

Aplicaciones medioambientales y energéticas de la tecnología electroquímica

ANTONIO J. FERNÁNDEZ ROMERO

JOSÉ GARCÍA ANTÓN

MANUEL A. RODRIGO

IGNASI SIRÉS



EDITORIAL REVERTÉ

Aplicaciones medioambientales y energéticas de la tecnología electroquímica

Antonio J. Fernández Romero
José García Antón
Manuel Rodrigo
Ignasi Sirés



EDITORIAL
REVERTÉ



Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · México

Título de la obra original:

Aplicaciones medioambientales y energéticas de la tecnología electroquímica

© Real Sociedad Española de Química, 2021

Esta edición:

© Editorial Reverté, Barcelona, 2021

Edición en papel:

ISBN: 978-84-291-7075-7

Edición en e-book:

ISBN: 978-84-291-9606-1 (PDF)

Coordinación editorial: Patricia Reverté

Maquetación: Reverté-Aguilar

Revisión de texto: Cristina Illamola

Cubierta: Israel Martínez

Centro de Producción de Contenidos Digitales

(Universidad Politécnica de Cartagena)

Propiedad de:

Editorial Reverté, S.A.

Calle Loreto 13-15, local B

08029 Barcelona

Tel: (+34) 93 419 3336

reverte@reverte.com

www.reverte.com

Cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública o transformación de esta obra sólo puede realizarse con la autorización de sus titulares, salvo las excepciones previstas por la Ley 23/2006 de Propiedad Intelectual, y en concreto por su artículo 32, sobre 'Cita e ilustración de la enseñanza'. Los permisos para fotocopiar o escanear algún fragmento de esta obra pueden obtenerse en Cedro (Centro Español de Derechos Reprográficos, www.cedro.org).

La edición de este libro ha sido promovida por la Red de Excelencia: Aplicaciones Medioambientales y Energéticas de la Tecnología Electroquímica. Financiada por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y la Agencia Estatal de Investigación (MCIU-AEI. Ref: CTQ2017-90659-REDT).

1532



Índice

Prólogo

XVII

Capítulo 1 Caracterización electroquímica previa a la electrosíntesis ... 1

1.1	Curvas <i>I-E</i> para una reacción electroquímica.....	2
1.1.1	Curva <i>I-E</i> para una ET en ausencia de transporte de materia	2
1.1.2	Curva <i>I-E</i> para una ET con transporte de materia	4
1.2	Métodos electroquímicos de microelectrólisis	6
1.2.1	Método estacionario. RDELV.....	6
1.2.2	Método transitorio. LV.....	10
1.2.3	Voltametría cíclica (CV). Comparativa entre métodos.	13
1.3	Reacciones químicas acopladas a la ET	14
1.3.1	Curvas <i>I-E</i> para los mecanismos E_rC y E_rC_2	14
1.3.2	Valores accesibles de las constantes de velocidad de las reacciones químicas acopladas.....	16
1.4	Ejemplos de uso de la CV para la elucidación de mecanismos de reacción.....	17
1.4.1	Curvas <i>I-E</i> obtenidas al reducir el nitrobenzono y 1,4-dinitrobenzono.....	17
1.4.2	Curvas <i>I-E</i> para la oxidación de la trifenilamina	18
1.5	Consideraciones finales.....	20
	Referencias bibliográficas	20

Capítulo 2 Fundamentos de espectroscopía de impedancias electroquímicas	23
2.1 Introducción	23
2.2 Principios básicos de la técnica.....	25
2.3 Hipótesis fundamentales y su verificación	29
2.3.1 Hipótesis fundamentales.....	29
2.3.2 Métodos de validación	30
2.4 Análisis de resultados de EIS	39
2.4.1 Representación de datos EIS.....	39
2.4.2 Tipos de análisis.....	41
Referencias bibliográficas	44
Capítulo 3 Electrosíntesis orgánica sostenible.....	47
3.1 Introducción	47
3.2 Generalidades.....	49
3.2.1 Proceso electroquímico	49
3.2.2 Electrosíntesis orgánica	51
3.3 Electrosíntesis orgánica sostenible desde 2002	52
3.3.1 Reacciones electrocatalíticas	53
3.3.2 Electrosíntesis Pareadas	61
3.4 Otras perspectivas de electrosíntesis sostenible	63
3.5 Conclusión.....	64
Referencias bibliográficas	65
Capítulo 4 Materiales para dispositivos electroquímicos	69
4.1 Dispositivos energéticos electroquímicos	69
4.2 Materiales para electrodos en dispositivos electroquímicos	70
4.2.1 Electrodos en baterías.....	70
4.2.2 Electrodos en supercondensadores	71
4.2.3 Electrodos en pilas de combustible de tipo PEM.....	71
4.2.4 Electrodos en la electrólisis alcalina	73
4.2.5 Electrodos en la electrólisis de tipo PEM	74
4.2.6 Estrategias para mejorar las propiedades de los electrodos	75
4.3 Materiales para membranas de intercambio de iones	76
4.3.1 Membranas de intercambio de protones.....	76
4.3.2 Membranas para intercambio de OH ⁻	80

4.4	Materiales 2D para dispositivos electroquímicos.....	81
4.4.1	Materiales 2D para sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía.....	82
4.4.2	Materiales 2D para membranas de intercambio de iones	84
4.4.3	Materiales 2D para catalizadores de pilas de combustible tipo PEM.....	85
	Referencias bibliográficas	86

Capítulo 5 Progreso y avances tecnológicos recientes de la batería de Plomo-ácido..... 89

5.1	Introducción	89
5.2	Tipos de batería de Plomo-ácido: inundada con y sin mantenimiento, y con electrolito gel	93
5.3	Proceso de manufacturado de componentes	96
5.3.1	Producción del óxido de plomo.....	97
5.3.2	Producción de rejillas	97
5.3.3	Amasado	98
5.3.4	Curado	99
5.3.5	Formación	100
5.4	Aditivos en placa negativa y electrolito	102
5.4.1	Placa negativa	102
5.4.2	Electrolito.....	102
5.5	Comparación con otras baterías secundarias	103
5.6	Aplicaciones: estacionaria y de tracción	104
5.6.1	Estacionaria.....	104
5.6.2	Tracción	105
5.7	Conclusión.....	108
	Referencias bibliográficas	108

Capítulo 6 Baterías de litio: nuevos conceptos en diseño y fabricación .. 109

6.1	Introducción a las baterías de Ion-Li.....	109
6.1.1	Aspectos básicos de la electroquímica de las baterías. Tipos ...	109
6.2	Procesos de intercalación y desintercalación. Evaluación de una batería.....	111
6.3	Materiales para electrodo negativo	111
6.3.1	Uso del litio metal. Ventajas e inconvenientes	111
6.3.2	Derivados carbonosos y grafiticos. Problemática de la SEI	112

6.3.3	Derivados de óxido de titanio	113
6.3.4	Compuestos y aleaciones de elementos del bloque p	114
6.4	Materiales para electrodo positivo	114
6.4.1	Compuestos con estructuras laminares	115
6.4.2	Compuestos con estructuras tipo espinela	116
6.4.3	Compuestos con estructuras tipo olivino.....	117
6.4.4	Compuestos con estructuras polianiónicas (XO_4) ⁿ⁻	118
6.5	Materiales para electrolito	119
6.5.1	Electrolitos líquidos: disolventes, sales y aditivos	119
6.5.2	Electrolitos sólidos: poliméricos, cerámicos y vítreos. <i>All solid state batteries</i>	120
6.6	Separadores y otros componentes	121
6.7	Técnicas de caracterización para materiales y baterías	122
6.7.1	Técnicas de caracterización de materiales.....	122
6.7.2	Técnicas de caracterización eléctrica y electroquímica.....	123
6.7.3	Técnicas de caracterización <i>in situ/in operando</i>	123
6.8	Sistemas de baterías y fabricación.....	124
6.8.1	Diseño baterías: sistemas rígidos y flexibles	124
6.8.2	Consideraciones generales sobre ensamblado y manufactura	125
6.8.3	Técnicas de fabricación aditiva: impresión 3D	126
6.9	Aplicaciones de baterías de litio.....	127
6.9.1	Aplicaciones en automoción. Sistemas híbridos	127
6.9.2	Aplicaciones estacionares. Gestión y control energético eficiente	127
6.9.3	Otras aplicaciones.....	128
	Referencias bibliográficas	128

Capítulo 7 Heterogeneidad de las baterías basadas en zinc 129

7.1	Introducción	129
7.2	Ventajas e inconvenientes del zinc como electrodo negativo.....	130
7.3	Tipos de baterías basadas en zinc	132
7.3.1	Baterías Zn/MnO ₂ primarias	134
7.3.2	Baterías recargables basadas en Zn con electrolito alcalino	135
7.3.3	Baterías de Zn-ion (ZIB).....	144
7.3.4	Baterías de flujo redox basadas en Zn.....	147
	Referencias bibliográficas	148

Capítulo 8 Baterías de flujo redox 151

8.1	Introducción y principios fundamentales.....	151
8.2	Estado del arte	153
8.3	Nuevos desarrollos	155
8.3.1	Desarrollos basados en nuevas químicas.....	156
8.3.2	Desarrollos basados en nuevos diseños.....	166
8.4	Retos tecnológicos futuros	169
	Referencias bibliográficas	170

Capítulo 9 Tecnologías de transformación y acumulación de energía relacionadas con H₂: desde baja a alta temperatura 175

9.1	Introducción	175
9.2	Principios de operación.....	176
9.2.1	Aspectos básicos termodinámicos y cinéticos.....	177
9.2.2	Clasificación de pilas de combustible y electrolizadores	180
9.3	Sistemas de baja temperatura.....	181
9.3.1	Catalizadores	182
9.3.2	Membranas de intercambio y separadores	184
9.3.3	Fabricación: arquitectura/diseño de fabricación.....	186
9.4	Sistemas de alta temperatura	187
9.4.1	Materiales: estado del arte	187
9.4.2	Consideraciones constructivas y de fabricación	191
9.4.3	Tendencias en desarrollo de sistemas de alta temperatura.....	192
9.5	Aplicaciones tecnológicas	193
9.5.1	Aplicaciones de pilas de combustible y electrolizadores	193
9.5.2	Sistemas híbridos. Gestión y control energético	196
9.5.3	Sistemas renovable-H ₂	196
	Referencias bibliográficas	196

Capítulo 10 Supercondensadores: sistemas de almacenamiento de alta potencia 199

10.1	Introducción y principios fundamentales.....	199
10.2	Tipos de supercondensadores	202
10.2.1	Condensadores de doble capa eléctrica (EDLC).....	203
10.2.2	Pseudocondensadores (pSC)	204
10.2.3	Supercondensadores híbridos.....	204

10.3	Tipos de material activo	206
10.3.1	Carbones	206
10.3.2	Óxidos y sulfuros	209
10.3.3	Polímeros conductores	210
10.4	Tipos de electrolitos	210
10.4.1	Electrolitos acuosos	211
10.4.2	Electrolitos orgánicos	211
10.4.3	Líquidos iónicos	211
10.4.4	Electrolitos poliméricos	212
10.5	Supercondensadores comerciales y sus aplicaciones	213
10.5.1	Aplicaciones estacionarias	214
10.5.2	Aplicaciones en la electrificación del transporte	214
10.6	Supercondensadores multifuncionales y aplicaciones futuras	215
10.6.1	Supercondensadores flexibles	215
10.6.2	Supercondensadores estructurales	216
10.6.3	Supercondensadores transparentes	218
	Referencias bibliográficas	219

Capítulo 11 Métodos de control de la corrosión: un ahorro de material y de energía.223

11.1	Concepto de corrosión	223
11.2	Importancia de la corrosión	224
11.2.1	El fenómeno de la corrosión	227
11.3	Protección frente a la corrosión	232
11.4	Estrategias de diseño	235
11.4.1	Diseño para evitar diferentes formas de corrosión	235
	Referencias bibliográficas	239

Capítulo 12 Metodologías basadas en técnicas electroquímicas para la descontaminación de suelos241

12.1	Contaminación de suelos	241
12.1.1	Metales pesados	242
12.1.2	Contaminantes orgánicos persistentes	242
12.2	Mecanismos de transporte de contaminantes en suelo	243
12.3	Técnicas de tratamiento de suelos	245
12.4	Electrorremediación	247

12.4.1 Fenómenos de transporte	248
12.4.2 Reacciones.....	252
12.4.3 Factores que afectan a la electrorremediación.....	253
12.4.4 Mejoras en la electrorremediación.....	255
Referencias bibliográficas	260

Capítulo 13 Eficiencia y consumo energético en la descontaminación de aguas mediante procesos electroquímicos de oxidación avanzada.....261

13.1 Fundamentos de los procesos electroquímicos de oxidación avanzada ...	261
13.1.1 Oxidación electroquímica	262
13.1.2 Fotoelectrocatalisis	264
13.1.3 Procesos electroquímicos basados en la reacción de Fenton ...	265
13.2 Electrogenación catódica de H_2O_2	268
13.2.1 Eficiencia de corriente.....	269
13.2.2 Consumo energético.....	273
13.3 Tratamiento de contaminantes orgánicos	274
13.3.1 Eficiencia de degradación/decoloración	275
13.3.2 Eficiencia de mineralización	280
13.3.3 Consumo energético.....	282
Referencias bibliográficas	284

Capítulo 14 Electrocoagulación287

14.1 Concepto de <i>electrocoagulación</i>	287
14.2 Historia del proceso de electrocoagulación.....	288
14.3 Explicación del proceso.....	290
14.3.1 Fundamento.....	290
14.3.2 Diferencia de potencial a aplicar ($E_a - E_c$)	292
14.3.3 Variables que influyen en el proceso	293
14.3.4 Electrocoagulación frente a coagulación.....	295
14.4 Materiales anódicos y catódicos.....	296
14.4.1 Ánodos.....	296
14.4.2 Cátodos	297
14.5 Tipos de reactores de electrocoagulación	298
14.5.1 Geometría	298
14.5.2 Modo de alimentación del agua residual o de la disolución que tratar	298

14.5.3	Conexión eléctrica	299
14.5.4	Elementos constituyentes de una instalación de un sistema de electrocoagulación.....	300
14.6	Aplicaciones industriales	303
14.7	Requerimientos energéticos y costes de aplicación	304
14.8	Perspectivas de futuro	305
	Referencias bibliográficas	306

Capítulo 15 Intensificación con membranas del tratamiento electroquímico de contaminantes prioritarios307

15.1	Contexto.....	307
15.2	Objetivos de la integración de etapas electroquímicas y membranas	311
15.3	Caso de estudio. Tratamiento de aguas contaminadas con sustancias perfluoroalquílicas	313
15.3.1	Electrooxidación de compuestos poli- y perfluoroalquílicos en sistemas intensificados con membranas	314
15.3.2	Diseño óptimo del proceso integrado	317
15.4	Conclusiones.....	319
	Referencias bibliográficas	319

Capítulo 16 Cerrando el ciclo por vía electroquímica: recuperación de metales y materias primas323

16.1	Introducción	323
16.2	La electrodeposición como técnica de recuperación de metales	325
16.2.1	Recuperación de un único metal.....	325
16.2.2	Recuperación de varios metales	331
16.3	Recuperar materias primas mediante electrodiálisis	333
16.3.1	Electrodiálisis convencional	336
16.3.2	Electrodiálisis con membranas selectivas a iones monovalentes: selectrodiálisis	337
16.3.3	Electrodiálisis con agentes complejantes.....	338
16.3.4	Electrodiálisis con membranas bipolares.....	339
	Referencias bibliográficas	340

Capítulo 17 Fotoelectrocatalisis en procesos medioambientales y energéticos	347
17.1 Fundamentos de la fotoelectrocatalisis.....	348
17.1.1 Degradación de contaminantes emergentes	351
17.1.2 Rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua	352
17.2 Uso de semiconductores en la fotoelectrocatalisis	353
17.2.1 Diseño de semiconductores	354
17.2.2 Métodos de síntesis	357
17.3 Síntesis, caracterización y aplicaciones de óxidos metálicos nanoestructurados	359
17.3.1 Dióxido de titanio (TiO ₂).....	359
17.3.2 Trióxido de wolframio (WO ₃)	361
17.3.3 Hematita (α -Fe ₂ O ₃).....	364
Referencias bibliográficas	366
Capítulo 18 Aplicaciones electroquímicas medioambientales de electrodos basados en materiales textiles	367
18.1 Resumen.....	367
18.2 Introducción	368
18.2.1 Los materiales textiles.....	368
18.2.2 Tratamiento electroquímico de aguas con colorantes	370
18.3 Resultados y discusión del ejemplo de aplicación. Electrólisis del Amaranto	372
18.3.1 Preparación de los electrodos	372
18.3.2 Electrólisis y cinética de decoloración de disoluciones de Amaranto.....	374
18.4 Estudio de la evolución de la composición de las disoluciones de Amaranto durante la electrólisis mediante espectroscopías UV-Vis y FTIR-ATR	378
18.5 Conclusiones.....	380
18.6 Agradecimientos	381
Referencias bibliográficas	381
Capítulo 19 Sistemas electroquímicos en la captura de carbono para reducir el CO₂ ambiental. Medidas contra el calentamiento global	387
19.1 Introducción	387

19.2	Efecto de la concentración de CO ₂ en la atmósfera.....	388
19.3	Métodos para capturar el CO ₂ ambiental	389
19.3.1	Captura del CO ₂ precombustión	390
19.3.2	Oxicombustión	390
19.3.3	Captura de CO ₂ usando depuración con aminas.....	390
19.3.4	Captura de CO ₂ usando membranas	390
19.3.5	Captura criogénica de CO ₂	391
19.3.6	Captura directa de CO ₂ del aire	391
19.3.7	Almacenamiento geológico del CO ₂	391
19.3.8	Confinamiento oceánico del CO ₂	391
19.3.9	Regeneración de la masa forestal como sumidero del carbono ambiental.....	392
19.4	Transformación y reutilización del CO ₂	392
19.4.1	Uso directo del CO ₂ en la industria química	392
19.4.2	Conversión química de CO ₂	393
19.5	Metodologías de reducción del CO ₂	394
19.5.1	Transformación fotoquímica del CO ₂	395
19.5.2	Transformación electroquímica del CO ₂	396
19.5.3	Transformación bioquímica del CO ₂	397
19.6	Reactores electroquímicos para convertir el CO ₂	397
19.6.1	Mecanismo de reducción del CO ₂	398
19.6.2	Electrolito soporte para reducir el CO ₂	399
19.6.3	Electrocatalizadores para reducir el CO ₂	400
19.6.4	Membranas para reducir el CO ₂	402
19.7	Desafíos en la conversión del CO ₂ ambiental	402
19.7.1	Captura flexible del CO ₂	402
19.7.2	Transformación fotoelectroquímica del CO ₂	403
	Referencias bibliográficas	403
Capítulo 20 Desinfección electroquímica.....		405
20.1	Necesidad de desinfectar aguas.....	405
20.2	Desinfección electroquímica.....	408
20.3	Tecnología para producir oxidantes mediante la electroquímica	410
20.4	Desinfección para agua de consumo humano	413
20.5	Desinfección en regeneración de aguas	415
20.6	Desinfección de agua de piscina	417

20.7	Desinfección de efluentes hospitalarios	420
20.8	Proyecto Safewaterafrica: módulo de tratamiento de aguas potables para poblaciones rurales con baja calidad de agua	422
20.9	Conclusiones.....	424
	Referencias bibliográficas	424

Capítulo 21 Tratamientos de emisiones gaseosas por tecnología electroquímica427

21.1	Tratamiento electroquímico de corrientes gaseosas	427
21.2	Celdas de electro-absorción	429
21.3	Procesado electroquímico del dióxido de carbono	430
21.4	Tratamiento de SO ₂ y NO _x	436
21.5	Proceso Electro-Claus.....	439
21.6	Eliminación de COV y olores	442
21.7	Efecto NEMCA.....	443
21.8	Conclusiones.....	444
	Referencias bibliográficas	445

Capítulo 22 Percolación eléctrica en electrodos composite449

22.1	Umbrales de percolación	449
22.2	Desde la fractalidad a la aplicación en electroquímica	455
22.2.1	Descripción geométrica de los agregados de paso de la corriente eléctrica	455
22.2.2	Percolación en árboles. Aproximación del campo promedio ...	458
22.2.3	Exponentes dinámicos	461
22.2.4	Aproximación del medio efectivo.....	464
22.2.5	Percolación en corriente alterna	465
22.2.6	Consideraciones finales	469
	Referencias bibliográficas	470

Prólogo

La Electroquímica actual es una ciencia fuertemente interdisciplinar que nutre y se nutre de otras ramas del conocimiento científico entre las que se pueden citar dada su predominancia la Química, la Bioquímica, la Biología, la Medicina, la Ciencia de los Alimentos y las Ciencias Medioambientales. Esta gran interdisciplinariedad y transversalidad es una enorme fortaleza de la Electroquímica que la dota, cada vez más, de un papel clave en el desarrollo del conocimiento científico y en el tecnológico que se deriva de este.

El texto que tengo el honor de prologar, “Aplicaciones medioambientales y energéticas de la tecnología electroquímica”, es una buena muestra de ello. Escrito por reconocidos especialistas españoles, que ejercen en el país y fuera de él, en las diferentes materias que se abordan, va desde una aproximación fundamental a los procesos electroquímicos en el capítulo 1 y a la técnica, cada vez más utilizada, de la espectroscopia de impedancias electroquímica en el capítulo 2, hasta un análisis preciso y al mismo tiempo completo de materias particulares siempre engarzadas en el marco de la electroquímica ambiental y sus aplicaciones hacia una energía sostenible.

Así, en el capítulo 3 se aborda la electrosíntesis orgánica sostenible con especial énfasis en las reacciones electrocatalíticas y en la electrosíntesis pareada. Se pone de manifiesto que la posibilidad de escalar algunas de las electrosíntesis en microrreactores electroquímicos que eviten las elevadas caídas óhmicas interelectródicas es ya un hecho, si bien algunos otros procesos deberán desarrollarse en un futuro próximo,

con objeto de diseñar alternativas medioambientalmente más sostenibles y de mayor eficiencia energética.

El capítulo 4 aborda un tema de relevancia tecnológica fundamental: los materiales utilizados en los dispositivos energéticos electroquímicos, desde los electrodos empleados en baterías, supercondensadores, pilas de combustible de tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*) y en la electrólisis alcalina, analizando estrategias para conseguir mejorar las propiedades de estos electrodos, hasta los materiales utilizados para construir membranas de intercambio de iones. Un aspecto particularmente relevante que se trata en este capítulo es el de los materiales 2D, entre los cuales los materiales derivados del grafeno desempeñan un papel clave para sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía.

El capítulo 5 está dedicado al progreso y a los avances tecnológicos en la batería de plomo-ácido. Este tipo de baterías, con un papel muy importante en el desarrollo tecnológico de diversos sectores como el de telecomunicaciones y la automoción desde el siglo XIX, ha tenido que evolucionar para conseguir cumplir con las nuevas expectativas medioambientales y energéticas gracias a su progresivo desarrollo tecnológico, su alta capacidad de reciclaje del plomo usado y su fiabilidad como dispositivo de almacenamiento energético.

En el capítulo 6 se tratan los nuevos conceptos en el diseño y la fabricación de baterías de ion-Li, comenzando por los aspectos básicos electroquímicos implicados y de los procesos de intercalación y desintercalación. Se abordan después los diferentes tipos de materiales que pueden emplearse para el electrodo negativo, el electrodo positivo y el electrolito, haciendo hincapié en las ventajas e inconvenientes de cada uno de los tipos de materiales. Tras una descripción de los separadores y otros componentes, se trata un tema fundamental: la caracterización de materiales y baterías, y las técnicas utilizables para ello. Finalmente, se aborda el diseño de baterías mediante sistemas rígidos y flexibles, las técnicas de fabricación y ensamblaje, prestando especial atención a la impresión 3D, y se discuten algunas aplicaciones de las baterías de Li, tanto en automoción como en aplicaciones estacionarias.

El capítulo 7 está dedicado a las baterías basadas en Zn y, en especial, a su comparación con las baterías de Li. Así, los autores proponen que el Zn tiene algunas ventajas sobre el Li como, por ejemplo, que las baterías basadas en Zn puedan usar un electrolito acuoso, mientras que las de Li necesitan un electrolito orgánico; que el Zn es considerado un material no tóxico y no peligroso ante reacciones explosivas, y su reciclado es una tecnología que está desarrollada. Además, apuntan al beneficio de que es un material muy abundante en la naturaleza, por lo que no existe problema de abastecimiento. Por último, señalan que el procesamiento y la fabricación de las baterías de Zn no necesitan una atmósfera controlada. Sin embargo, el uso de Zn como material electródico tiene algunos inconvenientes que hacen que el electrodo de Zn sea difícilmente recargable, lo que ha impedido diseñar baterías secundarias que lo usen como polo negativo.

El capítulo 8 aborda las baterías de flujo redox, un sistema electroquímico de almacenamiento de energía en el cual las especies activas se encuentran en forma de iones disueltos en líquidos. Se abordan en primer lugar los principios fundamentales de este tipo de baterías, así como sus componentes, incidiendo en las ventajas que muestran frente a otras baterías electroquímicas. A saber: los electrodos son meros soportes sobre los cuales se producen las reacciones de transferencia electrónica, por lo que, a diferencia de las baterías de ion litio y de plomo, no sufren variación en su composición ni cambios estructurales. Estos sistemas se consideran idóneos para completar ciclos de vida largos por encima de 10 000 ciclos de carga y descarga, y con una esperanza de 10-20 años de vida útil. Sin embargo, a pesar de sus numerosas ventajas técnicas, los autores indican que las baterías redox tienen todavía una penetración moderada en el mercado, debido principalmente a su baja densidad de energía y a la complejidad del sistema en comparación con las baterías tradicionales. Finalmente, se tratan los retos tecnológicos que deben afrontar estos diseños.

En el capítulo 9 se aborda un aspecto de extraordinaria importancia medioambiental y energética: la transformación y la acumulación de energía relacionadas con el hidrógeno, elemento que se presenta como el vector energético con mayor potencial para sustituir a los combustibles fósiles y que desempeña un papel crucial en el sector energético medioambientalmente respetuoso y sostenible. Tras establecer los principios básicos termodinámicos y cinéticos, se tratan los sistemas de baja temperatura, considerando los catalizadores, membranas de intercambio y separadores, y los diseños de fabricación, y los sistemas de alta temperatura, en particular los materiales implicados, los procesos de fabricación y las tendencias en el desarrollo de estos sistemas. Finaliza el capítulo con las aplicaciones de esta tecnología en pilas de combustible y electrocatalizadores, en sistemas híbridos y en sistemas renovable-hidrógeno.

El capítulo 10 trata de los supercondensadores, sistemas de almacenamiento de alta potencia que resultan cruciales para complementar o reemplazar las baterías cuando se necesita una elevada potencia, dado que los supercondensadores almacenan energía directamente como carga electrostática por la formación de la doble capa electroquímica en la interfase electrodo/electrolito. El capítulo examina los tipos de supercondensadores, de materiales activos, de electrolitos, las aplicaciones de los supercondensadores comerciales y las potenciales aplicaciones de los supercondensadores multifuncionales, distinguiendo entre supercondensadores flexibles, estructurales o transparentes.

El capítulo 11 aborda los métodos de control de la corrosión como una forma eficiente de ahorro de materiales y de energía. Tras una breve introducción sobre el concepto y la importancia de la corrosión, el capítulo se centra en las estrategias de protección frente a la corrosión, habida cuenta de los tres grandes modos de protección: el uso de recubrimientos que aíslan el material que proteger del electrolito, las técnicas electroquímicas de protección (anódica y catódica) y el uso de inhibidores

de la corrosión. Los autores inciden en que el diseño de instalaciones, estructuras y equipos para evitar el fenómeno de la corrosión es, en muchos casos, igual de importante que la selección del material o materiales que emplear.

En el capítulo 12 se trata una de las aplicaciones socialmente más relevantes de la tecnología electroquímica, la conocida como *remediación* o *descontaminación de suelos*, distinguiendo entre metales pesados y contaminantes orgánicos persistentes. Después de discutir los mecanismos de transporte de los contaminantes en suelos, se abordan las técnicas de tratamiento de suelos tanto las *on site* como las *off site*. Por último, se trata la electrorremediación, tratamiento de descontaminación *in situ*, basado en los fenómenos de transporte en suelos bajo la acción de un campo eléctrico, considerando los fenómenos de transporte y las reacciones implicadas, los factores que afectan a este tipo de tratamiento y sus mejoras potenciales, con el objetivo de facilitar el transporte de los contaminantes retenidos en el suelo hacia la fase fluida e impedir que luego se precipiten o se retengan.

Siguiendo con las tecnologías electroquímicas aplicadas a la descontaminación, en el capítulo 13 se aborda el tema de la eficiencia y el consumo energético en la descontaminación de aguas mediante procesos electroquímicos de oxidación avanzada. Se discuten los fundamentos de estos procesos, poniendo de relieve la fotoelectrocatalisis y los procesos electroquímicos basados en la reacción de Fenton, de extraordinaria importancia en esta aplicación particular. Asimismo, se discute la eficiencia de corriente y el consumo energético de la electrogeneración catódica de peróxido de hidrógeno, para finalizar con el tratamiento de contaminantes orgánicos, en particular con la eficiencia de los tratamientos de degradación/decoloración y de mineralización, y el consumo energético involucrado.

El capítulo 14 está dedicado a la electrocoagulación, comenzando por el concepto, la explicación del proceso, las variables que influyen en él y las diferencias con el proceso de coagulación. Se tratan los materiales anódicos y catódicos, así como los tipos de reactores de electrocoagulación, para abordar después las aplicaciones industriales. Un aspecto particularmente interesante es el de los requerimientos energéticos y los costes de aplicación. Finalmente, los autores reflexionan sobre las perspectivas de futuro de la técnica para resolver algunos problemas que la hagan aún más atractiva.

Uno de los retos actuales de las operaciones de depuración de agua es eliminar sustancias contaminantes persistentes que presentan un comportamiento recalcitrante a las tecnologías tradicionales de purificación de aguas residuales. En este contexto, en el capítulo 15 se aborda la intensificación con membranas del tratamiento electroquímico de este tipo de contaminantes que pueden aportar las sinergias necesarias para superar las limitaciones que cada uno de los tipos de procesos presenta por separado. Se hace uso del caso particular del tratamiento de aguas contaminadas con sustancias perfluoroalquílicas para ilustrar la electrooxidación de estos compuestos en sistemas intensificados con membranas y en el diseño óptimo del proceso integrado.

El capítulo 16 explora la vía electroquímica para recuperar metales y materias primas. Las técnicas electroquímicas permiten actuar sobre las emisiones para poder disminuirlas, así como la reincorporación de compuestos en alguna de las etapas del ciclo de vida de un producto, con lo que, además de proteger el medioambiente, se consigue participar de la economía circular. En el capítulo se aborda la electrodeposición como técnica para recuperar iones metálicos en disolución, tanto de un único metal como de varios, y la electrodialisis que permite actuar sobre un mayor número de compuestos. En este último caso, además de la electrodialisis tradicional, se trata la electrodialisis con membranas selectivas a iones monovalentes, la que se lleva a cabo con agentes complejantes y la que utiliza membranas bipolares.

En el capítulo 17 se trata el empleo de la fotoelectrocatalisis en procesos medioambientales y energéticos. El capítulo comienza por los fundamentos de la fotoelectrocatalisis tanto en la degradación de contaminantes emergentes, donde su uso puede aumentar la eficiencia de mineralización y la velocidad de degradación de dichos contaminantes, como en la rotura de la molécula de agua utilizando celdas fotoelectroquímicas con el consiguiente aumento de la eficiencia y la reducción de costes. Se tratan a continuación los diseños y los métodos de síntesis de materiales semiconductores utilizados en fotoelectrocatalisis para terminar con la síntesis, la caracterización y las aplicaciones de óxidos metálicos nanoestructurados.

En el capítulo 18 se abordan las aplicaciones medioambientales de los electrodos basados en materiales textiles. Las propiedades mecánicas de estos materiales, como su flexibilidad o versatilidad dimensional, permiten diseñar células electroquímicas compactas. En el texto se pone de manifiesto que propiedades como la conductividad, una superficie específica o la electroactividad pueden mejorarse mediante modificaciones superficiales. Se utiliza un caso de aplicación específico, la electrólisis del amaranto, para considerar aspectos como la preparación de los electrodos y la cinética de decoloración de sus disoluciones. Asimismo, se estudia la evolución de las disoluciones de amaranto durante la electrólisis mediante espectroscopías UV-Vis y FTIR-ATR.

El capítulo 19 trata del empleo de la electroquímica para minimizar uno de los problemas más graves de nuestro planeta: el calentamiento global y cómo los sistemas electroquímicos pueden utilizarse para la captura de carbono y la consiguiente reducción del CO₂. Tras repasar los métodos existentes para la captura del CO₂ ambiental y de su transformación y reutilización, el capítulo aborda las metodologías de reducción del CO₂, haciendo hincapié en su transformación electroquímica y en los reactores apropiados para ello. Una vez examinado el mecanismo de reducción, se discuten el tipo de electrolito soporte, los electrocatalizadores y las membranas utilizados en dicha reducción. Finalmente, se repasan los desafíos en la conversión del CO₂ ambiental, incidiendo en la función de las tecnologías de captura y transformación del CO₂, y en que la competitividad de dichas tecnologías debe estar influida no solo por su eficiencia energética, sino también por su seguridad y rentabilidad económica.

En el capítulo 20 se trata la utilización de la tecnología electroquímica en la desinfección de diferentes tipos de aguas y aguas residuales, habida cuenta de la facilidad con la que se pueden generar oxidantes que pueden utilizarse como especies desinfectantes. Se incide en el hecho de que, para generar muchos oxidantes, la vía electroquímica es la única o la más eficiente. Se tratan los dos tipos de tecnologías para producir oxidantes por vía electroquímica (en línea, que consiste en la electrólisis directa del agua que desinfectar en una celda electroquímica, y fuera de línea, que integra la producción electroquímica de oxidantes a partir de una materia prima óptima). Seguidamente, se particularizan los tratamientos para distintos tipos de aguas (para consumo humano, para piscinas, en procesos de regeneración y en efluentes hospitalarios), mostrando ejemplos de procesos comercializados en cada uno de ellos, y se discute el caso particularmente interesante del proyecto SafeWaterAfrica, un módulo de tratamiento de aguas potables para poblaciones rurales con baja calidad de agua.

El capítulo 21 aborda los tratamientos de emisiones gaseosas mediante tecnologías electroquímicas. Dada la ausencia de un circuito iónico cuando se trata de un gas, se exponen las alternativas existentes cuando se pretende tratar una corriente gaseosa por vía electroquímica (uso de electrólitos sólidos, tratamiento posterior a la absorción o uso de electrodos de difusión de gases). Se aborda a continuación el diseño y el funcionamiento de las celdas de electroabsorción, para continuar con el procesado electroquímico del dióxido de carbono, subrayando el desarrollo de tecnologías que permiten convertir el CO_2 en productos químicos de interés. Asimismo, se consideran los tratamientos para las emisiones de SO_2 y NO_x (NO y NO_2) que contribuyen a la formación de la lluvia ácida y el *smog* fotoquímico, destacando, entre los métodos electroquímicos directos, el que deriva del ciclo híbrido del azufre o ciclo Westinghouse. Se aborda también el denominado *proceso Electro-Claus* como alternativa de mayor rendimiento al proceso tradicional de eliminación de sulfuro de hidrógeno mediante la conversión a azufre elemental. Finalmente, se trata un tema de gran interés ambiental como es la eliminación de compuestos orgánicos volátiles y olor, situaciones asociadas a corrientes gaseosas, y se realiza una breve descripción del efecto NEMCA (*Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity*) y cómo puede utilizarse para mejorar los procesos catalíticos de tratamiento de gases.

El último capítulo, el capítulo 22, trata el tema de la percolación eléctrica en electrodos composite. La percolación supone un fenómeno de transporte muy frecuente en muchos sistemas reales, desde el paso de materia a través de membranas hasta el ataque corrosivo de cloruros al hormigón armado, pasando por el efecto barrera en las mascarillas contra la COVID-19. En el capítulo se lleva a cabo una discusión teórica para poder predecir el comportamiento electroquímico de materiales composite de utilidad tecnológica. Se resumen los principales aspectos relativos a la teoría de la percolación, se trata la aproximación del medio efectivo (EMA, por sus siglas en

inglés), considerando tanto la conducción en corriente continua como en corriente alterna y su conexión con la teoría de la percolación, para, finalmente, exponer otros modelos que han tratado de resolver el problema de la conducción eléctrica a través de sólidos heterogéneos.

En resumen, esta obra, escrita por investigadores expertos en cada una de las materias, ofrece una aproximación holística a las aplicaciones medioambientales y energéticas de las tecnologías electroquímicas. En la obra se pone claramente de manifiesto la utilidad de la ciencia electroquímica y sus aplicaciones tecnológicas para abordar los grandes retos medioambientales y energéticos a los que la sociedad actual se está enfrentando. No tengo ninguna duda de que este trabajo se convertirá rápidamente en un manual de referencia para todos aquellos profesores y profesoras e investigadores e investigadoras que trabajan en este trascendental campo. También de que hará aflorar vocaciones para aquellos y aquellas que desean buscar un área de trabajo de gran importancia científico-técnica y asimismo de una enorme trascendencia social y económica.

José Manuel Pingarrón

Capítulo 1

Caracterización electroquímica previa a la electrosíntesis

Iluminada Gallardo García¹

La preparación de productos químicos mediante electrólisis se conoce como *electrosíntesis*. En el ánodo (electrodo positivo) ocurre la transformación de una sustancia por oxidación, mientras que en el cátodo (electrodo negativo) ocurre la transformación por reducción. La electrosíntesis se caracteriza por un elevado cociente entre el área del electrodo (A) y el volumen de la disolución (V), y por un transporte de materia tan eficaz como sea posible.

Antes de iniciar una electrosíntesis es necesario conocer los factores experimentales que gobiernan la velocidad de electrólisis, además de los productos finales formados en cada electrodo, y resulta muy conveniente determinar los mecanismos de las reacciones propuestas. El objeto de este capítulo es presentar unos métodos electroquímicos (de microelectrólisis) previos a las electrosíntesis, que permitirán, en el mejor de los casos, elucidar el mecanismo de las reacciones que transcurren en los electrodos y, en el peor, determinar el potencial eléctrico en el que la reacción electroquímica tiene lugar.

¹ Departament de Química. Facultat de Ciències. Universitat Autònoma de Barcelona (España).

1.1 Curvas I - E para una reacción electroquímica

Las reacciones que ocurren en los electrodos son reacciones electroquímicas y se definen como tal las reacciones de transferencia electrónica (ET, por sus siglas en inglés) heterogénea, que pueden llevar asociadas tanto reacciones químicas como procesos de adsorción. Por ejemplo, la reacción de formación del anión radical de un nitroaromático a partir del nitroaromático es una simple reacción de reducción catódica con el consumo de un electrón: $\text{ArNO}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ArNO}_2^{\cdot-}$, mientras que las reacciones de oxidación anódica del gas hidrógeno, $\text{H}_2 - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^+$, reducción catódica del gas oxígeno, $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ o la reducción catódica de un haluro de alquilo, $\text{RX} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{RH} + \text{X}^-$, son reacciones todas ellas multielectrónicas asociadas a adsorción y rotura de enlace H-H, rotura de enlaces O-O, formación de enlaces O-H y adsorciones y roturas de enlace C-X y formación de enlaces C-H, respectivamente. En todos los ejemplos anteriores, los reactivos tienen que ser transportados al electrodo por difusión y por convección o no (la migración de la sustancia electroactiva, SEA, se elimina utilizando un exceso de electrolito soporte o de fondo). En resumen, el proceso de transferencia electrónica siempre está acompañado del transporte de materia, muchas veces de reacciones químicas y, algunas veces, de fenómenos de adsorción. En lo que sigue, estudiaremos solo sistemas en los que no ocurren fenómenos de adsorción (porque no existen, o bien porque se eliminan, por ejemplo, cambiando la naturaleza del electrodo y/o añadiendo un tensioactivo).

1.1.1 Curva I - E para una ET en ausencia de transporte de materia

En un estudio sistemático de Cinética Electroquímica para obtener las curvas intensidad-potencial (I - E) se estudia en primer lugar la reacción de transferencia electrónica en ausencia de transporte de materia y de reacciones químicas asociadas, y se establece la validez de la ecuación de Butler-Volmer para inmediatamente después resaltar la importancia del transporte de materia y ver su influencia en esta ecuación: métodos electroquímicos. Solo entonces, se describe el efecto de las reacciones químicas asociadas en las curvas obtenidas por métodos electroquímicos.

Para una simple reacción de transferencia electrónica, en ausencia de transporte, reacciones químicas y adsorción:



definida por los valores de su potencial estándar, su coeficiente de transferencia de carga y su constante de velocidad de transferencia de carga estándar, E° , α , k_s , respectivamente, la ecuación de la curva I - E usando el modelo de Butler-Volmer, es:

$$I = F A k_s^{\text{ap}} \left[c_{\text{B}}(0, t) \exp \frac{(1-\alpha)F(E - E^\circ)}{RT} - c_{\text{A}}(0, t) \exp \frac{-\alpha F(E - E^\circ)}{RT} \right] \quad (1.2)$$

donde I (en A) es la intensidad de corriente que circula al aplicar un potencial E (en V), $c_i(0, t)$ (mol m^{-3}) representa la concentración del reactivo o producto en la superficie del electrodo, A (m^2) es el área del electrodo, F , R y T tienen los significados habituales y k_s^{ap} es la constante de velocidad de la transferencia electrónica estándar aparente que está relacionada con k_s (m s^{-1}), $k_s = k_f(E = E^0) = k_b(E = E^0)$, teniendo en cuenta el efecto del potencial de la doble capa electroquímica (ϕ_2 en V), como indica la siguiente ecuación:

$$k_s^{\text{ap}} = k_s \exp \frac{nF\phi_2}{RT} \quad (1.3)$$

La ecuación de Butler-Volmer (Ecuación 1.2) puede simplificarse en el caso de reacciones de transferencia electrónicas rápidas ($k_s^{\text{ap}} \rightarrow \infty$) transformándose en una ecuación tipo Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_A(0, t)}{c_B(0, t)} \quad (1.4)$$

Y, también, en el caso de transferencia electrónicas lentas ($k_s^{\text{ap}} \rightarrow 0$), transformándose en las ecuaciones de Tafel anódica (Ecuación 1.5) y catódica (Ecuación 1.6)

$$I = F A k_s^{\text{ap}} \left[c_B(0, t) \exp \frac{(1-n)F(E - E^0)}{RT} \right] \quad (1.5)$$

$$I = F A k_s^{\text{ap}} \left[-c_A(0, t) \exp \frac{-nF(E - E^0)}{RT} \right] \quad (1.6)$$

La figura 1.1 muestra las curvas J - η (proporcional a I y E , respectivamente) para una transferencia electrónica rápida (J_0 grande) y para una transferencia electrónica lenta (J_0 pequeña) de acuerdo con la ecuación 1.2.

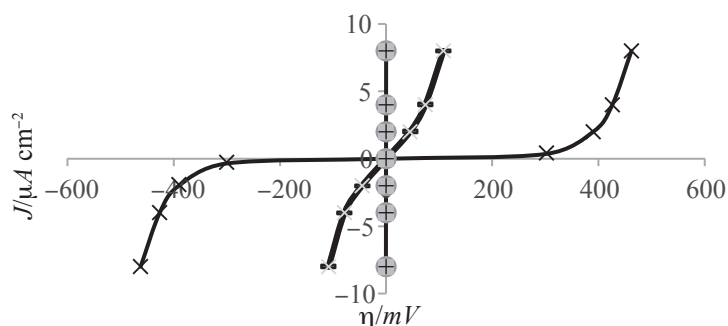


Figura 1.1 Curva I - E para la reacción $A + e^- \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} B$ con $\alpha = 0,5$ y $T = 298$ K.

$J_0 = 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$ (x), $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ (-), $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ (+).

1.1.2 Curva I - E para una ET con transporte de materia

Obtenidas las curvas I - E en el caso de una ET simple, se está en condiciones de tener en cuenta el transporte de materia (TM) al electrodo solamente, sin reacciones químicas asociadas ni fenómenos de adsorción. Este transporte puede ser por *difusión*, generado por un gradiente de concentración; por *migración*, generado por un gradiente de potencial, y por *convección*, generado por el movimiento de la disolución. Si el potencial aplicado es tal que la velocidad de la ET es muy grande, el control cinético es por el TM. Puesto que las condiciones experimentales son, en general, de baja concentración de SEA (10^{-2} a 10^{-4} M) en el seno de la disolución y que esta contiene un electrolito soporte o de fondo (10^{-1} a 1 M), la difusión será la responsable del TM asociada a la convección en algunos casos.

La ecuación de Nernst-Planck describe cómo varia el flujo de la especie j , J_j ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) de concentración, $c_j(x,t)$ teniendo en cuenta los tres tipos de TM. Para simplificar suponemos que el movimiento se realiza únicamente en una dirección del espacio:

$$J_j = -D_j \frac{\partial c_j(x,t)}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_j c_j(x,t) \frac{\partial \phi}{\partial x} + c_j(x,t) v_x \quad (1.7)$$

El primer sumando de la ecuación describe la difusión (primera ley de Fick), en el que D_j ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) representa el coeficiente de difusión de la especie. El segundo sumando es la migración, gradiente de potencial eléctrico, donde aparece la carga de la especie, z_j . Finalmente, el último sumando representa la convección, donde la disolución se mueve a la velocidad lineal, v_x (m s^{-1}). En ausencia de migración por parte de la SEA debido al exceso de electrolito de fondo o soporte, la ecuación 1.7 pasa a estar formada por dos sumandos, el correspondiente a la difusión y al de la convección. No obstante, la concentración de la especie $c_j(x,t)$ es función de x y de t y, por ello, se puede aplicar la segunda ley de Fick a la ecuación 1.7, teniendo en cuenta que no hay migración de la SEA:

$$\frac{\partial c_j(x,t)}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 c_j(x,t)}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial c_j(x,t)}{\partial x} \quad (1.8)$$

Los métodos electroquímicos que se utilizan para estudiar estos procesos son métodos de microelectrólisis en los que no se modifica la disolución en estudio, por lo que es imperativo trabajar con electrodos de área pequeña de forma que el cociente A/V sea pequeño. En síntesis electroquímica, la relación A/V debe ser grande puesto que interesa que la disolución sea fuertemente modificada.

Estos métodos se pueden clasificar en métodos estacionarios y métodos transitorios. En los primeros, la llegada de materia al electrodo es por difusión y convección (forzada), de forma que la concentración de SEA se homogeniza hasta la distancia δ de la superficie del electrodo ($x = 0$). La distancia δ se conoce como el espesor de la capa de difusión (en unidades de longitud).

Entre $x = 0$ y $x = \delta$, la materia es transportada por difusión. De esta forma, a un potencial determinado la intensidad adquiere un valor independiente del tiempo. Por otro lado, en los métodos transitorios, la llegada de materia al electrodo es únicamente por difusión. En este caso, existe una dependencia de la señal de respuesta con el tiempo.

De la gran variedad de métodos de microelectrólisis se van a detallar dos de ellos para, finalmente, centrar en uno de ellos la discusión sobre mecanismos. Esta decisión se justificará *a posteriori*. Los métodos que se describen son a potencial controlado, es decir, se aplica una señal $E = E(t)$ que es una rampa lineal y se obtiene una respuesta $I = I(t)$ o $I = I(E)$. En uno de ellos, la materia llega al electrodo por difusión y convección forzada, es un método estacionario denominado *voltametría lineal de electrodo de disco rotatorio* (RDELV, por sus siglas en inglés). En el otro método, denominado *voltametría lineal* (LV, por sus siglas en inglés), la materia llega al electrodo solo por difusión y es un método transitorio. Como se muestra en la figura 1.2, las curvas I - E obtenidas son diversas, pese a que la señal es del mismo tipo. Debe notarse que, además de que en el método estacionario existe un movimiento relativo entre la disolución y el electrodo (RDE), la tangente de la pendiente de la recta $E = E(t)$ que se llama *velocidad de variación de potencial*, v ($V s^{-1}$), en el caso de un método estacionario no debe superar el valor de $5 mV s^{-1}$, mientras que en el transitorio debe ser mayor de $20 mV s^{-1}$.

Así pues, la ecuación 1.8 quedará modificada del siguiente modo para un método y otro. Para un método estacionario:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_j(x,t)}{\partial t} &= 0 \\ D_j \frac{d^2 c_j(x)}{dx^2} &= v_x \frac{dc_j(x)}{dx} \end{aligned} \quad (1.9)$$

Mientras que para un método transitorio:

$$\begin{aligned} v_x &= 0 \\ \frac{\partial c_j(x,t)}{\partial t} &= D_j \frac{\partial^2 c_j(x,t)}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (1.10)$$

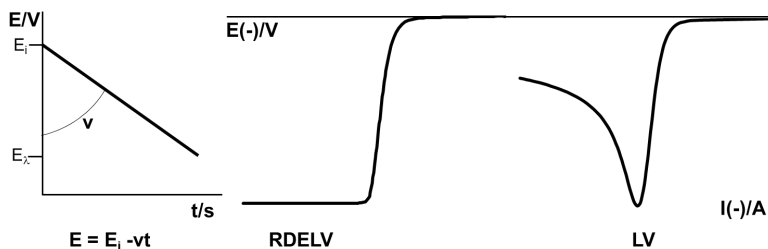


Figura 1.2 Señal $E(t) = E_i - vt$ y curvas I - E obtenidas para un método estacionario (RDELV) y un método transitorio (LV).

1.2 Métodos electroquímicos de microelectrólisis

1.2.1 Método estacionario. RDELV

En un método estacionario, la materia llega al electrodo por difusión y convección. El electrodo de trabajo y la disolución están en movimiento relativo. En el caso del RDELV es el electrodo de trabajo el que gira con velocidad angular, $\omega(s^{-1}) = 2\pi f$, donde f representa la frecuencia de la rotación. Así pues, el parámetro tiempo, relacionado con el parámetro del método, ω es $1/\omega(s) = (2\pi f)^{-1}$.

Los métodos que aprovechan el transporte convectivo de reactivos y productos se llaman *hidrodinámicos*. El interés de estos métodos proviene del hecho de que el estado estacionario se alcanza rápidamente, los efectos debido a la carga de la doble capa electroquímica no influyen en las medidas y, finalmente, la velocidad de transporte de materia es mayor en este sistema convectivo y la relación entre la velocidad de la reacción de transferencia de carga y la velocidad del transporte de materia es menor.

La elección del electrodo de disco rotatorio (RDE, por sus siglas en inglés) de fácil construcción simplifica el problema de resolución matemática que debe tener en cuenta la hidrodinámica del proceso. Consta de un disco de material conductor (de área conocida) fijado al extremo de una varilla aislante. En general, el contacto metálico está en el interior de un núcleo de teflón, resina epoxi u otro aislante.

Para abordar el estudio con estos métodos, es necesario resolver la ecuación 1.9. Su resolución implica resolver el perfil de velocidad en hidrodinámica para el electrodo utilizado y, así, conocer el perfil de concentración, $c_j(x)$, y el valor de δ (espesor de la capa de difusión). Sin embargo, es posible simplificar el tratamiento, utilizando el modelo de la capa de difusión de Nernst (Figura 1.3), que consiste en suponer que el transporte de materia es solo por difusión en la distancia comprendida entre δ y la superficie del electrodo ($x = 0$). La ecuación 1.9 se transforma en la capa de difusión:

$$D_j \frac{d^2 c_j(x)}{dx^2} = 0 \quad (1.11)$$

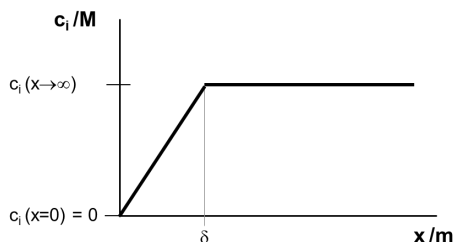


Figura 1.3 Perfil de concentración. Modelo de la capa de difusión de Nernst.