

Electroquímica

Energía y Ambiente

Electroquímica Energía y Ambiente

Yris Martínez
Ricardo Hernández

VII Escuela Venezolana
para la Enseñanza de la **Química**
Mérida, del 05 al 09 de Diciembre de 2005



VII ESCUELA VENEZOLANA PARA LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

Edición 2005

El libro ***Electroquímica: Energía y Ambiente***, fue escrito especialmente como material de apoyo de uno de los cursos ofrecidos en la *Vii Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química*. La *Escuela* es un programa organizado por CELCIEC-ULA, diseñada en base a Cursos de Actualización dirigidos a los docentes de Química de la Educación Básica, Media y Diversificada.

Evaluación de la edición: Bernardo Fontal, Ricardo Contreras

Comité organizador del VI Encuentro con la Química:

Bernardo Fontal, Fernando Bellandi,
Marisela Reyes, Ricardo Contreras

Autor: Yris Martínez
Ricardo Hernández

E-mail: ymartin@ula.ve
rmhr@ula.ve

Portada: Yanelly Gavidia

Diseño y diagramación: Smart Service C.A.

Se autoriza la reproducción parcial y total de esta obra, únicamente para fines de enseñanza, respetando los créditos del VI Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química y de los autores.

Derechos reservados © 2004, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Organometálicos La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela. Tlf.: +58 274 2401380, Fax: +58 274 2401286, E-mail: escueladequimica@hotmail.com

Hecho en Venezuela
Depósito legal:

PRÓLOGO

Esta monografía pretende, de manera sencilla, introducir al lector al mundo de la electroquímica, su importancia y sus aplicaciones. Particularmente, se desea llegar principalmente a los profesores de educación secundaria; con el objeto de facilitarles la presentación de una imagen menos etérea de los diversos fenómenos, interacciones y aplicaciones en los que se involucra con aspectos de la vida cotidiana. Entre estos, podemos citar el uso de la energía eléctrica y sus implicaciones ambientales, el empleo de sustancias y materiales generados por vía electroquímica; tales como limpiadores de cañerías (NaOH - Diablo Rojo) y baldosas (HCl acuoso – ácido muriático), la producción y el uso de aluminio en sus diversas formas, el electro-platinado y niquelado, el decapado, y los procesos de corrosión. Entre los aspectos menos cotidianos cabe citar la fabricación por vía electroquímica de medicamentos y otras sustancias y los nuevos desarrollos tales como la impresión de circuitos eléctricos en placas.

Este trabajo comienza con un pequeño glosario ya que por ser un área de la química extensa, y en muchos casos interdisciplinaria, maneja términos que usualmente son confundidos o no son de uso común. Seguidamente, se presenta alguna información relacionada con el almacenamiento de la energía electroquímica y sus implicaciones ambientales. Posteriormente, se presenta un resumen de algunas de las principales técnicas electroquímicas de análisis y de las principales aplicaciones de la electroquímica a los procesos de síntesis de nuevos materiales y sustancias, a nivel de laboratorio e industrial. Finalmente, se señalan algunos de los métodos electroquímicos empleados para la descontaminación o remediación del ambiente.

Hemos utilizado la menor cantidad posible de formulaciones matemáticas, ya que no es el propósito de esta obra profundizar en los aspectos fundamentales de la electroquímica, sino más bien presentarla como disciplina amplia y cotidiana. Además, la experiencia nos indica que la presentación e identificación del fenómeno precede a su interpretación profunda.



TABLA DE CONTENIDO

- 1 **Glosario**
- 2 **Energía Electroquímica**
- 3 **Métodos Instrumentales de Análisis**
- 4 **Aplicaciones a Escala Industrial**
- 5 **Electroquímica y Medio Ambiente**
- 6 **Bibliografía**



GLOSARIO

Anión: especie iónica negativa que migra hacia el cátodo por efecto de un campo eléctrico.

Ánodo: Electrodo hacia donde migran los aniones y en donde se da la oxidación.

Ánodo de Sacrificio: metal más activo que se une a un metal menos activo para proteger a un cátodo construido por un metal menos activo contra la corrosión.

Agente oxidante: Es una sustancia que causa la oxidación de otra especie en una reacción redox. El agente oxidante gana electrones; se reduce.

Agente reductor: Es una sustancia que causa reducción de otra especie en una reacción redox; es decir, el material pierde electrones - se oxida.

Baterías: Arreglo de celdas electroquímicas capaz de almacenar energía eléctrica mediante una reacción química que, durante la descarga se revierte espontáneamente en los electrodos cuando ellos están conectados a través de un circuito externo produciendo así una corriente eléctrica.

Catión: Especie iónica positiva que migra hacia el cátodo por efecto de un campo eléctrico.

Cátodo: Electrodo hacia donde migran los cationes y en donde ocurre la reducción.

Celda Electroquímica: Es un dispositivo en el que toma lugar una reacción química de oxidación o de reducción. La celda consiste, fundamentalmente, en dos conductores llamados electrodos, en contacto con una solución adecuada de un electrolito. Cuando los dos conductores son conectados, a través de un circuito

eléctrico externo, una corriente eléctrica fluye entre ellos proporcional a la diferencia de potencial existente entre ellos.

a) **Celdas Electrolíticas:** Son aquellas celdas electroquímicas en las que se induce una reacción química no espontánea mediante el uso de la energía eléctrica procedente de alguna fuente eléctrica externa.

b) **Celdas Galvánicas:** Son aquellas celdas electroquímicas en las que reacciones químicas de oxidación y reducción espontáneas producen electricidad que puede ser empleada en un circuito externo (ejemplo: Baterías o pilas).

Celda de Combustible: Celda electroquímica en la que los reactivos (normalmente gases) que se suministran continuamente son convertidos mediante un proceso redox en productos que son retirados a medida que se producen produciéndose un flujo de electrones como resultado.

Corriente eléctrica: Flujo de cargas consecuencia del movimiento de cargas eléctricas debido a una diferencia de potencial.

En los conductores metálicos, es el movimiento ordenado de los electrones entre dos puntos con distinto potencial.

En algunos semiconductores la corriente se debe al movimiento de cargas positivas y en los electrolitos y gases ionizados al de ambos tipos de cargas.

Conductor ELÉCTRICO: Es un cuerpo que, por su estructura, permite que los electrones se muevan a través de él con gran facilidad. Ej : los metales. Un aislante se caracteriza por la escasa movilidad de las cargas citadas. Ej.: El vidrio. Existen tres tipos de conductores eléctricos: Metálicos, en los que el paso de la corriente eléctrica tiene lugar por medio de electrones y sin transporte alguno de materia;



Gaseosos, en los que el paso de la corriente eléctrica se acompaña de fenómenos de ionización;

Electrolíticos, en los que el paso de la corriente eléctrica tiene lugar con transporte de materia.

Conductividad eléctrica: Es la habilidad de un material para conducir la corriente eléctrica. Diferente a la conductividad térmica, aunque ambos tipos de conductividad se presentan generalmente juntos.

Convección: transporte de masa debido a movimientos mecánicos y térmicos de especies cargadas y neutras.

Difusión: transporte de masa debido a gradientes de concentración.

Doble capa: En una solución electrolítica, los iones en ella contenidos difieren en su comportamiento dependiendo del lugar en que se encuentren en la solución y de su propia naturaleza. Los que están localizados en la parte más interna de la solución (seno de la solución), suelen encontrarse rodeados por moléculas polares de solvente (comúnmente agua) y se dice que se encuentran solvatados. Un ion solvatado siempre está rodeado de otros iones, también solvatados, de forma que los de un signo y los de otro se hallan en un equilibrio dinámico de cargas, y como consecuencia las diferentes zonas en la solución, en promedio, son eléctricamente neutras. En la medida en que los iones se encuentran más alejados de la parte interna de la solución y más cercanos al borde de la interfase (electrodo solución), esta estructura de solvatación se modifica debido a la presencia del cuerpo (extraño) del electrodo que presenta un potencial y carga diferente al resto de la solución. Esta situación hace que los iones en solución se coloquen sobre la superficie del electrodo de acuerdo con su carga conformando así una doble capa eléctrica; constituida por un lado por el conjunto de iones alineados y los átomos de la superficie del electrodo

y por otro lado por la superficie del electrodo, con una carga opuesta a la de los iones presentes en solución.

Electroquímica: Es una parte de la química que está relacionada con los cambios químicos producidos mediante la transferencia de electrones y de la producción de electricidad mediante reacciones químicas.

Electrodo: En términos generales es un elemento conductor de electricidad que cierra un circuito y entre cuyos extremos se establece una diferencia de potencia. Desde el punto de vista electroquímico es un elemento conductor de electricidad que establece el contacto eléctrico entre un circuito externo, conectado a otro(s) electrodo(s), y una solución electrolítica.

Electrodo de Trabajo: Electrodo sensible a los cambios o fenómenos que ocurren en una celda electroquímica, de manera que su comportamiento y los valores de potencial que se observen serán una medida directa de las propiedades de las especies electroactivas. Idealmente debe ser inerte al medio electrolítico en estudio y polarizable.

Electrodo Secundario: (contraelectrodo) Electrodo que se usa en una celda de tres electrodos con el propósito de proteger al electrodo de referencia del paso de corrientes que pudiesen polarizarlo, en otras palabras, cierra el circuito entre el electrodo de trabajo y el medio electrolítico. Generalmente; desde el punto de vista analítico, los procesos que ocurren en este electrodo no son tomados en cuenta.

Electrodo de Referencia: Electrodo que tiene un potencial de equilibrio bien conocido y estable, contra el cual se mide la diferencia de potencial aplicada al electrodo de trabajo. No debe ser fácilmente polarizable.

Electrólisis: Descomposición de una sustancia en una celda electroquímica, por el



paso de una corriente eléctrica directa o alterna de baja frecuencia, (1000 Hz).

Electrolito: Sustancia que al ser disuelta en un solvente polar se disocia en iones que permiten la conducción de electricidad.

Electrodeposición: recubrimiento de la superficie de un electrodo mediante un proceso electrolítico, en el cual las sustancias electroactivas se depositan en forma de capas sucesivas. El depósito puede ser de un metal, óxido o polímero.

Faraday: Cantidad de carga igual a 96,485 culombios; corresponde a la carga de un mol de electrones, es decir $6,022 \times 10^{23}$ electrones.

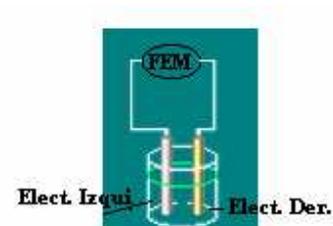
Fuerza Electromotriz: "La fuerza electromotriz (FEM) de una celda es igual en signo y magnitud al potencial eléctrico de la pieza conductora metálica a la derecha, cuando la de la pieza similar a la izquierda es tomada como cero, estando la celda a circuito abierto."(IUPAC), es decir:

$$E_c = E_{der} - E_{izq}$$

Esto también puede ser escrito como

$$E_c = E_{red} - E_{ox}$$

Si se toman en cuenta los potenciales de reducción correspondientes



Ion.: Especie (átomo o molécula) cargada. Se llama catión cuando es positiva y anión en caso contrario.

Iónica: Se considera como el campo necesariamente adjunto de la electroquímica. Se refiere a los iones en solución y a los líquidos que surgen de la fusión de sólidos compuestos de iones.

Método: Un método es una aplicación específica de una técnica a la solución de un problema analítico en particular. El análisis infrarrojo de copolímeros, la

determinación potenciométrica de la concentración de protones (pH) y la determinación de Zn (II) mediante la técnica polarográfica, son ejemplos de métodos de análisis.

Migración: transporte de masa debido a movimiento de iones por acción de un campo eléctrico. Los iones solvatados se mueven a diferentes velocidades, de acuerdo a su tamaño y carga.

Oxidación: Este término es utilizado para referirse a reacciones químicas en la que un elemento o compuesto cede electrones a un elemento más electronegativo. (Desde el punto de vista de transferencia electrónica, oxidación ocurre cuando ocurre una pérdida de electrones en el sistema.)

Pasivación: Pérdida de reactividad química de un metal bajo ciertas condiciones ambientales. Se debe principalmente a la formación, de capas de óxido protectoras.

Pila: Acoplamiento de varias celdas galvánicas. Una sola celda galvánica también se conoce como pila o batería.

Polarización: Fenómeno según el cual es posible cambiar el potencial de un electrodo, induciendo la orientación y migración de especies cargadas en la interfase electrodo – solución sin que ello implique la transferencia de electrones o circulación de corrientes faradaicas.

Potencial Estándar: La imposibilidad de medir experimentalmente potenciales absolutos de electrodo, obliga a hacerlo en forma relativa, midiendo la FEM (E_c') entre el electrodo considerado y otro tomado como referencia (patrón o base). El electrodo de hidrógeno (EH), es el electrodo de referencia universal y consiste en una campana de vidrio que encierra una pieza de platino platinada, sobre la cual se burbujea hidrógeno a 1 atm de presión parcial. La solución debe contener iones hidrógeno con una actividad igual a 1 y todo el sistema debe estar a 25 °C. Al



potencial del EH se le asigna, arbitrariamente, un valor de cero a cualquier temperatura. La solución, en la media celda cuyo potencial desea conocerse ($E^{\circ}Mn^{+}$), también debe tener una actividad unitaria y una temperatura de 25 °C.

Protección catódica: La protección catódica es un método de protección anticorrosiva, que consiste en catodizar una pieza que se quiere proteger, empleándola como el cátodo de una celda electroquímica; el ánodo puede ser de 'sacrificio' o 'indiferente', según el método. En la protección catódica con ánodo de sacrificio, la pieza a proteger es catodizada con la corriente producida por un ánodo de sacrificio, un metal menos noble que la pieza que se pretende proteger. En el método de corriente impresa, la corriente es generada por una fuente de corriente directa externa y el ánodo puede ser de un material indiferente o, inerte. En ambos métodos se emplea un electrodo de referencia para controlar el potencial del sistema a proteger.

Reacción parcial: También llamada reacción de media celda. Cada una de las reacciones (de reducción u oxidación) involucradas en un proceso electroquímico. Cuando el electrodo es el ánodo, la reacción (anódica) es de oxidación, en caso contrario la reacción es de reducción (catódica).

Resistencia eléctrica: Todos los conductores no dejan pasar la corriente eléctrica con igual facilidad. Se llama resistencia eléctrica a la dificultad que presenta un conductor al paso de la corriente. Depende de varios factores:

- Naturaleza del material del conductor.
- Su geometría.

Resistividad: La resistencia R de un conductor cilíndrico es proporcional a la longitud L e inversamente proporcional a su sección transversal de área A . La resistividad, es la constante de proporcionalidad que relaciona estas propiedades.

Técnica: Una técnica consiste en la manipulación de un principio fundamental o fenómeno físico-químico que se sabe proporciona información de un sistema determinado. Según esta definición, se puede hablar de la técnica de espectroscopia infrarroja o de las técnicas polarográficas y potenciométricas.

Intensidad De Corriente: Es la cantidad de carga que pasa por la sección de un conductor, en una unidad de tiempo.

$I = dQ / dt$ Se mide en Amperios

Voltaje: Diferencia de potencial entre dos electrodos; medida del potencial químico para que tenga lugar una reacción.



ELECTROQUÍMICA: ENERGÍA Y AMBIENTE

Energía Electroquímica.- Celdas y Baterías

La electricidad es la forma de energía más usada debido a su facilidad de transformación en otras formas de energía, lo que facilita su utilización. En numerosas circunstancias se hace uso de la electricidad sin que se disponga de acceso a la red eléctrica. Este es el caso de las boyas marinas de señalización, servicio eléctrico del automóvil, linternas, etc. Hay otros sistemas que requieren utilizar baterías como solución al problema que se plantea cuando se produce un corte en el suministro de la red, como es el caso de la iluminación de quirófanos, protección de la información de computadores, etc.

Las baterías están en todos lados, en nuestros carros o automóviles, computadores, radios o equipos de sonido portátil, linternas, teléfonos celulares etc. Una batería es esencialmente un recipiente lleno de sustancias químicas que producen electrones. Las reacciones químicas en las que intercambian electrones se denominan reacciones electroquímicas.

Actualmente han surgido nuevas aplicaciones: vehículo eléctrico, computadores portátiles, sistemas de alimentación sin interrupción, etc., que han originado infinidad de nuevos sistemas electroquímicos, en algunos casos completamente diferentes a los tradicionales. El gran mercado potencial de estos nuevos usos de las baterías es la causa del gran esfuerzo que están realizando, tanto las empresas privadas, como los organismos oficiales (Universidades y Centros de Investigación) de muchos países.

HISTORIA Y EVOLUCION DE LA BATERIA

Existen estudios arqueológicos que apuntan hacia la probable existencia de «baterías» primitivas utilizadas por los egipcios y los persas en el año 2000 a.C., que podrían haber sido empleadas para el electrodeposición de metales. Otros descubrimientos apuntan a que el pueblo babilónico también disponía de «baterías» en el año 500 a.C.

Los orígenes científicos de las baterías hay que situarlos en el siglo XVIII. En 1780, Galvani descubrió el fenómeno de la corriente electroquímica en sus experimentos de anatomía sobre las ancas de rana; Galvani no supo interpretar la razón del porqué se producían convulsiones en el anca de rana cuando ésta era fijada con un hilo de plata por un extremo y un hilo de hierro por el otro. En 1793, Alessandro Volta hace una interpretación del fenómeno observado por Luigi Galvani, realiza su teoría de la producción de la corriente electroquímica y establece la fuerza electromotriz de los metales. En 1800, Volta construye la primera batería primaria, conocida como pila de Volta, utilizando parejas de metales diferentes como son plata-estaño o cobre-zinc.



Luigi Galvani (Bologna, Italia, 1737 - 1798) Médico y físico italiano. En 1759 se graduó en medicina en la Universidad de Bologna. Paulatinamente, fue interesándose por la fisiología y, en especial, por la interacción entre ésta y la electricidad. A lo largo de la década de 1780 llevó a cabo numerosos experimentos en dicho campo, algunos de ellos célebres, como el de la

contracción muscular experimentada por las extremidades de una rana muerta. En los años siguientes siguió reuniendo evidencia empírica de la naturaleza eléctrica de la actividad neurológica, hasta la publicación en 1791 de su ensayo **Comentario sobre el efecto de la electricidad en la movilidad muscular**, donde expuso la teoría de la existencia de una fuerza vital de naturaleza eléctrica que regiría los



sistemas nervioso y muscular. Los enfrentamientos personales con las autoridades napoleónicas de su Bolonia natal agriaron los últimos años de su existencia.



Alejandro Juan Antonio Volta nace en 1745, en la ciudad de Como, Italia, era el séptimo hijo de Felipe Volta y de la condesa María Magdalena Inzaghi. Las palabras voltio, voltímetro, voltámetro, pronunciadas o escritas diariamente por millones de personas, immortalizan más a este hombre de genio que el título de **conde** que le fue conferido por el Emperador Napoleón. Volta es conocido como el inventor de

la pila eléctrica. Fue un joven curioso e inteligente, a pesar de que durante sus primeros años de vida no dijo ni una sola palabra ya que no empezó a hablar fluidamente hasta los 8 años. Su avidez de conocimientos le hizo viajar a las mejores universidades y conocer a los más prestigiosos científicos, lo que junto a su metódico trabajo experimental le llevó a inventar la pila. Su trabajo se basó en una observación casual. En 1782 se hizo profesor de física de la Universidad de Padua, donde se envolvió en una controversia con Luigi Galvani. Los experimentos de Galvani con ranas habían conducido a éste a creer que la corriente eléctrica era electricidad animal causada por los mismos organismos. Volta, por su parte, sostenía que la corriente eléctrica era electricidad metálica, cuya fuente eran las sondas de diferentes metales insertadas en las piernas de la rana. Ambos tenían razón, hay una electricidad animal y Galvani alcanzó la fama como fundador de la Fisiología nerviosa. El gran invento de Volta, sin embargo, revolucionó el uso de la electricidad y dio al mundo uno de sus mayores beneficios, la corriente eléctrica.

En 1801, Davy establece los conceptos correctos de los descubrimientos de Volta y a él se deben los términos Fuerza Electromotriz, Electroquímica y Voltio (nombre en honor de Volta).



Davy, Sir Humphry (Penzance, Gran Bretaña, 1778-Ginebra, 1829) Químico inglés. De formación autodidacta, se le considera el fundador de la electroquímica, junto con Volta y Faraday. En 1798 ingresó en la Medical Pneumatic Institution para investigar sobre las aplicaciones terapéuticas de gases como el óxido nitroso (el gas hilarante). En 1803 fue nombrado miembro de la Royal Society, institución que llegaría a presidir. De sus investigaciones en electroquímica destaca la obtención de los elementos de un compuesto por medio de la electrólisis. En 1807 consiguió aislar el sodio y el

potasio a partir de sus hidróxidos, y en 1808, los metales alcalinotérreos. Descubridor del boro a partir del bórax, fijó la relación correcta entre el hidrógeno y el cloro en el ácido clorhídrico, y explicó la acción blanqueante del primero por el desprendimiento de oxígeno en el agua. En 1816 ideó la conocida como lámpara de Davy para evitar las explosiones en las minas.

En 1802, Johann Wilhelm Ritter observa que una corriente que pasa entre dos electrodos de cobre sumergidos en una solución de cloruro sódico, produce una polarización y que, cuando el sistema se desconecta, se crea una corriente en sentido inverso. Ritter desarrolló la denominada "pila de Ritter". La pila la constituían varios discos de cobre y cartón empapados en sal de mesa (cloruro sódico) y colocados uno sobre el otro. Este dispositivo podía cargarse con corriente eléctrica y al descargarse suministraba corriente.

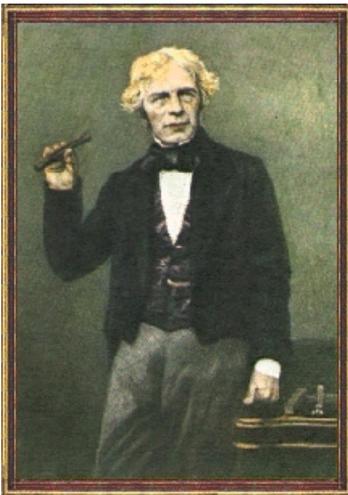


Ritter, Johann Wilhelm (Samitz, 1776-Munich, 1810) Físico alemán. También químico y fisiólogo. Johann Wilhelm Ritter nació en 1776 en Samitz, Silesia, la cual es ahora parte de Polonia. Ritter trabajó como farmacista de 1791 a 1795 y posteriormente estudió Ciencia y Medicina en la Universidad de Jena, lugar en el que realizó numerosos experimentos. Johann Ritter es mejor conocido por su descubrimiento de la luz ultravioleta en 1801. Después de su descubrimiento de la luz



ultravioleta, Ritter continuó haciendo investigación y llegó a estar cada vez más interesado en experimentos eléctricos. Él había descubierto el proceso de electroplateado anteriormente en 1800. En 1802, inventó la pila o batería de celda seca y más tarde desarrolló una batería electrolítica de almacenamiento en 1803. Llevó a cabo la electrólisis del agua, obtuvo cobre puro mediante electrólisis de sus sales, descubrió la polarización galvánica y estudió la acción de las corrientes eléctricas en el sistema nervioso.

En 1834, Faraday desarrolla los principios de los procesos que tienen lugar en las celdas electroquímicas y las bases cuantitativas de los mismos. A él se deben los términos hoy empleados como electrolito, electrodo, ánodo y cátodo.



Michael Faraday (Newington Butts-Inglaterra, 22 de septiembre de 1791 - Hampton Court, 25 de agosto de 1867) Físico y químico Inglés. En 1813 llegó a ser asistente de Davy y en 1827, profesor en la Royal Institution. Entre 1813 y 1815 acompañó a Davy, como asistente, en un viaje científico al continente. Después del descubrimiento del electromagnetismo (1820), no obstante que confesó no haber entendido a Oersted, efectuó una serie de experimentos en su laboratorio, descubriendo el principio del motor eléctrico (la rotación electromagnética). Siguiendo el camino opuesto a otros investigadores (Oersted, Arago, etc.), **Fáraday** trató de producir una corriente eléctrica usando campos magnéticos (inducción electromagnética). Le tomó 10 años pero, finalmente lo logró en 1831, sentando las bases para el desarrollo de los generadores eléctricos. Entre 1826 y 1862, impartió 123 disertaciones (**Friday Evening Discourses**), igualmente 19 conferencias (**Christmas Lectures**) entre 1827 y 1861). Ambas actividades se realizan todavía en la Royal Institution.

En 1836, Daniell consigue dar un paso importante en la evolución de pila al sustituir la reacción catódica de desprendimiento de H_2 de la pila I Volta, por otro proceso más favorable como es el depósito de cobre. Daniell emplea una solución saturada

de sulfato de cobre como electrolito en electrodo de cobre y ácido sulfúrico en el electrodo de zinc.



Daniell Frederic John (12 de Marzo de 1790, Londres, - 15 de Marzo de 1845 Londres) Físico y Químico Ingles, Profesor de física en la Universidad de Edimburgo, Escocia, a la edad de 23 años. En 1820 inventa el higrómetro que lleva su nombre. Fue el primero en utilizar las leyes físicas para explicar los fenómenos de la atmósfera; en 1823 publica el libro “Ensayos Metereológicos”. En 1830 inventa un pirómetro y un barómetro de agua. En 1830 motivado por los trabajos de Michael Faraday comienza sus investigaciones en

Electroquímica. El mayor problema de la pila de Volta era que la misma no podía mantener por un largo intervalo de tiempo la corriente que producía. Daniell comienza sus experimentos en 1835 con el fin de mejorar la batería Voltaica.

En 1838, William Robert Grove, un abogado inglés convertido en científico desarrollo lo que se conocería como la “*Celda de Grove*”. Dicha celda estaba constituida por un electrodo de platino sumergido en ácido nítrico y un electrodo de zinc sumergido en una solución de sulfato de zinc. La celda generaba unos 12 amperios de corriente a un potencial de unos 1.8 voltios. En estudios posteriores con electrodos de platino sumergidos en ácido sulfúrico, Grove diseño y descubrió lo que él denominó la “*Celda de Gas*”; La primera celda de combustibles.



William Robert Grove (Swansea, 1811-Londres, 1896) Físico británico. Abogado, profesor de derecho y magistrado, se dedicó como aficionado a la investigación de los fenómenos electromagnéticos. Jurista de profesión y físico de vocación que en 1839 hizo público un experimento con el que demostraba la posibilidad de generar corriente eléctrica a partir de la reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno. Su diseño



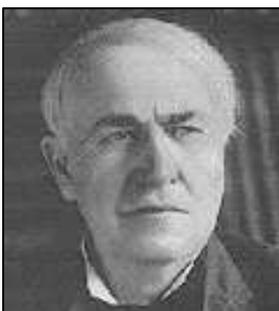
original consistía en unir en serie cuatro celdas electroquímicas, cada una de las cuales estaba compuesta por un electrodo con hidrógeno y otro con oxígeno, separados por una disolución electrolítica. Grove comprobó que la reacción de oxidación del hidrógeno en el electrodo negativo combinada con la de reducción del oxígeno en el electrodo positivo generaba una corriente eléctrica. Esa corriente eléctrica se podía usar a su vez para generar hidrógeno y oxígeno, aunque debido a las limitaciones de la termodinámica, siempre en menores cantidades que las usadas para generar dicha corriente. Sin embargo, Grove, que acabaría siendo nombrado Sir, no buscaba aplicaciones, sólo conocimiento científico. Ni él ni nadie podía saber que estaba sembrando de conocimiento el terreno en el que crecerían, más de un siglo después, las pilas de combustible. El experimento de Grove mostró el principio fundamental de su funcionamiento. Mostró la esencia y el camino. La esencia, la interconvertibilidad entre la energía química de un combustible y la energía eléctrica; el camino, la posibilidad de convertir esa energía directamente en electricidad sin pasar por un proceso intermedio de combustión. (**Pedro Gómez Romero**, conferencia presentada en Cosmocaixa, el Museo Interactivo de Madrid, (Alcobendas, 7 de mayo 2002, 19:30)

En 1860, Lechanché diseña una nueva celda, que será la precursora de las actuales pilas secas de zinc y dióxido de manganeso. En el mismo año Planté construye la primera batería recargable del tipo plomo-ácido. Esta batería consistía en dos hojas de plomo separadas por una tira de telas sumergidas en ácido sulfúrico diluido. Planté comprobó que al pasar una corriente a través de las hojas de plomo, en una de ellas se producía una capa de dióxido de plomo y en la otra una capa de plomo poroso, denominada esponja de plomo. Cuando las dos hojas eran conectadas a un circuito eléctrico externo se producía una corriente que aumentaba con un mayor número de cargas y descargas repetidas, proceso este denominado de formación.



Leclanché, Georges (Parma, Francia, 1839 –1882). Parisino hijo de Léopold Leclanché y Eugenie de Villeneuve. Leclanché fue educado en Inglaterra de donde regreso a Francia para continuar sus estudios en el Colegio Central de Artes y Manufacturas. Después de terminar sus estudios técnicos, en 1860, comenzó a trabajar como ingeniero. Seis años después culminó su batería, a la que había dedicado gran parte de su tiempo y trabajo. La Batería estaba constituida por una solución conductora (electrolito) de cloruro de amonio, un terminal negativo de cinc, y un terminal positivo de dióxido de manganeso. Esta batería es la que ahora, ligeramente modificada, se conoce como pila seca.

En 1880, Thomas Alva Edison construye el dinamo que contribuyó significativamente a. la evolución de las baterías al simplificar enormemente la recarga de las mismas.



Thomas Alva Edison (Milan (Ohio) 1847- West Orange (N.J.) 1931) Inventor norteamericano, n. en y m. en. En sus estudios se acreditó de «troner» y particularmente torpe para las matemáticas; pero ello no le arredró, ya que «siempre podría alquilar a algún matemático», como diría muchos años después, convertido ya en el «mago» de los inventos. El interés de Edison por las cosas mecánicas y eléctricas le impulsó a fabricar instrumentos telegráficos; su excepcional memoria le ayudó a dominar rápidamente el código Morse. Thomas Alva Edison no era un científico «puro», pero sí un experimentador infatigable. No era tampoco un pensador «original», como Newton o Maxwell, pero poseía habilidad para seleccionar los mejores elementos del trabajo de los demás y genio sintetizador para coordinarlos y llegar a resultados prácticos de interés inmediato para la vida cotidiana.

En 1881, Fauré empastó con óxido de plomo la superficie de las placas de plomo, que con el paso de la corriente se convertía en material activo, dióxido de plomo en la placa positiva y esponja de plomo en la pila negativa, aumentando así la capacidad del sistema con respecto al diseño de Planté. El problema era la caída de



la pasta durante los ciclos de carga y descarga. La producción industrial de baterías de plomo se inicio a partir del momento en que Fauré solicitó la patente para la fabricación de placas empastadas para acumuladores de plomo.

En 1881, Sellon, y en 1883, Tudor sustituyen las planchas de plomo utilizadas por Fauré por unos diseños de electrodo (rejillas) que aumentaban la adherencia del material activo, evitando la caída prematura del mismo.

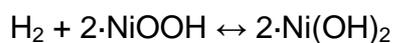
En 1900, Jungner construye la batería alcalina de níquel-cadmio, y 1901, Edison proyecta la batería de níquel-hierro. Estas baterías junto con la de plomo-ácido son las que han tenido más repercusión comercial y que se han mantenido hasta nuestros días, entre otros muchos sistemas que se han ido probando a lo largo del tiempo. Ambos inventores se dedicaron a una serie de aparatos de acumulación de energía electroquímicos y en 1901 obtuvieron patentes para el acumulador de níquel-cadmio y fero-níquel. Al principio se utilizaron "placas de alvéolos" para ambos electrodos, que todavía existen en la actualidad con una forma similar. El material activo estaba revestido por chapa de níquel perforada (el "alvéolo").

En 1910, se emplea por primera vez el diseño de placa tubular, también denominada placa blindada, porque mejora considerablemente la retención de los materiales activos, al encontrarse éstos entre un tubo de caucho endurecido y perforado y una varilla de plomo en el centro.

Un paso decisivo para la divulgación de la batería de níquel-cadmio fue el desarrollo de su construcción hermética. Con ella se obtenía una batería completamente hermética que no requería mantenimiento y de la que no podía salir gas ni vapores de electrolito. Los ámbitos de mayor aplicación de estas baterías son los pequeños aparatos portátiles, ya que pueden utilizarse en cualquier lugar.

La construcción hermética o estanca permitió superar un problema que tenían todas las baterías con electrolitos acuosos; la inevitable electrólisis del agua con tensiones de celda superiores a los 1,23 V. La consecuencia es la generación de hidrógeno. Edison ya había obtenido en 1912 la patente para una batería de níquel-cadmio hermética en la que el hidrógeno y oxígeno se volvían a transformar en agua por catálisis en un hilo de platino calentado. No obstante, el procedimiento resultó ser irrealizable desde el punto de vista técnico.

En los años setenta se desarrolló la batería de níquel-hidrógeno para el uso aeroespacial. Su electrodo positivo es igual al de las baterías de níquel-cadmio. El material activo del electrodo negativo cuando se encuentra cargada es hidrógeno en forma de gas y cuando se encuentra descargada protones (H^+), que son absorbidos por los electrodos positivos al descargarse:



La reacción requiere electrodos de metal noble (paladio, platino). Debido a la alta presión interna cuando está cargada (de más de 10 bar), la célula se incluye dentro de un armazón de acero. Las baterías de níquel-hidrógeno son muy caras, pero cada vez se utilizan más en los satélites. Sus ventajas son: alta capacidad de almacenamiento (aprox. 50 Wh/Kg), gran resistencia cíclica (más de 5.000 ciclos) e insensibilidad a repetidas descargas totales.

Las baterías de níquel e hidruro metálico están emparentadas con las baterías de níquel-cadmio, sólo que en lugar de cadmio, se utiliza hidrógeno como material activo para el electrodo negativo. En los acumuladores de hidruro aleaciones de determinados metales absorben el hidrógeno como hidruro y permiten el almacenamiento del hidrógeno a baja presión. Las capacidades de almacenamiento que se consiguen de ese modo son elevadas y pueden ser iguales a las cantidades que pueden almacenarse en el mismo volumen como hidrógeno líquido. A principios de los años setenta se desarrollaron estas aleaciones con base de titanio para



vehículos con motores de combustión de hidrógeno. En las baterías, actualmente se utilizan mayoritariamente aleaciones de lantano y ocasionalmente tierras raras.

En las baterías de níquel e hidruro de metal pueden almacenar entre 50 y 60 Wh/kg, en grandes células con más de 10 Ah de capacidad incluso más de 80 Wh/Kg, un valor que se encuentra más de un 50 por ciento por encima de las baterías de níquel-cadmio. La resistencia a ciclaje de ambos sistemas es la misma. No obstante, existen inconvenientes a bajas temperaturas, ya que la liberación retardada del hidrógeno empeora la eficiencia de un alto flujo de descarga.

Fundamentos

Al examinar cada batería, se notara que tiene dos terminales; un terminal esta marcado con el signo (+), positivo, mientras el otro terminal esta marcado con el signo (-), negativo.

Los electrones fluyen desde el terminal negativo de la batería; si se conecta un cable de cobre entre el terminal negativo y el positivo, los electrones fluirán desde el terminal negativo hacia el terminal positivo tan rápido como les sea posible agotando rápidamente el contenido de electrones acumulado en el terminal negativo.

¡Esto último, especialmente en las baterías grandes, resulta peligroso! ¿Por que?

Por el contrario, normalmente, se conecta una “carga” (equipo, dispositivo o elemento; por ejemplo, una bombilla, un motor o un radio).

Dentro de la batería misma, una reacción electroquímica produce electrones. La velocidad de producción de electrones por esta reacción electroquímica depende de la resistencia interna de la batería, y por tanto, controla el número de electrones disponible para que fluyan a través de la carga. Los electrones acumulados en el terminal o borne negativo, esperan hasta que se establezca la ruta de conexión hacia el terminal positivo. Esta es la razón por la cual una batería puede ser almacenada por largos períodos de tiempo y aun poseer suficientes electrones acumulados en el terminal negativo para poder accionar al dispositivo que actúa como carga. Sólo cuando se establece la conexión es cuando los electrones pueden fluir a través de la carga transfiriendo así su energía.

Las Reacciones Químicas en la Celda o Batería.

Es posible realizar experimentos sencillos empleando un voltamperímetro de bajo costo, que nos permitirán profundizar nuestro conocimiento acerca de las reacciones electroquímicas que ocurren en las baterías. Sólo se debe estar seguro de que el voltamperímetro sea capaz de medir bajos voltajes (menos de un voltio, 1V) y bajas corrientes (de 5 a 10 miliamperios, mA).

La primera batería fue creada por Alejandro Volta en 1800. Para armar esta batería Volta apiló alternativamente láminas de zinc, papel absorbente empapado con una solución salina, y láminas de plata; tal como se muestra en el diagrama siguiente:

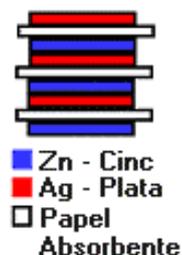


Figura 1.-Pila Voltaica



A este arreglo se le conoce desde entonces como pila voltaica – o batería de celdas voltaicas. Un aspecto que debe cuidarse en el diseño es que las laminas metálicas al principio y final del arreglo sean diferentes; por ejemplo, que empiecen con zinc y terminen con plata. Si se conecta un voltamperímetro entre la lamina de arriba de la pila y la del fondo, es entonces posible medir la diferencia de potencial –Voltaje- y la corriente –flujo de electrones- que suministra la pila. La pila puede ser construida tan alta como se desee; cada capa –celda- incrementará el voltaje en un valor fijo. Usando monedas de diferentes metales y papel absorbente común es posible crear una pila similar a la creada por Volta. En primer lugar, se prepara una solución saturada de sal común y se empapa el papel absorbente con esta solución. Luego se apilan las monedas y papel alternativamente. Finalmente, medimos el voltaje y la cantidad de corriente generada por nuestra batería casera. Otras alternativas incluyen metales como el aluminio (papel aluminio por ejemplo) y acero o laminas de zinc extraídas de baterías comerciales. Cada combinación producirá un voltaje diferente.

Otro experimento sencillo se puede realizar empleando un frasco de compotas o alguna lata pequeña vacía, algún ácido diluido y alambres y clavos o tiras de metal. Para esto se llena el envase con el ácido seleccionado –Jugo de limón, vinagre (acético) o ácido muriático (clorhídrico)- y se colocan dos piezas de metales diferentes dentro del envase, sin que se toquen entre si. En caso de que se use un envase metálico, se puede usar el mismo en sustitución de una de las piezas de metal –para esto se deberá eliminar de alguna manera el aislante que usualmente recubre el interior del envase o lata.

A principios del siglo 17, antes de la invención y perfeccionamiento del generador eléctrico (1870-1880), la **Celda de Daniell**, también conocida como celda de gravedad (debido a que la gravedad mantiene separados a los sulfatos que se

forman), celda húmeda o “pata de cuervo” (debido a la forma del electrodo de zinc) era muy común para poder operar telégrafos y timbres. La celda de Daniell estaba constituida por placas de cobre y zinc y los sulfatos de cada uno de estos metales.



Figura 2.- Celda de Daniell

Para construir esta celda, la placa de cobre se coloca en el fondo de recipiente y una solución de sulfato de cobre es agregada sobre esta hasta llenar la mitad del envase. Entonces se cuelga una placa de zinc sobre la solución de sulfato de cobre y se añade cuidadosamente una solución de sulfato de zinc. La solución de sulfato de cobre es más densa que la de sulfato de zinc; por esta razón, esta última “flota” por sobre la primera sin mezclarse. Indudablemente este diseño funciona muy bien para aplicaciones o instrumentos fijos, pero no para instrumentos en movimiento.



En las baterías modernas se emplean una amplia variedad de sustancias químicas; algunos ejemplos incluyen:

Zinc-carbón – También conocida como batería estándar de carbón. La química de la batería de zinc-carbón se usa en todas las baterías secas AA, C, y D. En estas celdas el electrolito usado se mezcla con carbón formando una pasta ácida. Esta es una batería primaria; es decir, no recargable

Alcalina - Usada en las baterías *Duracell* y *Energizer* comunes. Los electrodos son de zinc y óxido de manganeso, inmersos en un electrolito alcalino. Es una batería primaria.

Plomo -ácido - Usadas en automóviles, en estas baterías los electrodos son de plomo y una placa de óxido de plomo inmersos en un ácido fuerte como electrolito. Es una batería recargable (secundaria).

Níquel-cadmio – En esta batería los electrodos son de hidróxido de níquel y de cadmio. El electrolito es hidróxido de potasio acuoso. Es una batería secundaria (recargable).

Níquel-hidruro de metal – Esta batería está reemplazando rápidamente a la batería de níquel-cadmio debido a que no sufre del denominado efecto memoria. Esta es una batería secundaria.

Ión-litio – Esta batería, con una muy buena relación potencia / peso, es usada comúnmente en computadoras portátiles y teléfonos celulares. Es una batería recargable.

Zinc-óxido de mercurio – Esta batería es usada muy a menudo en dispositivos de ayuda auditiva.

Plata-zinc – Este tipo de batería es empleada fundamentalmente en aplicaciones aeronáuticas debido a Buena relación potencia / peso.

Metal-cloruro – Su uso fundamental es en los vehículos eléctricos.

Una de las baterías más sencillas que se puede construir es la denominada batería **zinc /carbón**. Veamos cuales son los procesos que ocurren dentro de esta batería:

1. Si se coloca una barra de zinc dentro de un envase que contiene ácido sulfúrico se verá que la barra de zinc comienza a disolverse mientras se forman burbujas de hidrógeno sobre el zinc. A medida que este proceso avanza, todo el sistema se calienta. Todo este proceso consiste de varias etapas:

- a. Las moléculas de ácido en solución se disocian en tres iones: dos protones (H^+) y un anión (SO_4^{2-}): $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$
- b. Los átomos de zinc en la superficie de la barra pierden dos electrones ($2e^-$) para convertirse en iones Zn^{++} : $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
- c. Los iones de Zn^{++} se combinan con los aniones SO_4^- para producir $ZnSO_4$, el cual se disuelve de nuevo en el ácido:
- d. $Zn^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow \underline{ZnSO_4} \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-}$
- e. Los electrones de los átomos de zinc se combinan con los protones para producir moléculas de hidrógeno. $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow$

2. Si se introduce una barra de carbón en el ácido, no se observará efecto alguno sobre el mismo. Pero si se conectan la barra de zinc con la de carbón dos fenómenos ocurren:

- a. Los electrones fluyen a través del cable y se combinan con los protones sobre la barra de carbón, de manera que se comienza a observar burbujas de hidrógeno sobre la barra de carbón.
- b. El sistema se calienta menos que en el caso de la barra de zinc sumergida en ácido dado que parte de la energía de los electrones es consumida en el movimiento a través del cable conector. Mediante este arreglo es posible proporcionarle energía a una bombilla para iluminarla.

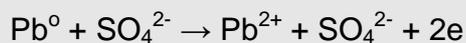


Los electrones “se toman el trabajo” de moverse a través del cable, desde la barra de zinc hasta la barra de carbón porque encuentran más fácil combinarse con los protones sobre la barra de carbón. Eventualmente la barra de zinc se disuelve completamente o los protones en solución se agotan y la batería “muere” (deja de funcionar). Esta celda zinc / carbón tiene un voltaje o diferencia de potencial característica de 0,76 Voltios.

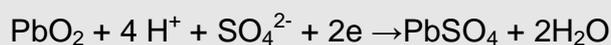
En cualquier batería ocurre e mismo tipo de reacción electroquímica y los electrones se mueven de un electrodo (polo) a otro. El tipo de metales empleados y los electrolitos controlan la diferencia de potencial de la celda; ya que cada semi-reacción tiene un voltaje característico. Otro ejemplo lo tenemos en las baterías de los vehículos.

En estas baterías, las celdas están constituidas por un electrodo (placa) de plomo y otro electrodo de dióxido de plomo, inmersos en una solución concentrada de ácido sulfúrico. Los procesos o fenómenos que ocurren e esta batería, durante la descarga, son los siguientes:

En el ánodo, el plomo (Pb^0) se oxida y se combina con SO_4^- para producir PbSO_4 más un par de electrones; es decir:



En el cátodo, el dióxido de plomo (PbO_2), los iones hidrónio (H^+), y los iones sulfato (SO_4^{2-}) más los electrones provenientes de la placa de plomo producen PbSO_4 y agua sobre la placa de dióxido de plomo.



A medida que la batería se descarga, ambas placas producen PbSO_4 (sulfato de plomo), y agua. El voltaje característico desarrollado entre estas dos placas es de cerca de 2 voltios por celda, de manera que combinando apropiadamente seis celdas

se puede obtener una batería de 12 voltios.

La batería plomo / ácido tiene una característica llamativa; a diferencia de la batería de zinc / carbón, su reacción electroquímica es completamente reversible. Si se aplica una corriente eléctrica a esta batería a un potencial adecuado, se reforman la placa de plomo y de dióxido de plomo; de manera que, la batería puede ser “recargada” varias veces. En la batería de zinc-carbón, no existe manera de revertir la reacción ya que el gas hidrógeno se separa y escapa.

Arreglos de Baterías

En casi la mayoría de los dispositivos en los que se usan baterías, no se usa una sola batería sino un conjunto de ellas al mismo tiempo. Normalmente, se las agrupa en serie para elevar el voltaje o en paralelo para elevar la corriente. En los arreglos en serie, los voltajes individuales de cada batería se suman. En el arreglo en paralelo, las corrientes generadas por cada batería individual se suman. Los siguientes diagramas muestran gráficamente cada uno de estos arreglos.

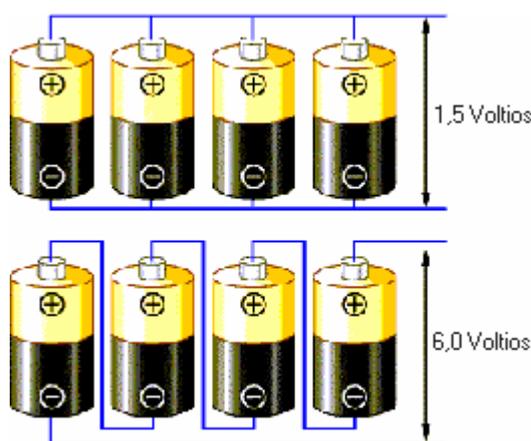


Figura 3.- Arreglos de celdas



El arreglo superior es denominado arreglo paralelo. Si se asume que cada batería produce 1.5 voltios, entonces cuatro baterías en paralelo producen 1,5 voltios, pero cuatro veces más corriente. El arreglo inferior se denomina arreglo en serie. Los voltajes individuales de cada batería se suman dando como resultado un valor de 6 voltios, pero la cantidad de corriente es la misma que para una sola batería.

La figura siguiente muestra batería común de 9 voltios. Ella esta constituida por seis pequeñas baterías de 1,5 voltios cada una en un arreglo en serie.



Figura 4.- Constitución de una batería comercial de 9 voltios

Normalmente, cuando se compra una batería, esta indica su voltaje y la cantidad de corriente que suministra; por ejemplo, una batería de níquel-cadmio de 1,25 voltios puede suministrar hasta 500 miliamperios por hora por celda (mA/h). Esto ultimo indica que la batería es capaz de producir 500 miliamperios (mA) en una hora; o lo que es lo mismo, 5 miliamperios durante 100 horas (h).

Sin embargo, las baterías no generan estas corrientes de manera lineal durante su tiempo de vida, ellas generan una corriente máxima que decae con el tiempo. Además, por razones de limitaciones cinéticas de las reacciones involucradas y de la masa involucrada, una batería de 500 miliamperios-hora no puede producir 30,000 miliamperios en un segundo. Adicionalmente, cuando las corrientes muy altas generan mucho calor; lo cual deteriora a la batería y consume parte de su energía.

COMPONENTES BÁSICOS

Puede definirse la batería como un dispositivo que convierte la energía química contenida en los materiales activos, en energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas de oxidación y reducción.

La unidad básica de este sistema se denomina celda o elemento, reservando el nombre de batería a la unión de dos o más celdas conectadas en serie o paralelo, o de ambas formas.

La celda está constituida por los siguientes componentes básicos:

- a) Electroodos.
- b) Electrolito.
- c) Separadores.
- d) Elemento

Electrodos

Los electrodos de las baterías pueden ser del tipo elemental, por ejemplo, metales nobles o no metales como los electrodos de carbón, o pueden ser placas que tienen dos partes:

- a) La rejilla.
- b) El material activo.

La rejilla hace de soporte mecánico del material activo y es el conductor eléctrico de la corriente generada. Hay que tener en cuenta varias características a la hora de diseñar una rejilla:

- a) Elevada conductividad eléctrica.
- b) Buena adherencia en la interfase rejilla-/ material activo.
- c) Elevada resistencia mecánica.



- d) Buena resistencia frente a la corrosión
- e) Elevado sobrepotencial de desprendimiento de gases (potencial de ruptura).

El material activo suele prepararse en forma de pasta, con una determinada consistencia que permita su aplicación a la rejilla. Para elegir el material anódico y catódico más adecuado hay que considerar las siguientes propiedades:

- a) Elevado potencial.
- b) Buena estabilidad frente al electrodo
- c) Fácil fabricación y bajo costo.
- d) Elevada eficacia de la reacción electroquímica.
- e) Bajo peso
- f) Adecuada porosidad y alta cohesión.

Electrodo negativo

También llamado ánodo, es el que durante la descarga de la batería se oxida y los electrones producidos en la reacción salen al circuito exterior. En el caso del acumulador Pb-ácido, el electrodo negativo está constituido principalmente por plomo, y en el caso del acumulador alcalino de níquel-cadmio, el electrodo negativo corresponde al cadmio.

En general, puede decirse que cuando la batería se encuentra cargada, el electrodo negativo está formado por metales, los cuales se oxidan durante el proceso de descarga.

Electrodo positivo

También llamado cátodo es el que, durante la descarga, se reduce aceptando electrones del circuito exterior. En el caso del acumulador Pb-ácido, el electrodo positivo está formado por dióxido de plomo (PbO_2), y en el caso del acumulador níquel-cadmio, el electrodo positivo corresponde al óxido de níquel (NiO).

Cuando la batería se encuentra cargada, los electrodos positivos generalmente se corresponden con óxidos que se reducen durante el proceso de descarga.

Electrolito

Es un conductor iónico que permite la transferencia de electrones en el circuito interior por medio del desplazamiento de los iones entre el ánodo el cátodo. Normalmente el electrolito es una solución acuosa de un ácido, una base o sus sales.

En el acumulador Pb-ácido, el electrolito se compone de una solución del 37 % de ácido sulfúrico (densidad $1,280 \text{ gr/cm}^3$), y en el acumulador de níquel-cadmio, el electrolito es una solución del 25 por 100 de hidróxido potásico (densidad $1,260 \text{ gr/cm}^3$).

Entre las propiedades que deben tenerse en cuenta en la elección. del electrolito están las siguientes:

- a) Buena estabilidad térmica
- b) Alta conductividad iónica.
- c) Bajos efectos corrosivos en los electrodos.
- d) Bajo nivel de impurezas



Separadores

La función de los separadores es aislar las placas de diferente polaridad evitando el cortocircuito en el interior de la celda, al mismo tiempo de permitir el paso de iones a su través. Para lograr estos objetivos se necesitan materiales porosos que resista las condiciones agresivas del medio (electrolito, materiales activos). Entre las propiedades que se exigen a los separadores cabe destacar:

- a) Buena resistencia mecánica.
- b) Alta resistencia a la oxidación.
- c) Elevado poder aislante.
- d) Adecuada porosidad y permeabilidad.
- e) Ausencia de impurezas y contaminantes.

Son varios los materiales que se utilizan en la fabricación de separadores de las baterías denominadas de automóvil (acumulador Pb-ácido) como son:

- a) Material celulósico con fibras de vidrio.
- b) Poliéster.
- c) Polietileno.
- d) Elemento

Las placas y separadores deben ensamblarse para formar lo que se denomina elemento, que está formado por dos conjuntos de placas de diferente polaridad, donde las placas positivas y negativas van alternándose y están aisladas por los separadores. Las placas de la misma polaridad se unen eléctricamente por medio de la tira de conexión. La capacidad del elemento es una función de:

- a) Superficie de la placa.
- b) Espesor de la placa.
- c) Número de placas.

La celda se compone de un elemento; electrolito, monobloque, tapa, tapones y conexiones. Cuando se necesita una tensión mayor que la del propio elemento se unen los elementos en serie, pasando del concepto de celda al de batería. De la ebonita, material empleado antiguamente para los monobloques y tapas, se ha pasado a la utilización de nuevos materiales como el polipropileno, que presenta las siguientes características:

- a) Elevada resistencia mecánica y química.
- b) Buena característica dieléctrica.
- c) Alta resistencia térmica.
- d) Facilidad para la soldadura tapa-monobloque.
- e) Aptitud para el moldeo.
- f) Posibilidad de utilización de material translúcido.

Con el fin de evitar que los gases que se producen durante el final de la carga de la batería, arrastren consigo gotas de electrolito, las tapas disponen de tapones con diseños específicos para evitar este problema. Recientemente se han diseñado baterías que llevan una válvula en lugar del tapón lo que permite utilizarlas en cualquier posición.

OPERACIÓN DE LA CELDA

La operación básica de una celda es la producción de energía eléctrica en el proceso de descarga. Si el sistema es reversible, hay que contemplar otra operación básica: la carga, donde por medio de una corriente eléctrica externa se vuelve a los materiales iniciales.



Descarga

Cuando una batería o celda es conectada a un consumo, carga o una resistencia externa, se produce un flujo de electrones que van desde el polo negativo hacia el polo positivo a través del circuito exterior.

En el polo negativo se produce una reacción de oxidación de la materia activa, generándose cationes que emigran a través del electrolito y separador, hacia el polo positivo o cátodo.

En el polo positivo se produce una reacción de reducción del material activo debido a los electrones que proceden del polo negativo. Se generan aniones que emigran, a través del electrolito y del separador, hacia el polo negativo o ánodo.

El circuito eléctrico se cierra por el paso de electrones por el exterior la celda y el movimiento de iones por el interior de la celda.

Carga

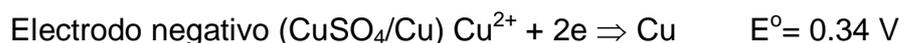
En aquellas celdas que son reversibles, es posible regenerar los materiales activos transformados durante la descarga a su estado inicial, conectando la celda o batería a una fuente de corriente continua, uniendo el polo positivo y negativo de la fuente al polo positivo y negativo de la batería respectivamente. Se produce un flujo de electrones por el circuito exterior, y de iones en el interior de la celda, en dirección inversa a la operación descarga.

UNIDADES DE VOLTAJE Y CAPACIDAD.

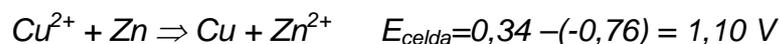
Voltaje o tensión

Cuando un electrodo se sumerge en un electrolito, se produce una interacción entre ambos, originándose una diferencia de potencial en la interfase metal-electrolito. Esta diferencia de potencial se denomina Potencial o Tensión de electrodo y su valor se mide en voltios. (V)

El potencial de electrodo sólo se puede medir por diferencia contra otro electrodo denominado Electrodo de Referencia. Cuando el electrodo de referencia es el electrodo estándar de hidrógeno, el potencial medido es el potencial estándar. Una celda electroquímica (galvánica o voltaica) está constituida por la combinación adecuada de un par de electrodos. La diferencia de potencial entre estos dos electrodos –cuando no circula corriente- es igual a la diferencia de los potenciales estándar de electrodo para cada electrodo por separado. En el caso de la pila de Daniell, el valor del potencial de celda sería:



La reacción global de esta celda y su potencial son:



Capacidad

La capacidad de una celda es la cantidad total de electricidad producida en la reacción electroquímica y se define en unidades de culombios (C) o amperios-hora (Ah). En el caso de las baterías la unidad de capacidad mide en Ah.

La capacidad es determinada por la masa activa de los electrodos y es determinada por la ley de Faraday: Un equivalente-gramo de metal produce 96 500 C o 26,8 Ah.



Se define capacidad teórica al valor:

$$C_T = xnF$$

x = *Número de moles que intervienen en la reacción completa descarga.*

n = *Número de electrones que intervienen en la reacción.*

F = *Número de Faraday (96 500 C).*

La capacidad real (CR), valor obtenido en la práctica, es inferior a capacidad teórica debido a que la utilización de los materiales activos nunca es del 100 %.

La capacidad se mide en la práctica descargando la celda a una intensidad constante (I) hasta alcanzar un valor específico de la tensión entre bornes (tensión de corte). El valor de la capacidad es el producto de intensidad de descarga (amperios) por .la duración de la descarga (horas)

También es ampliamente usado en la comparación de los diferen1 sistemas el término capacidad específica, que es el valor de la capacidad dividida por el peso de la celda y se mide en Ah/Kg.

CLASIFICACIÓN DE LAS BATERÍAS

Existen varios criterios para clasificar las baterías:

- a) *Por la posibilidad de carga (primarias y secundarias).*
- b) *Por tipo de electrodo (Pb-ácido, baterías de litio, níquel).*
- c) *Por la forma de uso (portátiles y estacionarias).*
- d) *Por el tipo de electrolito (acuoso y no acuoso, alcalinas, ácidas).*
- e) *Por su tamaño (desde mWh hasta MWh).*
- f) *Por sus aplicaciones (arranque, tracción, nivelación de picos,).*

En función de la capacidad de las baterías de ser eléctricamente recargadas se clasifican en:

- a) Baterías primarias, no recargables o irreversibles.
- b) Baterías secundarias, recargables o reversibles.

Baterías primarias

Son aquellas no son susceptibles de recibir carga eléctrica y, por tanto, se descargan una sola vez. La mayoría de los sistemas primarios utilizan un separador absorbente que mantiene el electrolito retenido, por lo que también se denominan «pilas secas».

Las características más representativas de las baterías primarias son:

- a) Baja auto-descarga.
- b) Alta densidad de energía.
- c) Fácil utilización y sin mantenimiento.
- d) Bajo precio comparado con sistemas recargables equivalentes.

La baja auto-descarga de estos sistemas permiten su utilización después de largos períodos de almacenamiento, al contrario de lo que ocurre con los sistemas secundarios, que necesitan de recargas periódicas cuando son almacenados.

Las aplicaciones más usuales de las baterías primarias son:

- a) *Iluminación.*
- b) Equipos de fotografía
- c) Dispositivos electrónicos y eléctricos portátiles (radio, walkman).
- d) Juguetes.
- e) Memoria



Baterías secundarias

Estos sistemas, también llamados acumuladores, pueden ser recargados eléctricamente después de su descarga hasta alcanzar su condición inicial, para lo cual son conectados a un sistema de carga que genera una corriente eléctrica en dirección opuesta a la descarga

Las características más significativas de las baterías secundarias son:

- a) Buena aptitud para descargas de alta intensidad.
- b) Buen comportamiento a bajas temperaturas.
- c) Alta densidad de potencia.

PROCESOS DEL ELECTRODO

La reacción electroquímica que ocurre sobre los electrodos o proceso del electrodo es la transferencia de electrones entre un electrodo y los iones presentes en la fase electrolítica.

En una celda electroquímica las reacciones que tienen lugar son de oxidación y reducción. Tomando como ejemplo la pila de Daniell, representada esquemáticamente anteriormente, las reacciones que tienen lugar en descarga son:

Polo negativo: El metal cede electrones al circuito exterior, se produce la oxidación y la reacción es:

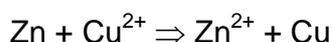


Los iones de zinc pasan a la solución.

Polo positivo: El metal recibe electrones del circuito exterior produciéndose una reducción



Tiene lugar un electro depósito de los iones sobre el electrodo. La reacción global del proceso de descarga es:



En el proceso de descarga, el polo negativo se denomina también ánodo. y el positivo cátodo, debido a que en ellos tienen lugar las reacciones anódicas y catódicas respectivamente.

En los sistemas reversibles es posible conectar la celda a una fuente carga. En este caso las reacciones del electrodo se producen en sentido inverso.

En una celda en carga el polo negativo es el cátodo, y el positivo ánodo, al contrario de la celda en descarga.

Existen gran número de principios y leyes que forman parte de Electroquímica, entre ellas hay que destacar por su importancia en el funcionamiento de una batería:

1. Leyes de Faraday.
2. Ecuación de Nernst.

Leyes de Faraday

Las leyes de Faraday dicen que la cantidad de especie química que es oxidada o reducida en una celda electroquímica, es proporcional a la cantidad carga eléctrica transferida a través de la interfase metal-electrolito. La expresión de la ley es:

$$N = \frac{i\Delta t}{nF}$$

Siendo:

N: Número de moles oxidados o reducidos.

i: Densidad de corriente.

t: Tiempo en que pasa la corriente por la celda.



F: Constante de Faraday, 96500 coulombs/equiv-gramo

n: Número de electrones transferidos.

La capacidad de una batería, definida como la cantidad de corriente que es capaz de suministrar en un determinado tiempo será:

$$Q = \int idt = nFN$$

En la batería se debe aplicar la Ley de Faraday al electrodo positivo y negativo, y el que proporcione el valor más bajo, será el electrodo que controla la capacidad obtenida.

Ecuación de Nernst

La tensión de una batería en circuito abierto depende de las actividades de las sustancias que intervienen en la reacción y viene expresada por la Ley de Nernst:



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c}$$

Siendo:

E° : Fuerza electromotriz estándar

R: Constante de los gases.

T: Temperatura absoluta.

n: Número de electrones.

F: Constante de Faraday.

a: Actividades de las sustancias que intervienen en la reacción

Conforme se va alcanzando el final de la descarga, la cantidad de productos de la reacción aumenta a costa de los reaccionantes, por ello al final de la descarga, la tensión en circuito abierto de la celda será inferior al valor inicial.

Si se requiere que la tensión en circuito abierto de una batería parcialmente descargada no cambie con respecto al valor inicial, es necesario utilizar materiales activos sólidos, para que los valores de la actividad no se modifiquen durante la descarga.

CINETICA Y POLARIZACION

Cuando una celda suministra una corriente eléctrica, se produce una caída de tensión en sus terminales que se denomina polarización o sobrepotencial. Este término también se aplica al aumento de la tensión, sobre el valor de equilibrio, que se produce cuando una celda reversible es sometida aun proceso de carga.

En descarga:

El potencial del polo negativo se hace más positivo y el potencial el polo positivo se hace más negativo; los potenciales de ambos electrodo tienden por lo tanto a igualarse.

En carga

En carga ocurre el fenómeno contrario, por lo que los potenciales ambos electrodos se distancian y aumenta la tensión de la celda.

La polarización es una medida de la dificultad para que tenga lugar \ reacción electroquímica. Las reacciones en un electrodo son complejas tienen varios pasos como son:

1. Las especies electroactivas deben ser transportadas a la superficie del electrodo.
2. Las especies electroactivas pueden ser absorbidas en el electrodo y puede ocurrir el proceso de rotura o formación de un enlace.
3. Transferencia de electrones

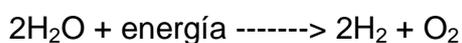
Puede haber reacciones químicas con cinética independiente del potencial del electrodo. La velocidad de la reacción electroquímica estará dada por la velocidad del proceso más lento del total que componen la reacción global.



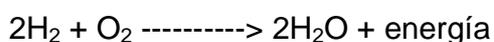
Celdas de combustible

El inevitable final de las reservas de petróleo y las dificultades para obtener en las próximas décadas energía abundante y limpia obliga a buscar combustibles alternativos. Las celdas de combustible parecen ser la solución más convincente.

En general, se trata en realidad de un proceso sencillo, inverso a la electrólisis del agua. En ella, mediante la aportación de energía, el agua se descompone en oxígeno e hidrógeno. Recordemos que la reacción de electrólisis es la siguiente:



En la celda de combustible, el proceso es inverso. Si se aportan oxígeno e hidrógeno, en la celda de combustible se consigue que reaccionen y formen agua, liberando energía eléctrica, que se puede utilizar para hacer girar un motor. Esta es la expresión gráfica de la reacción:



De manera que una celda de combustible es un dispositivo electroquímico cuyo concepto es similar al de una batería. Consiste en la producción de electricidad mediante el uso de químicos, que en el caso más sencillo son hidrógeno y oxígeno; donde el hidrógeno actúa como elemento combustible, y el oxígeno es obtenido directamente del aire.

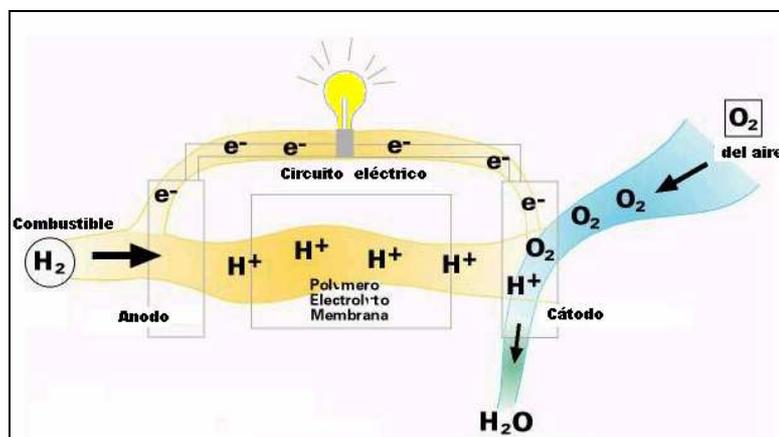


Figura 5.- Funcionamiento de la celda de combustibles

Como podemos observar cuando el hidrógeno es ionizado pierde un electrón y al ocurrir esto ambos (hidrógeno y electrón) toman diferentes caminos hacia el segundo electrodo. El hidrógeno migra hacia el otro electrodo a través del electrolito mientras que el electrón lo hace a través de un material conductor. Este proceso producirá agua, corriente eléctrica y calor útil.

La principal diferencia existente entre una pila seca de las que se emplean en la vida cotidiana y una celda de combustible es que, en esta última y al contrario que en la anterior, los reactivos no son parte integrante de la pila, sino que se alimentan desde el exterior en forma continua. Así, la pila funcionará mientras se alimenten tanto el combustible como el oxidante.

También pueden ser usados otros tipos de combustibles que contengan hidrógeno en su molécula, tales como el gas metano, metanol, etanol, gasolina o diesel entre otros. **Debido a que la generación de energía eléctrica es directa, la eficiencia que alcanza una celda de combustible puede ser muy elevada, además al no tener partes en movimiento son muy silenciosas. Sumado a todo esto hay que agregar que la celda de combustible no usa la combustión como mecanismo de generación de energía, lo que la hace prácticamente libre de contaminación. Las celdas de combustible individuales pueden combinarse para producir motores más potentes impulsados por ejemplo a hidrógeno. Pueden ser fabricadas de**



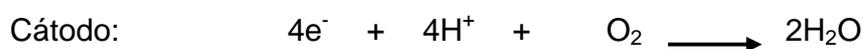
distintos tamaños y para distintas aplicaciones que van desde su uso en telefonía celular, hasta el uso de éstas para impulsar automóviles

FUNCIONAMIENTO

El funcionamiento de una celda de combustible consiste básicamente en la oxidación del hidrógeno en agua, generando energía eléctrica y calor directamente, sin pasar por generadores u otros artefactos. Toda celda de combustible está compuesta por un ánodo, un cátodo y electrolitos. Sin embargo, siendo la oxidación del hidrógeno igual para todos los tipos de celdas de combustible, los materiales usados en éstas son muy variados.

La reacción producida da lugar a la formación de electricidad, calor y agua. Esto se logra alimentando el hidrógeno en el ánodo de la celda y el oxígeno en el cátodo, los cuales están separados por una membrana electrolítica. La reacción se produce dentro de la celda misma. La producción de agua toma lugar en distintas partes de la celda dependiendo del electrolito utilizado. El hidrógeno fluye hacia el ánodo de la celda, donde una cubierta de platino ayuda a quitar los electrones a los átomos de hidrógeno dejándolo ionizado, o sea, en forma de protones (H^+). La membrana electrolítica permite el paso solo de los protones hacia el cátodo. Debido a que los electrones no pueden pasar a través de la membrana, se ven forzados a salir del ánodo por un circuito externo como forma de corriente eléctrica, ésta es la corriente eléctrica que se utiliza para hacer funcionar los artefactos. Luego, a medida que el cátodo deja fluir a través de él al oxígeno, éste se combina con los protones y los electrones anteriormente citados para formar agua. Como esta reacción naturalmente está desplazada hacia la formación de agua, cuando se produce, se libera energía en forma de calor. Esta una reacción positiva y por lo tanto exotérmica.

El proceso químico que se lleva a cabo es el siguiente:



Esta operación se puede hacer de manera continua si los suministros de componentes se hacen en forma constante y a un régimen de flujo estable. En este tipo de operación, al hacerse en forma isotérmica, las limitaciones termodinámica para el rendimiento no existen (Ciclo de Carnot).

TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

Ácido Fosfórico (PAFC)

Este es el tipo de celda de combustible más desarrollado a escala comercial y ya se encuentra en uso en aplicaciones tan diversas como clínicas, hospitales, hoteles, edificios de oficinas, escuelas y plantas eléctricas. Las celdas de combustible de ácido fosfórico generan electricidad a más del 40% de eficiencia - y cerca del 85% si el vapor que ésta produce es empleado en cogeneración comparado con el 30% de la más eficiente máquina de combustión interna. Este tipo de celdas puede ser usado en vehículos grandes como autobuses y locomotoras.

Polímero Sólido (PEM)

Estas celdas operan a relativamente bajas temperaturas (unos 200F), tienen una densidad de potencia alta, pueden variar su salida rápidamente para satisfacer cambios en la demanda de potencia y son adecuadas para aplicaciones donde se requiere una demanda inicial rápida, tal como en el caso de automóviles. Son los principales candidatos para vehículos ligeros, edificios, y potencialmente para otras aplicaciones mucho más pequeñas como el reemplazamiento de baterías recargables en video cámaras.



CARBONATO FUNDIDO (MCFC)

Las Celdas de Combustible de Carbonato Fundido prometen altas eficiencias combustible-electricidad y la habilidad para consumir combustibles base carbón. Esta celda opera a temperaturas del orden de los 1,200F.

Oxido Sólido (SOFC)

Es una celda de combustible altamente prometedora, podría ser utilizada en aplicaciones grandes de alta potencia incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica a gran escala e industrial. Algunas organizaciones que desarrollan este tipo de celdas de combustible también prevén el uso de éstas en vehículos motores. Las unidades que se abrigan van desde 25 hasta 100kw de potencia. Un sistema de óxido sólido normalmente utiliza un material duro cerámico en lugar de un electrolito líquido permitiendo que la temperatura de operación sea muy elevada. Las eficiencias de generación de potencia pueden alcanzar un 60%.

Alcalinas

Utilizadas desde hace mucho tiempo por la NASA en misiones espaciales, este tipo de celdas pueden alcanzar eficiencias de generación eléctrica de hasta un 70%. Estas celdas utilizan hidróxido de potasio como electrolito. Hasta hace poco tiempo eran demasiado costosas para aplicaciones comerciales pero varias compañías están examinando la forma de reducir los costos y mejorar la flexibilidad en su operación.

Otras Celdas de Combustible

Nuevos miembros de la familia de Celdas de Combustible, tales como las de Metanol Directo, pueden surgir como resultado investigaciones que están siendo realizadas en laboratorios privados y gubernamentales.

Producción de hidrógeno

El hidrógeno a ser utilizado en las celdas de combustible puede obtenerse a partir de varias formas, utilizando diversos equipamientos y combustibles.

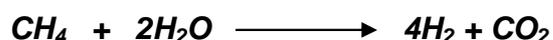
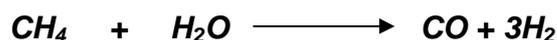
Producción de hidrógeno a partir de energía solar.

En el ciclo del hidrógeno solar la electricidad producida por los módulos solares opera un equipo de electrólisis que divide el agua en sus dos componentes elementales, hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂). El oxígeno se libera al aire y el hidrógeno se bombea a los tanques, donde es almacenado en el lugar de producción.

Producción de hidrógeno a partir de metano (CH₄).

Cuando la cantidad de energía requerida es importante, como por ejemplo para abastecer una industria, edificios, etc, lo más conveniente es adoptar un sistema alimentado a gas natural o metano. Este sistema se basa en la oxidación del metano produciendo dióxido de carbono e hidrógeno, el cual pasa a alimentar las celdas de combustible. Generalmente las celdas de combustible tienen una eficiencia del 40%, por otro lado un procesador de combustible tiene una eficiencia de aproximadamente el 80%. Por lo tanto la eficiencia total del sistema "procesador + celda de combustible" es de alrededor del 30%.

La producción de hidrógeno a partir de metano se basa en la siguiente reacción química:



ventajas

Muchas son las características que hacen de las celdas de combustible una de las alternativas más ventajosas para la obtención de energía.

Sus altas eficiencias rozan el 80% cuando además de electricidad se recupera calor. Este valor supera ampliamente las eficiencias de otros sistemas convencionales. Además, la energía producida es 100% limpia, ya que el único producto que se obtiene es agua o vapor de agua dependiendo de la temperatura de operación del dispositivo.



Otra de sus ventajas es que pueden conectarse en paralelo para suplir cualquier requerimiento energético. Las celdas de combustible adosadas a un procesador permiten obtener energía a partir de combustibles corrientes como alcoholes, gas natural y combustibles de origen fósil, así como también a partir de biomasa o de la fracción orgánica recuperada de residuos sólidos domiciliarios.

De todas formas, el combustible mas conveniente termina siendo el hidrógeno, ya que es el que más energía entrega por unidad de masa (141 mJ/Kg). Además, el hidrógeno puede obtenerse fácilmente por electrólisis del agua.

Beneficios ofrecidos por el Uso de Celdas de Combustible

Limpias y Eficientes: Las celdas de combustible podrían reducir de manera dramática la contaminación del aire urbano, reducir importaciones en los países que así obtienen este energético, reducir el déficit comercial y generar empleos.

Nuevos Mercados: Los mercados para Celdas de Combustible aplicadas a la generación de potencia podrían exceder \$9 billones de USD alrededor del mundo para el año 2007.

Seguridad Energética: La dependencia energética de algunos países como los EE.UU. es muy alta y las importaciones de crudo se proyectan en crecimiento. Solamente los vehículos consumen 10 millones de barriles diarios de petróleo, equivalente al 85% de las importaciones del mismo de ese país. Si sólo 20% de vehículos usaran celdas de combustible, los EE.UU. reducirían sus importaciones de petróleo en 1.5 millones de barriles diariamente.

Y lo más importante ya que celda de combustible opera como una batería, puede generar electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión. A diferencia de las baterías, una celda de combustible no se agota ni requiere recarga. Producirá energía en forma de electricidad y calor mientras se le provea de combustible. El único subproducto que se genera es agua 100% pura.

EXIGENCIAS LEGALES EN EL CAMPO DE LA SEGURIDAD y MEDIO AMBIENTE DE LAS BATERIAS

La mayoría de las baterías contienen elementos tóxicos y peligrosos, como son el mercurio, cadmio, plomo, litio, etc., por lo que supone un riesgo potencial tanto en fabricación como en el uso y en el tratamiento como residuo. Esto hace que las baterías estén contempladas en las leyes o reglamentos que tratan sobre sustancias peligrosas.

Los metales pesados tóxicos más conocidos son el **mercurio**, el **plomo**, el **cadmio** y el **talio**. También se suele incluir un semimetal o metaloide como es el **arsénico** y, en raras ocasiones, algún no metal como el **selenio**. A veces también se habla de contaminación por metales pesados incluyendo otros elementos tóxicos más ligeros, como el **berilio** o el **aluminio**.

En el proceso productivo hay que tener en cuenta dos aspectos:

1. Seguridad en el trabajo.
2. Contaminación medio ambiente.

En cuanto a la utilización de baterías hay que considerar aspectos como el etiquetado, envasado, almacenamiento y uso de las mismas. En cuanto a la eliminación de residuos hay que tener en cuenta la eliminación de Residuos Tóxicos y Peligrosos

El reciclado de pilas y acumuladores es materia de gran interés por su impacto ecológico, que debe ser subvencionado, ya que el valor de los metales recuperados casi nunca cubre los costos del reciclaje. Además de la protección del medio ambiente, el reciclado de baterías permite la reducción de los residuos urbanos y facilita su tratamiento; también tiene importancia el ahorro de los recursos naturales.

En el reciclado es importante la logística de recolección de baterías y pilas para que el volumen de material a tratar sea suficientemente grande para reducir los costes del proceso. Es importante que se realicen campañas de sensibilización de la población para evitar que los productos tóxicos se mezclen con los residuos urbanos. La



recolección se debe realizar a través de recipientes especiales situados junto a contenedores de vidrio o papel usado o ubicados en supermercados, tiendas especializadas (fotografía, aparatos electrónicos), colegios, etc.

Los componentes con riesgo potencial que llevan las baterías son:

- a) Mercurio y sus compuestos
- b) Metales pesados y sus compuestos (Pb, Cd, etc)
- c) Litio metal.

Es conocido el riesgo para la salud que tiene la inhalación de vapores de mercurio. Hay que añadir también el derivado de la transformación del óxido de mercurio si es absorbido por el hombre. Los cationes de metales pesados (Cd, Pb, Hg,) son tóxicos en concentraciones bajas y tienen tendencia a acumularse en los seres vivos, con el agravante de que no son biodegradables. Las pilas tipo botón contienen mercurio y plata, elementos que pueden ser recuperados en unidades especializadas de destilación. Las baterías de Ni/Cd se deben tratar en centros de reciclaje especializados; El cadmio es un metal sumamente tóxico.

El **cadmio** es un metal blanco azulado, relativamente poco abundante. Es uno de los metales más tóxicos, aunque podría ser un elemento químico esencial, necesario en muy pequeñas cantidades. La toxicidad que presenta es similar a la del mercurio; posiblemente se enlace a residuos de cisteína. La metalotioneína, que tiene residuos de cisteína, se enlaza selectivamente con el cadmio. La exposición al cadmio en los humanos se produce generalmente a través de dos fuentes principales: la primera es la vía oral (por agua e ingestión de alimentos contaminados.) La segunda vía es por inhalación. La población fumadora es la más expuesta al cadmio, porque los cigarrillos lo contienen.

Las baterías Pb-ácido deben ser tratadas en las refinerías de plomo. Las pilas Leclanché y alcalinas, cuyo principal metal es el zinc, con presencia de pequeñas cantidades de Hg y Cd, hacen que su recuperación sea difícil y costosa. El problema de

litio es que reacciona violentamente con el agua y puede llegar a producir explosiones e incendios.

El trabajo a corto y medio plazo será mejorar los sistemas de recolección de residuos, optimizar los métodos de clasificación y abaratar los procesos de reciclaje.

INTRODUCCIÓN A LOS MÉTODOS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS.

El uso de la instrumentación es una parte excitante y fascinante del análisis químico que interacciona con todas las áreas de la química y con muchas otras ramas de las ciencias puras y aplicadas. Así, por ejemplo, el análisis del suelo marciano, de los fluidos biológicos de atletas y caballos de carrera, del aceite de los motores de vehículos y turbinas de aparatos de combate, y aún el análisis del famoso Manto Sagrado de Turín, son problemas analíticos que requieren el uso de una o varias técnicas instrumentales a fin de resolver el dilema planteado. La instrumentación analítica desempeña un papel predominante en la producción y evaluación de nuevos productos, para protección de los consumidores y el medio ambiente.



Clasificación de las técnicas instrumentales de análisis

La mayoría de las técnicas instrumentales pueden ser agrupadas en tres grandes grupos: espectroscopía, electroquímica y técnicas separativas (cromatografía de gases y líquida). Otras técnicas tales como análisis térmico, espectrometría de masas, microscopía óptica y electrónica, aunque importantes, deben ser incluidas en una sección miscelánea dado que no poseen características comunes entre sí. Un grupo adicional queda conformado con aquellas técnicas que incorporan un par de técnicas de los grupos anteriores empleadas de forma combinada o acoplada.

Las técnicas analíticas basadas en principios electroquímicos constituyen una de las tres mayores divisiones de la química analítica instrumental y cada uno de los



parámetros eléctricos básicos (I,R o V) ha sido empleado, sólo o en combinación, para efectuar determinaciones analíticas.

En el caso específico de la electroquímica que es el caso que nos interesa en particular, ésta se ocupa de los fenómenos químicos que se producen mediante el paso de una corriente eléctrica y de los fenómenos eléctricos que se producen como consecuencia de las reacciones químicas. Las aplicaciones de la electroquímica (sin olvidarse de la gran gama de aplicabilidad analítica que tiene), pueden observarse a diario. Muchos metales son purificados, o se chapean sobre joyas mediante métodos electroquímicos. Los relojes, automóviles, computadoras, calculadoras, marcapasos, etc., son solo algunos de los aparatos que dependen de la energía producida electroquímicamente. La mayoría de los productos químicos se obtienen a partir del petróleo por medio de reacciones catalíticas; sin embargo, algunas sustancias fundamentales son producidas por medios electroquímicos, por ejemplo, hidróxido de sodio, cloro y aluminio. Antes que el aluminio fuese producido por el proceso Hall-Heroult era producido por un proceso químico cuyo costo estaba alrededor de US\$ 100 por libra; en la actualidad es de solo unos US\$ 2 por libra.

Electroquímica-Reacciones redox.

Todos los fenómenos y procesos antes mencionados involucran reacciones electroquímicas, es decir que implican la transferencia de electrones y por lo tanto son reacciones de oxidación reducción. Comencemos la idea de una celda electroquímica con una reacción de oxidación – reducción; es decir, una reacción en la cual ocurre un cambio en los estados de oxidación de las especies involucradas mediante ganancia y pérdida (transferencia) de electrones. Comencemos con un experimento muy conocido; la reacción de Ce (IV) con Fe (II). Si se mezcla una solución de sulfato de cerio (IV) con una de sulfato de hierro (II), se verifica la siguiente reacción:



Decimos que el ion Ce(IV) ha sido reducido –ganancia de electrones- a Ce(III), y que el ion Fe(II) ha sido oxidado –pérdida de electrones- a Fe(III). De esta manera, el ion

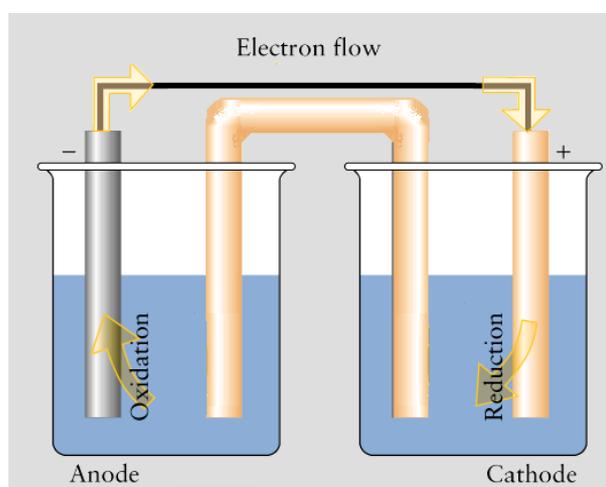
Ce(IV) es un agente oxidante –sustraе electrones (oxida) al Fe(II)- y el ion Fe(II) es un agente reductor –cede electrones (reduce) al ion Ce(IV).

La ecuación anterior la podemos escribir en forma de dos ecuaciones (semi-reacciones), cada una involucrando uno de los elementos y un electrón:

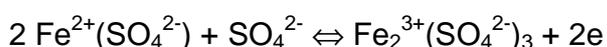
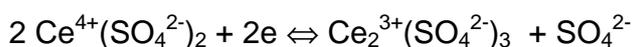


Ahora, intentemos separar físicamente estas dos últimas ecuaciones. Esto podemos lograrlo colocando las soluciones de sulfato de cerio (IV) y sulfato de hierro (II) en dos recipientes separados y conectando ambos recipientes mediante un conductor de electrones y otro de iones. Tal dispositivo puede representarse de acuerdo a la figura siguiente.

La reacción redox procede de igual forma pero esta vez el flujo de electrones ha sido canalizado a través del conductor; el cual permite verificar y medir mediante un dispositivo externo (amperímetro) el transcurso de la reacción. La aparente acumulación de cargas en los compartimientos (imaginemos que en cada compartimiento existen sólo dos



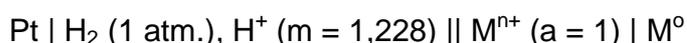
moléculas de sulfato de cerio o de sulfato de hierro) se equilibran mediante flujo de aniones SO_4^- a través del conductor iónico (puente salino o membrana); así, cuando Ce(IV) es reducido a Ce(III) requiere media molécula menos de sulfato para mantener la electroneutralidad de la solución:





Convenciones De Escritura De Las Celdas Electroquímicas.

Los potenciales de electrodo son la fuerza electromotriz (fem) de una celda constituida por la combinación de una media celda determinada con un electrodo estándar de hidrógeno cuya configuración es tal que el potencial de unión líquida se hace igual a cero. De esta manera, cuando se menciona al potencial de media celda, se está hablando de la fuerza electromotriz de la celda:



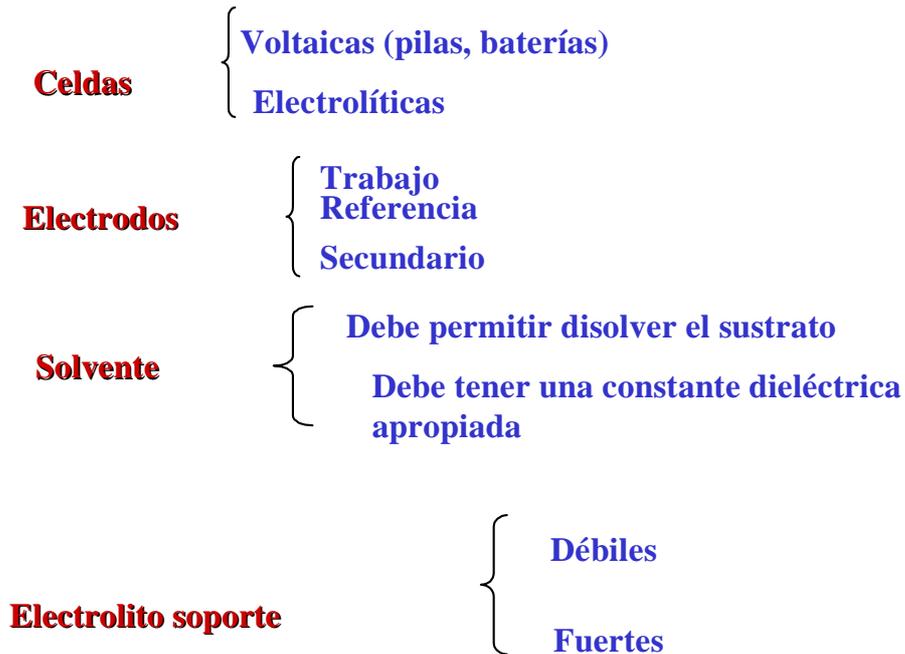
En esta notación, la línea vertical representa una interfase y la coma separa a los componentes en una misma fase. La doble línea vertical representa a un puente salino o unión líquida. Entre paréntesis se especifica la concentración y otras variables relacionadas con la concentración.

Como ya fue mencionado con anterioridad, la reacción química global que toma lugar en la celda es la suma de las dos semi-reacciones, sin embargo, a menudo el interés se centra en sólo una de las semi-reacciones. El electrodo en el cual la semi-reacción de interés ocurre se denomina electrodo de trabajo (o indicador). El electrodo de referencia es la otra media celda con potencial fijo, dadas sus características propias; de esta forma cualquier cambio en la fuerza electromotriz será atribuido a cambios de potencial del electrodo de trabajo. En el caso en el cual se dispone de un instrumento que permita la aplicación de un voltaje más negativo, la energía de los electrones es elevada y eventualmente alcanzaran un nivel lo suficientemente alto como para niveles de energía vacantes en las sustancias químicas presentes en solución. En tal caso, los electrones fluirán del electrodo a la solución y esta será una corriente de reducción (catódica). Para el caso opuesto se presentará una corriente de oxidación (anódica). El potencial crítico a partir del cual cualquiera de estos procesos (oxidación o reducción) comienza está relacionado con la diferencia de potencial estándar de las semiceldas (potencial estándar, E^0) en el sistema en estudio:

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}}$$

El Sistema Electroquímico.

El sistema electroquímico utilizado consta de un recipiente donde se colocan los electrodos (celda electroquímica), la especie en estudio y el electrolito soporte. La celda electroquímica está compuesta de tres electrodos.



LA CELDA.- La forma y dimensiones de la celda electroquímica puede variar desde ser un recipiente común capaz de contener al solvente junto con el electrolito soporte y a los electrodos hasta tener formas llamativas y complejas, todo dependiendo de los requerimientos del experimento electroquímico. En general en el diseño físico de la celda y para la selección de sus materiales de construcción se deben tomar en cuenta la naturaleza de la sustancia electroactiva, el electrolito soporte (Solvente + Sal electrolítica) y los objetivos experimentales. La geometría del cuerpo de la celda dependerá además en parte de la geometría de los electrodos y de la ubicación geométrica de los mismos.

Generalmente en los experimentos en los que el flujo de corriente es bajo se presentan pocos problemas. Sin embargo, en estos sistemas se pueden presentar complicaciones



químicas cuando se generan sustancias tanto en el ánodo como en el cátodo que pudieran reaccionar entre sí o con el electrodo de referencia; si ese fuera el caso. En estos casos, cada electrodo se debe colocar en un compartimiento aislado, de manera que no puedan mezclarse los productos. Desde luego en estos casos deberá existir continuidad o conexión eléctrica entre cada uno de los compartimientos mediante un puente salino.

Desde el punto de vista de la espontaneidad del proceso electroquímico, existen dos tipos de celdas: las celdas Galvánicas o Voltaicas y las celdas Electrolíticas.

EL SOLVENTE.- Este es usualmente uno de los componentes del sistema electroquímico peor ponderado y del cual depende en muchos casos el éxito de las mediciones electroquímicas. El solvente debe poseer una constante dieléctrica suficientemente grande como para lograr disolver a la sal del electrolito soporte, a la sustancia electroactiva y además estabilizar suficientemente a los intermediarios formados en el transcurso de la reacción electroquímica. Adicionalmente debe ser suficientemente estable ante las variaciones de potencial a que debe ser sometido (ventana útil de potenciales) para poder inducir sobre la especie electroactiva los cambios redox requeridos (no debe sufrir electrólisis en un amplio intervalo de potenciales). Debe además poseer una volatilidad adecuada de manera que no se evapore durante el transcurso del experimento, pero por otro lado, debe permitir la fácil separación de los productos y reactantes y desde luego no debe afectar ni al material de la celda, ni a los electrodos en uso.

ELECTROLITO SOPORTE.- Este es otro de los componentes que pasan desapercibidos a primera vista, y sin embargo, muy rara vez es posible efectuar un experimento electroquímico en el cual no se emplee un electrolito. Los electrolitos pueden ser clasificados de acuerdo con la extensión de su ionización cuando se disuelve en un solvente de constante dieléctrica apropiada en electrolitos fuertes y electrolitos débiles. La función primordial del electrolito es dar y aumentar la conductividad (iónica) del sistema y de esta manera disminuir la resistencia. Desde luego, el electrolito debe ser

suficientemente inerte en las condiciones de trabajo; es decir, no debe reaccionar ni con el material de la celda, ni con los electrodos, ni sufrir electrólisis en el intervalo de potenciales del estudio.

LOS ELECTRODOS.- La palabra electrodo se usa en electroquímica con dos connotaciones diferentes. Primero, se la usa para designar al material conductor de electricidad (a menudo un metal) a través del cual los electrones entran o salen de la celda, por ejemplo, un alambre de platino, una varilla de carbón etc. La segunda connotación se refiere al uso de semiceldas; dispositivo este constituido por un material conductor de electricidad inmerso en una solución electrolítica y que posee un potencial definido. El ejemplo obvio lo constituyen los electrodos de referencia.

| | | |
|------------|-----------------|-----------------------|
| Material | Líquido: Hg | |
| | Metales | Au, Pt, Ag, |
| | No Metales | Grafito, |
| Sólidos | Pastas | Carbón |
| | | Vítreo, Polímetros |
| Tam año | Macroelectrodos | |
| | Microelectrodos | |

Tabla 1.- Clasificación de los electrodos

Los electrodos pueden ser clasificados según el tipo de reacción redox que ocurre sobre ellos y de acuerdo a su función dentro de la celda electroquímica.

De acuerdo con el tipo de reacción redox involucrada se los puede clasificar en ánodos y cátodos. En una celda electroquímica el electrodo que suministra electrones a la solución electrolítica se denomina **cátodo**; por el contrario, el electrodo que remueve electrones de la solución electrolítica se denomina **ánodo**.

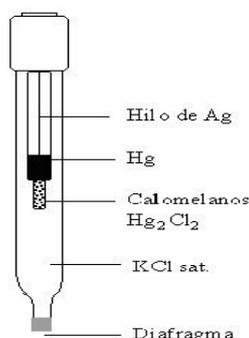
De acuerdo a la función que desempeñan dentro de la celda electroquímica se los clasifica en electrodos de trabajo o indicador, referencia y auxiliar o contra-electrodo. Los electrodos pueden ser clasificados de acuerdo al material empleado para su fabricación, tamaño.



El electrodo de trabajo

Es el electrodo con el cual se realiza el estudio o donde ocurre la reacción redox de interés. La selección de este electrodo depende en gran medida del intervalo de potenciales útil para el material que lo constituye en el solvente y electrolito soporte en los que se efectúa el estudio y de la calidad y pureza del material de constitución del electrodo.

Electrodo de Referencia.- Como su nombre lo sugiere, los electrodos de referencia son



empleados, dada su característica de semicelda de potencial constante, como referencia en la escala de potenciales para fijar el valor de potencial de otras semiceldas. Un buen electrodo de referencia debe poseer un potencial estable en el tiempo, frente a cambios de temperatura y no debe ser alterado por el paso de pequeñas intensidades de corriente; es decir, debe ser reversible ante perturbaciones causadas por el sistema en

estudio y sin presentar histéresis. Un electrodo de referencia debe ser de fácil preparación y mantenimiento, reproducible y relativamente económico. La tabla siguiente presenta las medias reacciones de los electrodos de referencia más comunes y sus potenciales de reducción.

| SEMI-REACCIÓN | E° / V |
|---|-----------------------------------|
| $AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^{-}$ | 0.071 |
| $AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^{-}$ | 0.222 |
| $Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^{-}$ | 0.268 |
| $HgO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Hg + 2OH^{-}$ | 0.098 |
| $HgSO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{=}$ | 0.613 |
| $TlCl + e \rightleftharpoons Tl + Cl^{-}$ | -0.557 |

Estos electrodos de referencia fueron desarrollados principalmente para su uso en soluciones acuosas. En su construcción comercial se les provee normalmente de un tapón poroso que permite su uso en otras soluciones por períodos de tiempo cortos. Aún así, lo más recomendable es usar, en soluciones no acuosas, electrodos de referencia que contengan el mismo solvente y sal de electrolito en uso en la celda de estudio. Algunos metales también pueden ser empleados como electrodos de referencia; por ejemplo, alambres de platino o plata o piscinas de mercurio, particularmente en experimentos de transientes.

Electrodo Auxiliar.- Empleado en celdas de tres electrodos. Estas celdas son utilizadas cuando se requiere efectuar medidas dinámicas; es decir, celdas en las cuales se observan variaciones tanto del potencial del electrodo de trabajo como variaciones en las intensidades de corriente. El electrodo auxiliar permite que circule corriente sin la restricción implícita del electrodo de referencia ($i \approx 0$) en las celdas de dos electrodos.

Además de las clasificaciones anteriores, los electrodos de trabajo o indicadores pueden ser clasificados de acuerdo con su constitución y/o configuración. En general los electrodos pueden ser empleados en su forma original o modificada.

En los casos de electrodos indicadores, se han diseñado electrodos compuestos constituidos por un arreglo de electrodo indicador (modificado o no) recubierto o separado por una membrana selectiva a iones. A menudo, estos dispositivos se denominan electrodos selectivos de iones (ISE) debido su alta selectividad. También se refieren a ellos como electrodos de pIon, debido a que su respuesta se da normalmente como una función p ($-\log[\text{ión}]$), tal como pH, pCa o pNO₃. Las membranas selectivas de iones presentan propiedades que proporcionan la sensibilidad y la selectividad de los ISE de membrana hacia ciertos cationes o aniones.

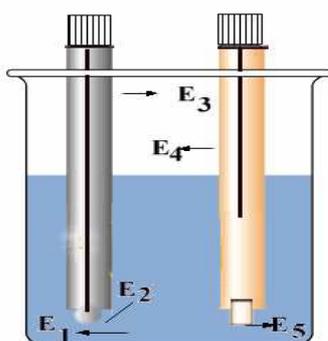
TECNICAS ELECTROQUÍMICAS

Las técnicas electroanalíticas pueden ser fácilmente reconocidas por los nombres dados a la señal de estímulo o excitación y a la respuesta obtenida. Las técnicas



electroquímicas son así descritas por una nomenclatura operacional constituida por una parte del nombre de la variable independiente (señal de estímulo) seguida por una parte del nombre de la variable dependiente (respuesta al estímulo). Algunos ejemplos son: Volta-amperometría (o volt-am-etría) y potencio-metría. Este nombre compuesto puede estar seguido por un modificador (adjetivo) que describe un sistema específico, por ejemplo, voltametría cíclica.

POTENCIOMETRIA.- El objetivo de una medición potenciométrica es obtener información acerca de la composición de una solución mediante la determinación del potencial que se genera entre dos electrodos. La medición del potencial se efectúa bajo



condiciones reversibles y esto implica que se debe permitir que el sistema alcance el equilibrio, extrayendo la mínima cantidad de intensidad de corriente ($i \approx 0$), para no intervenir sobre el equilibrio que se establece entre el electrodo y el analito.

Para obtener mediciones analíticas válidas en potenciometría, uno de los electrodos deberá ser de potencial constante y que no sufra cambios entre uno y otro experimento. El electrodo que cumple esta condición se conoce como electrodo de referencia. Debido a la estabilidad del electrodo de referencia, cualquier cambio en el potencial del sistema se deberá a la contribución del otro electrodo, llamado Electrodo Indicador.

Titulación Potenciométrica: Consiste en la determinación del potencial de un electrodo indicador adecuado como función de un volumen de titulante añadido. La información proporcionada por estos experimentos no es la misma que la obtenida en las medidas potenciométricas directas. Por ejemplo, la determinación directa de potencial de soluciones 0.1M de HCl y CH₃COOH conducirá a dos concentraciones de protones diferentes debido a que uno de estos dos ácidos está parcialmente disociado. En contraste, la titulación potenciométrica de volúmenes iguales de estos ácidos requerirán

la misma cantidad de base (por ejemplo: NaOH) ya que en ambos casos existe un número igual de protones titulables.

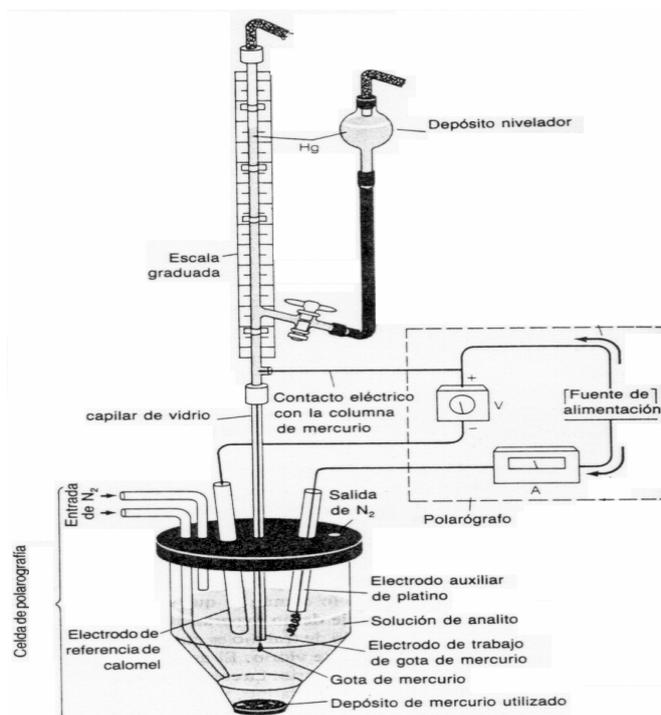
AMPEROMETRIA: Consiste en la determinación de los cambios en corriente como función de la concentración de la especie electroactiva a un potencial fijo.

Titulaciones Amperometricas: El fundamento de las titulaciones amperométricas al igual que las titulaciones potenciométricas, consiste en la adición de un titulante que reacciona con el analito presente en una solución. Dicha reacción lleva a la disminución de la concentración del analito y eventualmente a un aumento en la concentración del titulante, consecuentemente a una disminución o aumento de la intensidad de corriente que se hace circular por la celda cuando se aplica un potencial fijo externo.

VOLTAMETRIA: En este caso, la intensidad de corriente medida es el resultado de aplicar a los electrodos en la celda una variación potencial. Además de ser utilizada para análisis de rutina cuantitativos es una herramienta importante para el estudio de los mecanismos y de las velocidades de los procesos de oxidación / reducción, en particular para sistemas orgánicos y de compuestos organometálicos. A menudo, la voltametría revela la presencia de intermediarios en las reacciones.



Polarografía: La Polarografía no es mas que una voltametría de barrido lineal; se diferencia de las técnicas voltamétricas mencionadas anteriormente porque; se utiliza un electrodo de goteo de mercurio como electrodo de trabajo.



Esta técnica ha sido utilizada en la determinación cuantitativa de una amplia variedad de especies orgánicas e inorgánicas de interés bioquímico, sin embargo, su uso principal es la determinación de iones metálicos en solución. Generalmente las aplicaciones cuantitativas se basan en la obtención de curvas de calibrado en las que se representan las alturas de pico (intensidad de corriente máxima) en función de la concentración del analito. Su uso se ha limitado un poco debido a la toxicidad del mercurio.

CRONOAMPEROMETRIA.- Mediante esta técnica se somete al electrodo de trabajo a un cambio instantáneo de potencial, desde un potencial inicial en el cual no existe ningún proceso redox, a otro potencial donde ocurre un proceso de oxidación o reducción y se registra la variación de intensidad de corriente en función del tiempo. La

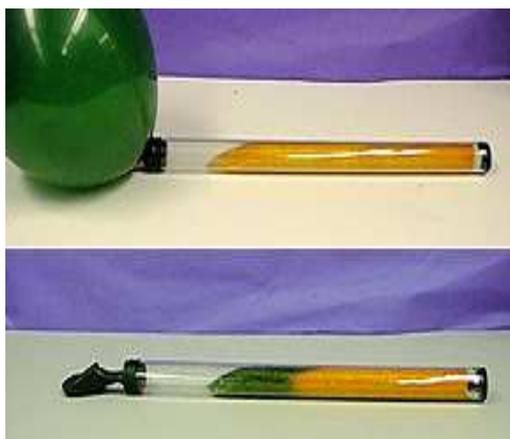
gráfica que se obtiene (i vs t) consiste de un gran pico inicial seguido por una caída exponencial del valor de la intensidad de corriente, por causa del agotamiento de la especie electroactiva en las cercanías del electrodo. Los datos cronoamperométricos permiten evaluar entre otros aspectos fenómenos de adsorción de especies y fenómenos de nucleación y crecimiento de depósitos.

CRONOPOTENCIOMETRIA.- Este experimento se lleva a cabo haciendo circular una corriente conocida entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar mediante una fuente de corriente externa (galvanostato) al tiempo que se determina la variación de potencial en función del tiempo entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Debido a la disminución constante de la concentración de la especie electroactiva, por causa de la corriente circulante, el potencial cambia con el tiempo. Esto es análogo a las titulaciones potenciométricas solo que en este caso el titulante es el flujo de electrones; el resultado es una curva (E vs it) parecida a las obtenidas en las titulaciones potenciométricas. Cuando la concentración de la especie electroactiva tiende a cero en la superficie del electrodo y el flujo de especies electroactivas se hace insuficiente para aceptar todos los electrones que están siendo forzados a atravesar la interfase electrodo-solución se observa un gran desplazamiento del potencial hacia valores más negativos hasta alcanzar una situación en la cual otro proceso de reducción puede comenzar. El tiempo transcurrido entre el inicio del experimento y el cambio en el potencial se denomina tiempo de transición y es directamente proporcional a la concentración de la especie electroactiva



SENSORES

Los sensores son dispositivos capaces de detectar algunas sustancias químicas que se encuentran presentes en muy pequeñas cantidades. Un uso común de un sensor es

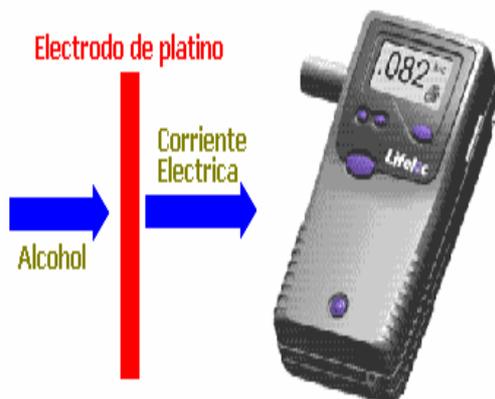


detector de alcohol, mejor conocido como alcoholímetro. El alcohol presente en las bebidas, enjuagues bucales, fijadores para el cabello, es el etanol, el cual se evapora con rapidez a temperatura ambiente. Este alcohol es fácilmente detectado en el aliento, debido a la volatilidad. Este nivel de alcohol es proporcional al nivel de alcohol en el torrente sanguíneo. Aproximadamente el 50% de los accidentes

automovilísticos son causados por conductores intoxicados, los accidentes que disminuirían si en nuestro país se hiciera un uso de estos dispositivos de la manera apropiada. Un dispositivo sencillo, basado en reacciones redox, consta de una bolsa inflable conectada a un tubo que contiene dicromato de potasio en sílica-gel y ácido sulfúrico, al soplar a través de la boquilla, el aliento con vapores de alcohol sufre una

reacción redox con el dicromato. A medida que el etanol se oxida, los iones dicromato (anaranjados) se reducen hasta los iones Cr^{+3} (azul-verdoso). El color exacto que se produce nos da un cálculo aproximado del nivel de alcohol en la sangre. Un dispositivo para el mismo uso ha sido realizado pero en este caso es más confiable ya que no depende de un patrón de colores y la apreciación de la

persona que este realizando el análisis. Este sensor funciona con principios electroquímicos (tecnología de celdas de combustibles), y produce un flujo espontáneo de electricidad cuando una muestra de vapores de alcohol pasa por él. Este flujo de electricidad es proporcional a la concentración de vapor, esto es porque las moléculas



de alcohol se oxidan en el electrodo de trabajo (ánodo), simultáneamente el oxígeno atmosférico es reducido en el contraelectrodo (cátodo). Las sustancias que no pueden ser oxidadas en la celda de combustible no generan electricidad. Estos dispositivos son sencillos, livianos, e incluso pueden imprimir la información.

Aplicaciones De La Electroquímica Más Utilizadas A Escala Industrial Y Nuevos Desarrollos

En la actualidad existen muchos procesos industriales que son llevados a cabo utilizando la electroquímica. En esta parte vamos a recopilar los ejemplos más importantes como son la hidrólisis del agua para producción de hidrógeno, la hidrólisis del cloruro de sodio para la producción de cloro / soda, la electrolisis de acrilonitrilo para la producción de adiponitrilo (intermediario en la producción del Nylon 66. En la actualidad son muchos los procesos que se realizan por vía química que bien podrían ser realizados vía electroquímica pero por razones económicas esto no ocurre aunque en un futuro, la situación podría revertirse, especialmente en los casos donde la preservación del medio ambiente se convierta en un factor de preocupación.

Se aproxima el comienzo de un periodo de transición que estará caracterizado por la sustitución progresiva de las fuentes de energía fósiles por fuentes no convencionales (Energía solar, eólica de la biomasa, geotérmica etc y de sustancias energéticas como el hidrógeno). En un futuro próximo comenzara una era hidrógeno-electricidad que estará caracterizada por la utilización eficiente de otras formas de combustibles o energía que serán transformadas en hidrógeno.

El hidrógeno presenta un amplio espectro de aplicaciones que puede resumirse en dos tipos:

1. Como materia prima industrial: para el uso en la industria química en producción de amoníaco, síntesis de metanol etc. Para la producción de otros combustibles en procesos de hidrocrackeo, refinado y licuefacción del carbón y refinado del petróleo. Para la industria del hierro / acero, en procesos de reducción.



2. Como vector energético: En el transporte de energía eléctrica desde estaciones remotas hacia centros de consumo. Para almacenamiento de energía eléctrica. En los vehículos automotores sustituyendo a los combustibles tradicionales.

ELECTROLISIS DEL AGUA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

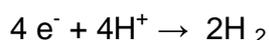
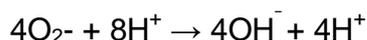
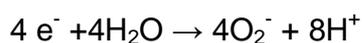
La electrólisis es un proceso para generar hidrógeno y oxígeno por medio de electricidad y agua. Dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno son eléctricamente atraídos en una molécula de agua. Cuando la corriente eléctrica pasa a través del agua se rompe el enlace químico con dos cargas positivas (iones positivos) y una carga negativa (ion negativo). Las cargas negativas o iones de oxígeno se forman en el electrodo positivo (ánodo) Los iones de hidrógeno cargados positivamente se forman en el electrodo negativo(cátodo. La descomposición que se produce es la siguiente:



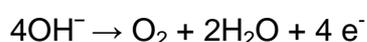
La resistencia del agua pura es de 100 ohmios / cm. y puede ser reducida drásticamente en una de las siguientes formas:

1. Calentando de 700 a 1000 °C
2. Disolviendo cloruro sódico con ácido sulfúrico o con hidróxido potásico o hidróxido sódico.

La reacción en un medio alcalino es:

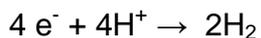


La reacción en el ánodo es la siguiente:

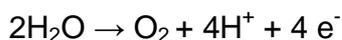


En el ánodo ocurre una reacción de oxidación (producción de electrones). En el cátodo ocurre el proceso contrario, una reacción de reducción (toma de electrones).

Cuando el medio es ácido (H_2SO_4 por ejemplo), la reacción en el cátodo es:



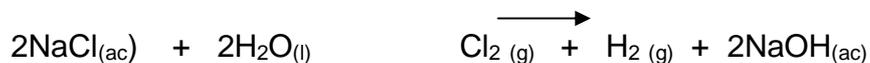
En el ánodo la reacción es:



El voltaje teórico necesario para descomponer el agua es de 1.24 V este voltaje cambia de acuerdo con la capacidad catalítica de los electrodos empleados.

ELECTROLISIS DE SOLUCIONES ACUOSAS DE CLORURO DE SODIO

Otro de los procesos electrolíticos comerciales que se llevan a cabo en esta área es la electrólisis de soluciones de sal de roca para producir cloro, hidrogeno e hidróxido de sodio. El cambio global viene dado por la relación:

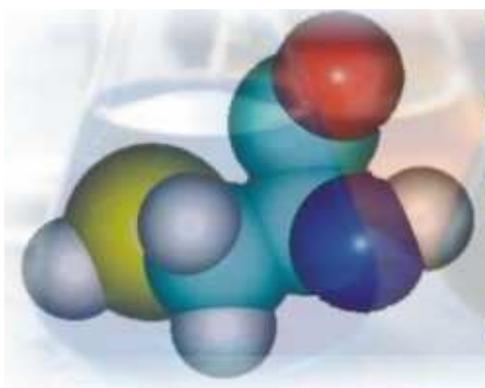


Esta oxidación produce cloro gaseoso que se puede utilizar para hacer plástico PVC y otros productos para el consumidor. En el cátodo, se reducen los iones H^+ con mayor facilidad que los demás iones y toma los electrones del cátodo para transformarse en gas hidrógeno. Este es usado en los procesos industriales como la hidrogenación catalítica de aceites vegetales para producir margarina. Luego de este proceso, disuelta en el agua queda una solución de NaOH pues durante este proceso de electrólisis se han removidos los iones H^+ y Cl^- . El hidróxido de sodio es un compuesto químico importante en el hogar y en la industria. Como hemos visto, la transformación electroquímica de una solución de sal simple genera tres productos valiosos. Cada uno se puede vender para pagar el costo de la energía eléctrica que se invierte para producirlos, dejando una ganancia para el fabricante. Además de la producción de sustancias químicas la electrólisis tiene numerosas aplicaciones. Este proceso también puede ser utilizado para purificar metales de sus minerales, cubrir superficies con metales y purificar el agua contaminada.



SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA

Entre la gran diversidad de aplicaciones que tiene la electroquímica, la electrosíntesis orgánica es una de las más populares. Con ella se puede llevar a cabo el estudio de una amplia gama de reacciones orgánicas que no ocurrirían mediante el uso de la química tradicional. Además la electrosíntesis presenta ventajas como lo son la



simplicidad del método, la disminución de costos, aumento en el grado de selectividad y especificidad de las reacciones. Una característica muy útil de la electrosíntesis orgánica es que mediante el control del potencial es posible acelerar ciertos procesos y evitar o excluir otros, en otras palabras, que algunas reacciones se efectúen a una energía en particular, con la

exclusión de aquellas reacciones que requieran una más alta energía o potencial de activación. (selectividad)

En la electrosíntesis las reacciones de oxidación y reducción ocurren mediante transferencias electrónicas en el ánodo o en el cátodo de la celda electrolítica. Con cada transferencia de electrones a través de la interfase electrodo-solución puede ocurrir también, una reacción química en solución.

Puesto que un gran número de procesos químicos competitivos pueden llevarse a cabo simultáneamente, el que una reacción particular ocurra, va a depender del potencial del electrodo y del potencial redox (potencial de descarga) de las especies en solución. En la medida en que el potencial de electrodo pueda ser variado sobre un amplio rango o mantenido constante, será posible mantener selectividad sobre las reacciones que pueden ocurrir.

Factores tales como sobrepotencial, migración de iones hacia el electrodo, adsorción sobre su superficie, interacciones sobre el material electrodico, y difusión de especies

pueden jugar un papel importante en la determinación de los productos particulares de la transformación electroquímica.

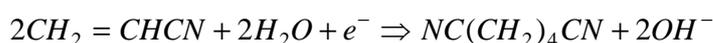
La posibilidad de controlar parcial o totalmente, estos factores y el entendimiento de su función y efectos hacen de esta técnica electroquímica, una poderosa línea de investigación en distintos campos de las ciencias puras y aplicadas.

La electro-oxidación y la electroreducción de compuestos orgánicos, es un buen ejemplo de ello, ya que por este método no es necesario utilizar agentes oxidantes o reductores costosos y con alto grado de pureza ya que el electrón constituye un reactivo muy altamente puro y relativamente económico.

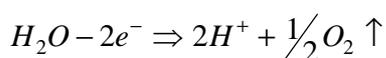
La electropolimerización y la electrocatálisis, son otras áreas novedosas e interesantes que se han desarrollado a pasos agigantados y paulatinamente irán sustituyendo muchos métodos industriales.

ELECTROSÍNTESIS DEL ADIPONITRILLO

El Nylon 66 se obtiene por policondensación del ácido adípico y de la hexametildiamina. Ambas materias primas se obtienen a partir del adiponitrilo (AD) uno por hidrólisis y el otro por hidrogenación. Uno de los procesos actuales para la síntesis del adiponitrilo es la electrohidrodimerización del acrilonitrilo producto este de fácil disponibilidad por oxiaminación catalítica del propileno. La reacción para la generación del adiponitrilo se produce en el cátodo y es:



La reacción anódica es la oxidación del agua:





PERFUMERÍA. ELECTROSÍNTESIS DE ANISALDEHIDO

El anisaldehido (p- metoxibenzaldehido) se usa no solo en perfumería sino en cosmética (filtros solares), como intermedio en la obtención de fármacos y en microelectrónica (polímeros fotosensibles). La síntesis de este compuesto de forma convencional tiene como inconveniente se generan residuos altamente contaminantes y tóxicos formados por los reactivos sin reaccionar (dióxido de manganeso y el sulfato de manganeso). De manera que por electrosíntesis se puede recuperar y reciclar al proceso el dióxido de manganeso por electro oxidación del sulfato de manganeso según la reacción:



La reacción catódica es la electroreducción del agua a hidrógeno.

ELECTROSÍNTESIS DE L-CISTEINA

Este es un aminoácido que se emplea como aditivo en la industria alimentaria y cosmética, así como en la industria farmacéutica, bien como principio activo o como intermediario de síntesis. El inconveniente principal que tiene la síntesis química de este compuesto es el bajo rendimiento y la poca selectividad ya que se forman los isómeros L- y D-. Utilizando la electroquímica se puede solventar este problema.

ELECTROSÍNTESIS DE ANTIINFLAMATORIOS

El fenoprofeno es un anti-inflamatorio de la familia de los ácidos arilpropiónicos (ibuprofeno ketoprofeno) usados para el tratamiento del reumatismo, que sintetizarlo por el método convencional se realizaría en 7 etapas, una de ellas involucra el uso del cianuro sódico lo cual es un problema debido a la toxicidad. El método electroquímico de síntesis es realizado en una sola etapa y sin el uso de cianuro. Consiste en la electroreducción del cloruro del compuesto orgánico en un disolvente aprótico en presencia de dióxido de carbono.

ELECTRODEPOSITO DE METALES (GALVANOTECNIA)

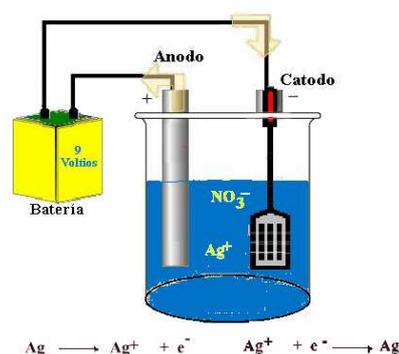
La estatua de la libertad de los Estados Unidos esta hecha de laminas de cobre unidas a un esqueleto de acero, Una pregunta directa seria ¿por qué se ve verde en lugar de verse café –rojizo, que es el color del cobre? Esto es sencillo de explicar si recurrimos a las reacciones redox, cuando el cobre se pone en contacto con el aire húmedo que contiene compuestos de azufre, ocurre un proceso lento de oxidación. En estas condiciones, cada átomo de cobre metálico pierde dos electrones para producir Cu^{+2} , que forma los compuestos $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ y $\text{Cu}_2(\text{OH})_2 \text{CO}_3$ que son los responsables del color que toma la cubierta. Como podemos ver el oxígeno del aire es capaz de oxidar no solo el cobre sino una gran mayoría de metales que son de mucha utilidad en el área de la construcción, ya sean puentes, casa, carros, barcos etc. Es por ello que la electroquímica juega un papel importante en el estudio de la corrosión buscando las maneras de evitar o retrasar el proceso. El problema de la corrosión y su prevención son de interés teórico y practico. La corrosión es la responsable de la pérdida de billones de dólares anualmente. De manera que constantemente se busca la manera de solucionar este problema. Hay diferentes métodos para proteger los metales contra la corrosión, los mas usados son:

- ◆ Recubrir el metal con una capa fina de un metal menos fácilmente oxidable.
- ◆ Conectar el metal a un trozo de otro metal más activo y por lo tanto se oxida mas fácilmente que el metal a proteger(ánodo de sacrificio).
- ◆ Dejar que una película de oxido metálico, se forme de manera natural sobre el metal.
- ◆ Galvanizando o recubriendo acero con zinc.
- ◆ Aplicando una capa protectora tal como pintura.



Algunos ejemplos de ellos pueden indicarse a continuación.

Particularmente la electrodeposición de cobre desde un baño alcalino se ha convertido en un proceso fundamental en la aplicación de los sistemas Cobre /Níquel /Cromo sobre las aleaciones de Zinc. Estas aleaciones son económicas y fácilmente procesables, pero son muy reactivas, no siendo posible la aplicación de metales desde baños ácidos, puesto que el proceso de electrodeposito le acompañaría la corrosión del sustrato generando numerosas ampollas. El depósito de Cobre aplicado desde un baño alcalino debe ser compacto y aislar perfectamente al sustrato de los posteriores baños ácidos de níquel. En ello, las condiciones de trabajo y la composición del baño jugarán un importante papel.



Muchos metales se pueden proteger de la corrosión cubriéndolos con una capa de otros metales. El baño de zinc se usa con frecuencia para evitar la oxidación del hierro. Las latas de metal de la basura se galvanizan sumergiéndolas en zinc fundido. Este proceso produce una cubierta dispereja y gruesa dentro y fuera de las latas. Eso esta bien para una lata de basura, pero una superficie gruesa no luciría bien bajo la reluciente pintura de un auto. Por esto, los fabricantes de carros tienen que aplicar el zinc por electrodeposición sobre acero. Este proceso implica deslizar la lamina de acero sobre la superficie de un electrolito en una celda. Con ello se obtiene una cubierta de zinc delgada (para bajar costos). El cromo también se aplica por electrodeposición sobre un metal más suave para hacerlo resistente, duradero y mejorar su apariencia.(Los parachoques en algunos carros cromados). La reducción de los iones plata sobre metales menos costosos permite cubrirlos con una película plateada. El objeto que se va a recubrir se convierte en el cátodo. El ánodo, que es plata metálica pura, la plata se oxida y se transforma en iones plata y reemplaza a los iones plata que se han removido de la solución para cubrir el cátodo.

CORROSION

Corrosión es la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo el consiguiente deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas. Las características fundamental de este fenómeno, es que sólo ocurre en presencia de un electrolito, ocasionando regiones plenamente identificadas, llamadas estas anódicas y catódicas: una reacción de oxidación es una reacción anódica, en la cual los electrones son liberados dirigiéndose a otras regiones catódicas. En la región anódica se producirá la disolución del metal (corrosión) y, consecuentemente en la región catódica la inmunidad del metal.

En la vida diaria con frecuencia consideramos a la corrosión de los metales como algo molesto que debemos prevenir y evitar tener que desechar nuestros utensilios o bien tener que limpiarlos o pintarlos frecuentemente para que puedan darnos servicio durante un poco mas de tiempo.

Nos preocupamos sobre todo por los objetos expuestos al medio ambiente, principalmente cuando este medio ambiente corresponde a un clima húmedo y cálido.

Sin embargo, hay que aclarar que, la corrosión, no es un hecho trivial, sino que, a nivel mundial, viene a ser uno de los fenómenos más trascendentales en la economía de toda sociedad humana.

FOTOELECTROQUÍMICA

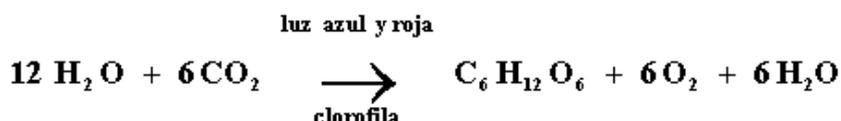
Este tipo de reacciones puede ser observado cuando al iluminar un electrodo semiconductor.

En una celda foto electroquímica, es la energía proporcionada en forma de luz la que genera las reacciones químicas. Una celda foto electroquímica resulta, así, una especie de "hoja artificial" que, como las hojas de las plantas, utiliza la luz para promover reacciones químicas.

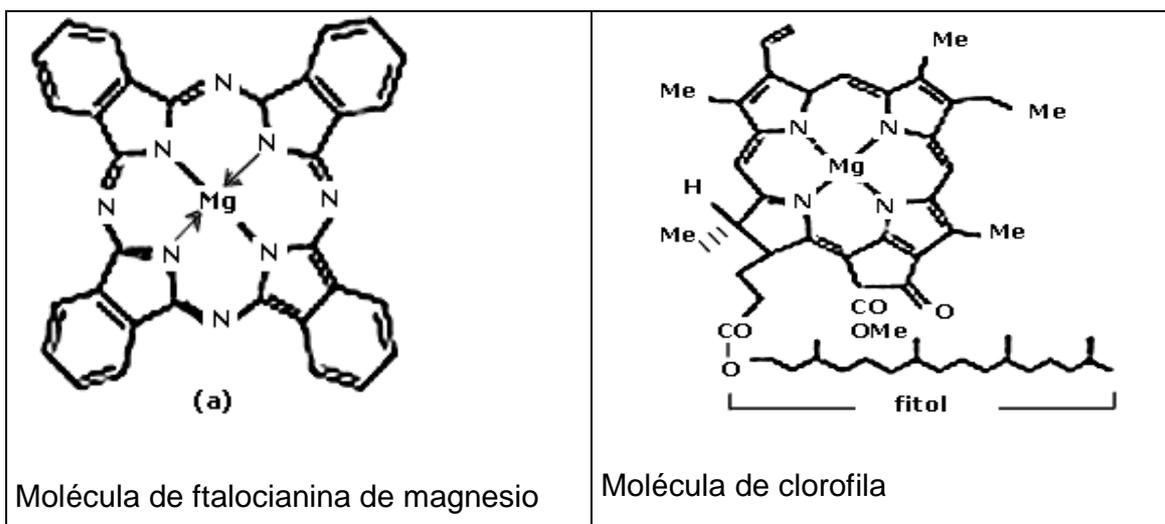


LA FOTOSÍNTESIS ARTIFICIAL

Como se sabe, la fotosíntesis ocurre en las plantas verdes -específicamente en los cloroplastos- y puede resumirse por la ecuación:



Uno de los puntos más importantes de recordar es que el oxígeno generado proviene de la descomposición del H_2O y no del CO_2 como se creía originalmente. La clorofila resulta ser de color verde porque absorbe selectivamente las radiaciones característica, del azul y del rojo en el espectro visible. De esta manera, puede establecerse que el comportamiento de la clorofila es análogo al de un material semiconductor que absorbe determinadas energías en función de la magnitud de la banda prohibida. Hasta hace algunos años, la gran mayoría de los estudios en semiconductores se realizaban con materiales inorgánicos puros, sin embargo, la investigación de muchos pigmentos o colorantes, entre ellos la clorofila, ha demostrado que estos compuestos orgánicos suelen poseer propiedades semiconductoras. Incrementando de esta manera el estudio de los semiconductores orgánicos:



Con base en los conceptos anteriores, muchos científicos se han dedicado a la construcción de sistemas artificiales de fotosíntesis, donde generalmente se substituye el pigmento natural por otros colorantes de estructura semejante pero más fáciles de obtener en el laboratorio, o bien, por semiconductores inorgánicos. Uno de los objetivos principales es lograr una fotosíntesis "abiótica", o sea, no asociada a un ser vivo y, por lo tanto, menos limitada en condiciones de presión, temperatura o concentración. Tratar de simular en el laboratorio todas las reacciones que ocurren naturalmente en las plantas durante la fotosíntesis es evidentemente, una tarea muy difícil, sobre todo si se recuerda que no todos los pasos químicos de esta reacción han sido claramente establecidos. Hasta ahora, lo único que ha sido posible construir es un sistema que al iluminarse genera la fotodescomposición del agua para obtener hidrógeno y oxígeno:



Cloroplasto artificial. Este dispositivo es miles de veces más grande que el prodigioso cloroplasto natural y, mucho más costoso. Sin embargo, representa el afán del hombre por desentrañar los secretos de la naturaleza en una primera alternativa que suele ser la imitación.

Los "micro-cloroplastos artificiales" de que tenemos noticia hasta la fecha son en realidad pequeñísimas partículas de un material semiconductor dispersadas en un medio acuoso. Estas partículas son previamente recubiertas en forma parcial con platino, de forma que en la superficie de la partícula ocurren tanto la reacción de oxidación como la de reducción. Esto equivale a tener una micro celda electrolítica donde cátodo y ánodo están contenidos en la misma partícula semiconductor. El recubrimiento parcial de partículas semiconductoras con elementos metálicos es, por sí mismo, un proceso de gran importancia tecnológica, ya que se utiliza en la preparación de catalizadores, sustancias que ayudan a acelerar muchas reacciones químicas tanto en el laboratorio como en la industria.



POLÍMEROS CONDUCTORES.

Los polímeros han sido tradicionalmente considerados como materiales aislantes y esta característica inherente ha sido utilizada en la aplicación de recubrimiento de cables eléctricos para prevenir corto circuitos. Esta visión cambio en 1977 con el descubrimiento por Heeger y colaboradores, quienes encontraron que dopando el poliacetileno con iodo el resultado era un polímero con propiedades metálicas, que incrementaba su conductividad casi diez veces (conductividades en el orden de $100 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). De hecho, luego de un año, debido a mejoras en los métodos de preparación, la conductividad del poliacetileno comenzó a acercarse a valores muy cercanos a los del cobre ($0.59 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

La posibilidad de dopaje del poliacetileno lo convierte en un candidato para ser usado en baterías recargables. Esto estimulo a la comunidad científica a esforzarse por construir un polímero que les permitiera ser usado en baterías. Durante ese periodo se descubrieron materiales semejantes tales como, polipirrol, politiofeno y polianilina entre otros (ver tabla).

Un factor importante es que el poliacetileno solo puede ser sintetizado por métodos químicos, mientras que el polipirrol, politiofeno, polianilina y otros polímeros mas conductores, pueden ser sintetizados electroquímicamente, por oxidación directa sobre un sustrato conductor. Entre otros descubrimientos, los electroquímicos encontraron que los polímeros conductores exhibían un cambio de color cuando se les aplicaba un voltaje, esta propiedad es conocida como electrocromismo y le proporciona a los polímeros conductores nuevas aplicaciones tal como son la fabricación de ventanas inteligentes y pantallas. Desde entonces una gran cantidad de nuevas aplicaciones, comienza a aparecer para estos compuestos, tales como; capacitores, revestimientos anticorrosivos, músculos artificiales, diodos y sensores.

| Polímero | Método de Síntesis |
|----------------------|-----------------------------|
| Poliacetileno | Química |
| Polipirrol | Electroquímica |
| Politiofeno | Electroquímica |
| polifurano | Electroquímica |
| Polianilina | Electroquímica |
| Poliparafenilen o | Electroquímica / Química |

Tabla 2.-Método de síntesis de algunos polímeros conductores

RECUBRIMIENTO DE METALES CON POLÍMEROS CONDUCTORES.

El electrodeposición de polímeros sobre diferentes superficies electródicas ha sido una de las líneas de investigación más activas de los últimos quince años en el campo de la Electroquímica. Un área muy prometedora para la aplicación efectiva de estos polímeros obtenidos electroquímicamente es la protección de diversos metales frente a la corrosión. La mayor parte de los trabajos publicados en este tema tratan el electrodeposición de los polímeros sobre electrodos inertes (no susceptibles de corroerse) como son: platino, oro, dióxido de estaño, diferentes formas de carbón, etc. Pero sería muy interesante la evaluación del comportamiento de las películas poliméricas frente al grave problema de la corrosión de los metales activos (hierro, distintos aceros, zinc, cobre, etc.)



ELECTROCROMISMO

El electrocromismo es un fenómeno basado en cambios de color en materiales específicos inducidos por procesos electroquímicos reversibles. El electrocromismo puede ser definido como un cambio de color persistente pero reversible producido electroquímicamente. En efecto, el fenómeno de electrocromismo, puede ser explotado para la fabricación de dispositivos con diversas aplicaciones.

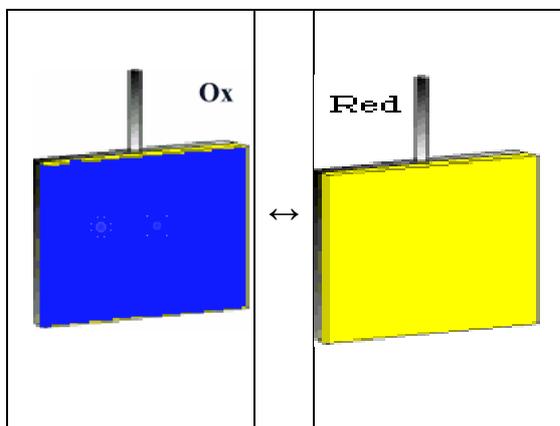


Figura 6.- Cambio de color de un polímero al cambiar su estado de oxidación

Por ejemplo, los dispositivos electrocrómicos son considerados apropiados en importantes objetivos tecnológicos tales como pantallas ópticas, ventanas para control de energía, espejos anti-resplandor y lentes de sol entre otros.

Como lo señalamos anteriormente, se considera que un material presenta electrocromismo cuando cambia de color persistentemente pero de manera reversible por causa de una reacción electroquímica. Dado que algunos polímeros conductores pueden ser llevados electroquímicamente de su estado aislante a su estado conductor, con cambios persistentes de color; es posible considerarlos apropiados en la preparación de estos dispositivos.

VENTANAS ELECTROCRÓMICAS

Una ventana electrocrómica (VE) es un dispositivo el cual permite modulaciones electroquímicas de la transmisión y reflexión de luz. Tales dispositivos electrocrómicos se conocen como “ventanas inteligentes”. En una ventana electrocrómica los cambios de color responden a cambios en la luz o en la temperatura. Las ventanas inteligentes permiten el control de la intensidad de la luz capaz de penetrar en un espacio cerrado: edificios, vehículos, aviones, etc.

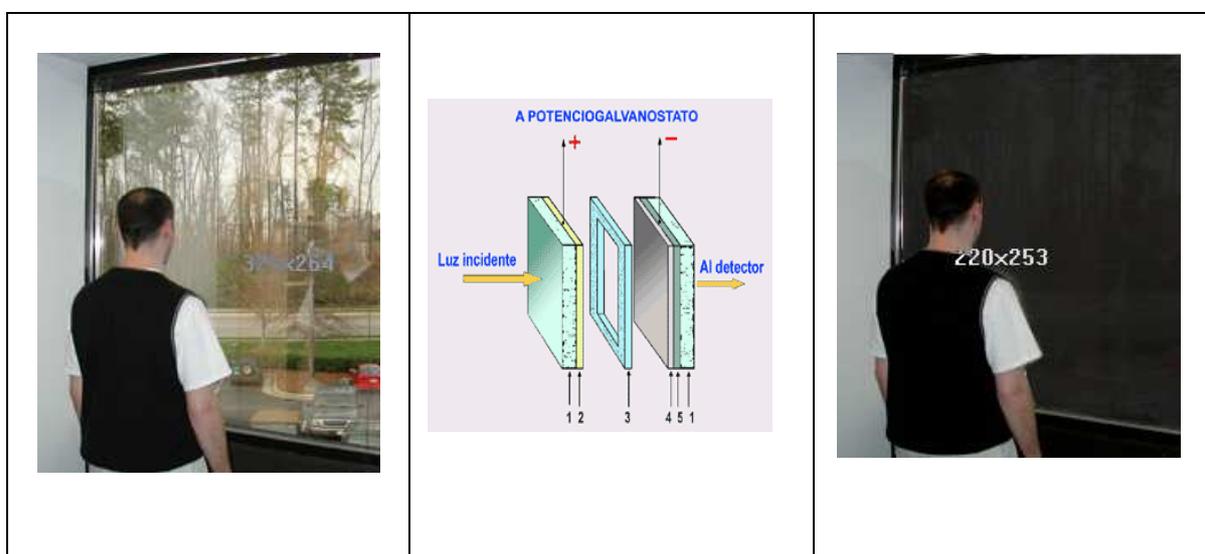


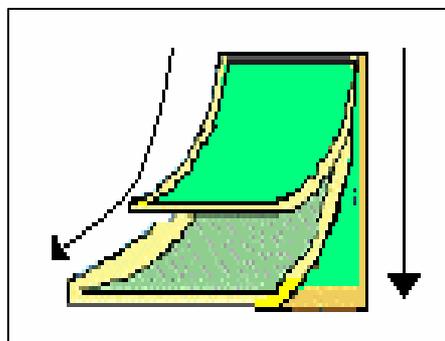
Figura 7.- Transparencia de un polímero electrocrómico

La intensidad de luz puede ser controlada manual o automáticamente mediante la conexión de un suministrador de potencial con un programa que defina el nivel de intensidad requerido. Cuando anochece la luz no es suficiente para mantener la iluminación adecuada (estando el polímero en estado reducido) se conecta automáticamente la luz eléctrica y se controla la intensidad hasta alcanzarse el nivel adecuado de intensidad. Este efecto hace que las ventanas electrocrómicas puedan ser utilizadas en una gran variedad de aplicaciones donde la modulación óptica pueda ser explotada convenientemente.



MUSCULOS ARTIFICIALES

Los músculos artificiales basados en los polímeros conductores electrónicos han sido estudiados desde 1955. En años más recientes, en el laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Químicas de San Sebastián, se ideó y patentó un dispositivo de doble capa. Este dispositivo fue realizado recubriendo un electrodo metálico con



una película de polipirrol electrogenerada de 15 μm , a la cual luego se le adhirió una película polimérica comercial no conductora, de 30 μm . La bilamina formada entre el polipirrol y película adherente fue despegada del electrodo y empleada como nuevo electrodo en una solución acuosa. Este dispositivo puede ser utilizado en diferentes tipos de reacciones electroquímicas y su desarrollo posterior le ha dado una gran utilidad en el estudio de los músculos artificiales. El estado actual de desarrollo de los músculos artificiales permite estar trabajando en aplicaciones para micro-robótica, en equipos quirúrgicos manejables al final de una sonda, en los catéteres para controlar su flexibilidad y facilitar su penetración, en equipos ópticos como posicionadores y como sensores-actuadores en sistemas de detección y alarma.

El dispositivo es capaz de desarrollar trabajo mecánico y puede soportar un peso varios cientos de veces superior al del polímero conductor adherido al extremo libre del mismo. Al estar el movimiento relacionado con la carga consumida mediante paso de corriente, el movimiento se puede detener, invertir, o acelerar en cualquier momento, sin más que hacer lo propio con la densidad de corriente.

El músculo natural se diferencia de los músculos artificiales en que en el primero el pulso eléctrico es solamente un disparador de la transformación de energía química en energía mecánica, mientras que en el artificial la corriente eléctrica es el motor del proceso. El músculo artificial trabaja tanto en contracción como en expansión, mientras que el natural solamente trabaja en contracción.

ELECTROQUÍMICA Y EL MEDIO AMBIENTE

La electrosíntesis posee la versatilidad de poder emplearse como una tecnología preventiva, adaptándose al desarrollo de procesos de producción limpios, bien como tecnología curativa, utilizándose fundamentalmente en la depuración de los efluentes industriales.

Los avances producidos en el campo de la electroquímica incluyendo el diseño de celdas y la fabricación de los materiales electródicos, junto con la mayor disponibilidad de diferentes tipos de membrana de intercambio iónico de gran permeabilidad, selectividad, resistencia química y mecánica, así como la mejor comprensión de la electroquímica de las especies electroactivas, han despertado el interés por el uso de las tecnologías electroquímicas en el tratamiento de efluentes líquidos, eliminación de la contaminación del aire y destrucción de residuos y productos químicos tóxicos.

Tal interés se ve reforzado por el hecho de que la electrolisis transcurre a través de un electrodo no consumible y emplea un reactivo sin masa, el electrón, lo que evita la adición de reactivos químicos (o la minimiza drásticamente), adición necesaria en los procesos de tratamiento convencionales (neutralización, precipitación, oxidación y reducción química) que da lugar a efluentes secundarios (por ejemplo, lodos en procesos de precipitación y neutralización química para eliminar los iones metálicos contenidos en un efluente) que a su vez precisan de tratamiento posterior.

Tratamiento de efluentes líquidos

La eliminación y recuperación de metales de efluentes acuosos es el área más conocida de la electroquímica y en la que se han aplicado un mayor número de diseños diferentes de celda como consecuencia de la gran diversidad de fuentes que los originan y su variada composición. (galvanotecnia, decapado, baterías, efluentes de reacciones catalíticas, limpieza de metales, electroextracción, minería, etc.)

En la mayoría de los casos, la concentración del metal en el efluente está comprendida entre 10 y 1.000 partes por millón (ppm), y es necesario disminuirla por debajo de 1



ppm, lo que exige el uso de celdas con elevadas velocidades de transferencia de materia y electrodos con elevada área específica. Cuando el ión metálico es fácilmente electro reducible, su electrodeposición es una clara alternativa de tratamiento. El diseño de celda más adecuado depende del nivel de reducción que se quiera lograr y del intervalo de concentraciones del metal en el efluente a tratar.

El metal electrodepositado puede separarse del cátodo en forma concentrada bien por disolución electroquímica invirtiendo la polaridad del electrodo, o por disolución química en medio ácido. Posteriormente, se recupera en forma de láminas o polvo a partir de esta disolución por electrodeposición.

La destrucción electroquímica de compuestos químicos puede ser una alternativa económicamente viable a la incineración, absorción sobre lechos de carbón activo y al vertido en pozos a gran profundidad pues es una solución final y no una transferencia de contaminantes desde un medio a otro.

La oxidación completa de un compuesto orgánico a CO_2 y agua es un proceso que requiere numerosos electrones por mol, por lo que es económicamente inaceptable salvo en el caso de que la concentración del contaminante sea baja, situación bastante usual, o su toxicidad muy elevada. Las alternativas son:

- Destrucción o transformación parcial para minimizar la toxicidad del efluente. Por ejemplo, eliminación de parte de los cloros en clorofenoles; la toxicidad del 2,4-diclorofenol es 40 veces inferior a la del tetraclorofenol.
- Combinación con otras técnicas. La electroquímica se utiliza como tecnología de pretratamiento de gran atractivo por su facilidad de control y porque no produce residuos sólidos ni precisa de la adicción de compuestos químicos. El tratamiento electroquímico elimina compuestos que facilitan el posterior tratamiento biológico del efluente.

El sulfato sódico es un subproducto de numerosas industrias. Un alto porcentaje se deposita en vertederos controlados o se vierten a los cauces agua. La industria de fibras, fabricación de pulpa en la industria papelera, generan este contaminante en grandes cantidades. La electroquímica ofrece la posibilidad de convertir este compuesto en ácido sulfúrico e hidróxido de sodio, lo que permite reciclar estos compuestos al proceso. En consecuencia, un contaminante se transforma en una materia prima que permite disminuir los costes de adquisición de materias primas y de tratamiento de efluentes.

Tratamiento de efluentes gaseosos. Desulfuración de gases

El SO_2 contenido en los efluentes gaseosos producidos en la combustión de combustibles fósiles en las plantas de generación de energía, es el principal causante de la lluvia ácida. El método más común para su eliminación consiste en absorberlo con cal o carbonato cálcico, proceso que genera una gran cantidad de sólidos (yeso y sulfito sódico) cuya eliminación puede llegar a ser un problema. En Italia han desarrollado nuevo proceso donde se utiliza bromo generado eletrolíticamente a partir de HBr en una celda. El SO_2 es oxidado a ácido sulfúrico, produciendo H_2 en el cátodo. El efluente gaseoso se pone en contacto con una disolución acuosa de bromo electrogenerado formando así ácido sulfúrico y HBr. Tras separar ambos en un evaporador, el HBr se recicla a la celda de electrolisis, donde nuevamente se produce bromo e hidrógeno. El hidrógeno puede ser utilizado en la misma planta como combustible.

Purificación del aire

Los métodos convencionales para el tratamiento de contaminantes en el aire suponen la transferencia de estos de una fase a otra utilizando carbón activado o disoluciones acuosas. Actualmente esta en uso un electroincinerador que destruye los contaminantes in situ, evitando problemas y costos derivados del transporte, manejo, almacenamiento y evacuación de residuos peligrosos. Además ofrece la posibilidad de trabajar a temperatura ambiente o próxima a esta. El método es sencillo se hace pasar el aire contaminado por un sistema donde los contaminantes quedan disueltos, en



dicha disolución existen pares redox que destruyen o transforman los contaminantes, esta disolución se recircula continuamente por una celda electroquímica que cumple dos funciones; una es regenerar el par redox para reciclarlo en el proceso y la otra es completar la destrucción de los contaminantes por electrooxidación directa. Esta tecnología tiene un amplio campo de aplicación en el control de olores de las plantas de tratamientos de aguas residuales, en plantas de fabricación de compuestos volátiles, almacenes de disolventes, industria alimentaria y hospitales.

Es importante resaltar que la electrosíntesis es básicamente una tecnología de fabricación fundamentalmente no contaminante y medioambientalmente compatible.

BIBLIOGRAFIA

- 1 D. Pletcher y F. Walsh , “Industrial Electrochemistry”, Chapman & Hall. New York. (1993)
- 2 C. Granqvist, “Solar Optical Material” Editor, M. G. Hutchins, Pergamon, Oxford, 59 (1988).
- 3 J. O’M Bockris y D. M. Drazic, Electrochemical Science, Taylor and Francis LTD, (1972)
- 4 J Heinz, Ed by Steckhan. “Topics In Current Chemistry”,Vol 152, Springer Verlag, Heidelberg, 1 (1990).
- 5 D. Brynn Hibbert, “Introduction to Electrochemistry”, Mac Millan Physical Science Series, 1993
- 6 Skoog & Leary, “Análisis Instrumental”, Mc Graw Hill. Cuarta Edición, España,
- 7 J. Fulla, “Acumuladores Electroquímicos”. Mc. Graw Hill. España. (1994)
- 8 J. Ochoa, “Electrosíntesis y Electrodiálisis”. Mc. Graw Hill. España. (1996)
- 9 Recopilación de INTERNET utilizando el buscador GOOGLE