

**RESPUESTA ELECTROQUÍMICA
A LOS PROBLEMAS MEDIOAMBIENTALES
DE LA PRODUCCIÓN Y
ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA**

J. Ortega
Instituto de Energías Renovables
CIEMAT

Un 90 % de la energía primaria utilizada por el hombre se basa en la combustión de materiales ricos en carbono, dando como residuo gaseoso principalmente anhídrido carbónico, CO_2 . En 1990 se quemaron 2.3 Gt de carbón mineral, 2.5 Gt_{eq} de petróleo, 1.1 Gt_{eq} de gas natural y 0.9 Gt_{eq} de biomasa. El consumo de biomasa se produjo principalmente en países subdesarrollados.

En el proceso de combustión se produce, además de anhídrido carbónico (principal agente del denominado efecto invernadero), vapor de agua (por combustión del hidrógeno contenido en el combustible), anhídrido sulfuroso, SO_2 , (por combustión de las impurezas de azufre), óxidos de nitrógeno, NO_x , (debido a que la combustión se realiza en una atmósfera que contiene oxígeno y nitrógeno) y residuos sólidos (formados por cenizas y carbonilla)

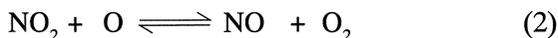
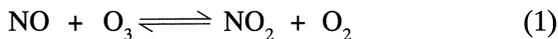
Los óxidos de azufre y nitrógeno tienen gran influencia sobre nuestra salud (problemas respiratorios y epidérmicos), la salud de nuestros bosques, cultivos, lagos y ríos (lluvia ácida) y la estabilidad de la capa de ozono.

Para comprender mejor estos problemas medioambientales que afectan al equilibrio ecológico de nuestro planeta intentaremos hacer una resumida descripción de los mismos.

ÓXIDOS DE NITRÓGENO.- A altas temperaturas, 2000 K, el nitrógeno reacciona directamente con el oxígeno por el mecanismo propuesto por Zeldovich (Yakov B. Zeldovich, del Instituto de Química de Moscú). A temperaturas más bajas también se producen óxidos de nitrógeno por procesos catalíticos en las paredes metálicas de las cámaras de combustión o por la participación de radicales OH y radicales hidrocarburos. Aunque el producto principal que se obtiene en la combustión del nitrógeno es el óxido nítrico, NO, debido a reacciones secundarias también se producen el óxido nitroso, N_2O , y el anhídrido nitroso, NO_2 .

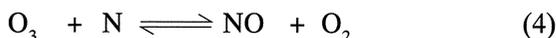
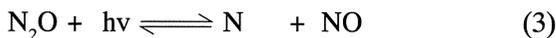
Tanto el óxido nítrico como el anhídrido nitroso se transforman posteriormente en la tropósfera en ácido nítrico. El óxido nitroso es mucho más inerte con una vida media en la atmósfera de unos 150 años.

Está demostrado que el óxido nítrico en la estratosfera participa muy activamente en la destrucción de la capa de ozono de acuerdo con el siguiente mecanismo,



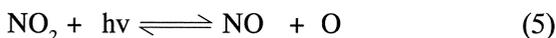
iniciándose de nuevo la reacción en cadena.

El contenido de oxido nitroso en la atmósfera aumenta un 0.3 % anualmente contribuyendo al efecto invernadero en la troposfera y colaborando en la destrucción de ozono en la estratosfera.



Iniciando las moléculas de oxido nítrico producidas en la reacciones (3) y (4) la destrucción catalítica del ozono de acuerdo con las reacciones (1) y (2). La concentración actual de oxido nitroso en la atmósfera es de 0.313 ppmv.

Gran parte del oxido nítrico producido en la combustión se oxida a anhídrido nitroso, NO_2 , en la troposfera, el cual por un proceso fotoquímico puede llegar a producir ozono.



Así pues, los oxidos de nitrógeno producidos en los procesos de combustión pueden producir en la troposfera efecto invernadero, lluvia ácida y formación de ozono y en la estratosfera contribuir a la destrucción de la capa de ozono que nos protege frente a la radiación ultravioleta.

De las mas de 100 millones de toneladas de oxidos de nitrógeno que el hombre produce anualmente mas de un 50 % se produce en los motores de explosión utilizados en el transporte. La flota aérea en continuo aumento y que vuela a elevada altura inyecta directamente en la estratosfera la mayor parte del oxido nítrico producido en sus sistemas de propulsión, colaborando muy significativamente a la destrucción del ozono.

ÓXIDOS DE AZUFRE.- Todos los combustibles fósiles contienen en mayor o menor grado compuestos de azufre que producen en la combustión anhídrido sulfuroso, SO_2 , pues el monóxido de azufre reacciona a temperatura ambiente con el oxígeno atmosférico,

La cantidad de azufre emitido a la atmósfera en los procesos de combustión es de unos 100 millones de toneladas por año, lo que representa unos 300 millones de toneladas de ácido sulfúrico en forma de lluvia ácida. El ácido sulfúrico se forma en la troposfera por oxidación e hidratación de anhídrido sulfuroso.

Tanto el ácido sulfuroso como el ácido sulfúrico producen en la atmósfera aerosoles, los cuales dispersan la radiación solar aumentando significativamente la reflectividad de las nubes. Ambos efectos, dispersión y reflexión, se contraponen al efecto invernadero. Ya se han programado varios modelos para compensar el efecto invernadero basándose en la producción de aerosoles de ácido sulfúrico sobre nuestros océanos. En estos modelos se toma como tiempo de residencia en la atmósfera de los aerosoles de ácido sulfúrico entre 5 y 7 días.

Desde el punto de vista del efecto invernadero la emisión de anhídrido sulfuroso es beneficiosa ya que aminora este efecto al aumentar la reflectividad de nuestra atmósfera, pero sus efectos son devastadores sobre ríos, lagos, pantanos, bosques y todo tipo de cultivos.

ANHÍDRIDO CARBÓNICO.- El principal producto de la combustión de carbones, petróleo, gas natural y biomasa es el anhídrido carbónico, CO_2 . La cantidad de CO_2 producido por Kw.h es inversamente proporcional al hidrógeno contenido en el combustible. El gas natural produce un 50 % menos de CO_2 que los carbones mas puros para generar la misma cantidad de energía. Por lo tanto, la sustitución de carbones por gas natural es un medio para reducir el efecto invernadero.

La naturaleza tiene sus propios mecanismos de generación y fijación de anhídrido carbónico, lo cual ha permitido mantener un cierto equilibrio durante miles de años. Este equilibrio ha sido roto bruscamente en los últimos decenios de la denominada era industrial por el gran consumo energético, basado en la combustión. De 260 ppm de anhídrido carbónico que contenía nuestra atmósfera en la época pre-industrial hemos pasado a la 340 ppm con un crecimiento anual en 1993 de 2 ppm. Este ritmo de crecimiento tiende a aumentar vertiginosamente con la incorporación de países subdesarrollados altamente poblados, China, India etc., al desarrollismo actual basado en la generación de energía por combustión.

Actualmente la emisión antropogénica de CO_2 se estima en 22.4 ± 4 Gt, mientras que su fijación por fotosíntesis terrestre y marina es de 11 ± 3 Gt. Existe otro mecanismo de fijación de CO_2 basado en la metamorfosis de las rocas, aunque este mecanismo solo representa la fijación de 0.3 Gt. Así pues, en la actualidad unas 12 Gt de anhídrido carbónico se suman anualmente a las 2100 GT que contiene nuestra atmósfera. El contenido de carbono en la atmósfera, en forma de anhídrido carbónico, es muy similar al contenido por la biomasa de nuestros bosques. Ambas cantidades son muy inferiores a las reservas de com-

bustibles fósiles susceptibles de explotación, las cuales contienen 4000 Gt de carbono. La incorporación de este carbono en la atmósfera en forma de anhídrido carbónico sextuplicaría la concentración actual.

El anhídrido carbónico absorbe radiación infrarroja con longitud de onda en torno a los 10 μm , precisamente la que en mayor proporción emite la superficie terrestre en su proceso de disipación de calor. Al no permitir el anhídrido carbónico que esta radiación infrarroja abandone nuestro planeta, este se recalienta y aumenta su temperatura tanto mas cuanto mas anhídrido carbónico contenga la atmósfera.

ENERGÍAS MENOS CONTAMINANTES.- El 90 % de nuestra producción energética se basa en la combustión de materiales que contienen carbono y la combustión de estos materiales siempre da lugar a unos residuos gaseosos que contienen anhídrido carbónico y en menor proporción óxidos de azufre y nitrógeno. En la combustión también se producen residuos sólidos (escorias, cenizas, carbonillas y aerosoles) de fuerte impacto medioambiental muy localizados en las zonas de producción y consumo intensivo de energía (zonas adyacentes a centrales térmicas y zonas densamente pobladas).

Existen técnicas para separar los óxidos de nitrógeno y azufre de estos efluentes gaseosos, pero su coste es muy alto llegando a encarecer la energía producida entre un 50 % y un 100 %. La retención almacenamiento, transporte y ubicación final del anhídrido carbónico producido en la combustión es impracticable desde el punto de vista económico y energético. Se consume en todos estos procesos de descontaminación mas energía de la generada útil para el consumo.

Al no poder resolver los problemas de contaminación generados en la combustión por el tratamiento de sus efluentes gaseosos, se deben de replantear los sistemas de producción de energía a fin de aminorar a medio plazo y finalmente suprimir la emisión de estos contaminantes que amenazan el equilibrio de nuestro ecosistema. La disminución de la emisión de anhídrido carbónico se puede conseguir bien aumentando el rendimiento de los sistemas de combustión o bien quemando combustibles con mayor contenido de hidrógeno. El aumento de rendimiento disminuye la emisión de anhídrido carbónico pero aumenta la de óxidos de nitrógeno. La sustitución de carbones de bajo contenido en hidrógeno por gas natural puede llegar a reducir la emisión de anhídrido carbónico un 50 %, y parece ser que en esa dirección se trabaja actualmente en los países desarrollados.

Para en un futuro evitar la emisión a la atmósfera de anhídrido carbónico hemos de renunciar de los sistemas de quemado de combustibles fósiles, lo que no quiere decir renunciar a estos combustibles. Los combustibles fósiles nos están suministrando y seguirán suministrandonos en el futuro materiales muy valiosos para nuestros sistemas de comunicación, viviendas, vestimenta, calzado, ornamentación, fármacos, medios de transporte, etc. sin emisión de anhídrido carbónico. El no quemar estos materiales nos lo agradecerán las futuras generaciones, pues le dejamos una materia prima muy difícil de sustituir.

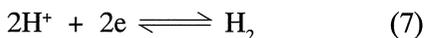
Para sustituir los actuales sistemas de combustión hemos de desarrollar las energías renovables (hidroeléctrica, solar, eólica, etc) y la energía nuclear (fisión y fusión), de tal modo que su impacto ambiental sea mucho menor que los sistemas de combustión. La energía hidroeléctrica es la que ofrece las máximas ventajas y su desarrollo a escala mundial debía potenciarse. El problema de la energía hidroeléctrica es su escasez, la demanda actual de energía supera muchísimo su capacidad de producción. Los países desarrollados ha llegado al límite de sus posibilidades y los países subdesarrollados carecen de medios para explotar sus reservas hidroeléctricas. Sería muy conveniente globalizar los problemas energéticos pues su solución nos afecta a todos. La energía solar y eólica son intermitentes dependiendo de las variables e imprevisibles alteraciones climáticas. El desarrollo de estas energías depende de los sistemas de almacenamiento energético. Igualmente la energía nuclear depende en cierta medida de la existencia de sistemas de almacenamiento de energía eficaces técnica y económicamente. Los reactores nucleares deben trabajar largos períodos de tiempos sin paradas y en un régimen bastante constante, haciendo necesario los sistemas de almacenamiento de energía en los picos de bajo consumo.

En estas circunstancias se perfilan dos tipos de energía como las mas apropiadas para ser utilizadas en transporte, calefacción, industria etc., la electricidad y el hidrógeno. Ambos pueden coparticipar en la sustitución de los actuales sistemas basados en la combustión de materiales fósiles. Ambos son completamente renovables: la electricidad consiste en una separación de cargas en los puntos de producción que se neutralizan durante su consumo, el hidrógeno se obtiene del agua en la que se convierte cuando se utiliza como combustible.

La electricidad tiene dos puntos débiles su transporte y su almacenamiento. Las fuerte perdidas que se producen actualmente en el transporte de electricidad serán reducidas con el uso de superconductores. El almacenamiento de electricidad tiene mas difícil solución y este es un campo donde la electroquímica trabaja muy activamente. El hidrógeno presenta mejores perspectivas para el almacenamiento energético; el hidrógeno licuado almacena por unidad de

peso mil veces mas energía que un acumulador eléctrico y por unidad de volumen cincuenta veces; y el hidruro de titanio almacena por unidad de volumen 150 veces mas energía que un acumulador eléctrico y por unidad de peso 50 veces. El desarrollo de una infraestructura apropiada de suministro de hidrógeno es un prerrequisito para el desarrollo de las energías renovables, especialmente la fotovoltaica.

LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA.- En un sistema energético donde el electrón (electricidad) y el protón (hidrógeno) son los principales protagonistas, la electroquímica tiene un campo de acción primordial. Ambos protagonistas se complementan y llegan a alcanzar un cierto efecto sinérgico. El hidrógeno se puede obtener del agua suministrando electrones, y en la pila de combustible el los devuelve convirtiéndose en agua. Esto se puede esquematizar diciendo que la obtención de hidrógeno es un proceso donde los protones son neutralizados



y en la pila de combustible el hidrógeno nos devuelve los electrones convirtiéndose en protones.

Desgraciadamente no existen yacimientos de electrones ni de hidrógeno y estas energías que deben satisfacer nuestras necesidades tienen que ser obtenidas de otras energías primarias.

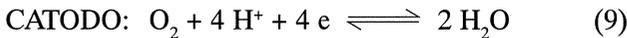
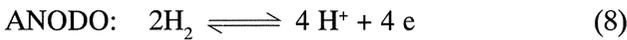
La energías eólica y solar pueden suministrar los electrones para la producción de hidrógeno. La energía solar presenta mejores características para ser utilizada en la producción de hidrógeno, puesto que mediante sistemas fotovoltaicos se generan directamente los electrones (no es necesario transformar la energía mecánica de los aerostatos en energía eléctrica) y con sistemas térmicos se proporciona el calor necesario para optimizar la electrolisis del agua.

La electrólisis del agua fue realizada por primera vez en el siglo XVIII y su tecnología fue utilizada a escala industrial en la primera mitad del presente siglo. En la segunda mitad del siglo XX el petróleo y el gas natural sustituyeron al agua como materia prima para la obtención industrial de hidrógeno. El proceso se basa en una combustión parcial de estos hidrocarburos obteniéndose como productos finales hidrógeno y anhídrido carbónico. Al no ser los hidrocarburos una materia prima renovable y dar lugar a la emisión de anhídrido car-

bónico, es cuestión de tiempo el que el agua vuelva ser la materia prima para la obtención de hidrógeno.

La obtención de hidrógeno por electrólisis del agua se realiza muy eficientemente utilizando como electrólito disolución acuosa de hidróxido potásico al 30 %, una densidad de corriente entre 0.1 y 0.3 A cm⁻², temperatura entre 70 y 90°C y un potencial entre 1.8 y 2.2 V. El rendimiento obtenido varía entre un 70 y un 80 %, puesto que el potencial teórico es de 1.5 V. La investigación electroquímica para mejorar el rendimiento de estos electrolizadores se orienta hacia el desarrollo de nuevos diafragmas y membranas a fin de disminuir la resistencia óhmica, la disminución de los sobrevoltajes (anódico y catódico) utilizando electrodos de nuevos materiales y apropiado diseño y optimizar los sistemas de evacuación de los gases producidos (oxígeno e hidrógeno).

La combustión de hidrógeno no produce óxidos de carbono ni azufre, pero sigue produciendo óxidos de nitrógeno. La electroquímica ofrece un proceso en las denominadas celdas de combustible, donde el hidrógeno es transformado en agua y energía eléctrica sin la formación de óxidos de nitrógeno. En una celda de combustible el hidrógeno en el ánodo se convierte en protones espontáneamente e inyecta electrones en el circuito externo, y en el cátodo el oxígeno capta los electrones procedentes del ánodo, a través del circuito externo, y reacciona con los protones produciendo agua.



Dentro de la celda de combustible la corriente es transportada por los protones y en el circuito externo por los electrones. El rendimiento de estas celdas no está condicionado por el ciclo de Carnot y se obtienen valores superiores al 50 %.

FUTURO ENERGÉTICO DE LA ELECTROQUÍMICA.- La producción fotovoltaica de hidrógeno está integrada por tres componentes: el sistema fotovoltaico que transforma la energía luminosa en electricidad, el sistema térmico que aprovecha el calor solar para mantener el electrólito a la temperatura apropiada y el sistema de electrólisis que transforma la energía eléctrica en energía química en forma de hidrógeno.

Honda y Fujishima han demostrado que es posible realizar en una sola etapa la descomposición del agua, en oxígeno e hidrógeno, mediante energía

luminosa en una celda foto electrolítica. La celda fotoelectrolítica consistía en un fotoánodo semiconductor ($n\text{-TiO}_2$), un cátodo de platino y como electrólito disolución acuosa de potasa. Cuando un fotón incide sobre el semiconductor se inyectan huecos en el electrólito oxidando los iones hidroxilo a oxígeno y los electrones son conducido a través del circuito externo al cátodo, donde reaccionan con el agua para dar hidrógeno. En el sistema fotoelectroquímico se funden el sistema fotovoltaico con la celda de electrólisis dando lugar a una simple celda.

Los sistemas fotovoltaicos y los fotoelectroquímicos se basan en la propiedad que tienen los semiconductores de transferir la energía la energía de los fotones, energía luminosa, a sus electrones de valencia, los cuales pasan, por efecto de esta energía, a la banda de conducción. La irrupción de estos materiales semiconductores en la electroquímica se produjo en la década de los sesenta, cuando Brattain y Garret (Bell Laboratory) estudiaron, bajo iluminación, las propiedades físicas de la interfase semiconductor-electrólito. Rápidamente se incorporaron a estos estudios brillantes electroquímicos de la talla de Gerisher y Memming, que colaboraron muy efectivamente para relacionar la física de estado sólido de los semiconductores con la química física de los procesos electroquímicos; había que relacionar la "SPACE-CHARGE REGION" del semiconductor con la DOBLE CAPA ELÉCTRICA del electrólito y describir el proceso de transferencia de carga entre ambos. El desarrollo de esta electroquímica física ha sido en los últimos años vertiginoso y sus aplicaciones tecnológicas son objeto de numerosísimos trabajos.

La electroquímica tiene dos campos de actuación en la aplicación tecnológica de los semiconductores :

- 1) Preparación de estos semiconductores en forma de películas delgadas.
- 2) Optimizar el funcionamiento de la unión semiconductor- electrólito para convertir la energía luminosa (solar) en energía eléctrica o química (H_2).

En ambos campos se presentan múltiples y difíciles problemas que el trabajo, la inteligencia y la imaginación de los futuros electroquímicos tendrán que resolver.

BIBLIOGRAFÍA

- Long-term Strategies for Mitigating Global Warming (International Institute of Applied Systems Analysis); *Energy*, 18(5), 401 (1993)
- Does Fossil Fuel Combustion lead to Global Warming; S. E. Schwarz; *Energy*, 18(12), 1229 (1993).
- Los gases del efecto invernadero; G. Lambert; *Mundo Científico*, 12(126), 648 (1992)
- Ozone Depletion in Antarctica on 1991; D.I. Hofman, S.I. Oltman, J.M. Harris, S. Solomon, T. Dashler, B.J. Johnson; *Nature*, 359, 283 (1992)
- Electrolysis as a Source of Hydrogen and Oxygen; *Nuclear Engineering*, 63(Nº 71) 45 (1963).
- Nine Years of Research and Development of Advanced Water Electrolysis; H. Wendt; *J. Appl. Electrochem.*, 18, 1 (1988).
- Fuel Cells and Electrochemical Energy Storage; A.F. Sammells *J. Chem. Ed.*, 60(4), 320 (1983).
- Energy Development and its Effect on the Environment; Yu. A. Izrael; *Energy* 12(11), 969 (1987).
- Electrochemistry of Fuel Cells for Transportation Application; E.R. Gonzalez, S. Srinivasan; *J. Hydrogen Energy*, 9, 215 (1984)
- How Metals Store Hydrogen; G.D. Sandroch, E. Lee Huston *Chemtech*, 754 (1982).
- The Cutting Edge of Electrochemistry; A.K. Vijh; *Chemtech*, 748 (1985).
- Solar Photoelectrolysis with Semiconductor Electrodes; H. Gerischer; "Topics in Applied Physics", 31, 15-169 (1979)
- Photoelectrochemical Cells; R. Hill; *J. Photochem. Photobiology, A: Chemistry*, 51, 45 (1990).
- Photoelectrochemistry: Application to Solar Energy Conversion; A. J. Nozik; *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 29, 189-222 (1978).
- The Conversion of Light and Water to Hydrogen and Electric Power J.O.M. Bockris, R.K. Kainthla; *J. Hydrogen Energy*, 13, 375 (1988)