar de estas diferencias, se logró reducir la concentración de la salmuera a 30.7 g/L, valor que se encuentra entre el límite de un agua salina y marina (Fuentes Díaz, 2007, p. 5), por lo que será más apropiada para su descarga en el mar y se habrán generado productos con valor comercial.

Conforme a la “Tabla 1 Plantas desalinizadoras de agua instaladas en México, por Estado.” una planta promedio en el estado de Baja California Sur produce cerca de 437 m^3/d de agua potable y desecha cerca de 655 m^3/d .

5.3. Cálculo básico costo beneficio

En la industria existe el proceso para la generación de gas cloro y sosa cáustica basado en la electrólisis que también conlleva un pre y post tratamiento de sus efluentes. Este proceso se muestra en la Ilustración 23).

Para la determinación de costos de producción, se tomó como base de cálculo la electrólisis de 50 mL de salmuera pre-tratada con una solución de NaOH al 2%, durante 80 minutos a 31.4 V.

En materia energética se consultó las cuotas de cobro vigentes en CFE para la industria:

Tabla 23 Tarifas de cobro CFE (2017)

| Consumo | Tarifa (MXN) |
|------------------|--------------|
| <50 kW/h | \$ 2.61 |
| De 51 a 100 kW/h | \$ 3.147 |
| >101 kW/h | \$ 3.469 |

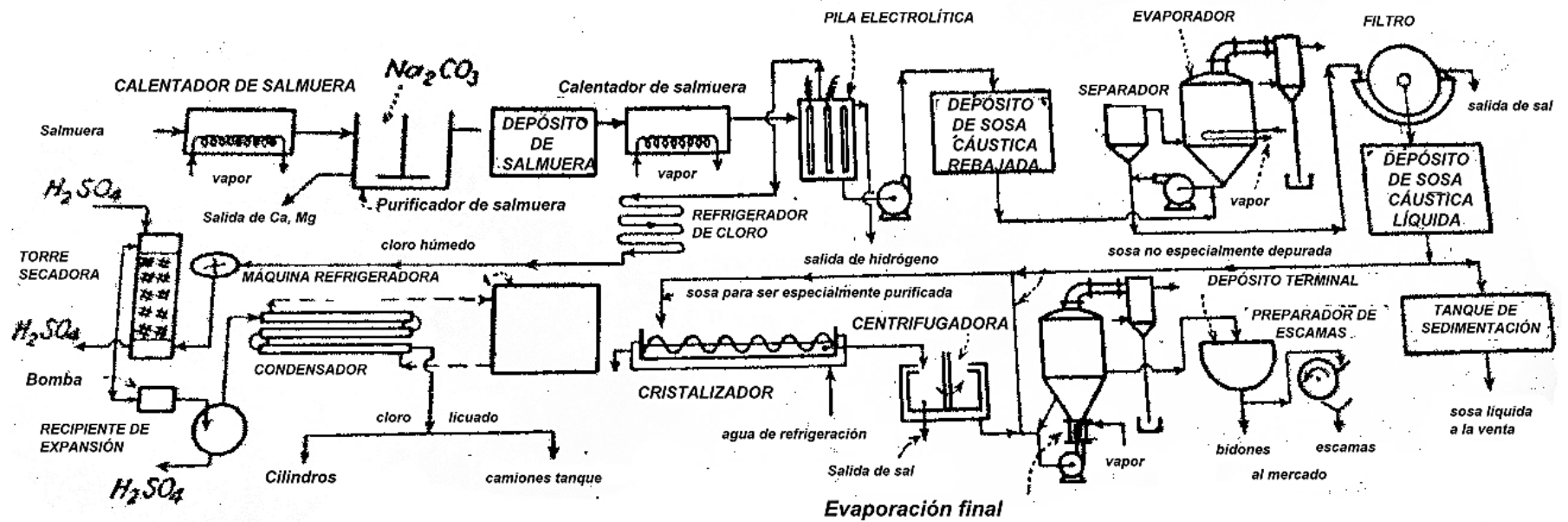


Ilustración 23 Diagrama de proceso industrial de proceso cloro-alkali (Mantell y Costa López, 2003)

El cálculo de kW (Tabla 24) consumidos en una hora se realizó a partir del cálculo del promedio de corriente, multiplicándolo por el voltaje de consumo (W/h) La eficiencia del transformador utilizado va del 90-94%, se tomó la más baja para el cálculo y la tarifa media.

Tabla 24 Cálculo de consumo energético para 50 mL de salmuera

| | Valores |
|-----------------------------|---------|
| Corriente promedio (A/h) | 0.71 |
| Voltaje (V/h) | 31.4 |
| Consumo (kW/h) | 0.22 |
| Costo eficiencia 100% (MXN) | \$0.07 |
| Costo eficiencia 90% (MXN) | \$0.08 |

Por cada electrólisis de 50 mL de salmuera pre-tratada se genera un gasto de 8 centavos. Al costo estimado será necesario sumarle el consumo de algunos equipos como la centrífuga y el equipo que se utilice para calentar las soluciones durante el tratamiento a la membrana, ésta inversión se encuentra desglosada en la Tabla 25. Si se desea escalar la celda a nivel industrial será necesario referirlo a la densidad de corriente utilizada fue de $1.12 A/cm^2$.

Tabla 25 Inversión inicial para producción de salmuera

| Concepto | Inversión |
|----------------------|--------------------|
| Membrana | \$250.00 |
| Cuba de electrólisis | \$375.00 |
| Centrífuga | \$3,000.00 |
| Parrilla | \$5,000.00 |
| Electrodos | \$5,184.00 |
| Fuente de poder | \$12,900.00 |
| Total general | \$26,709.00 |

Con base en cotizaciones con distintos proveedores, se establecieron los gastos de producción y posibles precios de venta de los productos obtenidos, de estos, el que tiene un mayor valor comercial es el gas cloro, debido a que uno de sus principales usos es la desinfección. Su precio estimado es de 25 MXN/kg. Durante la electrólisis de los 50 mL se generarían \$0.06 MXN a partir de la venta del cloro.

El segundo producto comerciable es el hidróxido de sodio, éste suele ser vendido como hojuelas, empero, su producción requiere de características muy específicas, por lo que se optó por equiparar su precio con soluciones que se venden en el mercado de concentración 0.1 N. Debido a que la concentración final de NaOH es 0.7 N, ésta tendrá que diluirse, por cada 50 mL producidos se podrá comercializar 350 mL. El precio en lista del NaOH 0.1 N en internet es cercano a \$100 MXN, por lo que la ganancia sería

de \$35 MXN aproximadamente. Este NaOH también puede ser reutilizado para la electrólisis de otro lote de salmuera pre-tratada.

Tabla 26 Cálculo básico costo-beneficio

| Concepto | Producción | Producto |
|----------------------|---------------|----------------|
| Hidróxido de Calcio | \$0.01 | |
| Cloruro de Bario | \$0.01 | |
| Carbonato de sodio | \$0.02 | |
| Energía eléctrica | \$0.08 | |
| Agua oxigenada | \$0.56 | |
| Agua destilada | \$1.38 | |
| NaOH | | \$35.00 |
| Cloro gas | | \$0.06 |
| Total general | \$2.07 | \$35.06 |

El hidróxido de magnesio y carbonato de calcio, subproductos del pre-tratamiento de salmuera, pueden ser utilizados para la neutralización de la salmuera electrolizada para su posterior descarga al mar.

El costo de producción de la celda fue bajo comparado con algunos modelos existentes en el mercado tuvo un costo de \$675 MXN. La cuba para la electrólisis tuvo un costo de \$375 MXN, mientras que el costo de una membrana de intercambio catiónico es alrededor de \$1,000 MXN, de esta pueden cortarse cuatro hojas para usarse en la cuba.

Los electrodos de platino y grafito tuvieron un costo de \$5,184 MXN en total. La fuente de poder utilizada tuvo un costo de \$12,900 MXN.

De acuerdo a la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se requiere una inversión de \$26,709 MXN de inversión general; por cada 50 mL de salmuera tratada se genera un gasto de \$2.07 y una ganancia de \$35.00. Se requeriría tratar 40.5 litros de salmuera en 810 lotes para recuperar la inversión inicial a nivel escala.

Con el propósito de conocer cuáles serían los requerimientos para una planta a nivel industrial se realizó una entrevista y visita en la empresa Anodizados Ecatepec S.A. de C.V. con el Ingeniero Francisco Cervantes Toledo, quien ha trabajado por 30 años como encargado del proceso de producción, se conocieron algunos de los requerimientos de una planta electroquímica.

Anodizados Ecatepec S.A. de C.V. es una mediana empresa con 32 años de experiencia en el mercado del anodizado de aluminio, cuenta con 5 tinas para electrólisis con capacidades de entre 5,500 y 8,000 litros. En cada una de ellas puede procesar láminas de hasta 28 metros cuadrados de superficie, que actúan como electrodos. Éstos son unidos a conectores de cobre, que a su vez conducen a los rectificadores de corriente.

Debido a las grandes superficies, es necesario emplear rectificadores de corriente que producen amperajes de entre 300 y 3,000 amperios. En la planta cuentan con una subestación de 1.000 KVA.

El costo mensual promedio de energía eléctrica, trabajando dos turnos de 8 horas operado de 2 a 3 tinas, es de \$150, 000 MXN.

Pese a que le empresa visitada no produce gas cloro ni hidróxido de sodio, comparte varios elementos del procesos como los rectificadores de corriente, el uso de ánodos y cátodos que permitan el aprovechamiento óptimo de energía eléctrica y la necesidad de tener efluentes libres de SS, los cuales son removidos mediante centrifugación,



Ilustración 24 Rectificadores de corriente y electrodos de cobre



Ilustración 25 Vista superior de tinas de anodizado

6. Conclusiones y recomendaciones

6.1. Conclusiones

Se desarrolló un tren de tratamiento con base en la electrólisis a nivel laboratorio para el aprovechamiento de salmuera proveniente de procesos de desalación por ósmosis inversa. Los procesos necesarios fueron una caracterización de la salmuera, un pre-tratamiento, electrólisis y cuantificación del gas cloro e hidróxido de sodio producidos.

Las muestras de salmuera proveniente por procesos de desalación por ósmosis inversa de las plantas de Baja California Sur están compuestas mayoritariamente por iones sodio, cloruros, en mayor proporción; y sulfatos, magnesio y calcio en menor proporción. El pre-tratamiento más adecuado consistió en la remoción mediante precipitación de los cationes de magnesio, calcio y sulfato puesto que producen incrustaciones en la membrana, haciéndola propensa a quebrarse. De la salmuera pre-tratada se recuperó el 78.4%, el volumen restante conformó lodos de Hidróxido de magnesio (5%), Carbonato de calcio (10%) y Sulfato de bario (6.6%).

Se construyó una celda electrolítica de membrana de intercambio catiónico Nafion® 115, con electrodos de grafito y platino. Ésta resultó adecuada para producir gas cloro e hidróxido de sodio, evitando generar productos no deseados. Las condiciones óptimas de funcionamiento elegidas para la celda construida fueron menores concentraciones de NaCl con concentraciones mayores de NaOH inicial para obtener mayores eficiencias de producción de gas cloro e hidróxido de sodio.

Fue posible obtener gas cloro e hidróxido de sodio a partir de la electrólisis de la salmuera proveniente de procesos de desalación, sometida previamente al proceso de pre-tratamiento. La electrólisis de salmuera pre-tratada reportó menores eficiencias respecto a la salmuera preparada, la diferencia para el gas cloro fue de 23.17% y para el hidróxido de sodio de 9.13%.

Para recuperar los gastos de inversión de la electrólisis de salmuera a escala laboratorio, se requeriría pre-tratar y electrolizar 40.5 litros de salmuera, el equivalente a realizar 810 veces el tren de tratamiento. El hidróxido de sodio es el producto que más contribuye a la recuperación de la inversión inicial.

6.2. Recomendaciones

1. Con respecto a la caracterización de la salmuera
 - a) Se recomienda analizar muestras de salmueras provenientes de otros sitios para conocer las variaciones de composiciones de salmueras.

2. Con respecto a la construcción de la celda electrolítica
 - a) Se recomienda utilizar distintos electrodos con el fin de verificar si puede mejorarse la producción
 - b) Se recomienda utilizar distintas áreas de membrana para observar si el régimen de transferencia de sodio puede aumentarse
 - c) Se recomienda realizar una adaptación para el control de la temperatura de los contenedores.

3. Con respecto a la elección de condiciones óptimas para electrólisis
 - a) Se recomienda realizar las electrólisis variando el tiempo de reacción.
 - b) Se recomienda cambiar la concentración de la salmuera a lo largo de la electrólisis para mantener constante el pico de amperaje por más tiempo.

4. Con respecto a la electrólisis de la salmuera municipal
 - a) Se recomienda comparar con la electrólisis de salmuera sintética a las mismas concentraciones de salida del pre-tratamiento
 - b) Se recomienda disminuir los vertidos a la fuente de residuos de desalinización de agua de mar

Anexos

A1. Listado de áreas naturales protegidas con ecosistema marino-costero

En México existen 176 Áreas Naturales Protegidas (ANP), de las cuales 68 se encuentran en ecosistemas marinos y litorales, dentro de la problemática detectada que afecta directamente a los ecosistemas y especies de dichas áreas, se encuentran: actividades de la pesca ilegal, actividad turística no controlada, introducción de especies exóticas, extracción de vida silvestre y contaminación de suelos y litorales.

| Núm | Cate. | ANP | Edo. |
|-----|-------|---|--------------------|
| 1 | APFF | CABO SAN LUCAS | BCS |
| 2 | APFF | ISLAS DEL GOLFO DE CALIFORNIA | BC, BCS, SON Y SIN |
| 3 | APFF | LAGUNA DE TÉRMINOS | CAMP |
| 4 | APFF | VALLE DE LOS CIRIOS | BC |
| 5 | APFF | YUM BALAM | Q. ROO |
| 6 | APFF | LAGUNA MADRE Y DELTA DEL RÍO BRAVO | TAMP |
| 7 | APFF | ISLA COZUMEL | Q. ROO |
| 8 | APFF | MESETA DE CACAXTLA | SIN |
| 9 | PN | ARRECIFE ALACRANES | YUC |
| 10 | PN | ARRECIFE DE PUERTO MORELOS | Q. ROO |
| 11 | PN | ARRECIFES DE COZUMEL | Q. ROO |
| 12 | PN | ARRECIFES DE XCALAK | Q. ROO |
| 13 | PN | BAHIA DE LORETO | BCS |
| 14 | PN | CABO PULMO | BCS |
| 15 | PN | COSTA OCC. DE I MUJERES, PTA CANCUN Y PTA NIZUC | Q. ROO |
| 16 | PN | HUATULCO | OAX |
| 17 | PN | ISLA CONTOY | Q. ROO |
| 18 | PN | ISLA ISABEL | NAY |
| 19 | PN | LAGUNAS DE CHACAHUA | OAX |
| 20 | PN | SISTEMA ARRECIFAL VERACRUZANO | VER |
| 21 | PN | TULUM | Q. ROO |
| 22 | PN | ISLAS MARIETAS | NAY |
| 23 | PN | ARCHIPIELAGO DE SAN LORENZO | BC |
| 24 | PN | ARCHIPIELAGO ESPÍRITU SANTO | BCS |
| 25 | RB | ALTO GOLFO DE CALIFORNIA Y DELTA DEL RIO COLORADO | BCS Y SON |
| 26 | RB | ARCHIPIELAGO DE REVILLAGIGEDO | COL |
| 27 | RB | ARRECIFES DE SIAN KA'AN | Q. ROO |
| 28 | RB | BANCO CHINCHORRO | Q. ROO |
| 29 | RB | CHAMELA-CUIXMALA | JAL |
| 30 | RB | COMPLEJO LAGUNAR OJO DE LIEBRE | BCS |
| 31 | RB | EL VIZCAINO | BCS |
| 32 | RB | ISLA SAN PEDRO MARTIR | SON |
| 33 | RB | ISLAS MARIAS | NAY |
| 34 | RB | LA ENCRUCIJADA | CHIS |

| | | | |
|----|------|---|--------|
| 35 | RB | LOS PETENES | CAMP |
| 36 | RB | LOS TUXTLAS | VER |
| 37 | RB | PANTANOS DE CENTLA | TAB |
| 38 | RB | RIA CELESTUN | CAMP |
| 39 | RB | RIA LAGARTOS | YUC |
| 40 | RB | SIAN KA'AN | Q. ROO |
| 41 | RB | ISLA GUADALUPE | BC |
| 42 | RB | BAHÍA DE LOS ÁNGELES, CANALES DE BALLENAS Y SALSIPUEDES | BC |
| 43 | S | ISLAS LA PAJARERA, COCINAS, MAMUT, COLORADA, SAN PEDRO, SAN AGUSTIN, SAN ANDRES Y NEGRITA Y LOS ISLOTES LOS ANEGADOS, NOVILLAS, MOSCA Y SUBMARINO. (ISLAS DE LA BAHIA DE CHAMELA) | JAL |
| 44 | S | PLAYA ADYACENTE A LA LOCALIDAD DENOMINADA RIO LAGARTOS | YUC |
| 45 | S | PLAYA CEUTA | SIN |
| 46 | S | PLAYA CUITZMALA | JAL |
| 47 | S | PLAYA DE ESCOBILLA | OAX |
| 48 | S | PLAYA DE LA BAHIA DE CHACAHUA | OAX |
| 49 | S | PLAYA DE LA ISLA CONTOY | Q. ROO |
| 50 | S | PLAYA DE MARUATA Y COLOLA | MICH |
| 51 | S | PLAYA DE MISMALOYA | JAL |
| 52 | S | PLAYA DE PUERTO ARISTA | CHIS |
| 53 | S | PLAYA DE RANCHO NUEVO | TAMP |
| 54 | S | PLAYA DE TIERRA COLORADA | GRO |
| 55 | S | PLAYA EL TECUAN | JAL |
| 56 | S | PLAYA EL VERDE CAMACHO | SIN |
| 57 | S | PLAYA MEXIQUILLO | MICH |
| 58 | S | PLAYA PIEDRA DE TLACOYUNQUE | GRO |
| 59 | S | PLAYA TEOPA | JAL |
| 60 | RB | TIBURON BALLENA | Q. ROO |
| 61 | APFF | SISTEMA ARRECIFAL LOBOS-TUXPAN | VER |
| 62 | S | VENTILAS HIDROTERMALES DE LA CUENCA DE GUAYMAS Y DE LA DORSAL DEL PACIFICO ORIENTAL | BCS |
| 63 | RB | MARISMAS NACIONALES DE NAYARIT | NAY |
| 64 | APFF | BALA'AN KA'AX | Q. ROO |
| 65 | APFF | UAYMIL | Q. ROO |
| 66 | PN | DZIBILCHANTUN | YUC |
| 67 | APFF | MANGLARES DE NICHUPTE | Q. ROO |
| 68 | APFF | BALANDRA | BCS |

http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/1380/1/mx.wap/areas_naturales_protegidas_marinas_y_litorales.html

Nota: Los resultados no incluyen acciones en la Reserva de la Biosfera Alto Golfo de California y Delta del Río Colorado ni en las playas de anidación de tortugas decretadas como Santuarios.

A2. Caracterización de salmueras

La caracterización de la salmuera se llevó a cabo en el laboratorio de “Ingeniería Ambiental” en la Facultad de Ingeniería, División de Ingenierías Civil y Geomática, Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Laboratorio de Química Ambiental. A continuación se describen los procedimientos utilizados para la caracterización de los parámetros de interés de la salmuera.

En las siguientes tablas se muestran los resultados correspondientes a la determinación de sólidos totales y el procedimiento para la comparación entre las medias de las concentraciones de ambas salmueras.

Tabla 27 Resultados de la determinación de sólidos totales

| Muestra | STT | STF | STV | SST | SSF | SSV | SDT | SDF | SDV |
|---------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | (g/L) | | | | | | | | |
| 1 | 63.546 | 48.505 | 15.041 | 0.013 | 0.010 | 0.003 | 63.533 | 48.495 | 15.038 |
| 1 | 64.969 | 48.496 | 16.473 | 0.013 | 0.009 | 0.004 | 64.956 | 48.487 | 16.469 |
| 1 | 63.763 | 48.381 | 15.382 | 0.014 | 0.010 | 0.004 | 63.749 | 48.371 | 15.379 |
| 2 | 58.966 | 44.967 | 13.999 | 0.014 | 0.010 | 0.004 | 58.952 | 44.957 | 13.995 |
| 2 | 57.072 | 44.543 | 12.529 | 0.013 | 0.010 | 0.003 | 57.059 | 44.533 | 12.526 |
| 2 | 59.093 | 44.318 | 14.775 | 0.010 | 0.008 | 0.002 | 59.082 | 44.310 | 14.772 |

Donde

- STT: Sólidos Totales
- STF: Sólidos Totales Fijos
- STV: Sólidos Totales Volátiles
- SDT: Sólidos Disueltos Totales
- SDV: Sólidos Disueltos Volátiles
- SDF: Sólidos Disueltos Fijos
- SST: Sólidos Suspendidos Totales
- SSV: Sólidos Suspendidos Volátiles
- SSF: Sólidos Suspendidos Fijos

A lo largo de la determinación de sólidos se detectó que se requieren de tiempos mayores que los establecidos en la NMX-AA-034-SCFI-2001, ya que el contenido en sales en salmueras es más alto que la mayoría de los efluentes examinados.

En seguida se muestra un ejemplo para el análisis de SDT y el valor reportado.

Hipótesis nula: No hay diferencia significativa en la concentración de SDT
 Hipótesis alterna: Si hay diferencia significativa en la concentración de SDT

| | Salmuera 1 | Salmuera 2 | Literatura |
|------------------|------------|------------|------------|
| | 63.533 | 58.952 | |
| | 64.956 | 57.059 | |
| | 63.749 | 59.082 | |
| Media | 64.079 | 58.364 | 70.728 |
| Varianzas | 5.88E-01 | 1.28E+00 | |
| Desv. Std | 0.767 | 1.132 | |

Estadístico de prueba: t de Student

Comparación salmuera 1 con salmuera 2

| | |
|--------------------|-------|
| to = | 7.238 |
| Grados de libertad | 4 |
| t | 2.776 |

$$t_0 = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}$$

Se acepta Ha

Hay evidencia suficiente de que la concentración media de SDT entre las salmueras tienen una diferencia significativa

Por lo tanto, la cantidad de SDT de ambas salmueras no corresponde a la misma población. Así mismo, ambas tienen una gran diferencia respecto a lo reportado.

En las siguientes tablas se muestran los resultados correspondientes a las pruebas descritas en el apartado 4.1 para la determinación de sodio, cloruros, calcio, magnesio, sulfatos, carbonatos y DQO.

Tabla 28 Resultados de la determinación de cloruros

| | Alícuota [mL] | V _{PE} | [Cl] mol/L | [Cl] g/L |
|------------------|---------------|-----------------|------------|----------|
| Muestra 1 | 1 | 7.7 | 0.77 | 27.335 |
| | 1 | 7.6 | 0.76 | 26.980 |
| | 1 | 7.8 | 0.78 | 27.690 |
| Muestra 2 | 1 | 7.3 | 0.73 | 25.915 |
| | 1 | 7.4 | 0.74 | 26.270 |
| | 1 | 7.4 | 0.74 | 26.270 |

Tabla 29 Determinación de Sodio en salmuera

| Concentración (mg/L) | mL std | V total | Respuesta | | | |
|----------------------|-----------|------------|-----------|---------------------------------|------------|----------|
| 0 | 0 | 50 | | | | |
| 20 | 4 | 50 | 40 | | | |
| 30 | 6 | 50 | 51 | | | |
| 35 | 7 | 50 | 58 | | | |
| 40 | 8 | 50 | 61 | | | |
| 45 | 9 | 50 | 66 | [Na] _{dilución2} (ppm) | [Na] (g/L) | [Na] (M) |
| | Muestra 1 | Dilución 2 | 42 | 21.348 | 26.685 | 1.160 |
| | | Dilución 2 | 45 | 24.224 | 30.279 | 1.316 |
| | | Dilución 2 | 46 | 25.182 | 31.478 | 1.369 |
| | Muestra 2 | Dilución 2 | 48 | 27.099 | 33.874 | 1.473 |
| | | Dilución 2 | 43 | 22.306 | 27.883 | 1.212 |
| | | Dilución 2 | 45 | 24.224 | 30.279 | 1.316 |

Curva de calibración de [Na]

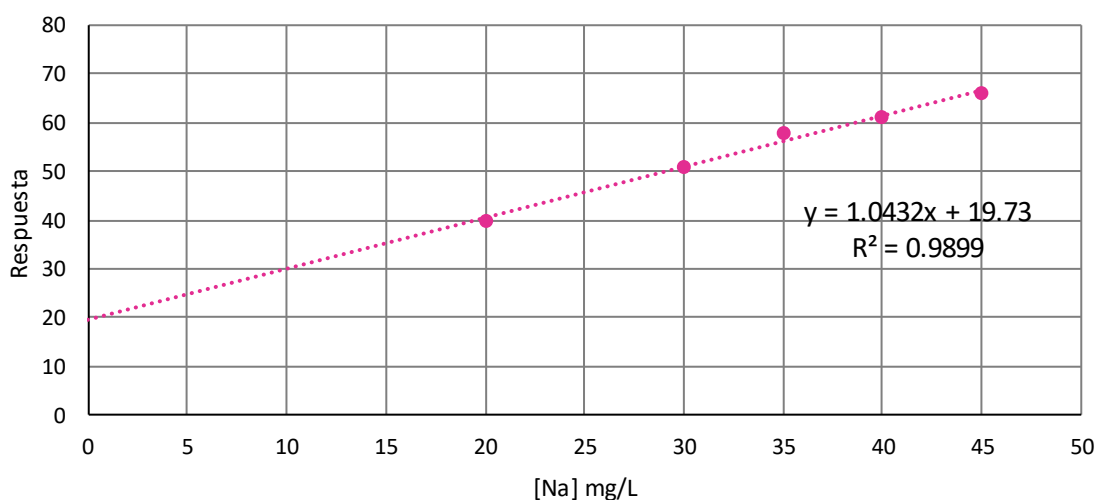


Tabla 30 Determinación de la concentración de Calcio y Magnesio

| | Dureza total | | | Dureza de Calcio | | | | Dureza Magnesio | |
|-----------|---------------|------------------------|--------------------------|------------------|------------------------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|
| | Alícuota (mL) | V _{EDTA} (mL) | [CaCO ₃] g/L | Alícuota (mL) | V _{EDTA} (mL) | [CaCO ₃] g/L | [Ca] g/L | [CaCO ₃] g/L | [Mg] g/L |
| Muestra 1 | 5 | 5.0 | 10.000 | 25 | 5.2 | 2.080 | 0.832 | 7.920 | 1.925 |
| | 5 | 4.8 | 9.600 | 25 | 5.0 | 2.000 | 0.800 | 7.600 | 1.847 |
| | 5 | 5.0 | 10.000 | 25 | 5.1 | 2.040 | 0.816 | 7.960 | 1.934 |
| Muestra 2 | 5 | 4.9 | 9.800 | 25 | 5.0 | 2.000 | 0.800 | 7.800 | 1.895 |
| | 5 | 5.0 | 10.000 | 25 | 5.0 | 2.000 | 0.800 | 8.000 | 1.944 |
| | 5 | 5.1 | 10.200 | 25 | 5.0 | 2.000 | 0.800 | 8.200 | 1.993 |

Tabla 31 Determinación de concentración de carbonatos

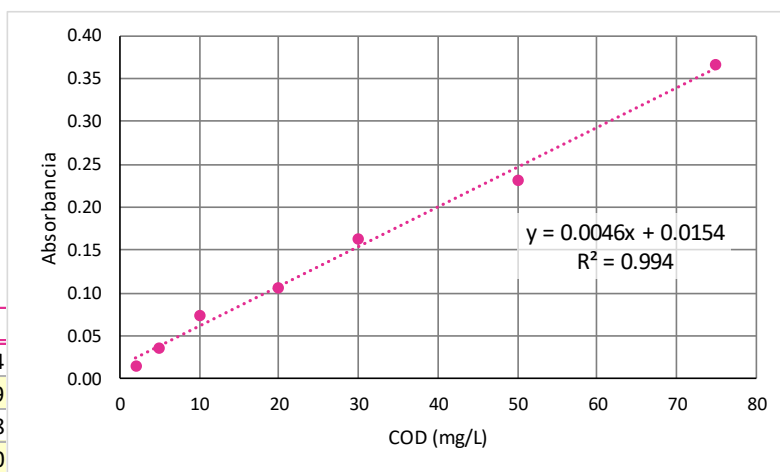
| Muestra | pH | $mL_{H_2SO_4}$ Fenolf- taleína | $mL_{H_2SO_4}$ Naranja metilo | Alícuota de (mL) | Alcalinidad como $CaCO_3$ (mg/L) | HCO_3^- [HCO_3^-] M |
|---------|-----|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| 1 | 8.1 | 0 | 0.9 | 20 | 45 | 9.00E-04 |
| | 8.3 | 0 | 0.9 | 20 | 45 | 9.00E-04 |
| | 8.1 | 0 | 1.0 | 20 | 50 | 1.00E-03 |
| 2 | 8.3 | 0 | 0.9 | 20 | 45 | 9.00E-04 |
| | 8.2 | 0 | 1.0 | 20 | 50 | 1.00E-03 |
| | 8.2 | 0 | 1.0 | 20 | 50 | 1.00E-03 |

Tabla 32 Determinación de sulfatos en salmuera

| Muestra | Alícuota (mL) | g $BaSO_4$ | $[SO_4]$ g/L |
|---------|---------------|------------|--------------|
| 1 | 10 | 0.1159 | 4.78 |
| | 10 | 0.1167 | 4.81 |
| | 10 | 0.1138 | 4.69 |
| 2 | 10 | 0.1142 | 4.71 |
| | 10 | 0.1163 | 4.79 |
| | 10 | 0.1193 | 4.92 |

Tabla 33 Determinación de DQO en salmuera

| COD (mg/L) | Absorbancia |
|------------------------|--------------|
| 0 | 0 |
| 2 | 0.016 |
| 5 | 0.036 |
| 10 | 0.074 |
| 20 | 0.107 |
| 30 | 0.163 |
| 50 | 0.232 |
| 75 | 0.367 |
| Absorbancia COD (mg/L) | |
| muestra 1 | 0.014 -0.304 |
| | 0.012 -0.739 |
| muestra 2 | 0.017 0.348 |
| | 0.016 0.130 |



A3. Elección de electrodos

Debido a que las soluciones y gases con los que se trabaja tienen propiedades muy corrosivas, fue necesario elegir electrodos química y físicamente estables en las condiciones de trabajo. Así mismo, deben proporcionar una buena conductividad eléctrica.

El electrodo elegido para el cátodo es de platino, tiene un potencial de oxidación de 1.18 V y en presencia de cloruros cambia a 0.76 V, sin embargo, esto se evita mediante la membrana de intercambio iónico que impide el paso de cloruros al compartimiento del cátodo. Si la salmuera está libre de otros cationes metálicos, se evita la incrustación de hidróxidos en la placa de platino.

El cátodo es una placa metálica circular con un diámetro de 6 mm, se encuentra conectada por un filamento de platino a un cable, que a través de un caimán se conecta a la fuente de poder. Este electrodo se encuentra dentro de un tubo de vidrio que permite que solamente la placa esté en contacto con el agua.



Ilustración 26 Electrodo de platino

Para el ánodo se eligió una barra de grafito, la cual es inerte al gas cloro, aunque, debido a su porosidad y a la rapidez del burbujeo, se desprende materia de éste. Sin embargo, las dimensiones no se ven modificadas significativamente y la sustitución de éste resulta barata en comparación a electrodos de otros materiales. El grafito es un buen conductor y es ampliamente utilizado en celdas de combustible

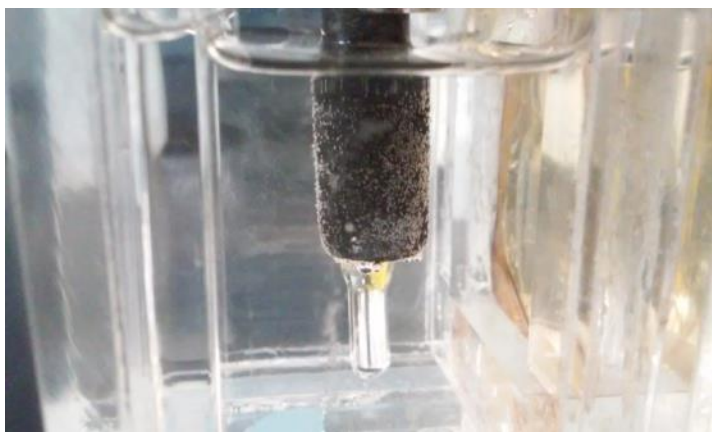


Ilustración 27 Electrodo de grafito

A4. Determinación de condiciones de electrólisis

Para determinar el funcionamiento de la celda de electrólisis, se realizaron pruebas con distintas concentraciones de salmuera en la entrada del ánodo y agua destilada en el cátodo.

La fuente de poder utilizada cuenta con 4 salidas, se utilizó la que permitía los máximos valores de salida: 30 V y 5 A. Estos se modularon a su máximo. El voltaje se mantuvo constante a 31.4 V durante la electrólisis de todas las muestras de prueba. Se decidió dejar el valor máximo de voltaje puesto que al reducirla, reducía la corriente, y la transformación de productos depende del amperaje impuesto.

Al inicio de la experimentación se observó que la cantidad de corriente no era una variable que pudiese ser controlada directamente, puesto que esta depende de la cantidad de iones que se encuentran en la solución, Ya que en la celda del cátodo se colocaba agua destilada, por lo que la conductividad era prácticamente nula, esta se modifica conforme se transfieren los iones sodio a la solución a través de la membrana de Nafion® 115.

El tiempo necesario para que existiera 0.1 A es de entre 15 a 30 minutos (Gráfico 12). Se observó que a mayor concentración, el tiempo necesario para tener una transferencia de iones era menor. En todos los experimentos se observó un incremento exponencial en el paso de corriente, hasta un máximo, seguido de un periodo de decaimiento hasta una estabilización de la corriente de salida.

El mayor amperaje se obtuvo en el caso de la concentración de 44 g/L de NaCl, sin embargo, fue la que mayor tiempo requirió para tener una transferencia de cationes, La concentración de 200 g/L fue la que requirió de menos tiempo, pero su máximo amperaje fue el menor en comparación a las demás concentraciones.

Durante la experimentación se pudo percibir la formación de gas cloro e hipoclorito de sodio en el comportamiento del ánodo, puesto que la solución se tornaba de blanquecina a amarilla. Así mismo, en la celda del cátodo, la solución de agua destilada se mantiene traslucida, pero a medida que se llega al máximo amperaje, esta se torna ligeramente amarilla y despide un olor a cloro, esto puede deberse a que los compartimientos del ánodo y cátodo no se encuentran totalmente aislados y el cloro gas se disuelve en la solución alcalina.

Gráfico 12 Medición de amperaje en función del tiempo con diferentes concentraciones de NaCl

Electrólisis salmuera sintética a 31.4 V

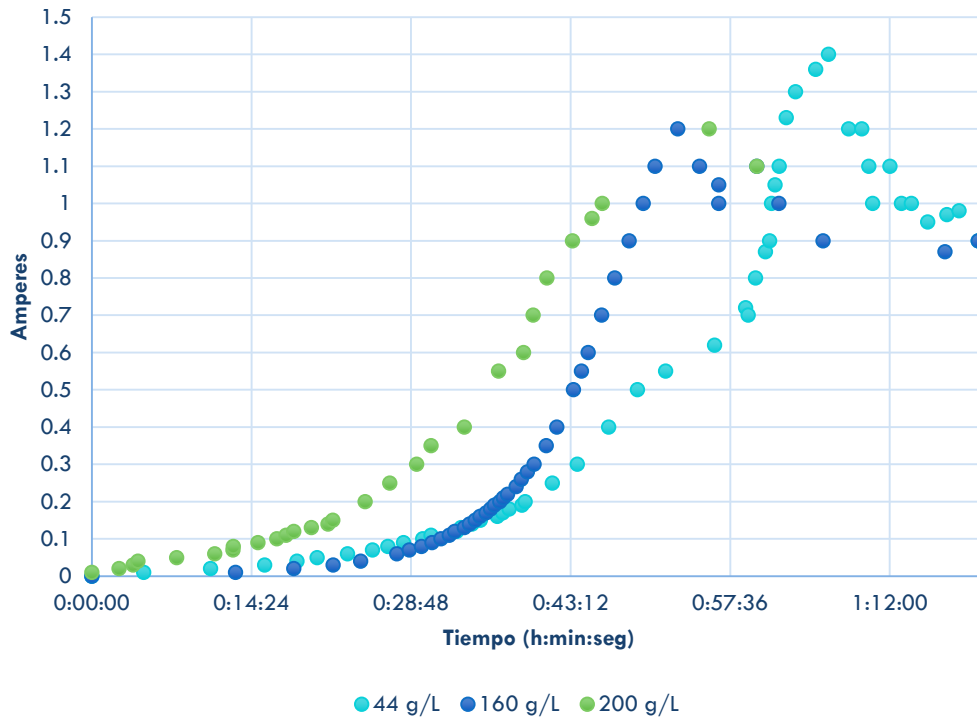


Ilustración 28 Apariencia de soluciones durante el amperaje máximo. Izquierda: Solución de NaCl. Derecha: Agua destilada

A medida que el amperaje aumenta, la producción del gas cloro aumenta, lo que conlleva a un desprendimiento de grafito. Algunas de estas partículas se depositan en

el fondo de la celda y otras se quedan en la solución, lo que produce turbiedad en ella. La presencia de sólidos en la salmuera disminuye la eficiencia de intercambio de cationes por parte de la membrana, lo que podría explicar el decremento en la corriente. El burbujeo intenso también modifica el flujo dentro de la celda, por lo que se añadirá agitación al sistema

Con base a estas observaciones se decidió que el tiempo de reacción para la electrólisis sería de una hora y posteriormente se cuantificaría el contenido de hidróxido de sodio en la solución.

A5. Comparación de medias por pares para tratamiento de lodos

Tabla 34 ANOVAS por pares para lodos

| Por ciento lodos de Mg(OH)_{2↓} | Fuente de variación | GL | SS | MS | F |
|--|---------------------|----|----------|------------|------|
| | Tratamiento | 1 | 7.07E-06 | 7.0741E-06 | 3.29 |
| | Error | 4 | 8.59E-06 | 2.1481E-06 | |
| | Total | 5 | 1.57E-05 | | |

| Por ciento lodos de CaCO_{3↓} | Fuente de variación | GL | SS | MS | F |
|--|---------------------|----|----------|------------|------|
| | Tratamiento | 1 | 5.63E-06 | 5.6296E-06 | 0.73 |
| | Error | 4 | 3.08E-05 | 7.7037E-06 | |
| | Total | 5 | 3.64E-05 | | |

| Por ciento lodos de BaSO_{4↓} | Fuente de variación | GL | SS | MS | F |
|--|---------------------|----|------------|-------------|-------|
| | Tratamiento | 1 | -7.70E-06 | -7.7037E-06 | -1.00 |
| | Error | 4 | 3.0815E-05 | 7.7037E-06 | |
| | Total | 5 | 2.3111E-05 | | |

A6. Listas de precios de proveedores de productos químicos

| Producto | Proveedor | Cantidad | Precio |
|---------------------------|---|----------|-----------------------|
| NaOH 0.1 N | https://www.bescience.com/products/hidroxi-do-de-sodio-01n-sol-vol-ra | 1 L | \$103.62 |
| | https://articulo.mercadolibre.com.ar/MLA-628189832-hidroxido-de-sodio-01n-_JM | 1 L | \$190.00 |
| | https://www.grainger.com/product/LABCHEM-CHEMICAL-NAOH-O-1N-10L-8V822 | 10 L | \$1,668.00 |
| Gas cloro | www.quiminet.com/productos/cloro-gas-883733688/precios.htm | 1 Kg | \$55.90 |
| | https://www.google.com.mx/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=26&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjywsyK0srWAhVIqFQKHS7HDh84FBWCEUwBQ&url=http%3A%2F%2Fwww.ipomex.org.mx%2Fipo%2Farchivos%2FdownloadAttach%2F197148.web%3Bjsessionid%3D165E392A93B9EDD765E73C1488349ED0&usg=AFQjCNHgoYkBCJG_N5KW6LtoY33xSVvO_g | 1 Kg | \$14.50 (año 2013) |
| Ca(OH)₂ | https://articulo.mercadolibre.com.mx/MLM-583740730-hidroxido-de-calcio-_JM | 1 Kg | \$3.00 |
| | https://spanish.alibaba.com/product-detail/industrial-grade-calcium-hydroxide-price-60663358741.html?spm=a2700.8699010.29.62.23fb42a3dbyoGf | 1 Kg | \$2.54 |
| BaCl₂ | http://www.quiminet.com/productos/cloruro-de-bario-dihidrato-11824488864/precios.htm | 1 Kg | \$1.50 |
| | https://mx.all.biz/cloruro-de-bario-bgg1051592 | 25 Kg | \$15.11 |
| Agua oxigenada | https://articulo.mercadolibre.com.mx/MLM-589976873-agua-oxigenada-1000-ml-caja-c12-_JM | 12 L | \$350.00 |
| | https://www.farmaciasanpablo.com.mx/equipo-y-botiquin/material-de-curacion/antiseptico-alcohol%2C-agua-oxigena/curaxion-agua-oxigenada/p/000000000060010006 | 0.50 L | \$19.00 |
| Agua destilada | https://articulo.mercadolibre.com.mx/MLM-567987099-agua-desmineralizada-destilada-_JM | 19 L | \$750.00 |
| | http://oxigenoterapia.mx/Respiratorio/Agua_Destilada?gclid=CjwKCAjw3rfOBRBJEiwAamGsAQIePaoWOMOb6-yOyseFY1ub6E46NR-RTq1KwZPm1JENNQJ64VlkRoCa-wQAvD_BwE | 1 L | \$30.00 |

Referencias

Afrasiabi, N., y Shahbazali, E. (2011). RO brine treatment and disposal methods. *Desalination and Water Treatment*, 35(1-3), 39-53. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.3128>

Ahmad, N., y Baddour, R. E. (2014). A review of sources, effects, disposal methods, and regulations of brine into marine environments. *Ocean y Coastal Management*, 87, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2013.10.020>

Alameddine, I., y El-Fadel, M. (2007). Brine discharge from desalination plants: a modeling approach to an optimized outfall design. *Desalination*, 214(1-3), 241-260. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.02.103>

Arreguín F. (2000). Desalinización del agua. *Ingeniería Hidráulica en México*, XV(1), 27-49.

Badescu, V., Ciocanea, A., Cathcart, R. B., y Finkl, C. W. (2013). Desalination Brine Disposal by Submerged Pipes in the Red Sea. *Journal of Coastal Research*, 291, 81-92. <https://doi.org/10.2112/JCOASTRES-D-12-00060.1>

Benito Alonso, S. (2012, marzo). *Evaluación experimental de nanofiltración y electrodiálisis para la revalorización de salmuera procedente de osmosis en la industria cloro-álcali* (Tesis de licenciatura). UPC. Universitat Politècnica de Catalunya, España. Recuperado a partir de <http://hdl.handle.net/2099.1/16339>

Bezaury-Creel, J. (2004). Las Áreas Naturales Protegidas Costeras y Marinas de México. : : *Universidad Autónoma de Campeche, SEMARNAT, CETYS-Universidad de Quintana Roo*, 191-222.

Bonet Rimbau, N. (2010, junio). *Modelización de la concentración de salmueras de desalinización mediante procesos de electrodiálisis* (Tesis de licenciatura). UPC. Universitat Politècnica de Catalunya, España. Recuperado a partir de http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/9960/Memoria_Modelizacion_ED_NURIA_BONET.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Castellan, G. W., Amador Bedolla, C., Costas Basín, M. E., y Rodríguez Flores, M. (1998). *Fisicoquímica*. México [etc.: Addison-Wesley Iberoamericana.

Castro, R., Mascarenhas, A. S., Durazo, R., y Collins, C. A. (2000). Variación estacional de la temperatura y salinidad en la entrada del golfo de california, México. *Ciencias Marinas*, 26(4), 561-583.

Chang, R. (2011). *Fundamentos de química*. México, D.F.: McGraw-Hill.

Christodoulou, G. C., Papakonstantis, I. G., y Nikiforakis, I. K. (2015). Desalination brine disposal by means of negatively buoyant jets. *Desalination and Water Treatment*, 53(12), 3208-3213. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.933039>

Comisión Nacional del Agua. (1981). NMX-AA-74-1981 - Análisis de agua -Determinación del ion sulfato. *Diario Oficial de la Federación*.

Comisión Nacional del Agua. (2001a). NMX-AA-030-SCFI-2001 - Análisis de agua-Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-Método de prueba. *Diario Oficial de la Federación*.

Comisión Nacional del Agua. (2001b). NMX-AA-072-SCFI-2001 - Análisis de agua - Determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. *Diario Oficial de la Federación*.

Comisión Nacional del Agua. (2001c). NMX-AA-073-SCFI-2001 - Análisis de agua - Determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. *Diario Oficial de la Federación*.

Comisión Nacional del Agua. (2014). NMX-AA-074-SCFI-2014 - Análisis de agua - Medición del ion sulfato en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. *Diario Oficial de la Federación*.

Comisión Nacional del Agua. (2016a). NMX-AA-034-SCFI-2015 - Análisis de agua - Medición de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. *Diario Oficial de la Federación*.

Comisión Nacional del Agua. (2016b). NMX-AA-051-SCFI-2016 - Análisis de agua - Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. *Diario Oficial de la Federación*.

Comisión Nacional del Agua. (2017a, julio 22). Agua en el Mundo. Recuperado a partir de <http://www.gob.mx/conagua/acciones-y-programas/agua-en-el-mundo>

Comisión Nacional del Agua. (2017b, julio 22). Usos del Agua. Recuperado a partir de <http://www.gob.mx/conagua/acciones-y-programas/usos-del-agua>

Cotruvo, J. A. (Ed.). (2010). *Desalination technology: health and environmental impacts*. Boca Raton: CRC Press/Taylor y Francis.

Departamento de Ciencias del Agua y Medio Ambiente, Instituto Tecnológico de Sonora, Dévora Isirdia, G. E., Robles Lizárraga, A., Departamento de Ciencias del Agua y Medio Ambiente, Instituto Tecnológico de Sonora, Fimbres Weihs, G. A., Departamento de Ciencias del Agua y Medio Ambiente, Instituto Tecnológico de Sonora, ... Departamento de Ciencias del Agua y Medio Ambiente, Instituto Tecnológico de Sonora. (2017). COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE DESCARGA PARA VERTIDOS DE SALMUERAS,

PROVENIENTES DE UNA PLANTA DESALINIZADORA EN SONORA, MÉXICO. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33(esp02), 45-54. <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.esp02.04>

Dévora Isiordia, G. E., Enríquez, R. G., y Fernández, N. E. P. (2012). Técnicas Para Desalinizar Agua De Mar Y Su Desarrollo En México. *Ra Ximhai*, 8(2.), 57-68.

DPA. (2017, agosto 20). Busca Cuba en el mar solución a la peor sequía en 80 años. *La Jornada*, p. 20.

Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., Franson, M. A. H., American Public Health Association, American Water Works Association, y Water Environment Federation. (1996). *Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th edition supplement Supplement Supplement*.

Ecologistas en acción. (2006, julio). Inmisiones de mercurio de la industria clorocáustica | Ecologistas en Acción. Recuperado 7 de julio de 2017, a partir de <http://www.ecologistasenaccion.org/article5397.html>

Euro Chlor. (2017). Euro Chlor - Euro Chlor: Chlorine information, chlorine production and chlor alkali info, chlorinated solvents, chlorine production processes. Recuperado 7 de julio de 2017, a partir de <http://www.eurochlor.org/>

Fuel Cell Store. (2017). Recuperado 7 de julio de 2017, a partir de <http://www.fuelcellstore.com/>

Fuentes Díaz, M. (2007, octubre 6). La desalación del agua. *Gaceta del IMTA*, pp. 4-8.

Gacía, E., y Ballesteros, E. (2001). *El impacto de las plantas desalinizadoras sobre el medio marino: la salmuera en las comunidades bentónicas mediterráneas*. Blanes: Centre d'Estudis Avançats de Blanes - CSIC.

González Mancha, L. M., Tinajero Torres, A., y Sánchez Gutiérrez, L. M. (2015). Hidróxido de magnesio para disminuir H₂S y controlar olores en una planta de tratamiento de aguas residuales. *Congreso Nacional AMICA*. Recuperado a partir de <http://www.amica.com.mx/issn/archivos/193.pdf>

Gourbe, M. (2007, julio). *Evaluación de la reutilización de residuos salinos en la industria Cloro-Álcali* (Tesis de licenciatura). UPC. Universitat Politècnica de Catalunya, España. Recuperado a partir de <http://hdl.handle.net/2099.1/4339>

Gratacós, J. M. (2014). Generadores de cloro por electrólisis de salmuera con tecnología de célula con membrana. *Tecnoaqua*, 108-114.

Jalali, A. A., Mohammadi, F., y Ashrafizadeh, S. N. (2009). Effects of process conditions on cell voltage, current efficiency and voltage balance of a chlor-alkali membrane cell. *Desalination*, 237(1-3), 126-139. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.056>

Lattemann, S., y Höpner, T. (2008). Environmental impact and impact assessment of seawater desalination. *Desalination*, 220(1-3), 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.03.009>

López Reyes, T. (2005). *Diseño, construcción y evaluación de un dispositivo para estudiar el transporte en membranas de intercambio iónico* (Tesis de licenciatura). Universidad Autónoma Metropolitana - Unidad Iztapalapa, México. Recuperado a partir de <http://148.206.53.84/tesiuami/UAMI12533.pdf>

Mantell, C. L., y Costa López, J. (2003). *Ingeniería electroquímica: información exhaustiva de la teoría y práctica de los procesos electroquímicos industriales de sus aplicaciones y productos*. Barcelona: Reverté.

Medina Collana, J. T. (2009). *Desarrollo de módulos de electrodiálisis para la desalinización de aguas salobres, determinación de parámetros físicos y evaluación experimental de modelo difusional* (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Ingeniería., Perú. Recuperado a partir de <http://cybertesis.uni.edu.pe/handle/uni/1066>

Medina Roa, I. F. (2007). *Tratamiento de aguas de producción con electrodialisis* (Tesis de licenciatura). Universidad de Los Andes, Venezuela. Recuperado a partir de <http://bdigital.ula.ve/pdf/pdfpregrado/12/TDE-2012-09-19T03:03:18Z-1654/Publico/medinaisrael.pdf>

Melián-Martel, N., Sadhwani, J. J., y Ovidio Pérez Báez, S. (2011). Saline waste disposal reuse for desalination plants for the chlor-alkali industry. *Desalination*, 281, 35-41. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.040>

Mirzazadeh, T., Mohammadi, F., Soltanieh, M., y Joudaki, E. (2008). Optimization of caustic current efficiency in a zero-gap advanced chlor-alkali cell with application of genetic algorithm assisted by artificial neural networks. *Chemical Engineering Journal*, 140(1-3), 157-164. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.09.028>

Monsalve Gil, C., y González Ocampo, J. (2008). Membranas nanocompuestas de Nafion®-TiO₂ para celdas de combustible de etanol. *Dyna*, 75(154). Recuperado a partir de <http://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/rt/printerFriendly/1724/11615>

Ochoa Gómez, J. R. (1996). *Electrosíntesis y electrodiálisis: fundamentos, aplicaciones y tendencias*. Madrid: McGraw-Hill, Interamericana de España.

Operadora New Life, S.A. de C.V. (2006). *Manifestación de impacto ambiental. Proyecto: Pozos y planta desaladora «Hotel Desire Los Cabos»*. San José del Cabo B.C.S.

Oropeza García, N. (2006). Lodos residuales: estabilización y manejo. *Caos Conciencia*, 1, 51-58.

Ovejero, A. M., De la Fuente, B., J. A., y Queralt, M. (2006). Valorización de las salmueras de desalación marina mediante la obtención de magnesita sintética y magnesio. *Macla. Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*.

Pérez-González, A., Urtiaga, A. M., Ibáñez, R., y Ortiz, I. (2012). State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. *Water Research*, 46(2), 267-283. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.046>

PROFEPA. (2010). Áreas Naturales Protegidas Marinas y Litorales. Recuperado 2 de septiembre de 2017, a partir de http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/1380/1/mx.wap/areas_naturales_protegidas_marinas_y_litorales.html

Public Health and the Environment, y World Health Organization. (2007). *Desalination for Safe Water Supply - Guidance for the Health and Environmental Aspects Applicable to Desalination* (p. 173). Geneva. Recuperado a partir de http://www.who.int/water_sanitation_health/gdwqrevision/desalination.pdf

Qiblawey, H. M., y Banat, F. (2008). Solar thermal desalination technologies. *Desalination*, 220(1-3), 633-644. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.059>

R. González E, K. N. León V, G. E. Dévora I, y A. G. Mendoza L. (2009). Funcionamiento y contaminación generada por plantas desalinizadoras ubicadas en las zonas del mar de Cortés y mar Caribe: un estudio para el desarrollo de normatividad ambiental acuática. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 5, 186-197.

Reyes Medina, F. (2003). *Desinfección de agua tratada por medio de cloro gas, obtenido de la electrólisis de salmuera (NaCl)* (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Riera, R. (2013). Influence of the combined disposal of sewage and brine on meiofauna. *Ciencias Marinas*, 39(1), 15-27. <https://doi.org/10.7773/cm.v39i1.2162>

RPS. (2009). *Effects of a Desalinisation Plant Discharge on the Marine Environment of Barrow Island* (No. N09504). U.S.A.

Schlumberger. (2017). barita - Schlumberger Oilfield Glossary. Recuperado 4 de septiembre de 2017, a partir de <http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/b/barite.aspx>

SEMARNAT. (2014). *Programa Nacional Hidrico 2014-2018*. México. Recuperado a partir de <http://files.conagua.gob.mx/transparencia/PNH2014-2018.pdf>

Silva Martínez, A. E. (2012). *Mejoramiento de la calidad de aguas salinas y salobres mediante un sistema de evapotranspiración y destilación solar* (Tesis doctoral). Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Stephenson, R. M. (1974). *Introducción a los procesos químicos industriales*. México: Continental.

Van Langerak, E. P. A., Gonzalez-Gil, G., van Aelst, A., van Lier, J. B., Hamelers, H. V. M., y Lettinga, G. (1998). Effects of high calcium concentrations on the development of methanogenic sludge in upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactors. *Water Research*, 32(4), 1255-1263. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00335-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00335-7)

Vogel, A. I., y Jeffery, G. H. (Eds.). (1989). *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis* (5. ed., rev). Harlow: Longman.