

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 082**

51 Int. Cl.:

C25B 1/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2016 PCT/EP2016/050379**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2016 WO16110597**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2016 E 16700274 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 3242963**

54 Título: **Un proceso electroquímico para preparar un producto de reacción de un elemento metálico o metaloide**

30 Prioridad:

09.01.2015 EP 15150649

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.02.2019

73 Titular/es:

**VITO NV (100.0%)
Boeretang 200
2400 Mol, BE**

72 Inventor/es:

**DOMINGUEZ BENETTON, XOCHITL;
ALVAREZ GALLEGO, YOLANDA;
PORTO-CARRERO, CHRISTOF;
GIJBELS, KATRIJN y
RAJAMANI, SUNITA**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 702 082 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un proceso electroquímico para preparar un producto de reacción de un elemento metálico o metaloide

5 La presente invención se relaciona con proceso electroquímico para recuperar productos de reacción de un elemento metálico o un elemento metaloide o una mezcla de dos o más de estos de al menos un compuesto precursor soluble en agua que comprende el elemento metálico o un elemento metaloide o dos o más de estos, en la forma de nanopartículas de al menos un producto de reacción, de acuerdo con el preámbulo de la primera reivindicación.

10 La presente invención se relaciona además con nanopartículas, particularmente nano cristales obtenidos con ese proceso y con un dispositivo para llevar a cabo el proceso de la invención.

Antecedentes de la invención.

15 Las nanopartículas y sus compuestos exhiben propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y químicas no convencionales con respecto a las partículas en fase masiva y los cristales macroscópicos. Por lo tanto, ofrecen propiedades nuevas o mejoradas para su aplicación en una amplia variedad de campos que van desde la catálisis, cosmética, textiles, nanoelectrónica, componentes de alta tecnología y aparatos de protección, hasta productos farmacéuticos, usos médicos, sensores y diagnosticadores. En los tamaños más pequeños (por ejemplo < 20-50 nm), las propiedades de las nanopartículas varían típicamente irregularmente y son específicas para cada tamaño (en Rao C.N.R., Thomas P.J., Kulkarni G.U., Nano crystals: Synthesis, Properties and Applications). Independientemente del método usado para su preparación, muchos son los retos a superar, como el control del crecimiento de las partículas, la cristalinidad, la estabilidad y la reproducibilidad. Un procedimiento de síntesis de alta calidad debería producir convenientemente nanopartículas con una distribución de tamaño controlada, frecuentemente se aspira a una distribución de tamaño estrecha. Cuanto más estrecha sea la distribución de tamaños, más atractivo será el procedimiento de síntesis. Los mejores procedimientos de síntesis disponibles actualmente producen nanocristales con una distribución de tamaño de aproximadamente 5 %. El control de la forma es además una característica importante. Se prefieren los métodos de síntesis que proporcionan nanopartículas cristalinas, así como también los métodos que proporcionan estabilización de la forma. Particularmente, se prefieren los métodos de síntesis que no empleen disolventes peligrosos, con la idea de la sostenibilidad medioambiental.

Los métodos modernos para sintetizar nanopartículas amorfas o cristalinas pueden incluir etapas de reacciones químicas, así como también etapas biológicas y de tratamientos físicos. Los métodos químicos para producir nanopartículas cristalinas ofrecen la ventaja sobre los métodos físicos de que pueden usarse condiciones de reacción más leves. Puede lograrse un mejor control, en comparación con los métodos puramente biológicos. Los métodos químicos típicamente emplean las etapas de sembrar cristales, permitir que tenga lugar el crecimiento de partículas y finalizar el crecimiento de partículas una vez que se ha obtenido el tamaño de partícula deseado. Dado que estas etapas frecuentemente son inseparables, la síntesis se inicia a menudo al proporcionar un precursor de nanocristales, un disolvente y agentes de terminación (de remate). La síntesis electroquímica se emplea frecuentemente para la producción de nanocristales metálicos de valencia cero, mediante las etapas de disolución oxidativa de un ánodo, migración de iones metálicos al cátodo y reducción al estado de valencia cero, nucleación seguida de crecimiento de partículas, adición de agentes de remate (típicamente sales de amonio cuaternario que contienen alcanos de cadena larga) para inhibir el crecimiento, y precipitación de los nanocristales. El tamaño de los nanocristales puede ajustarse, entre otras cosas, mediante alteración de la densidad de corriente, de la variación de la distancia entre los electrodos, del control del tiempo de reacción, la temperatura y la polaridad del disolvente. Los métodos químicos y electroquímicos clásicos típicamente resultan en la formación de nanocristales que tienen un tamaño de partícula promedio de alrededor de 100 nm. En algunos casos, se ha observado la formación de nanocristales con un tamaño de partícula promedio inferior a 100 nm, sin embargo, estos presentan distribuciones de tamaño y forma altamente polidispersas (no uniformes).

El documento US20060068026 describe un método electroquímico térmico para preparar una suspensión coloidal estable de nanocristales metálicos desnudos o de aleación con metales de valencia cero. El método comprende las etapas de, al menos parcialmente, sumergir en agua esencialmente libre de contaminantes, un ánodo metálico de sacrificio que incluye un material reaccionante metálico esencialmente libre de contaminantes para los nanocristales y un cátodo; y aplicar un potencial de voltaje a través del ánodo y el cátodo para formar una suspensión coloidalmente estable de nanocristales metálicos desnudos compuestos esencialmente de metal del ánodo metálico de sacrificio.

Al analizar los métodos existentes para sintetizar nanopartículas, los inventores se dieron cuenta de que las técnicas existentes pueden considerarse desde una perspectiva diferente. Los precursores químicos de las nano partículas se presentan usualmente en estado disuelto en la solución a tratar, por ejemplo, los precursores químicos se disuelven en una matriz acuosa. La formación de las nano partículas y su conversión en un precipitado sólido estable tiene la consecuencia de que los iones solubles en agua se eliminan de la matriz acuosa. Por lo tanto, el método de síntesis de nano partículas puede considerarse además como un método para eliminar compuestos solubles en agua de una solución y recuperarlos, por ejemplo, como un precipitado sólido.

5 Esto es de especial interés en el campo de la recuperación de materias primas minerales críticas, especialmente aquellas con un alto interés tecnológico, como los elementos de tierras raras (REE) que se usan en la fabricación de dispositivos electrónicos y de telecomunicaciones y aplicaciones de alta tecnología, tecnologías de energía limpia y estratégica e instrumentos de defensa, por nombrar algunos ejemplos. Los REE se clasifican como materias primas críticas no sólo por su amplia aplicabilidad, sino principalmente debido al riesgo de interrupción del suministro y probablemente además por su alto valor económico. Una medida clave para anticipar las vulnerabilidades del suministro de REE es el reciclaje de los productos al final de su vida útil; sin embargo, las posibilidades de reciclaje están lejos de ser suficientes para satisfacer la demanda de REE. A medida que aumenta el riesgo de interrupción del suministro y el valor de REE, otras matrices aún no exploradas empiezan a tener sentido económico para la recuperación.

15 El documento WO 2012115273 A1 describe un método para la extracción y separación de elementos lantanoides y actinoides mediante el contacto de una solución de estos elementos con una nanoestructura que porta un compuesto adsorbente con metales, capaz de funcionar como adsorbente para el metal objetivo. Para recuperar el metal objetivo, el compuesto adsorbente con el metal adsorbido a este se pone en contacto con una solución de retroextracción.

20 Otro método para eliminar especies iónicas de fluidos, por ejemplo de suministros descompuestos de agua, que hace uso de la desionización capacitiva se describe en el documento US2011042219. El método descrito en el documento US2011042219 emplea un sistema de electrodiálisis y/o un sistema de inversión de electrodiálisis que utiliza electrodos de alta superficie, porosos, no Faraday, que no realizan reacciones de transferencia de electrones. El sistema contiene una pila de membranas que incluye membranas de transferencia con el cátodo y membranas de transferencia con el ánodo alternantes, así como también un cátodo poroso y un ánodo poroso. A medida que la energía de corriente directa pasa a través de los electrodos, los cationes y los aniones migran a electrodos opuestos, lo que causa así una separación del agua salina en líneas de corriente concentradas y diluidas. Un condensador de doble capa con una alta capacitancia aparente puede formarse así en cada electrodo. El método es típicamente aplicable en industrias en las que los líquidos pueden requerir la eliminación de especies iónicas, lo que incluye las industrias de agua, productos farmacéuticos y de alimentos y bebidas.

30 Sin embargo, los métodos descritos anteriormente no proporcionan tasas de recuperación verdaderas y económicamente viables, cuando es posible en una forma que permita la reutilización del metal. Los métodos de extracción existentes para la extracción de REE u otros metales críticos de matrices acuosas, por ejemplo, para cumplir los requisitos regulatorios, son insuficientes y necesitan adaptarse para proporcionar un producto comercialmente interesante.

40 El documento US2015/0200082 A1 describe un método de fabricación de partículas de hidróxidos metálicos, tales como indio, estaño, cobre, galio, zinc, aluminio, hierro, níquel, manganeso y litio, o una aleación que contiene al menos un tipo seleccionado de estos metales, en donde las partículas metálicas tienen un diámetro de partícula uniforme de 100 nm. Un electrodo de difusión de gases se sumerge en un electrolito, por ejemplo nitrato de amonio, el ánodo se define por el metal o el óxido metálico conductor. El oxígeno suministrado al cátodo se reduce en la interfase gas-líquido, lo que genera así iones de hidróxido ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$), que causa que el pH aumente a medida que el proceso continúa. El potencial estándar del electrodo (+0.40 V) de la reacción de reducción del oxígeno es superior al potencial estándar del electrodo (+0.01 V) de la reacción de reducción del ión nitrato, la reducción de los iones de nitrato ocurre raramente. Los iones metálicos que eluyen del ánodo durante la electrólisis reaccionan con los iones de hidróxido en la solución electrolítica para formar partículas de hidróxido metálico. Las condiciones alcalinas en las que se lleva a cabo la reacción causan que aumenten los diámetros de las partículas, y obtener hidróxidos metálicos como partículas con un diámetro de partícula deseado uniforme es difícil de lograr. Si se desea, puede estabilizarse el pH y la temperatura del electrolito. Al analizar la morfología de las partículas, pareció que cada partícula consistía en una pluralidad de partículas más pequeñas agregadas para formar una partícula más grande.

55 El documento US-A-3.073.763 describe un método para la producción electrolítica de óxidos de hierro o mezclas de óxidos metálicos que contienen predominantemente óxido de hierro, mediante el uso de un ánodo de hierro y uno o más ánodos metálicos y un cátodo que consiste en un material conductor, por ejemplo, metal o carbono. Como electrolito se usa una solución salina alcalina, cuyos aniones no forman sales insolubles con los metales de los ánodos y tienen una mayor afinidad con hidrógeno que con hierro. En el curso del proceso, los metales en el ánodo se disolverán y entrarán en contacto con el medio alcalino que se ha formado adyacente al cátodo. Si se suministra oxígeno, los iones metálicos se convierten en los óxidos correspondientes en la solución electrolítica, que precipitan en solución como partículas que tienen un gran tamaño de partícula promedio del orden de 100 nm o más. En el proceso del documento US-A-3.073.763 no tiene lugar ninguna reducción del oxígeno.

65 El documento US-A-4.067.788 describe un método para producir polvos metálicos finamente divididos, particularmente polvos de níquel, plata, oro y los metales del grupo del platino, que tienen partículas que varían en tamaño de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 10 micras. El ánodo se hace del metal que se va a dividir finamente como el óxido, el hidróxido o el metal mismo. El ánodo se sumerge en una solución alcalina de una sal,

que tiene un pH típico de entre 8 y 12, el anión de la sal que es soluble cuando se combina con dicho metal. El cátodo es un electrodo de aire catalizado. Dado que los iones metálicos producidos en la superficie del ánodo no reaccionan inmediatamente con los iones hidroxilo de la solución, y dado que los óxidos o hidróxidos insolubles se forman en la solución a una distancia perceptible de la superficie del ánodo, el tamaño de partícula puede controlarse por recirculación del electrolito. Para aumentar aún más el tamaño de partícula del óxido o hidróxido, una porción del material sólido se devuelve a la celda en la que se lleva a cabo el proceso para que sirva como núcleo sobre el que se deposita óxido o hidróxido adicional. La etapa final en el proceso es la reducción química del óxido metálico o hidróxido metálico en el metal finamente dividido, por ejemplo mediante el uso de formaldehído o azúcar invertido.

El documento UA-S-6.235.185 describe un método y un aparato para producir partículas de un compuesto metálico, tal como un óxido metálico o un hidróxido metálico, con diámetros de partículas de no más de 1 micra, particularmente de 1 a 1000 nm, preferentemente de 5 a 100 nm. El término "diámetro de partícula" en la presente descripción significa el diámetro de partícula promedio en volumen de 200 o más partículas observadas mediante un microscopio electrónico de transmisión y una distribución de tamaño de partícula nítida, a partir de una materia prima menos cara y con el uso de una instalación de producción simplificada. Para ello se proporciona una solución electrolítica que contiene iones metálicos como materia prima para las partículas de compuestos metálicos ultrafinos en la cámara del ánodo, una solución electrolítica alcalina se proporciona en la cámara del cátodo. Se aplica un voltaje entre el ánodo y el cátodo para inducir la transferencia de los iones metálicos desde la cámara lateral anódica a la cámara lateral catódica a través de una capa de intercambio iónico. Las partículas de compuestos metálicos ultrafinas se precipitan en la solución electrolítica alcalina de la cámara catódica. Ejemplos de metales adecuados para el método del documento US-A-6.235.185 incluyen litio, magnesio, aluminio, calcio, escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, galio, germanio, rubidio, estroncio, itrio, circonio, niobio, molibdeno, rutenio, rodio, paladio, cadmio, indio, estaño, antimonio, telurio, cesio, bario, tántalo, tungsteno, osmio, platino, oro, mercurio, plomo, bismuto, cerio, neodimio, samario y europio, o sus combinaciones.

El documento US2004/0108220 A1 describe un proceso para la producción de óxidos amorfos y/o cristalinos mezclados de metales con diámetros de partículas medios que varían de 1 a 500 nm, más particularmente metales del tercer al quinto grupo principal o de los grupos secundarios del sistema periódico. Los iones disueltos en un electrolito orgánico de aquellos metales cuyo óxido (mezclado) debe producirse en el electrolito del compartimento del cátodo, se reducen electroquímicamente en el cátodo en presencia de aire como agente oxidante. El compartimento del cátodo se separa del compartimento del ánodo por un diafragma de partición poroso que es permeable a cationes y aniones, pero impide el paso de halógeno elemental del ánodo al compartimento de cátodo. Los electrolitos orgánicos preferidos incluyen alcoholes, polialcoholes o sus mezclas y derivados, cetonas, éteres, nitritos, carbonatos orgánicos y compuestos aromáticos, tetrahidrofurano, acetona, acetonitrilo, tolueno. El electrolito orgánico puede contener pequeñas cantidades de agua, por ejemplo, de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 2 % en peso. El aire que se introduce en forma de pequeñas burbujas, por una parte, proporciona una fina distribución del agente oxidante en el compartimento del cátodo y, por otra parte, contrarresta la formación de óxido metálico sólido en el cátodo al proporcionar una mezcla constante del electrolito y, en su lugar, asegura que las partículas de óxido metálico se descarguen del cátodo y se dispersen en el electrolito.

Aunque en el documento US2004/0108220 A1 se dice que produce partículas de óxidos amorfos y/o cristalinos mezclados de metales con diámetros de partículas medios que varían de 1 a 500 nm, los ejemplos no revelan el tamaño de partícula real obtenido. Además, el proceso implica el uso de un electrolito orgánico y, por lo tanto, no es adecuado, por ejemplo, para recuperar iones metálicos de soluciones acuosas.

El documento WO2013/179553 describe un método de fabricación de un objetivo ITO y un hidróxido metálico. Mientras el uso del cátodo se hace de electrodo de difusión de gases. Un ánodo se hace del material metálico a convertir en hidróxido (pág. 2, par. 0019 última oración) o un hidróxido metálico electroconductor, se sumerge en una solución electrolítica. Ejemplos de soluciones electrolíticas usadas incluyen nitrato de amonio, cloruro de amonio, etc.

El documento US-A-3.073.763 describe un proceso electrolítico para preparar óxidos de hierro o mezclas de óxidos metálicos que contienen más de 80 por ciento molar de óxido de hierro. El ánodo usado se hace de los metales cuyos óxidos deben precipitar y/o de ánodos de un material conductor que, durante la electrólisis, no se disuelven, sino que se rodean por uno o más óxidos de los metales que deben precipitar. Se tiene cuidado de que los metales se disolverán en la proporción deseada y precipitarán en forma de sus óxidos por el álcali formado durante la electrólisis, antes de que los iones metálicos lleguen al cátodo. El cátodo se dispone de manera que un medio alcalino fuerte se forme alrededor del cátodo para lograr la precipitación de los iones metálicos en la forma de sus óxidos antes de que ellos puedan alcanzar el cátodo. El cátodo se construye en forma de un tubo que se perfora por debajo del nivel del electrolito. Los ánodos se separan por tabiques aislantes que no se extienden completamente hasta el cátodo. Como electrolito se usa una solución salina alcalina con una mayor afinidad con hidrógeno que con hierro, mediante disolución del material del que se hace el ánodo y adición de un gas oxidante en el baño. El documento US-A-4.067.788 describe un método para producir polvos metálicos finamente divididos, hidróxidos metálicos y óxidos metálicos, particularmente polvos de níquel, plata, oro y el grupo de los metales de platino, que tienen partículas de un tamaño que varía de aproximadamente 0.5 micras a aproximadamente 10 micras. El ánodo,

que se hace del metal que se debe convertir en un polvo finamente dividido, se consume en el curso del proceso. El ánodo se sumerge en una solución alcalina de una sal, con un pH típico de entre 8 y 12. El cátodo es un electrodo de aire catalizado. El aire se circula a través de la cámara catódica, el oxígeno se convierte en iones de hidroxilo y también se produce hidrógeno.

5 Permanece la necesidad de un proceso electroquímico económicamente viable que permita recuperar de un compuesto precursor soluble en agua que contenga un elemento metálico o metaloide o dos o más de estos, un producto de reacción que contenga el elemento metálico o metaloide o dos o más de estos. Permanece una necesidad particular de un proceso económicamente viable que permita recuperar tales elementos metálicos o
10 metaloides en forma de nano partículas cristalinas de un compuesto o de una mezcla de dos o más compuestos que contengan al menos un elemento metálico o metaloide, en donde las nano partículas cristalinas tengan un diámetro de partícula promedio de 50 nm o menor, preferentemente de 30 nm o menor, con mayor preferencia de 20 nm o menor, con la máxima preferencia de 10 nm o menor o incluso de 5 nm o menor. Más particularmente, permanece una necesidad de un proceso electroquímico que permita producir tales partículas cristalinas con una distribución
15 de tamaño de partícula controlada, preferentemente una distribución de tamaño de partícula estrecha o una distribución de tamaño de partícula denominada monodispersa. Este proceso debe ser adecuado para la recuperación de los elementos metálicos o metaloides comúnmente usados, así como también de aquellos que comúnmente se usan menos.

20 La presente invención por tanto apunta a proporcionar un método económicamente viable para aislar de al menos un compuesto precursor soluble en agua que comprende un metal o un elemento metaloide o dos o más de estos, nano partículas, particularmente nano partículas cristalinas, de al menos un producto de reacción que comprende un metal o un elemento metaloide o dos o más de estos.

25 Esto se logra por la presente invención con un método que muestra las características técnicas de la porción caracterizante de la primera reivindicación.

Para ello el proceso electroquímico de esta invención comprende las etapas de

- 30 - suministrar una solución del compuesto precursor soluble en agua a un catolito a base de agua de un compartimento catódico de una celda electroquímica, equipada con un cátodo que comprende un electrodo de difusión de gases, en donde el electrodo de difusión de gases comprende un material poroso electroquímicamente activo que tiene una superficie BET de al menos 50 m²/g,
35 - ajustar el pH del catolito a un pH que sea menor que la pKa del compuesto precursor soluble en agua,
- suministrar al menos un gas oxidante al electrodo de difusión de gases,
- someter el cátodo a un potencial electroquímico para causar reducción de al menos un gas oxidante en uno o más de los peróxidos, especies reactivas iónicas y/o radicales correspondientes capaces de reaccionar con un catión que comprenda el elemento metálico, o el elemento metaloide o una mezcla de dos o más de estos, para
40 formar nano partículas, particularmente nano cristales, de al menos un producto de reacción con un tamaño de partícula promedio, particularmente, con un tamaño promedio de cristalito igual o inferior 30.0 nm.

Los inventores han observado que someter el cátodo a un potencial electroquímico que se elige de manera que sea capaz de causar la reducción de un gas oxidante suministrado a él, permite inducir una transformación redox, en la superficie electroquímicamente activa del electrodo de difusión de gases del cátodo, en otras palabras, en la
45 superficie electroquímicamente activa del cátodo. Esta transformación redox implica, por una parte, una reducción del gas oxidante y, por otra parte, una oxidación in situ del elemento metálico y/o metaloide contenido en el compuesto precursor soluble en agua, a un estado de oxidación superior. Esto es sorprendente, ya que la persona experta esperaría típicamente que ocurra una reacción de reducción del elemento metálico y/o metaloide en el cátodo. La suposición de que tiene lugar una oxidación in situ de al menos un elemento metálico y/o metaloide se
50 apoya en la observación de que la conductividad del catolito disminuye con un grado creciente de recuperación de iones metálicos o metaloides de la solución acuosa, es decir, una formación creciente de nano partículas, particularmente de nano cristales del producto de reacción. Los inventores además han observado que el al menos un elemento metálico y/o metaloide oxidado que tiene una valencia positiva se adsorbe al menos temporalmente a la superficie electroquímicamente activa del cátodo, y forman de ese modo una interfase con el catolito.

55 El potencial electroquímico o intervalo de potenciales electroquímicos en los que puede ocurrir la reducción del gas oxidante, es bien conocido por la persona con experiencia y se representa por la ecuación de Nernst. La ecuación de Nernst es una ecuación que relaciona el potencial de reducción de una semicelda o el voltaje total en cualquier momento con el potencial del electrodo estándar, la temperatura, la actividad y el cociente de reacción de las reacciones subyacentes y las especies usadas. La ecuación de Nernst puede escribirse como sigue:
60

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad \text{or} \quad E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln Q$$

65

donde

- E es el potencial de reducción de la semicelda a la temperatura de interés
- E^0 es el potencial estándar de reducción de la semicelda
- R es la constante universal de los gases, $R = 8.314\ 472(15)\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
- 5 - T es la temperatura absoluta
- α es la actividad química para la especie en cuestión, donde α_{Red} es el agente reductor y α_{Ox} es el agente oxidante. $\alpha_X = \gamma_X c_X$, donde γ_X es el coeficiente de actividad de la especie X. (Dado que los coeficientes de actividad tienden a la unidad a bajas concentraciones, las actividades en la ecuación de Nernst se sustituyen frecuentemente por concentraciones simples.)
- 10 - F es la constante de Faraday, el número de culombos por mol de electrones: $F = 9.648\ 533\ 99(24) \times 10^4\ \text{C mol}^{-1}$
- z es el número de moles de electrones transferidos en la reacción de la celda o la mitad de reacción
- Q_r es el cociente de reacción.

15 A temperatura ambiente (25 °C), RT/F puede tratarse como una constante y sustituirse por 25.693 mV para las celdas.

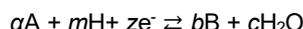
La ecuación de Nernst se expresa frecuentemente en términos de logaritmos de base 10 (es decir logaritmos comunes) en lugar de logaritmos naturales, en cuyo caso se escribe como sigue para una celda a 25 °C:

20
$$E = E^0 + \frac{0.059}{z} \log_{10} \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}}$$

Esta ecuación puede escribirse además en función del pH, como sigue:

25
$$E = E^0 + \frac{0.059}{z} \log_{10} \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}} - 0.059 \frac{m}{z} \text{pH}$$

30 Donde m representa el coeficiente estequiométrico según la reacción de abajo:



35 (ver Pourbaix M (1976) Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. NACE Cebelcor. Houston, Tx.

Los inventores creen que la transformación redox tiene lugar en la superficie activa de la capa electroquímicamente activa del electrodo de difusión de gases, es decir, la superficie externa del material poroso que forma la capa electroquímicamente activa, así como también en la superficie interna del material electroquímicamente activo o, en otras palabras, en la superficie activa dentro del interior de los poros del material poroso electroquímicamente activo. El hecho de que el proceso ocurre además dentro de los poros del material electroquímicamente activo se ha observado cuando la polarización eléctrica se detiene, por la liberación de la mayoría de las nano partículas, particularmente los nano cristales en el electrolito cuando se detiene la polarización eléctrica.

45 Sin querer circunscribirse a esta teoría, los inventores asumen que la reducción del gas oxidante en el cátodo puede dar lugar a la formación de uno o más especies de peróxidos, iónicas y/o radicales, usualmente especies poliatómicas, que se adsorben a la superficie electroquímicamente activa del cátodo y crean allí un ambiente local confinado dentro de los poros del material electroquímicamente activo. Dentro de los poros del material electroquímicamente activo, puede desarrollarse un pH característico y un potencial redox, que son diferentes de los de la solución y de la superficie externa del electrodo. Puede producirse sobresaturación del ambiente local con estas especies.

Los inventores además creen que al menos un compuesto precursor soluble en agua se disuelve en el electrolito, particularmente en el catolito, en un estado al menos parcialmente disociado:

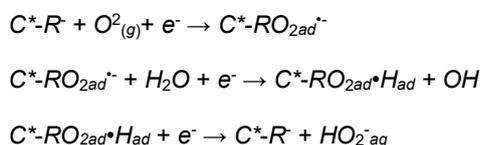


con M^+ que representa un catión del elemento metálico o elemento metaloide o un compuesto que tenga una valencia positiva que comprenda al menos un elemento metálico o elemento metaloide, o una mezcla de dos o más de las especies mencionadas anteriormente. Es de destacar que al menos un ión o compuesto metálico o metaloide que comprenda al menos un elemento metálico o elemento metaloide puede tener una valencia positiva de +1, +2, +3 o cualquier otra valencia que pueda formarse para esa especie. Los cationes del compuesto precursor soluble en agua disuelto contenido en el electrolito acuoso pueden migrar o difundirse desde la solución electrolítica hacia el cátodo, adherirse o adsorberse a la superficie externa del material electroquímicamente activo y adsorberse dentro de los poros del material electroquímicamente activo, particularmente a los sitios activos de este. La adhesión de los cationes cargados positivamente a la superficie electroquímicamente activa del electrodo de difusión de gases

puede tener lugar a través de varios mecanismos, y puede implicar fuerzas de adsorción, principalmente fuerzas de Van der Waals. Además que, puede formarse una doble capa eléctrica en la superficie activa que involucra a los cationes, lo que permite así la adsorción electrostática o adsorción capacitiva en la doble capa, pero también puede tener lugar la adsorción reversible por intercambio iónico, complejación o quelación y cualquier otra forma de adhesión o adsorción.

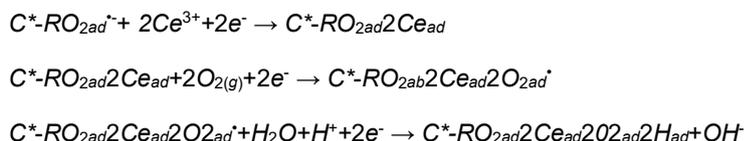
Los inventores creen además que al menos parte de los grupos funcionales presentes en la superficie del material electroquímicamente activo estarán presentes en un estado al menos parcialmente disociado (C^*-R), especialmente cuando se aplica un potencial electroquímico al electrodo. Estos sitios disociados C^*-R que portan una carga eléctrica, pueden formar sitios de intercambio iónico por el ión metálico o metaloide cargado positivamente. La superficie de la capa electroquímicamente activa puede, por ejemplo, comprender sitios de ácido protónico débil en forma (C^*-RH), que puede disociarse en C^*-R y H^+ , donde C^* representa un sitio activo en la capa electroquímicamente activa del cátodo.

En presencia de un gas oxidante tal como el oxígeno o cualquier otro gas oxidante, la disponibilidad de los sitios activos en estado disociado en la superficie electroquímicamente activa puede acelerarse y puede crearse un ambiente local con condiciones extremas redox y de pH, que son diferentes de las que se encuentran en la mayor parte de la solución electrolítica y en la superficie desnuda del electrodo:



Uno o más iones cargados positivamente, es decir, iones metálicos o metaloides o un compuesto que comprenda uno o más de los elementos metálicos o metaloides, pueden adsorberse después directamente a un sitio C^*-R o a una especie reducida del gas oxidante, por ejemplo, a un radical de peróxido, a una especie iónica o a otra especie radical, el radical de peróxido es la especie más activa. Por ello puede formarse un (polioxi radical de ión polimetálico) o un (polioxi radical de ión polimetaloide), el cual una vez que se adsorbe a un sitio electroquímicamente activo y su supersaturación de tal sitio puede en la superficie del material electroquímicamente activo del cátodo, actuar como un sitio de nucleación para la formación de un compuesto oxidado que comprende al menos un ión metálico y/o al menos un ión metaloide.

Por ejemplo, en el caso del ión cerio (Ce^{3+}), esto puede conducir a las siguientes reacciones:



La superficie electroquímicamente activa del electrodo de difusión de gases y el cátodo incluyen la superficie externa así como también la superficie activa presente en los poros del material electroquímicamente activo. En los electrodos de difusión de gases convencionales que usan un material poroso electroquímicamente activo, particularmente un material poroso electroquímicamente activo a base de carbono, la superficie activa presente en los poros proporciona con mucho la mayor parte de la superficie activa, ya que el material poroso usualmente tendrá una superficie BET elevada de al menos 50 m²/g. Así, el proceso electroquímico de esta invención, es decir la formación de nano partículas, particularmente nano cristales del producto de reacción, tendrá lugar principalmente en los poros del material electroquímicamente activo, en el cual pueden existir condiciones de supersaturación de los iones poliatómicos o radicales que se forman durante la reducción del gas oxidante. Como resultado, la formación y crecimiento de partículas del producto de reacción en los poros del material poroso electroquímicamente activo estará limitado por las dimensiones de esos poros. En dependencia de la naturaleza del material poroso, el diámetro promedio de las nano partículas, particularmente de los nano cristales, estará limitado en un máximo de 5 nm. Una elección específica del material electroquímicamente activo, particularmente la distribución del tamaño de poro del material electroquímicamente activo que se representa por la superficie BET del material poroso, permite así controlar el tamaño de las nano partículas, particularmente los nano cristales del producto de reacción, y así el tamaño de partícula del producto de reacción.

El potencial electroquímico al que se somete el cátodo de difusión de gases es un potencial reductor en relación con un electrodo de referencia, preferentemente por debajo de la región de equilibrio termodinámico pH-potencial de la estabilidad del gas oxidante en el agua, con mayor preferencia por debajo de la región de estabilidad termodinámica del agua, pero preferentemente no dentro de la región de estabilidad termodinámica del hidrógeno. De esta manera se minimiza el riesgo de que se produzca la electrólisis del agua para formar hidrógeno. Sin embargo, en ciertas modalidades puede preferirse la formación de hidrógeno, por ejemplo, si la aplicación específica de las nano

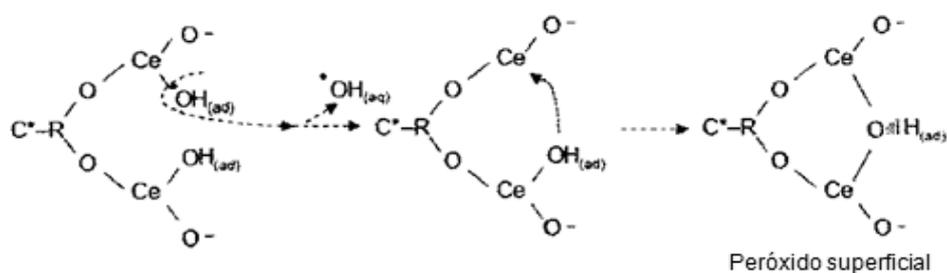
partículas formadas, particularmente los nano cristales, se relaciona con la captura o el almacenamiento *in-situ* de hidrógeno.

Los inventores han observado que el metal oxidado y/o los cationes metaloides formados en el proceso de esta invención y esquematizado en los esquemas de reacción anteriormente, se acumulan en la interfase en los poros del material electroquímicamente activo, en un estado físico que es diferente del estado físico del electrolito líquido circundante, de modo que ellos pueden separarse de este. El producto de reacción puede, por ejemplo, acumularse como partículas de un producto que forma una fase sólida o coloidal. En dependencia de la naturaleza del catión metálico o metaloide, el producto de reacción puede, por ejemplo, acumularse en la interfase en forma de nano partículas cristalinas o amorfas, que pueden crecer con el tiempo para tomar un tamaño mayor a medida que avanza el proceso y formar un estado físico diferente del estado físico del electrolito, de modo que las nano partículas del producto de reacción puedan aislarse del cátodo y del electrolito. El producto de reacción puede liberarse en una variedad de formas físicas, por ejemplo en forma de precipitado, o en forma de nano partículas coloidales, por ejemplo en forma de dispersión coloidal. Después de haber sido liberadas en el electrolito, las partículas pueden agregarse aún más para formar una fase sólida estable, un precipitado separable, una fase gelatinosa, espumosa o una similar a una emulsión Pickering.

Dado que la naturaleza de las fuerzas con las cuales el producto de reacción que comprende al menos un elemento metálico y/o elemento metaloide en estado oxidado se adhiere o se adsorbe a la superficie electroquímicamente activa del electrodo de difusión de gases puede variar con la naturaleza de ese material electroquímicamente activo y la naturaleza del compuesto oxidado, la liberación del producto de reacción en forma de nano partículas, particularmente nano cristales, en el electrolito puede ocurrir como tal, o puede ser necesario forzarla.

Los elementos metálicos y metaloides pueden tomar varios estados de oxidación y pueden formar, con las especies resultantes de la reducción del gas oxidante, productos de reacción o compuestos que contengan uno o más iones monoatómicos o poliatómicos, en un estado de oxidación que dé lugar a una fase que pueda separarse del catolito y del cátodo. La persona con experiencia será capaz de identificar aquellos compuestos oxidados que forman una fase separable en un electrolito a base de agua, y seleccionar el potencial eléctrico (o redox) y el pH apropiados para el catolito que permita la formación de una fase separable. Pourbaix "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", segunda edición 1974 describe la solubilidad y estabilidad como iones o compuestos sólidos de varios metales y sus óxidos en función del potencial de voltaje y del pH, en condiciones estándar. Los diagramas teóricos para una amplia variedad de especies pueden construirse sin dificultad excesiva basado en las premisas proporcionadas en ellos, lo que incluye las relativas a los gases oxidantes distintos del oxígeno. La persona con experiencia es capaz de identificar el potencial electroquímico en el que puede producirse la reducción electroquímica del gas oxidante, y la correspondiente oxidación del catión metálico o catión metaloide. Esto se ilustra en la Figura 18, que muestra la serie electroquímica de algunos gases oxidantes.

Se ha observado que la variación del potencial eléctrico o electroquímico en el cátodo, puede controlarse la composición química del producto de reacción. Sin querer limitarse a esta teoría, los inventores asumen que las especies iónicas o radicales del gas oxidante pueden difundirse sobre la superficie electroquímicamente activa cargada y agruparse con otras especies similares, por ejemplo, radicales de peróxido, mediante adhesión a la superficie activa del cátodo.



Este agrupamiento puede conducir a la supersaturación local en la superficie activa del material electroquímicamente activo, lo que incluye la superficie activa dentro de los poros del material electroquímicamente activo, y al crecimiento de las especies iónicas o radicales presentes en esa superficie electroquímicamente activa (por ejemplo, peróxido en superficie) en núcleos críticos, a diferencia de la formación de cristales en la solución electrolítica conocida de la técnica anterior.

Una selección dedicada de la distribución del tamaño de los poros del material electroquímicamente activo permite obtener los nano cristales del producto de reacción en una forma cristalina seleccionada, y afectar sus parámetros de entramado. Particularmente, cuando se usa un material electroquímicamente activo con una distribución de tamaño de poro bastante uniforme, pueden obtenerse nano cristales del producto de reacción que sean monodispersos, o que al menos presenten una curva pequeña de distribución del tamaño de partícula. Dentro del

alcance de la presente invención con monodispersas se denotan, partículas donde 75 % de las partículas tienen un tamaño de partícula que difiere con 5 % máximo, preferentemente 3 % máximo, con mayor preferencia 1 % máximo.

Aunque la superficie electroquímicamente activa del cátodo puede contener radicales reactivos adsorbidos y/o gas oxidante adsorbido, y aunque el electrolito a base de agua puede contener algo de gas oxidante disuelto, esto usualmente no será suficiente para asegurar la recuperación completa de todos los iones metálicos o metaloides presentes en el electrolito. El suministro de un gas oxidante al cátodo, particularmente al electrodo de difusión de gases, puede por tanto ser preferible para asegurar la máxima recuperación del producto de reacción que comprende al menos un elemento metálico o metaloide en estado oxidado, a partir del compuesto precursor soluble en agua disuelto en el electrolito a base de agua y optimizar la velocidad de reacción. En la práctica, un gas oxidante suministrado al electrodo de difusión de gases migrará desde el lado hidrófobo del electrodo de difusión de gases, a través de la cámara de gases del electrodo de difusión de gases, hacia, dentro y a través del material electroquímicamente activo del electrodo de difusión de gases y del cátodo.

Ejemplos de gases oxidantes adecuados para su uso con esta invención incluyen gases oxidantes inorgánicos. Ejemplo de gases inorgánicos adecuados para su uso con esta invención incluyen ozono, oxígeno, gases de óxido de carbono por ejemplo CO₂, óxidos de nitrógeno por ejemplo NO, N₂O₃, gases halógenos, gases de óxidos de halógenos, gases de óxido de azufre, aire, biogás, gas de combustión, gas ácido y gases de escape de combustión y mezclas o dos o más de los gases mencionados anteriormente.

Preferentemente, sin embargo, se hace uso del aire debido a razones económicas. Otros gases oxidantes particularmente adecuados para su uso con esta invención incluyen aquellos capaces de formar radicales monoatómicos oxidantes y/o radicales poliatómicos oxidantes, por ejemplo oxígeno, ozono, dióxido de carbono etc.

Los gases oxidantes particularmente preferidos son los que pueden reducirse para generar iones poliatómicos, radicales poliatómicos o peróxidos poliatómicos, por ejemplo los que se resumen en la tabla más abajo:

perclorato	ClO ₄ ⁻¹	hidrosulfato	HSO ₄ ⁻¹	hidrofosfato	HPO ₄ ⁻²
clorato	ClO ₃ ⁻¹	Dihidrofosfato	H ₂ PO ₄ ⁻¹	peróxido	O ₂ ⁻²
cloruro	ClO ₂ ⁻¹	permanganato	MnO ₄ ⁻¹	tetraborato	B ₄ O ₇ ⁻²
hipoclorito	ClO ⁻¹	periodato	IO ₄ ⁻¹	borato	BO ₃ ⁻³
Nitrato	NO ₃ ⁻¹	hidrocarbonato	HCO ₃ ⁻¹		
Nitrito	NO ₂ ⁻¹	sulfato	SO ₄ ⁻²		
bromato	BrO ₃ ⁻¹	sulfito	SO ₃ ⁻²		
Yodato	IO ₃ ⁻¹	carbonato	CO ₃ ⁻²		

El al menos un gas oxidante se selecciona preferentemente de manera que se genere uno o más de los iones poliatómicos preferidos, particularmente uno o más de los iones poliatómicos seleccionados del grupo de acetato (CH₃COO⁻), acetiluro (C₂²⁻), carbonato (CO₃²⁻), peróxido (O₂²⁻), fosfato (PO₄³⁻), sulfato (SO₄²⁻), nitrato (NO₃⁻).

El al menos un gas oxidante puede usarse como tal o en una mezcla con uno o más gases inertes, por ejemplo N₂, Ar o He o una mezcla de dos o más de estos gases.

La presión parcial de al menos un gas oxidante dentro de la mezcla de gases no es crítica para la invención y puede variar dentro de amplios intervalos. Aun así, la variación de la presión parcial del gas oxidante o la tasa de suministro de gas oxidante permitirá controlar el tamaño de los cristales del producto de reacción que contiene al menos un elemento metálico y/o metaloide. La variación de la presión parcial del gas oxidante, particularmente el aumento o la disminución de la presión parcial de al menos un gas oxidante, además permitirá controlar, particularmente, el aumento o la reducción del parámetro promedio del entramado de los cristales del producto de reacción, según se mide por difracción de rayos X medida en un plano cristalográfico determinado o mediante el uso de la obtención de imágenes de microscopía electrónica de transmisión. La variación de la presión parcial del gas oxidante o de la tasa de suministro del gas oxidante afectará especialmente la cantidad de gas oxidante que puede acumularse en la superficie electroquímicamente activa, particularmente por la cantidad de gas oxidante presente en la superficie activa dentro de los poros del material poroso electroquímicamente activo. Esta cantidad de gas puede a su vez controlarse mediante el control de la tasa de suministro de gas a la cámara de gases del electrodo de difusión de gases, y el control de la concentración del gas oxidante en el gas que se suministra a la cámara de gases del electrodo de difusión de gases. Cuando se usa aire como gas oxidante, la tasa de flujo usualmente variará entre 100 y 400 ml/min, preferentemente entre 200 y 400 ml/min.

La concentración del compuesto precursor soluble en agua en el electrolito no es crítica para la invención. Sin embargo, la concentración del compuesto soluble en agua es preferentemente de al menos 100 ppm. Generalmente,

la concentración del compuesto soluble en agua no será superior a 10 g/litro, ya que la eficiencia del proceso difícilmente puede mejorarse a concentraciones más altas. Por lo tanto, la concentración del compuesto soluble en agua en el catolito está preferentemente entre 100 y 500 ppm. La concentración del precursor soluble en agua en el catolito puede, por ejemplo, variarse mediante variación de la tasa con la que el precursor soluble en agua se suministra al catolito. Esta variación se efectuará particularmente cuando se prevea la variación del tamaño de partícula, particularmente del tamaño de los cristales del producto de reacción, ya que la variación de la concentración del precursor soluble en agua permite variar el tamaño de partícula, particularmente el tamaño de los cristales del producto de reacción. Los inventores han observado que el tamaño de partícula, particularmente el tamaño de los cristales, puede aumentar al aumentar la concentración del precursor o que el tamaño de partícula, particularmente el tamaño de los cristales, puede disminuir al disminuir la concentración del precursor.

La naturaleza del compuesto que puede recuperarse de al menos un compuesto precursor soluble en agua puede variarse mediante selección del gas oxidante apropiado. Cuando se suministra O₂ o un gas que contiene O₂ como gas oxidante, el compuesto tomará usualmente la forma de un óxido o de un óxido mixto del ión metálico o metaloide. Cuando se suministra CO₂ o un gas de óxido de nitrógeno como gas oxidante, el compuesto puede adoptar la forma de un carbonato, un nitrito o un nitrato. En otras palabras, la naturaleza del anión del producto de reacción puede variar mediante una selección adecuada del gas oxidante.

La persona con experiencia será capaz de adaptar la cantidad de gas oxidante suministrado y la tasa de flujo de gases, a la concentración del compuesto precursor soluble en agua que necesita aislarse del electrolito. Particularmente, puede ser conveniente variar la tasa de suministro de gases, particularmente en caso de que el proceso se desarrolle de modo continuo y tenga lugar un suministro continuo de compuesto precursor soluble en agua que deba eliminarse. Además, el suministro de gases puede crear una transferencia de masa convectiva en el catolito y no sólo promover la difusión de los iones metálicos y/o metaloides del compuesto precursor soluble en agua a la superficie electroquímicamente activa, sino que además puede facilitar la difusión en la superficie de los productos de reducción del gas oxidante, es decir, las especies iónicas y/o radicales de peróxido, así como también la difusión en la superficie de los iones metálicos y/o metaloides adheridos, o de cualesquiera productos de reacción intermedios, y por lo tanto, aumentar la velocidad de reacción. Otras formas adecuadas de crear una transferencia de masa convectiva comprenden las que conoce la persona con experiencia, por ejemplo, el uso de un agitador, el suministro de gases o la presencia de un material espaciador capaz de crear condiciones de flujo turbulentas.

En una modalidad preferida, el material poroso electroquímicamente activo para el electrodo de difusión de gases y el cátodo se eligen de manera que tenga una superficie activa que comprende una pluralidad de sitios activos proporcionados por grupos funcionales de superficie, en donde los grupos funcionales preferentemente contienen uno o más porciones seleccionadas del grupo de una porción que contiene nitrógeno, una porción que contiene oxígeno, una porción que contiene cloro o una porción que contiene azufre.

Para asegurar la recuperación máxima, en una modalidad preferida, antes de suministrar el compuesto catiónico soluble en agua, el pH del electrolito en el compartimiento del cátodo se ajusta a un pH ≤ 7.0 , preferentemente un pH en condiciones ácidas, en que la persona con experiencia no podría esperar la formación de un producto de reacción sólido. Con mayor preferencia, antes de suministrar el compuesto precursor soluble en agua, el pH del electrolito se ajusta a un pH que esté por debajo de la constante de disociación del ácido o sal del compuesto precursor soluble en agua, con mayor preferencia por debajo de 5.0. Usualmente, el pH será de al menos 1.5, ya que por debajo de este valor el proceso se ralentiza demasiado. Los inventores han observado que el pH del catolito progresa gradualmente hacia la alcalinidad en el curso de la reacción, que frecuentemente está por encima de la constante de disociación del ácido o sal del metal iónico o del compuesto metaloide. Particularmente, el pH final del catolito puede aumentar a un valor superior a 4, frecuentemente superior a 6 ó 7, con mayor preferencia por encima de 9, con la máxima preferencia por encima de 11.

En una modalidad preferida del método de esta invención, una cantidad de un electrolito protónico débil se suministra al catolito. Los inventores han descubierto que la velocidad de oxidación de los metales puede acelerarse. Sin querer limitarse a esta teoría, los inventores creen que el electrolito protónico débil actúa como un catalizador o cocatalizador en la formación de especies reactivas de radicales, iónicas y/o de peróxidos del gas oxidante en el cátodo y en las reacciones electroquímicas en las que el compuesto soluble en agua se convierte en un producto de reacción que puede separarse del cátodo y del catolito. El cocatalizador se ha encontrado capaz de acelerar la oxidación del catión metálico o ión metaloide hacia el compuesto separable, mediante aceleración de la disponibilidad de especies reactivas. Los inventores han encontrado además que la adición del electrolito protónico débil puede no sólo aumentar la conductividad del catolito, sino que además puede aumentar la densidad de corriente sobre el cátodo.

Además, la presencia del electrolito protónico débil tiene el efecto de que las variaciones en el pH del catolito en el curso de la reacción de oxidación, pueden reducirse al mínimo. Esto contribuye a minimizar el riesgo de que se produzcan reacciones secundarias no deseadas que podrían conducir a la formación de compuestos que no podrían separarse fácilmente del cátodo y/o del catolito y que, por ejemplo, serían solubles en agua. Esta separabilidad proporciona una ventaja importante, ya que tal proceso puede ser adecuado para su uso en o para el acoplamiento directo para aislar productos de reacción de procesos que emplean material biológico.

La cantidad de electrolito protónico débil puede variar dentro de intervalos amplios pero preferentemente es no menos de una solución de 10 mM y preferentemente no más de una solución de 1.5 M, con mayor preferencia la concentración del electrolito débil varía entre 10 y 500 mM, con la máxima preferencia alrededor de 100 mM.

El electrolito protónico débil puede ser lo mismo un ácido protónico débil como una base protónica débil, en dependencia del intervalo de pH en el que pueda formarse el compuesto separable. Particularmente, el electrolito protónico débil puede ser un ácido poliprotónico débil o una base poliprotónica débil.

Un ácido protónico débil es un ácido protónico que sólo se disocia parcialmente en el agua:



Un ácido poliprotónico débil es un ácido débil que tiene más de un protón ionizable por molécula. La constante de disociación de un ácido monoprotónico débil puede representarse mediante la siguiente fórmula:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Los ácidos protónicos débiles preferidos tienen una pKa entre 2.0 y 8.0, preferentemente entre 3.0 y 7.0, con mayor preferencia aproximadamente 7.0. Ejemplos de ácidos protónicos débiles adecuados para uso con la presente invención incluyen aquellos seleccionados del grupo de ácidos orgánicos débiles y ácidos inorgánicos débiles, particularmente ácido acético, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido láctico, ácido glucónico, ácido ascórbico, ácido fórmico, ácido glicólico, fosfato monohidrógeno de potasio, fosfato dihidrógeno de potasio, cloruro de amonio, ácido bórico, sulfato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, cloruro de amonio, y mezclas de dos o más de estos. Los ácidos protónicos débiles preferidos son los que tienen una pKa que es al menos una unidad superior al pH del catolito.

Las bases protónicas débiles preferidas tienen una pKa de entre 6.0 y 12.0, preferentemente entre 7.0 y 11.0. Ejemplos de bases protónicas débiles adecuadas para su uso con esta invención incluyen aquellas seleccionadas del grupo de amoniaco, trimetilamonio, hidróxido de amonio, piridina, las bases conjugadas de ácido acético, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido láctico, ácido glucónico, ácido ascórbico, ácido fórmico, ácido glicólico, fosfato monohidrógeno de potasio, fosfato dihidrógeno de potasio, cloruro de amonio, ácido bórico, hidrosulfato de sodio, hidrocabonato de sodio, o una mezcla de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente.

Para asegurar la máxima recuperación como material sólido, en una modalidad preferida, el pH del electrolito en el compartimento del cátodo se ajusta a condiciones ácidas, en las que inicialmente no se prevé la formación de una fase sólida. Posteriormente, el pH se vuelve progresivamente más básico a medida que avanza la reacción, en donde pueden hacerse evidentes partículas coloidales en suspensión.

En otra modalidad preferida, una sal iónica soluble en agua se suministra al catolito, con el fin de controlar, particularmente de aumentar la fuerza iónica del catolito. Se prefieren las sales de cloruro con un ión de metal alcalino, el NaCl es particularmente preferido. Sin embargo, también pueden usarse otros electrolitos. Se prefiere una cantidad de NaCl superior a 1 g.L⁻¹, preferentemente la cantidad añadida será superior a 10 g.L⁻¹, con mayor preferencia al menos 30 g.L⁻¹.

El proceso de la presente invención muestra la ventaja que la conductividad global del electrolito en el compartimento de cátodo, variará a un grado mínimo sólo en el curso del proceso. Particularmente, se ha observado prácticamente ninguna o sólo una disminución menor de la conductividad global. Esto se debe probablemente a la adhesión o adsorción de cationes que contienen al menos un elemento metálico y/o un elemento metaloide del compuesto precursor soluble en agua, a la superficie electroquímicamente activa del cátodo, que generalmente se espera que alcance un nivel casi estable cuando todos los iones de valencia positiva que se van a aislar se han oxidado y transformado en una fase separable, especialmente en un proceso por lotes.

No obstante, cualquier variación no deseada en la conductividad puede compensarse mediante suministro de electrolito adicional o por incorporación en el catolito de un electrolito binario. Esto puede ser de importancia particular cuando el proceso de esta invención se ejecuta en una manera continua, y tiene lugar el suministro continuo de iones metálicos y/o metaloides que deben recuperarse. Por la presencia del electrolito binario, la conductividad electrolítica puede aumentarse hasta al menos 5 mS.cm⁻¹, con mayor preferencia entre 20 y 80 mS.cm⁻¹ y aún con mayor preferencia entre 20 y 50 mS.cm⁻¹, y puede minimizarse así el riesgo de una conductividad variable como resultado de la eliminación de iones metálicos y/o metaloides.

Para facilitar la liberación de las nano partículas, particularmente de los nano cristales, del material electroquímicamente activo y facilitar la recuperación del precipitado, el cátodo puede someterse a la inversión de la

polarización. La inversión de polarización puede usarse además para limpiar el cátodo de cualquier residuo no deseado que se adhiera a este. Esto permitirá recuperar de la solución al menos 10 % de la cantidad de ión metálico o metaloide que se había suministrado al cátodo, con mayor preferencia para recuperar al menos 40 % de este e incluso con mayor preferencia para recuperar al menos 80 % de este.

5 El proceso electroquímico de la invención presente según lo descrito en la presente solicitud hace posible recuperar iones de metal o de metaloide o un catión que contiene tal metal o elemento metaloide contenido en el compuesto precursor soluble en agua. Por lo tanto, las tasas de recuperación pueden ser sustancialmente completas, y ascienden a más de 99.0 % en peso de este. Las tasas de recuperación suelen ser de al menos 20 % en peso de la
10 concentración inicial de al menos un elemento metálico o metaloide presente en el compuesto precursor, preferiblemente al menos 50 % en peso, con mayor preferencia al menos 80 % y con la máxima preferencia más de 90 % en peso o incluso más de 99 % de este.

15 El proceso electroquímico de la invención presente es adecuado para recuperar componentes de una amplia variedad de compuestos precursores solubles en agua, en una amplia variedad de concentraciones.

La invención presente es conveniente para aislar una variedad ancha de compuestos de una solución acuosa del agua correspondiente soluble precursor compuesto. El compuesto precursor puede ser, por ejemplo, un compuesto de un ión de un elemento seleccionado del grupo de elementos de los grupos II, III y IV de la tabla periódica de
20 elementos, excluidos C y Si, la mayoría de los elementos metálicos de transición, los actínidos y los lantánidos. El compuesto soluble en agua puede ser además un compuesto de un ión de un elemento seleccionado del grupo de elementos del grupo I cuando está en un compuesto que también contiene P o S. El compuesto soluble en agua puede ser además un compuesto orgánico metálico o complejo, o un compuesto orgánico.

25 En una modalidad preferida, el al menos un compuesto precursor metálico soluble en agua se selecciona del grupo de compuestos precursores que contienen uno o más iones de metal alcalinos, preferentemente uno o más de iones Li, Na, K, Cs, con mayor preferencia Li y/o Na. En una segunda modalidad preferida, el al menos un compuesto precursor soluble en agua de metal iónico contiene al menos un ión de metal seleccionado del grupo de metales alcalinotérreos, en particular preferentemente Ca y/o Mg. En una tercera modalidad preferida, el ión metálico
30 contenía al menos un compuesto precursor soluble en agua de metal iónico del grupo de metales de transición, preferentemente uno o más de iones de Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, Tu, Re, Ir, Pt, o Au iones, más preferentemente uno o más de V, Mn, Co, Nb, Ag, Pt o Au. En una cuarta modalidad preferida, el al menos un ión metálico se selecciona del grupo de metales de posttransición, particularmente uno o más iones de Al, Ga, In, Sn, Tl, Bi. En una quinta modalidad preferida, el al menos un compuesto precursor metaloide iónico soluble en agua se selecciona del grupo de iones de B, Si, Ge, As, Sb, Te, Se o C o mezclas de
35 dos o más de estos. En una sexta modalidad preferida, el al menos un compuesto precursor metaloide iónico soluble en agua se selecciona del grupo de iones de Li, Na, Ca, Fe, Mg, Al o Zr. En una modalidad particularmente preferida, el ión metálico y/o metaloide se selecciona del grupo de en donde el catión monoatómico se selecciona del grupo de H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Al³⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Cu⁺ y mezclas de dos o
40 más de estos. Aunque la mayoría de los iones metálicos y/o metaloides antes mencionados pueden usarse como tal dentro del proceso de esta invención, para algunos de ellos, particularmente Na y K pueden necesitar usarse en una mezcla con un ión metálico y/o metaloide más lejano.

45 El compuesto precursor soluble en agua puede suministrarse como un compuesto precursor que comprende un solo tipo de ión o elemento metálico y/o metaloide con una valencia positiva, pero está dentro del alcance de esta invención también que puedan suministrarse una composición que comprenda una mezcla de dos o más iones o elementos metálicos o metaloides con una valencia positiva. En caso de que se suministre un solo ión metálico o metaloide, el producto de reacción que puede separarse de la solución acuosa del precursor es preferentemente un
50 compuesto que comprende un solo metal o metaloide en un estado oxidado. En caso de que el electrolito comprenda una mezcla de dos o más iones o elementos metálicos o metaloides con una valencia positiva, el producto de reacción puede comprender una mezcla de compuestos en un estado oxidado, todos los productos de reacción, por ejemplo, que respondan a la fórmula M_xO_y, pero además pueden comprender compuestos mixtos metálicos o metaloides, por ejemplo M_xN_zO_y. Sin embargo está dentro del alcance de esta invención además que se suministre una matriz que comprenda uno de compuestos precursores o una matriz que contenga una mezcla de
55 dos o más compuestos precursores.

En una primera modalidad de esta invención, el producto de reacción que se forma del compuesto precursor puede contener nano partículas de óxidos cristalinos, por ejemplo, pero sin limitarse a CeO₂, La₂O₃, Co₂O₃, Al₂O₃, Cs₂O, Li₂O, CoFe₂O₄, FeAsO₄, o formas no estequiométricas de estos o formas hidratadas de estos (por ejemplo CeO_{1.75}).
60 En una segunda modalidad, el producto de reacción puede contener nano partículas de carbonatos cristalinos, preferentemente pero sin limitarse a Na₃La₃(CO₃)₅, NaHCO₃, o formas no estequiométricas de estos o formas hidratadas de estos. En una tercera modalidad de esta invención, el compuesto separable puede contener una mezcla de nano partículas amorfas o cristalinas de óxidos metálicos u óxidos mezclados. En una cuarta modalidad de esta invención los compuestos iónicos adicionales pueden suministrarse al catolito como líquidos iónicos. Como
65 resultado de la presencia de tal líquido iónico, la estructura del producto de reacción puede comprender los productos líquidos iónicos de su descomposición, por ejemplo, pero sin limitarse a cloruro de terbutilamonio o cloruro

de terbutilamonio. Sorprendentemente se ha encontrado, y esto se ha confirmado por los espectros IR del producto de reacción formado - aunque la estructura no se entiende completamente, que al suministrar un líquido iónico se obtiene un producto de reacción espumoso.

5 Las partículas del producto de reacción pueden liberarse en una variedad de formas físicas, por ejemplo en forma de nano partículas coloidales, por ejemplo en forma de dispersión coloidal, un precipitado separable de partículas o una fase gelatinosa, espumosa o similar a una emulsión Pickering. Usualmente se obtendrá una dispersión o gel
10 estables. Para mejorar la estabilidad, la dispersión o suspensión de las partículas pueden someterse a sonicación o ultrasonificación. De acuerdo con otra variante, pueden adicionarse uno o más aditivos al compuesto precursor soluble en agua, el electrolito en el cátodo, la suspensión o dispersión en cualquier momento conveniente. Los aditivos pueden seleccionarse del grupo de los dispersantes, estabilizantes, surfactantes, polímeros, copolímeros, emulsionantes, agentes de reticulación, agentes de remate y agentes de flujo libre o mezclas de estos. Tal adición puede hacerse para detener el crecimiento de las nano partículas, particularmente de los nano cristales, para reducir el riesgo de aglomeración de las nano partículas y para proporcionar una dispersión estable.

15 En una modalidad preferida de esta invención, el material electroquímicamente activo del electrodo de difusión de gases que forma parte del cátodo preferentemente comprende una superficie activa que tiene una pluralidad de sitios activos con una funcionalidad de ácido protónico débil, es decir sitios activos que solamente se disocian parcialmente en agua. Pueden usarse varios materiales electroquímicamente activos para lograr esto. Se prefieren aquellos materiales que tienen una superficie que comprende grupos funcionales de ácido protónico. Se prefieren particularmente aquellos materiales que comprenden partículas eléctricamente conductoras de origen carbónico, con mayor preferencia aquellos que comprenden partículas eléctricamente conductoras de origen carbónico con una superficie catalíticamente activa que comprende una pluralidad de grupos de ácido protónico. Se cree que los grupos funcionales de ácido protónico presentes en la superficie catalíticamente activa, particularmente los grupos
20 funcionales ácidos del tipo R-H, pueden disociarse parcialmente a un pH correspondiente. Los inventores creen además que los grupos de superficie así disociados C-R⁻ tienen una alta afinidad por oxígeno y así intervienen en la oxidación del ión metálico o del ión metaloide.

30 Como material electroquímicamente activo, puede usarse una amplia variedad de materiales conductores, pero se prefieren los materiales porosos, particularmente los que contienen grupos funcionales de ácido protónico débil. Ejemplos de tales materiales se conocen bien por la persona con experiencia e incluyen metales y metaloides porosos, por ejemplo níquel o cobre porosos, materiales a base de carbono poroso, resinas de intercambio iónico poroso, aerogeles de carbono, silicio, polímeros conductores, espumas conductoras o geles conductores, entre otros. Se prefiere el uso de un material a base de carbono poroso como o en la superficie electroquímicamente activa, debido a su actividad catalítica en combinación con un costo razonable y abundante disponibilidad en comparación con otros materiales. Ejemplos de materiales adecuados incluyen el grafito, nanotubos de carbono, grafeno, negro de humo, negro de acetileno, carbón activado o los carbones sintéticos como el vulcano. Otros materiales electroquímicamente activos adecuados para su uso con esta invención incluyen materiales carbónicos cuya superficie ha sido químicamente modificada para adaptar su actividad catalítica y compatibilidad con el medio
40 de reacción. Sin querer limitarse a esta teoría, se cree que la presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno apoyan la reacción de oxidación. Los materiales de carbono especialmente preferidos tienen una superficie con grupos funcionales tipo de quinona.

45 El material poroso adecuado para su uso como capa electroquímicamente activa tiene una elevada área de superficie específica, medida por el método BET descrito en ASTM D5665, de al menos 50 m²/g, preferentemente al menos 100 m²/g, con mayor preferencia al menos 200 o 250 m²/g, con la máxima preferencia al menos 400 o 500 m²/g, pero pueden preferirse particularmente los que tienen una superficie superior a 750 o 1000 m²/g o incluso más. Los materiales porosos particularmente adecuados para su uso como capa electroquímicamente activa incluyen partículas de origen carbónico, particularmente partículas carbónicas seleccionadas del grupo de grafito, nanotubos de carbono, grafeno, negro de humo, carbón activado o carbones sintéticos. Las partículas carbónicas conductoras tienen una superficie BET de al menos 50 m²/g, preferentemente al menos 100 m²/g, con mayor preferencia al menos 200 o 250 m²/g, con la máxima preferencia al menos 400 o 500 m²/g, pero se prefieren particularmente las que tienen una superficie superior a 750 o 1000 m²/g o incluso más.

55 El carbón activado tiene preferentemente un tamaño de partícula en el intervalo de 75 a 300 µm, preferentemente de 100 a 250 µm.

60 El material poroso adecuado para su uso como capa electroquímicamente activa forma preferentemente una capa continua en el cátodo. Para ello, puede usarse un material polimérico que funcione como un soporte para el material electroquímicamente activo.

D acuerdo con otra modalidad preferida, el material poroso electroquímicamente activo es un sólido que es dispersable o fluido en el electrolito a base de agua. Por la presente, el sólido puede hacerse de uno o más de los materiales descritos anteriormente.

65

En el método de la presente invención, preferentemente se usa un cátodo que comprende un electrodo de difusión de gases poroso, en donde un lado del electrodo de difusión de gases comprende una capa de al menos un material electroquímicamente activo para o capaz de catalizar la reducción de oxígeno a peróxido de hidrógeno. Los materiales activos preferidos se han descrito anteriormente. Para aumentar la velocidad de reacción, puede crearse además transferencia de masa convectiva al menos en el compartimento de gas catódico.

El proceso de la presente invención es adecuado para su uso en una amplia variedad de aplicaciones. El proceso de la presente invención puede por ejemplo usarse para producir nano cristales de materiales seleccionados en una distribución de tamaño de partícula seleccionada, con una forma de cristales seleccionada, con parámetros de entramado seleccionados. El proceso de la presente invención puede usarse además para recuperar iones metálicos o iones metaloides de una solución acuosa, y proporciona un método adecuado para recuperar por ejemplo metales preciosos de soluciones acuosas, particularmente que resultan de la destrucción de materiales electrónicos.

El producto de reacción obtenido por el proceso de acuerdo con la presente invención, en la forma de nano cristales, puede tener una variedad amplia de usos. Por ejemplo, para productos de reacción que contienen cerio puede formarse, el CeO_2 subóxidos tal como $\text{CeO}_{1.75}$ que son particularmente adecuados para la depuración de agentes oxidantes tales como el oxígeno o el peróxido de hidrógeno. Su uso como agentes depuradores de oxígeno puede ser de particular interés para la industria electrónica como aditivos para los agentes de sellado de pantallas. Su uso como agentes depuradores de peróxido de hidrógeno puede ser de particular interés para la industria cosmética, por ejemplo, pero sin limitarse a la depuración de peróxidos que se producen naturalmente en los folículos pilosos para prevenir o revertir el cabello blanco. Otras composiciones, por ejemplo, las que surgen con la reacción con líquidos iónicos, pueden usarse como depuradores de hidrógeno o CO_2 entre muchas otras numerosas aplicaciones.

La presente solicitud se refiere además a una composición que comprende al menos una partícula agregada de nano cristales obtenida por el proceso descrito anteriormente, en donde las nano partículas, particularmente los nano cristales, tienen un tamaño de partícula, particularmente un tamaño de cristal de entre 0.2 y 30.0 nm. Donde se obtiene un producto cristalino, los nano cristales tendrán usualmente un parámetro de red de entre 1.0 y 18.0 nm, y cualesquiera partículas agregadas formadas tendrán un tamaño de partícula promedio de ≤ 30 nm. El producto de reacción puede tomar la forma de una dispersión del producto de reacción en un medio acuoso, con un contenido de sólidos de entre 1.0 y 30.0 % en peso, preferentemente entre 5.0 y 10.0 % en peso. El medio acuoso puede comprender el electrolito, agua o una solución acuosa.

La presente invención se relaciona además con un método para aislar selectivamente al menos un elemento metálico o un elemento metaloide o dos o más de estos de una solución acuosa que comprende un compuesto precursor soluble en agua de estos, en donde se usa el proceso como se describió como se describió anteriormente.

La presente invención se relaciona además con dispositivo para recuperar un elemento metálico o un elemento metaloide o dos o más de estos de al menos un compuesto precursor soluble en agua que comprende un elemento metálico o un elemento metaloide o dos o más de estos, en la forma de nano partículas, particularmente nano cristales de al menos un producto de reacción, en donde el dispositivo comprende

- medios para suministrar el compuesto precursor soluble en agua al menos disuelto parcialmente en un catolito a base de agua en un compartimento catódico de una celda electroquímica, equipada con un cátodo que comprende un electrodo de difusión de gases, en donde el electrodo de difusión de gases comprende un material poroso electroquímicamente activo que tiene un área superficial de BET de al menos $50 \text{ m}^2/\text{g}$,
- en donde el catolito tiene un pH que es menor que el pKa del compuesto precursor soluble en agua,
- medios para suministrar al menos un gas oxidante al electrodo de difusión de gases,
- en donde el cátodo tiene un potencial electroquímico que es de manera que sea capaz de causar la reducción de al menos un gas oxidante a uno o más peróxidos correspondientes, especies reactivas iónicas y/o radicales capaces de reaccionar con el elemento metálico, el elemento metaloide o un catión que comprenda tal elemento metálico o metaloide o dos o más de estos, para formar al menos una nano partícula, particularmente, al menos un nano cristal de al menos un producto de reacción con un tamaño de cristalito promedio igual o menor que 30.0 nm.

La invención se ilustra aún más en las figuras anexas.

La Figura 1a muestra una representación esquemática del reactor electroquímico experimental de semiceldas adecuado para su uso con la presente invención.

La Figura 1b muestra el proceso de la presente invención que incluye las reacciones y la formación de nano cristales dentro de los poros del material electroquímicamente activo.

La Figura 2 muestra la eficiencia de eliminación en % de iones Ce^{3+} de la solución a granel en presencia de N_2 que se suministra a través del cátodo de difusión de gases, en ausencia de gas oxidante, del ejemplo 1.

La Figura 3 muestra la respuesta electroquímica en caso de que no se suministre gas oxidante a través del electrodo de difusión de gases, sino sólo N_2 .

Figura 3a : Respuesta de frecuencia obtenida en el ejemplo 1 por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) registrada a una amplitud de 20 mV, en el intervalo de frecuencia de 100 kHz a 3 mHz.

La Figura 3b muestra la respuesta de voltametría cíclica obtenida a una velocidad de barrido de 1 mV.s⁻¹ en el ejemplo 1.

5 Las Figuras 3c y d muestran las respuestas típicas de EIS para la limitación difusional a través de una película de grosor infinito (izquierda) y las limitaciones por difusión finita a través de una película con cantidad fija de sustancia electroactiva, que una vez consumida no se repone en el electrodo o sólo se repone muy lentamente (derecha), en el ejemplo 1.

La Figura 3e muestra unas respuestas típicas de CV capacitivo y pseudocapacitivo, en el ejemplo 1.

10 La Figura 4 muestra el grado de eliminación de los iones Ce³⁺ de la solución a granel en presencia de O₂ como gas oxidante suministrado al electrodo de difusión de gases en el ejemplo 1.

La Figura 5 muestra la eficiencia de recuperación (%) de los iones Ce³⁺ transformados en un producto sólido recuperado como precipitado después de liberarse del electrodo y sedimentarse en solución, en presencia de O₂ como gas oxidante suministrado a través del cátodo de difusión de gases, sobre la base del peso seco del producto recuperado, en el ejemplo 1.

15 La Figura 6 muestra la respuesta electroquímica obtenida para los experimentos donde se suministró aire a través del electrodo de difusión de gases, en el ejemplo 1:

La Figura 6a muestra la respuesta de frecuencia obtenida por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) registrada a una amplitud de 20 mV, en el intervalo de frecuencia de 100 kHz a 3 mHz.

20 La Figura 6b muestra la respuesta de voltametría cíclica obtenida a una velocidad de barrido de 1 mV.s⁻¹.

Las Figuras 6c y d muestran las respuestas EIS típicas para los procesos limitados por adsorción vinculados a las reacciones de transferencia de carga.

La Figura 7 muestra el tamaño del cristalito y el parámetro de red encontrado para las diferentes concentraciones iniciales de Ce³⁺ estudiadas, en el ejemplo 1.

25 La Figura 7a muestra el tamaño del cristalito (220) para CeO₂ y NaCl.

La Figura 7b muestra el parámetro de red de CeO₂ y NaCl. Hubo un límite de detección para ambos parámetros en Ce por debajo de 20 mg.

La Figura 8 muestra micrografías de electrones de transmisión que evidencian la morfología característica de las nano partículas de CeO₂ con tamaños de cristalito que coinciden con los obtenidos por XRD, en el ejemplo 1.

30 La Figura 9 muestra micrografías electrónicas de transmisión que evidencian la agregación de las pequeñas nano partículas cristalinas de la Figura 8 en nano partículas de mayor tamaño, del ejemplo 1.

La Figura 10 muestra la eficiencia de eliminación (%) de los diferentes iones metálicos de la solución a granel en presencia de aire suministrado a través del cátodo de difusión de gases.

La Figura 11 muestra un dispositivo adecuado para llevar a cabo el proceso de la presente invención.

35 La Figura 12 muestra una microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM) de nanopartículas obtenidas con el ejemplo 1.

La Figura 13 muestra espectros de IR de los precipitados obtenidos bajo diferentes condiciones experimentales con TBAB (Figura 13a) y espectros de IR de los reactivos empleados inicialmente para el experimento TBAB (Figura 13b). Los espectros de IR para los casos de TBAC se muestran en la Figura 13c.

40 La Figura 14 muestra nanocristales precipitados en presencia de exceso de IL en el Ejemplo 7 y bajo electrosíntesis de hidrógeno in situ. Pequeñas burbujas en el intervalo de tamaño de 0.1 mm fueron visibles, que ocupaban más de 10 % del volumen del material flotante.

La Figura 15 muestra el patrón de XRD para el producto nano cristalino obtenido con TBAB 30.

45 La Figura 16 muestra la carga en Coulombs, consumida durante los experimentos realizados a diferentes concentraciones (relaciones molares) de TBAB.

La Figura 17 muestra la característica TGA del producto nanocristalino formado con TBAB en una relación molar de 20.

50 La Figura 18 muestra series electroquímicas de unos pocos gases oxidantes, la distribución de la densidad de corriente sobre diferentes materiales de cátodos de difusión de gases (diferentes tipos de carbono), registrados a diferentes potenciales de reducción de estado estacionario.

Un dispositivo adecuado para llevar a cabo el proceso de la presente invención se muestra en la Figura 11. El dispositivo que se muestra en la Figura 1 comprende una celda electroquímica, que comprende al menos un compartimento anódico 5 y al menos un compartimento catódico 15. Si se desea pueden presentarse también una pluralidad de compartimentos anódicos y catódicos. Si se proporciona una pluralidad de compartimentos de ánodo y de cátodo, preferentemente se disponen en un arreglo unipolar, con una pluralidad de electrodos alternantes positivos y negativos que forman una pila separada por membranas iónicas permeables. En un diseño unipolar, las celdas electroquímicas que forman la pila se conectan externamente, los cátodos se conectan eléctricamente en paralelo, así como también los ánodos.

60 El ánodo o ánodos 1 se sumergen en un compartimento anódico que comprende un fluido acuoso de anolitos 2. El cátodo o cátodos 10 se sumergen en un compartimento catódico que comprende un fluido acuoso de catolitos 12. El compartimento anódico y el compartimento catódico están en comunicación fluida para permitir el transporte de cationes, particularmente el transporte de protones desde el compartimento anódico hasta el compartimento de catolitos, y el transporte de aniones desde el compartimento catódico hasta el compartimento anódico. Como fluido de anolitos, puede usarse cualquier anolito adecuado que la persona con experiencia considere. Particularmente,

65

puede usarse cualquier electrolito acuoso, usado convencionalmente en reacciones de reducción electroquímica. El anolito, por ejemplo, puede comprender una solución acuosa de un electrolito seleccionado del grupo de los sulfatos, fosfatos, cloruros y mezclas de dos o más de estos compuestos. La cámara del anolito puede comprender un miembro de suministro para alimentar el fluido del anolito. La cámara del catolito puede comprender un miembro de suministro para alimentar el fluido del catolito. El catolito puede ser diferente del anolito, pero el anolito y el catolito también pueden ser iguales. Los materiales catódicos adecuados incluyen aquellos bien conocidos por la persona con experiencia, tal como una solución acuosa de un electrolito seleccionado del grupo de sulfatos, fosfatos, cloruros y mezclas de dos o más de estos compuestos

El compartimento del ánodo y del cátodo 5, 15 pueden fabricarse de cualquier material que la persona con experiencia considere adecuado, pero preferentemente se fabrican de un material polimérico. Los materiales adecuados incluyen difluoruro de polivinilideno (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), tetrafluoroetileno (EFTE), cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilo clorado (CPVC), poliacrilato, polimetilmetacrilato (PMMA), polipropileno (PP), polietileno de alta densidad, policarbonato, y mezclas y complejos compuestos de dos o más de estos compuestos.

Al menos un compartimento del ánodo y al menos uno del cátodo 5, 15 se separan preferentemente uno del otro por una membrana permeable a los iones 11 para controlar el intercambio de cationes y aniones entre ambos compartimentos. Las membranas permeables a iones preferidas comprenden materiales poliméricos sintéticos. La membrana permeable a iones, por una parte, asegura que los cationes, particularmente los protones, puedan migrar del compartimento del ánodo al del cátodo y, por otra parte, sirve como barrera a los gases y con ello contrarresta la aparición de los llamados atajos químicos. La membrana permeable a iones contrarresta además la aparición de una reducción del pH del catolito en el compartimento catódico. Los materiales adecuados para su uso como membrana permeable a iones incluyen el difluoruro de polivinilo (PVDF), el politetrafluoroetileno (PTFE o Teflón), el poli(etileno-co-tetrafluoroetano) (EFTE), poliésteres, poliamidas aromáticas, sulfito de polifenileno, resinas de poliolefinas, resinas de polisulfona, éter de perfluotiorovinilo (PFVE), tripropilenglicol, poli-1,3-butanodiol o mezclas de dos o más de estos compuestos, o complejos compuestos que contengan uno o más de estos compuestos y que se obtengan por dispersión de un óxido metálico y/o un hidróxido metálico en una solución del polímero para aumentar la conductividad iónica. La membrana permeable a iones puede contener además un material de intercambio iónico si así se desea.

Para mejorar la integridad estructural, la membrana permeable a iones 11 que separa el compartimento del ánodo y del cátodo 5, 15 puede reforzarse con un soporte rígido, por ejemplo, un soporte rígido que se hace de una lámina, un vellón, que puede ser tejido o no tejido o que se hace de un polímero poroso o de una trama o una malla de fibras metálicas o de fibras metálicas dispuestas en una estructura tejida o no tejida.

El cátodo 10 usado en el dispositivo de esta invención es preferentemente un electrodo de difusión de gases, para asegurar una transferencia de masa suficientemente alta de gas oxidante a la superficie electroquímicamente activa presente en el cátodo, y un rendimiento de reacción suficientemente alto, que tiene en cuenta la solubilidad limitada de oxígeno en agua. El electrodo de difusión de gases preferentemente es un electrodo multicapa que comprende un distribuidor de densidad de corriente 3 para suministrar corriente eléctrica a una superficie electroquímicamente activa 4 que se deposita encima del distribuidor de corriente.

El material electroquímicamente activo 4 preferentemente es un material que tiene una alta conductividad eléctrica. Esto permite que el material electroquímicamente activo se lleve o traiga el electrón desde y hacia el distribuidor de densidad de corriente.

La superficie electroquímicamente activa puede formarse de cualesquiera materiales conductores o materiales compuestos con una gran área superficial. Ejemplos de tales materiales de electrodos incluyen carbono, nanotubos de carbono, grafito, fibra de carbono, tela de carbono, aerogel de carbono, grafeno, polvos metálicos, por ejemplo de níquel, óxidos metálicos, por ejemplo óxido de rutenio, polímeros conductores, y cualesquiera mezclas de cualquiera de los anteriores. Debe tenerse en cuenta que todos los electrodos pueden ser lo suficientemente porosos y conductores de manera que no se necesite un sustrato. Debe apreciarse además que el sustrato puede formarse de un material no conductor que esté recubierto con un recubrimiento conductor, tal como, por ejemplo, platino, rodio (Rh), iridio (Ir) o aleaciones de cualquiera de los metales anteriores. La elevada área superficial permite minimizar el voltaje. Al entrar en contacto la porción porosa con el electrolito iónico, la capacitancia aparente de los electrodos puede ser muy alta cuando se cargan.

El electrodo de difusión de gases que se usa como el cátodo 10 en el método de esta invención preferentemente comprende un distribuidor de densidad de corriente 3, que puede fabricarse de cualquier material y forma que se consideren adecuados por la persona con experiencia. Sin embargo preferentemente, se usa un distribuidor de densidad de corriente tipo de malla, que tiene una malla aceptada en un marco circunferencial eléctricamente conductor o una arreglo de varias mallas. El distribuidor de densidad de corriente se conecta a una fuente de energía eléctrica a través de un alimentador de corriente, para suministrar energía eléctrica al distribuidor de densidad de corriente. La malla comprende una pluralidad de rutas conductoras de electricidad. La malla puede formarse de cualquier estructura metálica adecuada, tal como, por ejemplo, una placa, una malla, una hoja fina o

una lámina con una pluralidad de perforaciones u orificios. Además, la malla puede formarse de materiales conductores adecuados, tales como, por ejemplo, acero inoxidable, grafito, titanio, platino, iridio, rodio o plástico conductor. Además, los metales pueden ser recubiertos o no recubiertos. Un ejemplo de esto es una malla de acero inoxidable recubierta de platino. En una modalidad, la malla es una malla de titanio. En otras modalidades, se usa una malla de acero inoxidable, una placa de grafito o una placa de titanio. El término "malla" pretende incluir unas mallas cuadradas con una forma y orientación de los alambres conductores e hilos aislantes sustancialmente rectangular, pero la malla puede además ser tubular, o una película en espiral, o materiales tridimensionales con otra forma. Aún otros tipos de mallas adecuadas para su uso con esta invención incluyen láminas perforadas, placas u hojas que se hacen de un material no conductor, que tiene una pluralidad de alambres o hilos de un material conductor entrelazado en la dirección paralela al flujo de corriente. Un tipo adicional de malla adecuada para su uso con la presente invención incluye líneas/cables de un material conductor, los cuales se extienden en paralelo a la dirección de flujo de corriente, impresos en una lámina, hoja o placa perforadas.

Un lado del distribuidor de densidad de corriente 3 puede recubrirse con una superficie electroquímicamente activa 4 capaz de catalizar la reducción del gas oxidante. La capa de material electroquímicamente activo 4, es decir, la capa que es activa catalíticamente en la reducción del gas oxidante como se describió anteriormente, se aplica preferentemente en el lado del distribuidor de densidad de corriente que se enfrenta a la fase gaseosa. La superficie electroquímicamente activa usualmente tiene una interfase con el electrolito en una superficie (es decir, el lado que se enfrenta al distribuidor de corriente) y una capa repelente de agua 13 (hidrófoba de difusión de gases) en el otro lado.

El dispositivo preferentemente comprende un miembro de suministro para suministrar un gas oxidante al lado del cátodo que comprende la capa electroquímicamente activa.

El compartimiento del cátodo puede comprender, preferentemente, en un lado opuesto al lado del cátodo que comprende la capa electroquímicamente activa, una entrada para suministrar al menos un electrolito protónico débil, preferentemente, un electrolito acuoso. Preferentemente la tasa de flujo con el que el electrolito protónico débil es variable.

La superficie electroquímicamente activa 4 puede recubrirse en el lado que se enfrenta a la fase gaseosa 13, con una capa repelente de agua 13 o una capa hidrófoba de difusión de gases para minimizar el riesgo de fugas de agua a través del electrodo hacia la fase gaseosa. Esta capa hidrófoba o repelente de agua 13 puede depositarse además sobre la superficie electroquímicamente activa 4. Los materiales adecuados para su uso como capa repelente de agua incluyen el difluoruro de polivinilo (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE o Teflón), PSU, pero también pueden usarse otros materiales que considere adecuados la persona con experiencia.

El ánodo 1 usado en el proceso de esta invención puede ser un electrodo convencional, o puede ser un electrodo de difusión de gases similar al cátodo. El pH del anolito es preferentemente ácido, preferentemente ≤ 7.0 , con mayor preferencia ≤ 5.0 , con la máxima preferencia ≤ 3.0 pero no inferior a 1.5. El electrolito tendrá usualmente una conductividad iónica de al menos 1.0 mS/cm, pero en la práctica puede ascender a 70-100 mS/cm.

La invención se ilustra aún más en los ejemplos a continuación.

Ejemplo 1

Materiales y Métodos

Compuestos químicos

El carbón activado empleado fue Norit® SX1G de Norit Americas Inc. La resina de etileno propileno fluorada (Teflon® FEP 8000) se obtuvo de Dupont. El CeCl_3 cristalino ultraseco al 99.9 % (REO) con argón se recibió de Alfa Aesar. K_2HPO_4 se adquirió de Merck. HCl al 35 %, $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ base de metales en trazas al 99.99 %, y KI de grado analítico se compraron a Aldrich. 50 % NaOH, hidrotalato de potasio grado analítico (KHP) y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ grado analítico se adquirieron de Merck.

Configuración de celdas electroquímicas

Los experimentos se realizaron en un reactor electroquímico de semiceldas (Figura 1). La semicelda del cátodo consistió en un cátodo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo. Se usó como electrodo de referencia Ag/AgCl 3 M de KCl (+200 mV frente a SHE) (Koslow Scientific), mientras que como contraelectrodo se usó un disco de Pt fijado por soldadura láser sobre una placa de titanio (Ti). Todos los potenciales que aquí se informan permanecen exactos para el electrodo de referencia Ag/AgCl 3 M de KCl. El cátodo y el contraelectrodo se separaron por el electrolito líquido y la membrana separadora, Zirfon® (AGFA). El electrodo en operación y el contraelectrodo se separaron uno del otro por una distancia de 4 cm, mientras que la membrana se acomodó justo en el centro (a 2 cm de cada electrodo). La función principal de Zirfon® fue evitar que el oxígeno que finalmente emanó en el contraelectrodo alcanzara al electrodo en operación. Los electrodos y el separador tenían un área

superficial de electrodo proyectada de 10 cm². Los flujos de gas inerte o reactivo (N₂ o aire, respectivamente) se alimentaron a través del compartimiento del gas catódico en cada experimento individual. La tasa de flujo de gases se fijó en 400 mL min⁻¹ (exceso) en todos los casos y se aplicó una sobrepresión de 10 mbar. Las alimentaciones de electrolitos circularon independientemente a través de los compartimientos del cátodo y del contraelectrodo con una bomba peristáltica de doble cabezal, a una tasa de flujo de aproximadamente 100 mL min⁻¹ (Watson-Marlow). Tanto las corrientes líquidas como las gaseosas en estas condiciones fueron consistentes con un perfil de flujo laminar.

En la Figura 1a se muestra una representación esquemática del reactor electroquímico experimental de semiceldas.

Electrodos de difusión de gases

Se usó un electrodo multicapa VITO CORE™ que consiste en un colector de corriente (gasa metálica), una capa activa de carbón activado incrustada en una matriz de polímero poroso y una capa hidrófoba de difusión de gases. Se usó PVDF como aglutinante polimérico, tanto para la capa activa como para la capa hidrófoba de difusión de gases (GDL). Las partículas hidrófobas en el soporte hidrófobo fueron FEP 8000. Una GDL típica se compone de 50 % en peso de PVDF y 50 % en peso de FEP 8000. La composición de la capa activa para el cátodo no catalizado fue 20 % de PTFE con 80 % en peso de carbón activado. De lo contrario, puede emplearse un electrodo catalizado, por ejemplo, este fue 20 % de PTFE con 76 % en peso de carbón activado y 4 % en peso de CeO₂, lo que puede mejorar la eficiencia del proceso pero no es esencial para llevar a cabo la síntesis específica.

Composición del electrolito

Los electrodos independientes se probaron como cátodos de difusión de gases, en presencia de aire o N₂ respectivamente, en el compartimiento de gas catódico. Se adicionó CeN₃O₉·6H₂O al electrolito catódico, compuesto de 30 g/L de NaCl y 10 mM de acetato de sodio disuelto en agua desmineralizada y se ajustó a pH 2.7 con HCl. El acetato de sodio no es esencial para llevar a cabo la síntesis específica, sin embargo, puede afectar su tasa. Se probaron diferentes concentraciones de CeN₃O₉·6H₂O independientemente, de la siguiente manera: 0 ppm, 100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm, 5000 ppm y 10000 ppm. El electrolito en el compartimiento del contraelectrodo (ánodo) permaneció igual, pero sin la adición de Ce. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (18±2°C).

Operación y caracterización electroquímicas

Se usó un potencióstato/galvanostato Bio-Logic VMP3 y un analizador de respuesta de frecuencia para realizar las mediciones electroquímicas. Se usó el software EC-Lab v.10.23 para la adquisición de datos. Se realizaron experimentos cronoamperométricos a -0.350 V frente al electrodo de referencia durante un período de 120 min. Dentro de ese período se logró un estado estacionario. Se registraron la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y la Voltametría Cíclica (CV) antes y después de la polarización, para evaluar indirectamente la efectividad del proceso de recuperación de metales.

Durante los experimentos de CA a -0.350 V, tiene lugar la producción de H₂O₂ después de la reducción electroquímica de O₂ con los electrodos y el electrolito aquí propuestos. En estas condiciones, no se espera la electrodeposición del Ce metálico, ya que la condición termodinámica para la reducción de Ce en medio acuoso dentro del intervalo de pH aquí estudiado (como se muestra en los diagramas de Pourbaix) ocurriría sólo en potenciales inferiores a -2.7 V [Pourbaix, 1974]. Aun así, el transporte de iones Ce³⁺ disociados hacia el cátodo se espera principalmente por difusión, con posible adsorción posterior en los sitios activos del electrodo poroso. De lo contrario, no se espera que la electrólisis del agua forme hidrógeno en las condiciones de este ejemplo.

Se registró la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en el potencial de polarización de estado estacionario (-0.350 V) en un intervalo de frecuencias de 3 kHz a 3 mHz, con 6 puntos por década logarítmica, con el uso de una amplitud de 10 mV. Se prestó especial atención a garantizar la estabilidad, linealidad, causalidad y finitud, de manera que se obtuvieran datos de impedancia fiables y válidos. La respuesta de EIS sólo se registró cuando se detectó que la variación de la corriente era < ±10 µA durante un período de al menos una hora. El tiempo de un escaneo de impedancia completa fue de aproximadamente 19 minutos. La linealidad se verificó mediante supervisión en tiempo real de las no distorsiones en las parcelas de Lissajous, que se observaron mediante un osciloscopio conectado en línea. Se aseguró la causalidad, ya que no se observaron datos espurios (ruidosos) al registrar la EIS. La validez de los datos se verificó con el uso de las transformaciones de Kramers-Kronig. Después de las correspondientes mediciones de EIS, se registraron los CV en 2 ciclos a 1 mV s⁻¹, en un intervalo potencial de -0.450 a 0.450 V frente a Ag/AgCl. Sólo se informa aquí el segundo ciclo del CV. No se estableció una corrección de la caída de IR para los experimentos aquí realizados.

Análisis de la concentración de H₂O₂

Se empleó un método espectrofotométrico para determinar la concentración de H₂O₂ en solución, según lo descrito por Aryal & Liakopoulou-Kyriakides 2013, 3:117. El reactivo A se preparó mediante mezcla de 33 g de KI, 1 g de NaOH y 0.1 g de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O en 500 mL de agua desionizada. Esta solución se mantuvo en condiciones

oscuras para inhibir la oxidación de I. El reactivo B se preparó con 10 g de KHP disueltos en 500 mL de agua desionizada. La curva de calibración estándar (no mostrada) se preparó a partir de concentraciones conocidas de H₂O₂ de 0 a 3 mg L⁻¹, disueltas en el mismo electrolito usado para los experimentos, sin cerio. Se realizó un análisis adicional mediante toma con pipeta de 3.0 mL del reactivo A, 3.0 mL del reactivo B y 3.0 de la muestra estándar en un vaso de precipitados. Se permitió que el contenido de la mezcla reaccionara durante 5 minutos, antes de leer la absorbancia de la solución a 351 nm [GSI Scientific Report. (2009) Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, 2010-1].

Las concentraciones calculadas de H₂O₂ son el promedio de los resultados cuantitativos obtenidos con 5 curvas de calibración promediadas, descritas por la siguiente ecuación:

$$A_{351} = 0.3687 C_{H_2O_2} \quad R^2 = 0.9991$$

Donde C_{H₂O₂} se refiere a la concentración de peróxido de hidrógeno (mg L⁻¹) y A₃₅₁ denota la absorbancia registrada a 351 nm.

Además de las concentraciones conocidas, se obtuvieron muestras problemáticas después de los experimentos de caracterización electroquímica y se analizaron mediante el mismo procedimiento que las estándar.

Difracción de rayos X

Se realizaron experimentos de difracción de rayos X (DRX) con el uso del difractómetro PANalytical X'Pert Pro con CuKα (λ = 1.5405Å) a 40kV. Las condiciones fueron: 4seg/etapa; etapa = 0.04° y barrido continuo. Los precipitados húmedos se colocaron sobre un monocristal. Las muestras se midieron tanto en húmedo como en seco. Dado que no hubo variaciones importantes entre ellos, sólo se informan aquí los valores relativos a las muestras secas.

La identificación de las fases cristalinas se hizo por comparación con la base de datos. El tamaño del cristalito (D) se calculó con el uso de la ecuación de Scherrer (Ec. 8):

$$D = \frac{B\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \quad \text{Ec. 8}$$

donde B es la constante Scherrer (0.89), λ es la longitud de onda del haz de rayos X (1.5405Å), β_{1/2} es el ancho completo a la mitad del máximo del pico de difracción y θ es el ángulo de difracción.

Las soluciones acuosas independientes con concentraciones fijas de NaCl y acetato de sodio (CH₃COONa) se complementaron con concentraciones variables de Ce(NO₃)₃·6H₂O (específicamente 0 mg.L⁻¹, 100 mg.L⁻¹, 500 mg.L⁻¹, 1000 mg.L⁻¹, 2000 mg.L⁻¹, 3000 mg.L⁻¹, 5000 mg.L⁻¹, y 10000 mg.L⁻¹, respectivamente). El pH de cada electrolito se fijó en 2.7, con HCl. En todos los casos se formó una solución incolora. A dichos cátodos se les aplicó un potencial constante de -0.350 V frente a Ag/AgCl (3M de KCl). En el compartimiento de gases, se suministró N₂ o aire para cada experimento independiente, a una tasa de flujo constante (~400 mL.min⁻¹). En estas condiciones de funcionamiento se evita la electrólisis del agua; sin embargo, cuando se suministra aire a través del GDE, el O₂ se reduce electroquímicamente a H₂O₂, en función de la disponibilidad de protones y electrones.

La solución general se consideró electroneutra antes de aplicar la polarización electroquímica. Dada la alta concentración de NaCl, es poco probable que se produzca el transporte de iones por migración.

Tan pronto como la polarización eléctrica se aplicó al cátodo, se desarrolló un gradiente de potencial electroquímico a través de la semicelda. Dado que los gradientes de concentración estaban inicialmente ausentes, el transporte de algunos iones cargados positivamente se condujo probablemente desde la solución en equilibrio hacia la superficie del cátodo poroso, los cuales se capturaron así por la electroorción modulada por potenciales y se almacenaron capacitivamente en la parte difusa de la doble capa eléctrica.

La Figura 2 muestra el grado de transporte de los iones Ce³⁺ (eficiencia de eliminación en %) de la solución a granel en presencia de N₂ que se suministra a través del cátodo de difusión de gases y en ausencia de gas oxidante. La eficiencia de eliminación (%) se calculó en función del contenido inicial de Ce³⁺ en solución (C_{T,i} / mg):

$$REM_{eff} = \frac{C_{T,i} - C_{T,f}}{C_{T,i}} \times 100\% \quad \text{Ec. 9}$$

C_{T,i} (mg) representa el contenido final de Ce³⁺ en solución.

Cuando no se suministró Ce³⁺ en la matriz acuosa (0 ppm), como consecuencia del gradiente de concentración inicial establecido, el transporte de Na⁺ dentro de la microestructura del electrodo poroso puede haberse prolongado por difusión al resto de la porosidad del electrodo. No obstante, el Na⁺ estaba disponible en su concentración más

alta en volumen. En conjunto, esto establece la difusión desde el volumen a la EDL en la porosidad global del GDE como la etapa limitante de la velocidad para el transporte de Na^+ hasta que se alcanzó un equilibrio dinámico.

La Figura 3 muestra la respuesta electroquímica obtenida para los experimentos donde se no suministró gas oxidante a través del electrodo de difusión de gases y sólo se proporcionó N_2 . Figura 3a : Respuesta de frecuencia obtenida por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) registrada a una amplitud de 20 mV, en el intervalo de frecuencia de 100 kHz a 3 mHz. La Figura 3b muestra la respuesta de voltametría cíclica obtenida a una velocidad de barrido de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Las Figuras 3c y d muestran las respuestas típicas de EIS para la limitación difusional a través de una película de grosor infinito (izquierda) y las limitaciones por difusión finita a través de una película con cantidad fija de sustancia electroactiva, que una vez consumida no se repone en el electrodo o sólo se repone muy lentamente (derecha). La Figura 3e muestra unas respuestas típicas de CV capacitivo y pseudocapacitivo.

En la Figura 3, los símbolos que se muestran a continuación se relacionan con los experimentos indicados:

○ t_f , $C_{\text{Ce}^{3+},i} = 0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ce}^{3+}$.

● t_f , $C_{\text{Ce}^{3+},i} = 0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ce}^{3+}$.

△ t_0 , $C_{\text{Ce}^{3+},i} = 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ce}^{3+}$.

▲ t_f , $C_{\text{Ce}^{3+},i} = 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ce}^{3+}$.

La respuesta de frecuencia para este caso, obtenida por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se encontró que es típica de la difusión lineal semiinfinita (ver Fig. 3a), es decir, difusión sin restricciones al cátodo poroso grande. En el intervalo de alta frecuencia, EIS presentó un cambio de un comportamiento típico del elemento de fase constante (al principio del experimento) a un comportamiento de resistencia de pseudotransferencia (al final del experimento) que es característico de la porosidad ocluida [Kaiser y otros (1976) *Electrochim. Acta*, 21, 539]. La respuesta en la voltametría cíclica (ver Figura 3b) es característica de los electrodos porosos con comportamiento pseudocapacitivo (ver Fig. 3c), lo que confirma el almacenamiento capacitivo de Na^+ [Yang y otros, 2003, *J Electroanal Chem* 540:159]; no obstante, el proceso general está limitado por la difusión. Aunque algo de Na^+ se considera efectivamente adsorbido electrostáticamente, prácticamente no se observaron cambios en su concentración aparente (vista como conductividad) debido a la proporción entre la pequeña cantidad de iones que pueden realmente electrosorberse en la EDL y los que están excesivamente disponibles en la matriz acuosa.

Por el contrario, para los casos complementados con Ce^{3+} (4 mg a 403 mg de Ce^{3+} , correspondientes a las concentraciones de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ antes mencionadas de 100 ppm a 10000 ppm), se observó que la respuesta de frecuencia es distintiva de las limitaciones por difusión finita a través de una película con cantidad fija de sustancia electroactiva, que una vez consumida no se repone en el electrodo o sólo se repone muy lentamente (ver Fig. 3a).

Aunque la Figura 3 sólo presenta los datos de EIS y CV obtenidos para los sistemas sin $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o los complementados con $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, el comportamiento electroquímico es representativo de todos los casos en los que el N_2 -fluye en el compartimento del gas catódico y en los que el electrolito se complementa con Ce^{3+} incluso en concentraciones tan bajas como $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

El pH y la conductividad se monitorearon en el católito, al principio y al final de los experimentos. Para los casos donde se suministró N_2 (Resultado 1), el pH inicial de 2.7 para cada experimento individual aumentó en aproximadamente 0.3 ± 0.18 al final de los experimentos, mientras que disminuyó ligeramente en función de la concentración (en ningún caso disminuyó por debajo de 2.8 ± 0.2). La conductividad inicial para el caso sin Ce^{3+} (es decir, $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 10 \text{ mM}$ de acetato de sodio) fue 49.7 ± 0.6 y se mantuvo casi estable al final de los experimentos (50.1 ± 0.3). Esto muestra que prácticamente no se puede lograr ninguna variación en la concentración de NaCl a concentraciones tan altas de NaCl . Para los casos con Ce^{3+} , se observó un aumento ordinario de la conductividad en función de la concentración, antes de la polarización. En este caso, la conductividad disminuyó ligeramente después de aplicar el tratamiento de polarización, en concordancia con las eficiencias de eliminación observadas en la Figura 2; es decir, al final de cada experimento la conductividad correspondía aproximadamente a la del NaCl de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ solo.

Para el sistema donde N_2 pasó a través del GDE, la eficiencia promedio de eliminación de Ce^{3+} fue $25.42 \pm 12.14 \%$ (ver Fig. 2). En ausencia de oxígeno u otros gases oxidantes, se cree que la cantidad eliminada de iones metálicos (Ce^{3+}) es capturada en la estructura porosa del electrodo, principalmente por intercambio iónico en las funcionalidades de la superficie que contenían grupos de Cl, S y O, caracterizado por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía dispersiva de rayos X con energía.

El O_2 se suministró como gas oxidante a través del cátodo de difusión de gases

También se emplearon electrodos de difusión de gases laminados en frío (GDE) VITO CORE™, fabricados con carbón activado poroso (NORIT SX 1G). El área superficial específica para el polvo del que se hacen los electrodos es de aproximadamente $1000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Una vez conformada en forma de electrodo poroso, la capa activa de carbono tiene típicamente un área superficial específica, medida según el método BET, de entre $621 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a $745 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Alvarez-Gallego y otros 2012 *Electrochim Acta* 82:415, Sharma y otros, 2014 *Electrochimica Acta* 140 191)

La Figura 4 muestra el grado de transporte de los iones Ce^{3+} (eficiencia de eliminación en %) de la solución a granel en presencia de O_2 como gas oxidante que se suministra a través del cátodo de difusión de gases y que fluye a través del compartimiento de gases y se difunde a través del electrodo de difusión de gases. En este caso, aproximadamente la cantidad total de Ce^{3+} se eliminó de la solución (promedio 99.47 ± 0.53 %), como se muestra en la Figura 4. Contrariamente al caso anterior, la eficiencia de la eliminación no aumenta en función de la concentración de metal en la solución, lo que indica que la adsorción por intercambio iónico no es el fenómeno predominante como en un caso clásico de electroadsorción (ver el resultado 1).

La eficiencia de eliminación cuando se suministra O_2 a través del cátodo de difusión de gases fue mucho más significativa que en el caso en que sólo se suministró N_2 .

No sólo tuvo lugar la eliminación de iones Ce^{3+} de la solución, sino que además se formó una fase sólida estable. La Figura 5 muestra la eficiencia de recuperación (%) de los iones Ce^{3+} transformados en un producto sólido recuperado como precipitado después de liberarse del electrodo y sedimentarse en solución, en presencia de O_2 como gas oxidante suministrado a través del cátodo de difusión de gases, sobre la base del peso seco del producto recuperado.

La fase sólida está compuesta de nanocristales isotrópicos de CeO_2 identificados por la XRD y la evidencia microscópica descrita más adelante, que precipitaron en la interfase entre los electrodos porosos de difusión de gases de carbón activado (GDE) y el electrolito acuoso adyacente. Inicialmente se identificaron como nano partículas coloidales dispersas en solución, que se agregaron y precipitaron a medida que el proceso mantiene su curso. Algunas de estas se liberan en el electrolito a granel, mientras que otros permanecen adheridos al electrodo y sólo se liberan después de detener o revertir la polarización eléctrica.

Se obtuvieron mayores porcentajes de recuperación a concentraciones más bajas de Ce^{3+} . Cabe señalar que las bajas eficiencias de recuperación no se deben a las bajas tasas de conversión. La descarga de las nano partículas cristalinas no se realizó por otros medios que no fueran la inversión del flujo. Aquellas nano partículas que pudieron recogerse dentro de ese tiempo de inversión son las que se cuantificaron. En este caso, la inversión de polarización aumenta la recuperación.

Se cree además que los intermediarios, los subproductos (por ejemplo, una forma adsorbida de superóxido $O_2^{\cdot-}$ (ads) y H_2O_2 electrosintetizado desempeñan una función. Se encontró que el comportamiento de EIS es típico de las reacciones farádicas (transferencia de carga) acopladas por intermediarios adsorbidos (Wu y otros 2012 Chem Rev, 112:3959), como se observa en Fig. 6a. La respuesta del CV (Fig. 6b) indicó además que el proceso limitante en el GDE a -0.350 V frente a $Ag/AgCl$ ya no fue el almacenamiento capacitivo de iones o electroadsorción solamente, sino una reducción electrocatalítica, presumiblemente una reducción de O_2 a H_2O_2 . Esto constituye parte de la prueba de que el proceso de formación de los nano cristales no ocurre en la solución como resultado de cambios en el pH, sino en la porosidad del electrodo como consecuencia de las reacciones electrocatalíticas, como se observa en la respuesta característica de EIS limitante de la velocidad para la adsorción que se vincula a la formación de intermediarios de superóxidos en materiales de carbono. Esta última respuesta no se observa específicamente cuando se incorporan catalizadores metálicos no porosos en el electrodo de difusión de gases, ya que en ese caso el mecanismo no implica la adsorción de tales radicales superóxidos que desencadenan condiciones de supersaturación dentro de los poros del material electroquímicamente activo del electrodo.

La Figura 6 muestra la respuesta electroquímica obtenida para los experimentos en los que se suministró aire a través del electrodo de difusión de gases :

La Figura 6a muestra la respuesta de frecuencia obtenida por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) registrada a una amplitud de 20 mV, en el intervalo de frecuencia de 100 kHz a 3 mHz.

La Figura 6b muestra la respuesta de voltametría cíclica obtenida a una velocidad de barrido de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Las Figuras 6c y d muestran las respuestas EIS típicas para los procesos limitados por adsorción vinculados a las reacciones de transferencia de carga.

Los símbolos de la Figura 6 tienen el siguiente significado:

- t_i , $C_{Ce^{3+},i} = 0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ce}^{3+}$.
- t_i , $C_{Ce^{3+},i} = 0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ce}^{3+}$.
- △ t_0 , $C_{Ce^{3+},i} = 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ce}^{3+}$.
- ▲ t_i , $C_{Ce^{3+},i} = 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ce}^{3+}$.

La Figura 7 muestra el tamaño del cristalito y el parámetro de red encontrado para las diferentes concentraciones iniciales de Ce^{3+} estudiadas.

La Figura 7a muestra el tamaño del cristalito (220) para CeO_2 y $NaCl$.

La Figura 7b muestra el parámetro de red de CeO_2 y NaCl . Hubo un límite de detección para ambos parámetros en Ce por debajo de 20 mg.

5 La Figura 8 muestra la densidad de corriente en estado estacionario en función del tiempo para diferentes cátodos de difusión de gases reductores de oxígeno, con y sin catalizador de CeO_2 después de 120 minutos de producción electrocatalítica de peróxido de hidrógeno. N: Norit, V: Vulcano-Norit, AB: Acetileno Negro-Norit. Todos los electrodos estaban compuestos de una combinación de mezcla de 80 % de carbono y 20 % de polímero (PVDF).

10 El tamaño del cristal del producto cristalino varió en gradiente en función de la concentración inicial de Ce^{3+} , pero además proporcionalmente a la concentración de H_2O_2 encontrada en la solución (Figura 7a). A concentraciones más bajas de Ce^{3+} el tamaño del cristal de CeO_2 es menor, mientras que a medida que la concentración aumenta, el tamaño del cristal es mayor. El tamaño promedio del cristal para CeO_2 fue 3.5 ± 0.337 nm, mientras que para NaCl fue 45.1275 ± 0.337 . Esto hace posible aún más separación, ya sea por redisolución de NaCl con un pH donde el CeO_2 es todavía estable, por ejemplo, $\text{pH} > 10$, o por exclusión de tamaño (por ejemplo, por cribado) después del secado. Los parámetros de red observados en la Figura 7b variaron además en función de la concentración inicial del ión Ce^{3+} y proporcionalmente a la concentración de H_2O_2 encontrada en la solución. Es posible que Ce^{3+} desempeñe una función cocatalítica en la electrosíntesis del propio H_2O_2 .

20 La Figura 8 muestra micrografías electrónica de transmisión que evidencian la morfología característica de las nano partículas de CeO_2 con tamaños de cristalito que coinciden con los obtenidos por XRD.

La Figura 9 muestra micrografías electrónicas de transmisión que evidencian la agregación de las pequeñas nano partículas cristalinas de la Figura 8 en nano partículas de mayor tamaño.

25 Las Figuras 8 y 9 de hecho muestran huellas digitales características de los materiales formados por el método de esta invención, cuyas propiedades pueden reajustarse a medida que se proporcionen variaciones controladas en las condiciones fisicoquímicas o electroquímicas.

30 Para liberar los nano cristales de la capa electroquímicamente activa del electrodo de difusión de gases, pueden usarse varias técnicas. Las técnicas adecuadas incluyen la inversión de la polaridad del electrodo y la aceleración de la tasa de flujo del electrolito. El hecho de que estas técnicas causen la liberación de los nanocristales en el catolito, es una prueba adicional de que el proceso tiene lugar en los poros de la capa electroquímicamente activa y no en la solución electrolítica. De hecho, al comparar el tamaño y la morfología del producto obtenido simplemente mediante cambio del pH del electrolito, la diferencia es clara. No se obtienen nano cristales y en su lugar es visible un producto amorfo apreciado por XRD. Además, el producto de nanocristal obtenido por esta invención muestra una morfología monodispersa característica similar a la espuma (ver Figura 12 y 14 HRTEM) mientras que el producto obtenido por simple adición de una base hasta que se alcanza un pH alcalino muestra una alta no uniformidad.

40 Ejemplo 2.

Los electrodos independientes se probaron como cátodos de difusión de gases, en presencia de aire en el compartimiento de gases (para proporcionar O_2 para su reducción a H_2O_2 , sus iones o radicales poliatómicos). Los reactivos presentados en la Tabla A se disolvieron en agua desmineralizada y el pH de la solución se ajustó a 4 aproximadamente.

45

Tabla A: Composición del catolito en agua desmineralizada.

	Nombre químico	Fórmula química	Cantidad (mg.L^{-1})
50	1 Nitrato de Cerio hexahidratado	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	350
	2 Nitrato de disprosio x hidratado	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	80
	3 Nitrato de erbio pentahidratado	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	53
55	4 Nitrato de europio pentahidratado	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6
	5 Nitrato de gadolinio hexahidratado	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	59
	6 Nitrato de holmio pentahidratado	$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	18
60	7 Nitrato de lantano hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	159
	8 Nitrato de lutecio hidratado	$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	6
	9 Nitrato de neodimio hexahidratado	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	206
65	10 Nitrato de praseodimio hexahidratado	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	51

11	Nitrato de samario hexahidratado	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	53
12	Nitrato de terbio hexahidratado	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12
13	Nitrato de tulio pentahidratado	$\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	8
14	Nitrato de itrio hexahidratado	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	536
15	Nitrato de iterbio pentahidratado	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50

Además, se suministraron y disolvieron 30 g/L de NaCl. El volumen operativo del catolito en cada experimento fue 125 ml.

La concentración de los diferentes metales se analizó cuantitativamente mediante ICP-MS.

El proceso se aplicó a polarización constante a -0.350 mv frente al electrodo de referencia referido anteriormente por un período de 2 horas. Después de unos pocos minutos de procesamiento (<20 min), el color del electrolito cambió progresivamente de transparente a blanco en una fase turbia apreciable. El proceso mostró un cambio gradual en el pH hasta 11. Las densidades de corriente superiores a $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ se registraron bajo las condiciones de polarización catódica constante. Después de que el proceso se detuvo, las partículas sólidas formadas se agregaron y sedimentaron, lo que dejó un medio líquido claro y una fase de precipitado sólido separable.

Se encontró que la mayor parte del contenido de metal se eliminó de la solución (Figura 10), es decir, >99.9 para todos los metales juntos, según se determinó por ICP-MS.

La Figura 10 muestra la eficiencia de eliminación (%) de los diferentes iones metálicos de la solución a granel en presencia de aire suministrado a través del cátodo de difusión de gases.

Se obtuvo un concentrado cristalino mixto. En total, se recuperaron 91 mg de contenido sólido de REE, lo que corresponde aproximadamente a 25 % del contenido total de REE iónicos (disueltos) en la matriz acuosa original. Los productos aislados mostraron propiedades cristalinas que coinciden con tamaños de cristalito de 1.97 nm, 1.71 nm y 2.29 nm, respectivamente.

Ejemplo 3.

La composición del electrolito fue idéntica a la del ejemplo 1, pero se usó nitrato de lantano en lugar de nitrato de cerio, en concentraciones de 0 ppm, 100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm y 5000 ppm.

El pH y la conductividad iniciales de los catolitos que contienen las diferentes concentraciones del metal se describen en la Tabla b. El volumen operativo del catolito en cada experimento fue 125 ml.

Tabla B: Medición del pH y la conductividad de los catolitos con diferentes concentraciones de nitrato de lantano $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al inicio de la experimentación.

	Concentración (ppm)	0	100	500	1000	5000
Catolito	pH	2.54	2.15	2.70	2.78	2.76
	Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	51.0	51.6	50.4	50.3	52
Anolito	pH	2.8	2.8	2.74	2.74	2.74
	Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	49.7	49.7	49.8	49.8	49.8

La concentración de lantano se analizó cuantitativamente mediante ICP-MS.

Se formó una solución incolora al disolver los productos químicos. Se suministró aire al compartimiento de gases. Después de 2 h de procesamiento en condiciones de polarización constante de -0.350 V vs Ag/AgCl (3M de KCl), el color del electrolito permaneció transparente durante el experimento. Sin embargo, al detener la polarización e invertir el flujo, se liberó una turbidez blanca visible en el medio. La cantidad de producto liberada (o turbidez) corresponde a la concentración inicial de nitrato de lantano. Después de aproximadamente una hora, todo el producto turbio se había precipitado. Los cambios en el pH fueron similares a los observados en el catolito en el ejemplo 1, el pH del catolito aumentó significativamente al final de los experimentos en los que se suministró aire a través del compartimiento de difusión de gases. La conductividad y el pH del catolito y del anolito, permanecieron casi iguales. Una ligera disminución general en la conductividad de los catolitos podría debatirse.

Tabla c: pH y conductividad de los catolitos para diferentes concentraciones de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al final del experimento.

	Concentración (ppm)	0	100	500	1000	5000
5 Catolito	pH	11.5	12.47	11.62	11.8	5.37
	Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	49.1	49.9	51.6	50.7	47.4
10 Anolito	pH	2.37	2.78	2.23	2.20	2.68
	Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	49.7	49.9	50.7	49.5	47.5

La solución clara y el precipitado blanco sólido se separaron y analizaron. En todos los casos se había eliminado más de 99.9 % de lantano de la solución. Al analizar el precipitado blanco por DRX, el sólido producido mostró características de nano partículas cristalinas que coinciden con las de la burbankita y más específicamente con remondita de lantano, esto es $\text{Na}_3\text{La}_3(\text{CO}_3)_3$. Además, se detectó una fase amorfa.

Ejemplo 4.

La composición del electrolito fue idéntica a la explicada, para el ejemplo 1, pero en lugar de nitrato de cerio, se suministró un ácido bórico en el catolito. La concentración de ácido bórico se mantuvo constante en todos los experimentos ($5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Se evaluó el efecto del potencial de polarización. Se compararon los siguientes potenciales frente al electrodo de referencia: -0.350 V , -0.550 V , -0.750 V , -0.950 V . El volumen operativo del catolito en cada experimento fue de 125 mL .

Tabla D: pH y conductividad del catolito al inicio de la experimentación a diferentes potenciales del cátodo.

	Potencial aplicado (V vs Ag/AgCl 3 M de KCl)	-0.150	-0.350	-0.550	-0.750	-0.950
30 Catolito	pH	2.67	2.63	2.51	2.51	2.76
	Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	47.1	47.4	47.2	47.4	46.9
35 Anolito	pH	2.74	2.74	2.8	2.8	2.8
	Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	49.8	49.8	49.7	49.7	49.7

De los cambios en el pH y la conductividad, especialmente del catolito, puede observarse que se observó la misma tendencia encontrada en ejemplos anteriores; es decir, que el pH aumentó significativamente a lo largo del experimento. Sin embargo, sólo en el caso de -0.950 V pudo observarse un cambio visible de color del electrolito hacia el amarillo.

El cambio en el pH estuvo directamente relacionado con el potencial aplicado. El cambio de pH se produjo durante la primera hora del experimento y aún al aumentar más el tiempo de polarización (es decir, de 2 a 4 h) no resultó en variaciones de pH en magnitudes mayores.

Tabla E: Medición del pH y de la conductividad de los catolitos al final de la experimentación con diferentes potenciales catódicos aplicados.

	Potencial aplicado (V vs Ag/AgCl 3 M de KCl)	-0.150	-0.350	-0.550	-0.750	-0.950
50 Catolito	pH	5.37	6.55	6.92	8.45	8.5
	Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	45.2	46.6	46	44.1	45
55 Anolito	pH	2.68	2.13	2.15	2.13	2.15
	Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	47.5	51.0	50.3	50.5	50.8

Después de la centrifugación y el secado, pudo recuperarse un producto cristalino que cumplía las características de la sassolita, excepto que se formó a -0.950 V , tuvo características de bórax nanocristalino $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Este último producto puede tener aplicación como dopante en electrónica flexible y fluorescente. El siguiente ejemplo muestra la serie electroquímica que muestra el potencial de reducción de diferentes gases oxidantes a peróxidos o sus iones o radicales poliatómicos. Los potenciales que se informan en esta tabla se refieren al electrodo de hidrógeno normal (NHE). Estos potenciales se calculan mediante la ecuación de Nernst.

Tabla F

Par redox (reacción de semicelda)	Potencial de reducción termodinámico de la reacción de semicelda a pH 1 (V vs NHE)
NO/NO ₃ ⁻	+0.958
O ₂ /H ₂ O ₂	+0.547
O ₂ /HO ₂ •	-0.13
CO ₂ /HOCCOO ⁻	-0.43
CO ₂ /HCO ₂ ⁻	-0.49
CO ₂ /HCOO ⁻	-0.61

Ejemplo 5.

Se probaron ocho composiciones electrolíticas diferentes, como se describió en el ejemplo 1, pero en lugar de nitrato de cerio, se complementaron los siguientes compuestos independientes con el catolito en una concentración de 500 ppm, respectivamente:

1. Co(NO₃)₂•6H₂O
2. Al(NO₃)₃•9H₂O
3. CsCl
4. LiCl
5. KNO₃
6. Sm(NO₃)₃•6H₂O
7. Er(NO₃)₃•5H₂O
8. Lu(NO₃)₃•xH₂O
9. Fe(NO₃)₃

El proceso se llevó a cabo a -0.350 V. El volumen operativo del catolito en cada experimento fue 125 mL. En todos los casos, pudo recuperarse un producto nano cristalino excepto para KNO₃. En cada caso en que se encontró un precipitado, éste tenía características (color, morfología) asociadas al precursor específico empleado, lo que demuestra que los materiales nano cristalinos pueden formarse con una amplia diversidad de metales de diferentes grupos en la tabla periódica. En todos los casos el tamaño del cristalito fue < 30 nm.

Ejemplo 6.

Se preparó un catolito, idéntico al explicado para el ejemplo 1, pero en lugar de nitrato de cerio, se empleó ácido arsénico en una solución que contenía 72 g/L de arsénico y cloruro de hierro con una relación Fe/As de 1.5 y ácido sulfúrico con 5.61 g/L de S. El proceso se llevó a cabo en las mismas condiciones experimentales que en el ejemplo 1, pero a una temperatura de funcionamiento ≥ 80 °C. Después del procesamiento, se obtuvo escorodita nanocristalina estable, con un tamaño de cristalito <30 nm. Esta modalidad puede ser aplicable a la inmovilización con arsénico.

Ejemplo 7.

Condiciones experimentales

En el presente ejemplo, el proceso reivindicado se estudió en presencia de líquidos iónicos a base de amonio (IL). Más específicamente, se empleó bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) y cloruro de tetrabutilamonio (TBAC). Hay pocas literaturas que muestren el uso de las IL para la síntesis de estructuras orgánicas metálicas (MOF) por síntesis ionotérmica (Lei Liu, David S. Wragg, Hongyan Zhang, Ying Kong, Peter J. Byrne, Timothy J. Prior, John E. Warren, Zhuojia Lin, Jinxiang Dong y Russell E. Morris. Ionothermal synthesis, structure and characterization of three-dimensional zinc phosphates. Dalton Trans., 2009, 6715-6718.). Pocas literaturas informan además que los IL estabilizados con nanopartículas puedan comportarse como emulsiones Pickering en agua (Huan Ma y Lenore L. Dai.. Particle Self-Assembly in Ionic Liquid-in-Water Pickering Emulsions. Langmuir, 2011, 27 (2), pp 508-512) es decir, se ensamblan ellos mismos para formar estructuras similares a jaulas en donde puede atraparse algo de gas. Estas emulsiones son típicamente estables siempre y cuando el medio no se perturbe. De lo contrario, los IL pueden usarse como electrolitos debido a sus propiedades conductoras (Chiappe y Rajamani 2012; Chiappe y otros 2011 y Andrzej Lewandowski, Agnieszka Swiderska-Mocek. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries-An overview of electrochemical studies. Journal of Power Sources. Volume 194, ejemplar 2, 1 Diciembre 2009, Páginas 601-609.). Todos los reactivos se usaron tal como se compraron sin purificación adicional.

Se usó agua desmineralizada durante todo el estudio. El carbón activado empleado fue Norit® SX1G de Norit Americas Inc. La resina de etileno propileno fluorada (Teflon® FEP 8000) se obtuvo de Dupont. Se compraron dos IL basados en base de amonio, es decir, TBAB (Sigma-Aldrich $\geq 98.0\%$) y TBAC (Aldrich $\geq 97.0\%$ (NT)). El nitrato de lantano hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se compró de Aldrich® (99.99 % de metales en trazas). Todos los reactivos se almacenaron según las recomendaciones del proveedor correspondiente. El manejo de todos los reactivos se llevó a cabo de acuerdo con las recomendaciones de las Hojas de Datos de Seguridad de Materiales (MSDS) correspondientes. Los experimentos se realizaron en reactores electroquímicos de semiceldas equivalentes a los descritos en el ejemplo 1, a menos que se especifique lo contrario. Las funciones principales de Zirfon® aquí fueron evitar que el oxígeno que finalmente emanó en el contraelectrodo alcanzara al electrodo en operación, para servir como separador permeable a los iones, y además como barrera al transporte de fluidos para mantener el pH deseado en el compartimiento de los catolitos. Los electrodos y el separador tenían un área superficial de electrodo proyectada de 10 cm^2 . Los flujos de gas (oxidante) reactivo (aire o N_2 , respectivamente) se alimentaron a través del compartimiento del gas catódico en cada experimento individual. La tasa de flujo de gases se fijó en 200 mL/min (exceso) en todos los casos y se aplicó una sobrepresión de 30 mbar . Las alimentaciones de electrolitos circularon independientemente a través de los compartimientos del cátodo y del contraelectrodo con una bomba peristáltica de doble cabezal, a una tasa de flujo de aproximadamente 20 rpm (Watson-Marlow). En todos los experimentos relacionados con este ejemplo se empleó un electrolito basal ácido, que consiste en agua desmineralizada complementada con HCl para lograr un pH inicial de 2.7. Se investigó el efecto de dos gases oxidantes independientes, *también conocidos como* aire (la composición es Nitrógeno: 78% ; Oxígeno: 20% ; CO_2 : 0.03% , gases inertes principalmente argón: 0.97% ; vapor de agua: 1%) y CO_2/N_2 $80\%/20\%$, respectivamente. Se adicionó $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al electrolito catódico, a una concentración de 500 ppm . Se investigaron diferentes relaciones molares entre el IL y $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como sigue: 0, 0.1, 1, 10, 20, 30 y 86.5. La última relación molar corresponde a una concentración de 0.1 M para los IL. El electrolito en el compartimiento del contraelectrodo (anódico) fue idéntico al del catolito (electrolito basal ácido), pero sin la adición de nitrato de lantano o IL.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente ($18 \pm 2^\circ\text{C}$). Los parámetros como la concentración de H_2O_2 , la conductividad y el pH se midieron antes y después de cada experimento en ambos conjuntos. Se llevaron a cabo tres casos más en los que el catolito fue sólo electrolito basal ácido, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en ácido basal, TBAC (0.1 M). A concentraciones más altas de TBAB (especialmente 0.1 M) se obtuvieron precipitados o subproductos amarillos en la cámara del anolito que pueden ser algunos compuestos de bromuro o nitrato. El uso de TBAB (0.1 M) sin el nitrato metálico en el electrolito basal ácido no mostró resultados positivos ya que el potencial no llegó a -0.95 V frente a Ag/AgCl. En la concentración más alta tanto para TBAB como para TBAC los experimentos se realizaron a -0.35 V frente a Ag/AgCl. Se usó un potenciostato/galvanostato Bio-Logic VMP3 y un analizador de respuesta de frecuencia para realizar las mediciones electroquímicas. Se usó el software EC-Lab v.10.40 para la adquisición de datos. Se realizó una voltametría de barrido lineal (LSV) de 0 a -0.950 V seguida de experimentos de cronoamperometría (CA) a -0.950 V frente a Ag/AgCl hasta alcanzar un pH de 11. La concentración de La se analizó cuantitativamente en muestras de soluciones de catolitos y anolitos, respectivamente, por medio de ICP-MS. Primero, las soluciones de la muestra se tomaron con pipeta de los sobrenadantes. Cada muestra se diluyó con un factor x y se acidificó antes del análisis. Para el caso de dilución 10x, se mezcló 1 mL de solución de muestra con 1 mL de HNO_3 y el resultado se diluyó con 10 mL con agua Milli-Q. Para el caso de dilución 100x, se utilizó una dilución hasta un volumen final de 100 mL . La calibración de las intensidades de iones observadas se llevó a cabo contra una serie de patrones de calibración preparados sobre la base de una solución de 1000 mg/l de Certipur, Merck núm. de Cat 1.70311.0100, solución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en $2-3\%$ HNO_3 . Se prepararon patrones de calibración de 0, 1, 2, 5, 10, 20 ppb, 100, 200, 500, 1000 y 2000 ppb. Todas las mediciones se realizaron con un ICP-MS Varian 820. Diariamente se realizaba una calibración de masa; las lentes de iones y los flujos de gases se optimizaban para obtener una relación señal/ruido máxima con un estándar multielemento de 10 ppb proporcionado por Varian.

Las conductividades de catolitos medidos antes de los diferentes experimentos individuales realizados se presentan en la Tabla 1. Al final de todos los experimentos, la conductividad disminuyó considerablemente, lo que se relacionó con una disminución tanto de la cantidad de IL presente en el electrolito como de la concentración de La en el electrolito (Tabla G2). El IL presente en el electrolito se eliminó del electrolito en un $60-75\%$ en todos los casos y se encontró parcialmente en los precipitados. Sin embargo, después de que los precipitados se lavaron con agua destilada, la mayor parte del IL presente se lavó.

Tabla G. Conductividad inicial y final de los catolitos empleados para los diferentes experimentos.

Condición experimental	Conductividad inicial (mS/cm)	Conductividad final (mS/cm)
Sin adicionar IL	0.853	Sin cambio
TBAB 10	1.885	0.095
TBAB 20	2.72	0.190
TBAB 30	3.57	0.280

TBAB 86.5	7.57	0.300
TBAC 10	1.873	0.116
TBAC 20	2.78	0.160
TBAC 30	3.38	0.375
TBAC 86.5	7.56	0.378

Además del IL, se encontraron cantidades de mg/L de ácido fórmico y acético, sin tener una correlación particular con la cantidad de IL añadida. Los inventores creen que el ácido fórmico y el ácido acético cuantificados son el resultado de la reducción de CO₂ o de la degradación parcial del IL. Los inventores creen además que estos productos pueden servir como enlazadores entre el IL o sus productos de degradación y los productos nanocristalinos formados dentro del proceso, de manera similar a lo que ocurre en la formación electroquímica más clásica de las MOF. El producto formado a -0.350 V tiene la apariencia de los precipitados clásicos. La formación del producto a -0.350 V se comparó con la formación a -0.950 V. Como muestran los espectros de IR de las Figuras 13a, b y c, la respuesta característica y, por lo tanto, los enlaces característicos del producto son idénticos y sólo difieren en intensidad en correlación con la concentración de IL empleado y no por el tipo de IL. Además se muestra que sólo una parte de los enlaces característicos del IL permanece en el precipitado, lo que sugiere que al menos una parte del IL sigue formando parte de la estructura del producto precipitado. Se compararon los espectros de IR de las muestras de precipitado antes (P2) y después (P3) del lavado, lo que muestra la eliminación de un exceso de IL pero aún después del lavado permanece el efecto estructural de parte del IL. Así, se cree que el producto formado es un compuesto metal-orgánico con características tanto de IL como de nanocristales.

De los espectros IR de la Figura 13a, b y c respectivamente, los inventores podrían interpretar que el pico a se relaciona con la unión de lantano y nitrógeno en el caso del nitrato de La original. Este pico se hace más amplio cuando el lantano se une al nitrógeno de TBA. El pico b se relaciona con el enlace N-CH₂. Este pico, sin embargo, aparece en la primera figura (parte no lavada), pero desaparece en la segunda figura, lo que indica que algunas moléculas de TBAB permanecen como surfactantes en estos compuestos. El pico c (muchos picos) se ven en el caso de TBAB original (curva azul inferior en la Figura 13b). Estos se refieren a los enlaces C-N en las aminas alifáticas. En la figura correspondiente a las muestras lavadas (P3) puede observarse que algunos de estos picos se pierden, aunque no todos indican que haya algunos cambios en la unión entre los grupos nitrógeno y metileno.

Debe tenerse en cuenta que bajo la condición de polarización aplicada a - 0.950 V, es posible además la formación de hidrógeno. Bajo esta condición, los precipitados todavía se veían inicialmente como precipitados discretos, sin embargo, se notó que permitían el secuestro del hidrógeno formado in situ y finalmente formaron un producto similar a espuma que flota sobre una columna del catolito debido al hidrógeno que transportaban (ver Figura 14). Los inventores creen que este producto se comporta de manera similar a una emulsión Pickering donde los nanocristales formados estabilizan el IL remanente por autoensamblaje en solución, lo que forma las estructuras características de jaula donde el gas puede secuestrarse. El producto mostró además la característica de las emulsiones Pickering de estabilidad hasta que el medio se perturba por una simple agitación. Bajo estas condiciones, las burbujas de hidrógeno se liberan de nuevo al aire. La cantidad de hidrógeno secuestrado en el producto nanocristalino formado se estimó por encima de 10 % en volumen con respecto al precipitado sólido.

La Figura 14 muestra nanocristales precipitados en presencia de exceso de IL y bajo electrosíntesis de hidrógeno in situ. Pequeñas burbujas en el intervalo de tamaño de 0.1 mm fueron visibles, que ocupaban más de 10 % del volumen del material flotante.

Se registraron los patrones de XRD del producto precipitado lavado. Aunque el patrón de XRD no correspondía a ninguna correspondencia en las bases de datos disponibles, el producto presentaba características de alta cristalinidad y de un nanomaterial con un pequeño tamaño de cristalito (por ejemplo, <10-5 nm). En la Figura 15 más abajo se muestra un espectro XRD característico para TBAB 30.

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró N, C, La y O y en el análisis elemental del precipitado, con una fuerte correlación en posición, que es un segundo indicador de la incorporación estructural de al menos parte del IL en los nanocristales. Además se encontraron Br y Cl del IL, pero se perdieron cuando se lavó el precipitado.

El análisis elemental de los productos formados mostró una proporción aproximada de 1:1 de hidrógeno y carbono.

Basado en la respuesta electroquímica obtenida, se cuantificó la carga consumida para cada experimento y los resultados se muestran en la Figura 12. Se encontró una correlación exponencial entre la carga consumida y la concentración de IL empleada, lo que indica que el IL participa efectivamente en el proceso electroquímico.

La caracterización de TGA (ver Figura 12) de los precipitados obtenidos indica que el producto nanocristalino no contiene el líquido iónico completo sino sólo fracciones del mismo, que pueden incorporarse después de la

5 degradación parcial del IL durante el proceso. Se cree que los radicales de iones poliatómicos emitidos por la reducción del gas oxidante contribuyen a este proceso de degradación del IL y, en última instancia, a la vinculación de las fracciones del IL con la estructura final del precipitado. Aunque la estructura del producto nanocristalino no puede establecerse completamente en este momento, los autores apoyan la idea de que al menos una parte del IL se encuentra en los nanocristales finales, que son un producto metal-orgánico.

10 Más de 83 % del precursor inicial de La se pudo eliminar cuando el CO₂ se usó únicamente como gas oxidante, mientras que más de 98 % se eliminó cuando el gas oxidante comprendía aire. El uso de CO₂ puro condujo a la formación de carbonatos de lantano, mientras que el uso de aire condujo a la formación del producto nanocristalino metal-orgánico descrito anteriormente.

Reivindicaciones

- 5 1. Un proceso electroquímico para recuperar productos de reacción de un elemento metálico o un elemento metaloide o una mezcla de dos o más de estos de al menos un compuesto precursor soluble en agua que comprende el elemento metálico o un elemento metaloide o dos o más de estos, en la forma de nano partículas, particularmente nano cristales de al menos un producto de reacción, en donde el proceso comprende las etapas de
 - 10 - suministrar una solución del compuesto precursor soluble en agua a un catolito a base de agua de un compartimento catódico de una celda electroquímica, equipada con un cátodo que comprende un electrodo de difusión de gases, en donde el electrodo de difusión de gases comprende un material poroso electroquímicamente activo que tiene una superficie BET de al menos $50 \text{ m}^2/\text{g}$,
 - ajustar el pH del catolito a un pH que sea menor que el pKa del compuesto precursor soluble en agua,
 - 15 - suministrar al menos un gas oxidante al electrodo de difusión de gases,
 - someter el cátodo a un potencial electroquímico de reducción de al menos un gas oxidante a uno o más de los peróxidos, especies reactivas iónicas y/o radicales correspondientes capaces de reaccionar con un catión que comprenda el elemento metálico, o el elemento metaloide o una mezcla de dos o más de estos, a nano partículas de al menos un producto de reacción con un tamaño de partícula promedio, particularmente nano cristales con un tamaño de cristalito promedio, igual o inferior a 30.0 nm .
- 20 2. Un proceso, como se reivindica en la reivindicación 1, en donde al menos un compuesto precursor soluble en agua comprende el elemento metálico o el elemento metaloide en forma de catión de ese elemento metálico o metaloide, o al menos un compuesto precursor soluble en agua comprende un catión que comprende el elemento metálico o el elemento metaloide o una mezcla de dos o más de estos, o al menos un compuesto precursor soluble en agua comprende una mezcla de dos o más de los compuestos antes mencionados.
- 25 3. Un proceso, como se reivindica en la reivindicación 1 ó 2, en donde el gas oxidante es un gas oxidante inorgánico o una mezcla de dos o más de tales gases.
- 30 4. Un proceso, como se reivindica en la reivindicación 3, en donde el gas oxidante inorgánico se selecciona del grupo de ozono, oxígeno, óxidos de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos halogenados, óxidos de azufre, halógenos, aire, biogás, gases de combustión, gases de escape, gases ácidos o una mezcla de dos o más de los gases mencionados anteriormente.
- 35 5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde una tasa de suministro con el cual el gas oxidante se suministra al electrodo de difusión de gases, es variable.
- 40 6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde una presión parcial del gas oxidante que se suministra al electrodo de difusión de gases es variable.
7. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos un compuesto precursor soluble en agua se suministra al catolito a base de agua como solución del precursor soluble en agua.
- 45 8. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos un compuesto precursor soluble en agua se suministra al catolito a base de agua como sólido, y se disuelve al menos parcialmente en el catolito.
- 50 9. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la concentración de al menos un compuesto precursor soluble en agua que se suministra al catolito a base de agua es variable.
- 55 10. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catolito tiene una conductividad iónica de al menos 1.0 mS/cm ,
- 60 11. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material electroquímicamente activo comprende una superficie activa que tiene al menos un ácido débil o un grupo funcional básico débil o una mezcla de al menos un ácido débil y un grupo básico débil, preferentemente el material electroquímicamente activo comprende al menos un ácido protónico débil o un grupo funcional básico protónico débil o una mezcla de estos, al menos un ácido protónico débil y un grupo básico protónico débil.
- 65 12. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde un lado hidrófilo de la superficie electroquímicamente activa del electrodo de difusión de gases, abarca una pluralidad de grupos funcionales que pueden polarizarse o desprotonarse al aplicar el potencial electroquímico, en donde los grupos funcionales contienen preferentemente una o más porciones seleccionadas del grupo de una porción

que contiene nitrógeno, una porción que contiene oxígeno, una porción que contiene cloro o una porción que contiene azufre.

- 5 13. Un proceso electroquímico como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde antes de suministrar el compuesto precursor soluble en agua al compartimiento del cátodo, el pH del catolito se ajusta a un pH de ≤ 7 , preferentemente a un pH de ≤ 5 .
- 10 14. Un proceso electroquímico como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde una solución acuosa de un electrolito protónico débil se suministra al catolito, preferentemente una base protónica débil o un ácido protónico débil, con mayor preferencia una base poliprotónica débil o un ácido poliprotónico débil.
- 15 15. Un proceso electroquímico como se reivindica en la reivindicación 14, en donde el ácido protónico débil tiene una pKa que es al menos una unidad superior al pH del catolito.
16. Un proceso electroquímico como se reivindica en la reivindicación 14, en donde la base protónica débil tiene una pKa de entre 6.0 y 12.0, preferiblemente entre 7.0 y 11.0.
- 20 17. Un proceso electroquímico como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material electroquímicamente activo tiene una área superficial de BET de al menos 100 m²/g, preferentemente al menos 200 ó 250 m²/g, con mayor preferencia al menos 400 ó 500 m²/g, con la máxima preferencia mayor que 750 ó 1000 m²/g.
- 25 18. Un proceso electroquímico como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se suministra un electrolito binario al catolito con el fin de elevar la conductividad eléctrica del catolito, preferentemente elevar la conductividad eléctrica del catolito en al menos 5 mS.cm⁻¹, con mayor preferencia entre 20 y 80 mS.cm⁻¹, con la máxima preferencia entre 20 y 50 mS.cm⁻¹.
- 30 19. Un proceso electroquímico como se reivindica en la reivindicación 18, en donde el electrolito binario es una sal iónica soluble en agua o una mezcla de dos o más de tales sales, pero preferentemente el electrolito binario es cloruro de sodio,
- 35 20. Un proceso electroquímico como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se suministra un líquido iónico al catolito, en una relación molar de al menos 10:1 con respecto al compuesto precursor soluble en agua, con el fin de producir nanocristales que contengan el líquido iónico o uno o más de sus productos de descomposición.
- 40 21. Un proceso electroquímico como se reivindica en la reivindicación 20, en donde el líquido iónico es un líquido iónico hidrófilo, preferentemente cloruro de tetrabutilamonio o bromuro de tetrabutilamonio.
- 45 22. Un proceso electroquímico como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el potencial electroquímico al que se somete el cátodo es un potencial de reducción en relación con un electrodo de referencia, que está por debajo de la región de equilibrio termodinámico del potencial de pH de la estabilidad del gas oxidante en el agua, preferentemente por debajo de la región de estabilidad termodinámica del agua, preferentemente fuera de la región de estabilidad termodinámica del hidrógeno.
- 50 23. Un proceso electroquímico como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto precursor es un compuesto de un ión de un elemento seleccionado del grupo de elementos de los grupos I, II, III y IV de la tabla periódica de elementos, los elementos metálicos de transición, los actínidos y los lantánidos o un compuesto que contenga dos o más de tales elementos.
- 55 24. Un proceso electroquímico como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el potencial electroquímico al que se somete el cátodo se invierte con el fin de recuperar los nano cristales del material poroso activo electroquímico en el cátodo de difusión de gases.
- 60 25. Un proceso electroquímico como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde uno o más aditivos se suministran al catolito, el uno o más aditivos que se seleccionan del dispersantes, estabilizantes, surfactantes, polímeros, copolímeros, emulsionantes, agentes de reticulación, agentes de remate y agentes de flujo libre o mezclas de dos o más de estos compuestos.
26. Un método para aislar selectivamente un producto de reacción de al menos un elemento metálico o un elemento metaloide o dos o más de estos de una solución acuosa que contenga un compuesto precursor soluble en agua, en donde se use el proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-24.

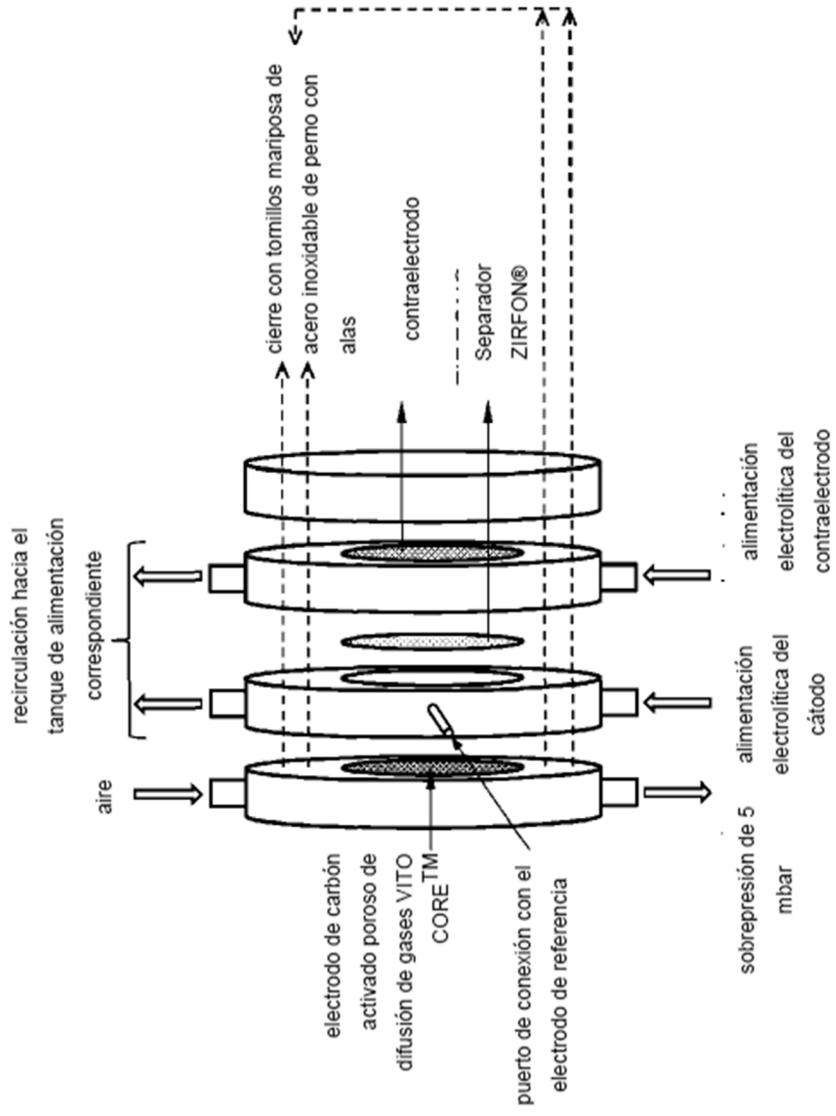


Figura 1a

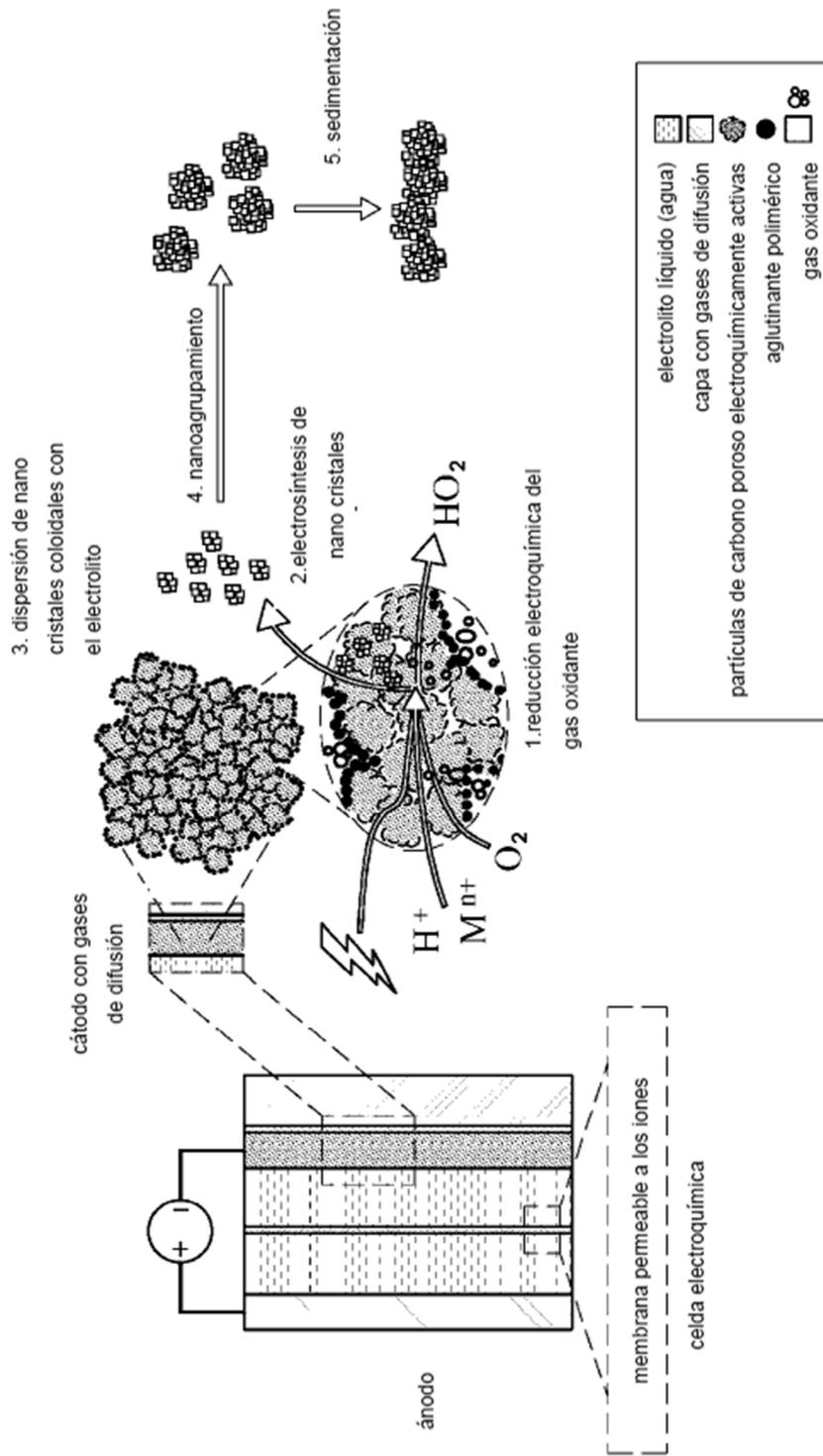


Figura 1b

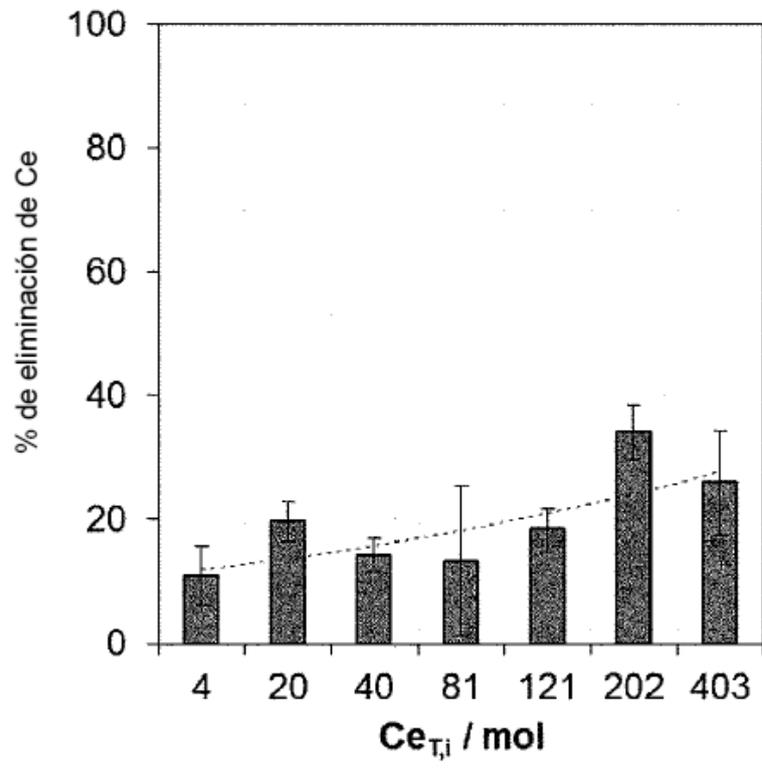


Figura 2

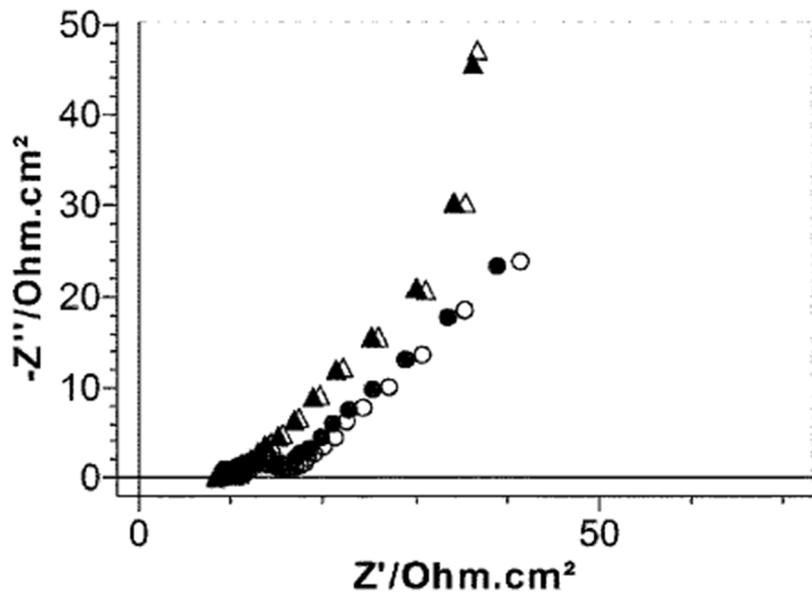


Figura 3a

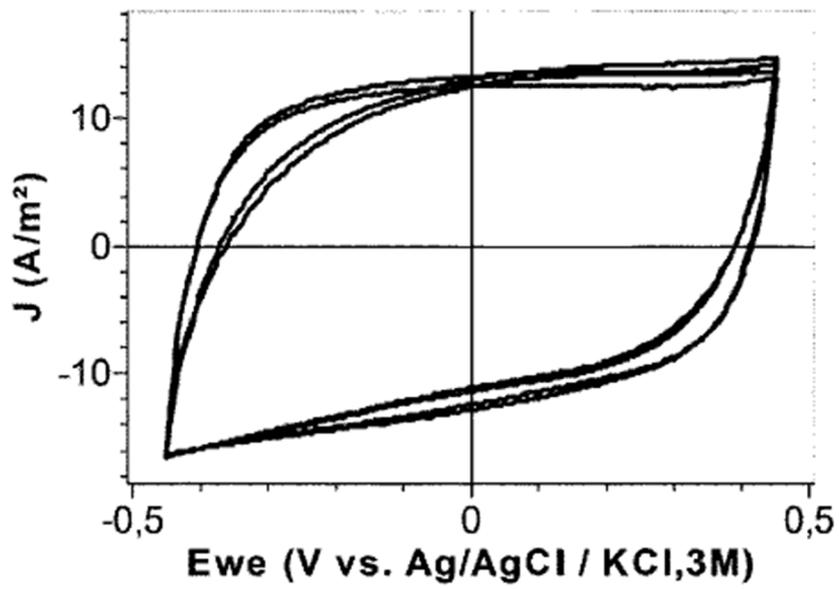


Figura 3b

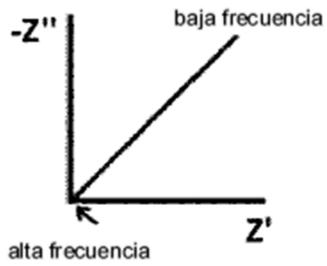


Figura 3c

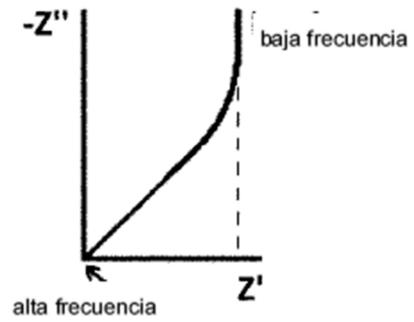


Figura 3d

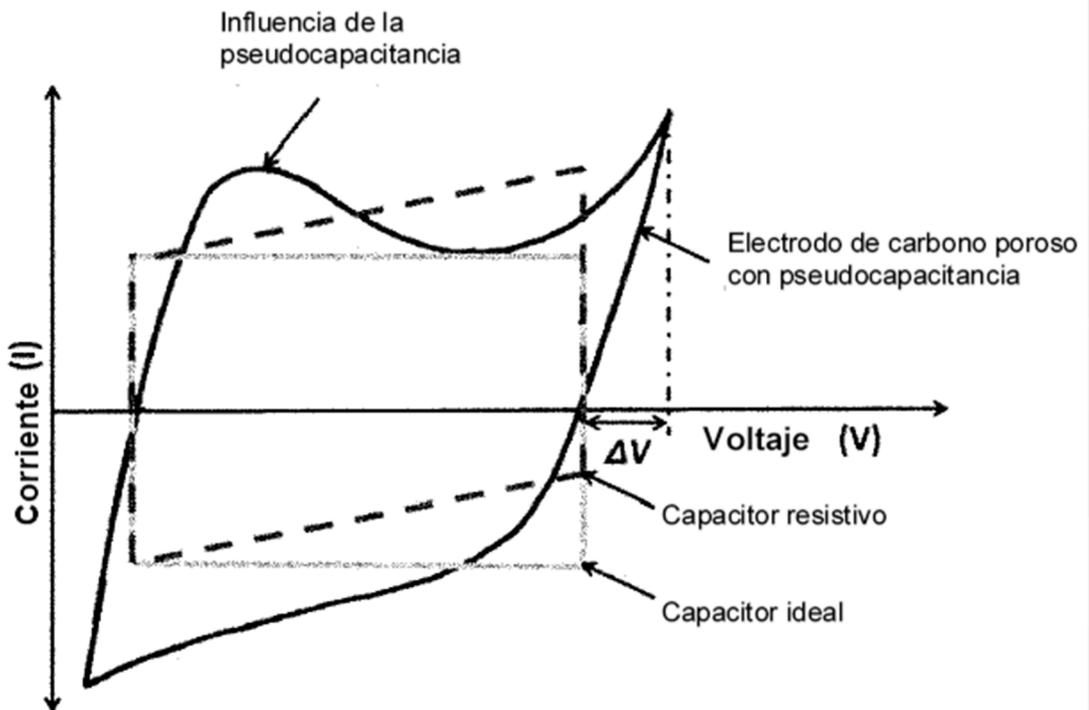


Figura 3e

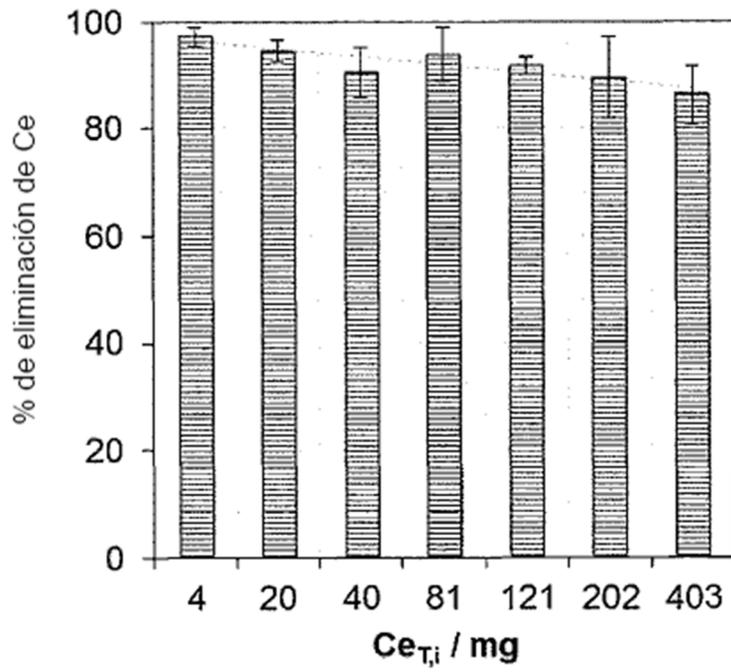


Figura 4

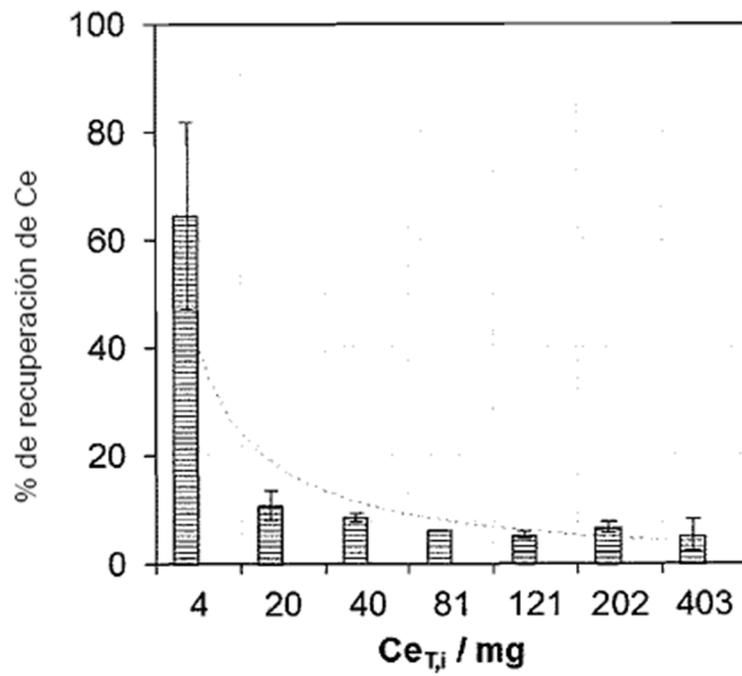


Figura 5

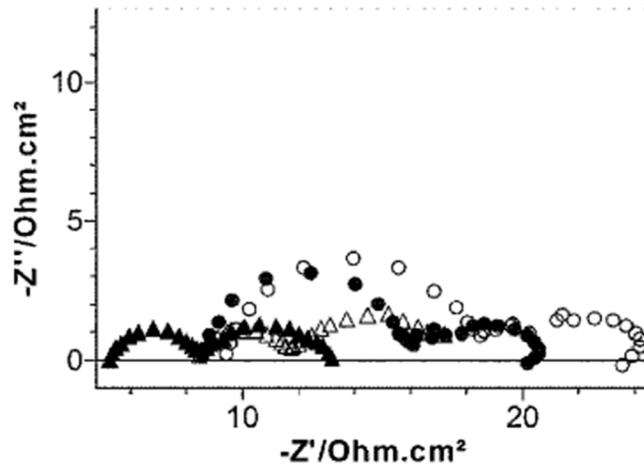


Figura 6a

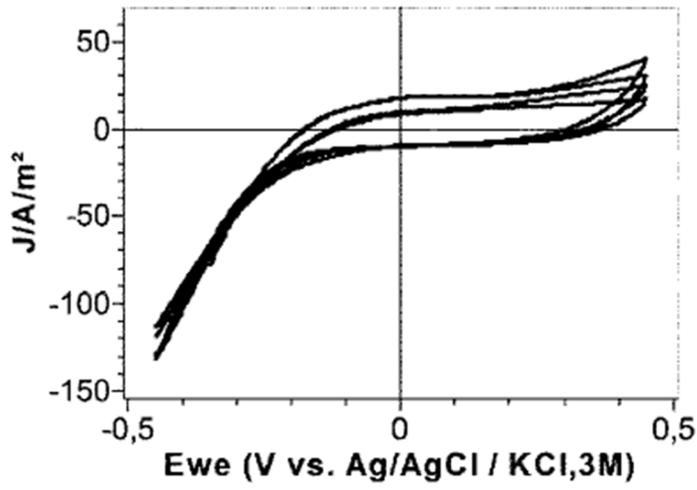


Figura 6b

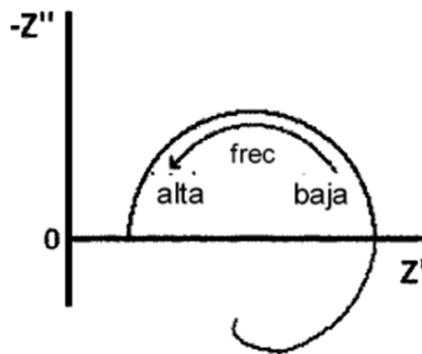


Figura 6c

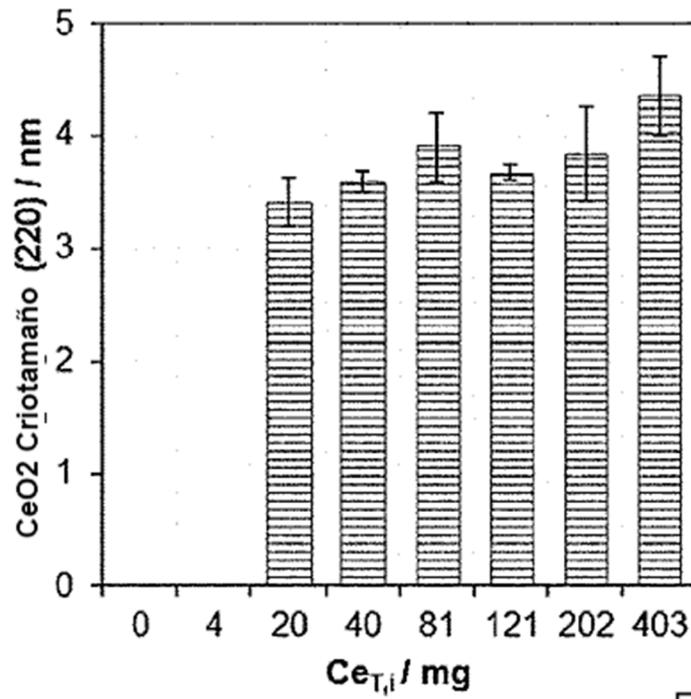


Figura 7a

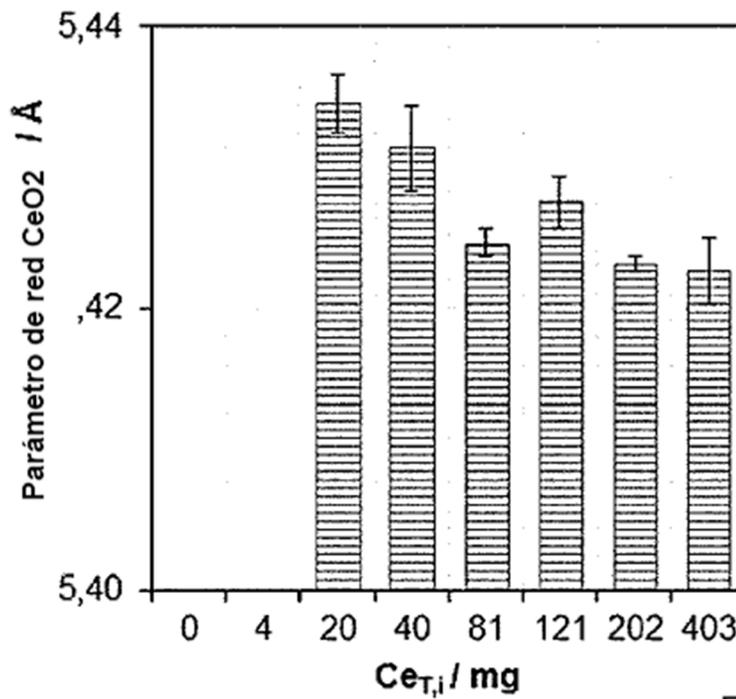


Figura 7b

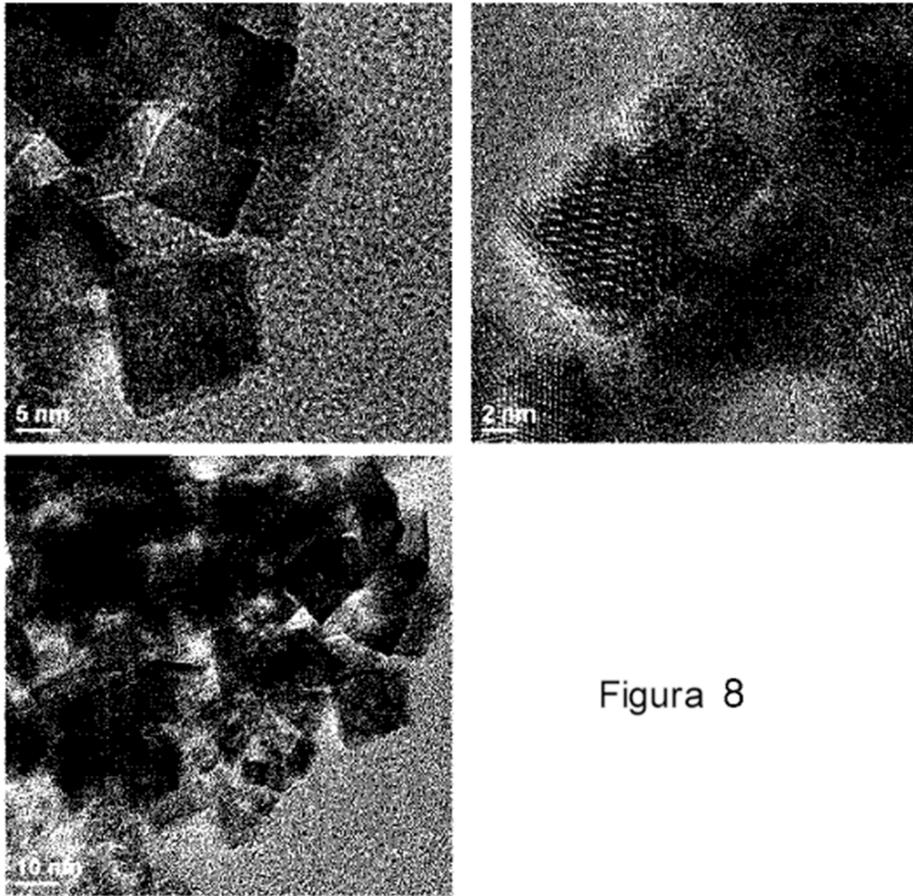


Figura 8

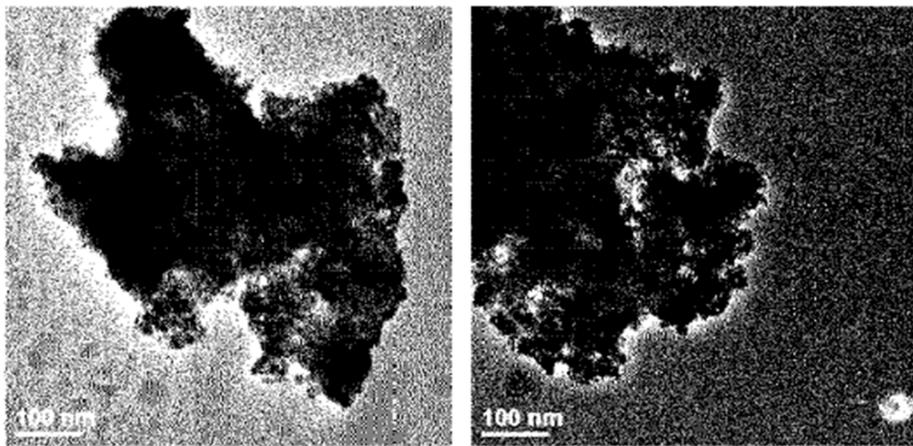


Figura 9

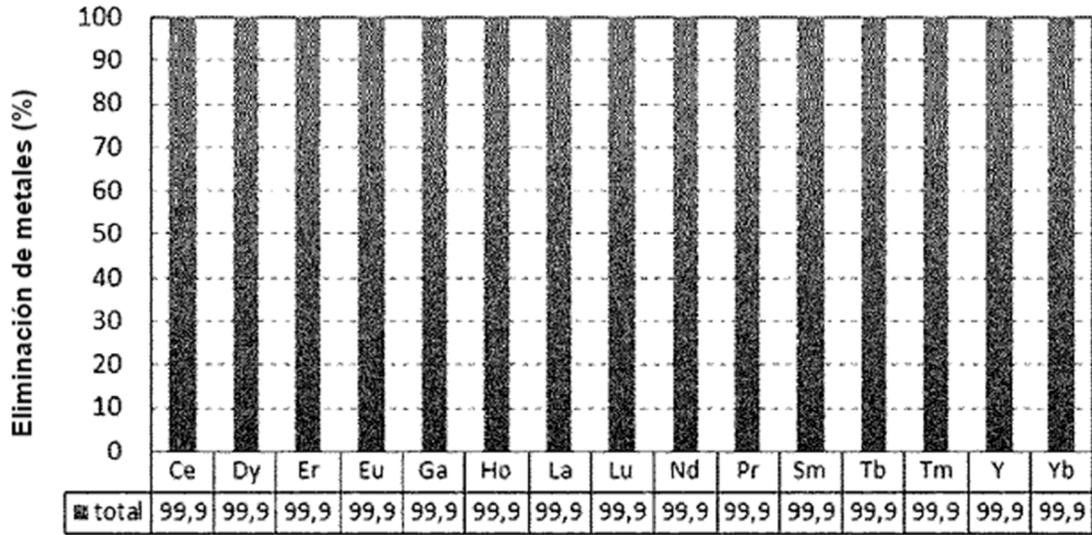


Figura 10

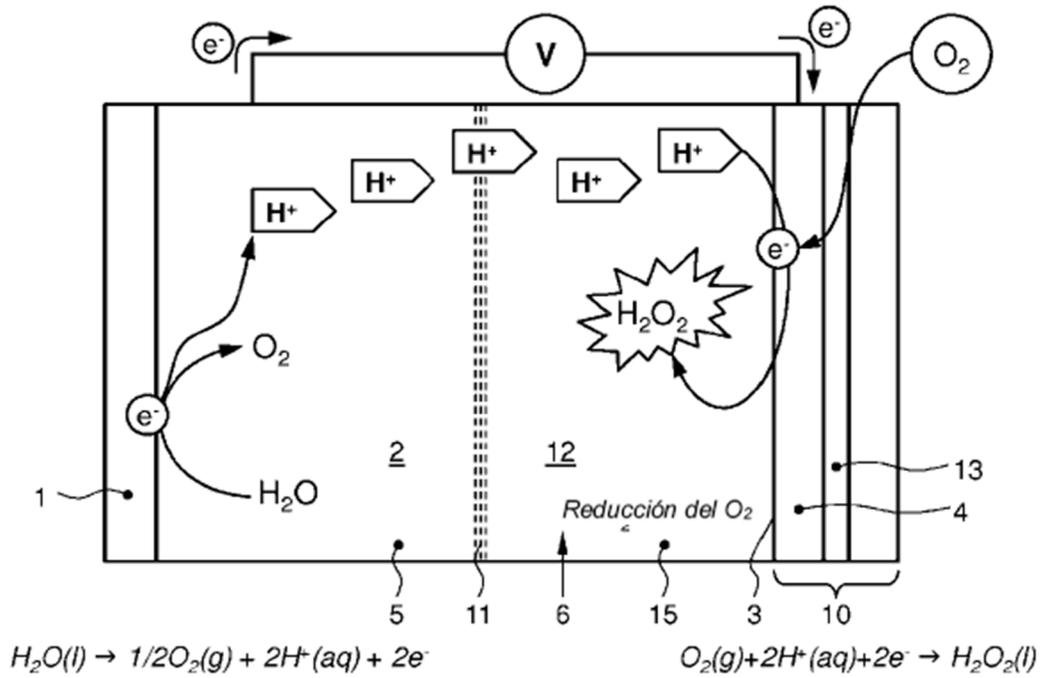


Figura 11

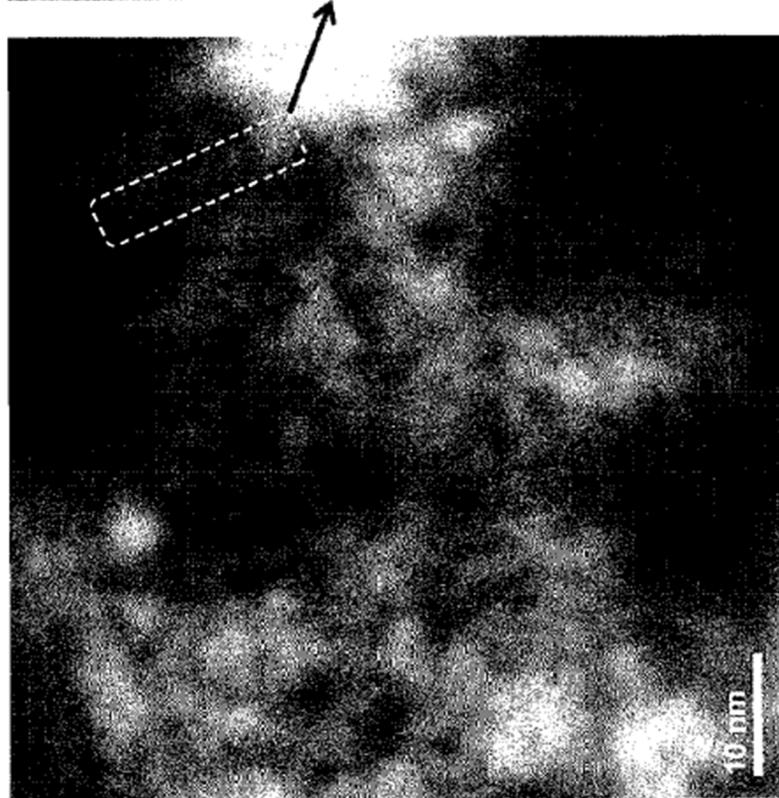
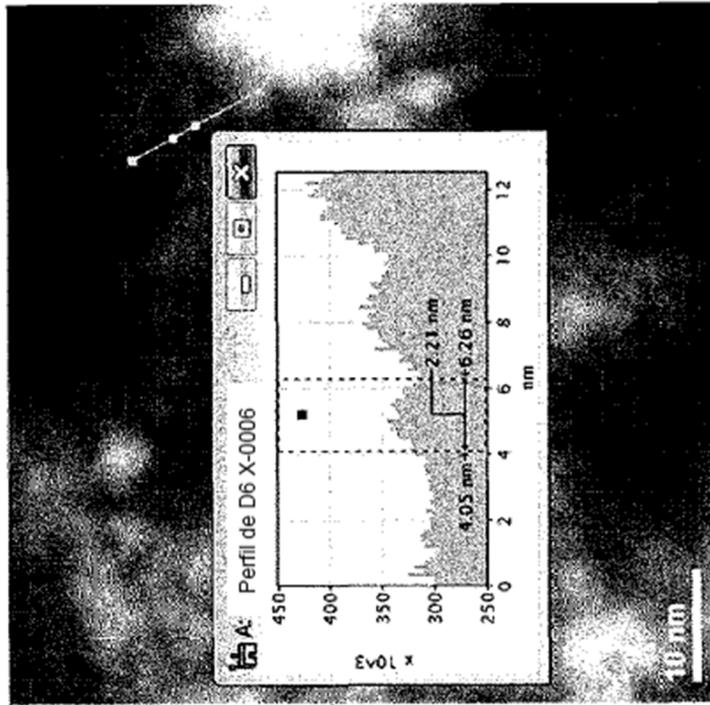


Figura 12

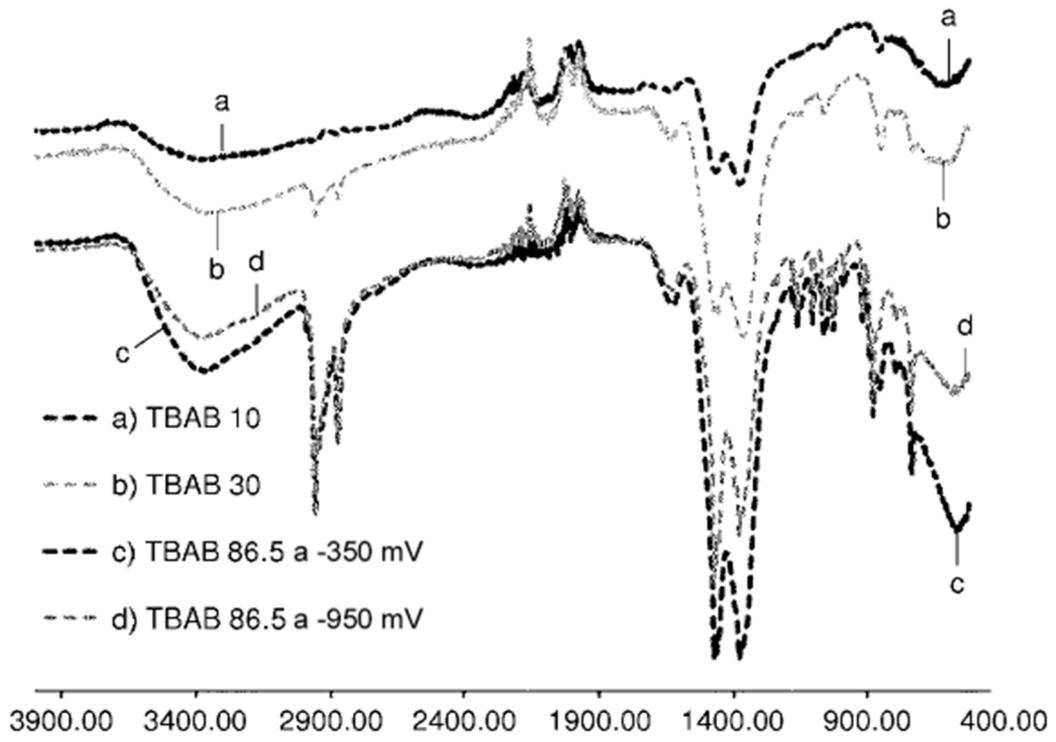


Figura 13a

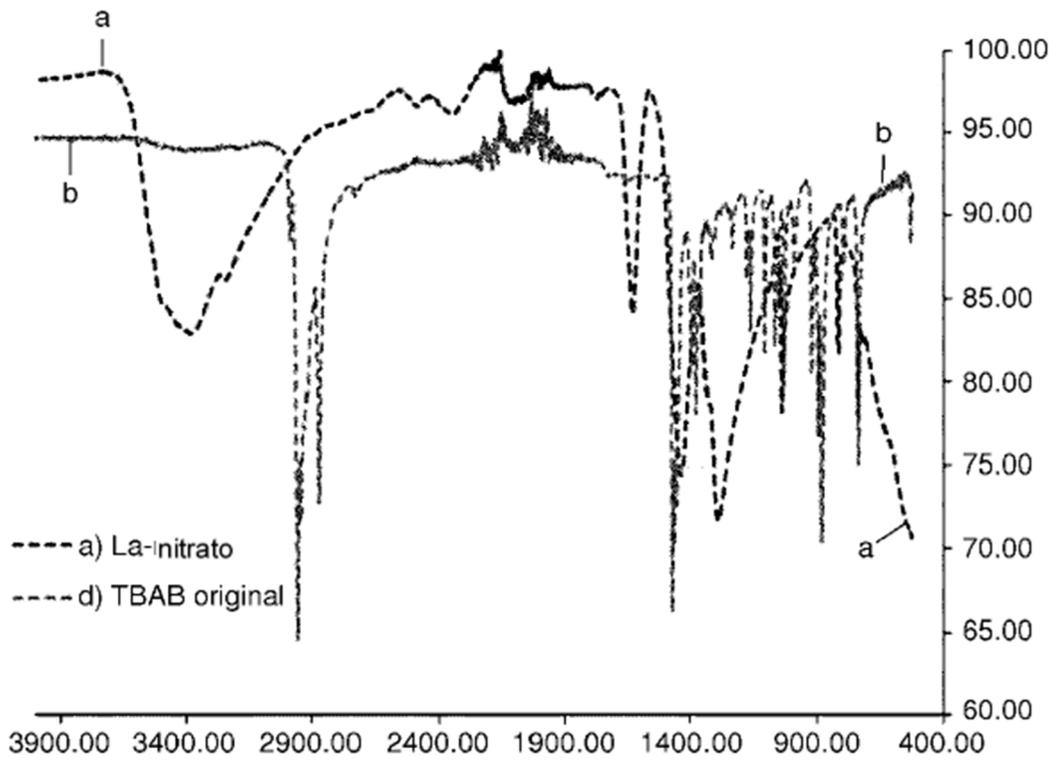


Figura 13b

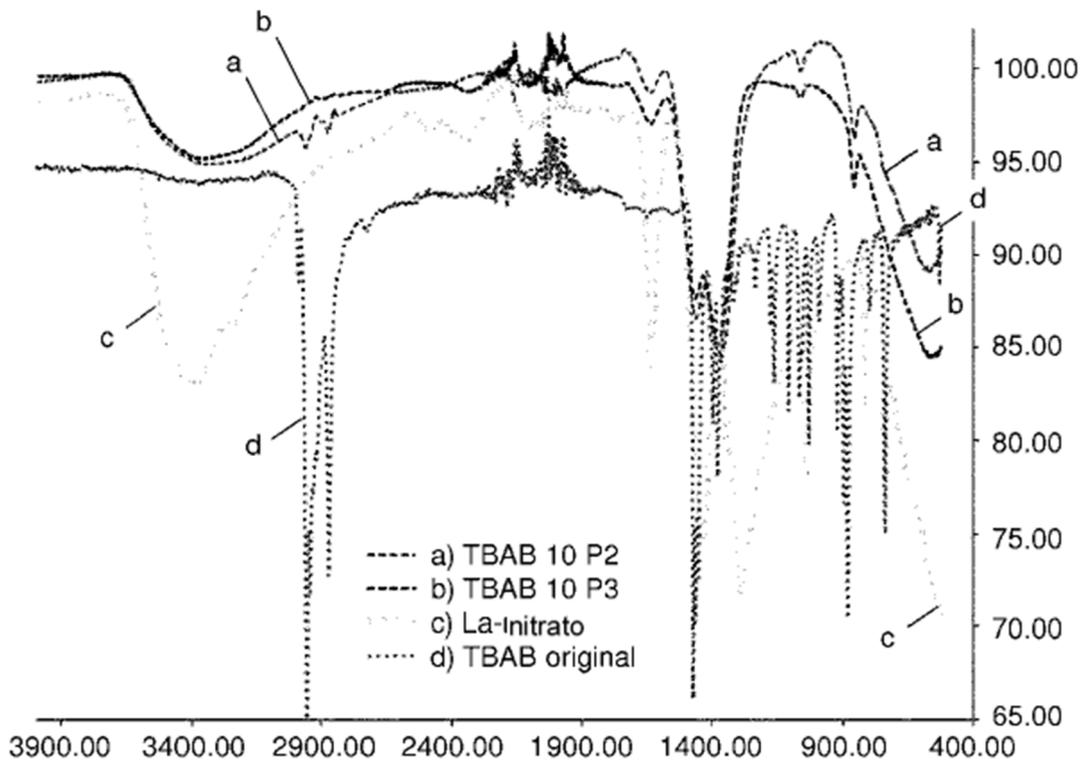


Figura 13c

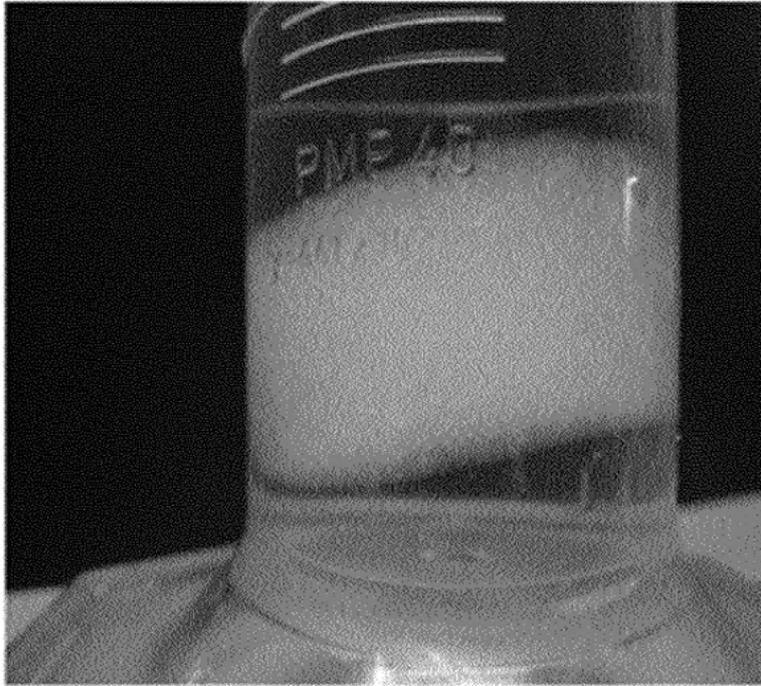


Figura 14

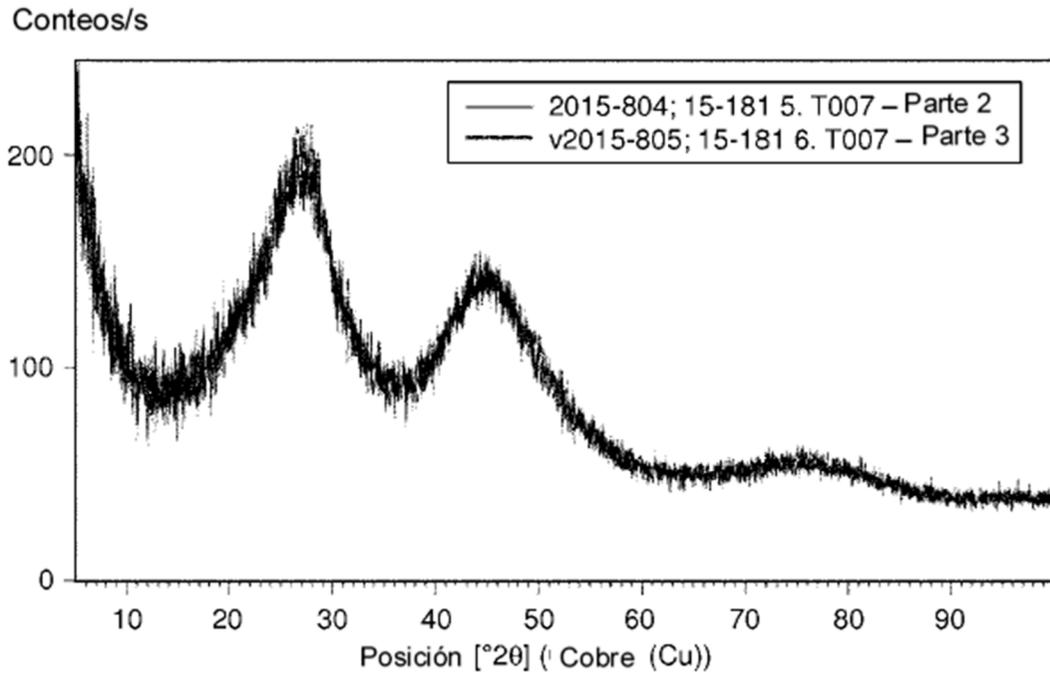


Figura 15

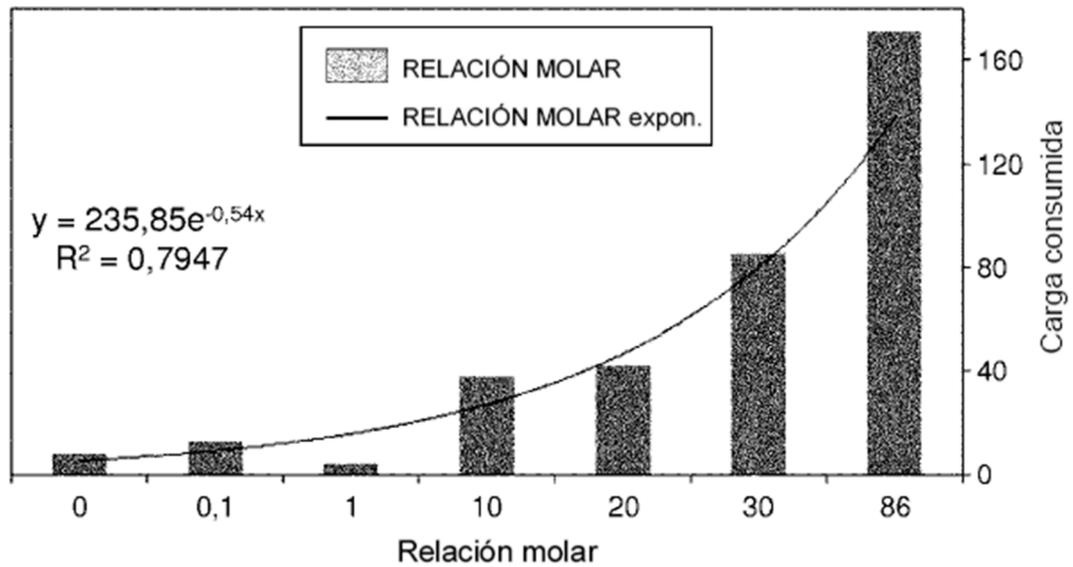


Figura 16

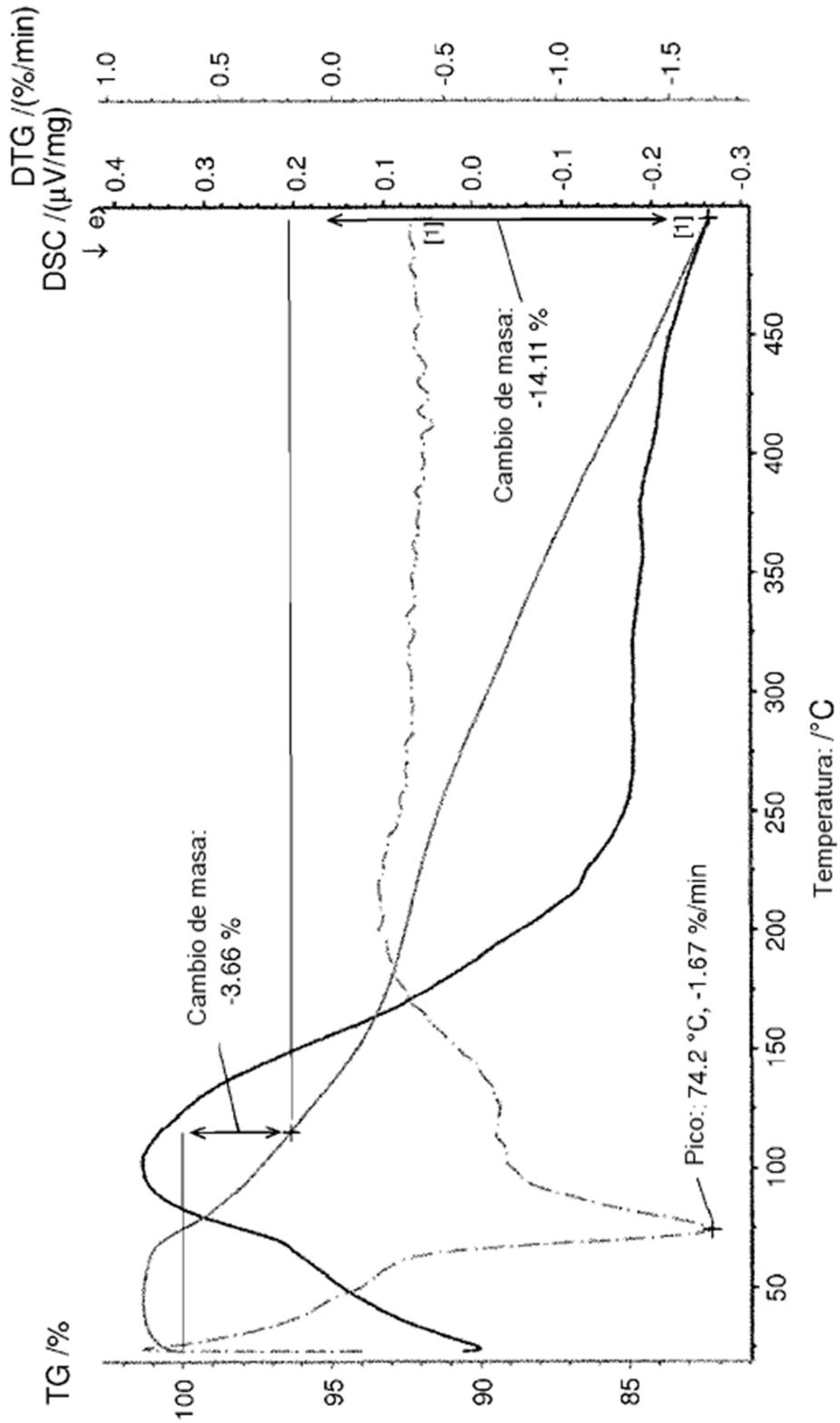


Figura 17

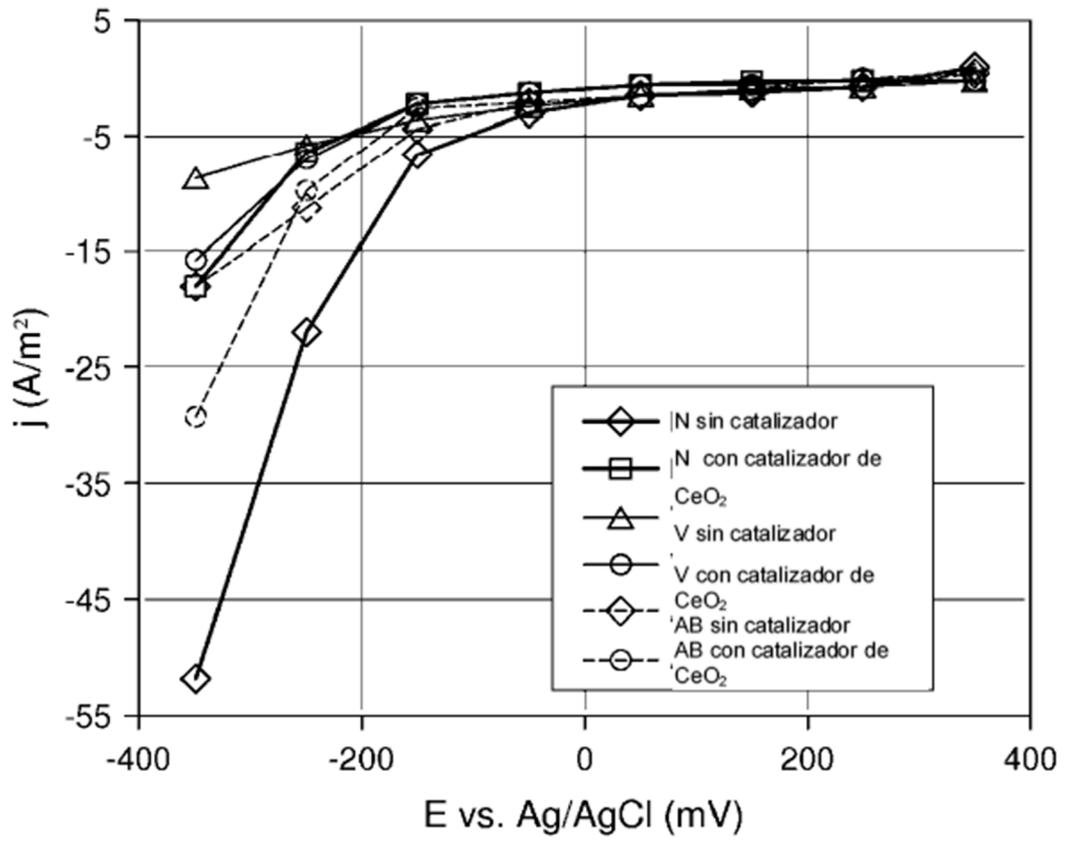


Figura 18