

# El mar, fuente inagotable de materias primas

## I.—EL PROBLEMA MUNDIAL DE LAS MATERIAS PRIMAS

El aprovechamiento por el hombre de los materiales que la Naturaleza ha puesto a su alcance ha constituido, desde los albores de su vida, la base de su existencia misma y de la continuidad de la especie. Este aprovechamiento se inició autónomo y limitado a materias absolutamente naturales y así, por ejemplo, el hombre curte la piel del animal recién cazado para que sirva de vestido a sí mismo o a su familia más inmediata. Han de pasar cientos de años para que el desarrollo demográfico y cultural traiga consigo la aparición del fenómeno industrial; alguien recoge o transforma lo que la naturaleza ofrece para que otros lo consuman o disfruten, recibiendo algo, primero especie, después dinero, como contrapartida a su esfuerzo.

De entonces acá el fenómeno ha evolucionado vertiginosamente, la población mundial ha crecido, y crece, a un ritmo de asombro, y sus actividades se han ido matizando paulatinamente hasta concretarse en tres grupos básicos: agricultura, servicios, e industria, con funciones generales de todos conocidas.

La demanda de productos agrícolas e industriales para más de 3.500 MM. de habitantes ha traído consigo un creciente consumo de materias primas de transformación o de consumo inmediato y así, los minerales, los combustibles sólidos o líquidos, los vegetales maderables, el agua, y hasta la misma tierra de cultivo —si como materia prima cabe considerarla—, sufren las consecuencias de una explotación creciente que



demanda, por sí misma y por razones económicas, de un beneficio integral o, en cada vez más casos, del hallazgo de nuevas reservas o de materiales sustituyentes.

Quizá uno de los ejemplos más ilustrativos de esta situación esté en la evolución de las fuentes de energía de vanguardia, que han pasado por hidráulica, carbonífera, petrolífera y nuclear, aunque lógicamente sin anulación total de las anteriores respecto a cualquiera de las nuevas que, eso sí, siempre se han ofrecido como más prometedoras.

Por estas razones, el hombre pone hoy día sus ojos en nuevas materias primas industriales y de alimentación, o los vuelve hacia materiales más o menos desechados tiempo atrás; y lo mismo produce proteínas comestibles partiendo del petróleo, del gas natural, o de subproductos orgánicos por procesos de fermentación industrial, que propugna una próxima revitalización del consumo de carbón para obtener gasolinas por hidrogenación cuando se consiga que la energía eléctrica alcance en su carrera de abaratamiento el cada vez menos asombroso nivel de una milésima de \$/kwh.

Pero la situación de sobresaturación de materias primas que hemos planteado sólo afecta realmente a la tierra firme. Por eso, el hombre, que ve agotarse las posibilidades de un tercio de la superficie del planeta en que vive, pone su mirada en el resto con la esperanza casi cierta de encontrar en el mar, en sus aguas, en los seres vivos que lo tienen como "habitat", y en la plataforma submarina, el depósito de materias primas que ansiosamente necesita, y que sólo utiliza en la actualidad en proporción no superior al 15% de su riqueza potencial.

## II.—LA COMPOSICION DEL MAR

Globalmente considerado el mar es una inmensa masa de agua de más de 1.300 MM de km<sup>3</sup>, que ocupa una superficie aproximada de 360 MM de km<sup>2</sup>, y que queda limitado por una plataforma de profundidad variable con una media de 3.800 m. y máxima de 11.000 m. en la fosa de las Marianas del Océano Pacífico.

T A B L A I.—Areas, volúmenes y profundidades de los océanos y mares

Mar u Océano	Area (10 <sup>6</sup> km <sup>2</sup> )	Volumen (10 <sup>6</sup> km <sup>3</sup> )	Profundidad media (m)	Profundidad máxima (m)
<b>O C E A N O S</b>				
Atlántico	106'2	353'5	3.331	8.526
Indico	74'9	291'9	3.897	7.450
Pacífico	179'7	723'7	4.028	11.034
Todos	361'1	1.370'3	3.795	—
<b>M A R E S</b>				
Mediterráneo y Negro	2'97	4'32	1.458	4.404
Báltico	0'42	0'02	55	463
Del Norte	0'58	0'05	94	665
Rojó	0'44	0'22	491	2.359

Para la sistematización de su estudio como materia prima, vamos a considerarlo dividido en las tres grandes partes antes citadas: disolución acuosa, seres vivos, y plataforma submarina.

*El medio acuoso*

El agua de mar es una disolución extremadamente compleja de sustancias gaseosas, sales inorgánicas, y especies orgánicas, hasta el punto que, en estos momentos, se han identificado 75 elementos distintos y se supone que con el empleo de los métodos analíticos más modernos y sensibles se lleguen a detectar prácticamente todos los elementos naturales conocidos, aun cuando sus concentraciones no superen la millonésima de parte por millón.

Las propiedades físicas del agua de mar varían con su contenido en sales y temperatura, pero pueden tipificarse en los datos de la Tabla II, donde se comparan con el agua pura.

TABLA II.—Propiedades físicas del agua de Mar  
(20°C y salinidad 3,5 %)

	<i>Agua de mar</i>	<i>Agua pura</i>
Densidad, gr/cc	1,025	1
Calor específico, kcal/kg.°C	0,954	1
Conductividad		
calorífica kcal/hr. m.°C	0,503	0,513
Conductividad		
eléctrica, mhos/cm	$4,9 \times 10^{-2}$	—
Presión osmótica, atm	21,42	—
Elevación punto de ebullición, °C	0,38	—
Tensión superficial, dinas/cm	73,5	72,7
Viscosidad, epoises	1,05	1

Se pueden Conseguir datos más amplios en el "Manual de Tablas Oceanográficas" de la "Oficina Naval Oceanográfica" de EE. UU.

El contenido total en sales disueltas puede expresarse en medios oceanográficos por uno de los tres índices: salinidad (S), clorinidad (Cl) o clorinidad.

La salinidad se define como "la cantidad total de materia sólida, en gramos, disuelta en un kilogramo de agua de mar, cuando todo el bromo y el yodo han sido reemplazados por el cloro equivalente, cuando todo el carbonato se ha convertido en óxido, y cuando la materia orgánica se

ha oxidado totalmente". De hecho, la definición refleja el método analítico de determinación.

Por su parte, la clorinidad se define como "los gramos de plata requeridos para precipitar los halógenos de 328'5233 g. de agua de mar". Uno y otro índice, expresados en partes por mil, se pueden relacionar entre sí por:

$$S (\%) = 1,805 (\text{Cl } \%) + 0,03$$

La clorosidad, muy poco utilizada, se define como "el peso de cloro y bromo (calculados como cloro) en un litro de agua de mar a 20° C".

#### a) Macrocomponentes

Contando con la complejidad de composición, que es mucho más limitada si nos concretamos a especies que aparecen en proporción mayor de 1 ppm, asombra no obstante la enorme analogía que existe entre los distintos mares en cuanto a su composición cualitativa, y a la proporción relativa entre sí con que aparecen sus componentes, si bien la salinidad total varía de unas masas de agua a otras. Pero, sobre todo, ha asombrado siempre la constancia en la composición de cada mar u océano respecto a los elementos principales o macrocomponentes, a lo largo del tiempo desde el período Cambriano.

Así, ya en el año 1819, Marcet (1), en un informe a la Royal Society decía textualmente: "las especies presentes en el agua de mar contienen los mismos ingredientes en todo el mundo, estos se mantienen muy aproximadamente en las mismas proporciones de unos a otros, difiriendo sólo en el contenido salino total". Esta afirmación ha sido confirmada sucesivamente en 1884 por Dittmar (2) que analizó 77 muestras recogidas durante el viaje del navío "Challenger" alrededor del mundo y en 1966 por Cox, Morris y Ryley (3, 4, 5) que reunieron unas 1.000 muestras. De éstas, y de posteriores investigaciones derivan los datos que se tabulan como composiciones medias, relacionadas todas a una salinidad tipificada de 35 ‰.

(1) Marcet, A. M.— *Phil. Trans.*, 109 (161). 1819.

(2) Dittmar, W.—"Report on the Scientific Results of the Exploring Voyage of H.M.S. Challenger. Physics and Chemistry". Vol. 1, S.M.S.O. Londres. 1884.

(3) Cox, R.A. y Culkin, F.— *Deep Sea Res.*, 13, (798). 1966.

(4) Morris, A.W. y Riley, J.P.— *Ibid.* 13, (699). 1966.

(5) Riley, J. P. y Tongudai, M.—*Chem. Geol.*, 2 (263). 1967.

TABLA III.—Contenidos medios de distintos elementos en el agua del mar (De "Handbook of Geochemistry").

ELEMENTO	$\mu$ g/l S=35‰	Forma más probable en que se encuentra
Hidrógeno	$1'078 \times 10^6$	H <sub>2</sub> O
Litio	180	Li
Boro	$4'5 \times 10^3$	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Carbono	$2'8 \times 10^4$	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Nitrógeno	500	N <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Oxígeno	$8'56 \times 10^8$	H <sub>2</sub> O
Flúor	$1'4 \times 10^3$	F <sup>-</sup> , MgF <sup>+</sup>
Sodio	$11'05 \times 10^6$	Na <sup>+</sup>
Magnesio	$1'326 \times 10^6$	Mg <sup>2+</sup>
Aluminio	5	Al(OH) <sub>3</sub> ?
Silicio	10 <sup>3</sup>	Si(OH) <sub>4</sub>
Fósforo	70	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Azufre	$9'28 \times 10^5$	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Cloro	$1'987 \times 10^7$	Cl <sup>-</sup>
Potasio	$4'16 \times 10^5$	K <sup>+</sup>
Calcio	$4'22 \times 10^5$	Ca <sup>2+</sup>
Titanio	1	Ti(OH) <sub>4</sub> ?
Vanadio	1'5	(H <sub>2</sub> V <sub>4</sub> O <sub>13</sub> ) <sup>4-</sup> , HVO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , VO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ?
Manganeso	2	Mn(OH) <sub>3</sub> ( <sub>4</sub> ) ?
Hierro	3	Fe(OH) <sub>3</sub> ?
Cobalto	0'08	Co <sup>2+</sup>
Niquel	2	Ni <sup>2+</sup>
Cobre	3	Cu <sup>2+</sup> , CuOH <sup>+</sup>
Zinc	5	Zn <sup>2+</sup>
Arsénico	2'3	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Bromo	$6'8 \times 10^4$	Br <sup>-</sup>
Rubidio	120	Rb <sup>+</sup>
Estroncio	$8'5 \times 10^3$	Sr <sup>2+</sup>
Molibdeno	10	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Plata	0'1	AgCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Iodo	60	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>
Bario	30	Ba <sup>2+</sup>
Wolframio	0'12	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Oro	$5 \times 10^{-3}$	AuCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Mercurio	$3 \times 10^{-2}$	HgCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Plomo	$5 \times 10^{-2}$	Pb <sup>2+</sup> , PbOH <sup>+</sup> , PbCl <sup>+</sup>
Bismuto	$2 \times 10^{-2}$	?
Uranio	3'3	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup> ?

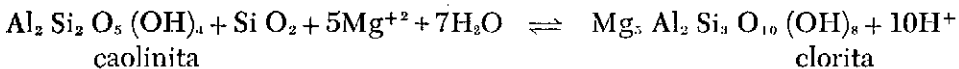
Si se prescinde de los mares casi interiores (Báltico y Negro), y por supuesto de los lagos llamados mares por su superficie (Caspio y Muerto), se encuentra que, dentro de los límites de error analítico, no hay variaciones significativas en las relaciones de sodio, potasio, sulfatos, bromo, estroncio, y boro, a cloro total, por lo que estos elementos pueden considerarse como fijos o constantes. Frente a este hecho, cabe destacar que la relación calcio/cloro es algo más alta (del 0,5 al 1 %) en las aguas profundas que en las superficiales, así como la magnesio/cloro.

Hoy día, el origen y las especiales características atribuidas al agua marina han sido explicados en casi todas sus facetas. Según estas teorías, los océanos se formaron por reacción de las rocas primitivas con sustancias volátiles destiladas desde el interior de la tierra a causa del sobrecalentamiento radioactivo. Casi todos los cationes y algunos aniones se han formado por descomposición de los silicatos ígneos, mientras que la mayor parte de los aniones surgieron a partir de las materias volátiles (6).

Con base en este supuesto, y con la ayuda del cálculo computado aplicable al balance entre materiales disueltos y sedimentados, se ha podido establecer modernamente la analogía entre teoría y realidad en lo que a la composición base del mar se refiere, que sólo deja de cumplirse en algunos casos aislados.

Partiendo de la composición base, establecida hace miles de años, la actual aparece constante como una consecuencia del equilibrio entre el aporte de materiales desde la tierra y la atmósfera, y la salida por las vías de incorporación a los sedimentos o desorción de gases. Este equilibrio dinámico está regido por los de precipitación-disolución de un sistema complejo en el que se encuentran nueve fases fundamentales: agua, atmósfera, cuarzo, caliza, caolinita, illita, clorita, montmorillonita, y una novena fase que puede ser filipsita  $(1/2 \text{ Ca, Na, K})_3 (\text{Al}_3 \text{ Si}_3 \text{ O}_{16})$  o dolomita.

Así, por ejemplo, el equilibrio caolinita-clorita resulta fundamental en el mantenimiento del contenido en magnesio según:

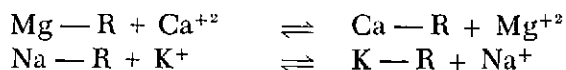


Por otra parte, los minerales cálcicos de origen terrestre aportados por los ríos realizan el control de los principales cationes del agua de

(6) Wedepohl, K.H.— Naturwiss 53, (352). 1966.



mar por medio de la degradación de la illita y de la clorita, y por un mecanismo de cambio iónico según:



siendo R la red de tipo aluminosilicato.

Se ha podido demostrar que las reacciones anteriores son rápidas y están bastante desplazadas hacia la derecha, por lo que resulta fácil deducir que en el mar el sodio es más abundante que el potasio (la relación normal es 27), y que ocurra al revés en los sedimentos marinos (relación 0,42).

El mismo mecanismo, pero tomando como base la montmorillonita, nos mantiene la concentración de magnesio.

En lo referente a los aniones, el balance geoquímico se lleva por mecanismos muy distintos a los anteriores. Así, por ejemplo, el cloro y el bromo son geoquímicamente inertes, y es probable que más del 75% de estos halógenos, agregados por materias volátiles, quede fijo en los océanos, ya que la mayor parte de los cloruros vertidos por los ríos han sido simplemente reciclados, siendo mínima la cantidad solubilizada en la tierra.

Grandes cantidades de iones sulfato alcanzan el mar por oxidación de los sulfuros minerales, que los solubiliza, manteniéndose el equilibrio geoquímico por precipitación de sulfuros y azufre consecuente a una reducción bacteriana.

La regulación de los carbonatos está en íntima relación con los fenómenos que determinan la existencia de dióxido de carbono en las aguas, y en ellas se basa el enriquecimiento en iones  $\text{Ca}^{+2}$  de las aguas profundas, justificable por la mayor solubilidad del  $\text{CO}_2$  en agua fría, que fuerza la disolución del carbonato cálcico constituyente de los residuos calcáreos de los organismos muertos que sedimentan.

En general, puede decirse a modo de resumen, que si no existe otro mecanismo específico, la concentración de un catión en el agua está regulada por la solubilidad del compuesto menos soluble de los que pueden formarse entre él y los aniones presentes, como ha podido demostrarse al preparar aguas sintéticas en las que se han producido precipitaciones espontáneas que llevaron hasta concentraciones francamente coincidentes con las del mar.

Sin embargo, determinadas circunstancias de localización o presencia de fenómenos externos pueden provocar cambios sensibles en la composición del agua de mar y así, en estuarios y mares interiores la salinidad



total disminuye, variando las proporciones relativas de las especies disueltas en función de las características del río o ríos que a ellos afluyen.

En los océanos parcialmente congelados, al retenerse en mayor proporción en el hielo los sulfatos que los cloruros, la relación de ambos en el agua disminuye.

En las aguas abisales, donde el oxígeno disuelto escasea, proliferan las bacterias reductoras de los sulfatos, que son reducidos a sulfuros, con posible precipitación de éstos.

El vulcanismo submarino influye sensiblemente, bien que en zonas muy concretas, en la concentración del silicio disuelto si la aportación es de magma fundido, o en la presencia de flúor si de gases se trata.

En otras ocasiones, existen manantiales submarinos de agua caliente de alta salinidad, tal ocurre en el Mar Rojo en el que fosas de unos 2.000 metros de profundidad presentan temperaturas entre 45 y 58°C, con salinidad entre 25 y 32% (7). Lógicamente la diferencia de densidad con el agua ordinaria es tan grande (se alcanzan los 1,2 g/ml) que existe una clara interfase pero, en cualquier caso, se aprecia una fuerte difusión que provoca una cierta mezcla.

Tiene una importancia muy destacable el fenómeno de paso de iones del agua de mar a la atmósfera por el borboteo de aire en forma de espumas superficiales. Por este mecanismo pasan al aire anualmente unos 1.000 MM tons de iones (8), si bien gran parte de ellos vuelve al mar rápidamente en forma de lluvia. Lo curioso en este caso es que, por la presencia de mínimas cantidades de materia orgánica que tiende a situarse en la superficie de las burbujas por su carácter tensoactivo, se produce una capa con cierta selectividad iónica, con lo que la corriente de iones hacia la atmósfera está especialmente enriquecida en calcio, potasio, magnesio y sulfatos, con detrimento del sodio.

## b) Microcomponentes

A diferencia de los componentes mayoritarios, la mayor parte de los microcomponentes no mantienen la constancia de composición en el agua marina, ya que su bajísima concentración no es capaz de amortiguar los aportes extemporáneos o los bruscos detrimentos.

Tales aportes pueden ser de muy diverso origen, y sin duda, la llegada de aguas desde tierra es la vía fundamental de los mismos. En tales aguas, los microcomponentes pueden aparecer ya disueltos, o en forma

(7) Degens, E. y Ross, D. A.— "Hot Brines and Recent Heavy Metals Deposits in the Red Sea".— Springer. Berlin. 1969.

(8) Erikson, E.— *Tellus*, 11, (400). 1959.

de suspensión especial en la que van absorbidos sobre la superficie de las variadísimas partículas de todo tipo que existen en las corrientes fluviales, de donde son liberados paulatinamente por los macrocomponentes de la disolución (9).

Se dan aquí mecanismos de aporte realmente curiosos, como la llegada hasta el mar de los finos polvos inorgánicos consecuentes a la erosión glacial de la Antártida, que parece justificar el enriquecimiento en Co, Ni, y Ag, en las aguas al sur del paralelo 68°, o las erupciones submarinas, ya citadas anteriormente, que explican las altas concentraciones de Co, Ni y Ba que se dan en ciertas zonas del Pacífico (10), o el de Fe, Mn, Cu, Ni, y Pb en el agua y en los sedimentos del Pacífico Oriental. Por cierto que, respecto al Pb precisamente, puede destacarse a título de ejemplo ilustrativo cómo se está afectando su presencia en el mar por el desarrollo de su creciente consumo por el hombre en los últimos veinte años en forma de plomo tetraetilo, aditivo a las gasolinas, desde las que pasa a la atmósfera por los tubos de escape. Se estima (11), que el aporte actual de plomo al mar debe ser unas 30 veces superior al de hace 50 siglos, alcanzando una cuantía de 250.000 tons/año.

En lo referente a la eliminación de microcomponentes, cabe decir que se efectúa casi siempre por precipitaciones oxidativas o reductivas, que los transportan a la capa sedimentaria, o por asimilación por los organismos marinos que los concentran en su materia orgánica con un orden de preferencia normalmente inverso al de su carga, en los cationes, y directo, en los aniones que, a igualdad de carga, ven favorecida su asimilación con el peso atómico del átomo central.

En cualquier caso la capacidad para simular un elemento es una característica de la especie y así, una esponja, la *Dysidea crawshayi*, acumula el titanio, mientras que otra, la *Dysidea etheria*, no lo hace. Ciertas ascidias, como la *Ascidia ceratodes*, concentra el vanadio con el que forma un complejo vanadio-porfirina, y otras, como la *Eudistomarterteri*, lo hacen con el titanio.

Fenómenos análogos ocurren en peces, crustáceos, o moluscos. En uno de estos últimos, el *Pecten maximus*, se encuentran concentraciones de cadmio 10, 16.000, y 5 MM de veces superiores a la del agua, según se considere la concha, el tejido muscular, o el aparato digestivo (12).

Pero debe tenerse en cuenta que la acumulación de microcomponentes en los seres vivos marinos no es sino una situación transitoria que evo-

(9) Kharkar, D.P.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, (285). 1958.

(10) Schutz, D.F. y Turekian, K.K.— *Geochim. Acta*, 29, (259). 1962.

(11) Tatsumoto, M. y Patterson, C.C.— "Earth Science and Meteoritics", North Holland Publ. Co. Amsterdam. 1963.

(12) Mullin, J.B. y Riley, J.P.— *J. Mar. Research*, 13, (3989). 1956.



luciona tan pronto muere el ser, lo que determina un retorno más o menos total al agua, por redisolución, si bien queda alterada la homogeneidad en el medio, dado que el fenómeno culmina en el fondo marino, a profundidad muy distinta de donde se inició.

### c) Micronutrientes

A caballo entre los macro- y micro-componentes se encuentran los iones que resultan imprescindibles para el desarrollo de los organismos inferiores; este carácter justifica que hagamos un apartado especial para ellos.

Nitrógeno y fósforo son los dos micronutrientes fundamentales por su carácter general a todos los organismos pero, junto a ellos, encontramos otros más específicos como hierro, zinc, cobre, cobalto, manganeso, silicio, etc., de los que normalmente se requieren concentraciones mínimas, aunque siempre en una forma de combinación que resulte asimilable.

Actúen o no como micronutrientes, aspectos fundamentales de la presencia de estos últimos elementos en el agua ya han sido comentados, por lo que ahora nos ocuparemos más concretamente de nitrógeno y fósforo.

El nitrógeno se encuentra principalmente en el agua bajo la forma de gas disuelto en equilibrio con la atmósfera, no asimilable por tanto, y en muy pequeña concentración como nitrato, nitrito, y amonio. La relación entre las cantidades totales de una y otra forma viene a ser de 10 a 1.

Pero la distribución de nitrógeno en el medio marino está controlada por una serie de factores biológicos que, con sus reacciones de transformación, relacionan las distintas formas químicas, constituyendo el llamado ciclo marino del nitrógeno en el que se conjugan atmósfera, aves marinas, placton, bacterias, etc., en una interrelación compleja que, debe destacarse, no es totalmente cerrada, ya que se estima que cada año se sepultan en los sedimentos del fondo marino unos 10 MM tons de nitrógeno.

Las aguas dulces continentales son las que aportan al mar la mayor parte del nitrógeno fijo —no molecular— en cantidades muy superiores (unos 80 MM tons) a las pérdidas por sedimentación, ya que se ha comprobado que la actividad en el mar de organismos fijadores de nitrógeno es casi nula, pues ni algunas *Clostridium* existentes disponen de la energía necesaria (13), ni hay *Azotobacter* (14), y sólo algunas especies

(13) Nutman, P.S.—Symp. Soc. Exp. Biol., 13, (42). 1959.

(14) Wood, E.—“Microbiology of Oceans and Estuaries”. Elsevier, Amsterdam. 1967.

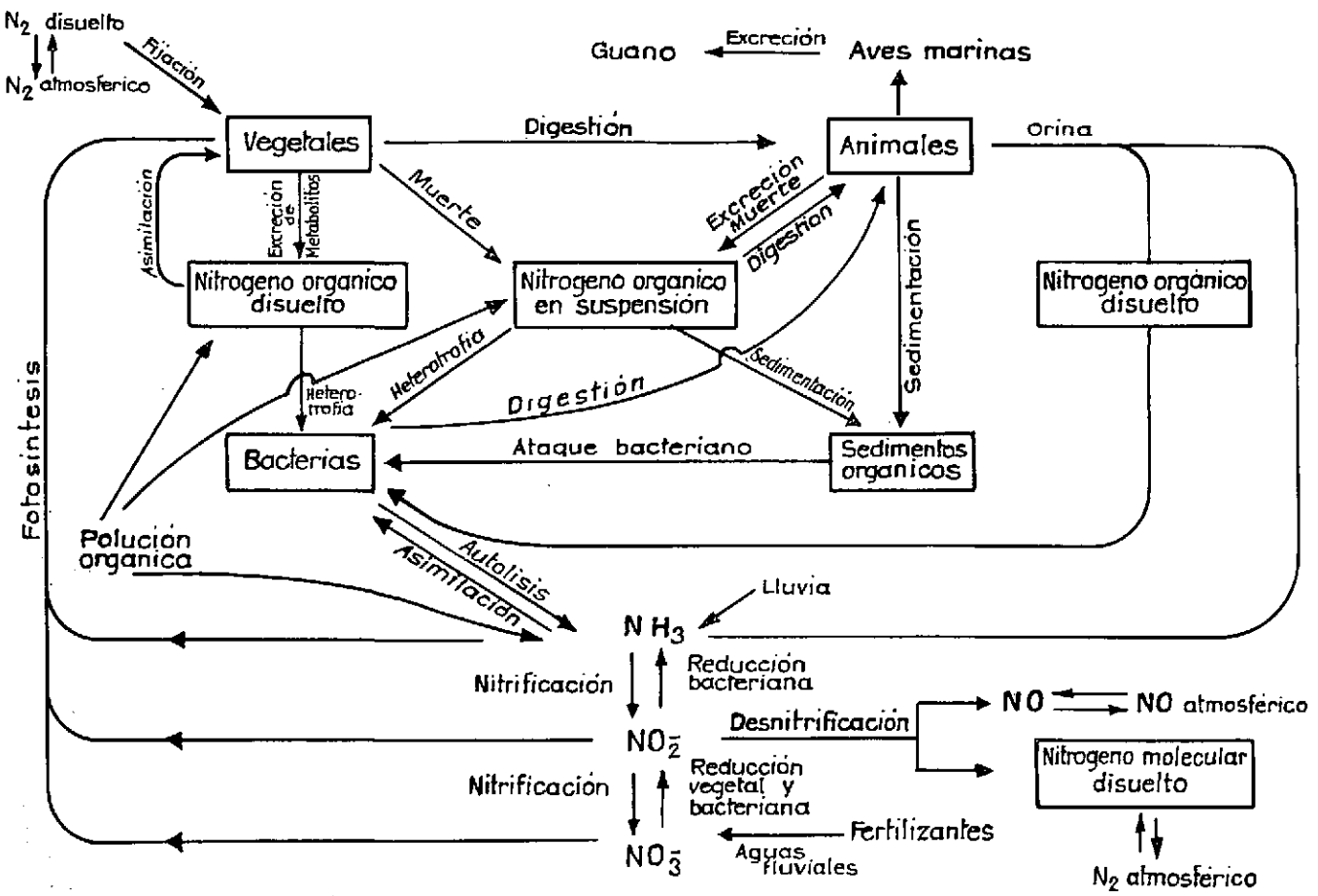


Figura 1.—Ciclo marino del nitrógeno.



de fitoplacton (15) y algas azules (16) son capaces de realizar la fijación.

Por su parte, los procesos de asimilación del nitrógeno fijado, o de regeneración al agua del que se encuentra como materia orgánica, difieren muy poco de los generales en la naturaleza (17), por lo que en pro de evitar una enorme extensión a esta lección prescindimos de su consideración.

En lo referente al fósforo, se encuentra que prácticamente todo el disuelto lo está en forma de combinación inorgánica y, más concretamente, como ión ortofosfato. Así, en un agua de pH 8 y salinidad normal, el 87 % del fósforo está como  $\text{PO}_4\text{H}^{-2}$ , el 12 % como  $\text{PO}_4^{-3}$  y un 1 % como  $\text{PO}_4\text{H}_2^{-}$ , correspondiendo los cationes a  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ .

No obstante, destacamos la existencia de cantidades apreciables pero variables de fósforo en combinaciones orgánicas del tipo de azúcares, fosfolípidos, fosfonucleótidos, y ácidos aminofosfónicos, si bien estos compuestos aparecen casi siempre en las capas más superficiales del océano.

Al igual que ocurre con el nitrógeno, los diversos estados del fósforo en el mar se encuentran integrados en un ciclo que, debido a que este elemento aparece siempre con el grado de oxidación + 5, es mucho más simple, según puede observarse. Este ciclo es, como el del nitrógeno, abierto, ya que cierta parte del elemento se transforma en fosforita que queda insolubilizada o, incluso, fuera del medio marino. El fósforo que así se pierde es compensado por la aportación del disuelto en las aguas interiores que vierten al mar.

#### d) Gases disueltos

Puede decirse que todos los gases presentes en la atmósfera lo están asimismo en el agua del mar, y entre ellos los tres macrocomponentes, nitrógeno, oxígeno, y dióxido de carbono, son los únicos que ofrecen cierto interés. acentuado especialmente en los dos últimos que tienen una relación directa con los fenómenos químicos y bioquímicos del medio.

La concentración de oxígeno en las capas superficiales del mar es, lógicamente, la que corresponde al equilibrio de disolución física con la presión parcial del gas en la atmósfera en relación, claro está, con las condiciones de la interfase agua-aire y con la temperatura y salinidad del líquido.

Pero, conforme se profundiza, el aporte de gas es menor, y los múl-

(15) Dugdale, R.C. y Goering, J.J.—*Limnol. Oceanography*, 12 (196). 1967.

(16) Dugdale, R. C. y Goering, J.J.— *Ibid.*, 9, (507). 1964.

(17) Riley, J.P. y Chester, R.— "Introduction to Marine Chemistry". Academic Press. Londres. 1971.

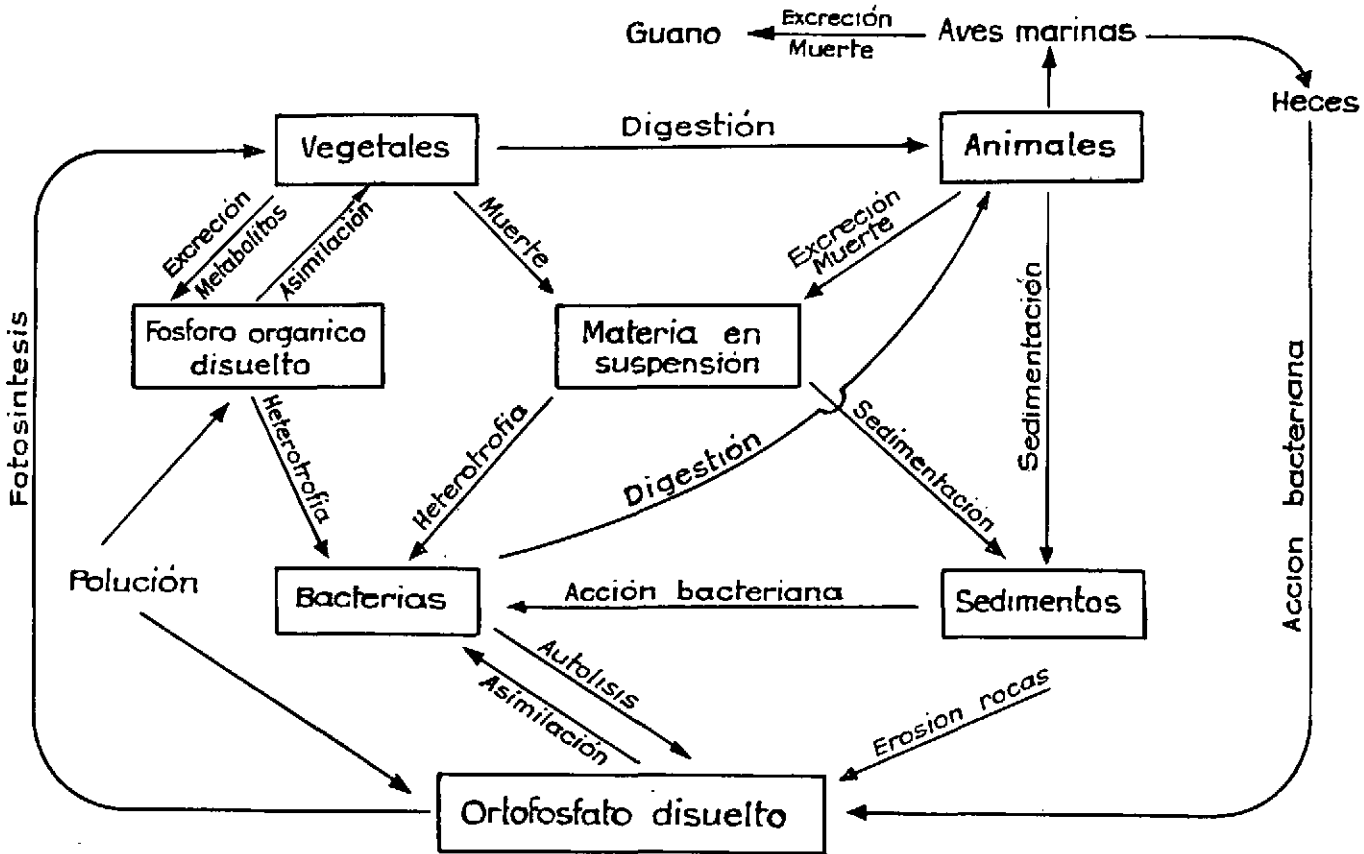


Figura 2.—Ciclo marino del fósforo.

tiples procesos biológicos que consumen oxígeno —la autodepuración de impurezas orgánicas, es, por ejemplo, uno de ellos— determinan una reducción de su concentración que pasa por un mínimo para aumentar, por debajo ya de los 1.000 m, en las zonas en que los procesos biológicos de oxidación se atenúan, y a las que llegan corrientes de agua fría procedentes muy directamente de altas latitudes. La Figura 3 da idea de esta secuencia de distribuciones en tres zonas del océano.

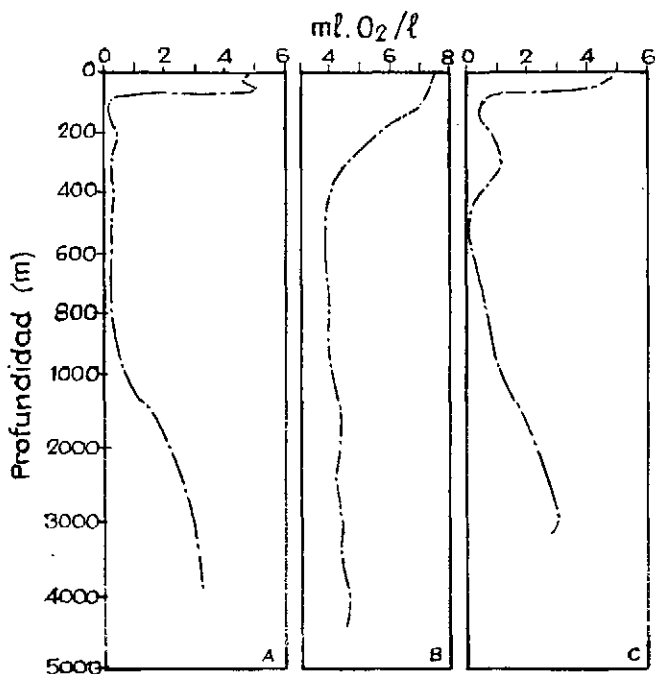
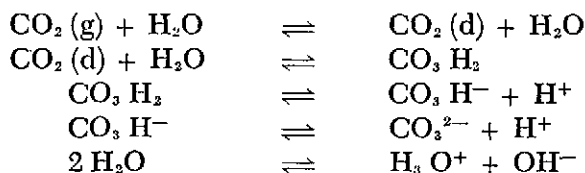


Figura 3.—Concentraciones de oxígeno molecular en el agua en función de la profundidad. A) Pacífico tropical oriental; B) Antártico; C) Pacífico tropical occidental.

La situación es mucho más compleja para el dióxido de carbono que, aparte de intervenir tanto o más que el oxígeno en procesos biológicos, guarda relaciones de equilibrio con los iones procedentes de la autoprotólisis del agua, o de la disolución de las sales disueltas. Son reacciones representativas de estos fenómenos:



complicadas con la presencia de iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ , y con la reacción:



que puede darse a pH 8 y superiores en gran extensión.

En conjunto, es el pH de la disolución la característica que se puede relacionar más directamente con la situación del  $\text{CO}_2$  en el agua de mar, según se indica en la Figura 4 (18).

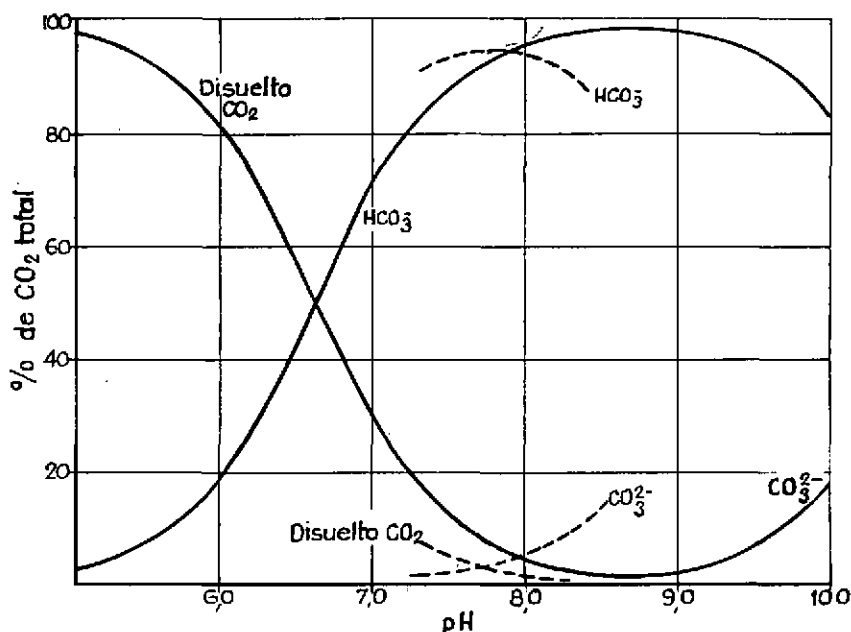


Figura 4.—Distribución cuantitativa del  $\text{CO}_2$  en el agua en función del pH a  $0^\circ\text{C}$ . Línea continua: agua destilada. Línea de trazos: agua del mar ( $S = 35\text{‰}$ ).

Se encuentra que en las aguas superficiales no se alcanza sino muy excepcionalmente la concentración de  $\text{CO}_2$  que correspondería al complejo equilibrio planteado. Tal hecho no puede extrañar ya que, aunque ésta sea la zona de más íntimo contacto con la atmósfera, es también la de máxima actividad biológica y la que acusa más amplios cambios de temperatura, con su repercusión sobre la solubilidad. En estas zonas se han establecido claramente variaciones con la estación climatológica o con la hora y así (19), durante la primavera, la fotosíntesis supera a la

(18) Saruhashi, K.— Pap. Met. Geophysic, Tokyo, 6, (38). 1955.

(19) Takahashi, T.— J. Geophysic Research, 66, (477). 1961.



respiración, lo que determina que el contenido en  $\text{CO}_2$  baja aunque no tanto como cabría esperar, pues se compensa algo por la elevación de temperatura. En invierno, la respiración y la putrefacción de los organismos muertos predominan en el ciclo biológico, y su producción de  $\text{CO}_2$  compensa con exceso la influencia perjudicial de la baja temperatura. Se encuentra así una mínima concentración de dióxido de carbono en junio y máxima en enero.

Las variaciones con la hora solar son mucho menos acusadas, y se concretan a muy pocos metros de profundidad, encontrándose un máximo de mediodía que parece justificarse simplemente por la mayor temperatura.

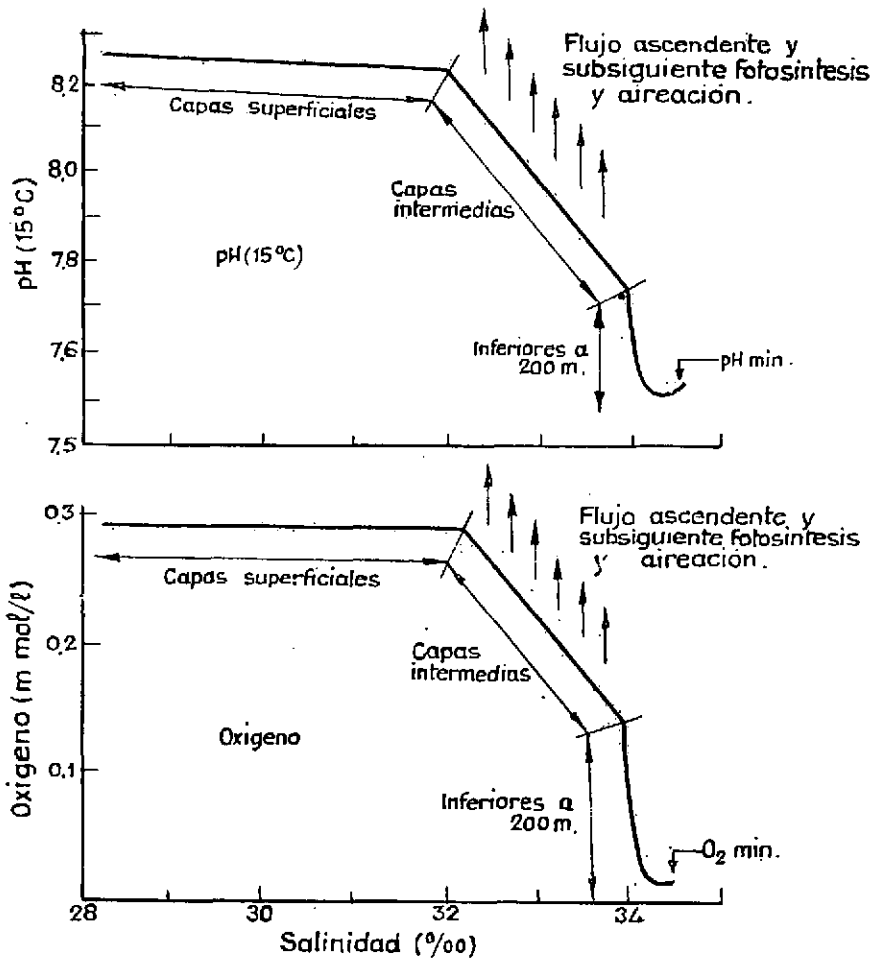


Figura 5.—Relación simplificada pH-oxígeno-salinidad.

En las aguas profundas a las que el  $\text{CO}_2$  llega con gran dificultad la fuente de este gas está en la oxidación de la materia orgánica que llega de la superficie. La mayor parte de estos fenómenos ocurren en los primeros cientos de metros y así, entre los 500 y 1.000 m. suele encontrarse un máximo de  $\text{CO}_2$ , y mínimo de pH, que viene a coincidir con el mínimo de oxígeno antes apuntado.

#### e) Materia orgánica disuelta

Los especialistas en oceanografía entienden como materia orgánica disuelta la que lo está efectivamente más aquella que, formando suspensión, tiene un tamaño de partícula inferior a 0,5 micras. La primera supera de ordinario a la segunda en 10 ó 20 veces.

La concentración total de estos materiales no excede nunca de 3 ppm. de carbono, pero su importancia como fuente de alimentos, vitaminas, y energía para organismos inferiores es grande.

El origen de estas sustancias es muy diverso, pero se concreta fundamentalmente:

- en los aportes de los ríos que contienen materiales húmicos y otros productos de descomposición en proporciones de hasta 20 ppm. de carbono, así como productos residuales de industrias, alcantarillados, etc.;
- en las excreciones del zooplacton y de animales marinos superiores, que aportan fundamentalmente productos nitrogenados, con urea, ácido úrico y aminoácidos;
- en la excreción de algas y fitoplacton, que liberan al medio acuoso una parte considerable de sus metabolitos extracelulares producidos en la fotosíntesis. Da idea de la importancia de esta distribución que, algunas especies de fitoplacton (20) lleguen a liberar hasta el 25 % del carbono fijado, aunque la mayoría ceden entre el 3 y el 6 %.

En conjunto, resulta difícil hablar de una composición más o menos fija del mar en lo que a estas especies se refiere pero, a título representativo, puede darse la Tabla IV en la que se resumen especies orgánicas más frecuentemente localizadas.

---

(20) Hellebust, J.A.— *Linnol. Oceanogr.*, 10, (192). 1965.

T A B L A I V.—Compuestos orgánicos en el agua de mar.

*Hidratos de carbono:*

Pentosas, Hexosas, Acido oxidroascórbico

*Proteínas, aminoácidos y sustancias relacionadas:*

De los dos últimos tipos destacan:

Metionina	Purina	Acido aspártico
Isoleucina	Valina	Arginina
Histidina	Urea	Serina
Adenina	Fenilalanina	Cistina
Treolina	Leucina	Glucosamina
Triptófano	Tirosina	Lisina
Prolina	Acido glutámico	Ornitina

*Acidos carboxílicos:*

Laúrico	Esteárico	Láctico
Mirístico	Oleico	Glicólico
Miristoleico	Linoleico	Cítrico
Palmitico	Acético	Málico
Palmitoleico		

*Acidos fenólicos:*

Siríngico  
p-Hidroxibenzóico

*Acidos húmicos*

*Hidrocarburos*

*Compuestos biológicos activos:*

Vitamina B-12  
Tiamina

Puede decirse que aminoácidos, ácidos carboxílicos, e hidratos de carbono son los grupos de especies más frecuentes y que su concentración se fija muchas veces en el nivel inferior correspondiente al posible aprovechamiento por las bacterias del medio.

Pero la mayor parte de la materia orgánica disuelta no está formada por especies sencillas como las citadas, sino que se integra en lo que podríamos llamar un "humus marino" formado por fenómenos de polimerización de las especies simples, que suele denominarse "gebstoff" (sustancia amarilla) por la tonalidad que da a las aguas en que se encuentra.

Su naturaleza compleja y macromolecular hace que este material no sea atacable por las bacterias del medio, y que su eliminación se haga, normalmente, por precipitación gradual.

No considerando oportuno extendernos en más consideraciones sobre este tipo de materia orgánica, destaquemos solamente la enorme importancia ecológica que tiene en funciones de promoción e inhibición de múltiples fenómenos biológicos marinos.

### Los sólidos en suspensión

Suele conceptuarse como sólido en suspensión toda partícula mayor de 0,5 micras no depositable en el fondo marino, lo que hace que se agrupen en este epígrafe todo tipo de animales marinos, desde los más simples, como el fitoplacton unicelular, hasta los más complejos y organizados como los grandes peces y mamíferos acuáticos.

Del total de estas materias los sólidos "no vivos", humus, residuos vegetales, detritus animales, etc. constituyen la mayor parte, ya que alcanzan concentraciones de 125 mg de carbono/m<sup>3</sup>, seguidos del fitoplacton con 20 mg C/m<sup>3</sup> y del zooplacton con 2 mg C/m<sup>3</sup> (21). Estos datos ilustran sobre la mínima importancia del zooplacton y de los peces, que no superan a aquél en el conjunto de materiales orgánicos del mar, sobre todo si se comparan con el contenido de materia orgánica disuelta que alcanza a veces 1.000 mg C/m<sup>3</sup>.

El poco interés industrial que tiene la materia orgánica disuelta frente a la importancia de la materia viva creemos justifica que tratemos sólo esta última, y siempre con la concisión aceptable a una lección no biológica.

#### a) Fitoplacton

Las algas microscópicas, que conocemos como fitoplacton, constituyen el eslabón primario en la cadena de producción de materia orgánica del mar. La base de este hecho está en la fotosíntesis, fenómeno por el cual el dióxido de carbono y los micronutrientes del agua son transformados, con consumo de energía luminosa, en especies orgánicas complejas de elevado contenido energético. El proceso no es exclusivo de estas especies, y las grandes algas lo desarrollan asimismo pero su contribución a la producción total es mínima, ya que su acción se restringe a las aguas muy iluminadas de profundidad no superior a los 50 m. Cabe destacar, no obstante, que la fotosíntesis no es el sistema de alimentación general del fitoplacton ya que junto a las especies *fitotróficas* se encuentran las que se nutren exclusivamente de materias inorgánicas, *autotróficas*, las que precisan irremediamente de ciertos nutrientes específicos, como vitaminas, *auxotróficas*, etc. También las hay que captan sus elementos nutrientes de las especies orgánicas disueltas o de los residuos del fitoplacton muerto, *fagotropos*, o que, al poseer pigmentos fotosintéticos, son capaces de nutrirse con o sin luz, *facultativos*.

En la Figura 6 se exponen algunos tipos de algas fitoplactónicas.

(21) Mc Allister, C.D., y Parsons, T.R.— Linnol. Oceanograf., 6, (237). 1961.

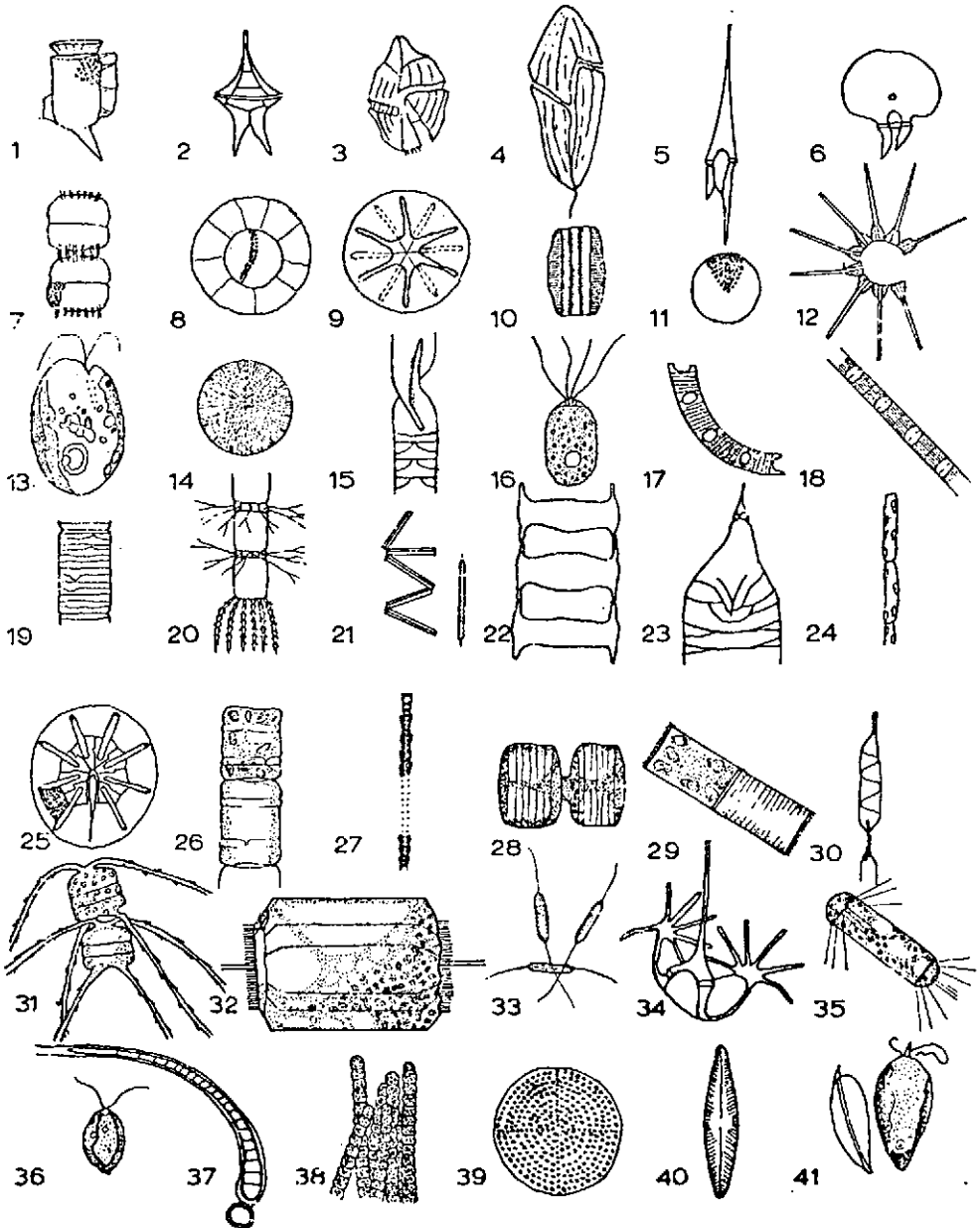


Figura 6.—Algunos ejemplos de algas planctónicas marinas: 1, *Dinophysis*; 2, *Peridinium*; 3, *Gonyaulax*; 4, *Gyrodinium*; 5, *Ceratium furca*; 6, *Ceratium cephalotum*; 7, *Stephanopyxis*; 8, *Planktoniella*; 9, *Asterolampra*; 10, *Pseudoeunotia*; 11, *Actinocyclus*; 12, *Asterionella*; 13, *Chroomonas placoidea*; 14, *Thalassiosira nordenskiöldii*; 15, *Rhizosolenia alata*; 16, *Carteria oliveri*; 17, *Eucampia zodiacus*; 18, *Skeletonema costatum*; 19, *Guinardia*; 20, *Bacteriastrium*; 21, *Thalassionema*; 22, *Climacodium*; 23, *Rhizosolenia*; 24, *Leptocylindrus*; 25, *Asteromphalus*; 26, *Bacteriosira*; 27, *Thalassiothrix*; 28, *Porosira glacialis*; 29, *Detonula confervacea*; 30, *Rhizosolenia*; 31, *Chaetoceros convolutum*; 32, *Ditylum brightwellii*; 33, *Nitzschia closterium*; 34, *Ceratium ranipes*; 35, *Corethron criophilum*; 36, *Dunaliella*; 37, *Calothrix*; 38, *Trichodesmium*; 39, *Coscinodiscus*; 40, *Navicula*; 41, *Prorocentrum*.

Creemos que los dos aspectos que pueden resultar más interesantes del fitoplacton como fuente de materias primas son su composición globalizada, y su capacidad de formación de materia, lo que se denomina velocidad de producción primaria.

Respecto a la primera, al existir tantas variaciones de composición como especies, nos limitamos a dar una tabla indicativa de algunas de ellas. Tabla V, (22), de la que podemos destacar la alta riqueza protéica de algunas especies, alrededor de un 50 %, y los apreciables contenidos en carbohidratos, 30 % aproximadamente, y grasas, un 10 % de promedio.

El contenido en fitoplacton del agua de mar se expresa habitualmente en los medios oceanográficos como los mg de carbono equivalente a algas vivas existentes en 1 m<sup>3</sup> de agua, mientras que la velocidad de producción primaria indica los mg de carbono inorgánico fijado por fotosíntesis en 1 m<sup>3</sup> de agua cada hora o, considerando que el fenómeno se da hasta profundidades medias, por 1 m<sup>2</sup> de superficie marina. Debe distinguirse entre la velocidad bruta, que es la que acabamos de definir, y la neta, que descuenta de la anterior el carbono eliminado por la respiración.

---

(22) Parsons, T. R. y Stephens, K.— J. Fish Res. Bd. Can., 18, (1011). 1961.



T A B L A V.—Análisis aproximado de algunas algas. (Parsons y otros. Deep Sea Res. 8, 211. 1961).

Especies	METABOLITOS (porcentaje de peso seco)					Total
	Proteína	Carbohidrato	Grasa	Pigmentos	Cenizas	
<b>Clorifíceas</b>						
<i>Tetraselmis maculata</i>	52	15'0	2'9	2'1	23'8	96
<i>Dunaliella salina</i>	57	31'6	6'4	3'0	7'6	106
<b>Crisofíceas</b>						
<i>Monochrysis lutheri</i>	49	31'4	11'6	0'8	66'4	99
<i>Syracospluera carterae</i>	56	17'8	4'6	1'1	36'5	116
<b>Bacillariofíceas</b>						
<i>Chaetoceros</i> sp.	35	6'6	6'9	1'5	28'0	78
<i>Skeletonema costatum</i>	37	20'8	4'7	1'8	39'0	103
<i>Phacodactylum</i> tricornutum	33	24'0	6'6	2'9	7'6	73
<b>Dinofíceas</b>						
<i>Amphidinium carteri</i>	28	30'5	18'0	2'4	14'1	93
<i>Exuviella</i> sp.	31	37'0	15'0	1'1	8'3	92
<b>Mixofíceas</b>						
<i>Agmenellum</i> quadruplicatum	36	31'5	12'8	1'5	10'7	93





Lógicamente la velocidad de producción primaria está en relación con múltiples factores ambientales.

La luz es sin duda el más destacado ya que resulta controlante del fenómeno. Por ello, junto a la situación atmosférica de cada momento y la hora solar, la profundidad del mar se vincula directamente al desarrollo del fitoplacton que, habida cuenta de la retención de energía por las moléculas de agua y las especies disueltas, se perjudica por este factor hasta el punto de anularse a determinado nivel, que define la zona eufótica, en la que la fotosíntesis supera a la respiración.

Se da no obstante un hecho aparentemente curioso en este sentido, y es la disminución de la fotosíntesis a valores muy altos de intensidad radiante recibida, como consecuencia de la foto-oxidación de la clorofila y del sistema enzimático lo que determina que, según se observa en la Figura 7 (23), exista una intensidad media en la que se hace máxima la fotosíntesis,

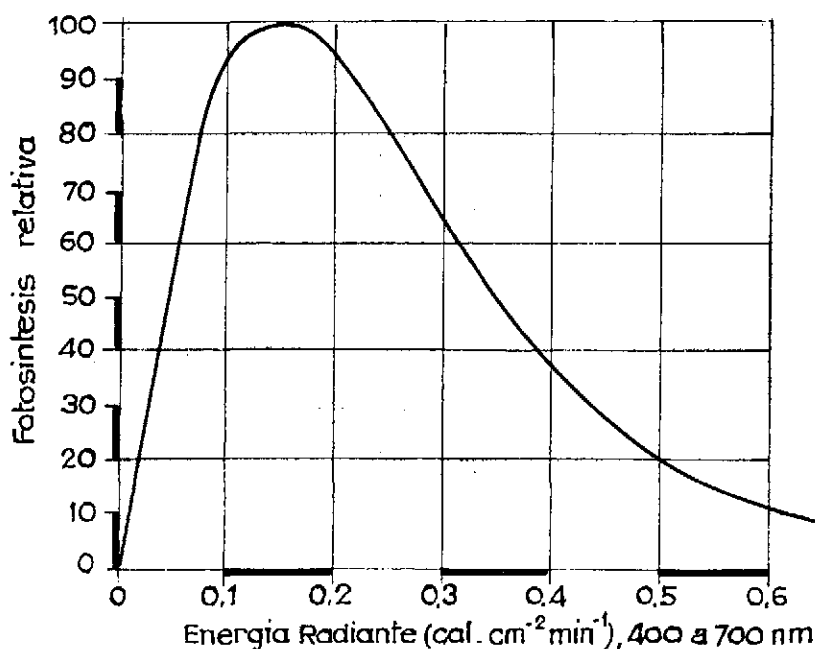


Figura 7.—Relación entre intensidad de luz y fotosíntesis del fitoplacton.

y que en zonas de solación intensa, la máxima producción marina se da a unos pocos metros de profundidad, aunque existe una amplia diversificación en la adaptación de distintas especies de fitoplacton

(23) Currie, R.—Proc. Roy. Soc. A., 265, (341). 1962.

a intensidades de luz también distintas, lo que viene a ser sinónimo de profundidad variable.

Por otra parte, la longitud de onda de la luz recibida también es un factor controlante y, como se observa en la Figura 8, por debajo de 400 nm y encima de 700 nm se inhibe el desarrollo del fitoplacton. (24 y 25).

La temperatura es otro factor influyente en la evolución de la fotosíntesis, aunque se encuentran especies adaptadas, cada una en su caso, a temperaturas de desarrollo entre  $-2^{\circ}\text{C}$  y  $35^{\circ}\text{C}$ . Es un hecho comprobado que la capacidad de aclimatación de cada especie a condiciones térmicas distintas de las habituales es bastante pobre y así, una elevación de 10 a  $15^{\circ}\text{C}$  no se suele soportar de ordinario, así como disminuciones de 15 a  $25^{\circ}\text{C}$ , si son muy rápidas.

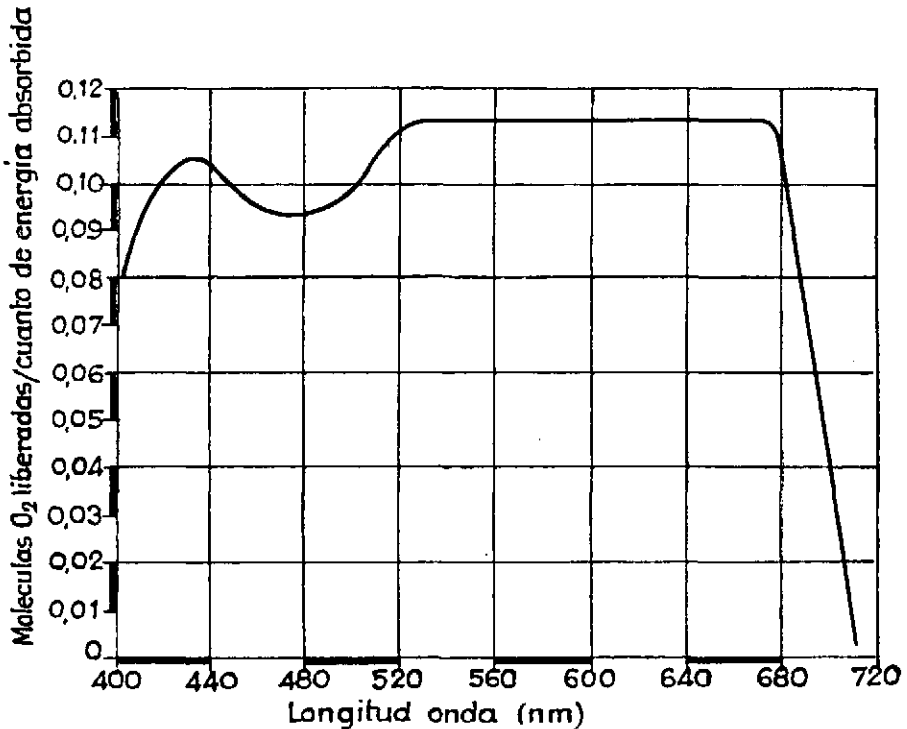


Figura 8.—Rendimiento de la fotosíntesis en función de la longitud de onda de la luz.

Se ha observado, y debe destacarse por su trascendencia para un potencial cultivo del fitoplacton, que una adaptación de ciertas especies

(24) Mc Leod, G.C.— *Physiol. Plant.*, 15, (581). 1962.

(25) Rabinowitch, E.I.— *Science*, N. Y., 132, (422). 1960.

a vivir en aguas con temperaturas 10°C más altas que las habituales puede producir incrementos de hasta el 40% en la velocidad de producción (26).

Los iones presentes en el agua juegan también, lógicamente, un importante papel en el desarrollo del fitoplacton y entre ellos, si bien la mayor o menor salinidad total ejerce una cierta influencia que normalmente se supera por la adaptación progresiva de las especies al medio, son sin duda los micronutrientes los que destacan, principalmente fósforo y nitrógeno que, como ya se indicó, pueden asimilarse en muchas formas aunque son las de nitrito o nitrato, y la de fosfato, las habituales. La deficiencia de estos elementos es crucial para el desarrollo, puesto que lo paraliza, y el exceso provoca el conocido fenómeno de la eutroficación, que es una de las consecuencias de la contaminación de las aguas y que, por una proliferación anormalmente alta de las algas, trae consigo una deficiencia de oxígeno que impide la vida animal.

Sicilio, hierro, manganeso, zinc, y otros muchos elementos juegan un papel más o menos amplio, pero siempre importante en el crecimiento del fitoplacton.

Cabría destacar por último la influencia muy concreta en el desarrollo de ciertas especies de la presencia de sustancias orgánicas disueltas como vitaminas (la B<sub>1</sub> y B<sub>12</sub>), ácido ascórbico, cistina, etc. (27) que, al parecer, no pueden ser sintetizadas por los vegetales.

En conjunto, no resulta fácil dar valores concretos sobre capacidad de producción del mar en lo que al fitoplacton se refiere por lo que, a título meramente indicativo, citaremos producciones de 0,5 a 1 g C/m<sup>2</sup>. día para zonas muy fértiles, y no más de 0,2 g C/m<sup>2</sup> día como promedio. Quizá pueda parecer muy baja, pero no está tan lejos de los 1 a 2 g C/m<sup>2</sup>. día de los cultivos de trigo. o de los 2 a 3 g C/m<sup>2</sup>. día de los pinares jóvenes. Y hay que contar en todo caso con que la superficie del mar es unas diez veces mayor que las tierras productivas, lo que nos lleva a una producción marina muy superior a la estimada de la tierra que es de 10<sup>10</sup> tons C/año (28).

## b) Zooplacton

La producción secundaria de materia en el mar se realiza, con base en el fitoplacton, a través de una serie de etapas, bastante variadas según casos, en la que puede encontrarse zooplacton herbívoro o carnívoro, o animales superiores de cualquiera de los dos tipos.

(26) Wimpenny, R.S.—Report Proc. Verb. Cons. Perm., 144. (70). 1958.

(27) Belser, W.L.— "The Sea", vol. 2. Interscience. 1963.

(28) Ryley, G.A.— Am. Scientif., 32, (129). 1944



Los estudios hechos sobre el zooplacton resultan mucho menos concretos que los del fitoplacton dado que su autonomía de movimientos y la diversidad de su naturaleza y composición obligan a un estudio específico de cada especie.

Se sabe, no obstante, que las zonas de alta concentración en fitoplacton lo son asimismo en zooplacton lo que indica la gran importancia que tiene este último en el control de la producción marina, y en el fenómeno de la regeneración de micronutrientes.

El poco interés que el zooplacton ofrece al beneficio industrial del mar nos disculpa de extendernos más en consideraciones sobre estas especies.

Otro tanto cabría decir de todos los animales marinos superiores: peces, crustáceos, moluscos y mamíferos que, aunque presentan ciertos aprovechamientos de tipo industrial no directamente alimentarios en sí mismos o en los subproductos, precisarían de un tipo de estudio bio-ecológico que obviamente no podemos incluir aquí.

### El fondo marino

Puede decirse que el fondo del mar está formado básicamente por una masa rocosa inferior, compacta, y análoga a la que constituye las rocas primitivas de la superficie seca, y una capa de sedimentos con un espesor medio estimado de 500 m, que supera los 1.000 m en determinadas zonas, principalmente en las grandes fosas oceánicas.

En cualquier caso, resulta curioso que la capa sedimentaria sea en todas las muestras estudiadas hasta ahora geológicamente joven, siempre pre-jurásica, hecho éste que podría justificarse admitiendo una consolidación total de sedimentos muy antiguos que se habrían transformado metamórficamente en rocas compactas, o bien que la sedimentación pre-jurásica se desarrolló con una velocidad muy pequeña, lo que determinaría la existencia de una capa despreciable de sedimentos antiguos.

Ya hemos planteado anteriormente el origen de la fracción orgánica de los sedimentos en relación con la materia orgánica disuelta y viva. También lo hicimos aunque muy parcialmente con la inorgánica en cuanto puede derivarse de procesos de precipitación en el medio acuoso (fracción autigénica) pero, sin duda, la mayor contribución a la formación de los sedimentos está en la erosión de la capa superior de la litosfera que origina las partículas sólidas base del sedimento. Y decimos base porque es frecuente que estas partículas, llevadas hasta el mar por ríos, glaciares, viento y animales, y distribuidas en él por las corrientes, sufran fenómenos de hidratación o hidrólisis (29) que provocan en la red cristalina superficial la introducción de iones  $H_3O^+$  u  $OH^-$ , según la insaturación electrostática que haya quedado en el material fraccionado.

La naturaleza de los materiales sedimentados es tan diversa que resulta casi imposible hacer una clasificación completa de los mismos pero, entre las varias propuestas, quizá resulte la más lógica la de Goldberg (30) que los divide según su origen en *litógenos*, procedentes de la erosión; *cosmógenos*, sólidos de origen extraterrestre; *hidrógenos*, formados en el seno del medio acuoso; y *biógenos*, residuo de los seres vivos.

No podemos detenernos aquí en la consideración de todos los componentes. Lo haremos sólo de los que tienen, o pueden tener, un aprovechamiento industrial, citando si acaso los más importantes entre los demás, por dejar constancia de su existencia.

Entre estos últimos, dentro de los materiales *litógenos*, encontramos los fragmentos de rocas sin transformar, el cuarzo, las cuatro variedades

(29) Nicholls, G.D.— Science Progress LI, 12, (201). 1963.

(30) Goldberg, E.D.— Jour. Geol., 62, (249). 1954.

de arcillas predominantes en este caso: clorita, illita, caolinita y montmorillonita, y los feldespatos.

a) Fosfatos submarinos.

Estos materiales pueden tener un origen hidrógeno o biógeno, aunque estos últimos resultan muy escasos. Casi todos los depósitos se encuentran en zonas próximas a la costa y a no más de 1.000 m de profundidad, y su conformación es la de nódulos, pellets, o roca fosfórica típica. Los primeros destacan por su especial compacidad y consistencia (densidad 2,8) ofreciendo en su interior una aparente falta de estructura, con inclusión de impurezas de carbonatos, silicatos, etc.

La composición química más frecuente en los fosfatos submarinos es la de carbonato-flúor-apatitos, con una mayor proporción de hidroxicarbonato-apatitos, pudiendo decirse en conjunto que la estructura de la francolita es la más análoga,  $(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{OH})_3 \text{F}, \text{Ca}_5$ , pero con sustituciones de Ca por Mn, Mg, Sr, Na y tierra raras, y de  $\text{PO}_4^{3-}$  por  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{SiO}_4^{4-}$  (31). En la Tabla VI se da la composición promedio, muy uniforme por otra parte en todo el yacimiento, de nódulos de fosforita de la Costa Californiana, en EE. UU., relacionada con la de minerales de los dos yacimientos de mayor capacidad de producción actual en el mundo, los de las penínsulas de Florida y Kola en EE. UU. y Rusia, respectivamente.

TABLA VI.—Composición de nódulos de fosforita de distintas procedencias (% peso).

Constituyentes	Mar			Tierra	
	Forty Mile Bank	Santa Mónica Canyon	Otros Bancos	Florida	Rusia
CaO	47'4	45'4	46'6	36'4	27'9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29'6	29'2	29'1	31'3	17'9
(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0'43	0'3	0'7	12'7	3'5
CO <sub>2</sub>	5'91	4'01	4'54	2'2	3'7
F	3'31	3'13	3'15	2'0	2'0
Orgánicos	0'10	1'90	0'44	6'2	3'2
Insoluble en HCl	2'59	3'57	3'57	—	—

(31) Kramer, I.R.— Abs. Second Intern. Oceanog. Cong. Moscow, r.z.l. 1966.

Los depósitos de fosfatos de origen hidrógeno han podido constituirse según dos mecanismos, sin que hasta el momento se haya definido uno como el verdadero, o la posibilidad de que ambos hayan contribuido.

Según la teoría de la precipitación (32), el fósforo disuelto que ha sido asimilado por el fitoplacton es devuelto a la disolución en forma de iones ortofosfato cuando los organismos mueren, al disolverse en las condiciones de temperatura y pH de las aguas profundas, siendo llevado hasta las aguas superficiales por las corrientes ascendentes. Este fenómeno transporta los iones fosfato hacia zonas de menor presión parcial de CO<sub>2</sub> y más alto pH, condiciones en las que precipita el fosfato. Se apunta también la posibilidad de que las aguas de los ríos que han circulado por zonas calcáreas, con su alto pH, puedan forzar la precipitación. De todas formas, no son del todo convincentes los argumentos que se manejan en torno a esta sobresaturación del agua en ortofosfatos y hay investigadores (33) que, al descubrir la gran antigüedad de los nódulos de fosfatos, situada en el Mioceno-Plioceno, descartan una formación continuada, aunque reconocen que el mecanismo apuntado puede haberse dado en esos períodos geológicos. Siempre existe, no obstante, una relación entre la presencia de depósitos de fosfatos y una mayor concentración de sus iones en el agua, aunque no en todos los casos hasta el nivel de saturación.

La segunda teoría que apuntábamos (34) plantea la posible sustitución paulatina de iones carbonato sedimentados por iones fosfato, hecho de viabilidad demostrada en sistemas sintéticos y que explicaría la existencia de los carbonato-apatitos.

#### b) Manganeso nodular.

La presencia de minerales de manganeso, acompañado de grandes cantidades de hierro, y de menores de otros varios metales como níquel, cobalto, cobre, zinc, plomo, molibdeno, etc., en los materiales sedimentarios es de enorme importancia, tanto por la extensión y frecuencia de su aparición, como por el interés potencial de su aprovechamiento.

Su existencia en una gran variedad de sedimentos es un hecho probado, siendo particularmente abundantes en los Océanos Pacífico e Indico donde forman, en algunas áreas, del 20 al 50% del fondo pelágico, estando identificada su existencia en, prácticamente, todos los mares del

(32) Kazakov, A.V.— USSR Sci. Inst. Fertiliser and Insectif. Trans. (142), (95). 1937.

(33) Kolodny, Y. y Kaplan I.R.— Geochim. cosmochim. Acta, 34, (3). 1970.

(34) Tooms, J.S. y Cronan, D.S.— Ocean. Mar. Biol. Ann. Rev., 7, (49). 1969.

mundo (35). Como en ocasiones se llega a encontrar en concentraciones superficiales tan altas como 5.000 tons/km<sup>2</sup>, puede estimarse que en la actualidad el mar nos ofrece aproximadamente 1,5 trillones tons de nódulos de manganeso, aunque poco importa lo que haya puesto que se calcula una velocidad de formación de 10 millones tons/año.

Los nódulos que se conocen corrientemente como ferro-manganosos presentan una coloración entre marrón y negro, y una forma casi esférica de 4 cm día. en ocasiones, con una compacidad apreciable que les confiere una densidad de 2,4 g/ml.

Su estructura química nos presenta una mezcla de Mn<sup>+4</sup> y Mn<sup>+2</sup> (36) y (37). El Mn<sup>+4</sup> forma, como MnO<sub>2</sub>, la red básica del nódulo, con una serie de capas distribuidas al azar, que se ordenan en determinadas zonas de manganita con inclusión de iones Mn<sup>+2</sup> y Fe<sup>+3</sup> coordinados con O<sup>-2</sup>, OH<sup>-</sup> y H<sub>2</sub>O. Es muy frecuente que iones Mn<sup>+2</sup> de la red de manganita sean sustituidos por Fe<sup>+3</sup>, y que iones Mn<sup>+4</sup> de la red principal se cambien por Fe<sup>+3</sup>, compensándose en ambos casos el desequilibrio de cargas por la inclusión como impurezas de otros iones metálicos como Ni<sup>+2</sup> y Co<sup>+2</sup>. Resulta frecuente que el contenido en hierro de los nódulos sea más alto del que es capaz de encajar la red de manganita, y en tales casos los iones ferrosos aparecen como oxidróxidos amorfos o con estructura de  $\alpha$ -FeOOH, goetita. La tonalidad amarillenta de estos oxidróxidos, que son principales componentes de los pigmentos amarillos de hierro de común uso, determina que la sección de los nódulos ofrezca en ocasiones bandas claras y oscuras correspondientes, respectivamente, a altos y bajos contenidos en goetita (38).

Por otra parte, es frecuente que el centro del nódulo esté constituido por un núcleo de composición totalmente distinta de tipo arcilla, cuarzo, o de origen ígneo.

En la Tabla VII se reflejan los contenidos promedio de nódulos de distintas procedencias en los metales más importantes. Debe prestarse atención a los importantes porcentajes de Ni, Cu, Co, Pb, etc., que, apareciendo en el agua del mar a nivel de trazas, se concentran sorprendentemente. Y así, aunque se trate de casos excepcionales, pueden citarse contenidos de 2,5% en cobre, 2% en níquel, 0,2% en cobalto y 35% en manganeso o, en otro depósito, 2,5% en cobalto y 50% en manganeso.

La existencia de los nódulos de manganeso ha sido, y es aún en parte, una apasionante incógnita.

(35) Manheim, F. T.— "Symposium on Marine Geochemistry" Univ. of Rhode Island, Occ. Publ. No 3. 1965..

(36) Buser, W. y Grütter, A.— Schweiz. Min. Petrogr. Mitt., 36, (49). 1956.

(37) Bruser, W.— Int. Oceanogr. Congr. Reprints London. 962.

(38) Arrhenius, G.O.S.— "The Sea", vol. 3, Interscience, N. Y. 1963.



Se cree que el manganeso nodular puede proceder de la erosión terrestre y del vulcanismo submarino, aunque el primer origen debe predominar claramente sobre el segundo que resultaría a todas luces incapaz de aportar las ingentes cantidades de manganeso que hemos citado como presentes en el fondo marino. Para deslindar entre los dos orígenes se ha recurrido a estudiar (39) la aparición en los nódulos de otros elementos de origen volcánico más característico, como el cobalto, encontrándose que en las zonas más próximas a los continentes se dan también las proporciones de cobalto más bajas ( $Mn/Co > 300$ ), mientras que en las zonas profundas del centro del océano la proporción es más alta.

---

(39) Arrhenius, G.O.S. y Mero, J.—*Science*, N.Y., 144, (170). 1964.

T A B L A V I I.—Análisis elemental de nódulos de manganeso de distintas procedencias.

Mn	16'63	19'0	19'18	—	24'2	—	16'3	—	18'97	22'06
Fe	13'11	14'0	12'16	11'4	14'0	15'3	17'5	17'0	11'68	14'58
Ni	0'66	0'46	0'47	0'49	0'99	0'56	0'42	0'68	0'58	0'57
Co	0'42	0'28	0'36	0'39	0'35	0'30	0'31	0'17	0'28	0'34
Cu	0'44	0'55	—	0'39	0'53	0'12	0'20	0'29	0'40	0'33
Pb	0'068	—	—	—	0'090	—	0'10	—	0'10	0'15
Zn	—	—	—	—	0'047	—	—	—	{ 0'04	—
Cr	00016	—	—	—	0'001	—	0'002	—	0'001	0'001
V	0'045	—	—	0'053	0'054	0'047	0'070	0'06	0'044	0'059
Bi	—	—	—	—	—	—	—	—	0'001	—
Be	—	—	—	—	—	—	—	—	0'0003	—
Cd	—	—	—	—	—	—	—	—	0'001	—
B	—	—	—	—	0'029	—	0'03	—	—	0'0295
Ga	—	—	—	—	0'001	—	—	—	0'001	0'0017
Hg	—	—	—	—	0'003	—	—	—	{ 0'0001-	—
Sn	—	—	—	—	—	—	—	—	0'001	0'0011
W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mo	0'034	—	—	0'056	0'052	0'044	0'035	0'054	0'038	0'068
Tl	—	—	—	0'007	—	0'007	—	0'007	0'01	0'007
Se	—	—	—	—	0'001	—	0'002	—	0'001	0'0013
Zr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K	—	—	—	—	0'80	—	0'700	—	—	1'00
Na	—	—	—	—	2'6	—	2'3	—	—	2'55
Mg	—	—	1'47	1'60	1'7	1'8	1'7	1'80	—	1'47
Ca	—	—	1'81	—	1'9	—	2'7	—	—	1'78
Ba	0'227	—	—	—	0'18	—	0'170	—	0'15	0'31
Sr	—	—	—	—	0'081	—	0'09	—	0'06	0'10

Ti	0'797	0'810	0'60	0'81	0'670	0'38	0'800	0'37	—	0'61
Al	—	0'730	2'87	—	2'9	—	3'1	—	—	2'36
Si	—	—	8'05	10'0	9'4	7'2	11'0	8'5	—	8'35
P	—	0'540	0'18	—	—	—	—	—	—	0'28
La	—	—	—	—	0'016	—	—	—	} 0'01- 0'1	0'023
Y	—	—	—	—	0'016	—	0'018	—		0'013
Ce	—	—	—	—	—	—	—	—	} 0'01- 0'5	—
Yb	—	—	—	—	—	—	—	—		0'0025
Zr	—	0'0064	—	—	0'063	—	0'054	—	0'040	0'034



Respecto a la formación de los nódulos existen dos teorías de análoga aunque no del todo firme consistencia. En una (40), se supone que los óxidos de hierro precipitados como coloide en el mar pueden haber constituido una superficie sobre la que se oxiden los iones manganesos en disolución por un proceso de catálisis por quimisorción sin desorción final, como consecuencia de la aparición del bióxido de manganeso insoluble. El agente oxidante sería el oxígeno disuelto en el agua y, según este mecanismo, resulta lógico que la cantidad de manganeso sea mayor en las zonas en que la sedimentación es más lenta, como parece estar comprobado.

Otra explicación (41) sería la de que los océanos se encuentran saturados en hierro y manganeso en las actuales condiciones de pH. Ello determina su precipitación a tamaño coloidal, con la consiguiente emigración hacia el fondo. En este recorrido, las finas partículas pueden, por su enorme desarrollo superficial y sus características químicas, absorber átomos de los restantes metales cuya concentración en el medio está muy lejos de la saturación. La muy probable existencia de cargas eléctricas sobre estas partículas provocaría su mutua aglomeración que evolucionaría hasta la estructura del nódulo con el paso del tiempo en el sedimento.

### c) Otros sedimentos de interés práctico

Son muy variadas las especies mineralógicas interesantes que pueden aparecer, y aparecen de continuo, en los sedimentos marinos ocupando zonas superficiales o capas más o menos concretas que suelen denominarse "placeres".

Oro, platino, diamantes, magnetita, ilmenita, circonio, rutilo, cromita, casiterita, wolframita, plata, arenas siliciosas y calcáreas, etc., son interesantes por su posible utilización industrial.

La formación de estos "placeres" es una consecuencia, clara y simple, del fenómeno de clasificación hidráulica por sedimentación que provoca el mar sobre los sólidos derivados de la erosión terrestre actual o, lo que se cree más probable, pasada, sobre todo de los periodos glaciares (42). El carácter cíclico de estos periodos provoca elevaciones y descensos, también cíclicos, del nivel del mar, y ello justificaría la aparición de capas de composición perfectamente definida. En estos periodos de

(40) Goldberg, E. D. y Arrhenius, G.O.S.— *Geochim. cosmochim. Acta.* 27, (245), 1958.

(41) Hoover, M.—M.S. Thesis in the Univ. of California. 1967.

(42) Mero, J.L.— *Chem. Engineering*, julio L, (73). 1968.



muy bajo nivel de las aguas se producirían asimismo depósitos de ciertos sedimentos frente a las desembocaduras de los ríos, que ahora quedan a una profundidad considerable y a distancia de las costas.

Silicatos y sulfatos son otras especies sedimentadas de carácter hidrógeno, pero su nulo interés práctico hace que no nos detengamos en ellas.

Otro tanto cabe decir de los sedimentos biógenos, en los que destacan silicatos, sulfatos, carbonatos, y materia orgánica. Respecto a estos últimos componentes interesa destacar que la oceanografía actual no relaciona su existencia con la de los depósitos submarinos de hidrocarburos líquidos o gaseosos que son en su origen, aún confuso por cierto, análogos a los yacimientos terrestres.

Por último, entre los sedimentos cosmógenos, citaremos los micro-nódulos de magnetita que, de hecho, se consideran como micro-meteoritos, y que aparecen prácticamente en todos los océanos aunque en proporción bajísima. Su estructura es, fundamentalmente, de hierro metálico, envuelto por una corteza de magnetita formada, posiblemente, por la oxidación al paso por las capas atmosféricas a elevadísima velocidad.

### III.-APROVECHAMIENTO INDUSTRIAL DEL MAR

No es novedad hablar de una íntima vinculación del mar con múltiples facetas de la actividad industrial porque han pasado ya dos siglos desde que Leblanc puso en marcha la gran industria derivada del cloruro sódico, se empezó a extraer el agar-agar de las algas, o se utilizó por primera vez el agua de mar como agente de refrigeración.

Por ello, pienso que no tiene sentido dado el especial carácter de estos momentos, llamar la atención hacia estos aprovechamientos clásicos, conocidos quizá por muchos de ustedes y que, aunque aparecen nuevos porque la tecnología en general y, sobre todo la tecnología química, está en continua evolución, tienen ya definidos sus fines y sus medios, careciendo del interés y la novedad que pueda hacerlos atrayentes a los ojos de expertos y profanos que aquí se hallan reunidos.

Voy a concretarme por ello a lo que podríamos llamar “aprovechamientos de punta”, aquellos que por una u otra razón tienen aún planteado un reto tecnológico y ofrecen esa fresca esperanza de las cosas nuevas.

*Potabilización del agua del mar.*—(44 a 48)

Aspectos de un problema.

La falta de agua dulce es, sin género de dudas, uno de los grandes problemas que tiene planteada la humanidad a corto plazo aunque, ya hoy, presente trágicos caracteres en muchas zonas del planeta.

Pero cabe preguntarse si es correcto hablar de falta de agua bajo un punto de vista global.

Indudablemente esta idea es errónea puesto que el volumen de agua dulce existente sobre la Tierra en lagos, ríos y corrientes subterráneas se estima como prácticamente constante a lo largo de los últimos años, y superior en muchas veces al consumo actual. El problema se plantea pues como de distribución imperfecta y deficiente utilización, fomentadas día a día por los siguientes factores:

- El aumento de la población mundial, cuya repercusión no merece comentario por obvia.
- La elevación del nivel de vida, que trae consigo mejoras en la alimentación con importantes aumentos del consumo de carne y vegetales. Debe tenerse en cuenta que la producción de kilo y cuarto de pan (peso seco), que sería el mínimo necesario para sustentar la vida humana en el supuesto de que esta dieta fuese suficiente, precisaría de 1 m<sup>3</sup>/día de agua, y que la introducción de 1/2 kg. de proteína en esta dieta elevaría ese consumo primario a 8 m<sup>3</sup>/día (43).
- Otra manifestación de esta elevación del nivel de vida es la paulatina extensión del agua corriente en los núcleos urbanos y el aumento en el número de electrodomésticos, factor este último que, se calcula, eleva en un 70 % el consumo de agua de una familia.
- El consumo industrial, que demanda del agua como materia prima (fabricaciones de sulfúrico, nítrico, etc), agente de transporte (industria papelera), y agente de refrigeración (refinerías, centrales térmicas, etc). Puede estimarse que la industria necesita 1 m<sup>3</sup> de agua para producir de 8 a 65 kg. de acero, de 200 a 400 kg de carbón, de 7 a 20 kg de papel, ó 2 kg de fibras celulósicas artificiales tipo rayón.
- Las nuevas tendencias sobre localización de los centros de consumo urbanos, industriales, o agrícolas que anteponen razones de clima, paisaje, proximidad a las materias primas, etc. a la dispo-

(43) Bradley, C C.—Science 138, (489). 1962.

nibilidad de agua; y así, se pierde en muchos casos la estampa del río jalonado de ciudades y fábricas, que ahora se disponen frente a una hermosa playa, aunque desértica, o al pie de una montaña de cuyas entrañas no sale agua, pero sí determinado mineral.

— La contaminación, que limita el consumo de agua desde corrientes asequibles, pero impracticables por los vertidos de río arriba.

La primera y definitiva solución a muchos de estos problemas estaría en la reorganización de las cuencas hidrográficas por medio de su intercomunicación por acueductos, pero todos sabemos, precisamente en Murcia, las dificultades que ello entraña y como sólo a veces es viable esta solución en nuestro tiempo, aunque el progresivo abaratamiento de la energía amplía paulatinamente sus posibilidades. Podríamos citar a modo de ejemplo cómo el lago Baikal, el mayor depósito de agua dulce del mundo con sus 22.000 km<sup>3</sup>, resulta prácticamente estéril por su inhóspita localización.

Descartada salvo en contadas ocasiones esta posibilidad, encontramos cómo los ríos “de siempre” ven cargar sobre sus caudales, a veces pequeños de por sí, el creciente consumo, que puede valorarse con datos tan espectaculares como los de su triplicación en los últimos 30 años o que, en estos momentos, el ritmo de su crecimiento en los países superdesarrollados es de 100 m<sup>3</sup>/minuto.

Pero la situación que la humanidad sufre tiene mucho de paradoja y se asemeja a la del naufrago que, rodeado de agua, enloquece al no poder beber, porque la Tierra tiene localizadas sobre su superficie masas de agua mayores que las que citamos en la primera parte de esta lección como correspondientes a los mares, pero un 99 % de este agua es salada o está en los casquetes polares en forma de hielo, resultando de momento imposible de utilizar, aunque ya empieza a estudiarse la economía del remolque de los “icebergs” del Atlántico Norte o Sur hacia zonas deficitarias en agua. Es impresionante considerar que sólo el Casquete Antártico podría alimentar todos los ríos del mundo por espacio de ocho siglos.

#### Viabilidad de la desalinación.

Que el vapor de agua condensa en gotas de agua dulce sea cual sea su procedencia, o que el hielo formado por congelación parcial del agua de mar está exento de las sales disueltas en ésta, son hechos sabidos desde hace muchos siglos, aunque la primera noticia escrita de su aplicación nos llegue desde el siglo IV debida a S. Basilio el Grande (329-379) que



nos describe un procedimiento consistente en hervir el agua marina y recoger el vapor por medio de esponjas, de las que se exprimía el agua producida.

Antes y después de S. Basilio, poder beber el agua del mar ha debido ser una aspiración miles de veces sentida por todo el que, como el viejo marino del famoso poema de Coleridge ha dicho "agua por todas partes, y ni una gota que beber", por ello, de entonces acá, son muchos los intentos y los estudios hechos en pos de conseguir esta operación y así, de España y Portugal en el siglo XVII, de Francia en el XVIII, y de Inglaterra en el XIX nos llegan noticias en este sentido, que culminan con los generadores de agua dulce, típicos de los buques de vapor, en los que se han conseguido producciones de hasta 25 m<sup>3</sup>/día.

El año 1952 (44) ve el arranque del programa USA de investigación sobre desalinación de agua marina, que se inicia con una inversión de 2 MM \$ para dos años, continuada en 1955 con 10 MM para los cuatro siguientes, y con cantidades crecientes hasta nuestros días en los que, sumados al esfuerzo norteamericano los de Israel, Alemania, Inglaterra, Japón, y algunos otros países entre los que debe estar la URSS en lugar muy destacado, aunque sepamos poco al respecto, puede estimarse en más de 20 MM \$ la inversión anual en investigaciones de este campo, si bien debe tenerse en cuenta que buena parte de esta cantidad se dedica a la construcción de plantas potabilizadoras experimentales que, pese a este carácter, ofrecen ya producciones considerables en las zonas en que se encuentran enclavadas.

Han transcurrido pues algo más de 20 años de esfuerzo y hoy se ofrecen, como felices resultados, más de veinte procedimientos bastante experimentados en casi todos los casos y que demuestran con su elevado número, que crece de continuo, que la desalinación es fácil de realizar.

En efecto, en lo que a la técnica operatoria se refiere aparece fácil cualquier proceso de separación entre un sólido disuelto y un disolvente, y más debe serlo aún en el caso del agua de mar al tratarse de un sistema muy diluido.

Esencialmente, esta separación se puede concretar en el establecimiento de una barrera que resulte selectiva al paso de uno de los dos componentes. Esta barrera o frontera puede estar constituida por algo tangible, especialmente construido y dispuesto a tal fin, o por una interfase líquido-gas, líquido-sólido, o líquido-líquido que se ofrece, en cualquiera de los tres casos, permeable al disolvente.

No creemos oportuno ni posible hacer aquí un estudio prolijo de todos

---

(44) "The A-B Seas of Desalting".—U. S. Dept. of the Interior. Office of Saline Water. 1966.

los procedimientos de desalinación que, con frecuencia, llenan individualmente volúmenes completos de la bibliografía técnica, por lo que orientaremos su tratamiento hacia aspectos generales de su funcionamiento y de la economía de su aplicación.

a) Procesos de separación por interfase.

l) Procesos de destilación.

Ya hemos citado la destilación del agua como el más típico precedente histórico de la moderna tecnología desalinizadora que hoy contemplamos.

En todas las variantes de este sistema, la interfase líquido-vapor es el agente separador que permite el paso selectivo de las moléculas de agua hacia la fase gaseosa.

En principio, el consumo básico de energía en cualquier proceso de este tipo sería como energía calorífica precisa para realizar el cambio de estado. Pero, lógicamente, las 540 kcal/kg que corresponden al calor latente de vaporización del agua a 1 atm supondrían, caso de tener que consumirse, un lastre insuperable para el procedimiento. Por ello, se hace obligado que todos los procesos basados en la evaporación típica trabajen en el régimen de economía de calor por reutilización del vapor de agua producido como agente de calefacción de una nueva evaporación a presión más baja. En su forma más clásica se conoce este sistema como evaporación con múltiple efecto, y corresponde en lo sustancial al esquema de la Figura 9 para el sistema de "Largos Tubos Verticales" (LTV).

El sistema de reutilización supone una progresiva degradación en la temperatura del foco caliente, desde la que se suministra la energía en cada evaporador obligada, de una parte, por la necesidad de trabajar con un determinado potencial térmico de transferencia de calor, y de otra, por el pequeño pero apreciable aumento ebulloscópico del agua de mar. En la Figura 10 se dan datos correspondientes a estos aumentos pudiendo deducirse que evaporar el 50% del agua marina tratada, que supondría pasar del 3,5 al 7% de sales, representa moverse entre aumentos ebulloscópicos, para una atm, de 0,38 y 0,88° C. Tales aumentos son realmente bajos frente a los habituales en operaciones de evaporación, permitiendo por tanto trabajar con un alto número de efectos y con la consiguiente economía.

Así, si se supone un tren de evaporadores funcionando entre 25 y 100° C puede deducirse que, en la situación límite de potenciales térmicos

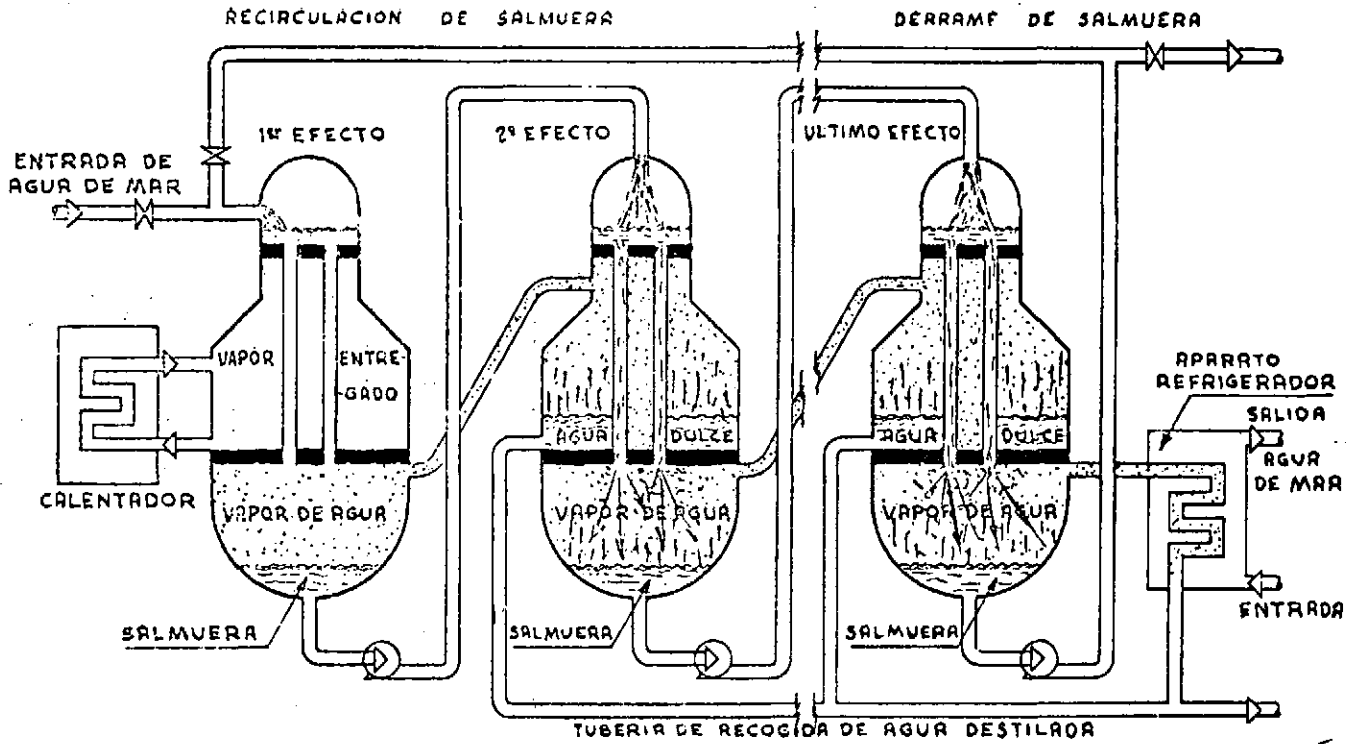


Figura 9.—Esquema de la evaporación con múltiple efecto LTV.



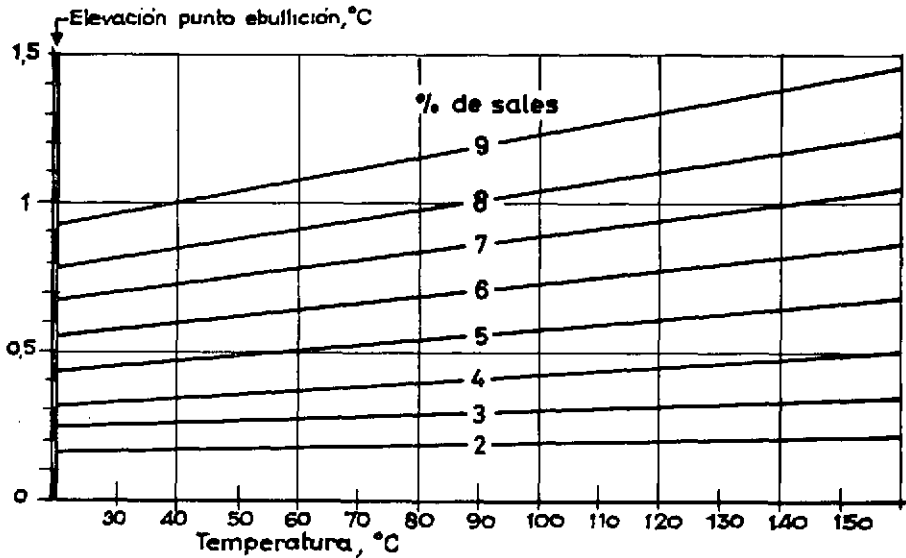


Figura 10.—Aumentos ebulloscópicos en disoluciones salinas tipo agua del mar.

cos prácticamente nulos, el número de efectos máximo posible sería aproximadamente:

$$n = \frac{100 - 25}{(0,88 + 0,38)} = 119$$

2

Sin embargo, la necesidad de establecer estos potenciales en cada evaporador, y la contraposición entre los costes de energía decrecientes y el aumento de los de inversión con el número de evaporadores, hace que en las actuales plantas potabilizadoras por el sistema LTV no se suele pasar de 12 efectos.

Una modificación interesantísima en la reutilización del vapor aplicada a la desalinación es el "Múltiple Efecto Instantáneo", o "Flash", que corresponde al esquema de la Figura 11 y que se caracteriza en su funcionamiento porque la cesión de calor en la condensación del vapor de cada cámara al agua salina que entra se realiza con unos potenciales térmicos muy pequeños, y porque el aporte del calor restante necesario para la evaporación no se efectúa en el momento de producirse ésta en cada etapa, sino en un cambiador previo único.

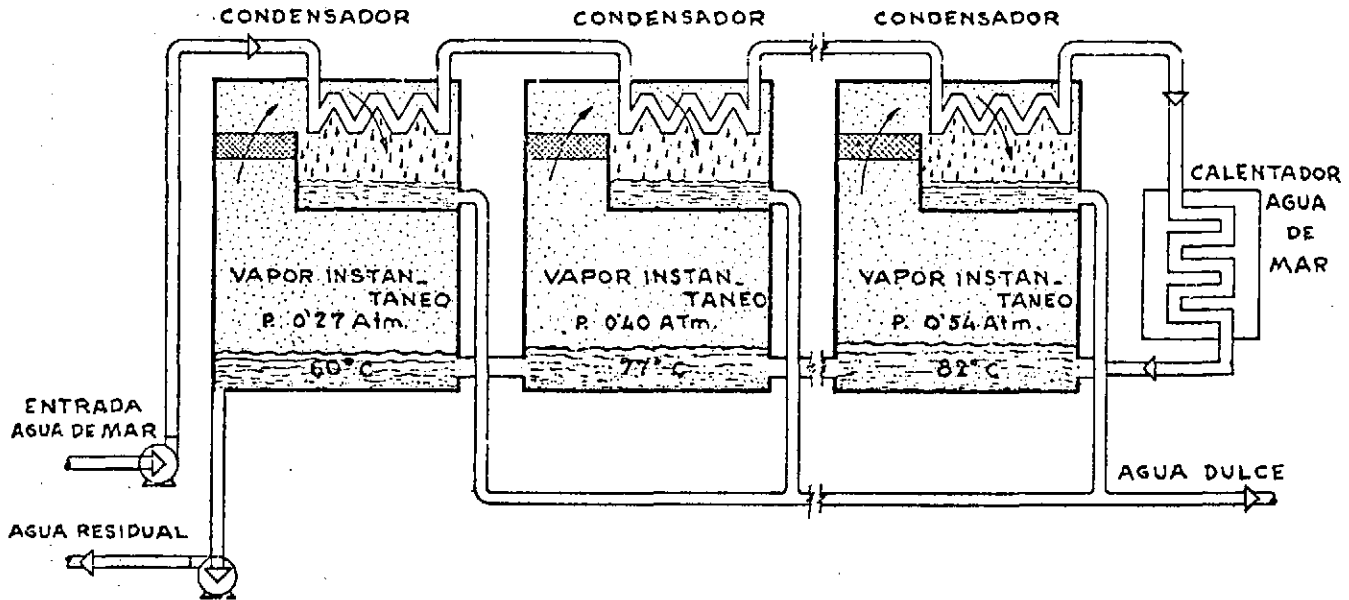


Figura 11.—Esquema de la evaporación con múltiple efecto Flash.

Gracias a estas características y a la simplicidad en la construcción de los evaporadores se ha podido llegar en algunas instalaciones hasta 52 efectos flash, con la consiguiente repercusión sobre la economía energética de la operación.

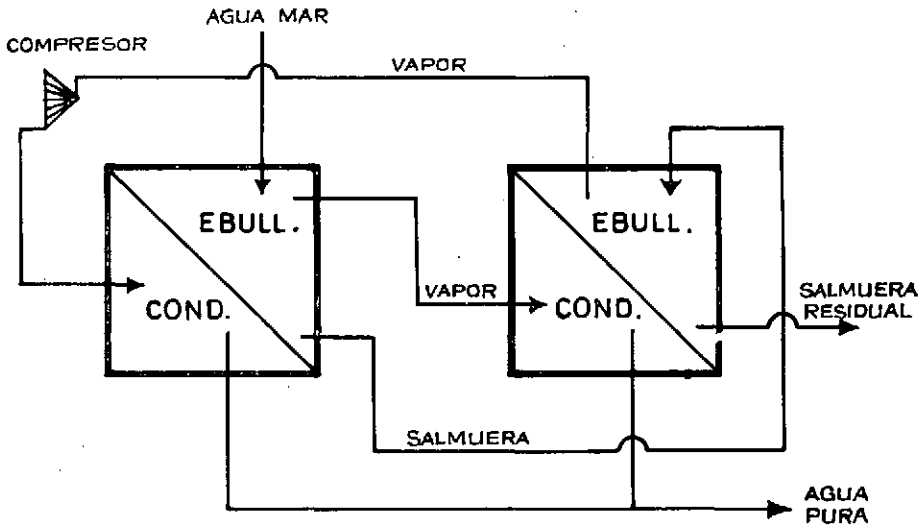


Figura 12.—Diagrama de flujo de la recompresión de vapor.

Otra posibilidad, siempre en la línea de reutilización del vapor, es la recompresión mecánica del mismo, que funciona según el esquema operacional de la Figura 12. Este sistema se basa en la elevación por un compresor de la presión del vapor obtenido, antes de su condensación, hasta un nivel suficiente para que se reconvierta en un foco caliente adecuado.

Diferencia esencial entre esta última solución y las anteriores es que consume energía mecánica fundamentalmente, mientras que en las primeras es calorífica.

Más adelante comentaremos los aspectos energéticos y económicos más interesantes de estos y otros sistemas de desalinación. No obstante, parece oportuno destacar ya aquí las ventajosas posibilidades económicas que se ofrecen a los métodos de múltiple efecto —LTV y Flash—, y sobre todo a este último, al ser factible la adaptación de plantas de estos tipos a las Centrales Eléctricas Nucleares, con aprovechamiento de la energía aún contenida en el vapor de descarga de las turbinas antes de su recirculación. La Figura 13 esquematiza este acoplamiento.

Dificultades generales de estos procedimientos han sido la formación de incrustaciones y la corrosión de materiales, consecuentes ambas a

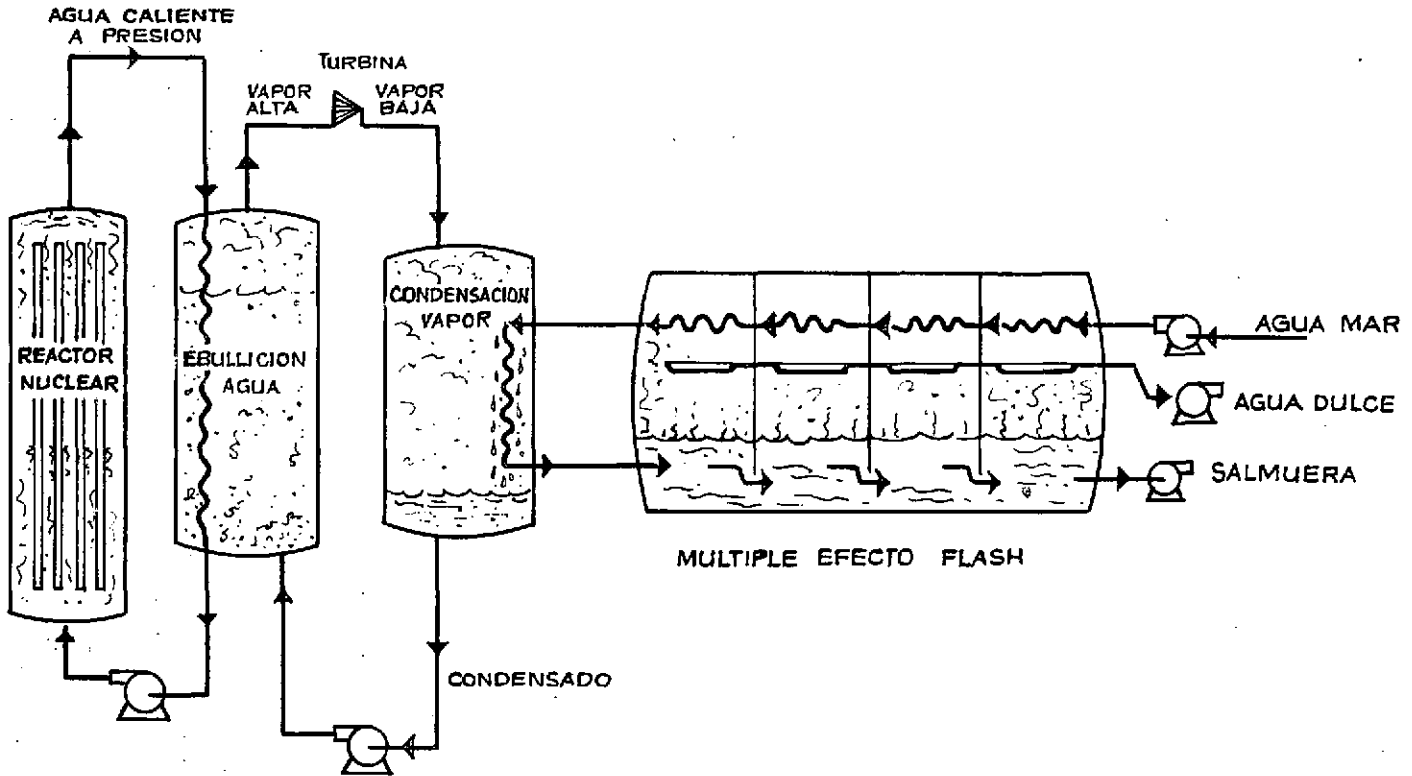


Figura 13.—Esquema del acoplamiento central nuclear-evaporación Flash.

hecho de producirse una franca ebullición del agua de mar más o menos concentrada a temperaturas relativamente altas. Hoy día se encuentran prácticamente resueltos ambos problemas por la adición previa de pequeñas cantidades de las mismas sales incrustantes —carbonatos cálcico y magnésico, sulfato cálcico, etc.— en suspensión muy diluida, que provocan que el depósito se fije sobre los núcleos de cristalización existentes y no sobre las superficies metálicas, y con el empleo de los modernos materiales de construcción, aceros especiales fundamentalmente.

## 2) Procesos de humidificación.

Estos procesos se fundamentan asimismo en la separación por la interfase gas-líquido, pero sin que se produzca una auténtica ebullición, sino tan sólo una evaporación hacia el aire no saturado motivada por un potencial de humedad que se fomenta por una ligera calefacción del agua de mar.

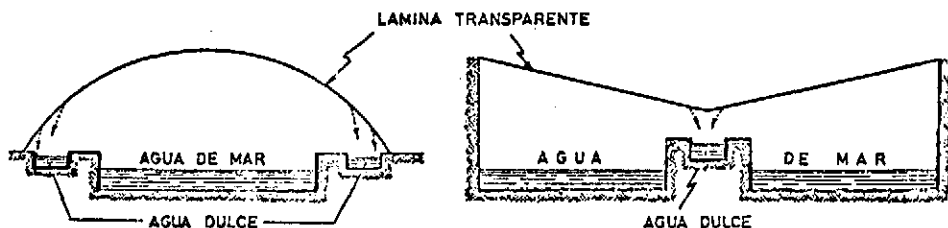


Figura 14.—Disposición esquemática de dos cámaras de humidificación solar.

Esa calefacción puede aprovechar la energía calorífica solar si se dispone el agua en balsas de gran desarrollo superficial sobre las que se crea una cámara húmeda limitada por planchas o películas de vidrio o materiales plásticos adecuados. El sistema se esquematiza en la Figura 14 para dos de las disposiciones al uso.

A causa del pequeño potencial térmico existente entre el agua, que absorbe la energía calorífica que le llega, y la lámina transparente, que lo es muy especialmente a la energía radiante y, además, está en contacto por su cara externa con el ambiente, se produce la condensación del vapor sobre la cara interna en forma de pequeñas gotas que al engrosar, y gracias a la inclinación, resbalan hasta caer en unos canales dispuestos al efecto.

El sistema, del que ya hay funcionando un buen número de plantas por todo el mundo, principalmente en islas y costas desérticas, entraña aún bastantes dificultades en el aprovechamiento de la energía solar que,



si pudiera lograrse con altos rendimientos, supondría una fuente energética asombrosamente alta. Concretamente, se estima que la superficie de la tierra recibe como promedio unas 450 cal/m<sup>2</sup>. día, valor que se eleva a 650 cal/m<sup>2</sup>. día en zonas secas y que supone una captación diaria por cada km<sup>2</sup> equivalente a la obtenible en la combustión de 7.000 barriles de petróleo.

Actualmente se centran los esfuerzos en superar los fenómenos de reflexión por la película transparente, por las gotas adheridas a ella, y por las superficies del agua y del fondo, así como los de radiación desde la masa de agua caliente hacia el exterior.

Cualquier otro sistema de humidificación de los tres o cuatro propuestos guardan gran relación con los procedimientos clásicos de la Ingeniería Química para este tipo de operación en su vertiente de acondicionamiento de aire y así, pueden ser utilizadas columnas de relleno, torres de madera, cámaras humidificadoras, etc. La diferencia esencial entre estos sistemas y los de energía solar está en que ahora se consume parte de la energía como calorífica para elevar algo la temperatura del agua de mar, y otra parte como mecánica para desarrollar el contacto aire-agua.

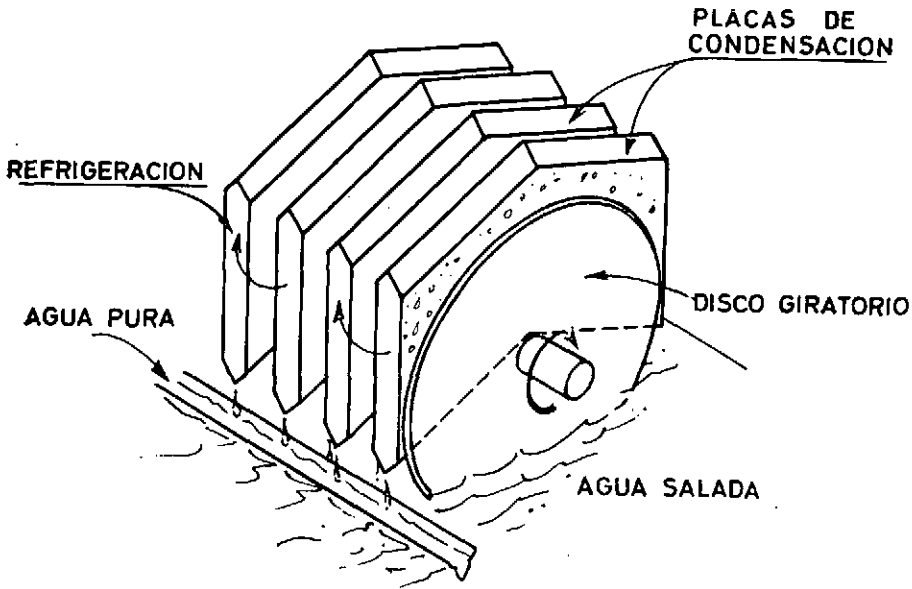


Figura 15.—Esquema de un humidificador de discos giratorios.

Merece la pena destacar por su originalidad el sistema de humidificación por discos giratorios, que se representa en la Figura 15 y en el que la fina película de agua salada que aparece adherida al disco en giro facilita la transferencia del vapor que, inmediatamente, condensa sobre las láminas frías intermedias refrigeradas por agua de entrada.

### 3) Procesos de congelación.

La base de operación en estos procesos está en la creación de una interfase sólido-líquido permeable solamente al agua, por congelación de la misma. En consecuencia, los cristales de hielo, formados por agua pura, quedan flotando en una salmuera residual, de la que pueden separarse con facilidad.

Existe la idea errónea de que al ser mucho menor el calor latente de fusión que el de vaporización —un séptimo aproximadamente—, los procesos basados en aquel principio deben de ser energéticamente mucho más económicos. Es fácil demostrar que no es así sino que, al menos a nivel de lo teórico, los consumos son extremadamente próximos.

En efecto, cualquiera de los dos procesos son en esencia fenómenos de bombeo de calor, y el trabajo requerido para esta operación depende no sólo de la cantidad de calor a bombear, sino también de la diferencia de temperaturas entre las que se efectúa.

En la vaporización, cuando se ha consumido calor para el cambio de estado, el vapor contiene almacenada toda la energía consumida como entalpía, aunque ligeramente degradada por el aumento ebulloscópico. Esta energía puede ser reutilizada con sólo devolverle su temperatura original —principio de la compresión mecánica—, o se la emplea para evaporar agua de otra disolución que, a más baja presión, hierva a más baja temperatura —principio del múltiple efecto—.

La expresión básica para el trabajo reversible sería:

$$W = Q \frac{T_1 - T_2}{T_2}$$

siendo  $T_1$  y  $T_2$  los dos niveles térmicos y  $Q$  el calor bombeado.

Si suponemos la evaporación a 1 atm desde el 3,5 al 7% de sales, encontramos un aumento ebulloscópico (Figura 10) de 8,88° C, por lo que  $T_1 = 373,88^\circ \text{C}$  y  $T_2 = 373^\circ \text{C}$ . Puesto que  $Q$  es 636,7 kwh/m<sup>3</sup>:

$$W = 636,7 \frac{373,88 - 373}{373} = 1,50 \text{ kwh/m}^3$$

Por otra parte, el punto de congelación de la disolución del 7% puede estimarse en  $-4,4^{\circ}\text{C}$ , por lo que el calor latente habría de bombearse desde esta temperatura a  $0^{\circ}\text{C}$ , que es a la que debe descargarse para fundir el hielo. Pero un balance de energía real nos demuestra que esa energía debe llegar a la temperatura ambiental del agua de entrada, que es la del foco caliente en la fusión del hielo, y a la que descargarán todas las pérdidas de frío del sistema. Si esta temperatura,  $t_0$ , se supone de  $15^{\circ}\text{C}$ , y se considera que  $Q = 92,4 \text{ kwh/m}^3$ , es posible aplicar la expresión correspondiente al consumo energético, derivada de los dos primeros Principios de la Termodinámica:

$$W = Q \left( \frac{T_1 - T_2}{T_2} \right) \left( \frac{T_0}{T_1} \right)$$

$$W = 92,4 \left( \frac{273 - 268,6}{268,6} \right) \left( \frac{288}{273} \right) = 1,59 \text{ kwh/m}^3$$

La analogía es ostensible y demuestra que, prescindiendo de que ambos tipos de procesos trabajan aún con rendimientos energéticos no superiores al 10%, posiblemente no llegue a existir nunca un claro predominio de unos métodos sobre otros.

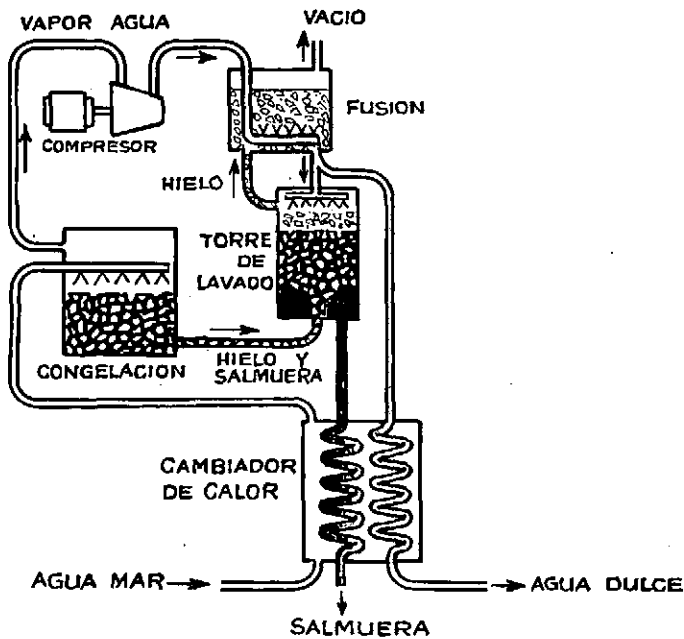


Figura 16.—Esquema de planta de congelación por vacío y compresión de vapor.

Por otra parte, los métodos de congelación presentan la dificultad de que, en la práctica, el hielo retiene cierta cantidad de sales de la disolución, en parte por oclusión, en parte por adherencia de líquido a su superficie. Ello determina que, aparte de que el proceso nunca llegue a ser perfecto en lo que a la eliminación de sales se refiere, sea obligado dedicar una parte del agua dulce obtenida a lavar la superficie de los cristales de hielo, lo que lógicamente hace bajar el rendimiento de las instalaciones.

Son ventajas sin embargo el trabajo a bajas temperaturas que atenúa sensiblemente los fenómenos de corrosión, y la ausencia de incrustaciones.

En la Figura 16 se esquematiza uno de los varios sistemas de operación, concretamente el de enfriamiento a vacío con compresión de vapor, en el que, al disponer el agua en unas condiciones de vacío inferiores a la presión de vapor a 0° C, se produce el autoenfriamiento por paso de calor sensible a latente en la evaporación hasta el nivel de congelación, aprovechándose como fuentes de agua pura tanto el hielo como el vapor separado que se comprime y condensa. Destacamos la inclusión en la instalación de la columna de lavado de cristales.

También se emplean procedimientos de congelación indirecta con máquinas frigoríficas típicas, o aprovechando el intercambio de frío con un sistema de licuación-vaporización de un hidrocarburo, butano en muchos casos.

#### 4) Formación de hidratos.

Este método es una variante muy moderna dentro de los de separación por interfase sólido-líquido, y se basa en la posibilidad de obtener hidratos sólidos de combinación agua-derivados halogenados, que se pueden separar de la salmuera y ser descompuestos posteriormente con recirculación del compuesto orgánico.

*Diclorodifluormetano, clorobromodifluormetano y 1,1, clorodifluoreta-*no son especies que han demostrado su aplicabilidad a este procedimiento en el que, recogiendo el calor de formación de los hidratos, se puede conseguir su posterior descomposición.

#### 5) Extracción con disolventes.

Este método se basa en la separación a través de la interfase líquido-líquido de un sistema formado por el agua salina y un compuesto orgánico inmiscible en ella y en el que el agua pura es parcialmente miscible.



b) Procesos de superación por membranas,

1) Osmosis inversa.

La misma denominación indica el principio de funcionamiento de este nuevo sistema de desalinación. Si una disolución —en este caso el agua de mar— es encerrada en una cámara limitada por una membrana semipermeable, y sometida a una presión mayor que la osmótica, se producirá el paso selectivo del disolvente a través de la membrana hacia el exterior.

El sistema es, pues, sumamente sencillo en su funcionamiento, ya que no ofrece otra dificultad que la construcción de las membranas a escala industrial y con las adecuadas características de porosidad, estabilidad, resistencia mecánica, etc. Lógicamente, las membranas menos permeables a los iones disueltos tendrán una menor capacidad de producción para una misma presión de trabajo, o fuerzan a incrementar esta presión que, en cualquier caso, ha de elevarse por encima de las 25 atm. para compensar la presión osmótica y las pérdidas de carga de la instalación. En la actualidad, las membranas más utilizadas son las de acetato de celulosa poroso con poros de diámetro 50 mallas que se fabrican por plastificación de un soporte de lana de vidrio con acetato de celulosa, acetona, y perclorato magnésico. Con ellas se puede conseguir la reducción de la concentración salina a unas 500 ppm que es un límite de desalinación aceptado.

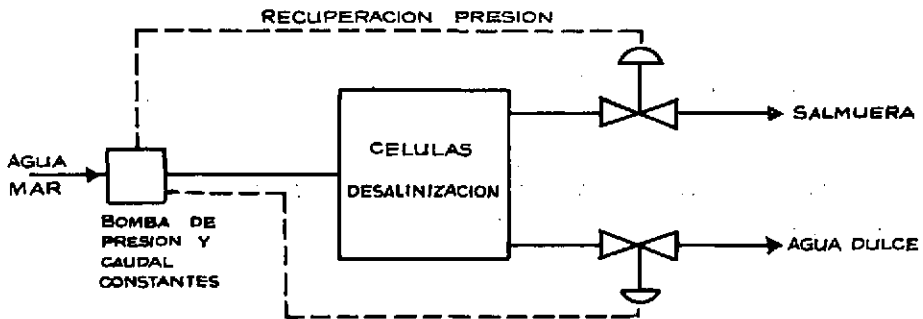


Figura 18.—Diagrama de flujo de desalinización por ósmosis inversa.

El diagrama de flujo de la operación es el de la Figura 18, sobre el que creemos oportuno destacar la existencia de un sistema de recuperación de energía de presión en la salmuera de salida, que es fundamental para la economía energética del procedimiento.

En cuanto a la etapa de osmosis inversa existen diversas variantes, siendo las disposiciones más empleadas la circulación del agua a presión por una tubería dispuesta a modo de serpentín fabricada precisamente con el material semipermeable, o a través de una especie de filtro-prensa cuyas láminas filtrantes serían, precisamente, de este material.

2) Electrodiálisis.

El fundamento de esta operación está en la limitación del movimiento de los iones disueltos en el agua hacia los electrodos de una célula por la colocación de unas membranas selectivas, respectivamente, a aniones y cationes, según puede observarse en la Figura 19.

Como consecuencia del rechazo alternado de cationes y aniones por las membranas, la célula de electrodiálisis se constituye en una serie de cámaras de concentración (punteadas), en las que se acumula la salmuera, y de dilución, en las que el agua se desioniza paulatinamente.

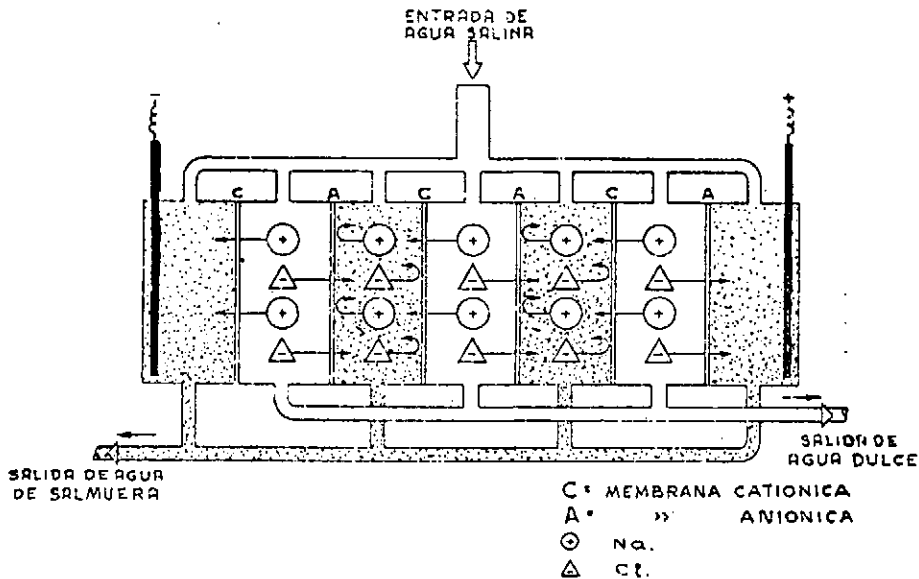


Figura 19.—Célula de electrodiálisis.

Desde el punto de vista energético el proceso presenta como gran diferencia respecto a los demás métodos que el consumo está en relación directa con la cantidad de sales a eliminar, siendo función por tanto de la concentración de entrada y del grado de agotamiento. Por ello, las instalaciones que actualmente funcionan por este sistema no agotan el contenido salino, que puede dejarse en las 500 ppm.



Al igual que en el proceso anterior, la preparación de membranas es aún en parte una seria dificultad al desarrollo del procedimiento, ya que han de reunir características muy especiales en cuanto a su capacidad de cambio iónico, conductividad eléctrica, retención de agua, y lógicamente precio.

Los procedimientos hasta aquí citados corresponden a los más desarrollados actualmente y, con base en algunos de ellos (49), trabajan las casi 100 plantas que en 1971 produjeron en el mundo unos 100.000 m<sup>3</sup>/día de agua potable, con una distribución por número de plantas y rangos de capacidad que se indica en la Tabla VIII.

TABLA VIII.—Capacidad de las grandes plantas desalinadoras por procesos (m<sup>3</sup>/día) (De U. N. Publications, núms. 64.II.B.5 / 65.II.B.5 / 66.II.B.30 / E.68.II.B.20).

Rango de capacidad	Número de Plantas			
	Flash	Múltiple efecto	Compresión vapor	Electrodiálisis
40 — 109	—	2	11	2
110 — 379	12	—	2	3
380 — 1099	4	28	2	1
1100 — 3799	9	—	1	1
3800 — 7600	7	1	1	—
Número total de plantas	32	31	17	7
Capacidad total	65.360	16.720	9.500	3.800

Ciertamente gran parte de estas plantas están en el rango de escala piloto, o tienen aún un carácter experimental, ya que la mayor instalación construida hasta el momento, todavía en régimen de puesta en marcha, es la de Cayo Oeste, en Florida, que con sus 10.000 m<sup>3</sup>/día de ca-

(46) *Ibid.*, vol. II, n.º 38. 1963.

(47) Spiegler, K. S.—“Principles of Desalination”.—Academic Press. 1966.

(48) Benet, A.—IN-6, 5, 1965.

(49) Clawson, M., y Landsberg, H.—“Desalting Seawater. Achievements and Prospects”.—Gordon and Breach Sci. Publ. N. Y. 1972.



pacidad va a producir el agua a unos 22 cts\$/m<sup>3</sup>, cuando se cree que el futuro nos lleve a ver producciones de hasta 37.000 m<sup>3</sup>/día a un coste total de 4 cts \$/m<sup>3</sup>, que es el nivel de aplicación para riego.

Pero, en cualquier caso, debemos dejar constancia de la existencia de otros muchos procedimientos basados en modificaciones más o menos profundas de los aquí citados, o en combinaciones entre ellos, y de la aparición continua de otros nuevos con más o menos posibilidades de éxito, pero siempre ingeniosos.

A fin de no ignorar su existencia, incluimos la Tabla IX con una relación completa de los procesos ya sancionados con la práctica industrial o más prometedores, y comentaremos brevemente dos novedades —realidad una, idea la otra— demostrativas del ingenio tecnológico que se está poniendo al servicio de este campo.

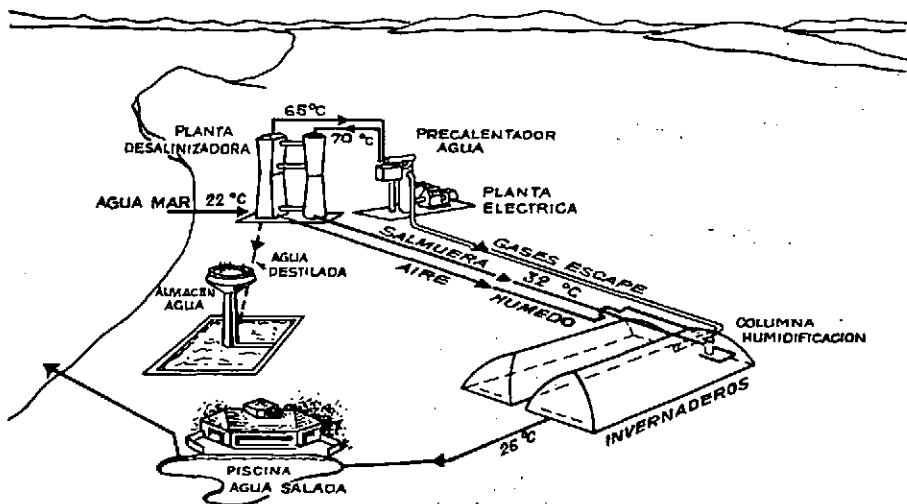


Figura 20.—Esquema de planta potabilizadora con producción simultánea de vegetales

Realidad es ya la planta experimental de Puerto Peñasco en Sonora (Méjico), situada en una costa desértica, y que ha sido montada en una colaboración de las Universidades de Arizona y Sonora.

La instalación, de la que se incluye un esquema en la Figura 20, está pensada para producir 60 kw de energía eléctrica, 23 m<sup>3</sup>/día de agua, y alimentos vegetales cultivados en cuatro invernaderos de plástico inflables de 2.000 m<sup>2</sup> de superficie cubierta.

T A B L A I X.—Métodos de desalinación

<i>Que separan agua de la disolución</i>	<i>Que separan sales de la disolución</i>
Destilación o evaporación	Electrodialísis
— Múltiple efecto tubos	Osmionisis
— Múltiple efecto flash	Adsorción
— Compresión de vapor	Extracto líquido-líquido
— Humidificación solar	Cambio iónico
— Humidificación discos	Difusión controlada
— Humidificación torres	Sistemas biológicos
Congelación o cristalización	
— Directa	
— Indirecta	
— Por zonas	
— Formación de hidratos	
Osmosis inversa	
Extracción con disolventes	

La energía total a la planta la suministra un motor diésel acoplado a un generador, siendo aprovechados sus gases de escape por un doble concepto: por su energía, pues se usan para precalentar el agua del mar antes de que pase a la torre de humidificación (la instalación de desalinación opera según este sistema), y por su contenido en  $\text{CO}_2$ , que se emplea para modificar la atmósfera de los invernaderos incrementando así su productividad (50). El riego en estos invernaderos se logra creando una atmósfera húmeda por saturación del aire que procede de la planta potabilizadora a su paso por una pequeña columna donde se pone en contacto con el agua de mar caliente residual de dicha planta. Esta saturación provoca, en invierno, una lluvia por condensación dentro de los invernaderos que se ha comprobado suficiente para el riego, aunque en verano es preciso suplementar con pequeñas cantidades de agua desalinizada.

(50) Hodges, C. N.—“Controlled environment agriculture for coastal desert areas” *Univ. of Arizona Report*. 1967.

La idea a que aludíamos, que bien podría curarnos de espanto por lo curiosa, es la de montar una planta de aprovechamiento de la energía de las mareas para obtener electricidad con la que electrolizar el agua de mar. La recombinación del hidrógeno y el oxígeno nos daría agua pura y, por supuesto, nos devolvería energía.

Aspectos económicos de la desalinación.

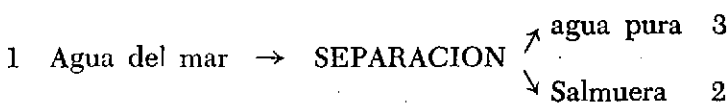
Cualquier profano interesado en la problemática de la desalinación debe preguntarse a la vista de la viabilidad en el funcionamiento de cualquiera de los métodos vistos, ¿por qué tal diversidad?

La respuesta está, sin género de dudas, en la economía de los procedimientos, orientada desde un principio a conseguir el bajo nivel de costes totales que debe exigirse a un producto tan tradicionalmente barato como es el agua.

Entre las distintas partidas de costes ha sido tradicionalmente la reducción de los de energía el caballo de batalla de esta tecnología, quizá como consecuencia de la poca energía que, en teoría, es precisa para realizar la separación entre las sales y el agua.

a) Energía mínima de desalinación.

El proceso de separación que nos ocupa puede representarse globalmente por el esquema:



cuya energía mínima necesaria sería la de una operación diferencial, con equilibrio en cada etapa, en funcionamiento reversible e isotérmico. Esta energía puede valorarse por:

$$-W = \Delta F = \Delta H - T \Delta S = n_3 F_3 + n_2 F_2 - n_1 F_1$$

Si consideramos la relación termodinámica:

$$F = \sum x_i \mu_i$$

siendo  $\mu_i = RT \ln a_i + \mu_i^\circ$



y tomando  $\mu_j^0 = 0$  por ser el nivel base, queda:

$$-W = RT [ n_3 ( x_3 \ln a_{A_3} + (1 - x_3) \ln a_{S_3} ) + n_2 ( x_2 \ln a_{A_2} + (1 - x_2) \ln a_{S_2} ) - n_1 ( x_1 \ln a_{A_1} + (1 - x_1) \ln a_{S_1} ) ]$$

siendo A y S respectivamente, representación del agua pura y sales puras integrantes de cada fracción. Suponiendo la condición más exigente, en la que se obtendría agua pura,  $x_3 = 1$ , y  $a_{A_3} = 1$ , luego  $\ln a_{A_3} = 0$ , y todo el primer término se anula, quedando sólo los correspondientes a agua del mar y salmuera, y siendo función este último de la cantidad de agua pura que se saca de la salada, esto es, del rendimiento de la potabilización.

Si el agua de mar se toma con una disolución de ClNa de 35.000 ppm. es posible conocer por la bibliografía (51) que:

$$a_{S_1} = 0,1733; \quad a_{A_1} = 0,9796; \quad x_1 = 0,01112 \text{ f. m.}$$

pudiendo calcularse W para distintos rendimientos de separación.

Aplicándolo encontraremos:

Separación %	W Kwh/m <sup>3</sup>
0 (mínimo teórico)	0,79
50	1,10
90 (saturación)	2,17

Cabe asimismo plantearse el proceso de separación como continuo (no diferencial) con corrientes finales en equilibrio.

Según este esquema, W podría calcularse por:

$$-W = RT \ln a$$

siendo  $a$  la actividad del agua en la salmuera de salida. Aplicándolo a los mismos grados de separación se tendría:

Separación %	W Kwh/m <sup>3</sup>
0	0,79
50	1,53
90	10,80

(51) Robinson, R. A. y Stokes, R. H.—“Electrolyte Solutions”. Butterworths Sci. Publ. London. 1955.

valores que deben ser más probables, por corresponder a un esquema más realista.

Merece la pena destacarse la enorme repercusión que sobre estos valores de energía tiene la posible utilización de aguas salobres —subterráneas por ejemplo— de más baja concentración salina que la del mar. Así, aplicando los cálculos a una concentración de 5.000 ppm. se encuentra:

Separación %	W Kwh/m <sup>3</sup>
50	0,19
90	0,28

En contraste, admitir una cierta concentración de sales en el agua desalinizada, 500 ppm. como se ha planteado en algunos procedimientos, tiene una repercusión muy pequeña, indicativa de que cuando se utiliza esta posibilidad es más bien por la ideosincrasia del método —caso de la osmosis inversa—, o porque son las sales y no el agua, las que se separan —caso de la electrodiálisis—.

#### b) Costes reales de desalinización.

Los valores de energía obtenidos como consumos mínimos están en todos los casos muy lejos de los reales puesto que, en la actualidad, la eficacia energética oscila entre el 5 y el 10 % solamente. Se prevé no obstante que en unos 10 años la investigación sobre este tema nos llevará al 20 %, pero nadie cree que pueda superarse, nunca, el 25 %.

Por todo ello, junto a un lógico interés por superar los factores que alejan a los procesos reales de la separación termodinámica (principalmente se trata de la necesidad de establecer potenciales reales de temperatura, presión, etc. y de las pérdidas al exterior), se espera más de las previstas reducciones en los precios de la energía, y de la disponibilidad de fuentes de energía residual, muy barata por tanto. De aquí que se centre cada vez más la atención en el acoplamiento de las instalaciones de producción de agua y de energía, y principalmente en el caso de que esta última sea eléctrica de origen nuclear.

Pero la partida de costes de energía no es la única y, además, tampoco es la más importante, aunque esto último sorprenda por la atención que se le presta. Estimaciones aproximadas y extendidas a la gran diversidad de métodos indican que su porcentaje de incidencia en los costes totales oscila entre el 15 y el 30 %, mientras que los costes fijos derivados del inmovilizado nunca bajan del 35 %, correspondiendo los restantes a mano de obra, mantenimiento, gastos generales, etc.

De todo ello cabe deducir la gran repercusión que la economía de escala ha de tener en el abaratamiento del agua desalinizada ya que, como es sabido, la inversión crece con la capacidad de producción menos que proporcionalmente según indica la regla de Williams.

$$I_2 = I_1 \left( \frac{q_2}{q_1} \right)^n$$

donde  $I_2$  e  $I_1$  son las inversiones correspondientes a capacidades de producción  $q_2$  y  $q_1$ , y  $n$  es siempre menor que la unidad (siempre que la ampliación no se haga por multiplicación de líneas), con un valor promedio para las instalaciones químicas, o de ingeniería análoga, de 0,6.

Interesa pues, popularizar el consumo de agua desalinizada para que las instalaciones que se monten sean de gran capacidad y trabajen con la producción para la que fueron proyectadas, es decir, al 100 % de su coeficiente de utilización. Con ello, el agua será más barata, crecerá aún más su consumo al extenderse sus posibilidades de aplicación, y la desalinización entrará en ese "círculo vicioso" que justifica el milagro económico de los bajos precios en los productos de la industria química.

### c) La elección de un procedimiento

Otra interrogante que plantea la diversidad de métodos antes vista es si se espera que uno llegue a predominar claramente sobre los demás y, en tal caso, si será en su momento el único que se utilice o, por el contrario, las circunstancias de cada ocasión serán determinantes de la elección.

Es obvio que, en muchas ocasiones, ha de ocurrir lo segundo. Y así, por ejemplo, en una isla del Mar Egeo, con días claros y calurosos, terreno barato, y población escasa, no es difícil decidirse por una planta de humidificación solar, mientras que en Kuwait se orientarán hacia un sistema que consume energía calorífica obtenible, lógicamente, con la combustión de fracciones o residuos petrolíferos.

Pero de los análisis económicos ya realizados sobre los datos de funcionamiento, en ocasiones escasos o no del todo representativos, de las

- 
- (52) Löf, G. O. G.—Final Report on Consultant Contract of Feb., 1, 1961. Office of Saline Water. Washington. 1962.
  - (53) Gillam, W. S.—Annual Meeting AIME. N. Y.—Febrero 1960.
  - (54) Brice, D. B. y otros.—"Economics of Sea Water Distillation in Southern California". Metropolitan Water District of Southern Calif. 1959.
  - (55) Bloemer, J. W. y otros.—Paper Pres. at Solar Energy Soc. 1965.
  - (56) Snyder A. E.—Sci. Am., 207, (41). 1962.



plantas actuales cabe deducir que la capacidad de producción va a ser un factor decisivo en muchos casos.

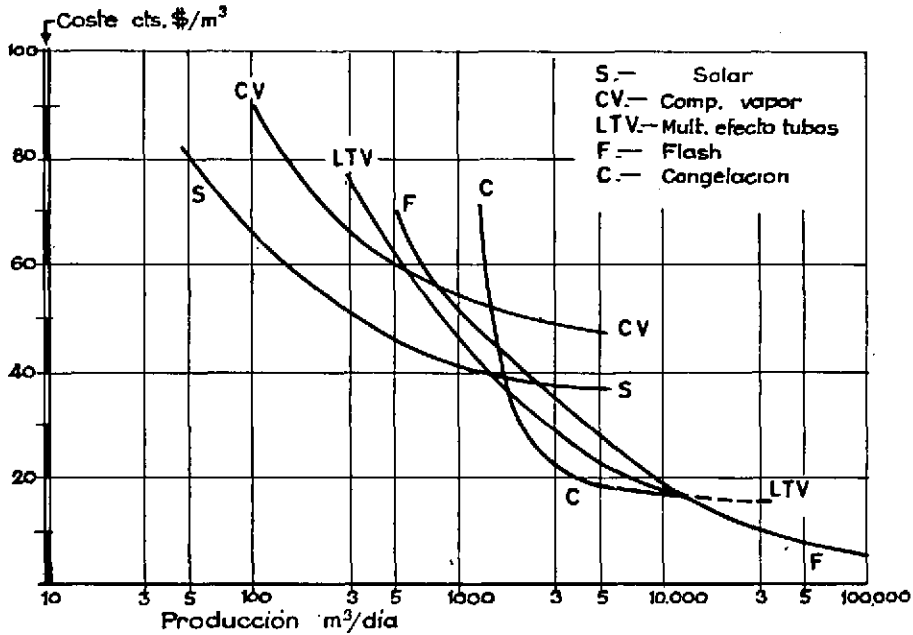


Figura 21.—Costes reales y previstos del agua potabilizada según diversos métodos en función de la capacidad de producción. (52 a 56).

En la Figura 21 se encuentra una representación de los costes totales del agua frente a la capacidad de producción de las plantas para todos los métodos de evaporación y el de congelación (los de este último deben ponerse en entredicho pues son estimaciones efectuadas por extrapolación sobre plantas piloto demasiado pequeñas). Puede observarse como para muy bajas producciones (< 1.000 m³/día) la humidificación solar ofrece los más bajos precios. En esos mismos niveles de producción, aunque con mayores costes, encontramos predominio de la compresión de vapor sobre los otros métodos que consumen apreciables cantidades de energía calorífica.

Hasta 10.000 m³/día el método de Múltiple Efecto LTV aparece como el más económico, en competencia con el de congelación.

Por último, para grandes producciones, el sistema de Evaporación Múltiple Flash es el más prometedor estimándose que, al precio actual de la energía, dará costes de hasta 7 cts \$/m³ para capacidades entre 50.000 y

80.000 m<sup>3</sup>/día que parecen ser las máximas alcanzables actualmente en una sola línea (57).

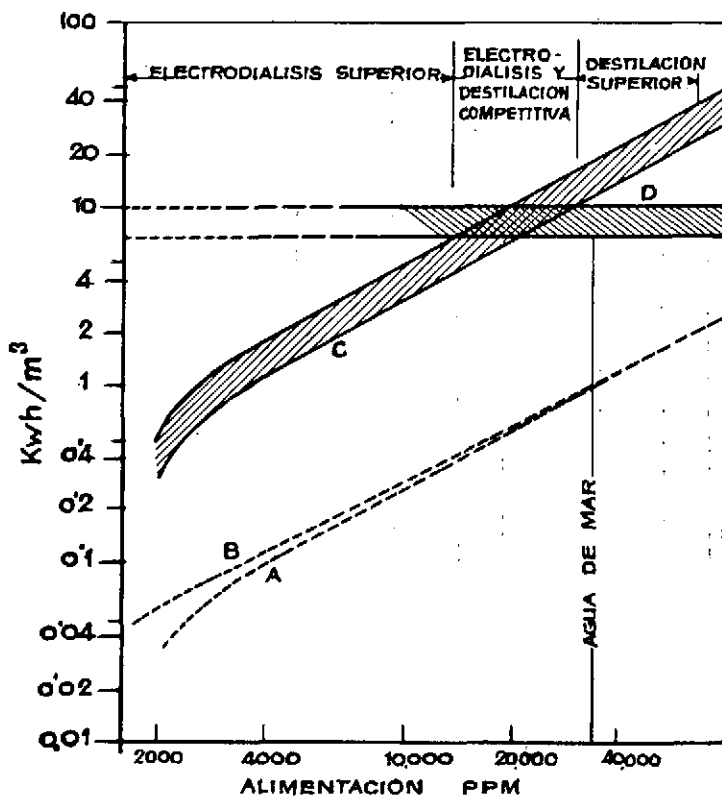


Figura 22.—Comparación entre electrodiálisis y evaporación en función de la concentración salina de la alimentación. (A) Energía teórica para electrodiálisis. (B) Id. para destilación. (C) Energía real para electrodiálisis. (D) Id. para destilación. (47).

Respecto a la electrodiálisis, los datos de que actualmente disponemos deben ser comparados con los de otros métodos en el orden de salinidad de las aguas a que es aplicable. Así, en la Figura 22 se puede observar como por debajo de las 15.000 ppm la electrodiálisis resulta más económica que los métodos de destilación, siendo competitiva precisamente hasta el nivel del agua de mar, y más cara por encima.

(57) Townsend, C. R.—Advanc. Chem. Series, 27. 1960.



### Alimentos a partir del fitoplacton

Que el mundo padece escasez de alimentos es algo sobradamente conocido y, en consecuencia, puede decirse que son continuos los esfuerzos por lograr nuevas vías de obtención de nutrientes para el hombre o los animales comestibles, que lo sean por sí solos o complementando las dietas vegetales que sea capaz de suministrar una agricultura cada vez más científica y racional.

El hombre lleva miles de años obteniendo alimentos del mar por medio de la pesca, y empieza a recibir advertencias de un cierto agotamiento. Lleva asimismo mucho tiempo, aunque lógicamente en casos muy concretos, aprovechando las grandes algas, y así nos han llegado desde el Sureste de Asia noticias de la recogida y secado de estos vegetales para obtener una especie de harina que mezclar con otras materias. Datan de unos 300 años los cultivos de *Laminarias* y *Alarias* (algas oscuras) en las costas del Norte del Japón, y hoy día los cultivos de otra especie, la *Porphyria* (algas encarnadas), ocupa más de 100 km<sup>2</sup> en las costas japonesas, y dan trabajo a unas 60.000 personas en industrias propiamente alimentarias, o diversas dedicadas a la fabricación de agar-agar, celulosa, etc. (58).

Cabe esperar pues que el aprovechamiento de las algas macroscópicas gane importancia gracias a una extensión de sus cultivos y a la mecanización de su recogida.

Pero como ya se indicó anteriormente es en las algas microscópicas, en el fitoplacton, donde radica más del 99,5 % de la producción primaria del mar, y el hombre debe prestar, y está prestando, atención merecida a estas especies cuyas cualidades alimentarias son inigualables. A modo de ejemplo invitamos a recordar las composiciones promedio de distintos tipos de fitoplacton incluidas en la Tabla V, e incluimos la Tabla X en la que se compara la composición de la fracción proteica de la *Spirulina* (una *Cianoficea* de la familia de las *Oscillatoriaceas*) con las de la leche, la harina de soja, y la "combinación FAO", fórmula recomendada por este Organismo como base para alimentos de síntesis o mezcla.

---

(58) Schmid, O. J.—Coloquio en Frankfurt en 5/Nov./1965.

TABLA X.—Aminoácidos esenciales en diversos alimentos.  
(gr/100 gr proteína). (59).

Aminoácido	Leche	Harina de soja	Combinación FAO	Spirulina
Isoleucina	6,4	5,3	4,2	6,03
Leucina	9,9	7,7	4,8	8,02
Lisina	7,8	6,3	4,2	4,59
Fenilalanina	4,9	4,95	2,8	4,97
Tirosina	5,1	3,2	2,8	3,95
A. a. azufrados totales	3,3	3,15	4,2	1,80
Metionina	2,4	1,37	2,2	1,37
Treonina	4,6	3,95	2,8	4,56
Triptófano	1,4	1,49	1,4	1,40
Valina	6,9	3,45	4,2	6,49

Dos son los grandes problemas que se oponen al aprovechamiento a gran escala del fitoplacton, su baja concentración en el agua del mar, recordemos el dato de 20 mg de C/m<sup>3</sup>, y su pequeño tamaño.

La primera circunstancia obligaría a tratar volúmenes ingentes de agua para aislar cantidades discretas de materia orgánica. Para superarla se estudia en la actualidad el cultivo en zonas limitadas del mar, o en grandes estanques llenos con agua marina, ya que en ningún caso se puede prescindir del aporte espontáneo y continuo de nutrientes que es la mayor ventaja de los cultivos marinos.

Basta recordar los factores vistos como influyentes en la velocidad de producción primaria del mar para deducir cuáles son las posibilidades de incrementar la concentración de algas microscópicas en estos medios limitados. La temperatura y la iluminación eran factores destacados. Respecto a la luz, se ha podido comprobar al estudiar el cultivo de diversas especies, que no es económico recurrir sistemáticamente a la iluminación artificial para cubrir las horas nocturnas. En general, la solación propia de la primavera avanzada y del verano en regiones de latitud no extrema suele ser suficiente para alcanzar la máxima velocidad de producción diaria, y sólo en otoño o invierno puede interesar suplementarla, siempre con fuentes de longitud de onda adecuada, como ya se comentó.

(59) Clement, G. y otros.—Inst. of Sci. of Food and Agriculture, 18. 1967:

Respecto a la temperatura, está claramente establecido que 10 - 15° C sobre la habitual del mar puede multiplicar ampliamente la producción. Cualquier fuente de energía puede ser útil para la calefacción en estos casos, pero quisiera destacar el interés de aprovechar las aguas residuales calientes procedentes de la refrigeración de centrales térmicas o nucleares para este fin.

Por último, el contenido en CO<sub>2</sub> del agua es fundamental, puesto que es la fuente del carbono fijado por fotosíntesis. Para el aporte de este gas se cuenta actualmente con la combustión de fracciones petrolíferas de baja cotización, o de gases naturales de tipo hidrocarburo y así, por ejemplo, en el Instituto Francés del Petróleo se realizan estudios sobre el cultivo con CO<sub>2</sub> de esta procedencia como una vía más de interrelación petróleo-porteínas (60).

Gracias al control adecuado de todos los factores de producción citados, se consiguen en muchos casos concentraciones de hasta 500 g C/m<sup>3</sup>, que hacen plenamente viable su aprovechamiento (61).

El pequeño tamaño de muchas especies de fitoplacton se ha citado como una dificultad para su beneficio, por cuanto encarece el proceso de aislamiento desde el agua, que ha de hacerse por centrifugación. Lógicamente no es posible aumentar el tamaño característico de cada especie, por lo que la tendencia actual es a beneficiarse de los microorganismos de mayor tamaño (entre 100 y 300 μ) que pueden separarse por simple filtración en lechos de arena.

Justo es reconocer que, en definitiva, aún no se ha pasado del nivel de planta piloto en el beneficio del fitoplacton, pero es indudable que gracias a este material podremos calificar al mar por muchos años como gran despensa de la humanidad, y que están perfectamente definidas las líneas de trabajo para que, en el momento preciso, podamos abrir tal despensa.

---

(60) Meyer, C.—I. F. P. Publ. 1969.

(61) Anon.—Chem. Eng.—Jun, 29, (30). 1970.

*Fertilizantes del agua de mar*

Otro camino por el que el mar puede ayudar a la alimentación del hombre es proporcionando directamente productos útiles como fertilizantes agrícolas.

Actualmente se orienta esta posibilidad hacia la obtención de sales potásicas y de fosfatos amonio-metálicos, principalmente amonio-magnésicos.

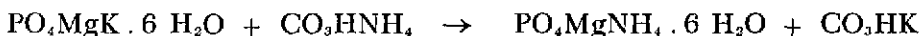
El hecho de que el potasio no esté uniformemente distribuido sobre la tierra justifica el interés que demuestran muchos países no productores en la precipitación del potasio de la disolución marina.

Esta precipitación puede conseguirse (62) por adición al agua de fosfato sódico, contando con la presencia del cloruro magnésico según:



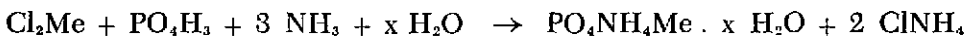
Adicionando el fosfato equivalente a los contenidos de calcio y magnesio, y ajustando finalmente a pH 9,5 se puede conseguir una recuperación del 90 % del potasio en disolución.

Si se desea aislar el elemento en forma de un compuesto más fácilmente manejable para su integración futura en fertilizantes complejos, se puede hacer reaccionar el fosfato magnésico-potásico (63) con bicarbonato amónico obteniéndose según:



una disolución de bicarbonato potásico, con un rendimiento de extracción del 98 % del  $\text{K}_2\text{O}$  presente.

Por otra parte (64), la adición simultánea de fosfórico de vía húmeda y amoníaco al agua de mar produce la precipitación en proporciones variables de fosfatos amónico-metálicos según:



donde  $x = 0, 1, 3$  ó  $6$  y Me puede ser Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Ce, Ni, Cd, Be ó  $\text{UO}_2$ .

(62) Salutsky, M. L. y otros.—"Removal of Scale-Forming Compounds from Sea Water". Summary Rept. 6 to Office of Saline Water for year ending. Junio I, 1961.

(63) Scoll, W., Davis, M. M.—Agr. Chem., 16, (36). 1961.

(64) Auger, V., Ivanoff, N.—Compt. Rend., 204, (434). 1937.

Lógicamente el magnesio es el metal más abundante de los citados, por lo que el fosfato que aparecerá en mayor proporción será el de este elemento. Por ello, se han estudiado extensamente las posibilidades agronómicas de este compuesto, encontrándose que son muy interesantes, ya que puede ser la vía de aporte de magnesio a fertilizantes mezclados, y este nutriente secundario resulta fundamental para la síntesis de la clorofila. Por otra parte, en la forma granulada en que puede prepararse según el esquema de la Figura 23, el compuesto cede sus nutrientes en forma suave y progresiva, por lo que se le puede englobar en el grupo de los fertilizantes diferidos a los que se les presta actualmente especial atención (65).

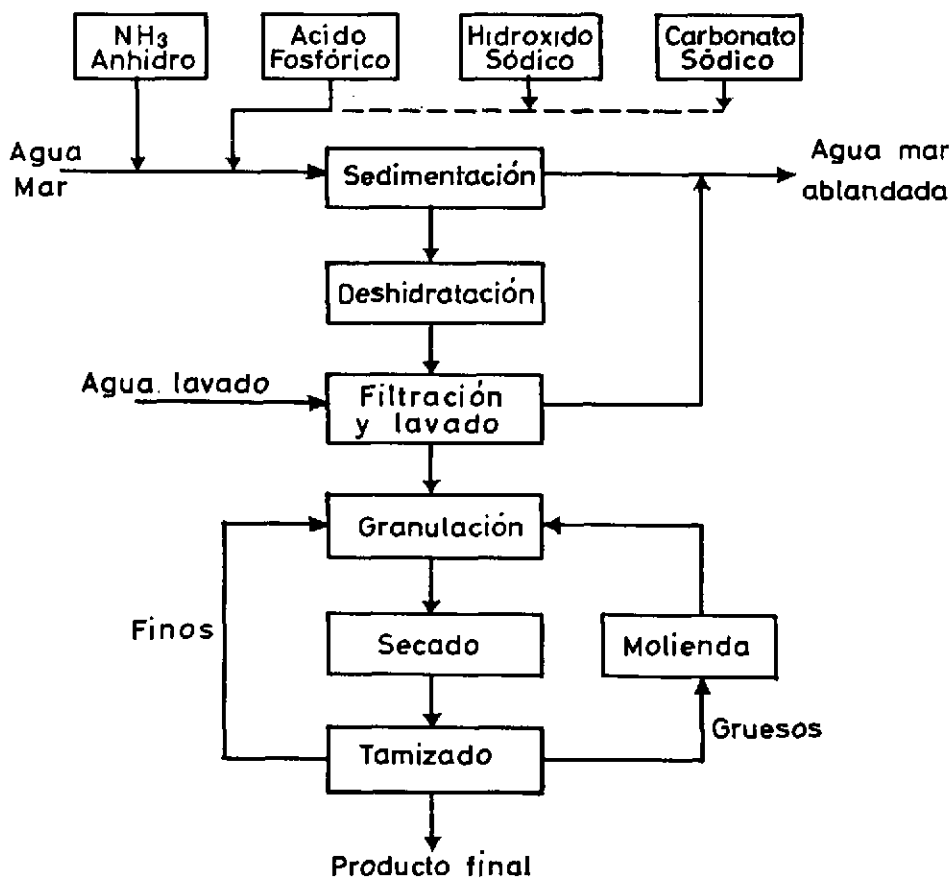


Figura 23.—Esquema de la preparación de fosfatos magnésicos fertilizantes.

(65) Anon.—Chem. Eng. News, 40 (52). Enero, 22. 1962.



Puede decirse que casi por norma general todos los procesos de aprovechamiento de Mg y Ca se acoplan perfectamente a las operaciones de desalinación ya que pueden considerarse y de hecho cumplen como procesos de ablandamiento para la prevención de incrustaciones en los procesos de destilación.

*El mar, materia prima de metales*

Tras haber comentado la existencia de iones en disolución en el agua de mar, o la especial riqueza en metales de sus sedimentos, no puede ser noticia destacar el enorme interés que la industria metalúrgica tiene puesto en estas fuentes de suministro prácticamente inagotables.

Ello determina que, día a día, se hagan públicos nuevos hallazgos de minerales en el fondo marino, con nuevas posibilidades de aprovechamiento y así, al tiempo que ya se benefician baritas submarinas en Alaska, se empieza a plantear el beneficio de oro, cromo y magnetita en los mares de Filipinas, u otros análogos en el Mar Rojo.

Por cierto que estas nuevas fuentes de materias primas están empezando a plantear problemas jurídicos en torno a su control, y ya se habla de la necesidad de que se establezcan al respecto normas de Derecho Internacional dentro del marco de las Naciones Unidas.

Aunque son muchos los materiales, metales o no, que podrán obtenerse en un futuro próximo, séanos permitido comentar aquí, como casos representativos, la situación de dos metales, magnesio y manganeso, de transcendental importancia:

a) Magnesio.

Este metal es, en el momento actual, uno de los más importantes en cuanto a la velocidad de desarrollo de su consumo se refiere ya que, día a día, aparecen nuevas aleaciones que en los campos de la aeronáutica atmosférica o espacial, el automóvil, la fabricación de motores de todo tipo, etc., precisan de las ventajas de la alta relación resistencia-peso que es capaz de proporcionar su adición.

Surgen asimismo de continuo nuevas aplicaciones, entre las que podemos destacar a modo de ejemplo, un moderno proceso de purificación exhaustiva de aceros en lo que al azufre se refiere en el que se realiza la adición de coque impregnado de magnesio al acero fundido, formándose una escoria flotante de sulfuro magnésico. Se estima que sólo esta nueva vía de consumo puede suponer unas 20.000 tons. anuales en 1975 (66).

El método Dow Chemical, que realiza la precipitación con el carbona-

---

(66) Davis, J. C.—Chem. Eng., Agosto, 20, (84). 1973.





prender la trascendencia que tendría esta nueva aplicación, caso de llegar a producirse.

Podemos citar como otra justificación al interés por los nódulos de manganeso su posible utilización directa por su propiedad de facilitar la oxidación del monóxido a dióxido de carbono en gases residuales, transformación de enorme importancia en el campo de la contaminación ambiental.

Debe destacarse, por otra parte, la importancia que tienen los metales que acompañan al manganeso en los nódulos, cobre, níquel, cobalto, y cinc, principalmente.

Las primeras dificultades que podrían plantearse están en la extracción desde el fondo marino, pero se están desarrollando sistemas que por medio de largos cables a los que se sujetan cangilones permiten almacenar en un barco el sedimento, siendo posible incluso que en el mismo barco se realice una clasificación para separar los nódulos (69). Se han hecho estimaciones sobre el coste de esta operación que dan 4 \$/ton. para la extracción, a lo que habría que sumar el coste del transporte.

El beneficio posterior se plantea siempre como integral hacia la obtención de  $MnO_2$  sólo (del que se obtendría el manganeso por vías tradicionales), o en mezcla con óxido de hierro (del que podría obtenerse ferromanganeso), y de disoluciones salinas electrolizables de los restantes metales.

Un procedimiento (70) propone la disolución progresiva de Cu, Ni y Co por extracción con ácido sulfúrico de los nódulos previamente molidos a 50 mallas. Esta molienda es relativamente fácil y, dado el carácter poroso del sólido, el ataque es bastante rápido produciéndose la extracción en grado satisfactorio hasta las zonas más internas del gránulo. El esquema de operación, y condiciones de trabajo se dan en la Figura 24-a.

Otro método (71) realizaría la extracción con ácido clorhídrico y otros agentes no descritos a fin de solubilizar todos los metales como cloruros. Una posterior extracción líquido-líquido selectiva con queroseno y otros aditivos permite separar las disoluciones electrolizables y deja una disolución de manganeso y hierro beneficiable directamente. El esquema es el de la Figura 24-b.

Ninguno de los procedimientos ha pasado aún de la escala piloto, pero su industrialización se estima como viable y las previsiones hechas hasta el momento sobre la rentabilidad han dado resultados muy satisfactorios.

(69) Anon.—Chem. Eng., Mayo, 3, (54), 1971.

(70) Mero, J. L.—Chem. Eng., Julio, 1, 1968.

(71) Anon.—Chem. Eng., Mayo, 31, (34), 1971.

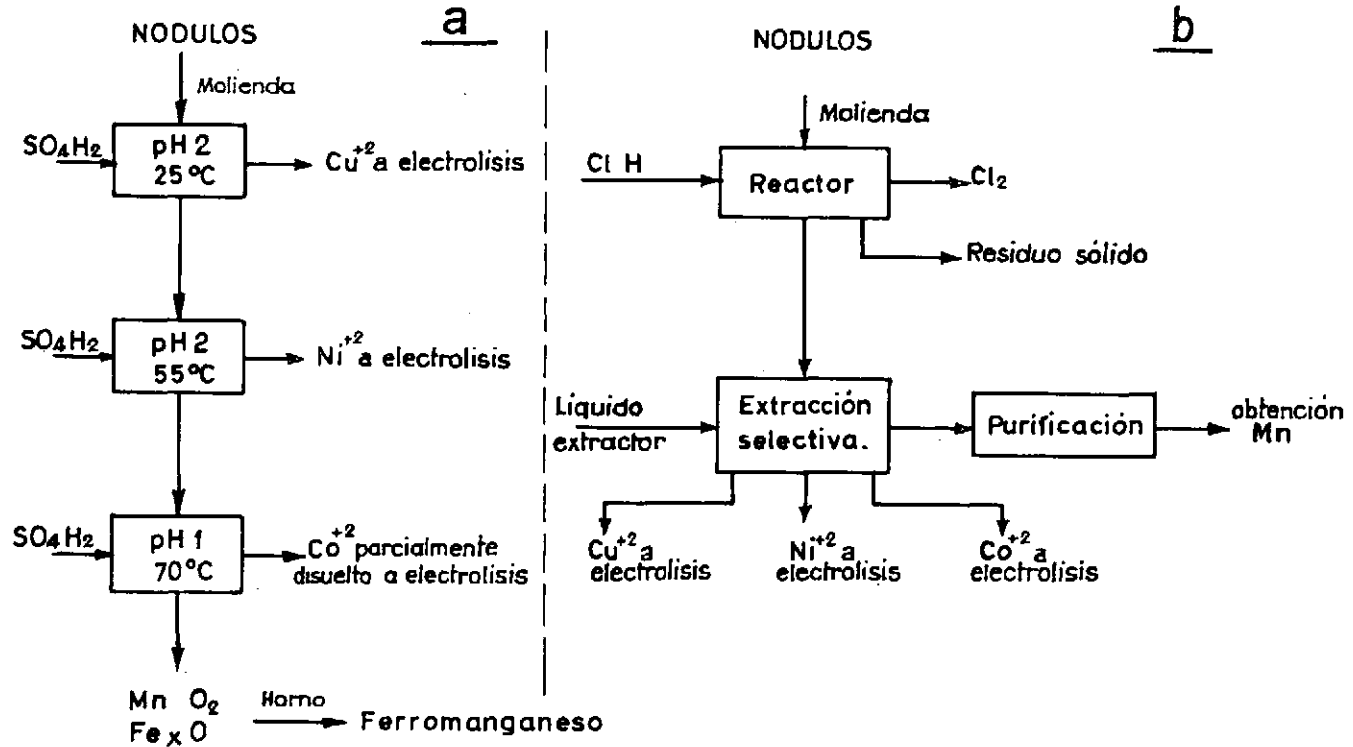


Figura 24.—Esquema de los procesos de obtención de manganeso y otros metales a partir de nódulos.

### Otros materiales sedimentados

Son muchos los sólidos presentes en el fondo marino que son o pueden ser beneficiados con magnífico rendimiento.

Pese a las marcadas diferencias que existen entre estos materiales como consecuencia de su naturaleza y de su cotización los problemas derivados de su beneficio desde los placeres submarinos son bastante análogos ya que se encuentran en la extracción y concentración, previas a los tratamientos metalúrgicos específicos que procedan que no diferirán ya de los aplicables a los materiales de extracción terrestre.

Zirconio, rutilo, ilmenita, monacita, aragonito, barita, arcillas, e incluso oro y diamantes, pueden considerarse especies beneficiables y dan idea de la diversidad a que aludimos.

Al proceso de extracción propiamente dicho, que suele hacerse por dragado si hay poca profundidad, por el cable de cangilones antes citado en mayores fondos, o por extracción hidráulica, sigue siempre una fase de concentración en mesas vibradoras, sedimentadores, ciclones, etc., recurriendo en ocasiones a la concentración magnética o electrostática como ocurre con los minerales del tipo de la ilmenita.

La aplicabilidad económica de estos procedimientos, y la selección de los que hayan de emplearse son función del valor de la tonelada de sedimento extraído, que a su vez dependerá de la riqueza y valor intrínseco del mineral a concentrar.

De las experiencias recogidas hasta el momento y de previsiones realizadas puede deducirse que los costes de extracción por dragado y concentración pueden oscilar entre 0'15 y 0'75 \$/ton, valor alto si se compara con los 0'05 \$/ton., de tratamientos análogos en tierra adentro.

No obstante (72), minerales de titanio y hierro con menos del 2 % de riqueza se tratan por separación magnética, sedimentos auríferos tan pobres como para no superar el  $5 \times 10^{-6}$  % de cuyos concentrados se extrae el precioso metal por amalgamación, o placeres diamantíferos (73) con riquezas del orden de  $10^{-2}$  ppm, ofrecen el suficiente margen económico en su beneficio, abriendo así un campo de posibilidades de inusitado interés.

(72) Karve, V. M. y otros.—Mining Mag., (Londres), 38, (10). 1966.

(73) Nesbitt, A. C.—“Diamond Mining at Sea”. World Dredging Conference. 1967.

## CONSIDERACIONES FINALES

Lo hasta aquí visto no ha sido, ni ha pretendido ser, sino una exposición ilustrada con algunos ejemplos significativos de lo que el mar es, y de lo que puede representar para la tecnología de nuestro tiempo y de un próximo futuro.

Pero el mar es mucho más de lo que hemos visto, y permite ser surcado por los modernos petroleros, butaneros, cargueros de azufre fundido o de fosfórico, contribuyendo e influyendo en gran manera sobre la economía químico-industrial, o, incluso, se convierte en emplazamiento para fábricas flotantes que, como Refinerías y Centrales Nucleares, buscan en el alejamiento de la costa la fácil solución a los problemas de conservación del medio ambiente (74).

Sería triste sin embargo que la generosidad del mar pudiera llevarle al sacrificio si el hombre, pese a su carga de experiencia en los desagradables efectos de su actividad sobre aire, tierra y agua, no sabe o no quiere dosificar y racionalizar su aprovechamiento.

Hagamos votos para que Quien puso a nuestro alcance tan fabulosa fuente de materias primas nos ilumine en esta hora crítica.

He dicho.

---

(74) Gordon, H. S.—Chem. Eng., Julio, 23, (62). 1973.