



industriales
etsii

**Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Estudio de capacidad de retención de iones cloruro con electrodos de Ag/AgCl

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

**Autor: Alejandro Díaz San Martín
Director: Mercedes Alacíd Cárceles
Curso: 2018/2019**



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**

Cartagena, Abril de 2019

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero dirigir mis agradecimientos a mis padres y mi hermano, ya que sin su apoyo nada de esto habría sido posible.

A mis amigos y a Carmen por saber sacar siempre una sonrisa de mi hasta en los momentos más complicados.

También quiero agradecer a mis compañeros del grado, que siempre han prestado su ayuda a quien lo necesitaba.

Y, en especial, a Mercedes Alacid como directora del proyecto, por sus ideas, dedicación y trabajo para que todo saliese siempre adelante.

Muchas gracias.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	3
Necesidad de desalación de aguas	3
Técnicas de Desalación	4
Desionización electrolítica	10
JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVO	12
MATERIALES Y MÉTODOS.....	14
Electrodos	14
Equipos.....	23
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
Reacciones de oxidación y reducción en los electrodos.....	24
Electrodos Metálicos.....	26
Experimentos de oxidación de la plata a cloruro de plata.....	26
Estudio de capacidad de carga con la superficie	32
Experimentos de reducción de cloruro de plata a plata.....	33
Ciclos continuados de oxidación-reducción sobre los electrodos	35
Filtro Electroplateado	37
Electrodos de pasta de AgCl y grafito	38
Reducción y capacidad de retención de los electrodos de pasta.	40
Estudio de zona de máxima eficiencia eléctrica.	49
Ciclos continuos de oxidación-reducción sobre electrodos de pasta de AgCl.....	54
Comparación de capacidad de retención de cloruros para los distintos electrodos .	60
Aplicación a un caso práctico.....	63
CONCLUSIONES.....	64
BIBLIOGRAFÍA	67

INTRODUCCIÓN

Necesidad de desalación de aguas

El reto de disponer de agua potable es, sin duda, uno de los más acuciantes del siglo XXI. El calentamiento global y la desertización, junto con la contaminación de acuíferos y ríos, han ido minando la disponibilidad de agua apta para el consumo humano.

El consumo de agua en nuestro país y en general por todo el planeta aumenta. Las sequías y los pocos recursos agravan aún más la situación. Además de la utilización de embalses y el consumo responsable, cada vez son más las personas que buscan solución a un gran problema medioambiental que lejos de disminuir, aumenta año a año.

Actualmente en numerosas regiones del planeta nos encontramos con el reto de una producción agrícola en zonas con escasez de agua. El cambio climático está agravando el problema, por lo que se está recurriendo a la explotación de los acuíferos subterráneos.

Éstos, en zonas costeras, proporcionan unas aguas generalmente salobres que hay que desalar previo a su utilización como agua de riego, ya que, de otro modo, además de bajar la productividad de los cultivos, provocan a la larga la destrucción de los suelos. La expansión de la técnica de ósmosis inversa ha propiciado en muchas regiones del planeta el aprovechamiento de este tipo de acuíferos. Esta técnica requiere, sin embargo, la gestión de las salmueras de rechazo. En las zonas costeras estas salmueras son vertidas al mar, causando problemas localizados sobre la flora y fauna marina. [1]

El problema se agrava cuando, como consecuencia de las explotaciones agrícolas y el excesivo uso de fertilizantes, especialmente nitratos y fosfatos, las aguas de los acuíferos se van contaminando con estos compuestos. Los tratamientos de potabilización de las aguas subterráneas por ósmosis inversa producen unas salmueras que no pueden ser vertidas al mar si no se les eliminan los nitratos y fosfatos, que provocarían serios problemas de eutrofización, especialmente en mares relativamente cerrados. En la Región de Murcia, concretamente, en la Comarca del Campo de Cartagena, se nos presenta este problema de una forma especialmente grave. La Comarca del Campo de Cartagena, tradicionalmente con explotaciones agrícolas de secano, ha ido implementando el regadío en sus explotaciones debido a su mayor productividad, con un clima especialmente benévolo la mayor parte del año. Esta extensa comarca tiene su salida natural de las aguas a través de la Rambla del Albuñón, que vierte en el Mar Menor, laguna costera salada, casi cerrada.

Los fertilizantes utilizados durante los últimos veinte años han provocado la contaminación por nitratos de los acuíferos. Desde que se ha extendido la técnica de la ósmosis inversa, las explotaciones agrícolas están utilizando en épocas de escasez de agua esta técnica para desalinizar las aguas de los acuíferos, con el consiguiente problema de la gestión de las salmueras de rechazo. Está prohibido su vertido al mar,

especialmente por su contenido en nitratos. El problema necesita una solución urgente, ya que, en ciertas ocasiones, la no solución de un problema urgente trae como consecuencia acciones ilegales de consecuencias gravísimas, como los vertidos de las salmueras cargadas de nitratos al Mar Menor. A raíz de todo esto, en el Mar Menor se ha presentado un grave problema de eutrofización, provocando un aumento excesivo del enturbiamiento de sus aguas hasta el punto de perder la flora submarina por la ausencia de luz solar en los fondos.

La solución pasa por alcanzar el vertido cero real de salmueras al Mar Menor, lo que, para muchos habitantes de la ribera implica el cese de la agricultura de regadío en la Comarca. Parece, por tanto, que la supervivencia del Mar Menor esté reñida con la supervivencia de la agricultura. Una forma de compatibilizar la agricultura con la vida en el Mar Menor pasa por encontrar una salida sostenible a las salmueras de rechazo de las aguas subterráneas que se utilizan para riego. Es necesario separar las sales presentes en éstas y gestionar los productos de forma eficiente, fomentando la economía circular.

Técnicas de Desalación

La desalación de agua de mar es una de las técnicas con mayor arraigo, especialmente en países de Oriente Medio. El principal inconveniente es su gran consumo energético, generalmente por medio de combustibles fósiles.

La desalinización se define como el proceso de eliminación de las sales disueltas en aguas de mar o salobres, esto quiere decir entonces, que este proceso se aplicaría a aguas cuya concentración de sales fuese superior a 3000 ppm, según indica la siguiente tabla:[5]

Tipo de Agua	Salinidad (ppm)
Salmuera	300.000
Agua Marina	30.000
Agua salobre	3.000
Agua potable	300
Agua industrial	30
Agua desionizada o destilada	3
Agua pura de calderas	0,3
Agua ultrapura	0,03

Tabla 1. Tipo de agua según su salinidad

En un primer momento, hablamos de mediados del siglo XX, se utilizaba la evaporación del agua, pero el coste y la lentitud aconsejaban desarrollar nuevos procedimientos.

Es el camino que se ha seguido desde la ósmosis inversa hasta la desionización capacitiva (CDI).

- Ósmosis inversa

La técnica de desalación por ósmosis inversa consiste en la utilización de membranas semipermeables que dejan pasar el fluido pero no las sales, para, mediante la aplicación de una presión superior a la presión osmótica de una disolución salina, conseguir el paso de agua a través de la membrana obteniendo, por un lado, agua desalada y, por otro, lo que se conoce como salmuera de rechazo, que contiene todas las sales de la disolución inicial concentradas en una fracción del agua que no ha atravesado la membrana. Este proceso termina cuando se alcanza un desnivel entre ambos tubos, correspondiente a la presión osmótica de la disolución más concentrada. Si se invierte el proceso, aplicando presión en el tubo que contiene la solución más concentrada, el movimiento se produce hacia la más diluida (Figura 1).

Esta técnica no es la única existente, si bien es la que más se ha extendido. Los métodos de desalación se pueden clasificar en métodos de membrana, métodos térmicos y otros métodos alternativos.

Además de la ósmosis inversa, otras técnicas basadas en la utilización de membranas son la ósmosis inversa en semicontinuo, la ósmosis directa y la electrodiálisis.

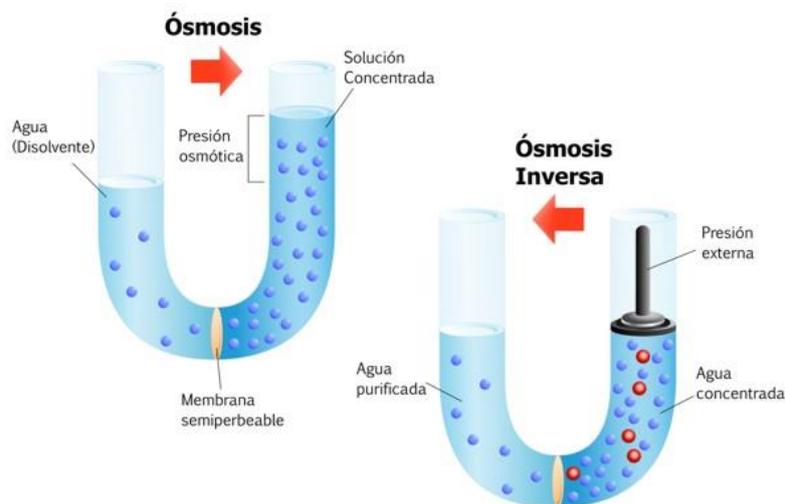


Figura 1. Esquema ósmosis inversa

- Ósmosis inversa en semicontinuo

La ósmosis inversa en semicontinuo opera en ciclos en los que se comienza con presiones bajas que se van aumentando a medida que los rechazos se van concentrando, de modo que se consigue un ahorro energético en la parte inicial del

ciclo. La recirculación del concentrado consigue una recuperación del 50% al tratar agua de mar y del 90% en aguas salobres.

- Ósmosis directa

En la ósmosis directa se consigue la transferencia de agua desde una disolución salina a otra disolución “sintética” con mayor presión osmótica, que contiene unos solutos fácilmente eliminables (gases, por ejemplo, cuya solubilidad disminuye con la temperatura). Una vez eliminados los “agentes osmóticos”, hemos conseguido agua pura sin necesidad de aplicar presión. Es imperativo que los agentes osmóticos sean no tóxicos, estables, no alteren el pH, no sean precipitables y que sean fácilmente eliminables sin un excesivo gasto energético.

- Electrodiálisis

La electrodiálisis utiliza membranas selectivas de iones positivos y negativos colocadas de forma alternada en una disolución salina a la que se ha aplicado una diferencia de potencial eléctrico. Las barreras selectivas hacen de barrera, formándose zonas ricas en ambos iones y zonas desaladas.

La electrodiálisis con membranas bipolares, además de concentrar la disolución salina, consigue la descomposición de ésta en un ácido y un hidróxido.

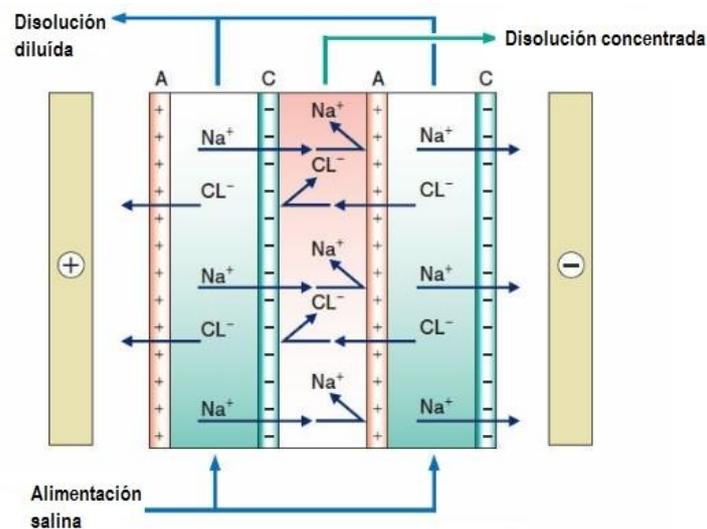


Figura 2. Esquema de Electrodiálisis

En lo que concierne a la desalación de aguas, la electrodiálisis presenta ciertas ventajas frente a la ósmosis inversa, si bien también se presentan ciertas desventajas. La primera de ellas es la no necesidad de pretratamiento de las aguas, con respecto a la ósmosis inversa, en la cual el pretratamiento es imprescindible para evitar el ensuciamiento de las membranas. La electrodiálisis reversa funciona alternando la polaridad de los electrodos, de manera que los iones que puedan bloquear las membranas quedan desprendidos al invertir la polaridad de los electrodos. Además, con electrodiálisis se pueden obtener salmueras de rechazo más concentradas. Como hemos comentado

anteriormente, el uso de membranas bipolares permite separar la salmuera de rechazo en una disolución de un ácido y de un hidróxido. También se pueden utilizar membranas selectivas para iones monovalentes, de forma que podamos eliminar exclusivamente los iones monovalentes del agua a tratar. En contraposición, la electrodiálisis permite únicamente separar iones de bajo peso molecular. Para separar sustancias no iónicas, o con alto peso molecular, o iones de baja movilidad esta técnica no es apropiada, siendo aplicable la ósmosis inversa [10].

- Intercambio iónico

Intercambio iónico. Operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. Involucra la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales. La eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-fluido y de la velocidad de transferencia de materia. Los sólidos suelen ser de tipo polimérico, siendo los más habituales los basados en resinas sintéticas.

La desalación por intercambio iónico no utiliza membranas, sino resinas intercambiadoras de iones. Su aplicación está limitada a la purificación de aguas de muy baja salinidad o a la eliminación selectiva de iones para evitar el ensuciamiento de las membranas en otras técnicas.

- Destilación por membranas

La destilación por membranas, aunque puede considerarse que es híbrido entre procesos térmicos y de membrana, tiene una cinética controlada por el mecanismo de transmisión de calor. En esta técnica únicamente las moléculas de vapor pueden pasar a través de la membrana hidrofóbica. El alimento que se ha de tratar está en contacto directo con una de las superficies de la membrana, pero no penetra a través de los poros de la membrana al ser ésta hidrofóbica. La fuerza impulsora para la separación es la diferencia de humedad a ambos lados de la membrana, debido a grandes diferencias de temperatura. El vapor de agua producido atraviesa la membrana hasta la parte fría y allí condensa el agua purificada.

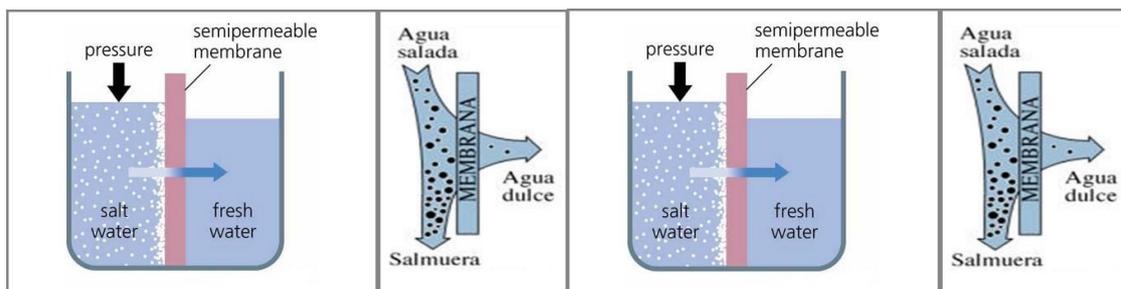


Figura 3. Esquema destilación por membranas

- Humidificación-Deshumidificación

En la técnica de humidificación-deshumidificación una corriente de aire caliente se pone en contacto con el agua a tratar, y arrastra con él gran cantidad de vapor de agua sin sales, que en otra etapa del proceso se condensará al poner el aire húmedo caliente en contacto con agua purificada y fría.

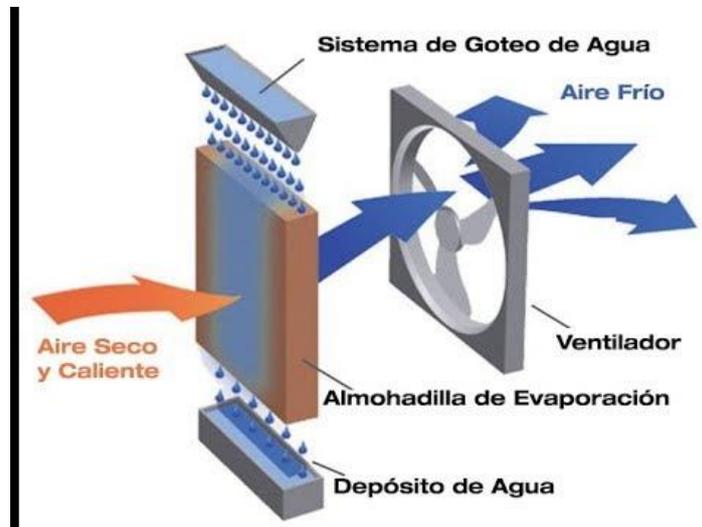


Figura 4. Esquema humidificación-deshumidificación

- Desionización capacitiva

La desalación por polarización del electrodo (desionización capacitiva) aprovecha el fenómeno de polarización de los electrodos con el paso de la corriente para extraer los iones que han quedado adsorbidos en los mismos, teniendo que desorberlos en una segunda etapa del ciclo por cambios de potencial eléctrico.

La desalinización por desionización capacitiva (CDI) se basa en la retención de iones sobre la superficie de dos o más electrodos paralelos sometidos a un determinado voltaje, entre los que se hace circular una disolución salina. En una primera etapa (polarización), la aplicación de un voltaje origina la electroadsorción de los iones sobre la superficie de los electrodos, generando la conocida como “doble capa eléctrica”, migrando los aniones hacia el electrodo de carga positiva y los cationes, hacia el de carga negativa; en consecuencia, la concentración de sales de la disolución disminuye. En una segunda etapa (despolarización) los iones previamente retenidos son liberados a una disolución desecho.

El principal obstáculo en el desarrollo de este tipo de tecnología, reside en desarrollar los condensadores electroquímicos necesarios, ya que pueden aparecer problemas de oxidación en una segunda fase, ya que no existen electrodos idealmente polarizables. Además, en estos momentos solo sirve para eliminar concentraciones de sal pequeñas, ya que al aplicar corrientes eléctricas mayores de 1,2 A, se incrementa la posibilidad de corrosión de los electrodos cada vez que se liberan los iones.

Diversos laboratorios están trabajando en esta tecnología de desalinización del agua que, teóricamente, requeriría un gasto energético entre cinco y seis veces menor a la ósmosis inversa. [3]

Generalmente, la cantidad de sal retenida en una sola etapa de polarización no es suficiente para obtener agua de la calidad deseada. Por tanto, suelen requerirse varias etapas de electroadsorción de iones, de modo que el agua que sale del primer módulo de desalinización pasa al segundo donde continúa la eliminación de sal. Por otro lado, la energía acumulada en cada etapa de despolarización de los electrodos es aprovechada para polarizar los electrodos en la etapa siguiente, lo que supone minimizar el consumo energético del sistema. [4]

La capacidad de retención de iones mediante la técnica de desionización capacitiva oscila entre los 7 a 15 mg de sal por gramo de electrodo de grafito, en condiciones estáticas, y previsiblemente produzca menores rendimientos de retención de iones para dispositivos inmersos en disoluciones en circulación.

- Desionización electrolítica

Por último, con la técnica de la desionización electrolítica se produce la desalación del cloruro sódico presente en una salmuera con la utilización de una pila electrolítica en donde se retiene el ion cloruro en un ánodo de Ag/AgCl y el ion Na⁺ en un cátodo de Na_xMn₅O₁₀, consiguiendo la desalación selectiva de NaCl. El proceso se completa en una segunda parte del ciclo, en la que se regeneran los electrodos cambiando la polaridad de los mismos sumergiéndolos en otra disolución

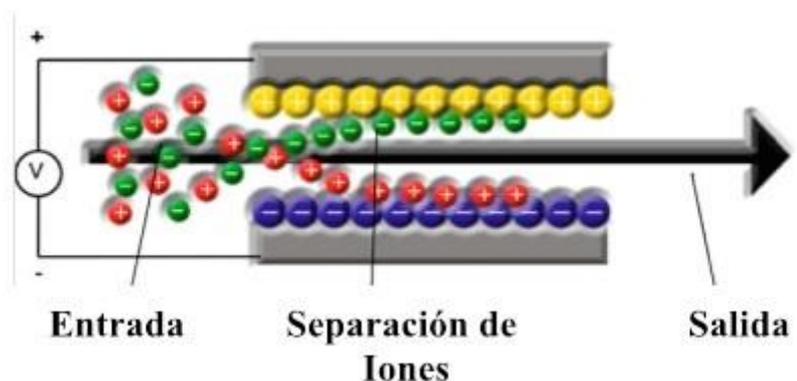
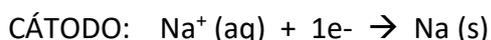
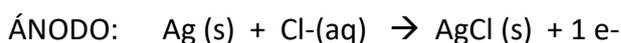


Figura 5. Desionización electrolítica

Desionización electrolítica

Dentro de las diferentes técnicas de separación de iones o desalación, se ha llevado un estudio más profundo de la desionización electrolítica, que es el método que se ha utilizado en este proyecto. Como se ha indicado anteriormente, y al contrario que las tecnologías comúnmente empleadas, la desionización electrolítica es una técnica de desalinización sin membrana y de baja presión, lo que implica un consumo energético menor. De ahí que en los últimos años se haya convertido en una tecnología de interés desde el punto de vista económico y medio ambiental. [2]

La desionización es una técnica electroquímica, empleada en desalación, basada en la retención de iones procedentes de una disolución salina cuando ésta se hace pasar entre dos electrodos paralelos sometidos a un cierto voltaje. A diferencia de la desionización capacitiva, en donde los iones de la disolución se retienen adsorbidos por atracción electrostática, en la desionización electrolítica los iones de la disolución reaccionan con los electrodos. En estas reacciones intervienen los iones Na^+ y Cl^- , por lo que en esta técnica se separan los iones de forma selectiva. Las reacciones que intervienen son las siguientes:



En el ánodo, la oxidación de la plata produce un precipitado de cloruro de plata perfectamente adherido al electrodo de forma totalmente reversible. En el cátodo la reducción del sodio es posible gracias a su inserción en una estructura sólida de óxido de manganeso con huecos que se rellenan de forma reversible con Na^+ .

Este tipo de sistemas electroquímicos se han venido utilizando con éxito con distintas finalidades. Así, se pueden utilizar para la recuperación selectiva de litio en salmueras [14], como baterías para almacenamiento de energía [13; 12], o como hemos adelantado, para la desalación selectiva del NaCl en disoluciones salinas [12; 11].

Los electrodos de Na_xMnO_2 tienen una capacidad limitada de retención de sodio. Así, la proporción óptima se obtiene para valores de $x = 0,18 - 0,44$. Para valores mayores ($0,44 < x < 0,64$) el electrodo está altamente oxidado y su capacidad de retención de sodio decrece [13].

Para la retención de los iones cloruro se pueden utilizar tanto electrodos de plata metálicos [12] como electrodos formados por partillas de AgCl mezcladas con grafito [11].

Chen et al [11] han realizado recientemente un estudio de la capacidad de retención de cloruro sódico en un sistema que denominan “dual-ion electrochemical deionization” (DEDI), y que en este trabajo llamamos desionización electrolítica. En dicho artículo se analiza la capacidad de desalación del sistema electroquímico $\text{Na}_x\text{MnO}_2 - \text{NaCl}$ sobre una disolución salina en circulación. Se estudia la repetitividad de los ciclos de desalación-

recuperación de los electrodos, así como la capacidad de retención de iones para distintas intensidades de corriente.

Con respecto a la repetitividad de los ciclos de desalación, si bien en los ciclos iniciales la capacidad de retención de iones es muy alta, superior a 100 mg de sal por gramo de electrodos, a medida que se avanza en los ciclos ésta va decreciendo hasta el ciclo nº 30, a partir del cual se mantiene más o menos estable en unos 57,4 mg de sal por gramo de electrodos. Estos resultados se obtienen con una intensidad de corriente de 100 mA. A mayores intensidades de corriente la capacidad de retención de sales va disminuyendo gradualmente, llegando a 18,8 mg para intensidades de 1 Amperio. La eficiencia de la corriente eléctrica también decrece desde el 96% a 100 mA hasta el 88% a 1 Amperio. Sin embargo, analizando la eficiencia de la corriente (a 100 mA) en ciclos sucesivos, ésta se mantiene estable y superior al 95% en todos los ciclos. La eficiencia de la corriente promedio en los procesos de descarga de sales ha sido del 97,9% y del 95,6% en los procesos de retención de iones.

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVO

El presente trabajo se enmarca en un proyecto de puesta a punto de una nueva técnica de desalación selectiva de cloruro sódico. La técnica se puede considerar híbrida entre la desionización electroquímica y la electrodiálisis, ya que, por un lado, los iones cloruro reaccionan sobre el electrodo de Ag/AgCl, precipitando con la plata cuando ésta se oxida o redisolviéndose en la disolución cuando la plata se reduce; y, por otro lado, hay una migración selectiva de iones positivos de una semicelda a la otra.

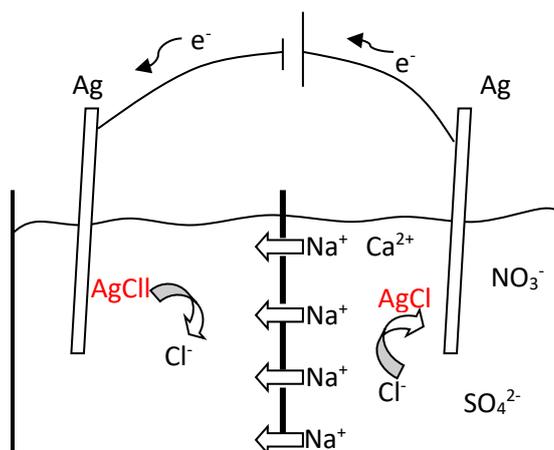


Figura 6. Esquema proceso de intercambio iónico

Tal y como se muestra en el esquema, la semicelda de la derecha sería el ánodo, donde se coloca la salmuera a tratar. Los cloruros presentes en la misma precipitan sobre el electrodo de plata cuando éste se oxida, mientras que a su vez los iones positivos migran a través de una membrana selectiva de cationes a la semicelda de la izquierda, el cátodo, donde un electrodo cargado de cloruro de plata se reduce, soltando los iones cloruro en una disolución diferente de la salmuera de la derecha.

El proceso electrolítico para su separación es poco costoso ya que se trata de una pila de concentración, que requiere una diferencia de potencial pequeña entre los electrodos. Generalmente, la separación electrolítica de un ion transcurre con introducción simultánea de otro ion en la disolución. Por ejemplo, la electrolisis de cloruro sódico en disolución acuosa cambia el ion cloruro por ión hidroxilo, produciendo disoluciones de hidróxido sódico. En nuestro proceso, gracias a la introducción de una membrana selectiva de cationes entre cátodo y ánodo, se consigue disminuir la carga de cloruro sódico de la salmuera sin introducir nuevos iones.

La puesta a punto de esta técnica de desalación selectiva requiere varias etapas, siendo la primera de ellas el estudio de la capacidad y eficiencia de retención de iones cloruro por parte de electrodos de Ag/AgCl, así como la reversibilidad del proceso. Una vez estudiados los procesos químicos que ocurren en los electrodos, habrá que estudiar los

procesos de membrana, la geometría óptima de las celdas de desalación y los caudales y tipos de salmueras a los que pueda ser aplicable la técnica.

Por tanto, dentro de esta primera etapa de estudio, el objetivo que se plantea en el presente trabajo Fin de Grado se desglosa en los siguientes objetivos parciales:

- Estudio de la capacidad de retención de iones cloruro de diferentes electrodos de Ag/AgCl.
- Estudio de la reversibilidad del proceso de retención a diferentes intensidades de corriente eléctrica.
- Estudio de la eficiencia electroquímica en la transferencia de iones entre electrodo y disolución.
- Selección del tipo de electrodo con mayor capacidad de retención de cloruros y mayor eficiencia energética de la corriente empleada.

MATERIALES Y MÉTODOS

Electrodos

- **Electrodos metálicos de plata, alambre y placa**

Se trata de electrodos de Ag pura, su función actuando como cátodo es la de oxidación de la plata que reacciona reteniendo los cloruros de la disolución y obteniendo un recubrimiento de AgCl en la capa exterior del electrodo. Cuando actúa como ánodo, reacciona reduciéndose de nuevo y liberando los cloruros para obtener Ag^0 .



Figura 7. Electrodos metálicos de Ag.

El electrodo de placa tiene una dimensión de 5,8cm x 2,2cm lo que equivale a una superficie de $12,76\text{cm}^2$ por cara de este. El espesor de la placa es de 0,5mm y su peso es de 6,8408g antes de comenzar el estudio.

El electrodo de alambre tiene una dimensión de 0,45mm de diámetro y 1,35m de longitud, lo que hace una superficie de exposición de $19,085\text{cm}^2$. El alambre está soldado sobre una pequeña placa de dimensiones $2,15 \times 0,95 \times 0,05\text{cm}^3$. El peso de la placa es 1,08 g (considerando la densidad de la plata $10,5\text{g/cm}^3$). El peso total del electrodo es de 4,4031g, de los que 1,08g corresponden a la placa auxiliar y 3,3231g corresponden al alambre de plata.

	Peso total (g)	Superficie de exposición (cm^2)
<i>Electrodo alambre</i>	4,4031 Peso de alambre: 3,3231	19,085
<i>Electrodo placa</i>	6,8408	12,76 (por cada cara)

Tabla 2. Resumen electrodos metálicos

- **Electrodos de pasta de AgCl/C**

Reactivos:

- AgCl (+99%), de Merch
- Grafito
- 1-Metil-2-Pirrolidona, C₅H₉NO
- Polifluoruro de vinilideno, de ALDRICH Chemistry

Soportes:

- Papel de grafito, marca AvCarb MGL370, de Fuel Cell Store, Texas, U.S.A.



Figura 8. Papel de grafito

- Filtro de grafito, marca AvCarb G200 Soft Grafite Battery Felt, de Fuel Cell Store, Texas, U.S.A.



Figura 9. Filtro de grafito

- Placa de titanio

Equipos:

- Molino JANKE & KUNKEL



Figura 10. Molino

- Balanza de precisión SARTORIUS AX224



Figura 11. Balanza de precisión

- Mortero de laboratorio



Figura 12. Mortero triturador

- Agitador magnético AGIMATIC-N P/SELECTA



Figura 13. Agitador magnético AGIMATIC-N

- Estufa-Horno P/SELECTA

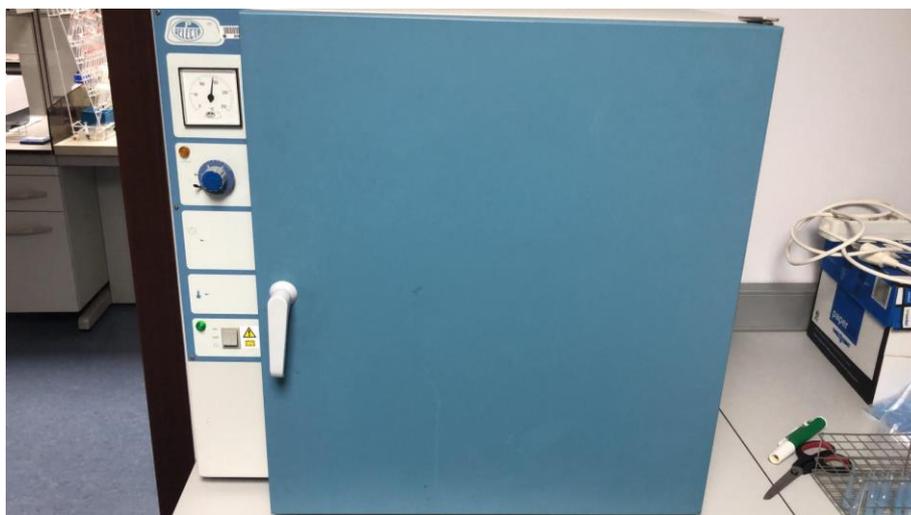


Figura 14. Horno/Estufa

Método de preparación

Se han fabricado diversos electrodos cambiando el material de soporte: fieltro de grafito, papel de grafito y titanio.

Para la fabricación de este tipo de electrodos, se ha hecho uso de una pasta compuesta por AgCl, grafito conductor y un polímero aglutinante junto con un disolvente al que se le aplica calor para su posterior evaporización.

La composición de la pasta inicialmente ha sido la siguiente: [11]

- 80% en peso de AgCl
- 10% en peso de grafito
- 10% en peso de polímero

La cantidad de disolvente utilizado está en función de la cantidad de polímero empleado en la fabricación, con una proporción disolvente/polímero de 7,5:1 en peso.



Figura 15. Disolución polímero aglutinante

Se ha disuelto el polímero en el disolvente hasta alcanzar una pasta viscosa aplicándole calor y agitación magnética hasta encontrarse totalmente disuelto de forma homogénea. Posteriormente, se añade la mezcla de AgCl y grafito y continuamos con la agitación para obtener una pasta viscosa que se extiende sobre los distintos materiales de soporte.



Figura 16. Mezcla grafito y AgCl y disolución con polímero.

Una vez se consigue una pasta homogénea de los tres componentes junto con el disolvente, extendemos esta sobre el material de soporte y se introduce en un horno a 100°C durante 48h para la evaporación completa del disolvente y la adhesión de la pasta con el material de soporte. A las 48 horas de cocción a 100°C se retira del horno el electrodo y se le retira el molde de arcilla utilizado para su preparación.



Figura 17. Pasta sobre material de soporte y molde antes de introducirse en el horno.

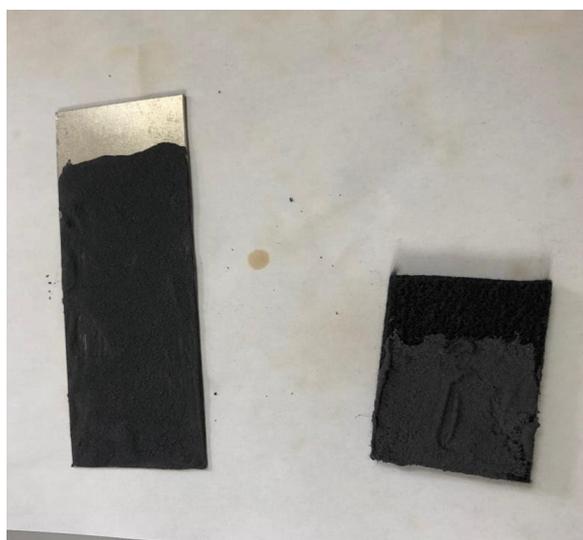


Figura 18. Electrodo de pasta sobre soporte de titanio y fieltro de grafito

Con fines comparativos, se ha fabricado otro electrodo de pasta con una mayor proporción de grafito, esta vez empleando un peso de grafito del 50% del peso de AgCl. El peso de polímero empleado ha sido, como antes, el 10% del peso total de la pasta:

- 60% en peso de AgCl
- 30% en peso de grafito
- 10% en peso de polímero

El material de soporte elegido para la realización de este segundo modelo de electrodo sobre los tres disponibles anteriormente citados (fieltro de grafito, papel de grafito y placa de titanio), ha sido el papel de grafito por su mejor adherencia con la pasta de AgCl y grafito.



Figura 19. Electrodo con 10 y 30% de grafito descargados un 30% de cloruros de la pasta.

Como se observa en la imagen al reducir el electrodo, parte del AgCl de la pasta se reduce a Ag^0 , liberando los iones Cl^- en la disolución. Adquiriendo un color plateado propio de este metal.

El electrodo de la izquierda contiene 3 veces mas grafito que el de la derecha, de ahí su color más oscuro propio de este material.

Para diferenciar entre ambos electrodos, se han recortado las puntas del electrodo con mayor cantidad de grafito.

La superficie aproximada de pasta expuesta a la disolución para estos dos electrodos es de $3 \times 8 \text{ cm}^2$.

- **Electrodo de fieltro de grafito recubierto de Ag por electroplateado.**

Materiales para su preparación:

- AgNO_3
- Soporte de fieltro de grafito, marca AvCarb G200 Soft Grafite Battery Felt, de Fuel Cell Store, Texas, U.S.A.
- Contraelectrodo de titanio
- Potenciostato/galvanostato, fabricado por el servicio de apoyo a la investigación de la Universidad de Murcia

Preparación:

Se preparan 120 mL de disolución de nitrato de plata AgNO_3 [5g/L],

Utilizamos una masa inicial de fieltro de $M=0,7916\text{g}$

Se introduce el fieltro en la disolución y se utiliza como contraelectrodo una placa de titanio, utilizando el fieltro como ánodo, para reducir los iones $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ sobre el fieltro. Se aplica una corriente de 50mA durante un primer ensayo de 7200 segundos.



Figura 20. Filtro recubierto de Ag frente a titanio.

En la imagen, se observa a la izquierda el contra-electrodo de titanio que realiza la oxidación del agua con desprendimiento de gas O_2 y a la derecha el electrodo de fieltro de grafito parcialmente recubierto de Ag.

Tras este primer ensayo, la masa del fieltro recubierto es de $M= 1,1600\text{g}$, lo que supone un incremento de peso de $\Delta M= 0,3684\text{g}$ de Ag^0 .

Parte de la plata que recubre el fieltro se encuentra formando hilos que se recortan y finalmente la masa del electrodo es de $M= 1,1166\text{g}$, lo que supondría un incremento de peso respecto al fieltro inicial de $\Delta M=0,3250\text{g}$ de Ag^0 .

Tras este primer ensayo, se realiza una segunda reducción en las mismas condiciones que el anterior (50mA y una agitación de 300rpm) para obtener la mayor masa posible de plata. A los 5000 segundos de este segundo ensayo se estabiliza la diferencia de potencial con respecto al contra-electrodo de titanio, por lo que no admitiría más Ag.

Tras este segundo ensayo, la masa total del electrodo electroplateado sería de $M=1,2675\text{g}$, que supondría un aumento de masa respecto a la inicial de $\Delta M=0,4759\text{g}$.

Por tanto, realizando los cálculos convenientes, se obtiene que el aumento de peso eficiente de nuestro electrodo, $\Delta M=0,4759\text{g}$, equivale a una carga de:

1 Faraday = 96485 C/mol

PA Ag = 107,87 g/mol

$\Delta M = 0,4759\text{g}$

$$C = \frac{\Delta M}{PA\ Ag} \cdot Faraday$$

$$C = \frac{0,4759}{107,87} \cdot 96485 = 425,68\ C$$

Por tanto se obtienen 425,68 C de carga eficaz mientras que los correspondientes a las dos cargas de 7200 y 5000 segundos a una corriente de 50mA son:

$$13200\ s \cdot 0,05\ \frac{C}{s} = 660\ C$$

Por lo que el rendimiento eléctrico eficaz del electroplateado de la superficie de fieltro se calcula como el cociente entre la carga eficaz según el incremento de peso y la carga de la corriente transmitida:

$$\eta\ (\%) = \frac{425,68}{660} \cdot 100 = 64,5\ \%$$

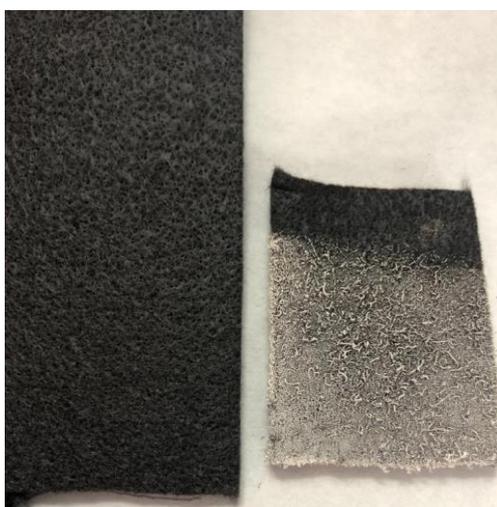


Figura 21. Comparación fieltro inicial y electroplateado

Se realiza una valoración de 10 mL de disolución de nitrato de plata tras los ensayos realizados en ella, utilizando como indicador cromato potásico y HCl 0,1M como valorante. Se alcanzó la neutralización tras la adición de 0,25 mL de HCl 0,1 M, lo que supone una concentración de nitrato de plata $2,5 \cdot 10^{-3}$ M o lo que es lo mismo 0,36 g/L. Por tanto, podemos decir que se extrajo casi toda la plata de la disolución depositada sobre el fieltro, teniendo en cuenta las pérdidas de plata desechada.

Equipos

El equipo principal en el desarrollo del estudio ha sido un Potenciostato/Galvanostato, un instrumento que permite realizar diversas técnicas electroquímicas a Potencial controlado o Corriente controlada.

El control potencioestático se basa en aplicar un potencial al electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia, cuyo potencial es conocido y estable además de no sufrir fenómenos de polarización debido a que el paso de corriente a través del mismo es nulo a efectos prácticos, por tanto la corriente del proceso circula solamente entre el Contra-Electrodo y el electrodo de trabajo.

En células de dos electrodos, sin electrodo de referencia, la diferencia de potencial se aplica y se mide globalmente entre los dos electrodos, el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. En este modo no podemos conocer la contribución de cada electrodo ni las caídas óhmicas del medio que influyen en la diferencia de potencial.

El equipo puede funcionar en dos modos, en modo Potenciostato el control se impone sobre el potencial aplicado, y en modo Galvanostato se controla la corriente que circula entre los dos electrodos y se mide el potencial desarrollado en la interfase.

Se trata de un equipo controlado por ordenador, por lo que su configuración y registro de datos se realiza totalmente desde el software de aplicación, el equipo contiene 5 diferentes, pero en este estudio se ha trabajado únicamente con el software de Potenciometría básica, con el equipo en modo Galvanostato.

En este modo de operación, la variable controlada por el usuario es la corriente aplicada, y adicionalmente, se realiza al mismo tiempo el registro de datos de potencial y su representación gráfica a tiempo real.

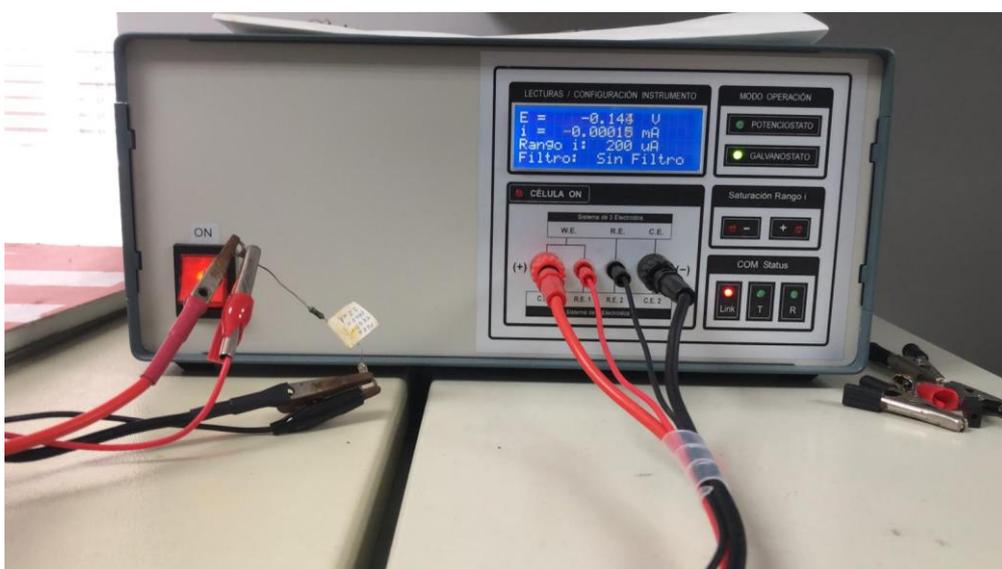


Figura 22. Potenciostato/Galvanostato

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

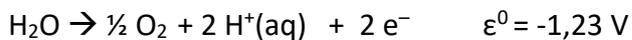
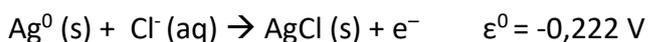
Reacciones de oxidación y reducción en los electrodos

Vamos a describir las posibles reacciones de oxidación o reducción que tienen lugar en los electrodos, teniendo en cuenta los elementos presentes en los experimentos.

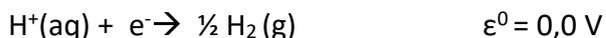
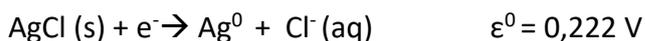
La disolución de trabajo ha consistido en HCl 0,1 Molar. Se ha trabajado con HCl en lugar de con cloruro sódico por dos razones: para asegurar una concentración alta de iones hidronio y para trabajar con el número mínimo de elementos presentes en los experimentos iniciales. Por tanto, las especies químicas presentes en nuestros experimentos son:

- Ag (s)
- AgCl (s)
- Cl (aq)
- H⁺ (aq)
- H₂O
- Ti (s)

Las posibles reacciones de oxidación sobre los electrodos de plata, y sus potenciales normales, son las siguientes:



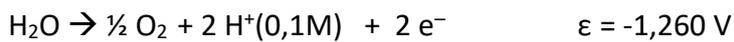
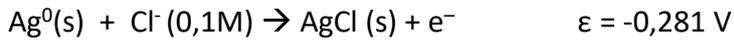
Las posibles reacciones de reducción sobre los electrodos de plata y sus potenciales normales son las siguientes:



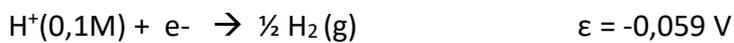
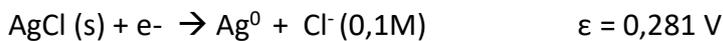
Hemos de tener en cuenta que estos potenciales normales se ven alterados al no tener los electrolitos presentes una concentración 1M. Aplicando la ecuación de Nernst,

$$e = e^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_{prod}[Prod]}{\prod_{react}[React]}$$

estos potenciales de oxidación tomarían los siguientes valores:



Y los de reducción:



En la práctica, aunque hemos de tener en cuenta el sobrepotencial que existe para cada reacción dependiendo del electrodo sobre el que se produce la reacción, dadas las diferencias que se observan en los potenciales de oxidación y reducción de las diferentes reacciones, es de prever que cuando el electrodo de plata actúe como ánodo, ésta se oxidará a AgCl (s). Cuando actúe como cátodo, mientras quede AgCl(s) sobre su superficie, éste se descompondrá en Ag⁰ e iones cloruro. Una vez agotado el AgCl, se producirá gas H₂ sobre su superficie.

En este trabajo se ha necesitado utilizar electrodos inertes que actúen como contraelectrodo. Los electrodos de platino son ideales debido a su estabilidad y su bajo sobrepotencial, pero, debido a su precio, se ha optado por utilizar contraelectrodos de titanio. Este metal se rodea de una capa de pasivación que se forma en su superficie, compuesta por óxidos amorfos de titanio, desde Ti₂O hasta TiO₂, con un espesor entre 0,5 y 10 nm, según el tratamiento, el acabado superficial, el medio, etc. [7, 8, 9]. La capa de pasivación se forma de forma natural tras pocos milisegundos de contacto del titanio con un medio con oxígeno presente. Esta capa de pasivación del titanio le proporciona una elevada estabilidad electroquímica, lo que ha posibilitado su utilización para fabricar implantes y prótesis [9].

Las reacciones que se van a producir en los contraelectrodos de titanio serán, por tanto, las reacciones de electrolisis del agua. Es decir, la oxidación del agua para dar O₂ cuando actúa como ánodo y la reducción de los iones hidronio hasta gas hidrógeno actuando como cátodo.

Electrodos Metálicos

Se muestra en la figura una voltamperometría cíclica aplicada sobre el electrodo de plata, usando un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, en el seno de una disolución de HCl 0,1 M. La subida lineal de intensidad frente a potencial indica que no hay cambio en el tipo de reacción provocada, y la proximidad de la curva inferior demuestra el bajo sobrepotencial de la reacción de oxidación de la plata a cloruro de plata.

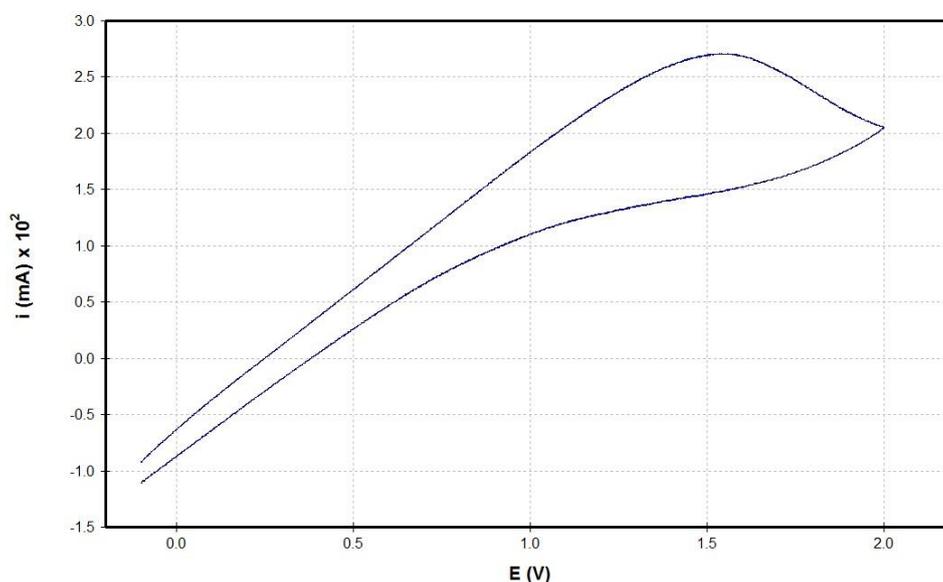


Figura 23. Voltamperometría cíclica sobre electrodo de plata.

Experimentos de oxidación de la plata a cloruro de plata

Se ha comenzado aplicando una corriente de 50 mA para provocar la oxidación de la plata a AgCl, frente a un electrodo de titanio en el que se estaba produciendo la reducción de los iones hidronio a gas hidrógeno. Se ha representado en la figura la evolución del potencial de la plata con respecto al titanio en función del tiempo.

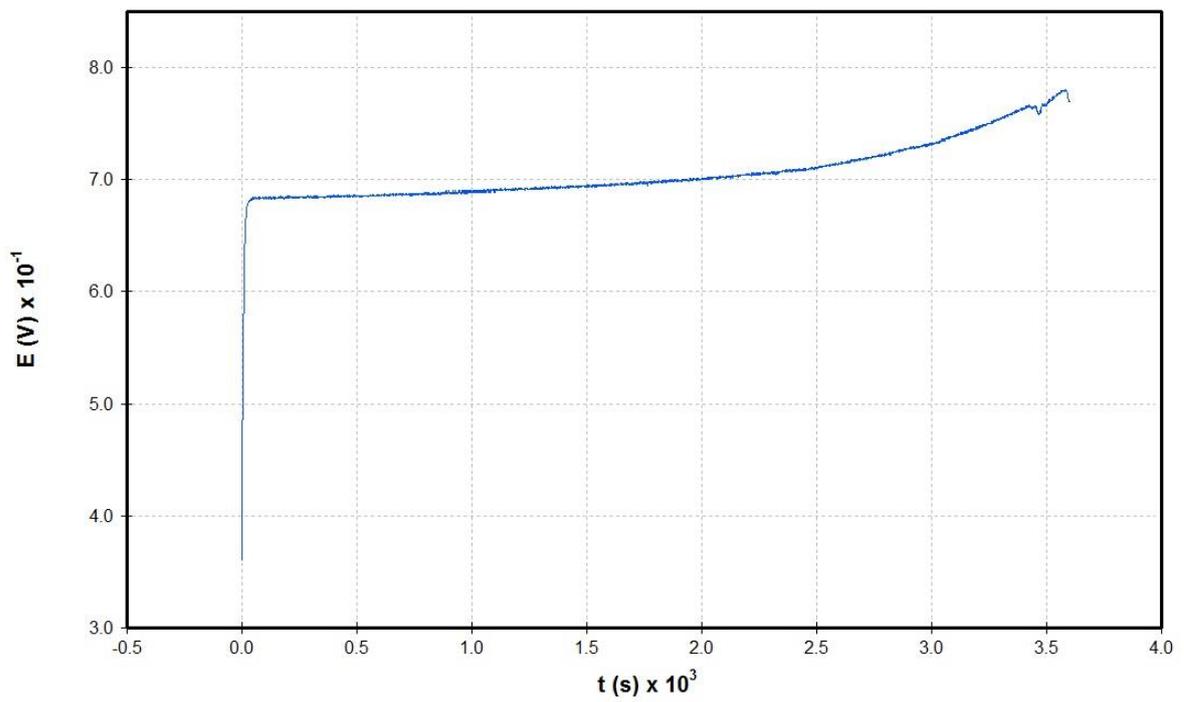


Figura 24. Oxidación electrodo metálico de alambre a 50mA frente a titanio hasta subida de potencial.

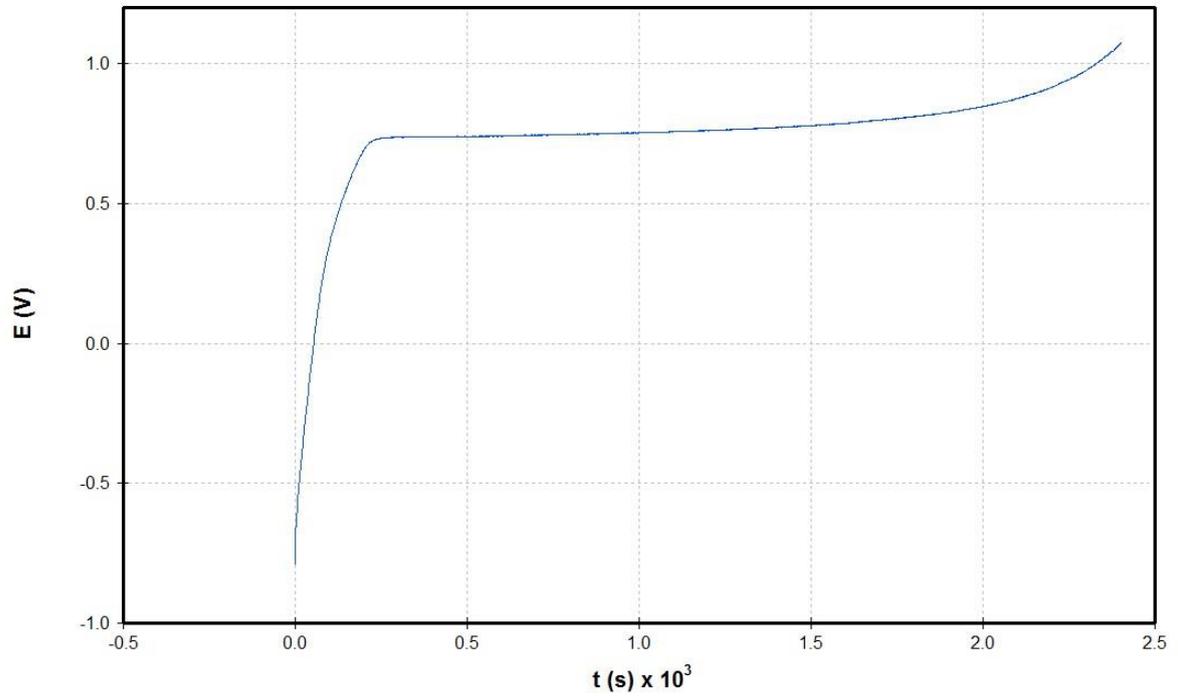
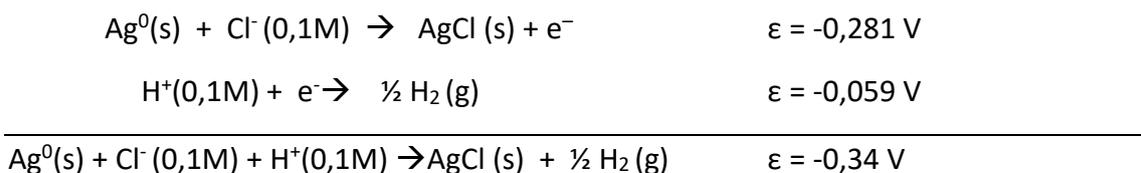


Figura 25. Oxidación electrodo metálico de placa a 50mA frente a titanio hasta subida de potencial.

Como se puede observar en las figuras, la diferencia de potencial con el titanio en la oxidación del electrodo de Ag, se comporta de la misma forma en ambos electrodos, ya que la composición de ambos es la misma. La diferencia de potencial está alrededor de 0,7V en ambos casos. Y la única diferencia se encuentra en el tiempo de oxidación, donde el electrodo de alambre necesita un tiempo mayor para la oxidación total de su superficie ya esta es mayor que la del electrodo de placa.

En teoría, el potencial mínimo teórico a aplicar para producir estas reacciones sería de 0,34 Voltios, ya que las reacciones de oxidación de la plata a cloruro de plata y la reducción de los iones hidronio suman -0,34 Voltios.



La diferencia entre este potencial teórico (puesto en positivo, ya que se trata de una reacción electrolítica) y el potencial observado de 0,7 Voltios se debe a la diferencia de potencial debido a la resistencia eléctrica de la disolución y al sobrepotencial en las superficies de los electrodos.

Se han realizado dos experimentos en diferentes etapas. El primero se paró en los inicios de subida del potencial (3600 segundos). Se calculó la eficiencia de la corriente en esta etapa, relacionando la carga total aplicada al electrodo ($I \cdot t$) con el aumento de peso del electrodo (Δm) debido a la transformación de plata en cloruro de plata. A continuación, se siguió oxidando el electrodo, en la zona de subida del potencial, hasta que éste alcanza el valor de 2 Voltios. Se calcula también la eficiencia de la corriente en esta zona.

La eficiencia del proceso se calcula como el aumento de peso provocado en el electrodo dividido entre el aumento de peso teórico si toda la carga se empleara en provocar la reacción de oxidación de la plata a AgCl.

Carga total aplicada al electrodo: $I(\text{Amperios}) \cdot t(\text{segundos}) = Q$ (culombios).

Carga aplicada en moles de electrones = $Q/96485$

Masa teórica de cloruros depositados = $35,5 \cdot Q/96485$ (gramos)

Eficiencia = $\Delta m / (\text{masa teórica})$

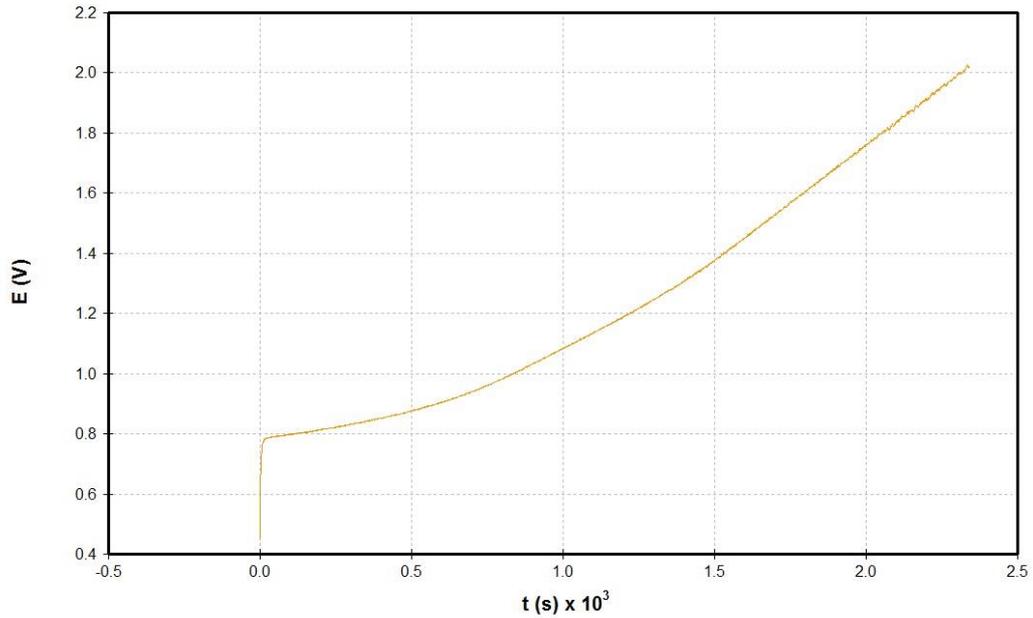


Figura 26. Continuación de la oxidación del electrodo metálico de alambre a 50mA frente a titanio hasta 2V de diferencia de potencial.

Se observa que en la continuación del experimento, el potencial alcanza rápidamente el valor que consiguió alcanzar en el experimento anterior, cercano a 0,8V. Pero en este caso, ya alcanzada la zona de transición entre la reacción de oxidación de Ag a AgCl y la de electrolisis del agua, el potencial sube de forma exponencial hasta alcanzar los 2V, donde se paró el experimento.

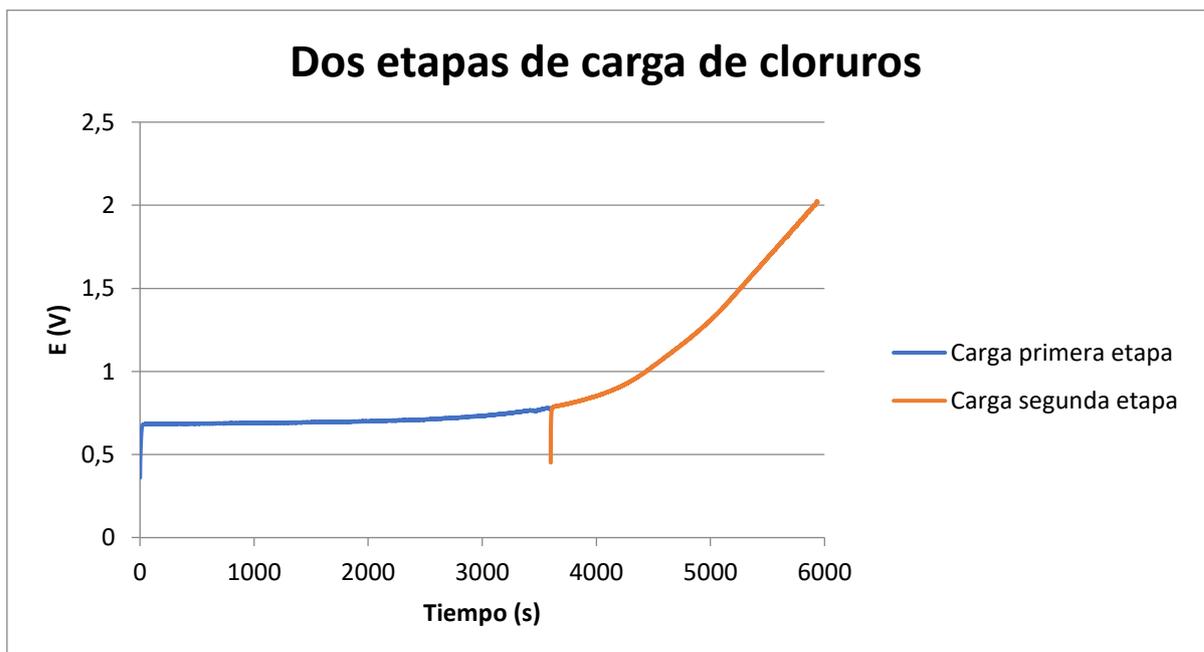


Figura 27. Oxidación de electrodo de Alambre a 50mA en dos etapas, hasta la subida de potencial y tras la subida.

En la primera parte del experimento la duración del mismo fue de 3600s, que aplicando una corriente de 50mA, corresponde a una carga de:

$$Q = I \cdot t = 0,05 \cdot 3600 = 180C$$

Lo que corresponde a una transferencia teórica en moles de electrones de:

$$\frac{Q}{Faraday} = \frac{180}{96485} = 0,001865 \text{ moles}$$

Suponiendo que todos los moles cargados sobre el electrodo son de cloruros, multiplicamos por su peso atómico del cloro para obtener el incremento de masa teórico en gramos.

$$\Delta m_{teo} = 0,001865 \cdot 35,5 = 0,0662 \text{ gramos}$$

La diferencia de peso experimental antes y después de esta primera parte del experimento fue de 0,0652g. Esto supone un rendimiento expresado en porcentaje de:

$$\eta(\%) = \frac{\Delta m_{exp}}{\Delta m_{teo}} \cdot 100 = \frac{0,0652}{0,0662} \cdot 100 = 98,49\%$$

Mientras que, para la segunda parte del experimento, se utiliza un tiempo de 2340s hasta llegar a un potencial de 2V. Para esta segunda etapa, calculamos la eficiencia del mismo modo que en la etapa anterior. En donde la carga utilizada es de:

$$Q = I \cdot t = 0,05 \cdot 2340 = 117C$$

$$\frac{Q}{Faraday} = \frac{117}{96485} = 0,0012126 \text{ moles}$$

$$\Delta m_{teo} = 0,0012126 \cdot 35,5 = 0,0430 \text{ gramos}$$

El incremento de masa pesado en esta segunda etapa fue de 0,0368g, que corresponde con una eficiencia de:

$$\eta(\%) = \frac{\Delta m_{exp}}{\Delta m_{teo}} \cdot 100 = \frac{0,0368}{0,0430} \cdot 100 = 85,58\%$$

Electrodo metálico de placa.

En el caso del electrodo metálico de placa, realizamos el estudio en la zona de potencial ~0,7V, antes de la subida de potencial. En este caso, al ser la superficie de exposición menor que la del electrodo de alambre, la carga necesaria para alcanzar la subida de potencial también es menor. La carga necesaria en este caso es de 2400 segundos y la eficiencia se calcula de forma homóloga a la anterior:

$$Q = I \cdot t = 0,05 \cdot 2400 = 120C$$

$$\frac{Q}{Faraday} = \frac{120}{96485} = 0,0012437 \text{ moles}$$

$$\Delta m_{teo} = 0,0012437 \cdot 35,5 = 0,0441 \text{ gramos}$$

En este caso el incremento de masa es de 0,0436g , lo que nos da una eficiencia igual:

$$\eta(\%) = \frac{\Delta m_{exp}}{\Delta m_{teo}} \cdot 100 = \frac{0,0436}{0,0441} \cdot 100 = 98,86\%$$

Además, del mismo modo que en el caso anterior, se realiza una segunda etapa de continuación de oxidación del electrodo de placa hasta alcanzar un potencial de 2V. En este caso para esta segunda etapa fueron necesarios 1400 segundos con la misma corriente de paso de 0,05A.

La carga es igual a:

$$Q = I \cdot t = 0,05 \cdot 1200 = 70C$$

$$\frac{Q}{Faraday} = \frac{70}{96485} = 0,000726 \text{ moles}$$

$$\Delta m_{teo} = 0,000726 \cdot 35,5 = 0,0257 \text{ gramos}$$

En este caso el incremento de masa es de 0,0226g , lo que nos da una eficiencia igual:

$$\eta(\%) = \frac{\Delta m_{exp}}{\Delta m_{teo}} \cdot 100 = \frac{0,0226}{0,0257} \cdot 100 = 87,94\%$$

Comprobamos así que en la zona de potencial constante hasta la subida brusca del ²²potencial, se produce únicamente la reacción de oxidación de la plata en cloruro de plata y la eficiencia de la corriente de paso es cercana al 100%, mientras que en la zona donde la diferencia de potencial con el contra-electrodo aumenta de forma exponencial, comprobamos que ya no se produce únicamente la reacción de oxidación de la plata, sino que se produce también de forma simultánea la reacción de electrolisis del agua, de forma que comienzan a aparecer burbujas en el electrodo de AgCl.

Así, de este modo, se puede comprobar que la eficiencia en la obtención de cloruros respecto a la carga que pasa en esta segunda etapa disminuye notablemente respecto a la primera.

1ª etapa (hasta subida de potencial):

$$\text{Alambre} \rightarrow \eta = 98,49\%$$

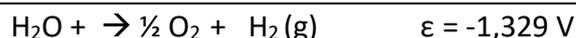
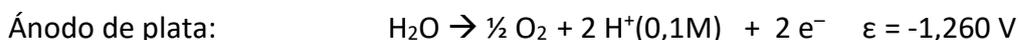
$$\text{Placa} \rightarrow \eta = 98,86\%$$

2ª etapa (subida de potencial constante):

$$\text{Alambre} \rightarrow \eta = 85,58\%$$

$$\text{Placa} \rightarrow \eta = 87,94\%$$

Vamos a calcular la diferencia de potencial teórica entre los dos electrodos para la reacción que compite con la oxidación de la plata, que sería la oxidación del agua. Recordemos que el contraelectrodo es de titanio y en él se está produciendo la reducción de los iones hidroxilo.



Como vemos, la reacción que compite con la oxidación de la plata es, en conjunto, la reacción de hidrólisis del agua, para la cual es necesario aplicar un potencial mínimo de 1,33 voltios, y que en la práctica, teniendo en cuenta los sobrepotenciales y la resistencia de la disolución, será mayor (antes subía 0,35 V). Por esta razón el rendimiento de la corriente para la oxidación de la plata no se ha visto muy reducido en la zona de subida del potencial, ya que sólo en el último tramo de la subida puede darse la hidrólisis, para potenciales posiblemente superiores a 1,7 voltios.

Estudio de capacidad de carga con la superficie

Como hemos mencionado anteriormente, el tiempo del proceso de oxidación de la plata previo a la subida brusca del potencial es el tramo de carga donde la eficiencia de nuestro electrodo es máxima y está relacionado con la superficie de los electrodos. Vamos a comprobar que esto es así dividiendo la carga intercambiada entre la superficie expuesta de los electrodos:

Electrodo de alambre:

$$\text{Carga/superficie} = 3600 \text{ s} \cdot 0,050 \text{ A} / 19,085 \text{ cm}^2 = 9,43 \text{ C/cm}^2$$

Electrodo de placa:

$$\text{Carga/superficie} = 2400 \text{ s} \cdot 0,050 \text{ A} / 12,76 \text{ cm}^2 = 9,40 \text{ C/cm}^2$$

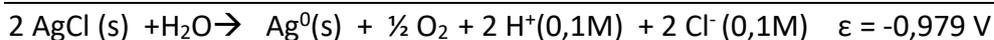
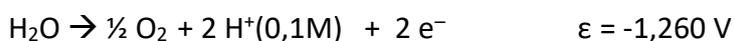
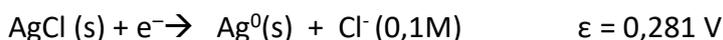
Se puede comprobar así, que, al tratarse del mismo material, los electrodos tienen una capacidad de carga muy similar, proporcional a su superficie de exposición e independiente de su geometría.

Experimentos de reducción de cloruro de plata a plata.

Se muestran a continuación las gráficas de evolución del potencial frente al tiempo para los experimentos de reducción del cloruro de plata a plata metálica. Estas gráficas, como vemos, son bastante planas mientras queda cloruro de plata en la superficie y suben bruscamente cuando éste se consume, para dar lugar a una reacción de reducción diferente, correspondiente a la reducción de los iones hidronio. Durante la subida, se sigue produciendo la reducción del AgCl con una menor eficiencia, hasta que se reduce totalmente y el potencial se estabiliza en el de la reacción de reducción de los iones hidronio. La gráfica que se muestra corresponde a un experimento de reducción del AgCl realizado a 100 mA.

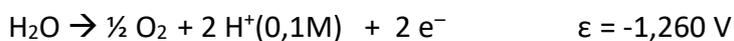
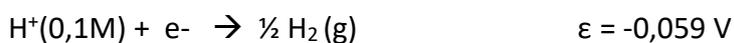
Calculamos la diferencia de potencial teórica entre los electrodos, en la primera etapa (reducción del AgCl a Ag⁰ y oxidación del agua) y tras la subida brusca (hidrólisis del agua).

Potenciales teóricos en la primera etapa:



El potencial observado en esta etapa es de 1,4 voltios. Como antes, la diferencia observada entre el potencial teórico y el observado está en el orden de 0,4 voltios.

Potenciales teóricos en la segunda etapa:



La diferencia entre el potencial teórico y el observado está en torno a 0,6 voltios.

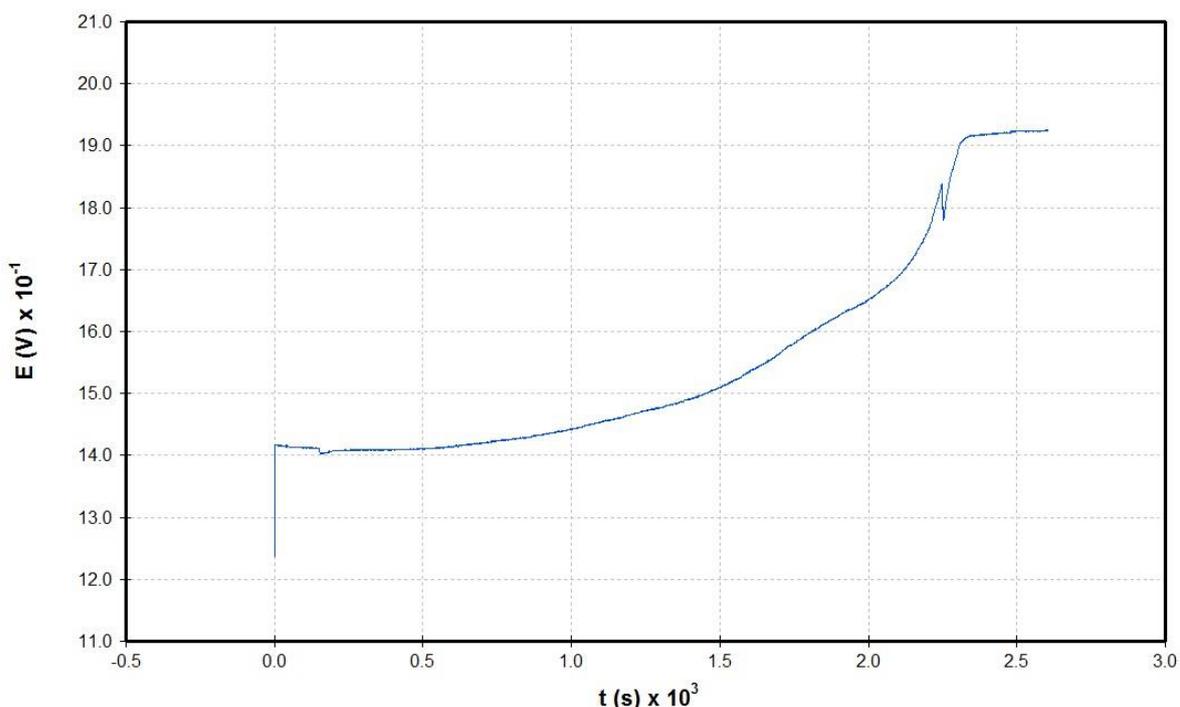


Figura 28. Reducción total del cloruro de plata en electrodo de Alambre a 100mA

Tras la descarga completa de cloruros (reducción completa del AgCl a Ag^0), se ha comprobado si se produce pérdida de peso de los electrodos tras su oxidación y reducción. Se muestran los resultados obtenidos para los electrodos de placa y de alambre.

	Intensidad (mA)	Masa inicial (g)	Tiempo de carga (s)	Masa tras carga	Rendimiento carga	Tiempo descarga	Masa tras descarga	% pérdida de masa de plata
Alambre	50	4,3632	3700	4,4290	96,7%	3900	4,3614	0,041%
	100	4,3604	2400	4,4390	89,0%	2600	4,3584	0,046%
Placa	50	6,8105	2500	6,855	96,1%	2750	6,8081	0,037%
	100	6,8081	2250	6,8811	88,1%	2500	6,8047	0,050%

Tabla 3. Cambios de masa de los electrodos y tiempo empleado en las reacciones de oxidación-reducción a distintas intensidades con rendimientos y pérdida global de masa del electrodo.

Los tiempos empleados en la fase de reducción (descarga) han sido mayores para asegurar que no quede nada de cloruro de plata sin reducir, que enmascararía el resultado que estamos buscando de pérdida de plata en los electrodos.

Ciclos continuados de oxidación-reducción sobre los electrodos

A partir de los resultados obtenidos, y una vez conocida la capacidad de los electrodos metálicos para retener iones cloruro con eficiencia de corriente máxima, se hicieron ciclos de cargas y descargas seguidas para examinar la reversibilidad del proceso.

Estos ciclos de cargas y descargas se han realizado en el rango de máxima eficiencia para cada electrodo (etapa de oxidación hasta la subida de potencial notable). Consisten en 3 etapas de oxidación de la plata a cloruro de plata (carga de cloruros) y otras 3 etapas de reducción del cloruro de plata a plata (descarga de cloruros), comenzando por la etapa de oxidación y cambiando, inmediatamente, el sentido de la corriente para invertir el proceso.

Se han realizado ciclos para ambos electrodos a 50 y a 100 mA. En la figura se muestra uno de los ciclos, para el electrodo de alambre a 100 mA. Se muestran las tres curvas de oxidación de la plata durante 1800 segundos, y se observa que el tiempo hasta subida del potencial es cada vez más corto. Este resultado, unido a la apariencia parcialmente oxidada de los electrodos tras los tres ciclos de oxidaciones y reducciones y al aumento de peso de los mismos, nos hace concluir que los procesos de descarga (reducción) en estos ciclos han transcurrido con menos eficiencia con respecto a la oxidación. Este resultado era esperable ya que hemos elegido la zona de trabajo en donde el proceso de oxidación transcurre con rendimiento máximo.

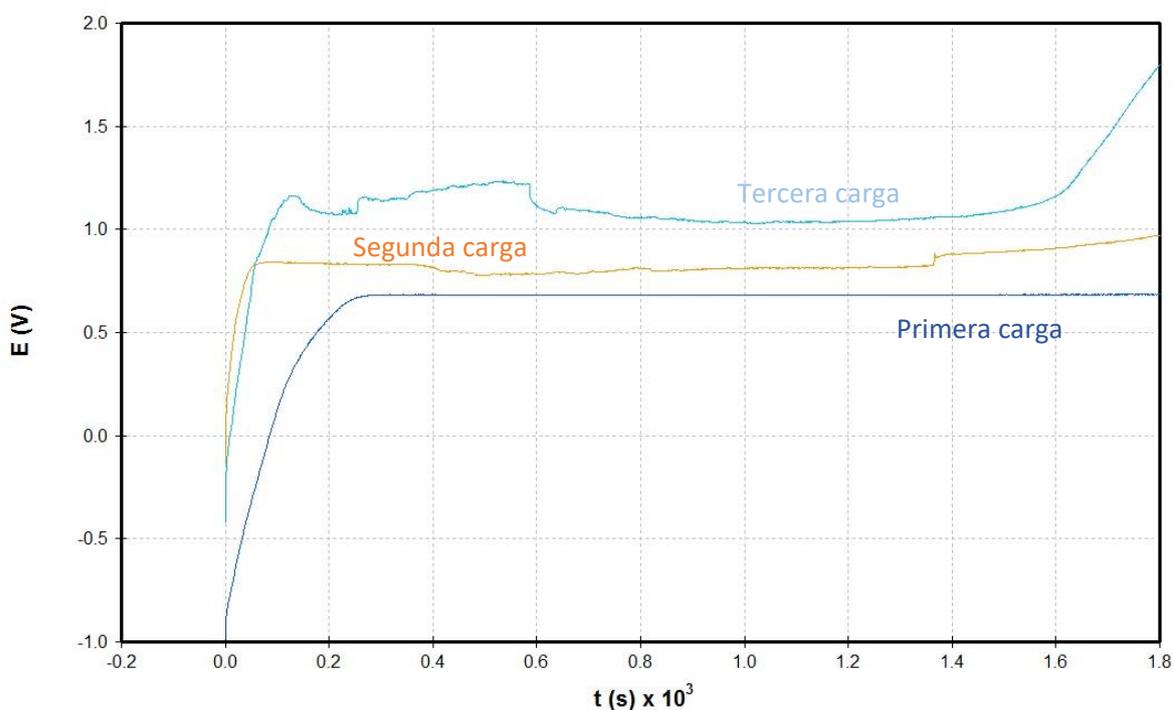


Figura 29. Ciclos de oxidación en electrodo de alambre a 100mA.

Se muestra también la curva de potencial de uno de los procesos de reducción del AgCl a Ag⁰. Sólo se presenta una de las curvas ya que, para el proceso de reducción, estas son totalmente repetitivas dado que no se apura la reducción del electrodo al máximo.

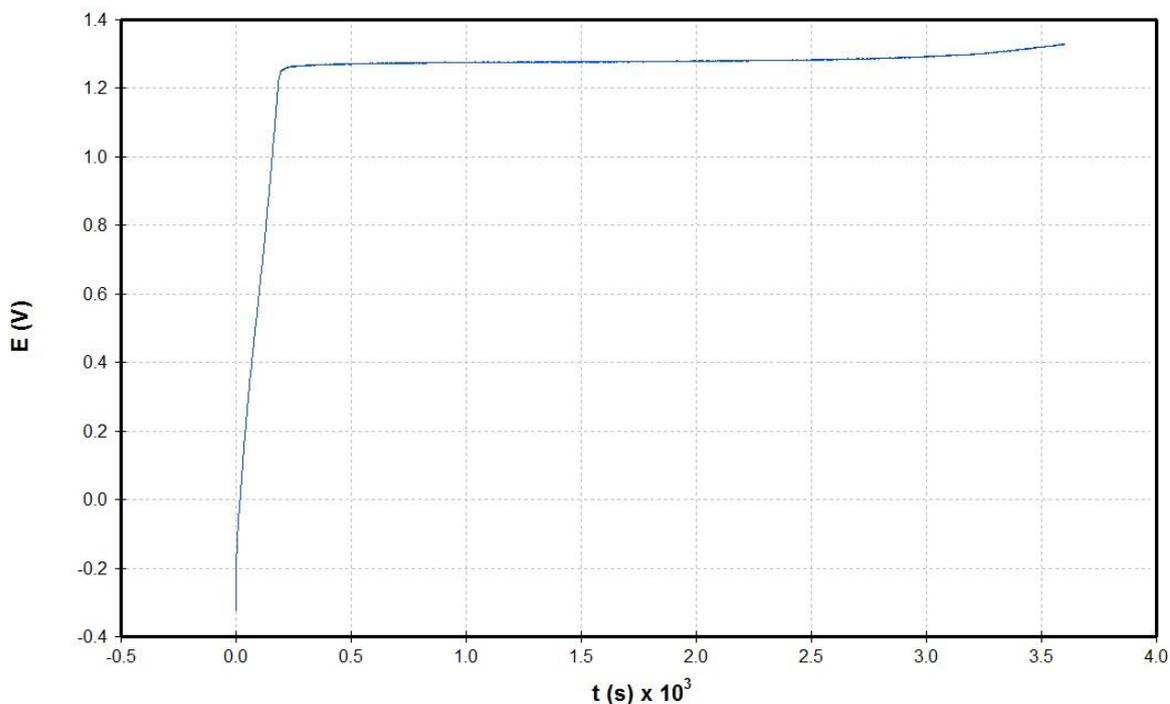


Figura 30. Reducción del electrodo de alambre de AgCl a Ag⁰.

Para estos ciclos de tres oxidaciones y reducciones hemos comparado la masa de los electrodos antes y después de los ciclos, obteniéndose los siguientes resultados

	Intensidad (mA)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Variación de masa (g)	%Δm / ciclo
Alambre	50	4,3642	4,3748	0,0106	0,081%
	100	4,3508	4,3643	0,0135	0,103%
Placa	50	6,3549	6,3587	0,0038	0,020%
	100	6,3587	6,3564	-0,0023	-0,012%

Tabla 4. Pérdida de masa tras ciclos oxidación-reducción.

Puede observarse que para casi todos los experimentos ha habido un aumento de la masa de los electrodos tras los tres ciclos. Esto se justifica atribuyendo un peor rendimiento de los procesos de descarga de cloruros (reducción del AgCl) con respecto a los procesos de carga. Este hecho también justifica la subida del potencial a un tiempo inferior en el segundo ciclo con respecto al primero, y aun antes en el tercer ciclo.

Filtro Electroplateado

Como se ha comentado, se realizó una reducción de AgNO_3 a plata sobre un trozo de fieltro de grafito conductor, de masa inicial $M_0 = 0,7916\text{g}$, actuando como ánodo y tras una carga de 660C a 50mA , se obtiene un incremento de masa $\Delta M = 0,4759\text{g}$ que corresponde con la plata reducida que se deposita sobre el electrodo.

Una vez conseguida la reducción de la plata en el electrodo se introduce como cátodo en una disolución de HCl $0,1\text{M}$ con el objetivo de producir la reacción de oxidación de la plata a Cloruro de plata y, así, conseguir retener los cloruros inmersos en la disolución.

Se realiza una primera oxidación de la plata en un primer experimento de 5400 segundos a una corriente de 50mA , utilizando como contra-electrodo una placa de rejilla de titanio y midiendo el potencial respecto al electrodo de referencia de Ag/AgCl .

Rápidamente se observa que el resultado no es el esperado y comienza a aparecer sobre la disolución cierta turbidez a medida que el experimento avanza. También se aprecia la precipitación de la plata anteriormente recogida por el electrodo sobre el vaso de disolución.

Tras el experimento, y después de esperar 48h para el secado de la humedad recogida por el fieltro que podría interferir en los resultados. Se mide el peso del electrodo tras este experimento con un resultado de $M = 1,0023$, lo que se corresponde con una disminución de masa de $\Delta M = -0,2625\text{g}$.

Con este resultado se observa que este proceso de retención de iones cloruro con este electrodo de Ag electroplateada no es viable, precipitando la plata oxidada como AgCl sobre la disolución y no quedando retenida en el fieltro.

Por este motivo, no se realizaron más experimentos con este tipo de electrodo.



Figura 31. Precipitación de la plata sobre la disolución en su oxidación.

Electrodos de pasta de AgCl y grafito

En esta parte del estudio se han fabricado electrodos de tipo composite, formados por una pasta constituida por cloruro de plata, grafito (conductor eléctrico) y polifluoruro de vinilideno (polímero aglutinante), según se describe en la bibliografía [11].

Esta pasta ha sido depositada y adherida sobre distintos materiales conductores como:

- Placa de titanio
- Papel de grafito
- Filtro de grafito

El comportamiento y estudio de estos electrodos es el contrario al de los electrodos metálicos de plata. En este caso, el estudio parte de la plata de los electrodos totalmente oxidada en forma de AgCl y será necesario reducirla, utilizando el electrodo como cátodo y liberando los cloruros en la disolución. Tras la liberación parcial de los cloruros, parte del contenido en plata del electrodo queda como Ag⁰, pudiendo ser oxidada de nuevo, actuando como ánodo, y recogiendo los cloruros inmersos en la disolución de trabajo, que es el objeto del presente estudio.

En esta parte, se estudiará la capacidad de recuperación de cloruros o reversibilidad del proceso de oxidación, partiendo de varios grados de reducción del electrodo medidos en porcentaje de los cloruros liberados de la cantidad original en la pasta.

Se han fabricado dos tipos diferentes de electrodos de pasta de AgCl:

▪ **Pasta de proporción AgCl:C = 8:1**

En primer lugar y de acuerdo a la bibliografía [11] comenzamos con una proporción entre cloruro de plata y grafito de 8 a 1, equivalente a un 80% de AgCl y un 10% de grafito sobre la masa total. El 10% restante corresponde al peso de polifluoruro de vinilideno, necesario para aglutinar los sólidos, y que queden adheridos sobre una base conductora.

En la siguiente tabla podemos observar las cantidades iniciales de pasta utilizadas en cada electrodo y su cantidad correspondiente de cloruros iniciales, que han sido la base de referencia para el estudio de la capacidad de reversibilidad oxidación-reducción.

Material de soporte	Masa soporte inicial (g)	Masa total (g)	Masa de pasta adherida (g)	Masa Cl ⁻ inicial (g)
Papel de Grafito	0,3912	2,362	1,9708	0,3905
Filtro de Grafito	0,742	2,3552	1,6132	0,3197
Placa de Titanio	15,8588	17,7779	1,9191	0,3803

Tabla5. Componentes de electrodos de pasta de 80% AgCl.

Donde la masa inicial del soporte y final con la pasta adherida se han obtenido por pesada en la balanza de precisión y la masa de pasta como la diferencia entre ambos.

Una vez tenemos la masa de pasta, hemos obtenido la masa de cloruros en ella utilizando el porcentaje de AgCl en la pasta, multiplicando por el peso atómico del cloro y dividiendo por el peso molecular de su sal, el cloruro de plata:

- Cl → 35,5 g/mol
- AgCl → 143,32 g/mol

$$masa\ de\ Cl_0^-(g) = \frac{0,8 \cdot M \cdot 35,5}{143,32}$$

Siendo M la masa de pasta del electrodo.

- **Pasta de proporción AgCl:C = 2:1**

La segunda opción para la pasta tiene una proporción de AgCl y grafito en su interior de 2:1, o lo que es lo mismo un 60% de la masa total es cloruro de plata y un 30% es grafito, siendo el 10% restante el polímero aglutinante.

Para esta segunda pasta solamente se ha utilizado un tipo de material de soporte que ha sido el papel de grafito, ya que es el que mejor adherencia presenta con la pasta. Además, tras los resultados de los experimentos anteriores, se observa que las propiedades electroquímicas de todos los soportes anteriores son idénticas entre sí.

De esta forma y procediendo igual que anteriormente se obtienen los datos del electrodo de papel de alto contenido en grafito.

Material de soporte	Masa soporte inicial (g)	Masa total (g)	Masa de pasta adherida (g)	Masa Cl ⁻ inicial (g)
Papel de Grafito	0,4082	2,1134	1,7052	0,2534

Tabla6. Componentes de electrodo de pasta de 60% AgCl.

Reducción y capacidad de retención de los electrodos de pasta.

Para comprobar la capacidad de recuperación de cloruro en los electrodos, como se ha indicado anteriormente, lo primero es reducir el electrodo.

Se ha usado el porcentaje de descarga de cloruros, o de reducción de la plata, como referencia para comparar la capacidad de retención.

Se han hecho descargas de cloruros del 10, 20 y 30% de la cantidad inicial y después se ha vuelto a oxidar la plata del electrodo para comprobar el porcentaje de recuperación y la eficiencia en la nueva carga de cloruros.

Se ha calculado el tiempo de reducción de cada experimento calculando la carga de paso en culombios de la siguiente forma:

$$Q = \%d * M * \frac{96485}{35,5}$$

Siendo:

%d → Porcentaje de descarga de cloruros

M → Masa inicial de cloruros en la pasta

35,5 → Peso atómico del cloro

96485 → Carga en culombios por mol de electrones

De este modo, para una corriente de paso de 50mA se ha calculado el tiempo de experimento en segundos como:

$$t = \frac{Q}{0,05}$$

Utilizando estas ecuaciones para cada electrodo, realizamos la reducción de la pasta hasta el porcentaje de descarga de cloruros deseado.

En el caso de la reducción, la diferencia de potencial con respecto al contraelectrodo de titanio para los electrodos de proporción 8:1 y 2:1, es muy similar y está en torno a 1,4V. Además coincide con la diferencia de potencial para reducción de la plata en los electrodos metálicos.

La representación gráfica de la evolución de la diferencia de potencial entre los electrodos para el proceso de reducción del cloruro de plata muestra siempre la misma forma, estabilizándose en el potencial de reducción y manteniéndose constante para uno y otro electrodo.

Cabe destacar que el tiempo requerido para cada experimento de reducción al mismo porcentaje de descarga de cloruros, es mayor en los electrodos de proporción 8:1, ya que su cantidad de cloruro de plata es mayor para la misma cantidad de pasta.

Así, podemos observar estos potenciales de reducción para un electrodo y otro:

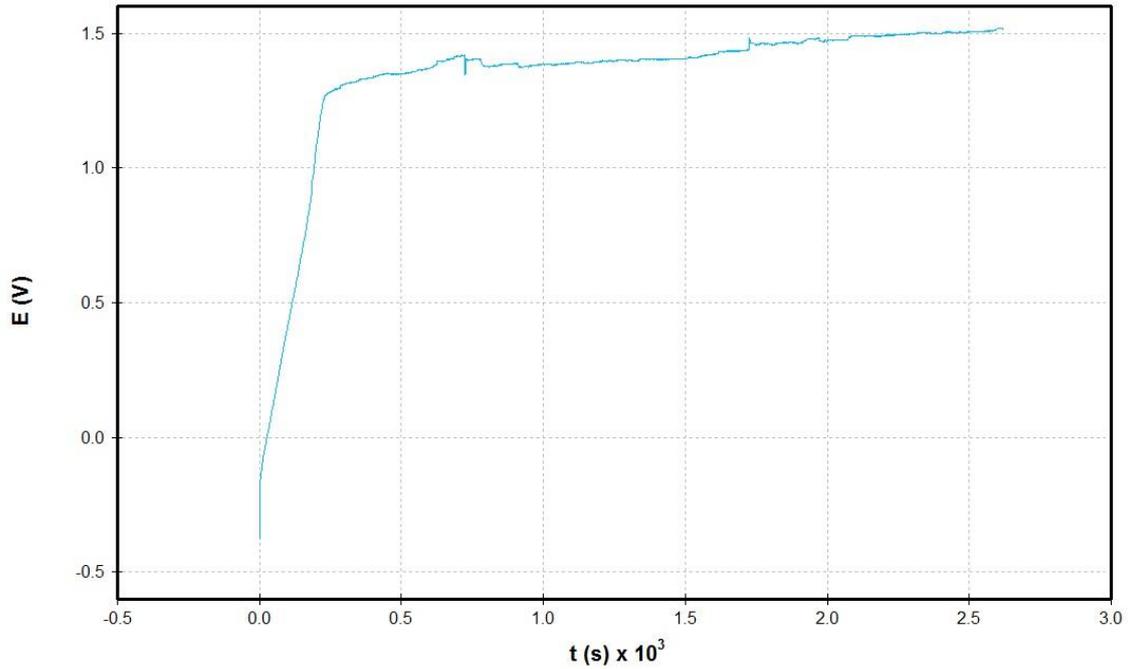


Figura 32. Diferencia de potencial de reducción de plata en pasta de proporción 8:1.

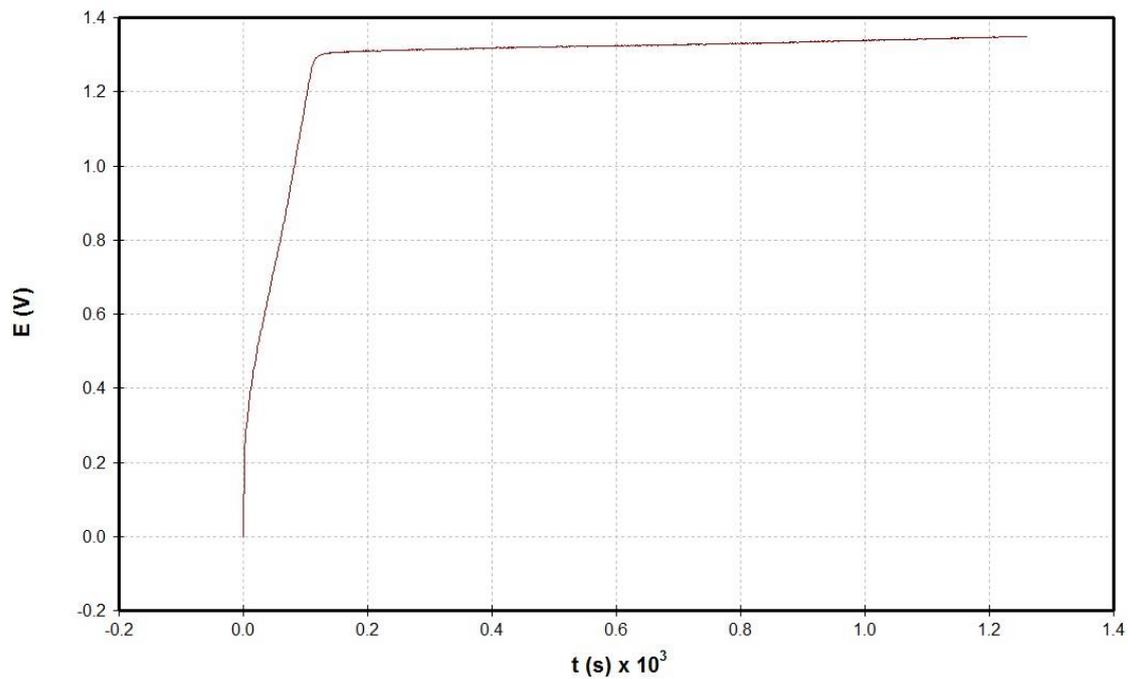


Figura 33. Diferencia de potencial de reducción de plata en pasta de proporción 8:4.

Tras la reducción de los electrodos a los diferentes porcentajes de descarga, se realiza el proceso contrario de oxidación de la plata para conseguir la retención de cloruros. Las siguientes figuras muestran la evolución de la diferencia de potencial entre los electrodos de AgCl y el contraelectrodo de titanio. Como se puede observar, a los pocos segundos del experimento se estabiliza el potencial en la zona de 0,7 -0,8 Voltios.

Esta diferencia de potencial corresponde a las reacciones de oxidación de la plata en el ánodo y de reducción de los iones hidroxilo en el cátodo de titanio. Después de un cierto tiempo, aparece un salto brusco en el potencial hasta un valor cercano a los 2 Voltios, valor en que el potencial vuelve a estabilizarse hasta el final del experimento, si bien algunos experimentos presentan unas oscilaciones inusuales, debidas a malas conexiones de los equipos, probablemente por la oxidación de las pinzas de sujeción de los electrodos. La posible explicación de este salto brusco en el potencial de oxidación es el cambio a otra reacción de oxidación. Ya no seguiría oxidándose la plata y se estaría produciendo la oxidación del agua hasta oxígeno gaseoso. Además, se observa la aparición de burbujas en el electrodo. Mediante medidas de diferencia de peso de los electrodos antes y después de los experimentos de oxidación veremos si podemos confirmar esta suposición inicial.

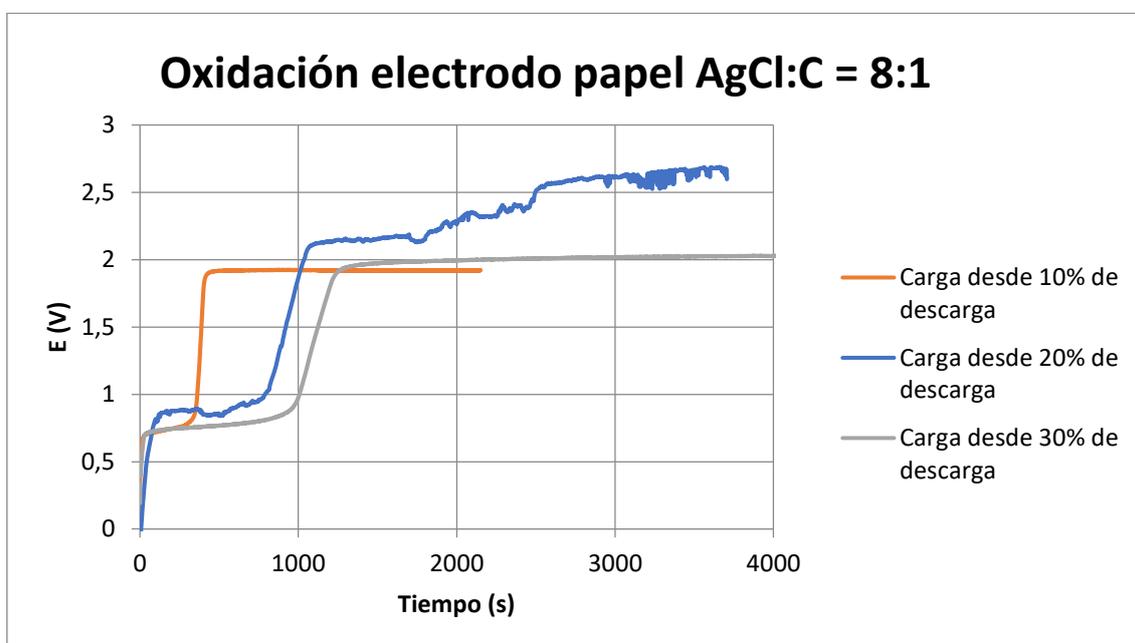


Figura 34. Variación del potencial de oxidación de la plata en pasta de proporción 8:1 para diferentes situaciones de descarga.

Se observa en las curvas de potencial que el salto al potencial cercano a 2 V se produce antes en el experimento con el electrodo descargado hasta el 10%, siendo este tiempo más largo partiendo de una descarga del electrodo al 20%, y más largo aun partiendo del 30% de descarga. Esta observación es lógica, ya que nuestro electrodo de pasta ha tiene más huecos disponibles de ser rellenos con cloruros a mayor descarga inicial del electrodo.

En la siguiente gráfica se muestran las curvas de variación del potencial análogas realizadas con el electrodo de proporción AgCl: C = 2:1. Se observan las mismas tendencias a tiempos ligeramente inferiores, ya que el contenido total de cloruros de este electrodo es inferior.

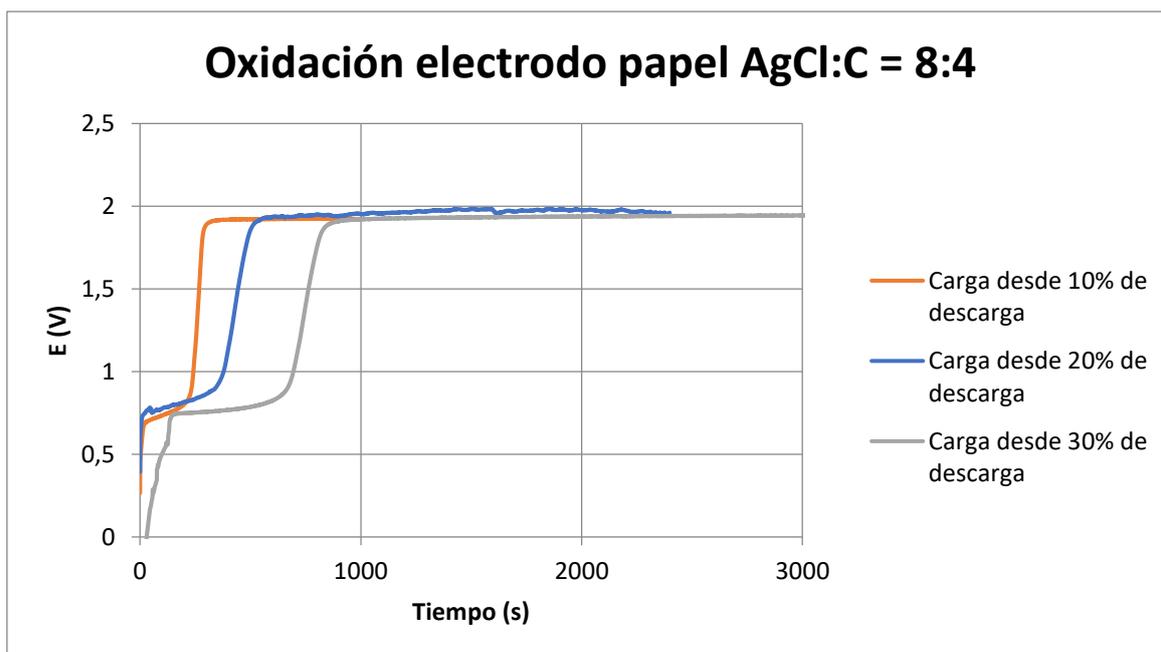


Figura 35. Variación del potencial de oxidación de la plata en pasta de proporción 2:1 para diferentes situaciones de descarga.

A modo de resumen de estos experimentos de descargas hasta el 10, 20 y 30% y cargas posteriores, mostramos los datos de tiempos, porcentajes de cargas y descargas, masas de los electrodos antes y después de los experimentos y eficiencia eléctrica de los procesos para el electrodo de papel de proporción AgCl: C = 8:1, cuya masa inicial de cloruros era de 0,3905g.

	Descarga hasta 10%	Carga desde 10%	Descarga hasta 20%	Carga desde 20%	Descarga hasta 30%	Carga desde 30%
Tiempo (s)	2150	2150	3700	3700	4750	4750
Masa inicial (g)	1,9708	1,9315	1,9597	1,8916	1,9387	1,8526
Masa final (g)	1,9315	1,9507	1,8916	1,9387	1,8526	1,9118
%eliminación de cloruros	10,13%	2,84%	20,28%	8,22%	30,26%	15,1%
eficiencia	99,4%	75,0%	100%	69,2%	98,5%	67,04%

Tabla 7. Resumen de los experimentos de descargas y cargas hasta el 10, 20 y 30% de cloruros para el electrodo de pasta de proporción 8:1. Masa inicial de la pasta: 1,9708 gramos. Masa inicial de cloruros: 0,3905 gramos.

De forma análoga se ha realizado para el electrodo de pasta de proporción 2:1, cuya masa original de cloruros era de 0,2534g.

	Descarga hasta 10%	Carga desde 10%	Descarga hasta 20%	Carga desde 20%	Descarga hasta 30%	Carga desde 30%
Tiempo (s)	1400	1400	2400	2400	3100	3100
Masa inicial (g)	1,7052	1,6802	1,6979	1,6530	1,6846	1,6309
Masa final (g)	1,6802	1,6979	1,6530	1,6846	1,6309	1,6705
%eliminación de cloruros	9,9%	2,9%	20,6%	8,1%	29,3%	13,7%
eficiencia	97,1%	79%	100%	71,6%	92,2%	67,3%

Tabla 8. Resumen de los experimentos de descargas y cargas hasta el 10, 20 y 30% de cloruros para el electrodo de pasta de proporción 2:1. Masa inicial de la pasta: 1,7052 gramos. Masa inicial de cloruros: 0,2534 gramos.

Se han realizado gráficas sobre las capacidades de recuperación de cloruros partiendo de descargas del 10%, 20% y 30%. Los resultados han sido equivalentes para ambos tipos de electrodos de pasta.

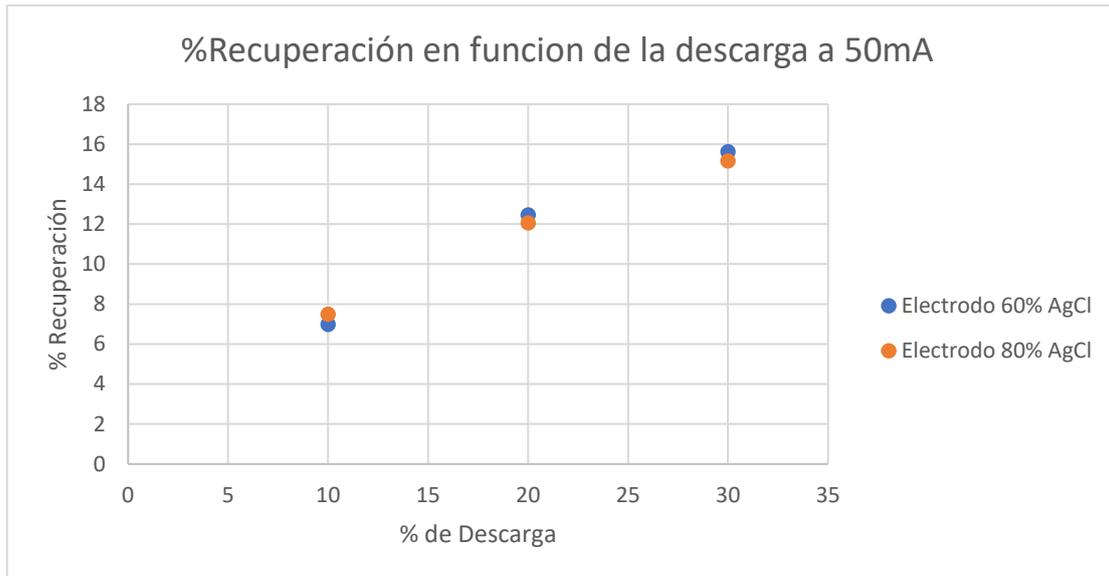


Figura 36. Porcentaje de recuperación a 50mA para los dos tipos de electrodo en función de la descarga de cloruros.

También se han representado las eficiencias de la corriente eléctrica en los procesos de descarga y de carga. Mientras que las eficiencias para las descargas son iguales o próximas al 100%, no podemos decir lo mismo de los procesos de carga. En éstos, una vez que se han descargado cierta cantidad de iones cloruro de los electrodos, es imposible conseguir recuperarlos completamente. Se observan eficiencias ligeramente superiores para el electrodo de proporción $AgCl:C = 1:2$. Si bien las diferencias no son muy importantes, son explicables en base a la mayor proporción de grafito de estos electrodos, que proporciona una mayor conductividad eléctrica del electrodo en la situación más desfavorable, es decir con la plata oxidada al máximo.

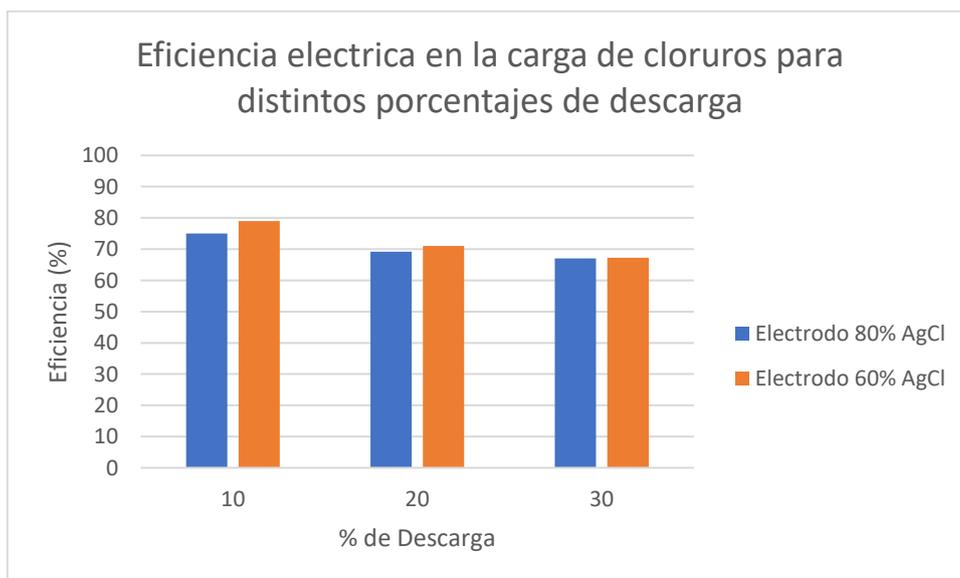


Figura 37. Eficiencia eléctrica a 50mA para los dos tipos de electrodo en la recuperación de cloruros para distintos porcentajes de descarga.

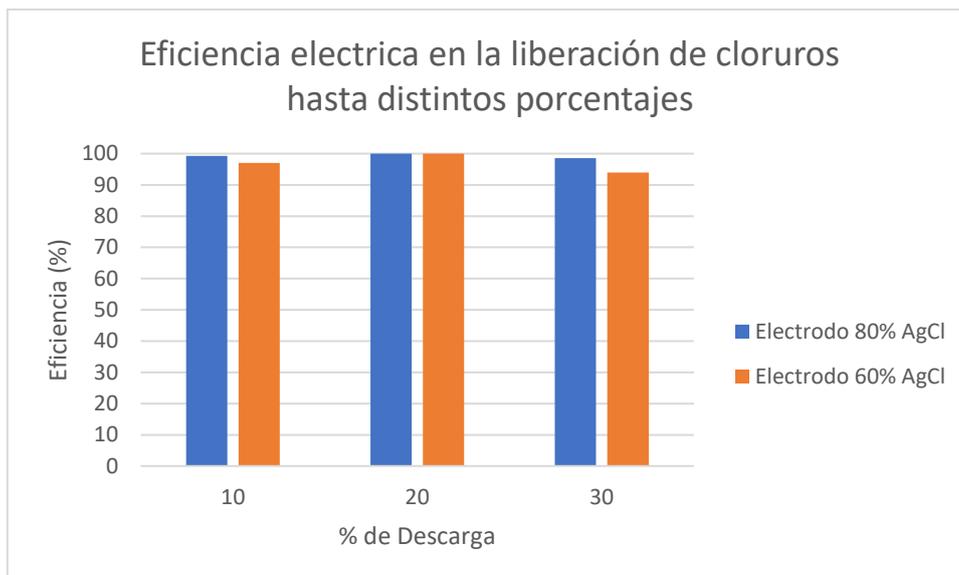


Figura 38. Eficiencia eléctrica a 50mA para los dos tipos de electrodo en la liberación de cloruros hasta los distintos porcentajes de descarga.

A continuación, vamos a investigar si los saltos de potencial desde 0,8 Voltios hasta 1,9 Voltios de los procesos de carga se corresponden con el momento en que se ha completado el aumento de peso de los electrodos. Lo haremos calculando el tiempo teórico necesario para conseguir el aumento de peso experimentado por los electrodos en los procesos de carga, y comparando estos tiempos con los tiempos experimentales en que aparece el salto de potencial.

% de descarga inicial	Electrodo de pasta AgCl:C = 8:1			Electrodo de pasta AgCl:C = 2:1		
	10%	20%	30%	10%	20%	30%
Tiempo experimental del salto de potencial	260 s	876 s	1076 s	250 s	420 s	737 s
Tiempo teórico necesario para recarga de Cl ⁻	1043 s	2560 s	3218 s	962 s	1718 s	2153 s

Tabla 9. Comparación entre tiempo experimental de salto de potencial y tiempo de carga teórico a diferentes porcentajes de descarga.

Como vemos, en todos los casos el tiempo requerido para la recarga de cloruros que ha tenido lugar en estos experimentos de oxidación de los electrodos ha sido muy superior al tiempo en el que produce el salto de potencial. Este resultado nos hace intuir que probablemente en la zona de potencial bajo el proceso de carga está ocurriendo con una eficiencia del 100%. Tras esta fase de máxima eficiencia, el cloruro de plata

depositado puede dificultar en cierto modo la subsiguiente oxidación, bien debido a una disminución de la conductividad del electrodo, o bien debido a una dificultad de los iones cloruro para alcanzar los huecos de la estructura. Esto produce un aumento de potencial para la reacción de oxidación de la plata a cloruro de plata. La subida del potencial trae consigo la competencia entre esta reacción y la de oxidación del agua a gas oxígeno, que a estos potenciales se puede producir.

Ambos ensayos a porcentajes de descarga de 10, 20 y 30% de cloruros se realizaron con el mismo material de soporte de la pasta, papel de grafito, y la misma intensidad de corriente tanto para la oxidación como para la reducción, 50mA. Se observa que los resultados de ambos tipos de pasta son muy similares, por lo que, en principio, parece que no supone una ventaja importante incorporar mayor proporción de grafito a los electrodos.

Para terminar este apartado, se han realizado, en algunos de los electrodos de pasta que hemos fabricado, subsiguientes descargas de cloruros hasta una descarga máxima del 80% de los cloruros iniciales presentes en la pasta, con posterior recarga de cloruros, determinando así la capacidad de recarga de los mismos. Es decir, hemos extendido los experimentos iniciales de descarga hasta del 10, 20 y 30% para llegar a descargar hasta el 80%. Estos experimentos se han realizado sólo con electrodos de pasta de proporción $\text{AgCl:C} = 8:1$.

En la gráfica siguiente se muestran los porcentajes de recuperación de cloruros para distintas condiciones iniciales de descarga. Los puntos azules muestran los resultados obtenidos con intensidades de corriente de 50 mA y los rojos las correspondientes recargas a intensidades de corriente de 100 mA. Se observa que, como es lógico, la capacidad de retención de cloruros aumenta con la cantidad de plata reducida que tenemos en el electrodo inicialmente. La capacidad de retención de cloruros es máxima (30%) partiendo de una situación de descarga del 80%. A pesar de este resultado, en esta situación la pasta se hace más quebradiza y el electrodo tiene peligro de descomponerse en procesos repetidos de carga y descarga.

También se observa que para una intensidad de corriente de 100 mA se obtienen menores porcentajes de recuperación de cloruros y menores eficiencias de la corriente.

De acuerdo a estos resultados, hemos decidido elegir como situación de descarga de partida la correspondiente al 35% - 40%. En esta situación la capacidad de recarga de cloruros está en torno al 20% y el electrodo mantiene su integridad en procesos de cargas y descargas sucesivas

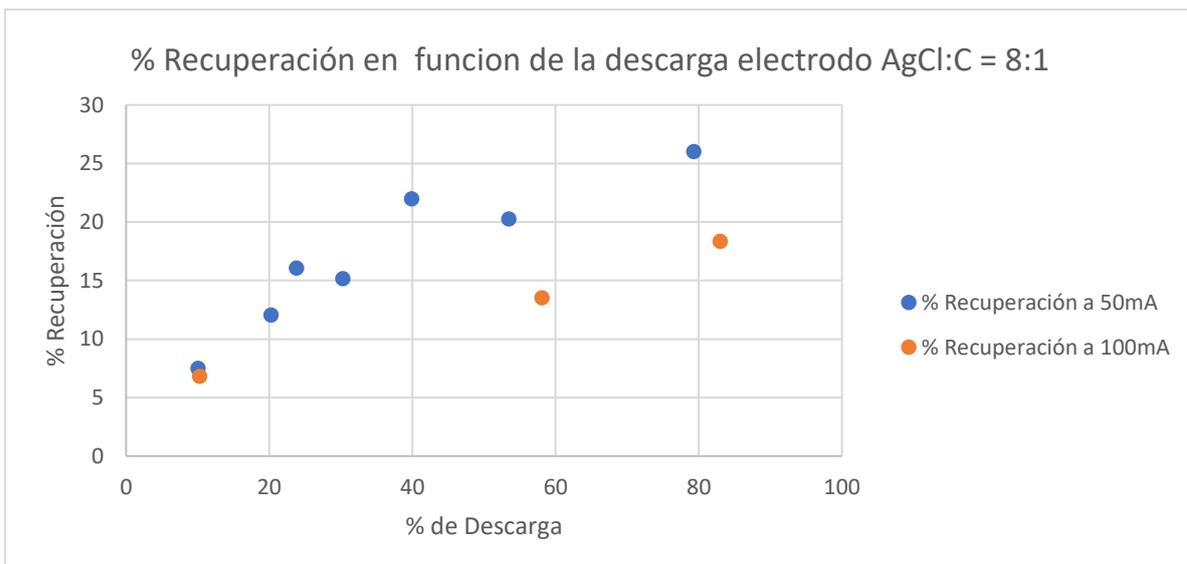


Figura 39. Porcentaje de recuperación de cloruros en función del porcentaje de descarga a diferentes intensidades de corriente para pasta de proporción 8:1.

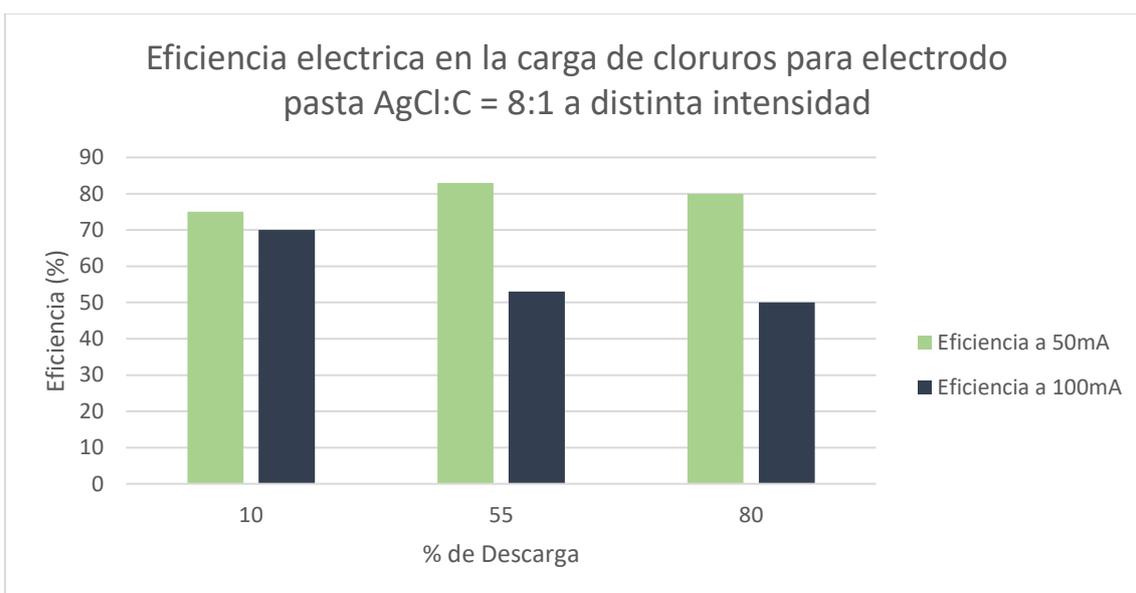


Figura 40. Eficiencia eléctrica en la oxidación para distintos porcentajes de descarga en función de la intensidad de corriente.

Estudio de zona de máxima eficiencia eléctrica.

En el apartado anterior, se ha hablado del salto de potencial que se muestra en la gráfica de carga de cloruros sobre el electrodo. Inicialmente se ha valorado la hipótesis de que este salto puede ser debido al comienzo la reacción simultanea de hidrolisis del agua, junto con la oxidación de la plata reducida del electrodo.

Tomando como cierta esta primera hipótesis, las eficiencias que se obtendrían de carga de cloruros en la zona de potencial alto, deberían ser menores que las que obtendríamos en la zona de bajo potencial.

En este apartado se comprobará dicha hipótesis inicial. Para ello se ha realizado la descarga de los cloruros iniciales del electrodo hasta una zona donde el margen de oxidación es alto para ambos tipos de electrodos, en este caso hasta un 40%.

Electrodo de proporción AgCl:C = 2:1.

Tras la descarga del electrodo hasta el 40%, se ha procedido a una carga u oxidación de su plata reducida hasta la subida de potencial (1264 segundos) para comprobar la eficiencia en esta primera etapa a potencial bajo.

La eficiencia de la corriente eléctrica en esta etapa, se calculó relacionando la carga total aplicada al electrodo ($I \cdot t$) con el aumento de masa del electrodo (Δm) debido a la retención de los iones cloruro.

La duración de esta primera etapa hasta la subida de potencial fue de 1264 segundos, que aplicando una corriente de 50mA, corresponde a una carga de:

$$Q = I \cdot t = 0,05 \cdot 1264 = 63,2C$$

Lo que corresponde a una transferencia teórica en moles de electrones de:

$$\frac{Q}{Faraday} = \frac{63,2}{96485} = 0,000655 \text{ moles}$$

Suponiendo que todos los moles cargados sobre el electrodo son de cloruros, multiplicamos por el peso atómico del cloro para obtener el incremento de masa teórico en gramos.

$$\Delta m_{teo} = 0,000655 \cdot 35,5 = 0,0233 \text{ gramos}$$

La diferencia de peso experimental antes y después de esta primera parte del experimento fue de 0,0225g. Esto supone un rendimiento expresado en porcentaje de:

$$\eta(\%) = \frac{\Delta m_{exp}}{\Delta m_{teo}} \cdot 100 = \frac{0,0225}{0,0233} \cdot 100 = 96,76\%$$

Se puede observar que es un rendimiento bastante alto en comparación con los rendimientos obtenidos en las etapas de carga anteriores desde 10, 20 y 30% hasta la capacidad de retención máxima.

Tras esta primera etapa, donde se han aplicado 63C de carga, se realiza una segunda etapa de oxidación aplicando casi el doble de esta carga.

Se observa que rápidamente el potencial alcanza el valor en el que se paró el experimento anterior y tras 2400 segundos se realiza una valoración de la eficiencia del mismo modo que en la etapa anterior.

En esta segunda etapa tras la subida de potencial, la corriente aplicada al experimento ha sido también de 50mA, por tanto la carga aplicada es:

$$Q = I \cdot t = 0,05 \cdot 2400 = 120C$$

Lo que corresponde a una transferencia teórica en moles de electrones de:

$$\frac{Q}{Faraday} = \frac{120}{96485} = 0,00124 \text{ moles}$$

Suponiendo que todos los moles cargados sobre el electrodo son de cloruros, multiplicamos por su peso atómico del cloro para obtener el incremento de masa teórico en gramos.

$$\Delta m_{teo} = 0,00124 \cdot 35,5 = 0,0442 \text{ gramos}$$

La diferencia de peso experimental antes y después de esta segunda etapa del experimento es de 0,0275g. Esto supone un rendimiento expresado en porcentaje de:

$$\eta(\%) = \frac{\Delta m_{exp}}{\Delta m_{teo}} \cdot 100 = \frac{0,0275}{0,0442} \cdot 100 = 62,28\%$$

Vemos así, que la primera hipótesis planteada sobre el rendimiento en las diferentes zonas de potencial del electrodo era correcta.

Se puede observar el potencial frente al tiempo en las dos etapas de carga:

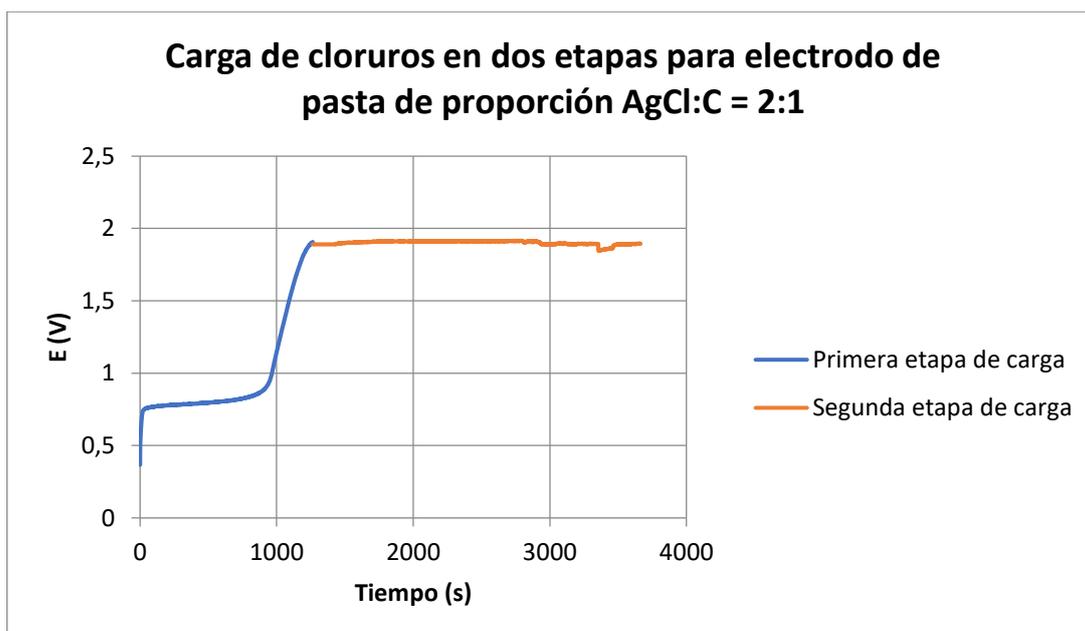


Figura 41. Oxidación de electrodo de papel de pasta AgCl: C = 2:1 a diferentes etapas de potencial.

Electrodo de proporción AgCl:C = 8:1.

Para el electrodo de pasta de proporción 8:1, se ha realizado el mismo estudio, llevando este hasta una descarga del 40% de sus cloruros iniciales, para a continuación, realizar una oxidación o carga de cloruros a una corriente de 50mA, hasta la subida de potencial notable.

En el caso de este electrodo se aprecia el comienzo de la subida de potencial a los 1550 segundos, tras el paso de una corriente

$$Q = I \cdot t = 0,05 \cdot 1550 = 77,5C$$

Para este paso de corriente el incremento de masa teórico para este electrodo es de

$$\frac{Q}{Faraday} = \frac{77,5}{96485} = 0,000803 \text{ moles}$$

$$\Delta m_{teo} = 0,000803 \cdot 35,5 = 0,0285 \text{ gramos}$$

Mientras que el incremento de peso calculado experimentalmente es de 0,0286g. Por lo que el rendimiento obtenido es

$$\eta(\%) = \frac{\Delta m_{exp}}{\Delta m_{teo}} \cdot 100 = \frac{0,0286}{0,0285} \cdot 100 = 100\%$$

El rendimiento obtenido en esta primera etapa de carga hasta la subida de potencial es del 100%, lo que quiere decir que toda la corriente empleada en el ensayo fue dedicada exclusivamente a la reacción de oxidación de la plata libre del electrodo y la retención de cloruros.

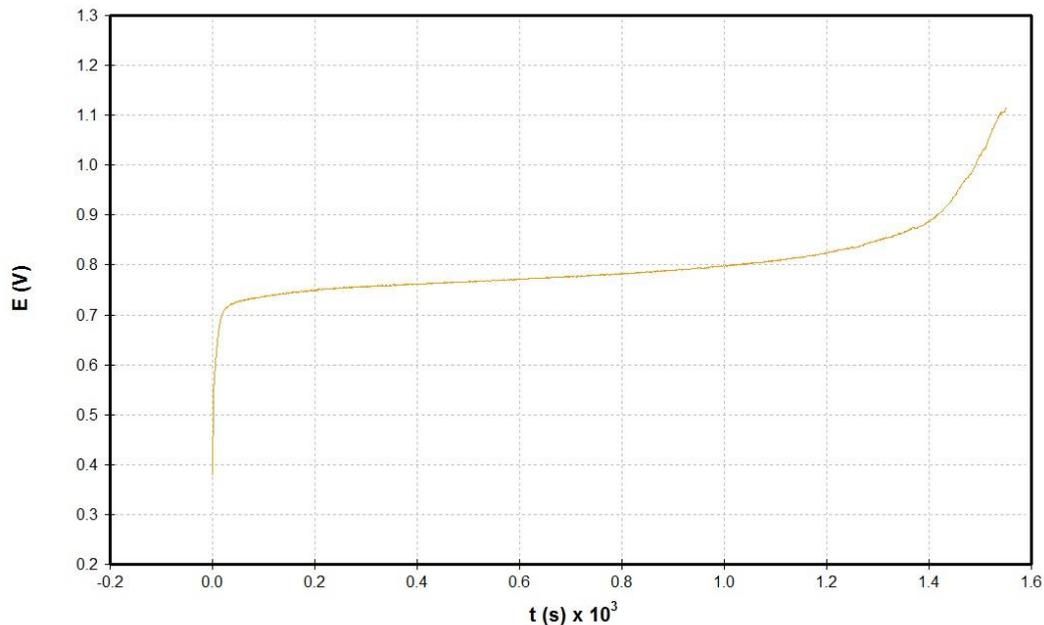


Figura 42. Oxidación de electrodo de papel de pasta AgCl: C = 8:1 hasta subida notable de potencial.

En un segundo ensayo del doble de tiempo de carga, tras esta subida de potencial, a 50 mA, al comenzar el experimento el potencial sigue subiendo algo más de lo que se alcanzó en el primer ensayo y se estabiliza en 1,9V rápidamente. Tras el paso de esta carga de 150C, se obtienen los resultados experimentales.

$$\frac{Q}{Faraday} = \frac{150}{96485} = 0,001606 \text{ moles}$$

$$\Delta m_{teo} = 0,001606 \cdot 35,5 = 0,0570 \text{ gramos}$$

Mientras que el incremento de peso calculado experimentalmente es de 0,0371g. Por lo que el rendimiento obtenido es

$$\eta(\%) = \frac{\Delta m_{exp}}{\Delta m_{teo}} \cdot 100 = \frac{0,0371}{0,0570} \cdot 100 = 65,10\%$$

Por tanto, se comprueba al igual que ocurre con los electrodos metálicos de alambre, que existe una primera etapa del proceso de obtención de cloruros donde toda la corriente empleada en el ensayo se invierte en la reacción de oxidación, y una segunda etapa donde se produce la reacción de electrolisis del agua de forma simultánea y la capacidad de retención de cloruros disminuye notablemente, y por tanto así su rendimiento.

Se obtienen en resumen los siguientes resultados para ambos tipos de electrodo.

1ª etapa (hasta subida de potencial):

$$\text{Electrodo 80\% AgCl} \rightarrow \eta = 100\%$$

$$\text{Electrodo 60\% AgCl} \rightarrow \eta = 96,76\%$$

2ª etapa (Oxidación en alto nivel de potencial):

$$\text{Electrodo 80\% AgCl} \rightarrow \eta = 65,10\%$$

$$\text{Electrodo 60\% AgCl} \rightarrow \eta = 62,28\%$$

Los resultados obtenidos, muestran una eficiencia cercana al 100% para la primera etapa en ambos electrodos, y una disminución de alrededor del 30% en la eficiencia de retención de cloro en la segunda etapa de carga con alto potencial.

En el foco del presente estudio está aprovechar al máximo la etapa de eficiencia energética cercana al 100% y conseguir apurar ésta para una capacidad de retención máxima, sin un exceso de inversión energética, en este caso, energía eléctrica.

Por ello se trabajará en la zona de potencial bajo en los ensayos que restan.

Ciclos continuos de oxidación-reducción sobre electrodos de pasta de AgCl.

Una vez evaluada la zona de carga de los electrodos de rendimiento máximo, se procede a realizar una nueva reducción de los electrodos hasta un 40% de descarga de cloruros de la pasta inicial.

Ahora, se estudiará la capacidad de retención de iones cloruro en la etapa de eficiencia máxima para ambos electrodos tras un proceso continuado de tres ciclos seguidos de oxidación-reducción para evaluar la reversibilidad del electrodo en esta etapa. Consisten en 3 etapas de oxidación de la plata reducida del electrodo a cloruro de plata (carga de cloruros) y otras 3 etapas de reducción del cloruro de plata a plata (descarga de cloruros), comenzando por la etapa de oxidación y cambiando, inmediatamente, el sentido de la corriente de paso para invertir el proceso.

Se han realizado estos ciclos a 50, 75 y 100 mA para comparar los resultados en ambos electrodos.

Electrodo de 80% AgCl

Desde una descarga inicial de cloruros del 40%, se realizan ciclos de oxidación reducción de 1550 segundos a 50 mA, equivalente a una carga de 77,5C. A continuación, se muestran las gráficas de potencial de las tres oxidaciones de los ciclos. Como anteriormente se ha visto en los electrodos metálicos, en este intervalo de oxidación del electrodo, el rendimiento del proceso de oxidación es máximo, y superior al proceso de reducción. Esto trae como consecuencia que en ciclos sucesivos el salto de potencial se produzca a tiempos inferiores.

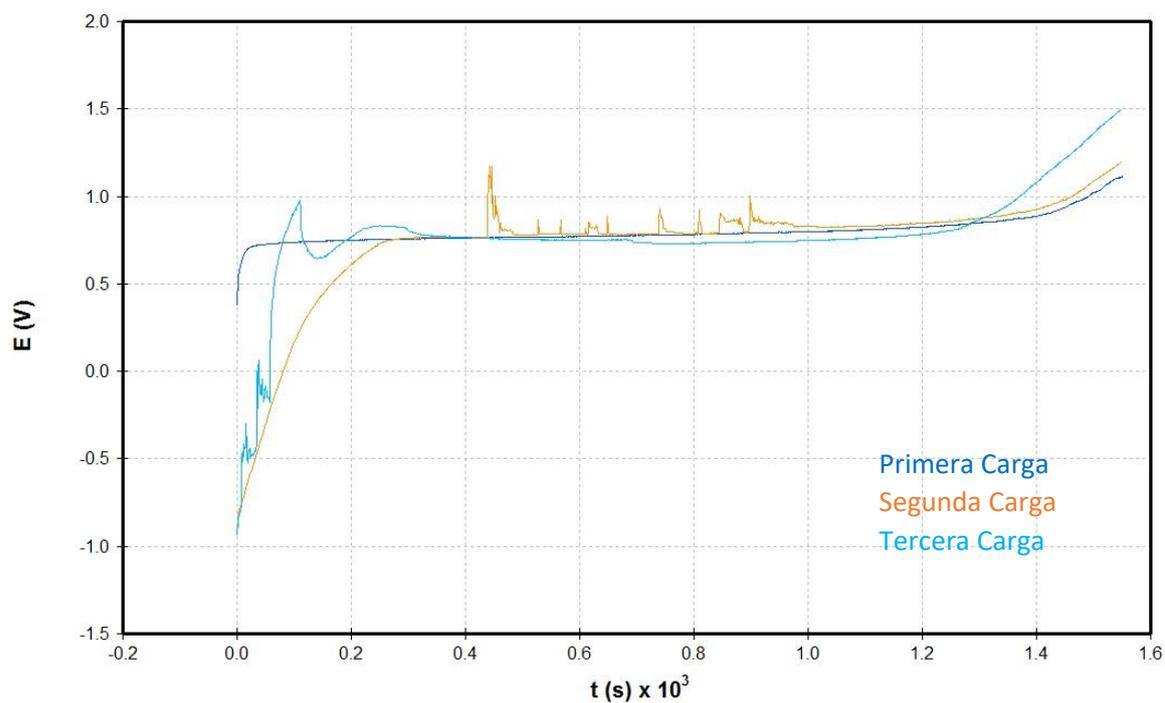


Figura 43. Etapas de carga en ciclos de oxidación-reducción sobre electrodo de 80% AgCl a 50mA en zona de máxima eficiencia.

Representamos también los potenciales de oxidación para los ciclos a 75mA.

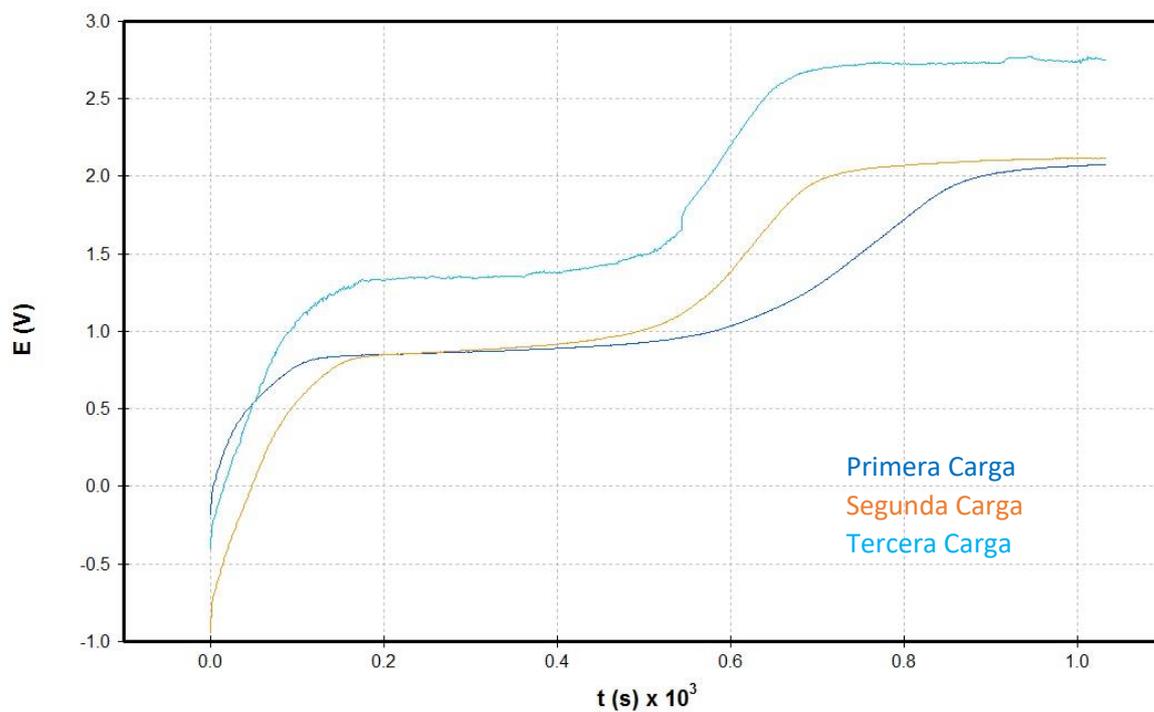


Figura 44. Etapas de carga en ciclos de oxidación-reducción sobre electrodo de 80% AgCl a 75mA.

Se observa, que a una intensidad mayor, esta subida de potencial cada vez a tiempos menores es aún mas acentuada. La carga de paso en los electrodos ha sido de 77,5C igual que a 50mA, pero que con esta subida de intensidad corresponden a 1033segundos.

Para una corriente superior, 100mA, se observa que el salto de potencial se produce incluso antes. El comportamiento electroquímico de este electrodo con menor porcentaje de grafito conductor, empeora al subir la intensidad de corriente.

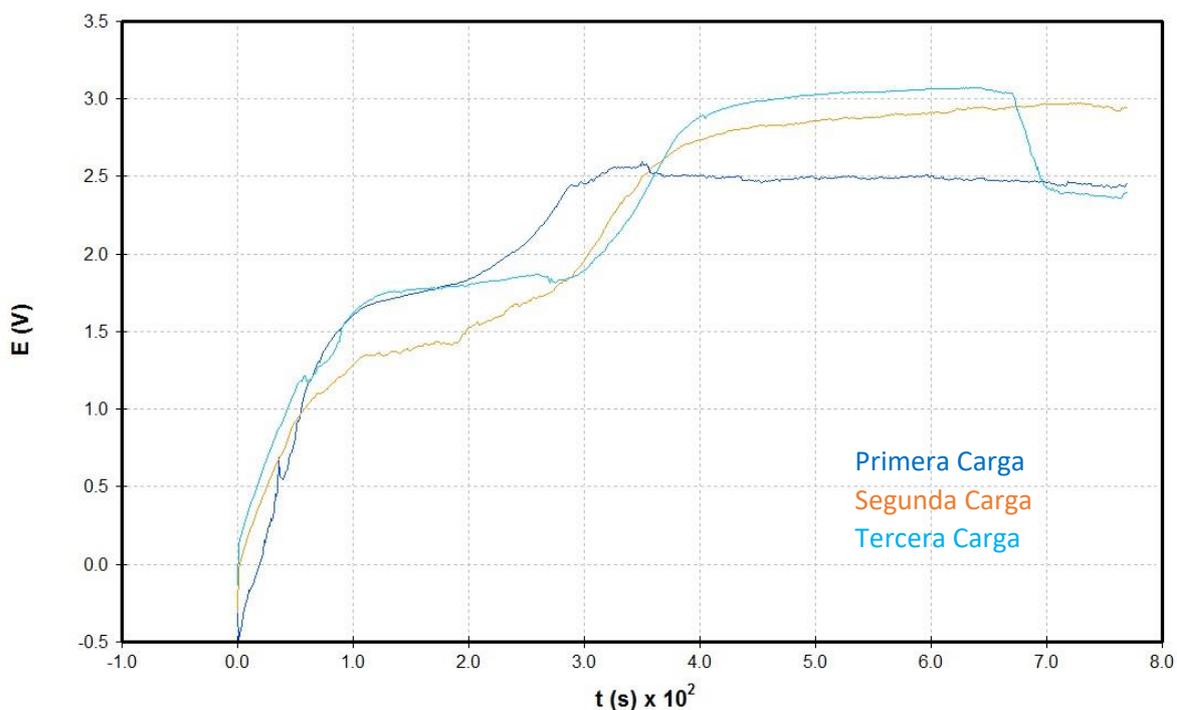


Figura 45. Etapas de carga en ciclos de oxidación-reducción sobre electrodo de 80% AgCl a 100mA.

Electrodo de 60% AgCl

En el caso de este electrodo, se realizan los ciclos en la misma etapa de máxima eficiencia. Para una carga de paso de 60C, que en un primer ensayo a 50mA equivalen a 1200s. Y se comprueba que el comportamiento es el mismo que para el electrodo de una proporción de grafito menor.

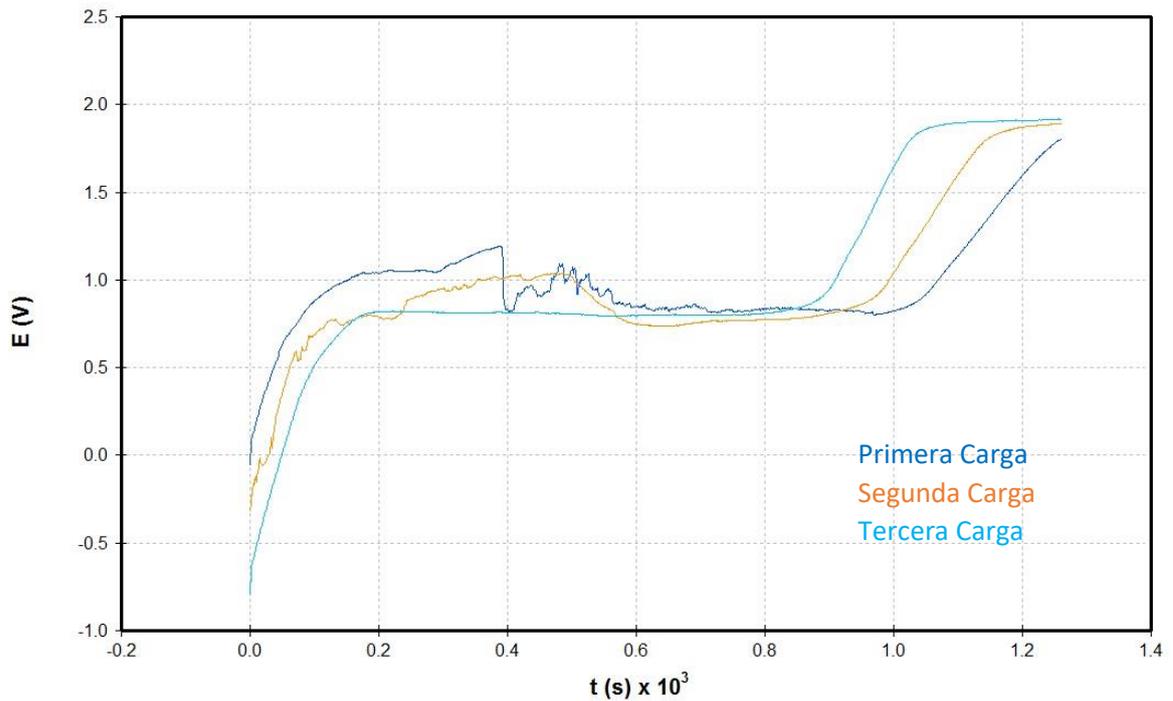


Figura 46. Etapas de carga en ciclos de oxidación-reducción sobre electrodo de 60% AgCl a 50mA en zona de máxima eficiencia.

Se pueden apreciar ciertas interferencias en las gráficas de potencial, pero se puede ver claramente el salto de potencial en las tres etapas de carga.

Lo mismo ocurre para el caso de 75mA, donde el paso de carga fue el mismo de 60C, que equivalen esta vez a 800 segundos.

En este caso, al aumentar la corriente de paso, el salto de potencial se produce mucho antes que en el estudio a 50mA, por lo que podemos afirmar como se ha visto anteriormente, que la capacidad de retención de cloruros y la eficiencia en esta subida de corriente es mucho menor.

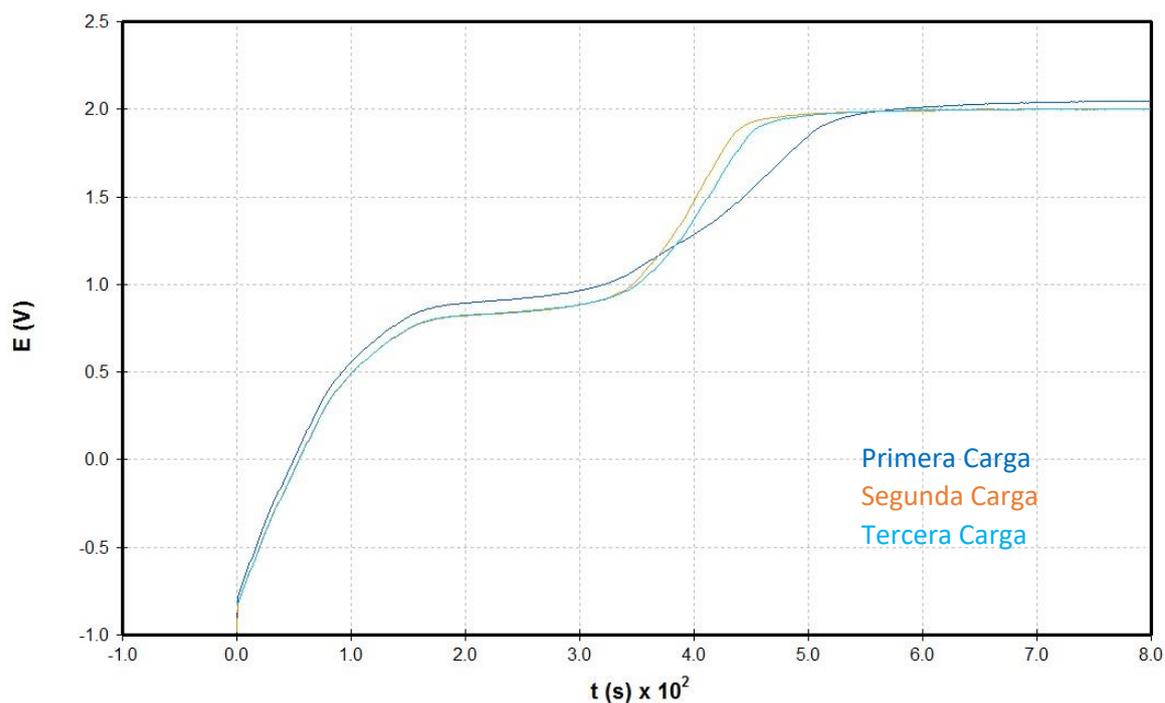


Figura 47. Etapas de carga en ciclos de oxidación-reducción sobre electrodo de 60% AgCl a 75mA.

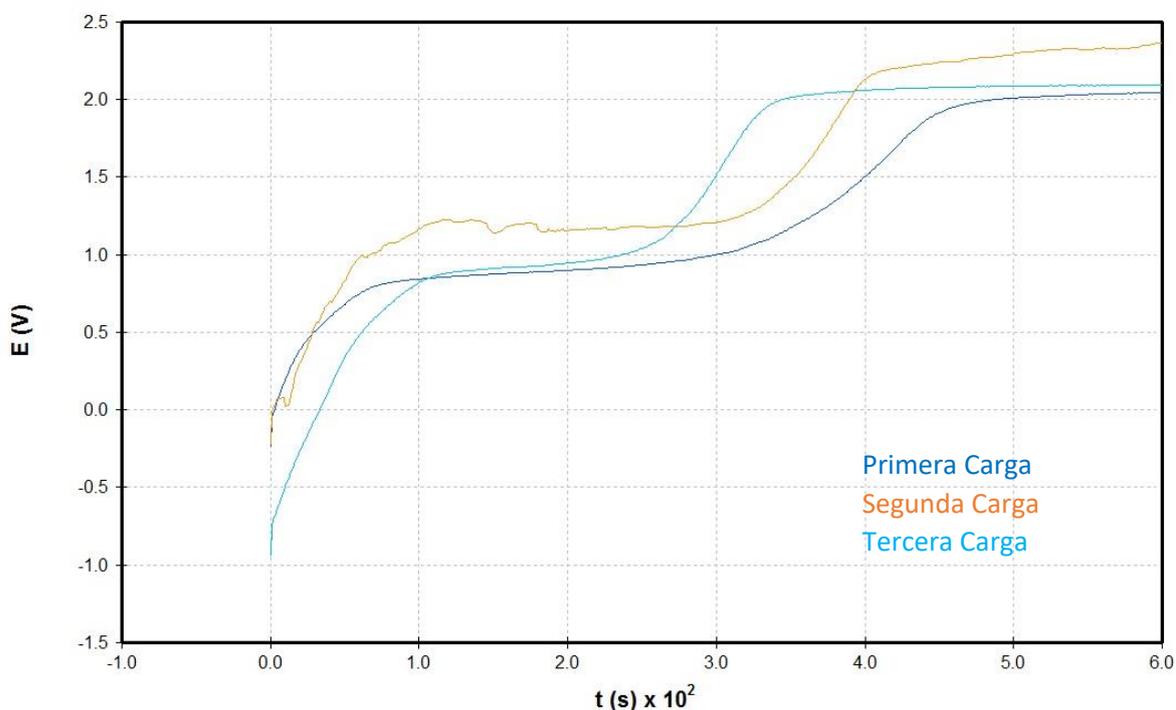


Figura 48. Etapas de carga en ciclos de oxidación-reducción sobre electrodo de 60% AgCl a 100mA.

Si comparamos las etapas de corriente a 75 y 100mA, observamos que el salto de potencial se produce antes que para la corriente de 50. Y podemos ver que se produce mucha más carga en la zona de baja eficiencia energética.

Para estos ciclos de tres oxidaciones y reducciones hemos comparado la masa de los electrodos antes y después de los ciclos para las 3 intensidades de corriente, obteniéndose los siguientes resultados:

	Intensidad (mA)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Variación de masa (g)	% Δ m / ciclo
Electrodo 80% AgCl	50	2,1366	2,1398	0,0032	0,049%
	75	2,1395	2,1350	-0,0045	-0,070%
	100	2,1350	2,057	-0,0093	-0,141%
Electrodo 60% AgCl	50	2,0123	2,0135	0,0012	0,019%
	75	1,9928	1,9924	-0,0004	-0,006%
	100	1,9924	1,9882	-0,0042	-0,070%

Tabla10. Resumen de variación de la masa tras ciclos de oxidación-reducción a diferentes intensidades.

Los resultados que nos arrojan estos ensayos son, al igual que en los ensayos anteriores con electrodos metálicos, que la reacción de oxidación de la plata se ve favorecida a la de reducción en la etapa de eficiencia máxima, donde se ha trabajado a 50mA. Por lo que tras ensayos del mismo tiempo de carga y descarga, los electrodos han aumentado de peso, lo que es equivalente a que están más cargados de cloruros.

Al contrario, en el caso de los ciclos a 75 y 100mA, se aprecia que la subida de potencial se produce mucho antes, por lo que se está realizando parte de la carga de cloruros en la etapa de menor eficiencia. Por tanto, obtenemos una carga de cloruros a una eficiencia menor. Interpretamos que la eficiencia del proceso de descarga de cloruros está siendo mayor que la del proceso de carga, de ahí que el peso de los electrodos disminuya al final de los tres ciclos de oxidación-reducción.

Si consultamos la bibliografía [11], en ella también se documenta cómo evoluciona el potencial de la celda tras repetidos ciclos de oxidación-reducción. En el artículo de la cita se han realizado hasta 100 ciclos en una celda de desalación electrolítica de electrodos de NaCl y Na_xMnO_2 , ambos de pasta sobre placa de papel de grafito. Se muestra en la figura la evolución del potencial de la celda tras diferentes ciclos, indicando que a partir del ciclo número 30 las curvas de potencial de los ciclos siguientes permanecen estables.

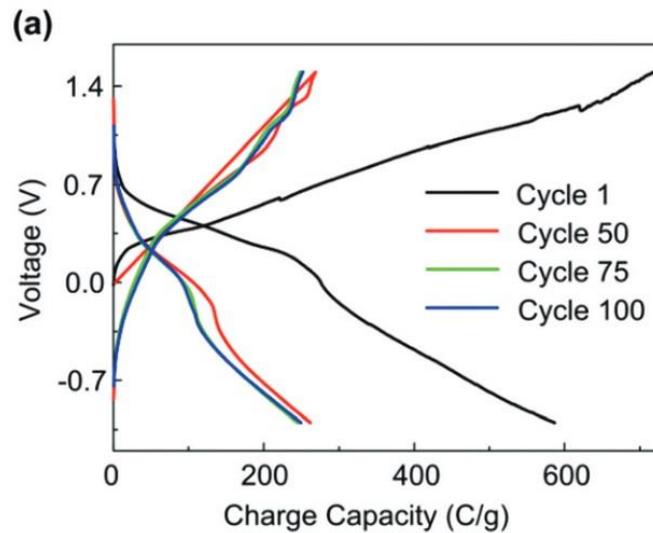


Figura 49. Evolución de las curvas de potencial con la capacidad de carga para diferentes ciclos [11, figura 2a]

Comparación de capacidad de retención de cloruros para los distintos electrodos

Vamos a comparar la capacidad de retención de cloruros de los cuatro tipos de electrodos que hemos manejado. Hacemos la comparación en dos condiciones diferentes:

- Con corriente de 50 mA en la zona de máxima eficiencia (potencial de 0,9 V)
- Con corriente de 100 mA en una zona más extensa (eficiencias en torno al 80%)

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos, que sirven para comparar la capacidad de retención de cloruros de los electrodos utilizados.

	<u>ELECTRODO</u>	<u>Alambre metálico</u>	<u>Placa metálica</u>	<u>Pasta 80% AgCl</u>	<u>Pasta 60% AgCl</u>
	Masa (g)	3,3231	6,8408	1,9708	1,7052
	Sup. (cm ²)	19,085	12,76	~24	~24
50 mA	Tiempo (s)	3700	2500	1550	1264
	Δm (mg)	65,8	44,5	28,6	22,5
	Eficiencia (%)	96,7	96,1	100	96,8
	Δm/m (mg/g)	19,8	6,5	14,5	13,19
	Δm/sup (mg/cm ²)	3,45	3,49	1,19	0,94
100 mA	Tiempo (s)	2400	2250	1000	850
	Δm (mg)	78,6	73	36,8	31,3
	Eficiencia (%)	89	88,1	80,1	82,3
	Δm/m (mg/g)	23,65	10,67	18,67	18,35
	Δm/sup (mg/cm ²)	4,12	5,72	1,53	1,30

Tabla11. Comparación de la capacidad de retención para diferentes electrodos

Se observa que para la corriente de 50 mA, en la zona de máxima eficiencia, el electrodo de alambre tiene una capacidad de retención de cloruros superior a todos los demás, del orden de 20 mg por gramo de electrodo. Los electrodos de pasta tienen una capacidad de retención de cloruros de unos 14 mg por gramo de electrodo. La capacidad de retención para la placa metálica es bastante inferior debido a que se expone una sola cara en los procesos de electrolisis.

Si comparamos la capacidad de retención de cloruros con respecto a la superficie expuesta del electrodo, ésta es parecida para los electrodos metálicos (3,5 mg/cm²), y bastante superior a la de los electrodos de pasta (en torno a 1 mg/cm²).

Comparando los experimentos a 100 mA, los resultados son similares. El electrodo de alambre presenta la mayor capacidad de retención, cercana a 24 mpor gramo de electrodo, seguida de los electrodos de pasta, con una capacidad de retención de cloruros de unos 18 mg por gramo de electrodo, bastante superior al electrodo metálico de placa (10,7 mg/g). En este caso, la capacidad de retención de cloruros frente a la superficie de electrodo ha sido superior para el electrodo de placa metálico. De nuevo, los electrodos de placa metálicos ofrecen unos resultados bastante superiores a los de pasta.

Si comparamos los resultados de los electrodos de pasta, éstos son similares pero ligeramente superiores para el electrodo con un 80% de AgCl.

De acuerdo a estos resultados y para los electrodos con que hemos trabajado, el electrodo de trabajo óptimo para retención de cloruros es el electrodo de alambre.

Consultando la bibliografía [11], en ella se presentan resultados muy superiores. Como hemos indicado en la introducción, si bien en los ciclos iniciales la capacidad de retención de iones es muy alta, superior a 100 mg de sal por gramo de electrodos, a medida que se avanza en los ciclos ésta va decreciendo hasta el ciclo N°30, a partir del

cual se mantiene más o menos estable en unos 57,4 mg de sal por gramo de electrodos. Estos resultados se obtienen con una intensidad de corriente de 100 mA. Estos resultados se muestran en la figura, importada del citado artículo (Figura 4a).

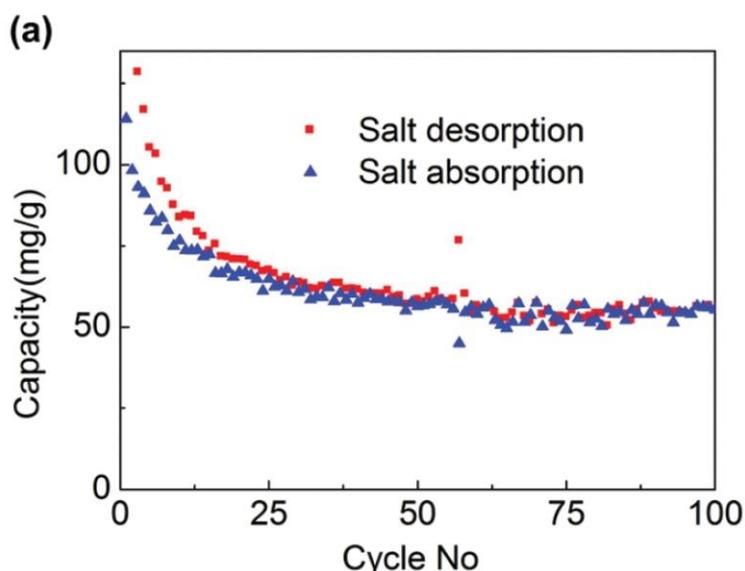


Figura 50. Capacidad de retención de cloruros (mg/g) según el número de ciclo [11]

La razón de esta discrepancia en los resultados estriba en la diferente configuración de los electrodos de pasta. En dicho trabajo se están construyendo los electrodos con 24 mg de pasta (8 mg de AgCl y 16 mg de Na_xMnO_2) sobre placas de grafito de 2,8 x 2,8 cm. Es decir, una proporción masa/superficie de electrodo muy inferior. En nuestro caso la proporción es de unos 80 mg/cm², mientras que en el trabajo de Chen et al. es de 1,02 mg/cm² en el electrodo de pasta de AgCl y 2,04 en el electrodo de pasta de Na_xMnO_2 .

Analizando los resultados exclusivamente con respecto a los cloruros, éstos son 57,4-35,5/58,5 mg de cloruros retenidos por cada 0,33 g de electrodo de AgCl. Por tanto, se retienen 105 mg de cloruros por gramo de electrodo de pasta de AgCl.

En la siguiente tabla se comparan los resultados de retención por cm² de nuestros electrodos de pasta con los de la bibliografía [11], para una corriente de 100 mA.

	Pasta con 80% AgCl	Pasta con 60% AgCl	Pasta 80%AgCl (Chen 2017)
Retención de cloruros (mg)	36,8	33,1	105
Masa electrodo (g)	1,9708	1,7052	1
Superficie (cm ²)	24	24	1000/1,02 = 980
Retención (mg/cm ²)	1,53	1,38	0,107

Tabla12. Comparación de la capacidad de retención por cm² con resultados bibliográficos

Aplicación a un caso práctico

Extrapolando nuestros resultados, podemos suponer que la retención de cloruros podría disminuir hasta la mitad de los valores obtenidos tras los primeros 30 ciclos, quedando, para el mejor de nuestros resultados (electrodo de alambre de 4,5 mm de diámetro) en unos 12 mg/g para corrientes de 100 mA.

Con este resultado vamos a calcular la capacidad de retención de cloruros con electrodos metálicos de alambre. Suponemos un agua de pozo con 1500 ppm de cloruros, típica de los pozos de la zona del Campo de Cartagena.

Para un litro de salmuera, la eliminación de los 1500 mg requiere, aplicando 100 ciclos de 2400 s (40 minutos) con corriente de 100 mA y eficiencia del 89%, un electrodo de alambre de 1,4 g. El agua quedaría libre de cloruros en un tiempo de unas 70 horas. Utilizando mayores cantidades de plata, por ejemplo, un peso total en electrodos de alambre de 0,7 Kg (500 veces superior), se podrían eliminar los cloruros presentes en 500 L de salmuera en unas 70 horas.

Teniendo en cuenta que la cantidad de plata de los electrodos que se pierde es despreciable, que el proceso se puede acelerar aplicando mayores intensidades de corriente, aunque lleve consigo pérdida de eficiencia de la corriente eléctrica, y que la energía eléctrica necesaria puede ser fotovoltaica, consideramos que este proceso de desalación es técnicamente viable.

Si extrapolamos los resultados prometedores de la bibliografía [Chen 2017], con una retención de cloruros estable de 105 mg de cloruros por gramo de electrodo, con 1g de pasta de AgCl (980 cm²) se podría tratar 1 Litro con 1500 ppm de cloruros en 15 ciclos de 40 minutos. Necesitaríamos por tanto 10 horas de electrolisis a 100 mA por cada 1500 mg de cloruros por gramo de electrodo.

CONCLUSIONES

Se han realizado experimentos con tres tipos de electrodos: de plata metálica, de fieltro de grafito con plata depositada sobre él por electroplateado y de pasta de AgCl-C sobre papel de grafito. De estos electrodos, se observa que el electrodo de fieltro con plata electrodepositada es inestable, perdiendo la plata en el primer experimento de oxidación de la misma.

- Con respecto a los electrodos de plata metálica, se han utilizado en dos configuraciones: alambre de 0,45 mm de diámetro y 1,35 metros, con una masa de plata de 3,32 gramos y superficie de 19,085 cm²; electrodo de placa de plata de dimensiones 2,15 x 0,95 x 0,05 cm³, con superficie de 12,76 cm² por cada cara y masa de plata de 6,84 gramos. Las conclusiones extraídas de los experimentos realizados con estos electrodos han sido las siguientes:
- La oxidación de los electrodos de plata metálica a AgCl presenta una diferencia de potencial con respecto al contraelectrodo de titanio (donde se produce la reducción de los iones hidronio) de 0,8 Voltios. En los experimentos realizados a 50 mA, este potencial se mantiene estable durante el paso de 180 Cul para el electrodo de alambre y 120 Cul para el electrodo de placa. En este periodo se produce la oxidación de la plata con una eficiencia de corriente cercana al 100%. Tras esta etapa, la diferencia de potencial asciende paulatinamente y comienza a competir en el electrodo de plata la reacción de oxidación del agua, por lo que la eficiencia de la corriente para la retención de cloruros disminuye.
- Tras la etapa de oxidación a AgCl (carga de los electrodos), se realiza la descarga de los mismos, o, dicho de otra manera, la reducción del AgCl depositado hasta Ag⁰ y Cl⁻(aq). Ésta se produce al aplicar una diferencia de potencial frente al contraelectrodo de titanio (donde se produce la oxidación del agua) de 1,4 voltios. El potencial se mantiene estable mientras queda cloruro de plata sobre la superficie del electrodo, con una eficiencia cercana al 100%. Cuando éste se agota, el potencial sube hasta 1,9 voltios y comienza la reducción de los iones hidronio sobre el electrodo de plata.
- La relación entre la capacidad de carga de los electrodos y su superficie alcanza un valor de 9,4 Cul/cm², independientemente de la forma del electrodo metálico.
- En la descarga de los cloruros sobre el electrodo, reduciendo la plata al máximo, se ha comprobado que el porcentaje de pérdida de material es prácticamente igual a cero, por lo que la reversibilidad de estos electrodos metálicos en la oxidación y la reducción es total.
- Se han realizado series de 3 ciclos de cargas y descargas en la zona de máxima eficiencia, observando un ligero aumento de peso de los electrodos tras la serie de 3 ciclos (inferior al 0,1%). Este aumento se debe a que las etapas de descarga

de cloruros han transcurrido con una eficiencia ligeramente inferior a las etapas de carga.

Con respecto a los electrodos de pasta de AgCl con grafito, se han probado diferentes soportes y diferentes relaciones AgCl:C. Los soportes han sido papel de grafito, titanio metálico y fieltro de grafito. Las proporciones AgCl:C han sido 8:1 y 2:1. Las conclusiones extraídas de los experimentos realizados han sido las siguientes:

- El comportamiento eléctrico de los diferentes soportes en la oxidación y reducción de la plata contenida en la pasta ha sido el mismo. El electrodo con soporte de papel de grafito muestra mejor adherencia hacia la pasta, por lo que ha sido el soporte seleccionado.
- Los potenciales observados para las reacciones de oxidación $\text{Ag}^0(\text{s}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$ y reducción $\text{AgCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}^0(\text{s})$ han sido los mismos que los medidos en los electrodos de plata metálica, 0,8 y 1,4 Voltios respectivamente.
- Estos electrodos de pasta de AgCl requieren reducirse previo a su utilización para eliminar cloruros de la disolución. Se han realizado descargas de cloruros paulatinas hasta el 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 80% de eliminación del contenido de cloruros en la pasta. Las eficiencias de la corriente de los procesos de descarga son cercanas al 100%.
- Se han realizado cargas paulatinas a 50 mA, posteriores a las descargas anteriores, observando menor eficiencia de corriente (en torno al 70%), y ligeramente superiores para el electrodo con composición AgCl:C = 2:1. Los procesos de carga no consiguen recuperar todos los cloruros que se han soltado previo en la descarga. Para descargas a partir del 40% se obtienen recuperaciones del 20% de cloruros iniciales presentes en la pasta. Esta ha sido la situación de descarga de partida seleccionada para nuestros experimentos.
- Estos electrodos funcionan bien para porcentajes de reducción de la pasta de hasta el 50%, para una reducción superior la pasta comienza a perder su compactación y se produce una pérdida de material por desgrane. Esto, además, se ve favorecido a intensidades de corriente más altas.
- En los experimentos de carga de cloruros realizados a 50 mA, el potencial se mantiene estable durante el paso de 75 Cul para el electrodo de pasta de proporción AgCl:C = 8:1 y 63 Cul para el electrodo de proporción AgCl:C = 2:1. En este periodo se produce la oxidación de la plata con una eficiencia de corriente cercana al 100%. Tras esta etapa, el potencial sube bruscamente para volver a estabilizarse en un potencial de alrededor de 1,9V. Aquí, se produce al mismo tiempo la reacción de electrolisis del agua, por lo que la corriente eléctrica se reparte para ambas reacciones y la eficiencia baja bruscamente hasta alrededor del 65%.

- Los procesos de carga de los electrodos a 100 mA transcurren con recuperaciones de cloruros inferiores a los conseguidos a 50 mA, y con eficiencias de corriente también inferiores.
- Se han realizado 3 ciclos de carga y descarga sucesivos en ambos electrodos, observándose una disminución de la capacidad de carga de los electrodos en ciclos sucesivos. Esta observación concuerda con los resultados expuestos en la bibliografía para este tipo de electrodos [11].

Tras los resultados obtenidos en los ensayos realizados en el laboratorio, se puede decir que, en términos generales, como capacidad de retención de cloruros por unidad de superficie, rendimiento eléctrico, resistencia mecánica y a altas corrientes de paso, que los electrodos metálicos se comportan mejor que los de pasta.

- En términos de retención de cloruros por gramo de electrodo, el electrodo metálico de alambre presenta la mayor capacidad, en torno a 20 mg/g. Le siguen los de pasta, que retienen unos 14 mg/g y por último el metálico de placa, que retiene 6,5 mg/g debido a que sólo interviene una de sus caras en el proceso electrolítico.
- Los datos sobre capacidad de carga de este tipo de electrodos que aparecen en la bibliografía [11] son muy superiores a los aquí obtenidos (57 mg/g). La diferencia estriba en una relación masa/superficie de los electrodos muy diferente. En nuestro caso es de 80 mg de pasta por cm^2 , mientras que en la bibliografía es de 1 mg/cm^2 .
- Tras el análisis de nuestros resultados y la comparación con los publicados en la bibliografía [11], se concluye que se recomienda la construcción de electrodos de pasta con menor proporción masa/superficie para la obtención de mayores capacidades de retención de cloruros por gramo de electrodo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] World Water Council, *Visión Mundial del agua – Resumen ejecutivo*. Disponible en:
http://www.worldwatercouncil.org/fileadmin/wwc/Library/Publications_and_reports/Visions/SpanishExSum.pdf
- [2] Farmer, J.C.; Fix, D.V.; Mack, G.V.; Pekala, R.W.; Poco, J.F.; *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 159-169.
- [3] <https://www.aguasresiduales.info/revista/noticias/la-desionizacion-capacitiva-una-tecnologia-que-multiplica-la-eficiencia-de-las-planta-GOQnf>
- [4] Khawaji, A.D.; Wie, J.M.; Khan, T., *Proceedings of IDA World Congress on Desalination and Water Reuse, Vol. II, Madrid, Spain, October 6-9, 1997*, 3-19.
- [5] Khawaji, A.K.; Kutubkhanah, I.K.; Wie, J-M.; *Desalination* **2008**, 221, 47–69.
- [6] [Fonseca 1995] Fonseca C., Traverse A., Tadjeddine A., Cunha Belo M.; A characterisation of titanium anodic oxides by X-ray absorption spectroscopy and grazing X-ray diffraction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 388, pp. 115-122 (1995).
- [7] Solar R.J.; *Corrosion resistance of titanium surgical implant alloys: a review, Corrosion and degradation of implant materials, ASTM STP 684*, Syrett B.C., Acharya A., Eds., ISBN 04-684000-27, American Society for Testing and Materials, Baltimore, EEUU, pp. 259-273 (1979).
- [8] Pan J., Thierry D., Leygraf C., *Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application, Electrochimica Acta*, 41, pp. 1143-1153 (1996).
- [9] D. Rodríguez Rius, *Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña (2000)*. <https://upcommons.upc.edu/handle/2117/93346>
- [10] Ghyselbrecht K., Huygebaert M., Van der Bruggen B., Ballet R., Meesschaert B., Pinoy L.; *Desalination of an industrial saline water with conventional and bipolar membrane electrodialysis. Desalination* 318, 9 – 18 (2013).
- [11] Chen F., Huang Y., Guo L., Ding M., Ying Yang H.; *A dual-ion electrochemistry deionization system based on AgCl-Na_{0,44}MnO₂ electrodes. Nanoscale* 9, 10101 – 10108 (2017).
- [12] Pasta M., Colin D W., Yi Cui, La Mantia F.; *A Desalination Battery. Nanoletters* January 23 (2012).

[13] F. Sauvage, L. Laffont, J.-M. Tarascon, and E. Baudrin.; Study of the Insertion/Deinsertion Mechanism of Sodium into $\text{Na}_0.44\text{MnO}_2$. *Inorg.Chem.* 2007, 46, 3289-3294 (2007).

[14] Lee J., Yu S-H., Kim C., Sung Y-E., Yoon J.; Highly selective lithium recovery from brine using a MnO_2 -Ag battery. *RSC Publishing. Chem. Phys.* 15, 7690-7695 (2013).