

OXIDACIÓN ELECTROCATALÍTICA DEL METANOL EN AGUA



CLAUDIA PATRICIA IDROBO MOSQUERA



**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA
EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2006**

OXIDACIÓN ELECTROCATALÍTICA DEL METANOL EN AGUA

CLAUDIA PATRICIA IDROBO MOSQUERA

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:

QUÍMICA

Director

Msc. JOHNNY VILARD GUTIÉRREZ

PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Asesor

Mg. GERMÁN CUERVO

PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA

EDUCACIÓN

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

POPAYÁN

2006

NOTA DE ACEPTACIÓN

Director

Msc. Johnny Vilard Gutierrez

Jurado

Ph.D Liliana Rodríguez Páez

Jurado

Ph.D Jaime Martín Franco

Fecha de sustentación: Popayán, 7 de Julio de 2006

CONTENIDO

	Pág.
1. PRELIMINARES	18
1.1 INTRODUCCIÓN	18
1.2 OBJETIVOS	20
1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	21
1.4 JUSTIFICACIÓN	22
2. MARCO TEÓRICO	24
2.1 CONTAMINACIÓN DEL MEDIO HÍDRICO	24
2.1.1 Contaminantes Químicos	24
2.1.2 Metanol	28
2.2 PROCESOS CONVENCIONALES PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES QUÍMICOS ORGÁNICOS	31
2.2.1 Métodos destructivos.	32
2.2.2 Métodos no destructivos	33
2.3 ELIMINACIÓN POR PROCESOS NO CONVENCIONALES	35
2.3.1 Ventajas de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación	37
2.4 MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS	38
2.4.1 Procesos directos e indirectos	39
2.4.2 Ventajas e inconvenientes de los procesos electroquímicos	40
2.5 ELECTROCATÁLISIS Y ELECTROQUÍMICA	43
2.5.1 Electrocatalizadores	44
2.5.2 Electrocatalizadores de metales nobles	45
2.5.3 Electrocatalizadores de estructura metal-óxido	48
2.5.4. Métodos de preparación de electrocatalizadores	50
2.6 MÉTODOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS EN EL ESTUDIO	

DE LA ELECTROCATÁLISIS	52
2.6.1 Eficiencia Faradaica	52
2.6.2 Barrido lineal de potencial	53
2.6.3 Métodos físicos para el estudio de los procesos electrocatalíticos	54
2.7 PROPIEDADES DEL TITANIO	56
2.7.1 Dióxido de titanio, TiO ₂	57
2.8 PROPIEDADES DEL SnO₂	58
2.8.1 Dopantes para el SnO ₂	60
3. PARTE EXPERIMENTAL	62
3.1 ELABORACIÓN DE LOS ELECTROCATALIZADORES	62
3.1.1 Preparación de la solución de SnCl ₄ .	63
3.1.2 Preparación de la solución de SnCl ₄ y SbCl ₃ ó BiCl ₃	63
3.1.3 Preparación de la placa de Titanio	63
3.1.4 Recubrimiento de la placa	64
3.1.5 Preparación de electrocatalizadores de Ti/SnO ₂ dopados	66
3.2 REACCIONES ELECTROCATALÍTICAS	68
3.2.1 Evaluación del medio de reacción	70
3.2.2 Evaluación del potencial aplicado	71
3.2.3 Evaluación del tiempo de reacción	72
3.2.4 Evaluación de la concentración de metanol	72
3.2.5 Evaluación de la actividad de los dopantes	73
3.3 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	74
3.3.1 Cromatografía en fase gaseosa	74
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTROCATALIZADORES	76
3.4.1 Difracción de rayos X (DRX)	76
3.4.2 Microscopia electrónica de Barrido (MEB)	77
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	78
4.1 ASPECTOS FUNDAMENTALES EN LA ELABORACIÓN DE LOS ELECTROCATALIZADORES	78

4.2 ESTUDIO DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTROCATALIZADORES	83
4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	83
4.2.2 Microscopia de Barrido Electrónico (MEB)	93
4.3 ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE ELECTROOXIDACIÓN CATALÍTICA DEL METANOL	100
4.3.1 Evaluación del Medio de Reacción	100
4.3.2 Evaluación del potencial aplicado	104
4.3.3 Evaluación del tiempo de reacción	107
4.3.4 Evaluación de la concentración de metanol	109
4.3.5 Evaluación de la actividad de los dopantes en la reacción	111
4.3.6 Mecanismo de oxidación del metanol	113
5. CONCLUSIONES	116
BIBLIOGRAFÍA	118
ANEXOS	127

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades físicas del metanol.	29
Tabla 2 Tecnologías avanzadas de oxidación.	35
Tabla 3. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.	36
Tabla 4. Métodos de síntesis de electrodos de óxidos. Ventajas y desventajas.	51
Tabla 5. Principales métodos espectroelectroquímicos.	54
Tabla 6. Métodos ex situ para la caracterización de electrocatalizadores.	55
Tabla 7. Características físicas y mecánicas típicas del Titanio.	57
Tabla 8 Características físicas y químicas del TiO ₂ .	57
Tabla 9. Características ópticas del TiO ₂ .	58
Tabla 10. Propiedades físicas del SnO ₂ .	59
Tabla 11. Condiciones implementadas para la elaboración de los sistemas Ti/SnO ₂ .	66
Tabla 12 Segundas condiciones implementadas para la elaboración de los sistemas Ti/SnO ₂ .	66
Tabla 13 Etapas en el proceso de recubrimiento de los ánodos Ti/SnO ₂ .	67
Tabla 14 Condiciones para la evaluación del medio de reacción.	70
Tabla 15 Reacciones con un mismo electrodo.	71
Tabla 16 Potenciales aplicados para cada reacción en el sistema electrocatalítico.	71
Tabla 17 Condiciones de reacción para la evaluación del potencial oxidativo.	72

Tabla 18	Condiciones para la evaluación del tiempo de reacción.	72
Tabla 19	Rango de concentraciones de metanol empleadas.	73
Tabla 20	Condiciones de reacción para la evaluación de la concentración de metanol.	73
Tabla 21	Condiciones de reacción para la evaluación de la actividad de los electrocatalizadores dopados.	74
Tabla 22	Lista y especificación de los reactivos empleados en la parte experimental.	77
Tabla 23	Valores de 2θ para las fases obtenidas en el proceso de recubrimiento de los sistemas elaborados.	84
Tabla 24	Valores de 2θ para las fases obtenidas en el proceso de recubrimiento de los sistemas dopados.	91
Tabla 25	Porcentajes de remoción obtenidos para los electrocatalizadores obtenidos a 6 horas de conformación del recubrimiento.	101
Tabla 26	Porcentajes de remoción obtenidos para los electrocatalizadores obtenidos a 10 horas de conformación del recubrimiento.	101
Tabla 27	Porcentaje de remoción de metanol obtenido respecto al potencial aplicado.	105
Tabla 28	Porcentaje de remoción de metanol obtenido respecto al tiempo de reacción 1.	108
Tabla 29	Porcentaje de remoción de metanol obtenido respecto al tiempo de reacción 2.	108
Tabla 30	Porcentaje de remoción de metanol obtenido respecto a la concentración de metanol en la evaluación 1.	110
Tabla 31	Porcentaje de remoción de metanol obtenido respecto a la concentración de metanol en la evaluación 2.	110

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Celda electroquímica de un compartimiento.	39
Figura 2. Esquemas de diferentes estructuras de electrocatalizadores del tipo metal-óxido. M representa la fase metálica y OX corresponde a la fase óxido.	48
Figura 3. Líneas de difracción e índices de Miller para SnO ₂ tipo Rutilo (PDF 41-1445).	59
Figura 4. Relación Corriente/Potencial para la reacción de evolución de Oxígeno en diferentes electrodos.	60
Figura 5. Carga requerida para la destrucción de moléculas orgánicas en diferentes electrodos.	61
Figura 6. Proceso de recubrimiento por 6 horas.	67
Figura 7. Proceso de recubrimiento por 10 horas.	68
Figura 8. Esquema del montaje empleado en el proceso de electrooxidación.	69
Figura 9. Cromatograma correspondiente al análisis del metanol.	75
Figura 10. Reacciones de adsorción de Oxígeno sobre la superficie del SnO ₂ .	81
Figura 11. Fases obtenidas en el proceso de recubrimiento para sistemas Ti/SnO ₂ .	84
Figura 12. Sistema Ti/SnO ₂ recubierto por 6 horas.	86
Figura 13. Sistema Ti/SnO ₂ recubierto por 10 horas.	86
Figura 14. Efecto de la temperatura de calcinación con una relación m/v de 0.11 para Sn/BUTOH.	88
Figura 15. Efecto de la temperatura de calcinación con una relación m/v de 0.22 para Sn/BUTOH.	88

Figura 16.	Sistema Ti/SnO ₂ , Bi, con relación molar 10:1 Sn/dopante.	90
Figura 17.	Sistema Ti/SnO ₂ , Sb, con relación molar 10:1 Sn/dopante.	91
Figura 18.	Sistemas Ti/SnO ₂ , Ti/SnO ₂ , Sb; y Ti/SnO ₂ , Bi.	92
Figura 19.	Superficie de Titanio lista para el depósito del SnO ₂ .	93
Figura 20.	Superficie del sistema Ti/SnO ₂ .con recubrimiento uniforme.	95
Figura 21.	Superficie de sistemas Ti/SnO ₂ con agrietamientos.	97
Figura 22.	Coalescencia entre partículas.	98
Figura 23.	Superficie del sistema Ti/SnO ₂ , Sb.	99
Figura 24.	Superficie del sistema Ti/SnO ₂ , Bi.	99
Figuras 25.	Porcentaje de remoción de metanol para electrocatalizadores elaborados con 6 horas de conformación del recubrimiento.	101
Figura 26.	Porcentaje de remoción de metanol para electrocatalizadores elaborados con 10 horas de conformación del recubrimiento.	102
Figura 27.	Sistemas Ti/SnO ₂ elaborados con 6 horas de conformación del recubrimiento en los diferentes medios de reacción.	104
Figura 28.	Porcentaje de remoción de metanol respecto al potencial aplicado.	105
Figura 29.	Porcentaje de remoción de metanol respecto al tiempo de evaluación 1.	107
Figura 30.	Porcentaje de remoción de metanol respecto al tiempo de evaluación 2.	107
Figura 31.	Porcentaje de remoción de metanol respecto a la concentración de metanol en la evaluación 1.	109
Figura 32.	Porcentaje de remoción de metanol respecto a la	

	concentración de metanol en la evaluación 2.	109
Figura 33.	Porcentaje de remoción de metanol para sistemas Ti/SnO ₂ ; Ti/SnO ₂ , Sb y Ti/SnO ₂ , Bi.	112
Figura 34.	Mecanismo propuesto para la electrooxidación de metanol sobre sistemas Ti/SnO ₂ .	115

LISTA DE ECUACIONES

	Pág.
Ecuación 1. Oxidación del agua	40
Ecuación 2. Proceso de oxidación del metanol.	46
Ecuación 3. Intermediarios adsorbidos generados por la oxidación del metanol.	47
Ecuación 4. Eficiencia Faradaíca porcentual.	53
Ecuación 5. Cálculo del porcentaje de remoción del metanol	76
Ecuación 6. Interacción del Oxígeno con los electrones de la banda de conducción del SnO ₂ .	82
Ecuación 7. Reacción de oxidación de metanol en electrolitos ácidos.	102
Ecuación 8. Reacción de oxidación de metanol en electrolitos básicos.	102

RESUMEN

En el campo del medioambiente, la electroquímica y la electrocatálisis son consideradas como disciplinas más limpias de descontaminación y se encuentran ubicadas dentro de los Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs).

En los métodos electroquímicos se emplean electrodos convencionales; sin embargo es posible mejorarlos utilizando como electrodos de trabajo *electrocatalizadores soportados*, convirtiendo entonces al proceso, en un “proceso electrocatalítico”, el cual puede brindar al sistema una mayor eficiencia y un menor costo; ya que uno de los objetivos de la electrocatálisis, es el diseño de nuevos materiales electródicos que permitan superar y reemplazar las características de los metales nobles típicamente empleados como electrocatalizadores.

Considerando lo anterior, se elaboraron electrocatalizadores soportados del tipo metal óxido (Ti/SnO_2) y sistemas dopados con Antimonio ($\text{Ti}/\text{SnO}_2, \text{Sb}$) y Bismuto ($\text{Ti}/\text{SnO}_2, \text{Bi}$); los cuales fueron caracterizados por dos técnicas: Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia de Barrido Electrónico (MEB), y probados en la reacción de electrooxidación catalítica del metanol que es una molécula orgánica contaminante, empleando para ello una celda electroquímica dotada con dos electrodos, donde el cátodo fue el Platino y como ánodo se utilizó cada uno de los sistemas elaborados.

Posteriormente, se estudió el comportamiento de la reacción, monitoreando por Cromatografía de Gases la disminución del metanol frente a diversos parámetros. Por último, se encontró actividad electrocatalítica de los sistemas elaborados respecto al proceso oxidativo de la molécula.

1. PRELIMINARES

1.1 INTRODUCCIÓN

La contaminación del medio hídrico por vertidos residuales que resultan de las actividades humanas es uno de los problemas más importantes y complejos con los que se enfrenta la humanidad. La necesidad de reducir y minimizar esta contaminación ha llevado al hombre a estudiar la variación de las características de las aguas cuando han sido contaminadas y principalmente de los medios con que se cuenta para su descontaminación.

Gran parte de estos residuos de distintas procedencias pero de grandes similitudes que se generan en los centros urbanos, centros de salud, industrias químicas, como la farmacéutica y otras relacionadas, y los residuos originados de la investigación científica de análisis o docencia, están en forma de corrientes acuosas que, en muchos casos, contienen compuestos orgánicos en una concentración muy baja para que su recuperación sea rentable, pero que es lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante.

Tal es el caso del metanol; un compuesto de origen orgánico empleado en estos lugares y que es considerado como un contaminante químico por ser una sustancia tóxica para la salud humana y para los organismos acuáticos tanto marinos como de agua dulce.

Debido a aspectos como este y similares, se han implementado diversos métodos biológicos, químicos y fisicoquímicos con el fin de reducir y/o eliminar este tipo de contaminantes orgánicos de las aguas. Pero el empleo de tecnologías o procesos avanzados de oxidación como lo son los métodos electroquímicos y/o electrocatalíticos están siendo estudiados y recientemente difundidos; debido a que con ellos la generación de subproductos contaminantes es mínima y en caso de generarlos se tiene la posibilidad de reciclarlos a productos útiles o no peligrosos. Por ello, estos procesos son considerados como tecnologías más limpias de fácil aplicación; las cuales pretenden mejorar los tratamientos químicos convencionales. Así, la electroquímica y la electrocatálisis ofrecen una serie de beneficios para lograr realizar *procesos verdes*, dado que la mayoría de las sustancias contaminantes son susceptibles de sufrir procesos de reducción o de oxidación. Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, se quiso implementar un sistema electrocatalítico mediante la utilización de una celda electroquímica de dos electrodos: Platino como cátodo y como ánodo fueron empleados electrocatalizadores elaborados del tipo metal óxido (Ti/SnO₂; Ti/SnO₂, Sb; y Ti/SnO₂, Bi) pretendiéndose de esta manera, reemplazar los ánodos constituidos por metales nobles, generalmente utilizados en esta clase de procesos debido a sus especiales características (inercia química que les proporciona gran estabilidad y resistencia a la corrosión), pero desfavorables por su alto costo; para así probarlos en la reacción de oxidación electrocatalítica de un contaminante como el metanol, en soluciones acuosas preparadas en el laboratorio, evaluando diversos parámetros como el pH, la variación de potencial aplicado, tiempo de reacción, concentración del analito y respuesta del proceso oxidativo en las superficies modificadas; mediante un seguimiento de la disminución de dicho compuesto con respecto a su concentración inicial en la muestra; lo cual finalmente, se traducirá como un porcentaje de remoción del metanol.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Disminuir el contenido de metanol en soluciones de concentración conocida preparadas en el laboratorio, por medio de un sistema electrocatalítico.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elaborar electrocatalizadores de tipo metal-óxido como el sistema Ti/SnO₂, y electrocatalizadores dopados como los sistemas Ti/SnO₂, Sb y Ti/SnO₂, Bi, para ser probados implementándolos en una celda de trabajo.
- Establecer en el laboratorio, los parámetros adecuados para el proceso electrooxidativo y la posterior remoción del metanol, como son: rangos de pH y potencial; tiempo de reacción; concentración del analito, e influencia del catalizador y de los dopantes en los electrodos.
- Realizar un seguimiento del proceso por cromatografía de gases, para establecer una relación de áreas que permita dilucidar lo ocurrido con el compuesto en el transcurso de la reacción.
- Caracterizar por técnicas instrumentales como DRX y MEB algunos de los electrocatalizadores elaborados.

1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La industrialización y el desarrollo económico producen una serie de efectos negativos sobre el medio ambiente, por ejemplo la contaminación de las aguas, causada por vertidos indiscriminados a mares y ríos y por la generación de residuos tóxicos, que son de gran preocupación. Además la creciente demanda de agua proveniente de diversos orígenes, ha materializado regulaciones cada vez más estrictas e impulsado a su vez en la última década, el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación.

En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas y de los contaminantes a tratar. Por ello, el metanol que es un compuesto contaminante de desecho de varias industrias y de difícil degradación microbiana, por lo cual la contaminación que genera es persistente, debe ser tratado de forma adecuada. Sin embargo, en algunos casos los procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de descontaminación requerido, ya que solo se consigue cambiar de matriz al contaminante. Por consiguiente, ha sido necesario recurrir a métodos más avanzados que satisfagan estas características y que involucren técnicas como la electroquímica y la electrocatálisis que pretenden disminuir la toxicidad de compuestos contaminantes o eliminarla, en el mejor de los casos. Pero es necesario resaltar, que estos procesos habitualmente emplean en sus sistemas electrocatalizadores constituidos por metales nobles; lo cual resulta bastante costoso y dificultad su utilización en el tratamiento de contaminantes.

1.4 JUSTIFICACIÓN

La necesidad de buscar alternativas para mejorar nuestro medio ambiente es un problema de gran interés, ya que el deterioro por la contaminación ha ido creciendo hasta el punto en que la salud de las personas y la estabilidad de los ecosistemas, se ve seriamente amenazada.

Debido a que la mayoría de estas sustancias contaminantes son susceptibles a sufrir reacciones de oxidación-reducción, es decir, que con una transferencia electrónica cambian su estado de oxidación y posteriormente su toxicidad, transformándose en compuestos menos contaminantes que los iniciales (pasando a sus intermediarios), hasta lograr en algunos casos su completa transformación en compuestos no tóxicos, se propone la implementación de los procesos electroquímicos y electrocatalíticos como una buena alternativa para el tratamiento de estos problemas; ya que en ellos, además de que se aprovecha esta propiedad de las moléculas, se minimiza la cantidad de desechos emitidos al medio ambiente, así como el consumo de materias primas y de energéticos. Esto ha contribuido a que estos procesos sean competitivos y alcancen un grado de desarrollo comercial, frente a otras técnicas que persiguen objetivos similares.

Por tal motivo se realizó un estudio preliminar de cómo podrían funcionar estos sistemas con una molécula sencilla como el metanol que a su vez es un contaminante químico y para ello se planteó la utilización de un sistema electrocatalítico y la incorporación de electrocatalizadores de Titanio modificados con un catalizador como el SnO_2 y dopados con promotores como el Sb y el Bi; como una alternativa a los electrodos convencionales; los cuales hacen del

1. PRELIMINARES

método una forma más eficaz para la degradación de sustancias químicas orgánicas en las aguas, pues este método poco explorado por sus costos y por su falta de difusión, se caracteriza por ser tecnológicamente más limpio que otros tratamientos.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 CONTAMINACIÓN DEL MEDIO HÍDRICO

El agua es un compuesto esencial para el desarrollo de la vida en nuestro planeta. A pesar de ello, el agua de consumo es un bien que empieza a ser escaso debido al aumento creciente de la población y por el rápido desarrollo industrial que ha tenido lugar en el mundo civilizado, sobretodo, en los últimos cincuenta años; lo cual ha originado la producción de una ingente cantidad de residuos de difícil degradación. La situación es más problemática si se tiene en cuenta que una buena proporción de estos residuos son vertidos indiscriminadamente a los ríos, con el fin de diluirlos y dispersarlos, contaminando de esta manera las aguas superficiales ^[1].

2.1.1 Contaminantes Químicos. Estos componen tanto productos químicos orgánicos como inorgánicos. El aspecto fundamental resultante de la contaminación por los compuestos orgánicos es la disminución de oxígeno disuelto como consecuencia de su consumo para los procesos de degradación biológica que pudiesen iniciarse a su favor. Esta disminución de oxígeno puede conducir a perturbaciones indeseables en el medio. En el caso de compuestos inorgánicos el resultado más importante es su posible efecto tóxico, mas que una disminución de oxígeno. Sin embargo, hay casos en los cuales los compuestos

2. MARCO TEÓRICO

inorgánicos presentan una demanda de oxígeno, contribuyendo a la disminución del mismo [2].

Los contaminantes químicos pueden clasificarse en contaminantes comunes, contaminantes especiales y metales pesados.

Contaminantes comunes. Son sustancias que constituyen una fuente de contaminación amplia y son conocidas como materia orgánica, la cual está constituida de residuos orgánicos provenientes de plantas, animales, restos de alimentos, excrementos, entre muchos otros. Puesto que no existen formas directas para medir dicha cantidad de materia orgánica, la medición se realiza de forma indirecta, a través de la “cantidad de oxígeno disuelto consumido por la oxidación biológica de la materia orgánica presente”. Cuando existe abundante cantidad de materia orgánica, el crecimiento bacteriano se favorece y como consecuencia de ello los niveles de oxígeno disuelto dentro del medio hídrico se reducen rápidamente a cero. Para establecer de forma aproximada el contenido de materia orgánica se emplean los siguientes parámetros:

OXÍGENO DISUELTO (OD): Un agua que contenga menos de 4 mg/L de oxígeno disuelto no es apta para el desarrollo de la vida en su seno. La presencia de oxígeno disuelto es fundamental para mantener la vida acuática y la calidad de las aguas. La concentración de OD indica, entre otros, el estado de septización, potencialidad para producir malos olores, calidad de las aguas, y estimación de la actividad fotosintética.

DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO (DBO): Es el resultado de la degradación de tres tipos de materiales: *materiales orgánicos carbónicos* (utilizados por microorganismos aerobios heterótrofos); *Nitrógeno oxidable*, debido a la presencia de nitritos, amoníaco y en general compuestos orgánicos nitrogenados que sirven de alimentación a bacterias específicas (Nitrosomonas y Nitrobacter) y

2. MARCO TEÓRICO

compuestos químicos reductores (ión ferroso, sulfitos, sulfuros) que se oxidan por el oxígeno disuelto. Este parámetro de contaminación orgánica es el más utilizado y suele determinarse a los 5 días (DBO5).

DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO): Corresponde a la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica utilizando un potente oxidante químico, que suele ser dicromato de potasio en medio ácido. Es una medida de la cantidad de materia orgánica biodegradable y no biodegradable. En algunos casos se puede relacionar con la DBO5 por lo que se gana tiempo en la determinación.

DETERMINACIÓN DE NUTRIENTES: Estos elementos son esenciales para el crecimiento de las plantas, pero en cantidades excesivas provocan la eutrofización que es el crecimiento desmesurado de las algas verdes cianofíceas (fitoplancton) que impiden la oxigenación del agua. El nitrógeno total y amoniacal en aguas contaminadas puede existir de los nitratos y nitritos procedentes de la oxidación del amoniacal y de fertilizantes. El fósforo no está presente de forma natural en las aguas, pero en las aguas residuales procede de los excrementos y de los detergentes.

Contaminantes especiales. Incluyen los siguientes:

ACEITES Y GRASAS: Están presentes en aguas domésticas e industriales, pueden ser orgánicos o derivados del petróleo. Generalmente se extienden sobre la superficie de las aguas, creando películas que afectan a la vida biológica en el medio.

DETERGENTES: Generalmente contienen agentes *tensoactivos* (formadores de espuma); *agentes coadyuvantes* que ablandan el agua y *las cargas*, permiten el ajuste de la sustancia activa en el detergente a las dosis utilizadas.

2. MARCO TEÓRICO

SULFUROS: Se encuentran en las aguas negras, aguas de industria química, papeleras y refinerías de petróleo. La concentración de sulfuros da una idea del grado de septización.

CIANUROS: Contaminación de origen industrial y enormemente tóxicos.

FLUORUROS: Se encuentran generalmente en vertidos de la industria del aluminio; como por ejemplo, la criolita (Na_3AlF_6) que se utiliza como electrolito en la obtención del aluminio.

ALCOHOLES Y FENOLES: Se encuentran en los efluentes industriales de las refinerías, industria siderúrgica, industria de pinturas, farmacéutica, químicas, etc. Los derivados clorados de los fenoles confieren al agua características organolépticas no deseables. Estos compuestos son clasificados dentro del grupo de los compuestos orgánicos volátiles (COVs).

PESTICIDAS: los pesticidas más utilizados son poco biodegradables y además de su elevada toxicidad, presentan problemas de bioacumulación.

HIDROCARBUROS: Son compuestos químicos orgánicos, presentes en grandes cantidades en el petróleo y gas natural. La contaminación que puede originar un crudo de petróleo cuando se derrama en el mar depende de sus características las cuales pueden variar mucho en función del tipo de petróleo.

Metales pesados La presencia de metales en aguas es motivo de preocupación, principalmente por sus efectos tóxicos y su bioacumulación en la cadena trófica. Algunos metales son esenciales para la vida (Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Mo, Ni, Co, Cu y Zn). El hierro forma parte de la hemoglobina de la sangre y el cobalto de la vitamina B-12, siendo también un activador de enzimas, como el manganeso. El

2. MARCO TEÓRICO

cobre y el cinc participan en la síntesis de enzimas. El molibdeno participa en los procesos de transferencia de electrones.

El resto de los metales pesados: mercurio, cadmio, níquel, cromo, etc. son metales no esenciales y tienen efectos tóxicos sobre el organismo. Incluso los metales esenciales, cuando sobrepasan las concentraciones requeridas por el organismo, pueden tener efectos tóxicos ^[3].

Es por esto que las aguas residuales dependiendo de la cantidad de estos componentes se clasifican en fuertes, medias y débiles. Debido a que tanto la concentración como la composición varían con el transcurso del tiempo

Esta diversidad de síntomas y efectos indican la complejidad del problema y sus orígenes se atribuyen a muchas fuentes y tipos de contaminantes ^[4]. Estos contaminantes son generados por la actividad del hombre, ya sea en los centros urbanos o por las labores y procesos propios de la industria. El tipo de contaminante que cada industria puede originar dependerá de la clase de producto y del proceso de fabricación, y por lo tanto el impacto sobre el medio será diferente para cada caso ^[5].

Una gran parte de los vertidos residuales que generan las industrias químicas, los centros hospitalarios, la industria farmacéutica y otras industrias relacionadas con ella ^[6], están en forma de corrientes acuosas que, en muchos casos, contienen compuestos orgánicos en una concentración demasiado baja para que su recuperación sea rentable, pero que es lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante ^[7].

2.1.2 Metanol. El **metanol**, es un compuesto químico orgánico y de los alcoholes es el más sencillo. Es un líquido incoloro de olor característico, también

2. MARCO TEÓRICO

conocido como **alcohol metílico** o **alcohol de madera**, cuya fórmula química es CH_3OH . Sus vapores forman fácilmente mezclas explosivas. Este alcohol se descompone al calentarlo intensamente, produciendo monóxido de carbono y formaldehído. Además reacciona violentamente con oxidantes, originando peligro de incendio y explosión. Puede ser absorbido por inhalación, a través de la piel y por ingestión; conllevando a efectos tales como irritación de los ojos, el tracto respiratorio y la piel, produciendo dermatitis por contacto repetido o prolongado. La exposición por ingestión puede producir ceguera y sordera, causar efectos en el sistema nervioso central dando lugar a dolores de cabeza persistentes, alteraciones de la visión y hasta una pérdida del conocimiento ^[8,9].

A continuación se indican las propiedades físicas del metanol en la tabla 1 ^[10].

Tabla 1. Propiedades físicas del metanol

PUNTO DE EBULLICIÓN:	65°C
PUNTO DE FUSIÓN	-94°C
DENSIDAD RELATIVA (AGUA = 1g/mL):	0.79 g/mL
SOLUBILIDAD EN AGUA:	Miscible
PRESIÓN DE VAPOR, KPa A 20°C:	12.3
DENSIDAD RELATIVA DE LA MEZCLA VAPOR/AIRE A 20°C (AIRE = 1 g/mL):	1.01 g/mL
PUNTO DE INFLAMACIÓN:	(c.c.) 12 °C
LÍMITES DE EXPLOSIVIDAD, % EN VOLUMEN EN EL AIRE:	6-35.6

De igual forma, el metanol puede ser nocivo para los organismos acuáticos, tanto marinos como de agua dulce; por ello se evita la contaminación del medio ambiente por derrames, vertidos y volatilización del compuesto. En cuanto a las formas para su eliminación en el medio acuoso, no se permite su vertido en alcantarillas o cursos de agua. Si la recuperación no es posible, la eliminación se efectúa generalmente en incineradores controlados. Aunque es miscible con el agua y de alta velocidad de evaporación su límite de toxicidad acuática es BOD

2. MARCO TEÓRICO

(g/g) 0.76-1.2. Para soluciones diluidas de metanol es permitido el tratamiento biológico. Además, su límite de exposición se encuentra entre 200 y 250 ppm. ^[11].

El campo de aplicación del metanol es amplio y variado, pues depende del uso para el que se requiera. Así por ejemplo es empleado como anticongelante en la industria automotriz y como combustible de naves espaciales; pero entre las mayores utilidades está el de ser un disolvente industrial de tintas, tintes, resinas, adhesivos; antiséptico y solvente en industrias químicas y farmacéuticas, además de emplearse como materia prima en la fabricación de formaldehído. El metanol también es añadido al etanol para hacer que éste no sea apto para el consumo ^[12].

En la actualidad, la aplicación a la que se le ha dado la mayor importancia es el desarrollo de una nueva tecnología a base del metanol, las llamadas *celdas combustibles para la oxidación directa de metanol* (DMFC), las cuales surgen como una necesidad para dar solución a los problemas energéticos debidos principalmente a la crisis del petróleo; basados en la posibilidad de aumentar considerablemente la eficiencia de la conversión de energía química en energía eléctrica. Más recientemente, la conciencia ecológica ha conllevado a la toma de medidas urgentes para proteger el medio ambiente aumentando aún más el interés por las celdas combustibles, ya que estas en contraste con las maquinas térmicas, son convertidores de energía no contaminantes ^[13, 14]. En la búsqueda de conseguir y lograr la mayor eficiencia de estas celdas, han sido propuestos una serie de materiales anódicos electrocatalíticos (como por ejemplo entre los más estudiados están los electrocatalizadores con Pt y aleaciones de este con Sn, Mo, Ru, etc., siendo Pt/Ru la más utilizada), que contienen elementos de metales nobles y que pretenden cumplir en su mayoría, con las condiciones requeridas para el adecuado comportamiento de la cinética de las reacciones que suceden en el interior de la celda para la transformación de la energía química en energía eléctrica ^[15, 16, 17, 18,19].

2.2 PROCESOS CONVENCIONALES PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES QUÍMICOS ORGÁNICOS.

Uno de los aspectos a considerar a la hora de realizar un vertido es que no se supere el poder de autodepuración del medio receptor para evitar efectos indeseables que dan lugar a una menor calidad. En la última década hay una política clara de exigencias y se ha avanzado mucho en el tratamiento de aguas residuales, tanto urbanas como industriales. Las plantas para el tratamiento de aguas urbanas (ARU) son relativamente simples y están bastante determinadas pero en el caso de aguas industriales (ARI) aún hay mucho por investigar ^[20].

Diversos compuestos orgánicos como por ejemplo fenoles y sus derivados; aminas; compuestos clorados y los alcoholes, son altamente tóxicos, refractarios a la degradación química y poco biodegradables, por lo cual no es factible el tratamiento biológico convencional como lagunas de oxidación, lodos activados y filtros de percolación; debido a que las concentraciones de estos compuestos orgánicos que pueden ser así removidas de manera eficiente, varían ampliamente dependiendo de las características químicas y físicas de las aguas residuales.

En la actualidad son empleados diversos métodos para la remoción de estos contaminantes orgánicos, que en su mayoría, presentan gran velocidad de volatilización y por ello se conocen como compuestos orgánicos volátiles (**COVs**).

A nivel industrial, se han desarrollado diversos métodos para la eliminación de los COVs (hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y los compuestos oxigenados como los alcoholes) los cuales se pueden clasificar en dos grupos: destructivos y no destructivos. En los métodos destructivos, los COVs se transforman en compuestos inertes o menos tóxicos que los de partida. En los métodos no destructivos, los COVs presentes en las corrientes son retenidos pero no son

transformados. Entre los primeros se encuentran la incineración o quemado térmico y la oxidación catalítica, mientras que entre los métodos no destructivos están la adsorción (generalmente sobre un carbón activo), oxidación química, separación por vapor, Oxidación por aire húmedo, y extracción mediante fluido supercrítico. La selección de uno u otro método depende de: la naturaleza, el caudal y la concentración del contaminante, la concentración permitida en la corriente de salida y la presencia de venenos para el catalizador.

2.2.1 Métodos destructivos.

- a. **Quemado térmico.** Mediante un proceso de combustión total los vapores orgánicos se convierten en dióxido de carbono y agua. Entre las ventajas se pueden mencionar que es una operación simple de llevar a cabo, eliminación completa de los contaminantes, no se generan residuos sólidos ni líquidos, costo inicial relativamente bajo y bajo costo de mantenimiento. La principal desventaja de este tipo de proceso está centrada en el costo del combustible, ya que su temperatura de operación está entre los 700-1200 °C.

- b. **Combustión catalítica.** Es un proceso similar a la incineración térmica pero requiere una menor energía de activación gracias a la presencia del catalizador que aquí interviene; además, la completa oxidación se produce a temperaturas cercanas a los 400 °C. En estos procesos los catalizadores empleados deben cumplir con diversos requisitos; como tener una buena actividad a baja temperatura; ser activos para una amplia gama de COVs y que su desactivación por envenenamiento catalítico sea mínima.

Cuando la oxidación catalítica de estos compuestos volátiles se lleva a cabo con alta concentración de reactivos, la reacción de oxidación es altamente exotérmica y cuando la concentración de reactivos es baja y con una alta concentración de oxígeno, el proceso es un consumidor de calor y la corriente debe ser precalentada hasta cierta temperatura. En consecuencia puede ser un proceso costoso al pretender alcanzar los niveles de velocidad de reacción apreciables.

2.2.2 Métodos no destructivos

- a. **Adsorción sobre carbón activo.** En este proceso los compuestos orgánicos son retenidos sobre la superficie de un sólido. Como adsorbentes generalmente se usan carbón, silicagel o alúmina. Cuando el carbón se satura se puede regenerar con vapor o aire caliente o por combinación con vacío y aire caliente, pero no es posible conseguir una desorción completa después de cada regeneración, por lo tanto al cabo de cierto tiempo se debe reemplazar el carbón por un lecho fresco. La eficiencia de este proceso depende de la concentración y composición de COVs en la corriente de entrada. Una de sus ventajas es que se lleva a cabo en condiciones suaves de temperatura y presión; aunque el carbón activo es un adsorbente casi universal, la clave del proceso está en la posibilidad de su regeneración y reutilización, pero el contaminante no se elimina sino que se concentra cambiando de matriz.

- b. **Adsorción en resina.** Es un proceso por el cual se elimina o recupera una sustancia orgánica de un residuo en fase líquida sencilla al pasarlo a través de columnas rellenas de resinas sintéticas. La adsorción estará en función del pH y es necesario ajustarlo antes del tratamiento.

- c. Oxidación Química.** Este proceso oxida iones y compuestos químicos mediante agentes oxidantes, haciéndolos menos peligrosos o más susceptibles de sufrir un proceso ulterior de eliminación o destrucción. La oxidación se efectúa mediante la adición de un agente oxidante químico, que a su vez es reducido durante el proceso. Los agentes oxidantes más utilizados son: cloro gaseoso, dióxido de cloro, hipoclorito de sodio o calcio, permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno y ozono.
- d. Separación por vapor.** Este proceso consiste en la transferencia de compuestos orgánicos de la fase líquida a la fase vapor. El flujo acuoso debe ser precalentado cerca del punto de ebullición antes de pasar a través del separador. Pero el contaminante sólo cambia de medio, no se retiene.
- e. Oxidación por aire húmedo.** Consiste en la reacción de los compuestos de un residuo peligroso con el oxígeno disuelto en el agua. Es por tanto, una oxidación en fase acuosa de los contaminantes disueltos o en suspensión, que se realiza a elevada temperatura (177°C-315°C) y alta presión (300-3000psi), se utiliza una presión elevada con objeto de mantener el agua en estado líquido.
- f. Extracción mediante fluido supercrítico.** Consiste en la separación de compuestos orgánicos de una solución acuosa mediante una extracción con un disolvente en estado fluido supercrítico o líquido casi crítico (CO₂). El concentrado orgánico extraído se puede utilizar para el reciclado de productos químicos ^[21, 22, 23, 24,25].

2.3 ELIMINACIÓN POR PROCESOS NO CONVENCIONALES

Cuando estos tratamientos resultan inviables, se han desarrollado una serie de métodos alternativos, usualmente denominados Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (**TAOs** ó **PAOs**), muy poco aplicados y menos difundidos en los países de América Latina. La mayoría de las TAOs pueden aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos, o bien, con otras técnicas.

A continuación se enuncian las diversas TAOs, clasificadas en procesos **no fotoquímicos** y **procesos fotoquímicos**

Tabla 2. Tecnologías avanzadas de oxidación.

PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS	PROCESOS FOTOQUÍMICOS
Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH)	Oxidación en agua sub. y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂) y relacionados	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica y electrocatalítica	UV/ H ₂ O ₂
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	UV/O ₃
Plasma no térmico	Procesos foto-Fenton y relacionados
Descarga electrohidráulica-Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

Estos procesos, son especialmente útiles como *pretratamiento* antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de *postratamiento* para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga final. Las TAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes; ya que son procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias

2. MARCO TEÓRICO

poderosas como el radical hidroxilo (**HO•**), el cual puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía. Esta especie, posee propiedades adecuadas para atacar a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que otros oxidantes.

En la tabla 3 se presentan los potenciales de oxidación de distintas especies, donde se observa que después del fluor, el hidroxilo es el oxidante más energético.

Tabla 3. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.

ESPECIE	E _o (V, 25°C)
FLUOR	3.03
RADICAL HIDROXILO	2.80
OXÍGENO ATÓMICO	2.42
OZONO	2.07
PERÓXIDO DE HIDROGENO	1.78
RADICAL PERHIDROXILO	1.70
PERMANGANATO	1.68
DIOXIDO DE CLORO	1.57
ÁCIDO HIPOCLOROSO	1.49
CLORO	1.36
BROMO	1.09
YODO	0.54

En cuanto a los **procesos de oxidación no fotoquímicos**, el radical hidroxilo es generado a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de la irradiación luminosa. Para los **procesos de oxidación fotoquímicos**, el radical HO• es generado por irradiación luminosa y es importante para compuestos que reaccionan lentamente con el radical.

Las TAOs mediadas por luz no son adecuadas para procesar mezclas de sustancias de elevada absorción, o con altos valores de sólidos en suspensión, pues la eficiencia cuántica disminuye por pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva.

2.3.1 Ventajas de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación. Estas técnicas tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, en constante cambio a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. Entre las ventajas que ofrecen están:

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa, destrucción de la toxicidad contaminante. En cambio las tecnologías convencionales que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppm y ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo la incineración).

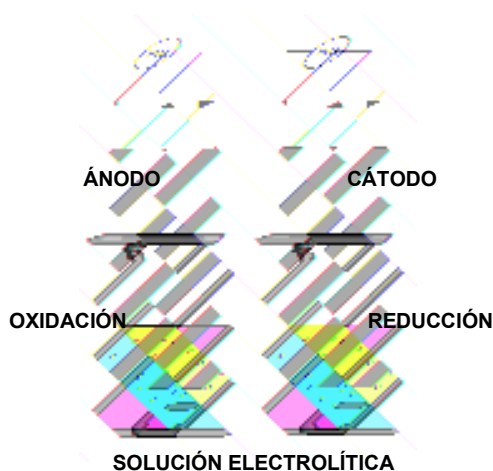
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos que pueden ser posteriormente tratados por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro ^[26, 27].

2.4 MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

La mayoría de las sustancias contaminantes del ambiente son susceptibles de sufrir reacciones de reducción o de oxidación; lo cual indica que con una transferencia de electrones sus estados de oxidación cambian, haciendo que su geometría varíe. Esta variación se ha relacionado directamente con el cambio de toxicidad del compuesto. En muchos casos, la transferencia de electrones puede realizarse sobre una superficie electrificada o electrodo, lo cual abre una gran perspectiva para el uso de las reacciones electrónicas para el tratamiento o destrucción de sustancias contaminantes ^[28].

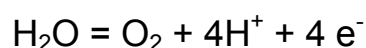
En el método electroquímico (Figura 1), la sustancia contaminante es sometida a la acción de un potencial eléctrico que se aplica entre 2 electrodos metálicos; con este potencial y mediante agitación constante, se logra que el compuesto acuda a la superficie de uno de los electrodos donde sufre un proceso de reducción (ganancia de electrones) o de oxidación (pérdida de electrones), según sea el caso; y es en ésta transferencia electrónica donde se produce la transformación del compuesto en una especie diferente ^[29].

Figura 1. Celda electroquímica de un compartimiento.



2.4.1 Procesos directos e indirectos. En muchas ocasiones es posible transferir electrones directamente desde un electrodo hacia una especie electroactiva o viceversa. A esto se le llama un **proceso directo**. Moléculas contaminantes orgánicos (como el metanol) ^[30,31], son tratados por oxidación directa sobre diferentes ánodos. La selección del ánodo ha de tomar en cuenta su costo, accesibilidad, estabilidad al potencial aplicado, la composición del medio de reacción y su pH, la naturaleza de los intermediarios y productos, su selectividad y compatibilidad ambiental. Asimismo, la reacción secundaria principal en medios acuosos es la oxidación del agua (Ecuación 1), la cual puede reducir significativamente el rendimiento y aumentar el costo del proceso. Además este tipo de oxidaciones genera gran cantidad de intermediarios y si se presentan reacciones de polimerización, suelen influir cambiando las propiedades de la superficie del electrodo.

Ecuación 1. Oxidación del agua



Cuando la aplicación del método directo no es posible debido a que se tienen especies que no son electroactivas, o bien especies que tienen dificultades cinéticas para la transferencia directa de electrones al o del electrodo; se pueden utilizar especies generadas in situ en los electrodos que funcionan como mediadores (acarreadores) de electrones desde o hacia las especies de interés en el medio de reacción. Los procesos que utilizan esta metodología se llaman **procesos indirectos**. Entre estos, el más destacado es la oxidación del fenol en medio básico con la generación de H_2O_2 como agente oxidante. Una ventaja de estos procesos estriba en que la reacción de interés se lleva a cabo homogéneamente, por lo que la difusión de la especie contaminante hacia el electrodo no es el paso que controla al proceso global y entonces el problema de tener bajas concentraciones puede quedar prácticamente eliminado.

2.4.2 Ventajas e inconvenientes de los procesos electroquímicos.

Estos métodos ofrecen una serie de beneficios que en muchos casos se traducen en lograr procesos verdes, minimizando la cantidad de desechos emitidos al medio y el consumo tanto de reactivos como de energéticos. De igual forma, estos procesos son compatibles con el medio ambiente y prometedores para la descontaminación de aguas por ser más limpios que otros tratamientos, ya que el principal reactivo utilizado es el electrón. Además, trabajan a presión atmosférica y temperaturas inferiores a $100^{\circ}C$. Su empleo permite conseguir reducciones superiores al 95%; y si no es posible alcanzar estos valores, por lo menos las aguas tóxicas son transformadas en aguas biodegradables y por tanto vertibles en depuradoras biológicas.

Además la combinación adecuada de condiciones experimentales y de materiales de electrodo, pueden conducir a procesos sumamente selectivos y evitar la producción de una gran cantidad de subproductos, que además de indeseables, introducen requerimientos adicionales de etapas de separación costosas.

2. MARCO TEÓRICO

Indudablemente, aún existen una serie factores y retos por resolver para optimizar el uso de los procesos electroquímicos. Algunos de ellos se enuncian a continuación:

- ⇒ Dado que la mayor parte de las reacciones se realizan en medios acuosos, las reacciones de oxido-reducción del agua son generalmente difíciles de evitar, por lo que se origina una pérdida de eficiencia energética.
- ⇒ La electricidad tiene un costo que no es despreciable y la inversión inicial puede ser alta.
- ⇒ Los materiales más selectivos y resistentes suelen involucrar metales nobles, lo cual aumenta su costo.
- ⇒ En muchos casos, los materiales electródicos se pueden erosionar, complejar, oxidar, desgastar o inactivar durante su operación.

A pesar de estas limitaciones, es importante enfatizar que los procesos electroquímicos han llegado a ser competitivos con otras tecnologías. Para ello es necesario ser conciente de que un contaminante, una vez producido, no se puede desaparecer. A lo más que se puede aspirar es a disminuir o eliminar su toxicidad [32,33].

De acuerdo con lo anterior, han sido estudiados y posteriormente realizados procesos electroquímicos para el monitoreo, disminución de la toxicidad y/o destrucción de diversos compuestos orgánicos que son contaminantes. **CHEN., G.** ha investigado las tecnologías electroquímicas acopladas con otros métodos como la coagulación y la floculación para el tratamiento de efluentes de aguas residuales industriales, empleando para ello “ánodos dimensionalmente estables” (DSA), que presentan altos valores de sobrepotencial para la reacción de evolución de oxígeno, en diversos tipos de reactores electroquímicos [34].

2. MARCO TEÓRICO

Otras investigaciones al respecto también han sido realizadas; entre ellas es posible citar, por ejemplo, la oxidación electroquímica de clorofenoles, por **POLCARO, A. y COLABORADORES** quienes trabajaron con electrodos porosos de carbono, empleando para ello una celda electroquímica dotada de tres electrodos, mostrando una destoxificación satisfactoria mediante este método, con una eficiencia faradaica del 30% bajo condiciones optimizadas ^[35].

De igual forma, **TORRES, R y COLABORADORES** llevaron a cabo procesos de degradación electroquímica de contaminantes orgánicos resistentes a la degradación biológica en aguas residuales industriales: p-fenoles sustituidos ^[36] y 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone ^[37], empleando ánodos de Platino y Ti/Pt respectivamente, bajo condiciones de potencial y corriente controladas; concluyendo así, que la toxicidad decrece significativamente, mientras la biodegradabilidad aumenta, al aplicar oxidación electroquímica.

Por otro lado, **FENG, CH. y COLABORADORES**, trabajaron en el desarrollo de una planta piloto para el tratamiento pre y/o post electroquímico de aguas residuales que contenían moléculas orgánicas, empleando para ello ánodos de Ti/RuO₂ – TiO₂ en celdas convencionales de tres electrodos y posteriormente en reactores electroquímicos ^[38].

Así la electroquímica, se convierte en un tratamiento atractivo para dar solución a este tipo de problemas y puede utilizarse en el desarrollo de nuevos materiales y métodos, como la **electrocatalisis** y todo tipo de procesos encaminados a mejorar la calidad del medio ambiente ^[39].

2.5 ELECTROCATÁLISIS Y ELECTROQUÍMICA

El desarrollo de nuevos materiales y la explotación de diferentes recursos químicos con el fin de proveer sistemas de alta densidad de energía necesarios para proteger nuestro medio ambiente, conlleva a un estudio más detallado de los procesos y factores que pueden intervenir en el desempeño de los métodos electroquímicos; por ello la electrocatálisis constituye una fuente de información de las reacciones heterogéneas multielectrónicas que implican especies reactivas y productos que transfieren sus electrones en la interfaz electrodo (catalizador)/solución electrolítica (E/E).

El uso de este concepto: **Electrocatalisis** se extendió entonces a los sistemas que comportan una interfaz sólido/líquido y es en esta interfaz donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas; de ahí que la catálisis en sistemas electroquímicos se llame *electrocatalisis*. Así este fenómeno puede definirse como el estudio o la determinación de la cinética de una reacción en función de parámetros macroscópicos como el potencial aplicado al electrodo, comportamiento de la reacción por participación de un electrodo determinado, concentración del analito, entre otros ^[40].

Considerando lo anterior, la oxidación electrocatalítica se convierte en una prominente metodología para llevar a cabo la eliminación de compuestos orgánicos, ya que la principal atención radica en que es una técnica de fácil operación y proporciona una alta eficiencia al utilizar ánodos dimensionalmente estables y de gran área superficial. **LI YIJU, FENG WANG Y COLABORADORES** han trabajado en la degradación de anilina, desde dos puntos de vista: una oxidación anódica directa, generando radicales (HO•) el principal oxidante de agentes orgánicos; y una oxidación indirecta, generando acarreadores (ClO⁻) para

llevar a cabo el proceso, empleando ánodos de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-PtO}$ en un reactor electroquímico ^[41].

Estos procedimientos empleados para la destrucción o modificación de contaminantes presentes en bajas concentraciones (en el orden de ppm, quizás) en aguas residuales industriales, han sido ampliamente investigados debido a la ventaja de proveer una oxidación in situ y en los cuales se aprovecha el déficit de electrones (en procesos anódicos). Entre estas investigaciones es posible citar la remoción electrocatalítica de impurezas de aguas residuales utilizando electrodos porosos tridimensionales ^[42]; la electrooxidación de fenoles ^[43,44]; y la destrucción de dioxinas ^[45].

2.5.1 Electrocatalizadores. Para efectuar procesos como los anteriormente mencionados y oxidaciones orgánicas de alcoholes y olefinas que buscan de igual forma la obtención de energía a través de la oxidación; procesos como la electrólisis del agua; baterías (metal-aire) en el tratamiento de contaminantes, detectores, sensores, entre otros; se han sintetizado y estudiado una variedad importante de compuestos con diferentes propiedades físicas, fisicoquímicas e interfaciales de interés en electrocatalisis, ya sea como ánodos o como cátodos en celdas electroquímicas. Todo esto ha conllevado a un avance significativo en las propiedades del estado sólido de diferentes materiales y en su comportamiento como electrodos ^[46].

De esta forma, el electrodo que interviene en una reacción electrocatalítica suele encontrarse recubierto total o parcialmente con átomos, moléculas o radicales adsorbidos o electroadsorbidos, o con una película más o menos gruesa de un compuesto químico (sal o hidróxido). Desde este punto de vista, pueden distinguirse dos tipos de electrocatalizadores:

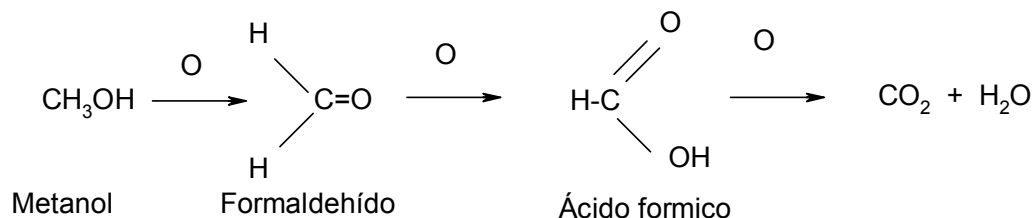
- a.) Electrocatalizadores constituidos por una fase metálica**, cuya superficie está modificada por especies adsorbidas o electroadsorbidas hasta formar una monocapa constituyendo, en algunos casos, una fase bidimensional. En este caso la interfase puede constituirse como una fase metálica/adsorbato/electrolito. Esto sucede por ejemplo, con los metales nobles y sus aleaciones, los metales implantados y los electrodos recubiertos con otros metales depositados a subpotenciales.
- b.) Electrocatalizadores recubiertos con verdaderas fases tridimensionales**, como son los que constituyen interfases metal/óxido/electrolito.

En ambos tipos de electrocatalizadores, la interfase adquiere una configuración compleja y su utilización práctica depende de la conductividad electrónica del electrocatalizador, su estabilidad a la corrosión y su actividad superficial, definida ya sea en términos físicos por la densidad de estados superficiales, o en términos químicos, por los correspondientes procesos de adsorción ^[47].

2.5.2 Electrocatalizadores de metales nobles. En los procesos de oxidación electrocatalítica, los electrocatalizadores más empleados son los constituidos por los metales nobles (principalmente los de la familia del Platino) y por sus aleaciones. Dichos metales presentan un sobrepotencial considerable para la reacción de evolución de oxígeno; y sus aleaciones, se caracterizan por la electrodisolución diferencial de sus componentes.

Por ejemplo, una reacción ampliamente estudiada, es la electrooxidación del metanol en platino. El metanol se electrooxida formando dos intermediarios: formaldehído y ácido fórmico y se transforma completamente en dióxido de carbono y agua (Ecuación 2).

Ecuación 2. Proceso de oxidación del metanol.



La mayor parte de los procesos de oxidación electrocatalítica de moléculas neutras implica la formación de compuestos superficiales mediante procesos de adsorción o de electroadsorción, que pueden ser *disociativos* o *no disociativos*.

En los *procesos disociativos* se advierte simultáneamente la ruptura de un enlace y formación de un radical, que generalmente permanece adsorbido sobre el electrodo y de un ion que se incorpora a la solución. Como ejemplo de este tipo de adsorción está la adsorción de metanol y ácido fórmico sobre el platino.

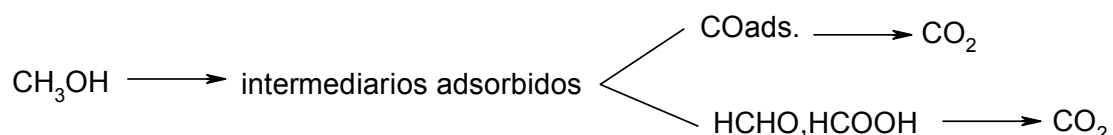
La electroadsorción *no disociativa* conduce a la adsorción de la molécula bajo la forma iónica. En este caso se encuentran los fenóxidos, el monóxido de carbono, entre otros ^[48].

La electrooxidación de moléculas orgánicas pequeñas, como el metanol, en electrodos de Platino y otros metales nobles como el Rutenio es de gran interés, debido a su utilidad para generar *procesos verdes* como lo son la descontaminación ambiental y la búsqueda de combustibles alternativos a los procedentes del petróleo. Sin embargo, estos electrocatalizadores presentan limitaciones como ánodos, debido al envenenamiento que se origina por la formación de monóxido de carbono quimiadsorbido sobre su superficie, como producto intermediario de la oxidación anódica, bloqueando de esta manera los sitios activos y posteriormente, el proceso completo de oxidación ^[49]. La Ecuación

2. MARCO TEÓRICO

3. muestra los intermediarios que se generan y se adsorben sobre la superficie del electrocatalizador.

Ecuación 3. Intermediarios adsorbidos generados por la oxidación del metanol.



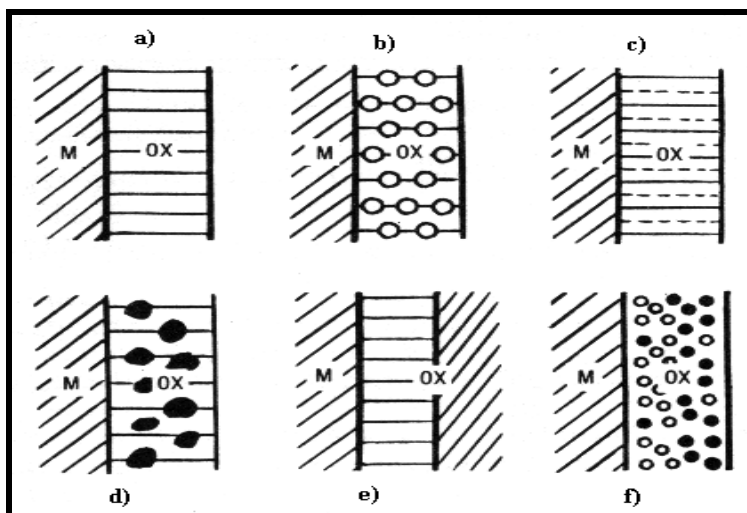
HOSTER, H., IWASITA, T. y COLABORADORES han realizado estudios concernientes al envenenamiento por CO sobre la superficie del Pt, en los cuales se busca evitar el bloqueo y/o la inactivación de los electrocatalizadores por esta especie al incorporar un segundo metal, como por ejemplo el Ru o el Sn, considerándose entonces un mecanismo bifuncional que ayuda a la desorción superficial de la molécula del CO y demostrando que estos sistemas bimetalicos exhiben una alta densidad superficial de sitios activos y que son mucho menos sensibles a la desactivación ^[50,51].

De igual forma otros autores como **SPENDELOW, J. y COLABORADORES** realizaron un estudio comparativo del comportamiento del CO adsorbido en electrodos de platino con diferentes planos cristalográficos y electrodos de Pt/Ru, en medio tanto básico como ácido, encontrando que la presencia de un segundo metal como el rutenio reduce substancialmente el envenenamiento por CO ^[52].

Pero el uso de electrocatalizadores nobles resulta costoso e incrementa enormemente el valor de un determinado sistema electrocatalítico y por consiguiente del método. Por ello, entre los objetivos de la electrocatálisis está el diseño de nuevos electrocatalizadores que permitan reemplazar y superar las características de metales nobles, especialmente los de la familia del platino ^[53].

2.5.3 Electrocatalizadores de estructura metal-óxido. Se han investigado electrocatalizadores que ayuden a satisfacer el propósito anteriormente mencionado y se ha propuesto entre ellos estructuras de tipo **metal-óxido** que pueden asimilarse a interfases del tipo metal / óxido / electrolito, cuyas propiedades catalíticas dependen, por lo tanto, de las características del óxido. Las interfases metal / óxido pueden agruparse en seis tipos diferentes: a) Metal / óxido puro; b) Metal / óxido dopado; c) Metal / Mezcla homogénea de óxidos; d) Metal / Mezcla heterogénea de óxidos; e) Metal / capas de óxido con distinta estequiometría; y f) Metal / capas de óxido de distintos metales (electrodos tipo “sandwich”), los esquemas correspondientes a estos sistemas pueden ser observados en la figura 2. [54].

Figura 2. Esquemas de diferentes estructuras de electrocatalizadores del tipo metal-óxido. M representa la fase metálica y OX corresponde a la fase óxido.



2. MARCO TEÓRICO

La optimización de los sistemas anódicos se ha logrado con electrocatalizadores de este tipo: metal-óxido, al igual que con sistemas dopados como electrodos de Pt modificados por deposición de Bismuto ^[55], de Tungsteno y Molibdeno ^[56]; en estos casos, se aprovecha que la reacción de interés se ve favorecida por la disminución de su energía de activación ^[57].

Algunos de los principales ánodos de tipo metal-óxido que están siendo considerados como el posible reemplazo de los electrocatalizadores de metales nobles son el Ti/SnO₂ ^[58]; Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, Ti/PbO₂ ^[59]; Pt/SnO₂ ^[60]; Pt+Os/C ^[61]; Pt/BDD películas finas ^[62]. También se han elaborado electrodos en películas poliméricas de anilina con deposición de partículas de platino sobre esta matriz ^[63] y electrodos de micropartículas de platino dispersadas en películas de SnO₂ ^[64].

El Ti/SnO₂ ha sido propuesto como un ánodo eficiente para la reacción de electrooxidación del metanol ^[65]. Esto debido a que el platino, el electrocatalizador más eficiente, se envenena fácilmente con los productos de deshidrogenación parcial del metanol y al emplear este tipo de ánodos se pretende que ellos puedan parcialmente evitar este problema, como se mencionó anteriormente.

Estos electrocatalizadores que contienen óxidos mixtos de metales de transición, corresponden a un grupo de materiales versátiles en procesos electrocatalíticos; tanto por su alta estabilidad química y electroquímica como por su reactividad, la cual está vinculada con el factor electrónico propio de la estructura superficial del material y del factor geométrico, que está determinado por el área superficial activa. Debido a que estos electrodos son insolubles, de aquí que no cambian su tamaño (dimensión), son conocidos como Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA) ^[66].

2.5.4. Métodos de preparación de electrocatalizadores. El estudio de las propiedades físicas, químicas, electroquímicas y electrocatalíticas de los óxidos mixtos metálicos así como de los rendimientos en sistemas industriales, requiere necesariamente adoptar una estrategia en el diseño de los electrodos.

En la literatura se han reportado diversas soluciones, como óxidos en suspensión en contacto con una fase metálica conductora, impregnación en plásticos grafitados, aglomeración mediante aditivos, formación de pastillas mezcladas con grafito, depósitos sobre grafito pirolítico, polvos pastillados en parafina, etc. Estas técnicas presentan como inconvenientes, un mal contacto eléctrico entre los granos del propio material y con el soporte metálico, lo que lleva a que cada caso requiera un estudio particular.

En electroquímica y electrocatálisis los métodos más comúnmente utilizados son:

- Descomposición Térmica de Sales (DTS), que incluye el método cerámico y cuando los óxidos de base se preparan vía descomposición de sales.
- Nebulización Reactiva (NR).
- Sol-Gel (SG).
- Crioquímico (MC).
- Pulverización Catódica (PC).
- Electroquímico (ME).

A continuación se presenta tabuladas las ventajas e inconvenientes de cada uno de estos métodos (Tabla 4). A excepción de los métodos electroquímicos y por pulverización catódica, la mayoría de las otras técnicas preparativas requieren generalmente tratar térmicamente al producto, ya sea para obtener la fase deseada o para lograr una mayor estabilidad superficial.

2. MARCO TEÓRICO

Tabla 4 Métodos de síntesis de electrodos de óxidos. Ventajas y desventajas.

MÉTODO	PRECURSORES	PRODUCTOS Y TIPO DE ELECTRODO	VENTAJAS	PRINCIPALES DESVENTAJAS
DTS	Nitratos, Carbonatos, Oxalatos, Cloruros.	Polvo Electrodo en forma de pastilla o soportes metálicos recubiertos por inmersión o pintura.	Preparación simple, buena cristalización.	Partículas grandes. Deposito grueso por pintura. Pobre control de las condiciones de preparación y tratamiento a temperaturas elevadas.
NR	Nitratos y Acetatos.	Capas delgadas. Electrodo en capa.	Simple.	Baja reproducibilidad. Área superficial baja. Oneroso.
SG	Carboxilatos, alcoholatos, propionatos, maleatos.	Polvos finos. Baja dispersión de tamaños. Electrodo por inmersión o pastillas.	Baja temperatura de síntesis. Control del tamaño de partículas. Capas homogéneas. Muy reproducible. Elevada pureza	Difícil polimerización. Mecanismos complicados.
MC	Nitratos.	Polvos homogéneos. Fases puras. Electrodo soportados.	Evita segregación. Elevada pureza. Elevada área.	Descomposición en vacío. Procesos largos y delicados.
PC	Metales. Óxidos simples.	Capa muy homogénea, utilizable como electrodo.	Capas delgadas conductoras.	Productos amorfos o deficitarios en oxígeno.
ME	Metales.	Óxido de baja cristalinidad o amorfo. Capa hidratada. Utilizable como electrodo	Electrodo disponible de inmediato. No necesita tratamiento térmico.	Amorficidad del producto.

Un método relativamente simple es el **DTS**, que permite obtener el material directamente como electrodo, por descomposición térmica de sales sobre un soporte inerte. En este método, un soporte de Titanio se pinta con una solución salina, por ejemplo $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, y luego se calcina en oxígeno para descomponerse en un óxido. Este proceso se repite varias veces hasta formar una capa gruesa porosa. El método trae consigo una serie de parámetros incontrolables, como el espesor y porosidad del electrodo, interfaz con el soporte de titanio (capa aislante de TiO_2), los cuales pueden oscurecer la comparación entre los resultados de diferentes electrodos. Un proceso muy similar, consiste en pintar con las soluciones madres un soporte de Níquel o Titanio en forma de rejilla, las cuales posteriormente se descomponen en el interior de una mufla ^[67].

2.6 MÉTODOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS EN EL ESTUDIO DE LA ELECTROCATÁLISIS

En el estudio de un proceso electrocatalítico, ya sea en el ensayo de un nuevo electrocatalizador como en la optimización de un proceso en particular, es preciso evaluar sistemáticamente una serie de parámetros que contribuyen a la eficiencia de la reacción, a su cinética y a las características del electrocatalizador. Entre estas mediciones fundamentales se han considerado los siguientes criterios:

- ◆ La eficiencia de la reacción electrocatalítica
- ◆ Las características de la interfase electrodo/solución
- ◆ Los parámetros cinéticos del proceso
- ◆ La detección de los intermediarios de la reacción y su vinculación con un probable mecanismo de reacción
- ◆ La caracterización y posterior determinación del área activa del electrocatalizador

Teniendo en consideración estos aspectos se han empleado parámetros y diversas técnicas tanto químicas como físicas, que permiten dilucidar pero sobre todo correlacionar los procesos vinculados en una reacción electroquímica, con los fenómenos que suceden en la superficie del electrocatalizador empleado para dicha reacción. A continuación se hace referencia a los conceptos y técnicas más empleadas en el estudio de los procesos electrocatalíticos.

2.6.1 Eficiencia Faradaica. Es una ecuación que expresa la relación porcentual del número de moles formados por unidad de carga eléctrica transferida con respecto al valor teórico deducido de la estequiometría de la reacción, aplicando las leyes de Faraday. Se determina aplicando a la interfase

un potencial constante (E) o una corriente (I) constante durante un cierto tiempo (t) y evaluando la cantidad de producto formado (Q_p) con la técnica analítica más adecuada (análisis químico, espectrofotometría, electroanálisis, etc.). La eficiencia faradaíca porcentual (e_f) puede entonces, expresarse como sigue:

Ecuación 4. Eficiencia Faradaíca porcentual.

$$e_f = 100 (Q_p) / (Q_p)_{\text{teórico}}$$

2.6.2 Barrido lineal de potencial Consiste en aplicar al electrodo de trabajo un potencial que varía linealmente con el tiempo y en registrar simultáneamente la corriente que circula. El barrido de potencial puede realizarse a diferentes velocidades y amplitudes. La elección de estas variables depende de la respuesta cinética del sistema electroquímico. A medida que aumenta la velocidad de barrido, disminuye la influencia de los procesos de transporte de materia que condicionan la respuesta estacionaria del sistema y se ponen de manifiesto los procesos de transferencia de carga. En consecuencia, este método es útil para estudiar procesos de electroadsorción y electrodesorción de especial interés en electrocatálisis. Los perfiles de corriente/potencial (I/E) se denominan en general *voltamperogramas*, pero en el caso particular de los procesos electroadsorción y electrodesorción exentos de problemas difusionales constituyen los espectros electroquímicos, presentando máximos de corriente a potenciales característicos de la electroadsorción y electrodesorción de intermediarios de reacción. De la forma, altura y ubicación de los picos de corriente puede deducirse el mecanismo probable de la reacción, de aquí su importancia en la correlación entre los procesos electroquímicos y electrocatalíticos ^[68].

2.6.3 Métodos físicos para el estudio de los procesos electrocatalíticos

Una gran variedad de métodos pueden usarse para complementar los datos obtenidos electroquímicamente, tanto en los experimentos *in situ* como en los *ex situ*.

a.) **Métodos *in situ*.** Las medidas espectroelectroquímicas *in situ* permiten el monitoreo espectroscópico del sistema en función de la variación de sus parámetros electroquímicos y los correspondientes procesos que suceden a su vez en el electrodo. Cabe destacar que para emplear estos métodos se requiere del equipamiento y de la celda electrocatalítica adecuada para cada una de ellos, según sus requerimientos. A continuación se muestran las principales técnicas asociadas al estudio *in situ* de los procesos electrocatalíticos.

Tabla 5. Principales métodos espectroelectroquímicos.

		APLICABILIDAD
TÉCNICAS ÓPTICAS	TÉCNICAS DE REFLEXIÓN	Proveen información sobre procesos interfaciales que no son fácilmente obtenidos mediante técnicas de transmisión. Por ejemplo la <i>Elipsometría</i> se emplea en el estudio de electrodos que no son transparentes, en estudios de pasivación y corrosión de películas metálicas, entre otros.
	TÉCNICAS DE TRANSMISIÓN Y ABSORCIÓN	Se emplean cuando el electrodo es ópticamente transparente, además del montaje usual propio de la electroquímica. La espectroscopia puede detectar cuantitativamente las variaciones de concentración de las especies cromóforas que son producidas o consumidas en una reacción electroquímica. Se aplica principalmente en la identificación de intermediarios de mecanismos de reacciones redox.
TÉCNICAS VIBRACIONALES	INFRA ROJO	Se emplea con el propósito de comprender los procesos del electrodo a nivel molecular, por su especificidad debida a la alta sensibilidad de las vibraciones moleculares en un entorno químico dado, permite la identificación de las especies adsorbidas y de los productos de reacción
	RAMÁN	Puede ser utilizada al igual que la espectroscopia Infra-roja, para examinar estructuras moleculares y modos de enlace de las especies a la superficie del electrodo. Al ser empleada como método de caracterización de la doble capa eléctrica, permite analizar específicamente los procesos que ocurren en la capa de solución inmediatamente adyacente a la interfaz electroquímica, como un medio para la identificación de las especies adsorbidas, describiendo las propiedades electrocatalíticas del material del electrodo.

2. MARCO TEÓRICO

b.) Métodos *ex situ*. Las técnicas analíticas asociadas con técnicas *ex situ* son importantes en el estudio de materiales utilizados en el ámbito de la electrocatálisis. La observación de los electrocatalizadores revela por ejemplo si hay corrosión o pasivación, si la muestra es porosa o compacta, el tamaño de grano que presenta, la composición, etc. En general, permiten obtener una caracterización de las propiedades del electrocatalizador y de su desempeño en un determinado proceso electrocatalítico. Entre estos métodos es posible mencionar los siguientes ^[69,70].

Tabla 6. Métodos *ex situ* para la caracterización de electrocatalizadores.

TÉCNICA	APLICABILIDAD
ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	Es una de las técnicas de análisis de superficies más utilizada debido a su característica particular de poder determinar la composición química de una superficie y de las capas del sólido más cercanas a ésta de manera directa, sin alterar su contenido durante el análisis. Esta técnica también se conoce como ESCA (Espectroscopia Electrónica para el Análisis Químico).
DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	El método suministra información cualitativa y cuantitativa sobre las fases cristalinas presentes en una muestra sólida. Se basa en el hecho que cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción característico. La identificación de las fases cristalinas presentes en una muestra es una labor empírica y las intensidades de los picos comparadas con los patrones de referencia permite identificar, parámetros de la celda unitaria, simetría de grupos espaciales, índices de Millar, tamaño de cristalito, entre otros.
DETERMINACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL POR BET	Esta técnica permite determinar el área superficial, el tamaño y volumen de la porosidad de un material específico. En ella se aprovecha la permeabilidad y adsorción de un gas acorde con la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller ^[70] (BET) para dilucidar dichas características.
MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (MEB)	Esta técnica posee varios modos de operación mediante los cuales puede proporcionar información morfológica, topográfica, química, cristalográfica, eléctrica y magnética de muestras másicas.
ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE RAYOS X (EDS) Y POR DISPERSIÓN DE LONGITUD DE ONDA (WDS)	Son técnicas asociadas a la microscopia electrónica de barrido y brindan información sobre la composición química y la morfología de la superficie en estudio.

2.7 PROPIEDADES DEL TITANIO

La principal fuente comercial del Titanio es el mineral llamado *ilmenita*, un óxido básico negro, FeTiO_3 , que se encuentra en forma natural. El Titanio es un elemento químico, de número atómico 22 y peso atómico 47.90 g/mol. Su principal estado de valencia es 4+, aunque también se conocen los estados 3+ y 2+, que son menos estables. El Titanio es un metal de transición que presenta una estructura hexagonal compacta, es duro, refractario y buen conductor de la electricidad y el calor. Presenta una alta resistencia a la corrosión (casi tan resistente como el platino) y cuando está puro, se tiene un metal ligero, fuerte, brillante y blanco metálico de una relativa baja densidad. Posee muy buenas propiedades mecánicas y además tiene la ventaja, frente a otros metales de propiedades mecánicas similares, de que es relativamente ligero.

La resistencia a la corrosión que presenta es debida al fenómeno de *pasivación* que sufre (se forma un óxido que lo recubre). Es resistente a temperatura ambiente al ácido sulfúrico (H_2SO_4) y al ácido clorhídrico (HCl) diluidos, así como a otros ácidos orgánicos; también es resistente a las bases, incluso en caliente. Sin embargo se puede disolver en ácidos en caliente. Asimismo, se disuelve bien en ácido fluorhídrico (HF), o con fluoruros en ácidos. A temperaturas elevadas puede reaccionar fácilmente con el nitrógeno, el oxígeno, el hidrógeno, el boro y otros no metales. Reduce el vapor de agua para formar el dióxido e hidrógeno, y reacciona de manera parecida con ácidos concentrados calientes, aunque forma el tricloruro con ácido clorhídrico. El metal absorbe hidrógeno para dar composiciones aproximadamente de TiH_2 ^[71].

Las características físicas y mecánicas del Titanio sinterizado se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7. Características físicas y mecánicas típicas del Titanio.

CARACTERÍSTICA	VALOR
Densidad	4 gcm ⁻³
Porosidad	0%
Dureza	6 (Mohs)
Módulo de ruptura	140MPa
Dureza de la Fractura	3,2 Mpa.m ^{-1/2}
Resistencia (25°C)	10 ¹² Ohm.cm
Resistencia (700°C)	2.5x10 ⁴ Ohm.cm
Constante Dieléctrica (1MHz)	85
Conductividad Termal (25°C)	11,7 WmK ⁻¹
Conductividad Eléctrica	2.34 x 10 ⁶ S/m

2.7.1 Dióxido de titanio, TiO₂. Es un semiconductor de banda ancha; comúnmente se encuentra en forma negra o de color castaño conocida como **rutilo**. Las formas que se encuentran en menos proporción en la naturaleza, son la anatasita y la brooquita. Tanto el rutilo como la anatasita puros, son de color blanco [72]. A continuación se indican en la Tabla 8. las características físicas y químicas del TiO₂, mientras que sus características ópticas se proporcionan en la Tabla 9 [73].

Tabla 8. Características físicas y químicas del TiO₂.

NOMBRE	Rutilo (Blanco de Titanio), bióxido de titanio
TIPO BÁSICO	Metamórfico
GRUPO	Óxidos, Arseniatos
SISTEMA CRISTALINO / ESTRUCTURA	Sistema tetragonal, cristales prismáticos y aciculares (en forma de aguja), también macizo compacto.
COMPOSICIÓN QUÍMICA	TiO ₂ Contiene 60% de Titanio y 40% de Oxígeno con algo de Hierro bivalente, Niobio y Tántalo.
DUREZA	6 a 6.5
TEXTURA	Frágil
DENSIDAD	4.2 a 5.6 g/cm ³
COLOR	De rojizo a negro castaño
PROPIEDADES	Exfoliación bastante perfecta. Insoluble en ácidos.

Tabla 9. Características ópticas del TiO₂.

FASE	ÍNDICE REFRACTIVO	DENSIDAD (g/cm ³)	ESTRUCTURA CRISTALINA
Anatasa	2.49	3.84	Tetragonal
Rutilo	2.903	4.26	Tetragonal

2.8 PROPIEDADES DEL SnO₂

El SnO₂ conocido como “casiterita” presenta una estructura cristalina de tipo **rutilo** generalmente, y en casos especiales ortorrómbica ^[74,75]; en la cual el estaño contiene una coordinación octaédrica perfecta, con solo una pequeña distorsión tetragonal por los átomos de oxígeno ^[76]. Presenta una alta estabilidad química y electroquímica; es un semiconductor puro tipo n de un gap de banda de 3.7 Ev.; es deficiente en oxígenos en sus vértices ^[77] y posee una buena conducción a altas temperaturas, incluso con su superficie modificada. A continuación se muestran tabuladas las propiedades físicas del SnO₂ ^[78].

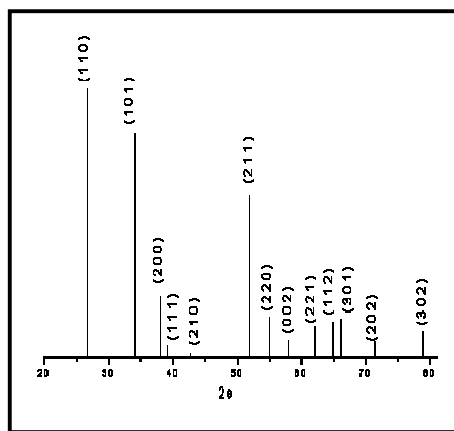
Tabla 10.· Propiedades físicas del SnO₂.

COLOR:	Negro a blanco pasando por pardo que es el tono más corriente.
BRILLO:	Adamantino craso, resinoso.
DUREZA:	6 a 7.
DENSIDAD:	7 g/cm ³
ÓPTICA:	Opaco pule muy mal. Color gris mate, con reflexiones internas pardo amarillentas.

2. MARCO TEÓRICO

Su cristalografía (Sistema y clase: Tetragonal; $4/m2/m2/m$; grupo espacial: $P4_2/mnm$, $a = 4.73 \text{ \AA}$, $b = 3,18 \text{ \AA}$, $Z = 2$; líneas de DRX (intensidades) d's: 2,36(8) - 2.64 (7) - 1.762(10) - 1.672(9) - 1.212(5) como se ilustra a continuación en el difractograma de la estructura tipo rutilo (Figura 3) [78].

Figura 3. Líneas de difracción e índices de Miller para SnO_2 tipo Rutilo (PDF 41-1445).



Técnicas espectroscópicas han demostrado que a temperatura ambiente el oxígeno que compone el aire se encuentra adsorbido en forma ionizada como O_2^- sobre la superficie del SnO_2 , este fenómeno se conoce como **adsorción iónica** [79].

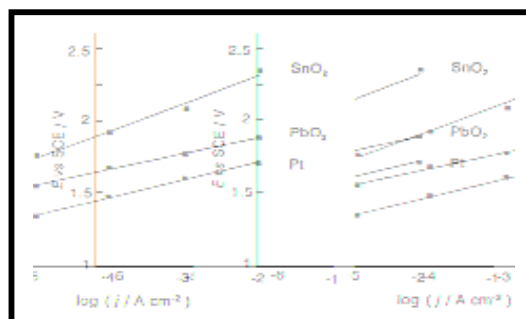
2.8.1 Dopantes para el SnO_2 . Como catalizador, el óxido de estaño (IV) es empleado en numerosos procesos industriales. Pero existen dopantes para promover la sensibilidad del SnO_2 , como el caso del antimonio o el bismuto, el paladio y el platino. Los dopantes tales como el Nb_2O_5 , Cr_2O_3 , Sb_2O_5 , incrementan la conductividad eléctrica del SnO_2 al igual que las fases de mezcla de óxidos como *antimonio-óxido de estaño* e *indio-óxido de estaño* [80,81,82,83]. Además este compuesto catalítico, también incrementa su poder oxidativo por incorporación de segundos elementos como antimonio, bismuto, vanadio, cromo,

2. MARCO TEÓRICO

molibdeno, tungsteno, manganeso, cobre y fósforo, que actúan como promotores ampliando el rango de actividad y selectividad ^[84].

Con estas características, el SnO₂ favorece la reacción de electrooxidación del metanol ya que además, presenta un alto potencial de sobretensión para la reacción de evolución de oxígeno; lo que hace de este compuesto un muy deseado material anódico. En la Figura 4 se muestra una comparación del incremento de esta propiedad entre sistemas metal-óxido, en los cuales la fase metálica esta conformada por Ti y óxidos como el SnO₂ (que presenta el valor más alto) y el PbO₂; y el Platino mismo, materiales anódicos que exhiben igualmente un alto sobrepotencial.

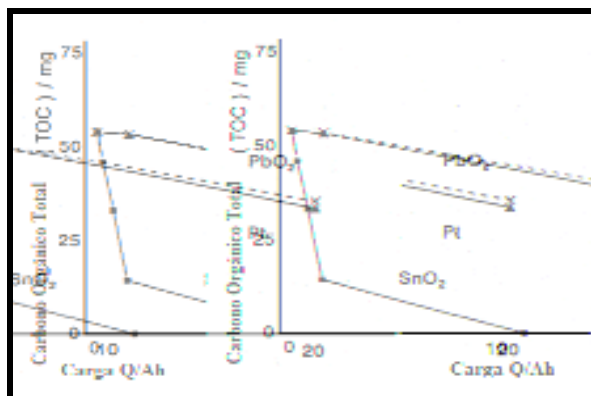
Figura 4. Relación Corriente/Potencial para la reacción de evolución de Oxígeno en diferentes electrodos.



De igual forma, la eficiencia de oxidación de contaminantes orgánicos es mucho más alta y fácilmente realizable con el sistema Ti/SnO₂ al compararlo frente a ánodos de Pt y Ti/PbO₂. Esto se puede observar en la Figura 5, en la cual se ilustra gráficamente la destrucción de carbono orgánico total en mg en función de la carga requerida para ello ^[85].

2. MARCO TEÓRICO

Figura 5. Carga requerida para la destrucción de moléculas orgánicas en diferentes electrodos.



3. PARTE EXPERIMENTAL

El trabajo experimental se llevó a cabo en dos partes. La primera, consistió en la elaboración y caracterización de los sistemas Ti/SnO₂; Ti/SnO₂, Sb; Ti/SnO₂, Bi.

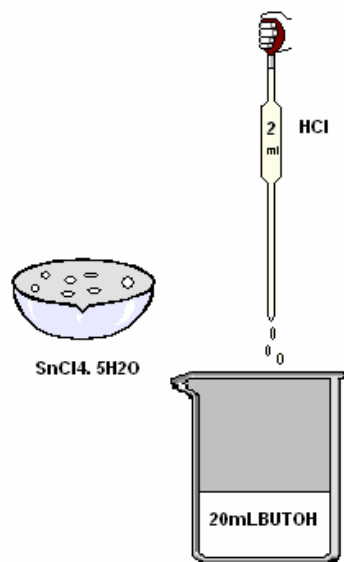
En la segunda parte, se realizó la evaluación del desempeño de estos electrocatalizadores como ánodos para la reacción de oxidación del metanol en muestras de concentración conocida preparadas en el laboratorio, realizando un seguimiento de la reacción por cromatografía de gases para establecer así, una relación entre las áreas iniciales y finales correspondientes al metanol que es el compuesto en estudio.

3.1 ELABORACIÓN DE LOS ELECTROCATALIZADORES.

El método empleado para la elaboración de los electrocatalizadores fue la **Descomposición Térmica de Sales** (DTS). En esta sección se procedió como primera instancia a la preparación de los ánodos de **Ti/SnO₂** y para ello se empleó la metodología propia del método que se encuentra reportada en la literatura [58,59,86,87,88] y que será descrita posteriormente en este apartado.

Por ultimo, al obtener los ánodos de Ti/SnO₂ ya elaborados adecuadamente, se procedió a preparar los sistemas dopados (Ti/SnO₂, Sb; Ti/SnO₂, Bi).

3.1.1 Preparación de la solución de SnCl_4 .



La solución para el recubrimiento de los electrocatalizadores, se obtiene al mezclar a temperatura ambiente 2,27 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2 mL de HCl al 37% en 20 mL de n-Butanol.

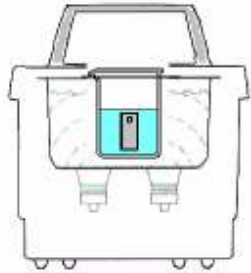
3.1.2 Preparación de la solución de SnCl_4 y SbCl_3 ó BiCl_3 . Adicional a la solución de SnCl_4 ya obtenida, se preparan otras dos soluciones iguales a esta pero adicionando a cada una de ellas la décima parte de cada una de las sales que contienen los dopantes, es decir 0,227 g de SbCl_3 y 0,227 g de BiCl_3 y se mezclan a temperatura ambiente.

3.1.3 Preparación de la placa de Titanio.

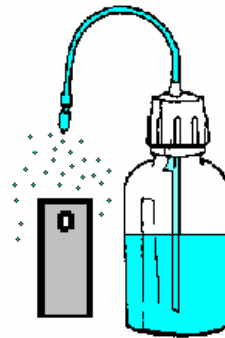
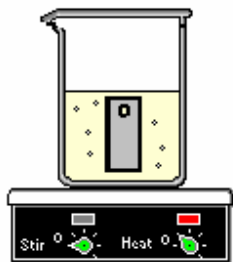


El soporte empleado para depositar el catalizador es una placa rectangular de Titanio comercial de 1 cm^2 de superficie y 0,2 mm de espesor. Inicialmente, la placa se debe lijar muy bien, luego es colocada por 30 minutos en un baño de

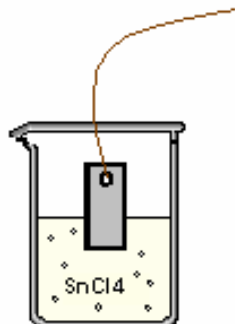
3. PARTE EXPERIMENTAL



ultrasonido con isopropanol para limpiarla y posteriormente se sumerge en HCl al 37% en ebullición durante 1 minuto; todo esto con el fin de remover grasa, óxidos superficiales que pudieran estar adheridos y realizar un ataque químico a la superficie del Titanio. Por último, la placa es enjuagada muy bien con H₂O deionizada y se deja secar a temperatura ambiente.

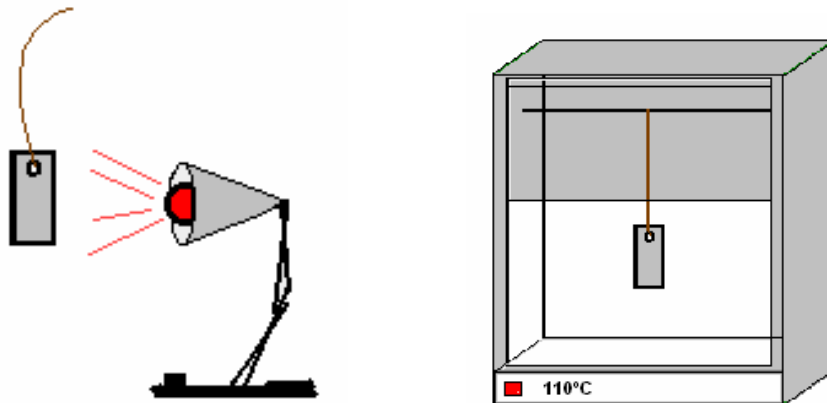


3.1.4 Recubrimiento de la placa

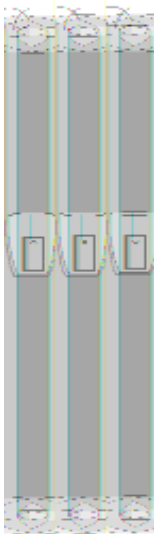


Con la placa de Titanio totalmente limpia se procede a sumergirla en la solución de SnCl₄ por un determinado tiempo, hasta lograr una buena impregnación, luego es retirada lentamente de la solución y se deja secar empleando una bombilla de luz Infra Roja (IR) por un espacio aproximado de 20 minutos.

3. PARTE EXPERIMENTAL



Posteriormente se coloca en la estufa que debe ser precalentada y estar a una temperatura de 110°C por 30 minutos para lograr que el solvente se evapore totalmente.



Por último, la placa recubierta es calcinada en un horno circular (scala) con flujo constante de aire, que debe estar a una temperatura de 550°C por 10 minutos. Para conseguir un buen recubrimiento, los pasos anteriormente mencionados son repetidos 5 veces y en la quinta vez, la placa se coloca en el calcinador por espacio de 1 hora. Al finalizar este proceso, se obtendrán electrocatalizadores del tipo Ti/SnO_2 .

Debido a que durante el transcurso y/o finalización del proceso de elaboración de los electrocatalizadores se observaron características desfavorables en su recubrimiento, se decidió realizar algunas variaciones en el método anteriormente descrito, con el fin de conseguir mejores condiciones que permitieran obtener unos ánodos recubiertos uniformemente a simple vista.

3. PARTE EXPERIMENTAL

En las tablas 11 y 12 se indican las primeras variaciones realizadas al proceso.

Tabla 11. Condiciones implementadas para la elaboración de los sistemas Ti/SnO₂.

TIEMPO DE RECUBRIMIENTO	TEMPERATURA DE CALCINACIÓN	
6 horas	450°C	550°C
10 horas	450°C	550°C

Posteriormente se escogieron las variables que proporcionaron los mejores resultados, para mirar con ellas la incidencia de la concentración de estaño en la solución o la relación m/v entre el estaño y el solvente.

Tabla 12. Segundas condiciones implementadas para la elaboración de los sistemas Ti/SnO₂.

RELACIÓN (m/v) Sn/BUTOH	TEMPERATURA DE CALCINACIÓN	TIEMPO DE RECUBRIMIENTO
0.11	550°C	6 horas
0.22		

3.1.5 Preparación de electrocatalizadores de Ti/SnO₂ dopados Este proceso se realizó de igual forma que el descrito en el numeral 3.1.4 y con las soluciones indicadas en el numeral 3.1.2, pero solo con las mejores condiciones que se encontraron para los recubrimientos y con la placa de Titanio totalmente limpia y descubierta. En este caso se obtuvieron electrodos recubiertos y dopados con Sb (Ti/SnO₂, Sb) y otros recubiertos y dopados con Bi (Ti/SnO₂, Bi), al sumergir cada placa en las respectivas soluciones que contenían tanto el catalizador como cada uno de los dopantes.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Anteriormente se mencionó el empleo de ánodos de Ti/SnO_2 recubiertos durante 6 y 10 horas. Para lograr una mayor comprensión del proceso cíclico que se realiza y el tiempo empleado en ello, a continuación se presenta la Tabla 13 y se muestran las figuras 6 y 7 en donde se representan las etapas en que se lleva cabo dicho proceso, así como también el número de veces que se repite cada una de ellas.

Tabla 13. Etapas en el proceso de recubrimiento de los ánodos Ti/SnO_2 .

ETAPA	PROCESO	DURACIÓN EN MINUTOS
1	IMPREGNACIÓN	≈1
2	SECADO CON FOCO I.R	20
3	SECADO EN HORNO A 110°C	30
4	CALCINACIÓN HORNO CIRCULAR A 550°C	10
4	CALCINACIÓN HORNO CIRCULAR A 550°C	60

Figura 6. Proceso de recubrimiento por 6 horas

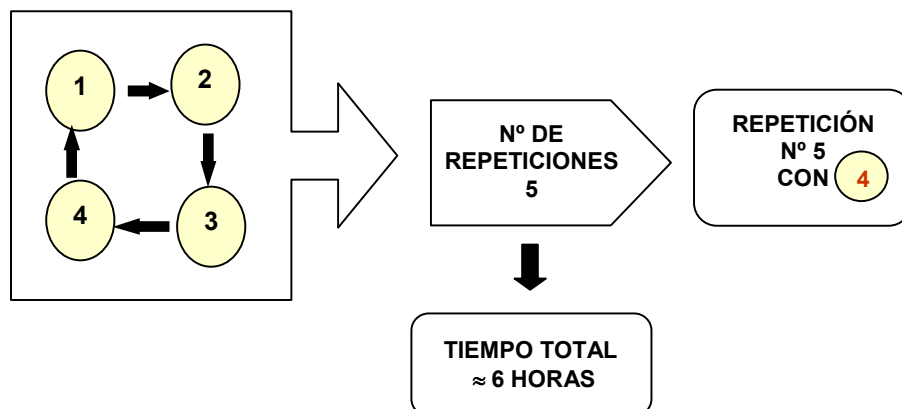
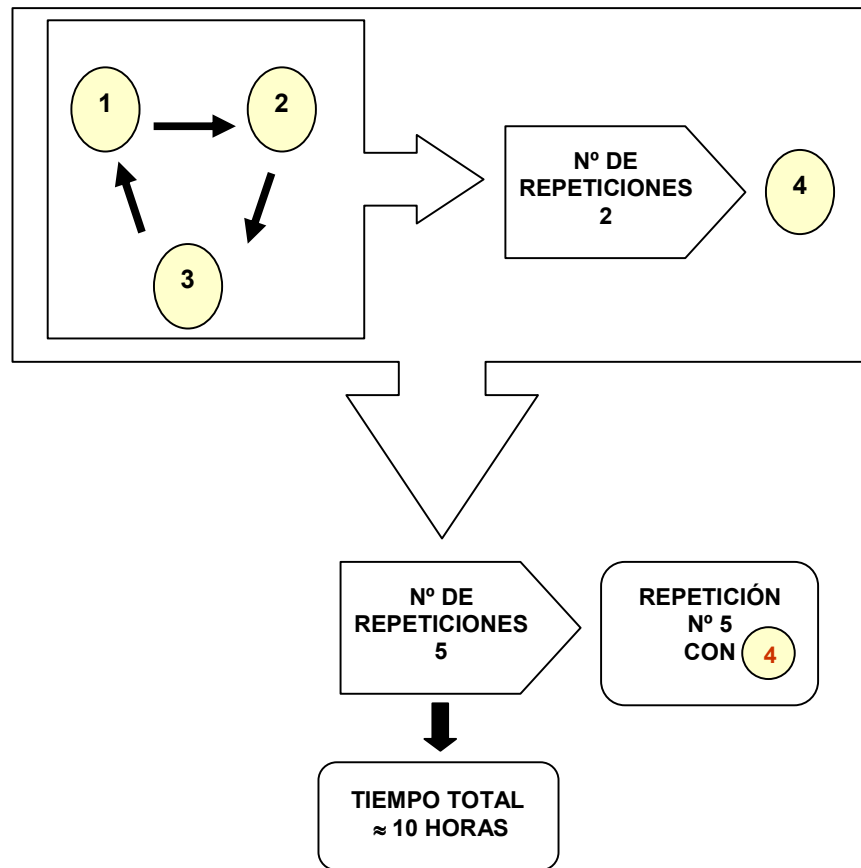


Figura 7. Proceso de recubrimiento por 10 horas



3.2 REACCIONES ELECTROCATALÍTICAS

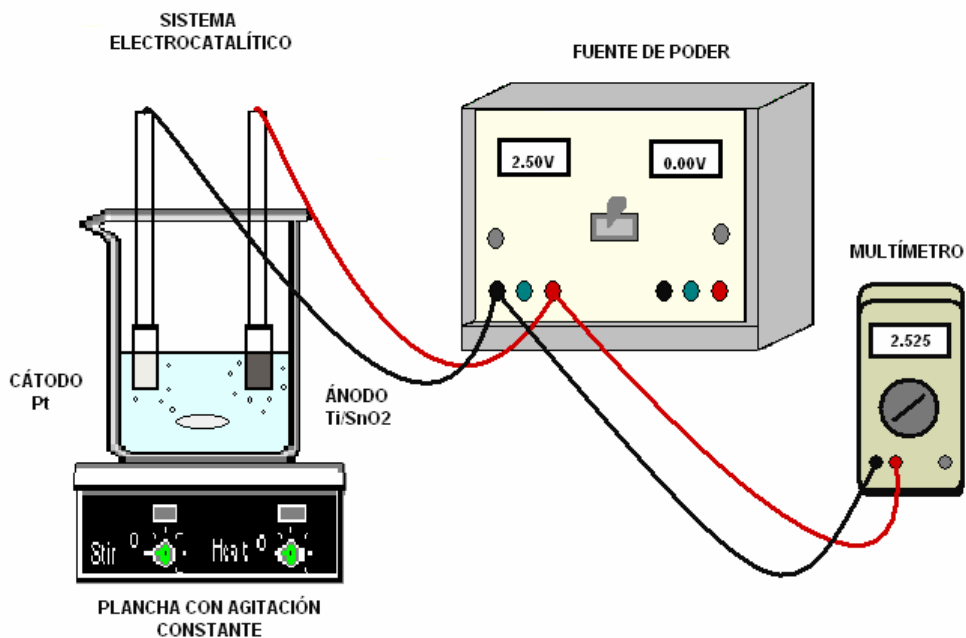
Es necesario resaltar que en un comienzo se planteó en el proyecto, la realización de las reacciones de electrooxidación del metanol empleando el Polarógrafo que se encuentra a cargo de la unidad de análisis industriales del departamento de Química universidad del Cauca; aplicando para ello, voltametría de barrido lineal con potencial y voltaje controlados. En estos experimentos se pretendía variar el potencial con el tiempo y registrar simultáneamente la corriente que circularía en función de ese potencial aplicado.

3. PARTE EXPERIMENTAL

De esta manera, el mencionado equipo junto con la técnica, permitirían obtener curvas potenciodinámicas que ayudarían a visualizar y correlacionar los distintos fenómenos tanto electroquímicos como superficiales que pudieran suceder durante el proceso electrocatalítico, para así tener un mayor y mejor entendimiento de la electrooxidación de la molécula. Pero debido a que el Polarógrafo presentó fallas y problemas técnicos por largo tiempo, no fue posible su utilización en este trabajo.

Por ello, se decidió emplear un sistema conformado por una celda electrocatalítica de un compartimiento y una fuente de alimentación, representado en el esquema que se muestra en la figura 8, de tal forma que permitiera estudiar de otra manera la reacción de interés.

Figura 8. Esquema del montaje empleado en el proceso de electrooxidación.



3. PARTE EXPERIMENTAL

⇒ En la realización de esta parte, se debe tener presente que fueron empleados sólo los ánodos de Ti/SnO₂ que se elaboraron con las condiciones ya optimizadas de acuerdo a lo obtenido en el transcurso del proceso.

Para evaluar en la reacción el desempeño de los electrocatalizadores elaborados, se tuvieron en cuenta los parámetros que se enuncian a continuación.

3.2.1 Evaluación del medio de reacción. Las condiciones empleadas para establecer el rango de pH adecuado para el proceso de oxidación del metanol, se muestran en la Tabla 14. Para evaluar cada medio, se realizaron 2 reacciones por duplicado utilizando un mismo ánodo para cada medio de reacción.

Tabla 14. Condiciones para la evaluación del medio de reacción.

TIEMPO DE RECUBRIMIENTO DE LOS ÁNODOS Ti/SnO ₂	No DE ÁNODOS EMPLEADOS	MEDIO DE REACCIÓN	ELECTROLITO	VOLUMEN DE MUESTRA EN mL	POTENCIAL APLICADO EN VOLTIOS	TIEMPO DE REACCIÓN EN HORAS	CONCENTRACIÓN MOLAR DE METANOL
6 HORAS	1	ÁCIDO	H ₂ SO ₄ (0.1M)	100	2	2	0.2
	1	NEUTRO	BUFFER DE FOSFATO(7.4)	100	2	2	0.2
	1	BÁSICO	NaOH (0.1 M)	100	2	2	0.2
10 HORAS	1	ÁCIDO	H ₂ SO ₄ (0.1M)	100	2	2	0.2
	1	NEUTRO	BUFFER FOSFATO(7.4)	100	2	2	0.2
	1	BÁSICO	NaOH (0.1 M)	100	2	2	0.2

⇒ A partir de este punto, se emplearán en la evaluación de los parámetros siguientes, ánodos en los cuales se requirió de 6 horas para su preparación.

3. PARTE EXPERIMENTAL

También se efectuaron reacciones adicionales para mirar el comportamiento de un mismo electrocatalizador en todos los medios. En la Tabla 15 se indican las condiciones del proceso.

Tabla 15. Reacciones con un mismo electrodo.

No DE ÁNODOS EMPLEADOS	ORDEN DEL MEDIO DE REACCIÓN	ELECTROLITO	VOLUMEN DE MUESTRA mL	POTENCIAL APLICADO EN VOLTIOS	TIEMPO DE REACCIÓN EN HORAS	CONCENTRACIÓN MOLAR DE METANOL
2	1. ÁCIDO	H ₂ SO ₄ (0.1M)	100	2	2	0.2
	2. NEUTRO	BUFFER DE FOSFATO(7.4)	100	2	2	0.2
	3. BÁSICO	NaOH (0.1 M)	100	2	2	0.2

3.2.2 Evaluación del potencial aplicado. Se realizaron reacciones a diferentes potenciales, empleando para cada barrido un mismo ánodo; para así, establecer un rango adecuado para el proceso. Los potenciales aplicados están tabulados en la Tabla 16. y las condiciones de reacción se muestran en la Tabla 17.

Tabla 16. Potenciales aplicados para cada reacción en el sistema electrocatalítico.

BARRIDO DE POTENCIAL EN VOLTIOS			
1. 0.5	4. 1.1	7. 1.7	10. 2.3
2. 0.7	5. 1.3	8. 1.9	11. 2.5
3. 0.9	6. 1.5	9. 2.1	12. 2.7

3. PARTE EXPERIMENTAL

Tabla 17. Condiciones de reacción para la evaluación del potencial oxidativo.

No DE ÁNODOS EMPLEADOS	MEDIO DE REACCIÓN	VOLUMEN DE MUESTRA	TIEMPO DE REACCIÓN	CONCENTRACIÓN DEL METANOL
2	ÁCIDO	100 mL	2 HORAS	0.2 M

3.2.3 Evaluación del tiempo de reacción. Se hizo seguimiento de una reacción durante 3 horas, tomando alícuotas cada 15 minutos para estudiar su comportamiento en el transcurso del tiempo. Las condiciones de reacción se encuentran en la Tabla 18.

Tabla 18. Condiciones para la evaluación del tiempo de reacción.

No DE ÁNODOS EMPLEADOS	VOLTAJE	MEDIO DE REACCIÓN	VOLUMEN DE MUESTRA	TIEMPO DE REACCIÓN	CONCENTRACIÓN DEL METANOL
1	1.7VOLTIOS	ÁCIDO	100 mL	3 HORAS	0.2 M

3.2.4 Evaluación de la concentración de metanol. Para evaluar el comportamiento de los electrocatalizadores con la variación de la concentración del compuesto, se efectuaron reacciones en un rango determinado de concentraciones; las cuales se indican en la Tabla 19. y las condiciones de reacción se presentan en la Tabla 20.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Tabla 19. Rango de concentraciones de metanol empleadas.

CONCENTRACIÓN MOLAR DE METANOL
1. 0.2
2. 0.25
3. 0.5
4. 1.0
5. 1.5
6. 2.0
7. 2.5

Tabla 20. Condiciones de reacción para la evaluación de la concentración de metanol.

No DE ÁNODOS EMPLEADOS	VOLTAJE	MEDIO DE REACCIÓN	VOLUMEN DE MUESTRA	TIEMPO DE REACCIÓN
2	1.7 VOLTIOS	ÁCIDO	100 mL	2 1/2 HORAS

3.2.5 Evaluación de la actividad de los dopantes. Para evaluar la actividad e incidencia de los dopantes en el proceso de oxidación de la molécula, las reacciones fueron realizadas con los electrocatalizadores que se encontraban dopados con cada uno de los elementos: Antimonio y Bismuto. Para ello, se emplearon las condiciones optimizadas en las secciones anteriores. En la Tabla 21 se encuentran las condiciones bajo las cuales se desarrollaron estas reacciones.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Tabla 21. Condiciones de reacción para la evaluación de la actividad de los electrocatalizadores dopados.

ÁNODOS Ti/SnO ₂ ,Sb EMPLEADOS	ÁNODOS Ti/SnO ₂ ,Bi EMPLEADOS	VOLTAJE	MEDIO DE REACCIÓN	VOLUMEN DE MUESTRA	TIEMPO DE REACCIÓN	CONCENTRACIÓN DE METANOL
2	2	1.7VOLTIOS	ÁCIDO	100 mL	2 1/2 HORAS	0.2 M 0.25M

3.3 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

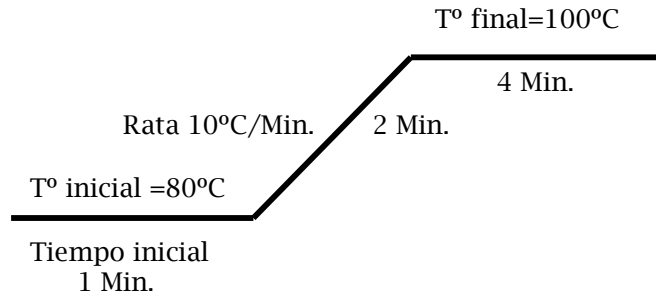
3.3.1 Cromatografía en fase gaseosa. Para realizar el seguimiento de la disminución de metanol en las muestras preparadas en el laboratorio, se utilizó la técnica de cromatografía en fase gaseosa y para ello el equipo empleado fue un **Shimadzu GC-14A** con detector FID del laboratorio de investigación en Catálisis Universidad el Cauca.

Las condiciones del análisis se muestran a continuación:

- ⇒ Columna polar: INNOWAX (30m x 0.25mm x 0.15 μ m).
- ⇒ Temperatura del inyector: 120 °C
- ⇒ Temperatura del detector: 170°C
- ⇒ Flujo de aire: 40 mL/min.
- ⇒ Flujo de hidrógeno: 55mL/min.
- ⇒ Gas transportador: Nitrógeno
- ⇒ Flujo en columna: \approx 1 mL/min.

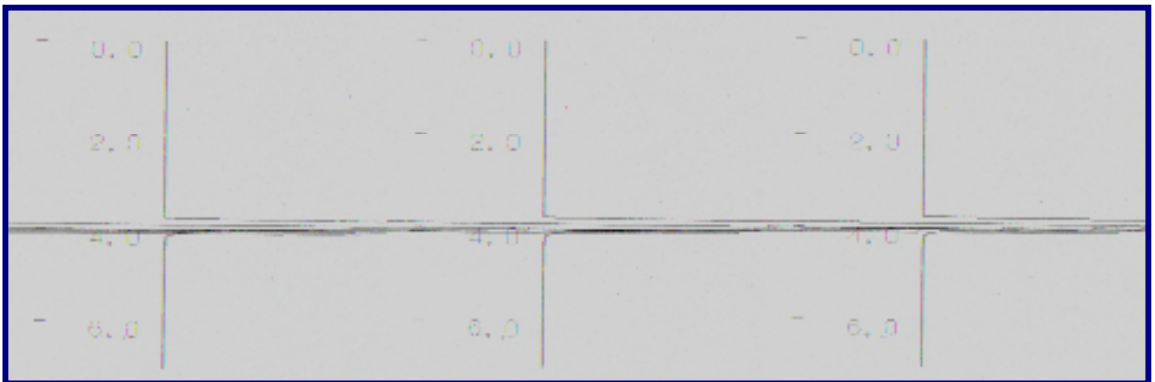
3. PARTE EXPERIMENTAL

Rampa de temperatura en el horno.



En la figura 9 se indica el cromatograma obtenido en el análisis del metanol, el cual presentó un pico bien definido y con un tiempo de retención de 3.8 minutos, teniendo un flujo de gas transportador en columna de ≈ 1 mL/min.

Figura 9. Cromatograma correspondiente al análisis del metanol (Tiempo de retención Vs Área del pico).



La disminución de una concentración determinada de metanol frente a los diferentes parámetros, se reportó como el porcentaje de remoción o disminución de metanol respecto a su concentración inicial en una muestra y está dado por la ecuación 5.

Ecuación 5. Cálculo del porcentaje de remoción del metanol

$$\% \text{ DE REMOCIÓN} = 100 - \frac{\text{ÁREA FINAL} \times 100}{\text{ÁREA INICIAL}}$$

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTROCATALIZADORES.

Muestras representativas de los diferentes electrocatalizadores elaborados, fueron caracterizadas en el Laboratorio de Catálisis en Química Orgánica “LACCO” de la universidad de Poitiers (Francia); y en el laboratorio de la división de cerámicos de la Universidad de Mar del Plata, Argentina.

3.4.1 Difracción de rayos X (DRX). Este método analítico suministra información cualitativa y cuantitativa sobre las fases cristalinas presentes en una muestra sólida. Los análisis se llevaron a cabo en un difractómetro **BRUKER-AXS D5005** equipado con un ánodo de Cu ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$), monocromador en grafito y detector de centelleo, en el Laboratorio de Catálisis en Química Orgánica “LACCO” de la universidad de Poitiers (Francia). Las condiciones del análisis fueron:

- ⇒ Adquisición 2θ entre 10° - 90°
- ⇒ Tamaño de paso: 0.0400°
- ⇒ Tiempo de adquisición: 10 segundos por paso.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.4.2 Microscopia electrónica de Barrido (MEB). La técnica es empleada con el fin de obtener imágenes superficiales que permitan observar detalles topográficos de los electrocatalizadores elaborados. El equipo empleado para el análisis fue un microscopio de barrido marca **JEOL JSM-6460LV** del laboratorio de la división de cerámicos de la Universidad de Mar de Plata Argentina.

Las especificaciones de todos los reactivos que fueron utilizados en el desarrollo de este trabajo se encuentran en la Tabla 22.

Tabla 22. Lista y especificación de los reactivos empleados en la parte experimental.

REACTIVO	MARCA	CONCENTRACIÓN Y/O PUREZA
SnCl ₄ • 5H ₂ O	J.T. BAKER	101.8%
SbCl ₃	CARLO ERBA	99.5%
BiCl ₃	ALDRICH	98%
HCl	MALLINCKRODT	37%
H ₂ SO ₄	MERCK	98%
NaOH	CARLO ERBA	0.1 M
N-BUTANOL	MALLINCKRODT	99.9%
ISOPROPANOL	MALLINCKRODT	99%
TITANIO COMERCIAL (0,5 mm x 250 mm ²)	GOODFELLOW CAMBRIDGE LIMITED	90%
LÁMINA DE PLATINO (0.1mm x 25mm ²)	GOODFELLOW CAMBRIDGE LIMITED	99.95%
METANOL	J.T. BAKER	100%
BUFFER DE FOSFATO	FISHER BIOTECH	7.4
NITRÓGENO	AGA	99.9%
HIDRÓGENO	AGA	99.9%
AIRE SECO	AGA	99.9%

3. PARTE EXPERIMENTAL

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se analizarán los resultados obtenidos tanto en la elaboración de los electrocatalizadores como en el proceso de electrooxidación del metanol.

4.1 ASPECTOS FUNDAMENTALES EN LA ELABORACIÓN DE LOS ELECTROCATALIZADORES

El desarrollo de sistemas anódicos Ti/SnO₂ eficientes, depende en gran parte del proceso empleado para su obtención. Por ello, la mayoría de las propiedades que exhiben estos ánodos se debe en gran parte a la rigurosidad con que son preparados, es decir, del previo acondicionamiento de la superficie del sustrato de Titanio y de las etapas del proceso de obtención del recubrimiento. Por lo tanto, el conseguir una metodología adecuada y unas características físicas apropiadas durante y al final de este proceso requirió de un trabajo largo y meticuloso, ya que esto es fundamental para poder emplearlos como ánodos estables en un proceso de electrooxidación catalítica; en este caso, para el estudio de una molécula como el metanol.

De acuerdo a lo anterior, cada etapa fue llevada a cabo con un propósito en particular y considerando la existencia de características apropiadas que debieran presentarse para lograr la obtención de este tipo de materiales anódicos. El proceso realizado se encuentra reportado en la literatura ^[58,59,86,87,88] y fue

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

implementándose en el transcurso de este trabajo. Además, es necesario resaltar que este tipo de procesos son objeto de un gran número de estudios debido a su importancia para la búsqueda del desarrollo de procesos verdes; sin embargo, son poco difundidos en los laboratorios de la mayoría de los países de América latina.

A continuación se explicara la metodología llevada a cabo para la preparación de los electrocatalizadores tipo metal-óxido.

a.) Etapa de limpieza

④ Abrasión de la superficie del Titanio empleado como sustrato; este proceso hace referencia al lijado de la superficie. Con él se consiguieron dos efectos: uno fue el de remover las capas de óxido que pudieran estar sobre la superficie, y dos, crear irregularidades superficiales o una mayor rugosidad superficial que permitió mejorar la adherencia y obtener una mayor cantidad de recubrimiento en el sustrato.

④ Lavado del sustrato en baño de ultrasonido con solución de isopropanol; con el alcohol se eliminaron grasas en la superficie del metal y con el sistema se consiguió remover impurezas no estructurales como incrustaciones o inclusiones en el material, como por ejemplo residuos de la etapa de abrasión.

④ Ataque químico a la superficie del Titanio con HCl al 37% en ebullición por 60 segundos; estas condiciones (temperatura, concentración y tiempo) fueron empleadas en este procedimiento para disolver parte del metal, asumiendo por consiguiente, que se logró eliminar totalmente los óxidos que pudieran estar adheridos a la superficie, por ejemplo el TiO_2 que se forma espontáneamente por acción del oxígeno sobre el metal y originar así, cambios en el comportamiento esperado por parte del material de partida.

Ⓜ Lavado del sustrato con agua deionizada; este lavado permitió librar al metal base de residuos del ácido anteriormente empleado y además garantizar la no adherencia de otros elementos indeseables.

b.) Etapa de recubrimiento

Ⓜ Teniendo la placa de Titanio limpia y seca, se procede entonces de manera inmediata a iniciar la etapa de recubrimiento.

El proceso empleado para estos recubrimientos corresponde al método de Descomposición Térmica de Sales (DTS) como se había mencionado en la sección experimental. Para mirar la incidencia del tiempo en el proceso de obtención del recubrimiento, que consta de etapas secuenciales, y en las características finales de los electrocatalizadores, éste fue realizado de dos formas: la primera, tuvo un tiempo de duración de ≈ 6 horas y la segunda, duró ≈ 10 horas (ver figuras 6 y 7). Para llevar a cabo estos dos procesos que se rigen por el mismo método, se tuvieron en cuenta los planteamientos y consideraciones encontrados en la literatura anteriormente referenciada, los cuales muestran que la aplicación sucesiva y repetitiva de las capas del recubrimiento, en este caso (SnO_2), es necesaria tanto para lograr recubrir totalmente el sustrato como para obtener espesores específicos de películas que brinden una apropiada conducción eléctrica en el sistema elaborado.

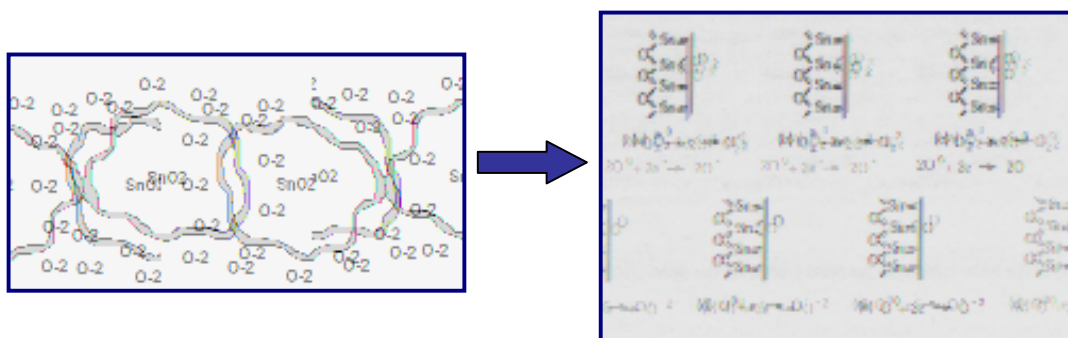
Ⓜ Los procesos de calentamiento graduales, como el secado con luz infra-roja por ≈ 20 minutos y en el horno a 110°C por espacio de 30 minutos, permitieron la evaporación progresiva del solvente y acondicionaron lentamente el sistema para someterlo al proceso de calcinación, evitando así, que el recubrimiento se afectara por cambios bruscos en la temperatura.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La etapa de calcinación y el flujo constante de oxígeno es imprescindible para que el compuesto deseado se forme. Dado que el empleo de altas temperaturas favorece la formación de óxidos más estables y la estructura cristalina tipo rutilo SnO_2 es estable entre los $450\text{ }^\circ\text{C}$ y los $550\text{ }^\circ\text{C}$ de acuerdo a lo reportado para este tipo de compuestos ^[86], se decidió calcinar a $450\text{ }^\circ\text{C}$ y $550\text{ }^\circ\text{C}$ para escoger así, la temperatura que permitiera obtener la formación de este óxido.

Debido a que se desea que los electrocatalizadores presenten un buen comportamiento, es necesario dar una explicación de cómo estos recubrimientos de SnO_2 pueden funcionar para un proceso que involucre el oxígeno como lo es un proceso electrooxidativo. Algunos estudios sobre los mecanismos de respuesta de este semiconductor SnO_2 , han mostrado que su interacción se debe al oxígeno que se encuentra adsorbido sobre su superficie, hecho conocido como: adsorción iónica. De esta forma las reacciones desarrolladas en la interfase de una superficie de SnO_2 y una atmósfera que contiene oxígeno, son representadas en la figura 10.

Figura 10. Reacciones de adsorción de Oxígeno sobre la superficie del SnO_2 .



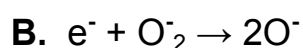
El oxígeno adsorbido en la superficie toma electrones de la banda de conducción del SnO_2 y de esta manera él disminuye su densidad de carga electrónica y por lo

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

tanto su conductividad (ecuación 6.). Como resultado, en y cerca de la superficie se forma una región de carga espacial deficiente en electrones.

Esta adsorción de moléculas de oxígeno ionizado en la superficie permite explicar como responderían estos recubrimientos en los materiales anódicos elaborados al interactuar con una molécula que necesita ser oxidada, de acuerdo a las siguientes reacciones:

Ecuación 6. Interacción del Oxígeno con los electrones de la banda de conducción del SnO₂.



Las reacciones **A** y **B**, corresponden a la adsorción de moléculas de oxígeno ionizado en la superficie del SnO₂. En donde **A** se produce a temperatura ambiente 25°C y finaliza aproximadamente en 170°C y la reacción **B** ocurre a temperaturas mayores y puede considerarse aproximadamente irreversible al tener en cuenta que la superficie se encuentra oxidada y dejará de actuar como adsorbedora de oxígeno para adquirir un carácter donador, que sería lo requerido para oxidar un compuesto que se encuentra reducido como por ejemplo, metanol, en donde él tomará los átomos de oxígeno ionizado, quienes a su vez devolverán los electrones inicialmente capturados al semiconductor, aumentando así su conductividad hasta alcanzar un estado estable ^[90,91].

4.2 ESTUDIO DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTROCATALIZADORES

4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX). Esta técnica fue empleada con el propósito de determinar la estructura que presenta el recubrimiento depositado sobre el substrato de Titanio y por lo tanto, la presencia de las fases de interés, como son el dióxido de estaño y la de los óxidos de los dopantes: Antimonio y Bismuto.

a. Fases obtenidas en el proceso de recubrimiento de los electrocatalizadores. Como se ha venido mencionando, los sistemas que primero se elaboraron fueron los correspondientes a Ti/SnO_2 , para posteriormente con el proceso ya optimizado proceder a la elaboración, obtención y caracterización de los sistemas dopados con Antimonio y Bismuto.

De acuerdo a esto, el análisis por DRX de los ánodos Ti/SnO_2 obtenidos mostró la presencia de tres fases cristalinas (ver figura 11): los picos correspondientes al substrato Titanio (PDF 44-1294), los cuales son muy intensos y agudos, con parámetros de red iguales a: $\mathbf{a} = 2.95050$; $\mathbf{b} = 2.95050$; $\mathbf{c} = 4.68260$ adjudicados a esta estructura hexagonal. Adicionalmente, se observan los picos asociados a la estructura **cristalina tetragonal tipo rutilo del SnO_2** (PDF 41-1445) con parámetros de red iguales a: $\mathbf{a} = 4.73820$; $\mathbf{b} = 4.73820$; $\mathbf{c} = 3.18710$. De igual forma, se evidencia la presencia de la fase **TiO_2** , de estructura cristalina tetragonal tipo rutilo (PDF 89-4920) por el pequeño pico ubicado a un valor de $2\theta = 36.14$, como se observa en el difractograma. Tanto los picos del SnO_2 como el del TiO_2 , son anchos y de menor intensidad en comparación con los del substrato, debido a que son fases de baja cristalinidad y se encuentran en menor proporción.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por consiguiente, la ubicación de los picos corresponde a la que presentan los patrones de las fases con las cuales fueron confrontadas; los valores se encuentran indicados en la Tabla 23. Esto permite comprobar que efectivamente se obtuvieron los ánodos recubiertos con la fase deseada.

Figura 11. Fases obtenidas en el proceso de recubrimiento para sistemas Ti/SnO₂.

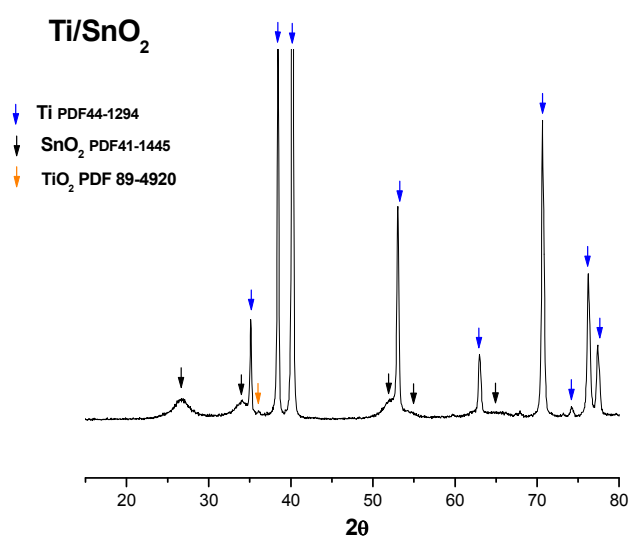


Tabla 23. Valores de 2θ para las fases obtenidas en el proceso de recubrimiento de los sistemas elaborados*.

SISTEMA	FASE	MUESTRA 2θ	PATRÓN 2θ
Ti/SnO ₂	Ti	35.17	35.09
		38.50	38.42
		40.19	40.17
		53.08	53.00
		62.97	62.95
		70.65	70.66
	SnO ₂	26.61	26.61
		33.96	33.89
		51.87	51.78
		54.69	54.76
		65.60	65.94
	TiO ₂	36.14	36.15

* SEGÚN SOFTWARE PC PDF WIN 2002

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Conociendo ya que la metodología aplicada permitió obtener electrocatalizadores de Titanio recubiertos con SnO_2 , se procedió a considerar el efecto que podría tener el tiempo de duración del proceso de obtención del recubrimiento sobre el comportamiento de estos sistemas.

b. Estimación del tiempo adecuado para el recubrimiento de los ánodos Ti/SnO₂. En la sección experimental se mencionó que una de las variables a considerar podría ser el proceso de obtención del recubrimiento de estos ánodos. Para determinar este efecto se empleó difracción de rayos X, lo cual permitió establecer la naturaleza del óxido de estaño depositado sobre el substrato; definiendo de esta manera la metodología más adecuada para la conformación de los recubrimientos de interés.

En las figuras 12 y 13 se muestran los difractogramas para los ánodos elaborados a 6 y 10 horas respectivamente; en ellos no se observaron variaciones significativas en los picos correspondientes a la fase rutilo del SnO_2 . Pero existe una pequeña señal que corresponde al TiO_2 ya mencionada en el punto anterior de esta sección y que sí se ve algo incrementada cuando el tiempo de recubrimiento es mayor, es decir por 10 horas.

En este caso es necesario destacar que la presencia del TiO_2 y aún de una mayor cantidad de él sobre la superficie del Titanio, es desfavorable para los propósitos por los cuales se elaboró el sistema, ya que el TiO_2 es un semiconductor de banda ancha (≈ 3.05 eV) y puede hacer que éste metal sufra un fenómeno de pasivación por la formación de una capa aislante. Por consiguiente, el comportamiento eléctrico del electrocatalizador se vería afectado, pues este fenómeno favorecería su inactivación. Además, en este caso, esta formación podría interferir y/o hacer más difícil el anclaje del SnO_2 al metal ^[59,87,88].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por lo tanto, para la elección del tiempo de obtención del recubrimiento se consideraron los dos aspectos discutidos hasta el momento: la no variación en los difractogramas, obtenidos para los ánodos recubiertos durante 6 y 10 horas, y la presencia de un pico de mayor intensidad relacionado con el TiO_2 cuando el tiempo de conformado fue de 10 horas.

Figura 12. Sistema Ti/SnO_2 recubierto por 6 horas.

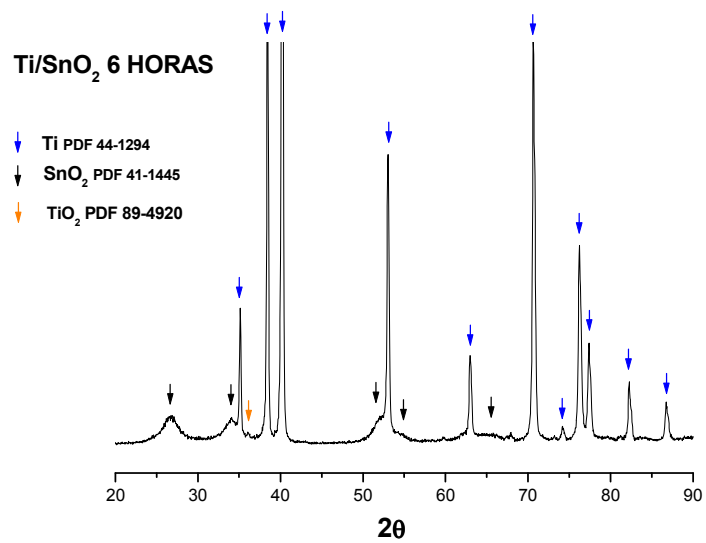
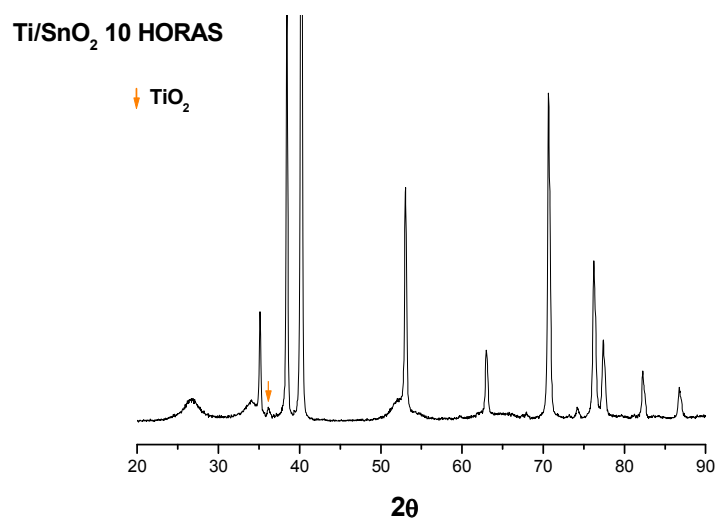


Figura 13. Sistema Ti/SnO_2 recubierto por 10 horas.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Además, los dos tipos de ánodos fueron probados en la reacción de electrooxidación del metanol (que se discutirá más adelante) y su respuesta es diferente cuando se comparan en los tres rangos de pH (ácido, neutro y básico), sin embargo, su actividad parece ser similar solo en medio ácido.

Finalmente considerando lo anterior, se optó por emplear para todos los procesos posteriores, los electrocatalizadores recubiertos por 6 horas.

c. Efecto de la temperatura de calcinación sobre los electrocatalizadores y la variación de la relación (m/v) Sn/Butanol. Definido el tiempo de obtención del recubrimiento, se procedió a analizar dos aspectos importantes del sistema: la incidencia de la temperatura de calcinación sobre la apropiada formación de estos recubrimientos y la variación de la concentración del Estaño, en la solución precursora, para obtener una mayor viscosidad que debe permitir una mejor adherencia de la solución al sustrato; en las figuras 14 y 15 se muestran los difractogramas de las muestras estudiadas.

Al analizar el efecto de la temperatura de calcinación en ambos casos, es decir, en sistemas recubiertos con una relación Sn/Butanol de 0.11 y 0.22 (figuras 14 y 15 respectivamente), se observó que los picos de difracción son más definidos al aumentar la temperatura, lo que indica una mayor cristalización de la muestra. Entonces la conformación de la fase de SnO₂ es más evidente a 550 °C que a 450 °C. Debido a que se deseaba trabajar con una fase más cristalina, se decidió trabajar a 550 °C como la mejor temperatura para llevar a cabo la calcinación de los electrocatalizadores.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 14. Efecto de la temperatura de calcinación con una relación m/v de 0.11 para Sn/BUTOH.

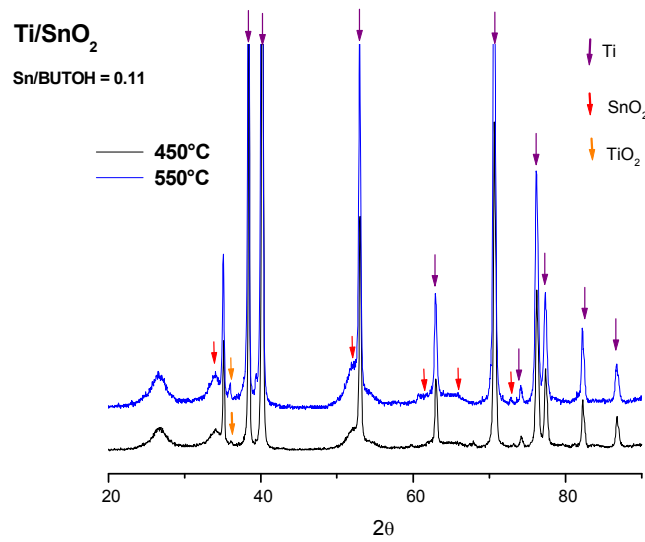
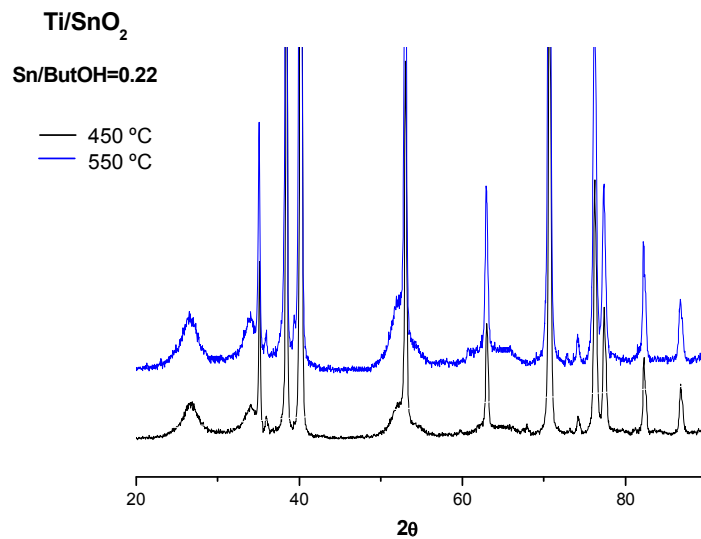


Figura 15. Efecto de la temperatura de calcinación con una relación m/v de 0.22 para Sn/BUTOH.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cabe resaltar que el óxido de interés, SnO_2 , aumenta al incrementar estos parámetros. Pero además de esto, también se presenta un pico a un valor de 2θ de 36.14, como se observa en los difractogramas y que corresponde al TiO_2 fase rutilo. Esto es difícil de evitar, debido a que la formación de este óxido es espontánea sobre el material y además se ve favorecida por el hecho de que tanto el TiO_2 como el SnO_2 presentan la misma estructura tipo rutilo. Por lo tanto, es de esperar, que la formación del TiO_2 ocurra desde la aplicación de las primeras capas del recubrimiento, cuando por una leve separación entre éste y el metal, ya sea por desprendimiento de la película a causa de la temperatura o por inadecuada conformación de la misma, permitiría la formación instantánea del TiO_2 [88].

Por último, en varios de los electrocatalizadores elaborados en un comienzo se observó la formación de esta capa aislante, por la aparición de un color violeta en el sustrato de Titanio después de su calcinación, lo que condujo a realizar modificaciones en el proceso de recubrimiento, como el incremento de la concentración de la solución precursora y la velocidad de inmersión de la placa en ella, para proporcionarle de esta manera al sustrato, un mayor tiempo de contacto con la solución de estaño y una mejor adherencia.

d. Sistemas electrocatalíticos dopados con Antimonio y Bismuto. Finalmente fueron elaborados los electrocatalizadores dopados: Ti/SnO_2 , Sb; y Ti/SnO_2 , Bi. Los difractogramas obtenidos para estos dos sistemas se muestran en las figuras 16 y 17. Estas muestras también fueron analizadas para corroborar en lo posible la presencia de los óxidos de los dopantes Sb y Bi, después del proceso de descomposición de sus sales precursoras.

La presencia de estos compuestos en los materiales anódicos elaborados, se evidenció por la existencia de las fases correspondientes al Bi_2O_3 para el Bismuto

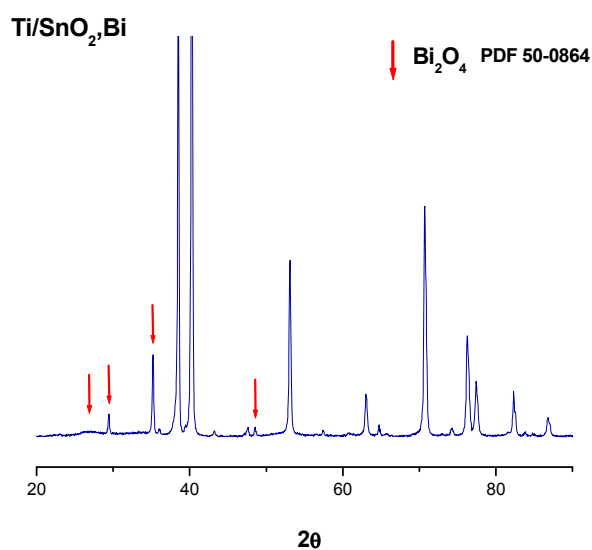
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

(PDF 50-0864) y SbO_2 para el Antimonio (PDF 37-0854), cuyos valores de 2θ se reportan en la tabla 24.

Aunque la presencia de estos óxidos no es muy evidente en los espectros, dada la baja concentración de los dopantes en los sistemas, se logró identificar que las fases más importantes de ellos son: Bi_2O_4 y SbO_2 .

En cuanto a la relación empleada para el dopaje de estos electrocatalizadores, el valor correspondió a la décima parte de la concentración del estaño en la solución de partida; relación que fue tomada con base en la literatura [88,89].

Figura 16. Sistema $\text{Ti}/\text{SnO}_2, \text{Bi}$, con relación molar 10:1 Sn/dopante.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 17. Sistema Ti/SnO₂, Sb, con relación molar 10:1 Sn/dopante.

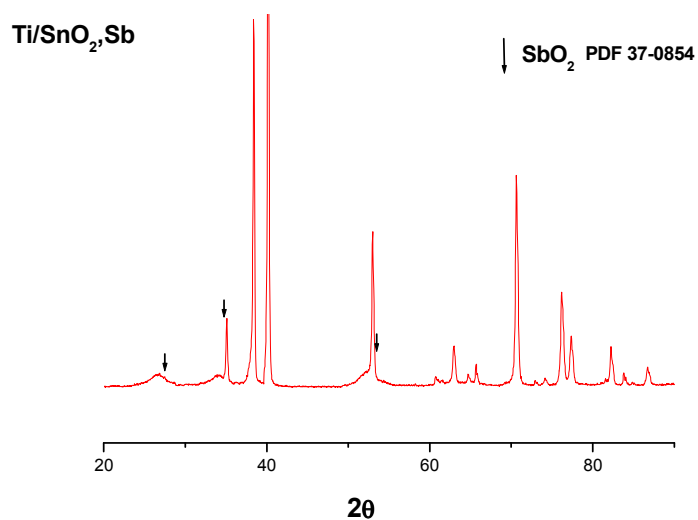


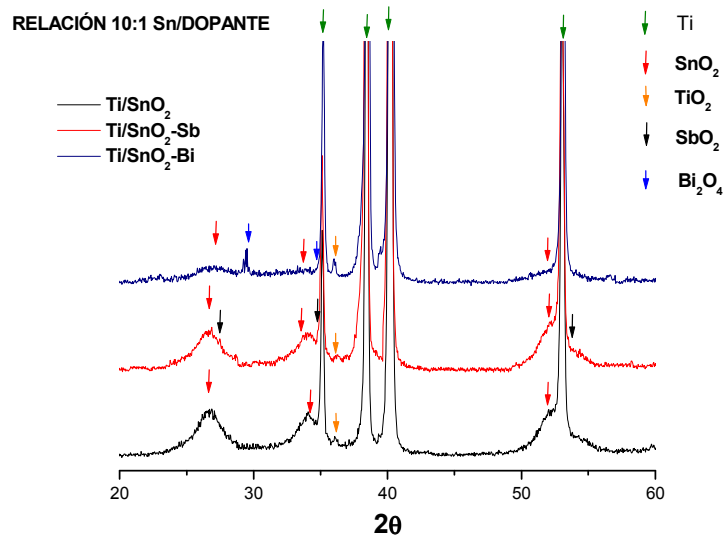
Tabla 24. Valores de 2θ para las fases obtenidas en el proceso de recubrimiento de los sistemas dopados*.

SISTEMA	FASE	MUESTRA 2θ	PATRÓN 2θ
Ti/SnO ₂ , Bi	Bi ₂ O ₄	26.94	26.85
		29.45	29.51
		35.13	35.05
		48.53	48.58
Ti/SnO ₂ , Sb	SbO ₂	27.50	27.45
		35.13	35.02
		56.67	56.57

* SEGÚN SOFTWARE PC PDF WIN 2002

En la figura 18 se muestra una comparación entre los tres tipos de electrocatalizadores elaborados, para mirar el efecto que tuvo la adición de dopantes en sistemas Ti/SnO₂ del mismo tipo.

Figura 18. Sistemas Ti/SnO₂, Ti/SnO₂, Sb; y Ti/SnO₂, Bi.

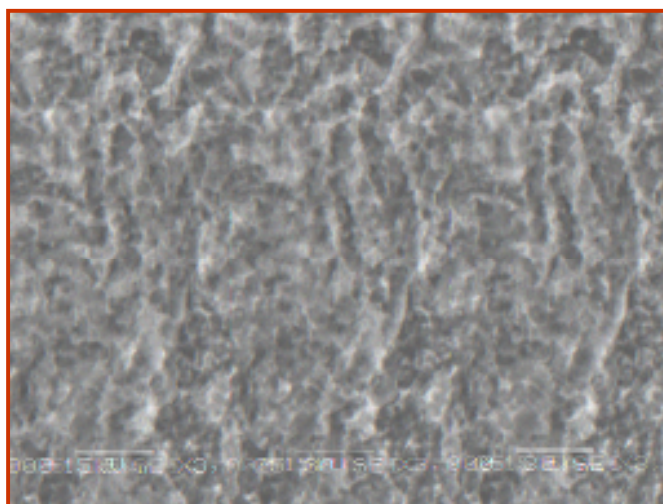


De acuerdo con los difractogramas de la figura 15 se observa que cuando el sistema es dopado con Bismuto, los picos correspondientes al SnO₂ no son evidentes, solo se distinguen unos pequeños lomos que indican la amorficidad de este óxido. Para justificar este comportamiento, se debe tener en cuenta las características individuales de los cationes, como su tamaño, y además la relación de concentraciones. Un estudio más cuidadoso de este fenómeno se hace necesario realizarlo en un futuro cercano. Con relación a los óxidos de Sb y Bi presentes en el sistema de SnO₂, se puede concluir que en el caso del Bismuto se tiene una combinación de dos estados de oxidación: el Bi³⁺ y el Bi⁵⁺. Para el sistema con Antimonio, el catión presenta un solo estado de oxidación: +4.

4.2.2 Microscopia de Barrido Electrónico (MEB). Los análisis de MEB permitieron observar las características topográficas de los electrocatalizadores elaborados, mostrando así que tan adecuada fue la preparación de este tipo de materiales.

En la micrografía de la figura 19, se muestra la superficie del Titanio empleado como metal base al finalizar toda la etapa de limpieza.

Figura 19. Superficie de Titanio lista para el depósito del SnO₂.



Esta imagen permitió visualizar todas las irregularidades creadas en la superficie por los procesos de abrasión, los cuales buscaban incrementar la rugosidad y porosidad en el sustrato; también es posible observar la presencia de huecos o cráteres formados por la disolución parcial del metal con el ataque químico, creando de esta manera una amorficidad superficial que permitió mejorar la adherencia de la película en el momento de su recubrimiento ^[87].

La rugosidad que se imprime al sustrato debe ser controlada ya que ella puede contribuir efectivamente a la actividad del electrodo al disminuir los fenómenos de

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

pasivación. **HOSTER, H., IWASITA, T., y COLABORADORES** en sus estudios sobre las propiedades que exhiben las superficies lisas y rugosas de electrocatalizadores, indican que los defectos morfológicos parecen tener un papel muy importante en la electroactividad, al contribuir en aspectos como: la presencia de sitios más expuestos con átomos adsorbidos y fácilmente reactivos, y la oxidación de fragmentos de una molécula, que podría necesitar de una cierta orientación espacial para reaccionar adecuadamente ^[50].

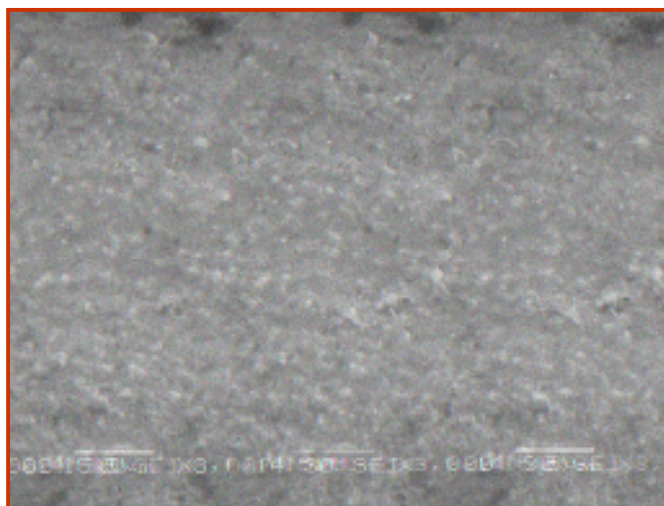
Para conseguir un control sobre la rugosidad de estas superficies, reportes como los de **SANTOS, A. y COLABORADORES;** y **FÓTI, G. y COLABORADORES,** incluyen en sus estudios sobre métodos de preparación de electrocatalizadores, un parámetro que considera la rugosidad que debe impartirse al substrato para la elaboración de un sistema eficiente y es denominado **factor de rugosidad f_r** . Este factor, se define como la relación entre el área superficial real o activa y el área superficial geométrica del electrocatalizador. En el cual, el área real, es la parte superficial dónde el electrodo es activo electroquímicamente para el proceso, y el área geométrica, esta dada por las dimensiones físicas del material. Esta área activa del electrocatalizador, se determina en la región de adsorción-desorción de hidrógeno en el paso anódico de potencial, después de substrar la carga de la doble capa, mediante un sistema electroquímico que permita su medición ^[64,92].

Además, este factor de rugosidad, debe estar compensado con la temperatura utilizada para la conformación del recubrimiento, es decir, con la temperatura de calcinación a la cual se somete el material. Ya que altas temperaturas conllevan a una disminución de la rugosidad al favorecerse los procesos de sinterización.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Posteriormente, al tener las superficies de las placas de Titanio listas, se procedió de manera inmediata a realizar los recubrimientos. Superficies como la mostrada anteriormente fueron recubiertas con la solución precursora y sometidas a tratamiento térmico para finalmente obtener los nuevos sistemas. Aunque varios de estos sistemas electrocatalíticos presentaron características diferentes, fue posible distinguir los que presentaron un buen recubrimiento. Las condiciones aceptables para estos ánodos fueron por ejemplo, uniformidad en la capa aplicada, la no formación del color violeta que indicaba que el recubrimiento se había separado del metal dando paso a la formación de su óxido natural y la presencia de un color castaño que mostró la buena obtención del recubrimiento en el electrocatalizador. En la figura 20 se muestra una micrografía correspondiente al Titanio ya recubierto.

Figura 20. Superficie del sistema Ti/SnO_2 con recubrimiento uniforme.



En esta imagen se observa una diferencia notable con respecto a la micrografía de la figura 19, lo que indica que la superficie del Ti ha sido totalmente cubierta. Por consiguiente, es posible afirmar que el sistema elaborado presenta un recubrimiento homogéneo en términos generales y con buena compactación;

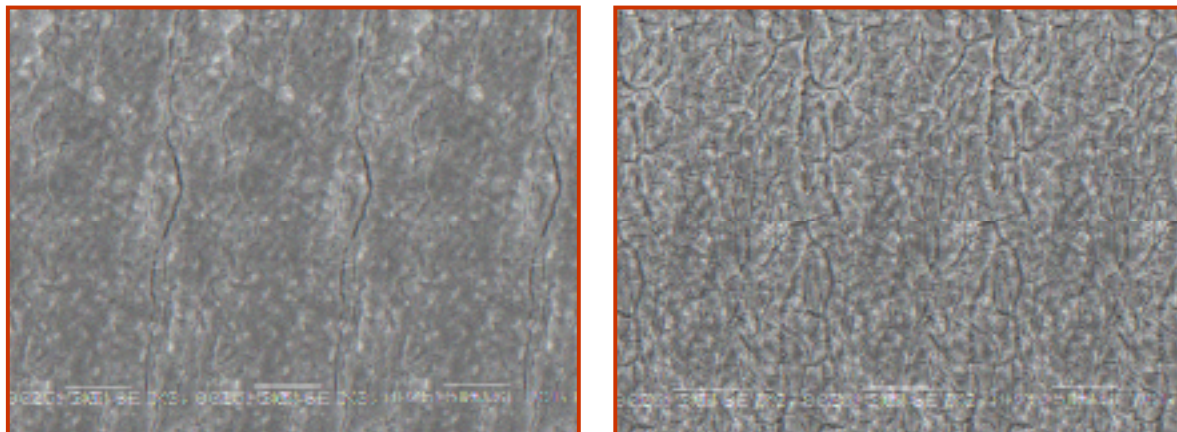
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

además, se pueden observar pequeños montículos que se atribuyen a la deposición del SnO_2 sobre los cráteres y las fisuras de mayor profundidad que fueron creadas previamente en la superficie. Este tipo de morfología se presentó generalmente en los ánodos recubiertos por 6 horas.

Sin embargo, también se obtuvieron electrocatalizadores que presentaron grandes fisuras y agrietamientos en sus recubrimientos de acuerdo a las micrografías de barrido mostradas en la figura 21. Este hecho podría explicarse considerando que probablemente estos materiales sufrieron algún tipo de daño durante los tratamientos térmicos al no controlar con precisión la temperatura a la cual fueron calcinados. Ya que por ejemplo, la utilización de un sistema de temperatura programada para llevar a cabo estos procesos, hubiese permitido tener un mayor control sobre este parámetro y así contribuir a un mejor acondicionamiento físico del material y a la no exposición de éste a cambios bruscos y/o fluctuaciones de la temperatura. Sin embargo, no es extraño encontrar estas características de agrietamientos en los sistemas electrocatalíticos, dado que en estudios como los de **LIPP, L** y **PLETCHER, D**; sobre la Preparación y caracterización de electrodos de Titanio recubiertos con dióxido de estaño, indican entre sus conclusiones, que los recubrimientos que muestran superficies en forma de “lodo agrietado” y en ocasiones de “panales” son estructuras ya asociadas con la mayoría de los recubrimientos con óxidos, producidos por descomposición térmica ^[87].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 21. Superficie de sistemas Ti/SnO₂ con agrietamientos.



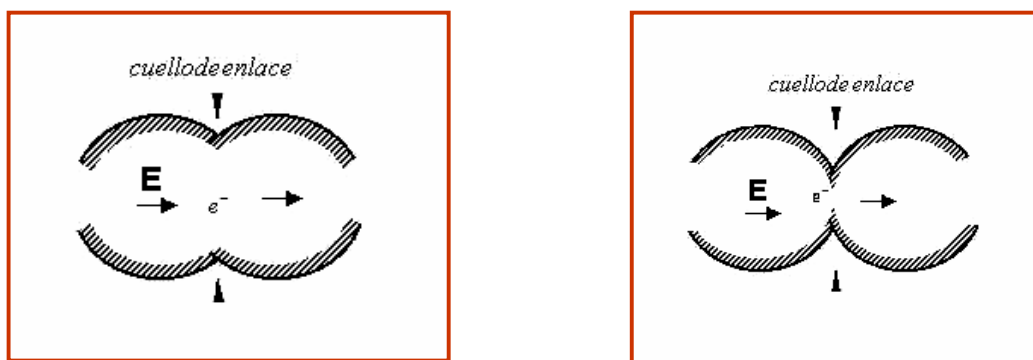
Recubrimientos como los expuestos en este trabajo, se componen de un agregado de partículas, y el comportamiento eléctrico de éstos, depende en gran parte del grado de interrelación entre ellas, es decir de la coalescencia, y a su vez, del contacto con el sustrato sobre el que se encuentran.

Anteriormente se afirmó, que cerca y en la superficie del SnO₂, se forma una región deficiente en electrones, cuando está en presencia de oxígeno; de acuerdo a esto, es posible decir que si el grado de unión entre las partículas que conforman este recubrimiento es alto, la formación de ésta zona en el SnO₂ influirá muy poco en la conductividad, ya que el transporte de carga se realizará básicamente a través de la región interna de las partículas; pero si por el contrario, el contacto entre partículas es pequeño, el transporte de carga se realizará entre las partículas y la formación de dicha región influirá; por consiguiente, el recubrimiento podrá responder de la manera deseada y contribuir a la donación de oxígeno para poder así, originarse en este caso, un proceso de electrooxidación catalítica.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El grado de interacción entre partículas se muestra en la figura 22 ^[90].

Figura 22. Coalescencia entre partículas.



Dos partículas con alto grado de coalescencia. La profundidad de la región espacial deficiente en electrones (zona sombreada) no altera la conductividad entre grano y grano debido al gran tamaño del cuello de enlace.

Dos partículas con bajo grado de coalescencia. El paso del electrón puede ser interrumpido si la región espacial deficiente en electrones es muy grande.

Esto permite entonces correlacionar dos aspectos importantes: la rugosidad que debería presentar el metal base (Titanio) y la apropiada conformación del recubrimiento en la superficie, para que de esta manera, las partículas que lo conforman, no queden ni tan cerca ni tan separadas unas de otras y puedan entonces interactuar de tal forma que se presente una adecuada conductividad entre ellas y el sustrato; contribuyendo así, a que el electrocatalizador sea apto para llevar a cabo el proceso electrooxidativo para el cual fue elaborado.

Por último, se analizaron por MEB los sistemas dopados con Antimonio y Bismuto Ti/SnO_2 , Sb; y Ti/SnO_2 , Bi, los cuales se presentan en las figuras 23 y 24 respectivamente. En ellos se observa una morfología algo diferente; sus superficies muestran regiones "lisas" y regiones con "pequeños agrietamientos"

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

con respecto a los sistemas sin dopaje (Ti/SnO_2), además de una reducida presencia de estas zonas agrietadas.

Figura 23. Superficie del sistema Ti/SnO_2 , Sb.

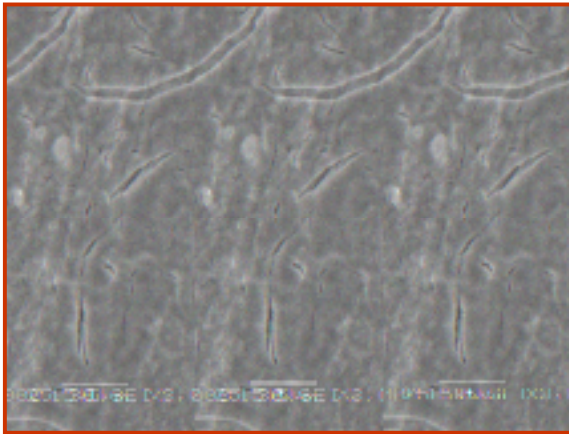
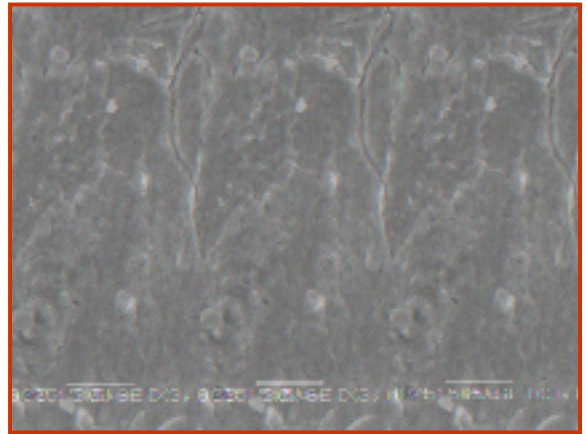


Figura 24. Superficie del sistema Ti/SnO_2 , Bi.



También, es posible visualizar unas figuras de forma alargada con bordes blancos. Estas partes, al igual que las partículas de luz blanca encontradas en las micrografías de las figuras 20 y 21 han sido descritas por **CHEN, X** y **COLABORADORES** como probables constituyentes que se encuentran amorfos en los recubrimientos ^[88].

4.3 ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE ELECTROOXIDACIÓN CATALÍTICA DEL METANOL

Para realizar el estudio preliminar de la reacción de electrooxidación del metanol, fueron considerados diferentes parámetros que inciden sobre el comportamiento de este tipo de procesos. Por lo tanto, el análisis de cada uno de estos factores contribuyó para su posterior implementación en el transcurso del proceso y de igual forma, a la consecución de mejores resultados.

4.3.1 Evaluación del Medio de Reacción. Para estudiar el comportamiento de los electrocatalizadores elaborados a 6 y 10 horas de conformación del recubrimiento, la reacción de electrooxidación del metanol fue llevada a cabo en tres medios: ácido, neutro y básico, empleando para ello un mismo valor de pH: 1.0, 7.4 y 14 respectivamente.

Las gráficas de barras de las figuras 25 y 26 ilustran este comportamiento. Como puede observarse, en medio ácido se obtiene un porcentaje de remoción (disminución del metanol respecto a su concentración inicial) del 21%, seguido de un 14% en medio básico y de un 12% en medio neutro, para los ánodos con 6 horas de conformación del recubrimiento. De igual forma, para los sistemas de 10 horas, se obtuvieron valores de 19%, 3% y 6% respectivamente, para los medios de reacción. Estos resultados indican que la reacción procede en los tres medios; pero se da con mayor preferencia en medio ácido para los dos tipos de ánodos elaborados. Además, en los sistemas de 10 horas se observa que el proceso en medio neutro, se ve un poco más favorecido en comparación con el medio básico.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 25 y 26 se reportan los porcentajes de remoción obtenidos para los sistemas anódicos obtenidos a 6 y 10 horas de recubrimiento, respectivamente.

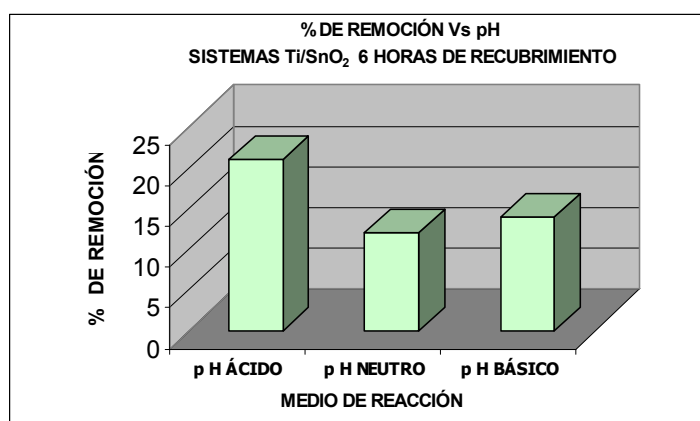
Tabla 25. Porcentajes de remoción obtenidos para los electrocatalizadores obtenidos a 6 horas de conformación del recubrimiento.

MEDIO	% DE REMOCIÓN
ÁCIDO	21
NEUTRO	12
BÁSICO	14

Tabla 26. Porcentajes de remoción obtenidos para los electrocatalizadores obtenidos a 10 horas de conformación del recubrimiento.

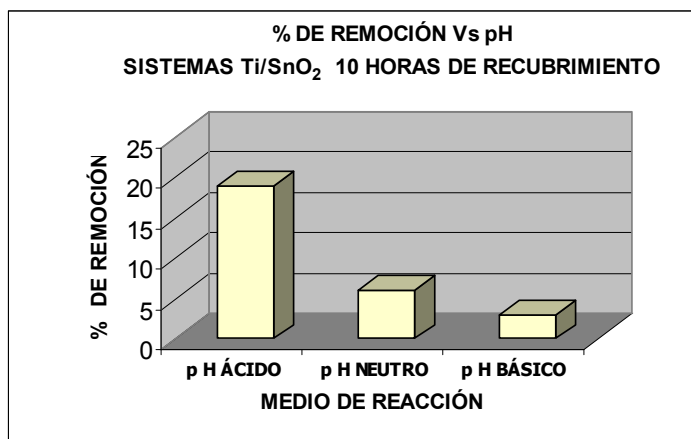
MEDIO	% DE REMOCIÓN
ÁCIDO	19
NEUTRO	6
BÁSICO	3

Figura 25. Porcentaje de remoción de metanol para electrocatalizadores elaborados con 6 horas de conformación del recubrimiento.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

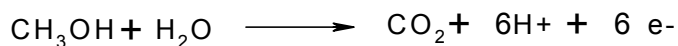
Figura 26. Porcentaje de remoción de metanol para electrocatalizadores elaborados con 10 horas de conformación del recubrimiento.



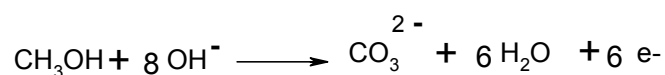
Los electrocatalizadores de 6 horas presentaron un mejor comportamiento, lo que concuerda con las características observadas en sus recubrimientos, de acuerdo a las micrografías (figura 20). Sin embargo, debe resaltarse que los sistemas de 10 horas que presentaban en sus recubrimientos estructuras agrietadas, fueron igualmente activos para el proceso oxidativo en medio ácido. La diferencia entre estos y los de 6 horas fue solo del 2%.

La oxidación de metanol en medio ácido y básico, se da de acuerdo a las ecuaciones 7 Y 8.

Ecuación 7. Reacción de oxidación de metanol en electrolitos ácidos.



Ecuación 8. Reacción de oxidación de metanol en electrolitos básicos.



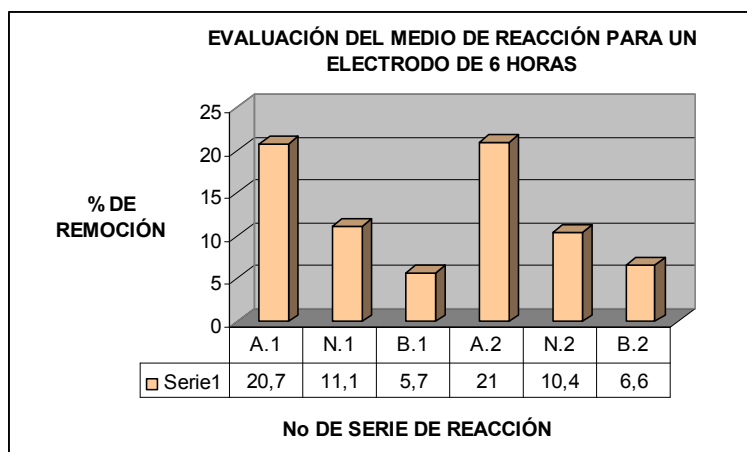
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este comportamiento es esperado, ya que es conocido de acuerdo a estudios realizados ^[47,87], que aunque la reacción se desarrolla en todo el rango de pH, se prefieren electrolitos ácidos como el H₂SO₄ para la electrooxidación de compuestos orgánicos y en especial del metanol, ya que el sulfato sólo es un inhibidor a altas concentraciones, por el contrario, con electrolitos alcalinos, la formación de venenos como la carbonatación, impiden la adsorción inicial del metanol sobre la superficie del electrocatalizador y por consiguiente inhiben el proceso oxidativo al igual que los fosfatos, debido a que el progresivo envenenamiento de la superficie, genera una disminución en la conductividad de estos sistemas. Para evitar este tipo de problemas asociados a este medio son empleadas soluciones reguladoras, pero para mantener la relación de sus componentes, se trabaja a la mayor temperatura posible. Dado que aquí se trabajó a temperatura ambiente y con un buffer de fosfato, es posible que esto haya incidido para obtener un menor porcentaje de remoción al compararlo con los otros medios.

Los resultados obtenidos, señalaron que los ánodos probados son activos para el proceso. Tomando en cuenta este hecho y lo observado en los análisis de caracterización, se decidió continuar la evaluación de los siguientes parámetros con los electrocatalizadores elaborados a 6 horas. La gráfica de la figura 27 ilustra el comportamiento de los dos ánodos escogidos para llevar a cabo las evaluaciones posteriores. En ella se observa el mismo comportamiento preferencial hacía el desarrollo de la reacción en medio ácido, de igual manera que se había presentando, con los demás ánodos ya utilizados.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 27. Sistemas Ti/SnO₂ elaborados con 6 horas de conformación del recubrimiento en los diferentes medios de reacción.



4.3.2 Evaluación del potencial aplicado. Para realizar una estimación del potencial al cual ocurre la oxidación de la molécula, se realizó un barrido de potencial entre 0.5 y 3.0 voltios. Este análisis permitió obtener un rango de potencial comprendido entre 1.7 y 1.9 voltios, en el cual ocurre la oxidación del metanol. El rango fue determinado teniendo en cuenta que a estos valores de voltaje se presentaron los mayores porcentajes de remoción de la molécula y corresponden a 27.4 y 27.21% respectivamente. Este comportamiento se muestra en la figura 28 y los valores obtenidos para el barrido de potencial se reportan en la tabla 27.

En este sentido, los estudios **LIPP, L** y **PLETCHER, D**; muestran que los sistemas Ti/SnO₂ presentan una buena estabilidad para oxidación de moléculas orgánicas en un amplio rango de potencial, hasta de 2.2 voltios cuando sea requerido ^[87]. **SANTOS, L** y **COLABORADORES**, también reportan al emplear este mismo tipo de electrocatalizadores, que su estabilidad se mantiene razonablemente hasta 3.0 voltios ^[58].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 28. Porcentaje de remoción de metanol respecto al potencial aplicado.

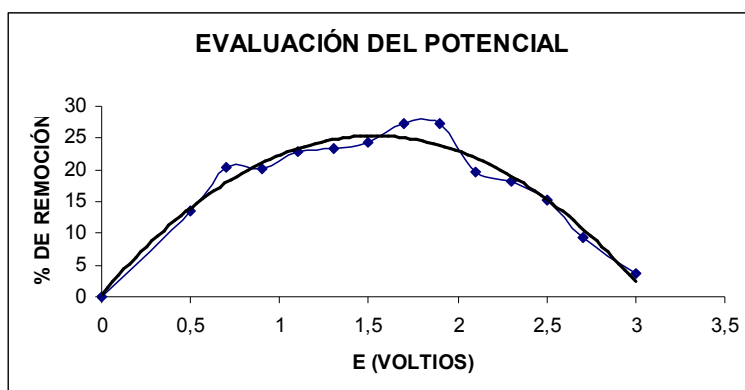


Tabla 27. Porcentaje de remoción de metanol obtenido respecto al potencial aplicado.

VOLTIOS	% DE REMOCIÓN
0	0
0,5	13,61
0,7	20,42
0,9	20,09
1,1	22,92
1,3	23,35
1,5	24,44
1,7	27,4
1,9	27,21
2,1	19,62
2,3	18,08
2,5	15,21
2,7	9,4
3	3,75

En la gráfica de la figura 28 se observa que la oxidación del metanol, comienza conforme se inicia la aplicación del potencial; con un comportamiento ascendente hasta mostrar un marcado incremento en 0.7 voltios. Es conocido que a potenciales por encima de 0.5 voltios v_s el electrodo de referencia de hidrógeno,

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ocurre una pérdida constante de **COads** en la superficie de electrocatalizadores como el platino y el rutenio, seguido por la producción de CO_2 , y por encima de 0.7 voltios la superficie queda libre de **COads** ^[93]. Es probable que a 0.7 voltios la superficie del sistema Ti/SnO_2 , este liberando completamente estas especies adsorbidas y por ello se presente un incremento del potencial a este valor. Posteriormente, se observa que la gráfica sigue la línea de tendencia curva, hasta presentarse un nuevo incremento en un rango de potencial entre 1.7 y 1.9 voltios; en este intervalo, ocurre la oxidación del compuesto, encontrándose aquí, el mayor porcentaje de remoción. Con respecto a los datos obtenidos, se ha observado que los procesos de destrucción de moléculas orgánicas con electrocatalizadores del tipo metal-óxido, proceden a potenciales cercanos a 1.5 voltios ^[59,86,94], lo que evidencia que el proceso se desarrolla a potenciales cercanos a los reportados por la literatura. Finalmente, el gráfico muestra que la curva decae progresivamente hasta la culminación del barrido. Esto, puede deberse quizás a que la superficie comienza a adsorber las especies producto de la deshidrogenación parcial del metanol, como son el monóxido de carbono CO , formaldehído HCHO , ácido fórmico HCOOH y metil formiato HCOOCH_3 ^[95], las cuales impiden por bloqueo de los sitios activos del electrocatalizador, que la reacción proceda normalmente.

Para tener certeza de la ocurrencia de este tipo de fenómenos superficiales en el electrocatalizador, es necesario considerar la obtención de un espectro electroquímico, que proporcione información referente tanto al electrodo como al seno de la solución, en la cual se lleva a cabo el proceso electrooxidativo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.3 Evaluación del tiempo de reacción. Para determinar el tiempo de duración aproximado del proceso oxidativo, se efectuaron reacciones por 3 horas, analizándolas cada 15 minutos para calcular el porcentaje de remoción del metanol en función del tiempo.

Figura 29. Porcentaje de remoción de metanol respecto al tiempo de evaluación 1.

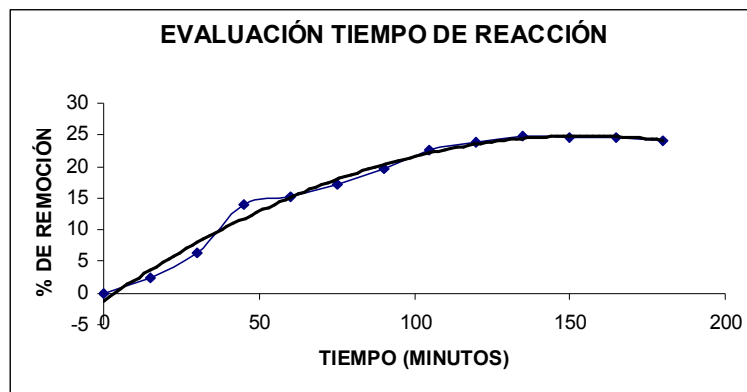
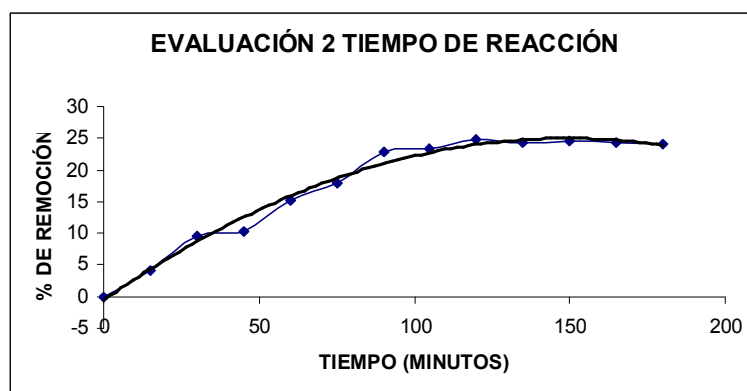


Figura 30. Porcentaje de remoción de metanol respecto al tiempo de evaluación 2.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 28. Porcentaje de remoción de metanol obtenido respecto al tiempo de reacción 1.

REACCIÓN 1	
TIEMPO EN MIN.	% DE REMOCIÓN
0	0
15	2,3
30	6,4
45	13,9
60	15,1
75	17,3
90	19,7
105	22,5
120	23,9
135	24,8
150	24,7
165	24,6
180	24

Tabla 29. Porcentaje de remoción de metanol obtenido respecto al tiempo de reacción 2.

REACCIÓN 2	
TIEMPO EN MIN.	% DE REMOCIÓN
0	0
15	4,2
30	9,6
45	10,3
60	15,3
75	18
90	22,8
105	23,3
120	24,9
135	24,3
150	24,5
165	24,3
180	24,2

En las gráficas de las figuras 29 y 30, se ilustra el comportamiento de la reacción de oxidación con respecto al tiempo empleado para su evaluación. En ellas se observa, que el proceso de oxidación se incrementa proporcionalmente con el tiempo y se obtiene un máximo a 2 h y 30 minutos, que corresponde a un porcentaje de remoción del compuesto de ≈ 24 ; finalmente, la reacción se mantiene constante con el transcurso del tiempo estimado para este estudio. Es de resaltar, que en las gráficas, no se observa una disminución o caída en el transcurso del proceso, lo que es contrario al comportamiento observado con el potencial. Esto, podría indicar que la reacción puede llevarse a cabo por períodos de tiempo más largos, debido a que los productos de deshidrogenación parcial del metanol se adsorberán y/o desorberán constantemente, a medida que se presenten fenómenos superficiales que favorezcan y/o ayuden a su total oxidación.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.4 Evaluación de la concentración de metanol. Con este parámetro se analizó a que concentraciones de metanol podría verse favorecido el proceso electrooxidativo.

En las gráficas de las figuras 31 y 32, se observa el comportamiento de la reacción cuando se emplean las distintas concentraciones molares para el seguimiento.

Figura 31. Porcentaje de remoción de metanol respecto a la concentración de metanol en la evaluación 1.

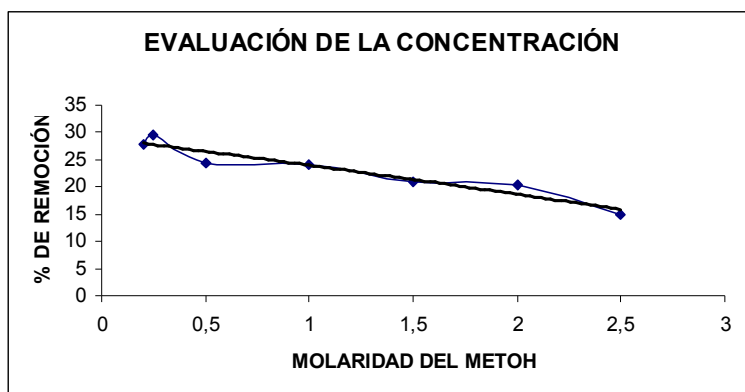
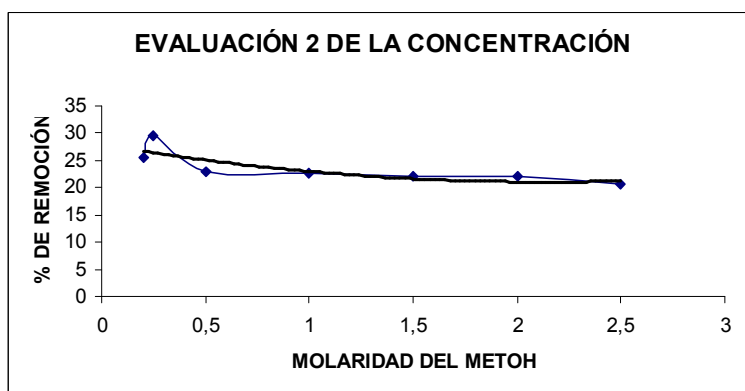


Figura 32. Porcentaje de remoción de metanol respecto a la concentración de metanol en la evaluación 2.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 30. Porcentaje de remoción de metanol obtenido respecto a la concentración de metanol en la evaluación 1.

REACCIÓN 1	
M DE METOH	% DE REMOCIÓN
0,2	27,8
0,25	29,6
0,5	24,4
1	24,2
1,5	20,8
2	20,4
2,5	15

Tabla 31. Porcentaje de remoción de metanol obtenido respecto a la concentración de metanol en la evaluación 2.

REACCIÓN 2	
M DE METOH	% DE REMOCIÓN
0,2	25,4
0,25	29,5
0,5	22,9
1	22,7
1,5	22
2	22
2,5	20,6

De acuerdo a los resultados obtenidos (tablas 30 y 31), el proceso presenta un máximo a concentraciones entre 0.2 y 0.25 molar. En este caso, se hace evidente que a estas concentraciones se consigue remover una mayor cantidad de metanol, debido a un posible incremento de la corriente. En este sentido, se debe considerar que los valores de concentración son los más bajos de los utilizados en este estudio, lo que se correlaciona con la utilidad de estos procesos cuando se emplean bajas concentraciones. Posteriormente, en las gráficas se observa que

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

se produce una leve disminución de la actividad a valores de 0.5 y 1.0 molar. Probablemente este comportamiento se deba a una disminución de la conductividad en la solución al encontrarse una mayor cantidad de analito para ser oxidado, lo cual aumenta la resistencia interna del proceso. Por último, a concentraciones de 1.5 hasta 2.5 molar, se observa una disminución apreciable del proceso oxidativo en ambas gráficas, siendo más evidente en la curva indicada en la figura 30. Esto parece implicar, que a mayores concentraciones la reacción se ve inhibida al originarse una mayor cantidad de intermediarios que se sientan sobre la superficie electrocatalítica y son adsorbidos fuertemente, favoreciendo la pasivación y por consiguiente la inhibición del proceso ^[95].

4.3.5 Evaluación de la actividad de los dopantes en la reacción.

Para incrementar la actividad de los sistemas metal-óxido estudiados hasta el momento, se elaboraron sistemas dopados con Antimonio y Bismuto para evaluar su actividad por incorporación de estos nuevos elementos.

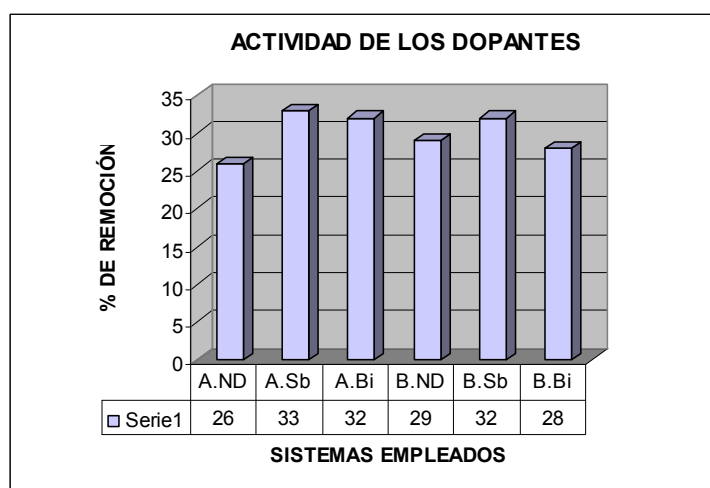
La gráfica de barras de la figura 33, muestra una comparación para dos series de reacciones: la serie **A**, efectuada a una concentración de metanol de 0.2 molar; y la serie **B**, a una concentración 0.25 molar. Respectivamente, para cada una de ellas se tomó como blanco los sistemas sin dopar (**A.ND** y **B.ND**), frente a cada uno de los sistemas dopados correspondiente a la misma serie, con Antimonio (**A.Sb** y **B.Sb**) y con Bismuto (**A.Bi** y **B.Bi**). Se debe conocer, que estas reacciones fueron efectuadas sólo con las condiciones optimizadas para el desarrollo del proceso oxidativo, como son: medio ácido; 1.7 voltios y 2h con 30 minutos de reacción.

De acuerdo al gráfico, se puede observar que la actividad de los electrocatalizadores Ti/SnO₂, se ve incrementada cuando los sistemas han sido dopados. Para la serie de reacciones **A**, los sistemas dopados removieron 33% y 32% para Sb y Bi respectivamente; es decir, alrededor de un 6% más que el

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

blanco, cuya remoción fue de 26%. De manera similar, en la serie **B**, el porcentaje de remoción fue mayor para el sistema dopado con Sb (32%); pero menor para el Bi (28%), el cual no fue muy diferente al obtenido con el blanco (29%). Además, el valor de remoción para el sistema no dopado en esta misma serie, aumentó un 3% en comparación con el valor obtenido en la serie **A**.

Figura 33. Porcentaje de remoción de metanol para sistemas Ti/SnO_2 ; Ti/SnO_2 , Sb y Ti/SnO_2 , Bi.



Se debe resaltar, que aunque los valores difieren, incluso, entre los mismos sistemas, un mejor comportamiento es observado para los ánodos que han sido dopados. De acuerdo a lo reportado por la literatura para este tipo de procesos, la incorporación de estos elementos, incrementan el rango de oxidación y mejoran el proceso. Su incremento en la actividad, es atribuido por varios autores, a los efectos sinérgicos que se presentan entre el substrato, el óxido y el dopante, conllevando de esta manera a un aumento en la conductividad de estos sistemas [80-85]. Sin embargo, podría afirmarse, que las diferencias obtenidas entre los valores reportados son pequeñas y esto es debido quizá, a las propiedades tanto estructurales como superficiales de estos electrocatalizadores. De acuerdo a lo

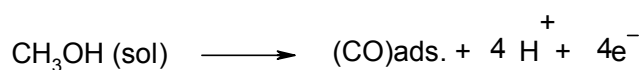
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

discutido en los análisis de caracterización superficial de DRX, se observó por ejemplo, que aunque el Bismuto tiene una gran incidencia en la adecuada conformación del recubrimiento del metal base, mientras que el Antimonio no mostró tener este efecto, esto parece no afectar la actividad del Bi frente a la reacción. Probablemente, la amorficidad que se observa en el SnO₂ para este sistema, por el contrario este favoreciendo su actividad en el desarrollo de la reacción. Este hecho se puede reflejar en la actividad que presentan estos dopantes, de acuerdo a los porcentajes de remoción obtenidos para cada uno de ellos.

4.3.6 Mecanismo de oxidación del metanol. El mecanismo de oxidación del metanol ha sido ampliamente estudiado en superficies de Platino y mezclas Pt/Ru, por ser estos considerados como los mejores electrocatalizadores para llevar a cabo el proceso. Sin embargo, el mecanismo por el que procede la reacción, aún es tema de controversia ^[30,50,93,95,96].

De acuerdo a estos estudios, el proceso de electrooxidación del metanol en términos generales procede en dos etapas:

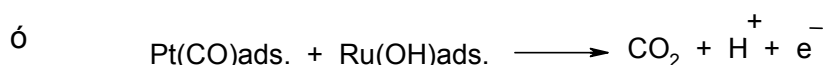
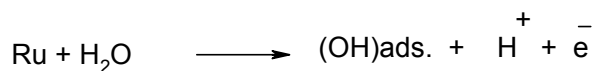
1. Electroadsorción disociativa del metanol en sitios energéticamente favorecidos del electrocatalizador, produciendo intermediarios adsorbidos.



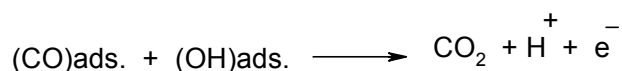
2. Adición de oxígeno a los intermediarios adsorbidos para generar CO₂. En este punto, se ha sugerido que pueden existir dos tipos de mecanismo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- a.) Ataque del agua presente en la doble capa sobre las moléculas de COads.
b.) Migración superficial del COads. hasta los sitios que contienen oxígeno. Pero no existe claridad en este aspecto.



Finalmente, se produce la completa oxidación de los intermediarios



Para sistemas metal-óxido como los elaborados en este trabajo, no se cuenta con una propuesta generalizada y aceptada acerca del mecanismo de oxidación; su efecto catalítico es atribuido a factores como: el método empleado en la preparación de los electrocatalizadores, la rugosidad del sustrato y las características de conductividad del óxido empleado para el recubrimiento ^[88,93,95].

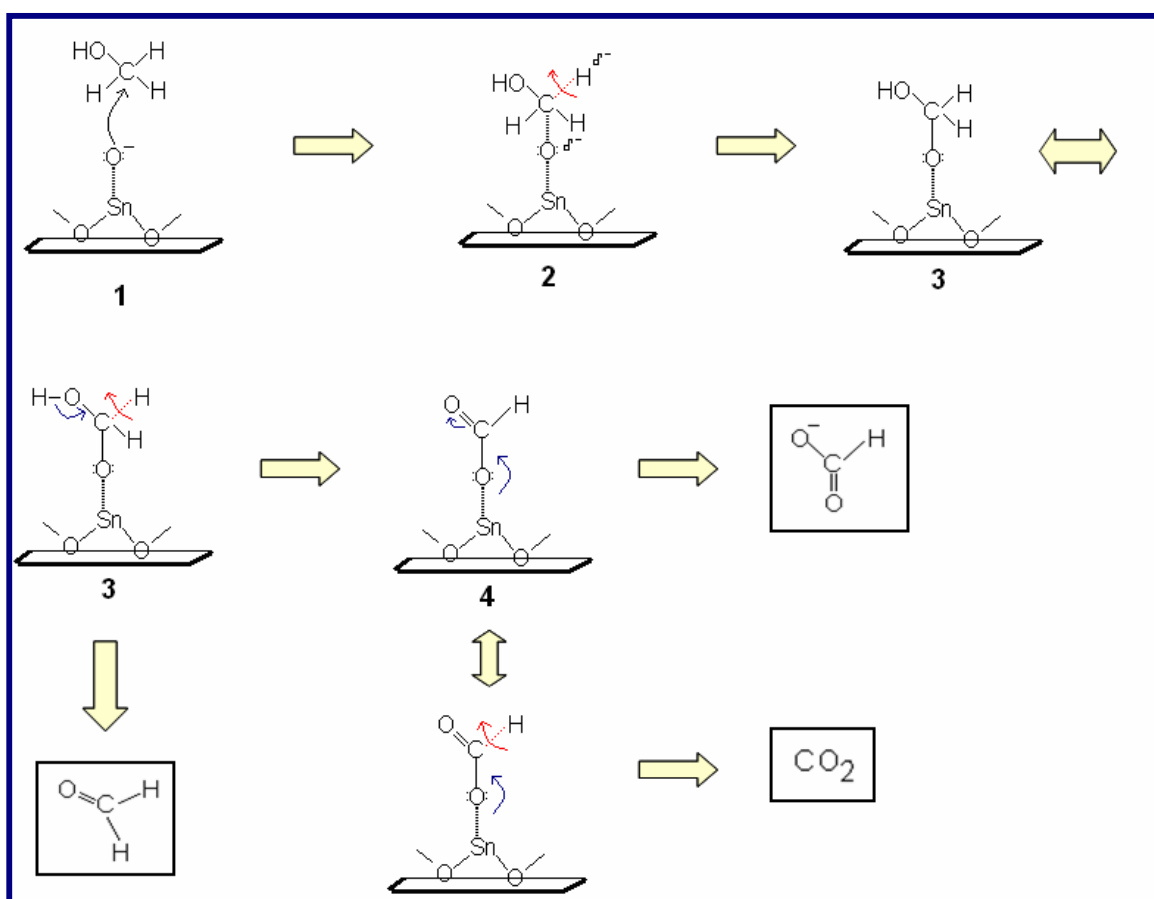
Sin embargo, de acuerdo a las características que presenta el SnO₂ y que han sido mencionadas anteriormente al inicio de este trabajo, se propone un posible mecanismo de oxidación para la molécula del metanol, teniendo en cuenta el oxígeno adsorbido sobre la superficie del óxido y que se encuentra disponible para interactuar con la molécula cuando se da inicio al proceso electrooxidativo.

Las etapas que se plantean en el mecanismo aquí propuesto y que se representan en la figura 34, considera los mismos pasos que han sido establecidos para la electrooxidación sobre Platino, explicados al inicio de este numeral.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el mecanismo, se observan los siguientes procesos: **1.** El metanol se sienta sobre la superficie electrocatalítica y establece una interacción con el oxígeno que se encuentra adsorbido sobre el SnO₂ formándose un pseudoenlace. **2.** Inicio de la deshidrogenación parcial del metanol. En esta etapa, se fortalece la formación del enlace C-O y se debilita el enlace C-H, hasta romperse. El paso **3** y **4**, da origen a la formación de los intermediarios, los cuales pueden adsorberse sobre la superficie del SnO₂. Finalmente, la etapa **4** conduce a la formación y posterior liberación del CO₂ que indica la completa oxidación del compuesto.

Figura 34. Mecanismo propuesto para la electrooxidación de metanol sobre sistemas Ti/SnO₂.



5. CONCLUSIONES

Este trabajo se realizó con el propósito de incursionar en la electrocatálisis, la cual es nueva línea que se trabaja en el laboratorio de Catálisis de la universidad del Cauca. Considerando, que este tipo de procesos electrocatalíticos son objeto de intensos estudios, dada su aplicación en la destrucción de moléculas orgánicas y en la búsqueda de nuevas fuentes de combustible.

Los análisis de caracterización por DRX, permitieron comprobar la obtención de electrocatalizadores del tipo metal-óxido, con recubrimientos conformados por la fase rutilo del SnO_2 para los sistemas Ti/SnO_2 y los sistemas dopados Ti/SnO_2 , Sb y Ti/SnO_2 , Bi , en los cuales las fases más importantes en que se encontraron los dopantes fueron: SbO_2 . y Bi_2O_4 , respectivamente.

Las micrografías obtenidas por MEB, proporcionaron una mayor visualización de las características superficiales, tanto del substrato Titanio como de la conformación de los recubrimientos; en todos los sistemas obtenidos.

Es interesante resaltar, que gracias a estos análisis de caracterización superficial, fue posible verificar que cada uno de los pasos realizados en la elaboración de los electrocatalizadores, como son la etapa de limpieza y la conformación del proceso de recubrimiento, cumplen un papel fundamental en la actividad electrocatalítica y en el posterior desempeño del ánodo, en la reacción del metanol.

5. CONCLUSIONES

Se consiguió la optimización de los distintos parámetros para la reacción de electrooxidación del metanol, como fueron el medio (pH) de reacción, los rangos de potencial, el tiempo de reacción y las concentraciones de metanol. Esto, brindó importante información sobre las condiciones en las que el proceso se efectúa de una forma más eficiente.

En este sentido, todos los sistemas electrocatalíticos fueron activos para el proceso. Sin embargo, se debe destacar que los sistemas dopados mostraron un mejor comportamiento hacia la electrooxidación frente a los sistemas no dopados; en donde el orden de actividad de estos electrocatalizadores fue Ti/SnO₂, Sb, seguido por Ti/SnO₂, Bi y finalmente el sistema Ti/SnO₂.

Por lo tanto, el ánodo con el cual se consiguió la mayor remoción del metanol correspondió al sistema Ti/SnO₂, Sb, presentando una mayor y/o mejor actividad electrocatalítica frente al proceso electrooxidativo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] **DOMÉNECH, X.**, Química Ambiental. El impacto ambiental de los residuos. Segunda edición. Editorial Miraguano, S.A. 1994, Madrid, 61, 73 p.
- [2] **Tratamiento Analítico de las Aguas Servidas.** Jaime Miranda. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile, Santiago de Chile. [En línea]. [Citado 22/02/06]. Disponible en Internet en: <http://cabierta.uchile.cl/revista/6/aguas.htm>
- [3] **Contaminación de las aguas** (aspectos generales). Víctor José Rodríguez Jiménez. [En línea]. [Citado 22/02/06]. Disponible en Internet en: http://www.terra.es/personal/forma_xxi/cono9.htm
- [4] **STOKER, H., SEAGER, S.**, Química Ambiental. Contaminación del aire y del agua. Primera edición. Editorial Blume, 1981, Barcelona, 163 - 164 p.
- [5] **BUENO, J.L., SASTRE, H., LAVIN, A.G.**, Contaminación e Ingeniería Ambiental. Contaminación de las aguas. Volumen III. Editorial FICYT – Gráficas Covadonga, 1997, México, 146 – 147, 154, 167 p.
- [6] **BUENO, J.L., SASTRE, H., LAVIN, A.G.**, Op.cit., (Volumen I.); 143,145-150 p.
- [7] **GARCÍA, F., SANTOS, A.**, Oxidación Catalítica de Compuestos Fenólicos en Aguas Residuales. [En línea]. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. 27 Enero 2004. Disponible en internet en: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/B2-269.html>
- [8] **Enciclopedia en línea Wikipedia.** Wikimedia Foundation, Inc. [En línea]. [Citado 22/02/06]. Disponible en Internet en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Metanol>.
- [9] **Intoxicación por metanol.** Capítulo XII. Myriam Gutiérrez MD, MSc. Profesor Asistente de Toxicología Facultad de Medicina Universidad Nacional de Colombia. [En línea]. [Citado 23/02/06]. Disponible en Internet en: http://www.fepafem.org.ve/Guías_de_Urgencias/Intoxicaciones/Intoxicacion_por_metanol.pdf

- [10] **Fichas Internacionales de Seguridad Química.** ICSC: 0057 [En línea]. [Citado 23/02/06]. Disponible en Internet en: <http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspn0057.htm>
- [11] **Ficha de datos de seguridad. Methanex.** [En línea]. [Citado 23/02/06]. Disponible en Internet en: http://www.methanex.com/products/documents/MSDS_EUespanol.pdf
- [12] Op.cit.,[10]
- [13] **VIDAKOVIC. T; CHRISTOV. M; SUNDMACHER. K.** Invesgation of electrochemical oxidation of methanol in a cyclone flow cell. En: Electrochimica Acta 49 (2004) 2179-2187.
- [14] **WASZCZUK. P; WIECKOWSKI. A.** et. al. Adsorption of CO poison on fuel cell nanoparticle electrodes from methanol solutions: a radioactive labeling study. En: Journal of Electroanalytical Chemistry. 511 (2001) 55-64.
- [15] **LIMA. A; COUTANCEAU. C; LÉGER. J.M; LAMY. C.** Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation. En: Journal of Applied Electrochemistry 31:379-386; 2001.
- [16] **VIGIER. F; GLOAGUEN. F; LÉGER. J.M; LAMY. C.** Electrochemical and spontaneous deposition of ruthenium at platinum electrodes for methanol oxidation: an electrochemical quartz crystal microbalance study. En: Electrochimica Acta 46 (2001) 4331-4337.
- [17] **UMEDA. M; KOKUBO. M; MOHAMEDI. M; UCHIDA. I.** Porous-microelectrode study on Pt/C catalysts for methanol electrooxidation. En: Electrochimica Acta 48 (2003) 1367-1374.
- [18] **Electroquímica y Electrocatalisis.** Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones. Vol.Ib. E-libro.net. Editado por Nicolás Alonso-Vante. 2003. p 37-39, 51-52.
- [19] **ALLEN, R., LIM, C., YANG, L., SCOTT, K., ROY, S.** Novel anode structure for the direct methanol fuel cell. En: Journal of Power Sources 143 (2005) 142-149.
- [20] **Tratamiento de aguas residuales.** [En línea]. [Citado 23/02/06]. Disponible en Internet en : http://www.terra.es/personal/forma_xxi/cono12.htm
- [21] **Nuevas Tecnologías para la purificación de aguas.** Electroquímica y medio ambiente. [En línea]. [Citado 27/02/06]. Disponible en Internet en: <http://www.miliarium.com/PremiosMiliarium/2003/TratamientoAguas/TratamientoAguas.pdf>.

- [22] **BUENO, J.L., SASTRE, H., LAVIN, A.G.**, Op.cit., (Volumen III);p.575-577
- [23] **GARCÍA, F., SANTOS, A.**, Oxidación Catalítica de Compuestos Fenólicos en Aguas Residuales. [En línea]. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. [Citado 27/01/06]. Disponible en internet en: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/B2-269.html>.
- [24] **Guía para el control y prevención de la contaminación industrial.** Manejo de solventes. Santiago de Chile. Junio de 1999. [Citado 28/02/06]. Disponible en internet en: http://www.conamarm.cl/articles-1001_rec850.pdf
- [25] **GU., Z. HOHN., K.** Catalytic oxidation of Methanol on nanoscale Copper oxide and Niquel oxide. En: Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society 2004, 43, 30-35.
- [26] **DOMÉNECH, X, JARDIM, W., LITTER, M.** Procesos Avanzados de oxidación para la Eliminación de Contaminantes. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. (2001) [En línea]. Texto Colectivo elaborado por la red CYTED VIII-G, Usos de Óxidos Semiconductores y materiales relacionados para Aplicaciones Ambientales y Ópticas. Editado por Miguel A. Blesa. [citado 27/01/06] Disponible en Internet en: <http://www.cnea.gov.ar/ambiental/CYTED/06cap01.pdf>
- [27] Op.Cit., [20]
- [28] **Electroquímica y Electrocatálisis**, Op.Cit., (Vol.Ib); p.156.
- [29] **GARCÍA, V., GONZÁLEZ, J., et Al.**, ¿Qué puede hacer la Electroquímica por el medio ambiente? [En línea]. Universidad de Alicante. Departamento de Química Física. [citado 27/01/2006]. Disponible en Internet en: <http://www.cac.es/articulos/electroquimica.pdf> (27/01/04)
- [30] **IWASITA, T.** Electrocatalysis of methanol oxidation. En: Electrochimica Acta 47 (2002) 3663-3674.
- [31] **Electroquímica y Electrocatálisis**, Op.Cit., (Vol.Ib); p.51-52.
- [32] **TORRES, R., SARRIA, V., TORRES, W., et Al.**, Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: toward an electrochemical-biological coupling. En: Water Research, 37 (2003) 3118 – 3124 p.
- [33] **Electroquímica y Electrocatálisis**, Op.Cit., (Vol.Ib); p.157-159.

- [34] **CHEN**,G. Electrochemical Technologies in wastewater treatment. En: Separation and Purification Technology 38 (2004) 11-41.
- [35] **POLCARO**, A., **PALMAS**, S., Electrochemical oxidation of chlorophenols. En: Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society. 1997. 36,1791-1798.
- [36] **TORRES**, R., **TORRES**, W., et Al., Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure-reactivity relationship assessment. En: Chemosphere 50 (2003) 97 – 104.
- [37] Op.Cit., [30]
- [38] **FENG**,CH. **SUGIURA**, N., et Al., Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system. En: Journal of hazardous Materials. B103 (2003) 65-78.
- [39] **Electroquímica Aplicada**: Una solución para muchos problemas medioambientales. [En línea]. Universidad de Alicante. Departamento de Química Física. [Citado 27/01/2006]. Disponible en Internet en: http://www.ua.es/otri/servicios/oferta_cientifica/ot_ual/tecnologia_ual_v_montiel.doc
- [40] **Electroquímica y Electrocatálisis**, Op.Cit., (Vol. Ia); p.18-19.
- [41] **LI**, Y., **WANG**, F., **ZHOU**, G., **NI**, Y. Aniline degradation by electrocatalytic oxidation. En: CHEMOSPHERE 53 (2003) 1229-1234.
- [42] **CONWAY**, B., **AYRANCI**, E., **AL-MAZNAI**, H. Use of quasi-3-dimensional porous electrodes for adsorption and electrocatalytic removal of impurities from waste-waters. En: Electrochimica Acta 47 (2001) 705-718.
- [43] **BELHADJ TAHAR**, N., **SAVALL**, A. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations. En: Journal of Applied Electrochemistry 29 (1999) 277-283.
- [44] **ARSLAN**, G., **YAZICI**, B., **ERBIL**, M. The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol. En: Journal of hazardous Materials B 124 (2005) 37-43.
- [45] **BOGDANOVSKY**, G., **VIDOVICH**, G., **KULTIN**, D.YU., et Al., Chemical model for dioxin destruction in aqueous medium. Electrocatalytic oxidation of dioxin-like substance simulating natural pollutant. En: Applied Catalysis A: General 232 (2002) 137-145.

- [46] **Electroquímica y Electrocatálisis**, Op.Cit., (Vol. Ia); p.144-145.
- [47] **ARVIA, A., GIORDANO, M.**, Introducción a la Electrocatálisis. Monografía Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington, D.C. 1983. p 2-4.
- [48] **ARVIA, A., GIORDANO, M.**, Op.cit., p. 89, 95-96.
- [49] **JIANG, J., KUCERNAK, A.** Electrooxidation of small organic molecules on mesoporous precious metal catalysts II: CO and methanol on platinum- ruthenium alloy. En: Journal of Electroanalytical Chemistry 543 (2003) 187-199.
- [50] **HOSTER, H., IWASITA, T., et Al.**, Pt-Ru model catalysts for anodic methanol oxidation: Influence of structure and composition on the reactivity. En: Phys. Chem. Chem. Phys. 2001, 3, 337 – 346 p.
- [51] **HOSTER, H., IWASITA, T., et Al.**, Current-time behavior of smooth and porous Pt/Ru surfaces for methanol oxidation. En: Journal of the Electrochemical Society, 148 (5) A 496-A 501 (2001).
- [52] **SPENDELOW, J., LU, G., KENIS, P., WIECKOWSKI, A.** Electrooxidation of adsorbed CO on Pt (1 1 1) and Pt (1 1 1)/Ru in alkaline media and comparison with results from acidic media. En: Journal of Electroanalytical Chemistry 568 (2004) 215-224.
- [53] **ARVIA, A., GIORDANO, M.**, Op.cit., p.1-2.
- [54] **ARVIA, A., GIORDANO, M.**, Op.cit., p.58-59.
- [55] **LEE, J., STRASSER, P., et Al.**, On the origin of oscillations in the electrocatalytic oxidation of HCOOH on a Pt electrode modified by Bi deposition. En: Electrochimica Acta 47 (2001) 501-508.
- [56] **LIAO, S., LINKOV, V., PETRIK, L.** Electrooxidation of methanol over a membrane-based electrode and effect of tungsten and molybdenum on the activity. En: Applied Catalysis A: General 235 (2002) 149-155.
- [57] **Electroquímica y Medio Ambiente**: Tratamiento electroquímico de aguas residuales y efluentes gaseosos. [En línea]. Universidad de Alicante. Departamento de Química Física. Grupo de Electrocatálisis y Electroquímica de polímeros. [Citado 27/01/2006]. Disponible en Internet en: http://www.ua.es/electro/es/grupo_de_electrocatalisis.htm
- [58] **SANTOS, L., BIAGGIO, S., BOCCHI, N., et Al.**, Estudo do efeito dos sais precursores sobre as propriedades electrocatalíticas de electrodos de Ti/SnO₂

preparados por decomposicao térmica. [En línea]. Universidad Federal de Sao Carlos. Departamento de Química. [Citado 27/01/2006]. Disponible en Internet en: <http://www.sbcq.org.br/ranteriores/23/resumos/0327/>.

[59] **LAURINDO, E., BOCCHI, N., et Al.**, Production and Characterization of Ti/PbO₂ Electrodes by a Thermal-Electrochemical Method. En: Journal Braz. Chem. Soc., Vol 11, No 4, 429 – 433, 2000.

[60] **KATAYAMA, A.**, Electrooxidation of Methanol on a Platinum-Tin oxide catalys. En: Journal Phys. Chem. 1980, 84: 4 376 – 381.

[61] **GOKAGAC, G., KENNEDY, B.**, Carbon Supported Pt+Os Catalysts For Methanol Oxidation, Z. En: Naturforsch. 57b, 193 – 201 (2002).

[62] **WANG, J., SWAIN, G., et Al**, Incorporation of Pt Particles in Boron-Doped Diamond Thin Films. Applications in Electrocatalysis. En: Electrochemical and Solid-State Letters, 3 (6) 286 – 289 (2000).

[63] **NIU, L., LI, Q., WEI, F., et Al**, Electrocatalytic behavior of Pt-modified polyaniline electrode for methanol oxidation: effect of Pt deposition modes. En: Journal of Electroanalytical Chemistry 578 (2005) 331-337.

[64] **SANTOS, A., PROFETI, D., OLIVI, P.** Electrooxidation of methanol on Pt microparticles dispersed on SnO₂ thin films. En: Electrochimica Acta 50 (2005) 2615-2621.

[65] Op.cit., [58].

[66] **Electroquímica y Electrocatálisis**, Op.Cit., (Vol. Ia); p.144, 149.

[67] **Electroquímica y Electrocatálisis**, Op.Cit., (Vol. Ia); p.76, 155-156, 166-167.

[68] **ARVIA, A., GIORDANO, M.**, Op.cit., p.33-34, 39-40, 49.

[69] **Electroquímica y Electrocatálisis**, Op.Cit., (Vol. IIa); p.19, 22, 25, 26, 47, 66, 145, 241.

[70] **Electroquímica y Electrocatálisis**, Op.Cit., (Vol. IIb); p.18, 70.

[71] **Enciclopedia Libre Universal en Español**. [En línea]. [Citado 27/02/06]. Disponible en Internet en: <http://enciclopedia.us.es/index.php/Titanio>

- [72] **Lenntech**. Agua residual & purificación del aire Holding B.V. [En línea]. [Citado 27/02/06]. Disponible en Internet en: <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/Ti.htm>
- [73] **CRISTAMINE**. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Facultad de Ciencias. Departamento de Ciencias Analíticas. Universidad Politécnica de Madrid. Departamento de Ingeniería Geológica. [En línea]. [Citado 27/02/06]. Disponible en Internet en: <http://www.uned.es/cristamine/fichas/rutilo/rutilo.htm>
- [74] **CASTELAN**, G., Físicoquímica. Segunda edición. ADDISON WESLEY IBEROAMERICANA, 1987, Estados Unidos. 724 – 726 p.
- [75] **DAI**, Z. R., **GOLE**, J. L., **STOUT** J. D., and **WANG** Z. L. Tin Oxide Nanowires, Nanoribbons, and Nanotubes. En: J. Phys. Chem. B, 106 (6), p. 1274 -1279, 2002.
- [76] **GOLOVANOV**, V. V., **RANTALA**, T., **RANTALA** T., **KIV**, A. Rehybridization at (110) faces of SnO₂ - based gas sensor. En: J. Phys. Chem. B, 104 p 1-8, 2000.
- [77] **SMITH**, P., Chemistry of Tin. Second edition. Ed. Blackie Academic & Professional – Chapman & Hall, 1998, Great Britain, p. 35 – 36, 443 – 475, 1998.
- [78] **CRISTAMINE**. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Facultad de Ciencias. Departamento de Ciencias Analíticas. Universidad Politécnica de Madrid. Departamento de Ingeniería Geológica. [En línea]. [Citado 27/02/06]. Disponible en Internet en: <http://www.uned.es/cristamine/fichas/casiterita/casiterita.htm>.
- [79] **HUAMÁN**, F., **REYES**, L., **ESTRADA**, W, **GUTARRA**, A., Detección de Vapor de Etanol por Modificación de la Conductividad Eléctrica del Dióxido de estaño. En: TECNIA, 8, p. 77-83, 1998.
- [80] **SMITH** P. J., Op.Cit., 88 – 89 p.
- [81] **LI**, C., **WANG** J., **SU**, W., **WANG**, W., Investigation of electrical properties of SnO₂. Co₂O₃.Sb₂O₃ Varistor System. En: Physica B, N° 307, p. 1-8, 2001.
- [82] **SANTOS**, M. R., **BUENO**, P., **VARELA**, J. A. Effect of Oxiding and reducing Atmospheres on the electrical properties of Dense SnO₂ – Based Varistors. En: Journal of the European ceramic Society, N° 21, p. 161-167, 2001.
- [83] **CASTRO**, M., **ALDAO**, M., Characterization of SnO₂ – Varistors with Different Additives. En: Physical Letters., 63, p. 1007-1079, 1993.
- [84] **SMITH** P. J., Op.Cit., 466 – 467 p.

- [85] **GONZÁLES, J.**, Electrocatálisis su relevancia en la resolución de problemas energéticos y medioambientales. Documentos de trabajo. Editorial UAM, 1994, Madrid, 7 – 8, 11 – 12 p.
- [86] **OLIVEIRA-SOUSA, A., LIMA-NETO, P.**, Surface characterization and electrocatalytic properties of the $\text{Ti}/\text{Ir}_{0.3}\text{Ti}_{(0.7-x)}\text{Pb}_2\text{O}_x$ -coated electrodes for oxygen evolution reaction in acidic media. En: Journal Braz. Chem. Soc., 13; 2; (2002) 218-225.
- [87] **LIPP, L., PLETCHER, D.** The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes. En: Electrochimica Acta, 42; 7; (1997) 1091-1099.
- [88] **CHEN, X., CHEN, G. YUE, P.** Stable $\text{Ti}/\text{IrO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ Anode for O_2 Evolution with Low Ir Content. En: Journal Phys. Chem. B 2001, 105, 4623-4628.
- [89] **ARARAT, C.** Síntesis de SnO_2 por (MPC) y su uso como catalizador o soporte catalítico de Sn, Ni O Sn-Ni en reacciones de transesterificación del aceite de palma. Tesis Facultad de Educación. Universidad del Cauca. 2005.
- [90] **HUAMÁN, F., REYES, L., ESTRADA, W, GUTARRA, A.**, Detección de Vapor de Etanol por Modificación de la Conductividad Eléctrica del Dióxido de estaño. En: TECNIA, Vol 8, N°, p. 77-83, 1998.
- [91] **OLVERA, M., MALDONADO, A., et Al.**, Películas delgadas de $\text{SnO}_2\text{:Ga}$ utilizadas como sensores de oxígeno. En: Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Vacío. 8, 33-36 (1999).
- [92] **FÓTI, C., MOUSTY, K., et Al.**, Pt/Ti electrode preparation methods: application to the electrooxidation of isopropanol. En: Journal of Applied Electrochemistry 30: 147-151, 2000.
- [93] **HOYOS, B.**, El mecanismo de la electrooxidación de metanol y etanol. Una revisión bibliográfica. En: DYNA 137, 10-22 2002. Escuela de procesos y energía. Facultad de minas. Universidad de Colombia. Medellín.
- [94] **IWASITA, T.**, Electrocatalysis of methanol oxidation. En: Electrochimica Acta 47 3663/3674 (2002).
- [95] **HOYOS, B., GONZÁLEZ, J., SÁNCHEZ, C.**, Estudio de la oxidación electrocatalítica de etanol sobre Platino en medio ácido. En: DYNA 136, 2002. Escuela de procesos y energía. Facultad de minas. Universidad de Colombia. Medellín.

- [96] **LÉGER**, J. M., Mechanistic aspects of methanol oxidation on platinum-based electrocatalysts. En: Journal of Applied Electrochemistry 31: 767-771, 2001

ANEXOS

PERSPECTIVAS

Emplear un sistema analítico que permita la obtención de un espectro electroquímico; ya que de esta manera, es posible dilucidar los distintos fenómenos que se presentan en la superficie del electrocatalizador, así como también los procesos que interactúan en el seno de la solución, por ejemplo la formación de los intermediarios.

Evaluar la influencia de la concentración del electrolito (H_2SO_4), en el proceso electrooxidativo del metanol.

Estudiar con mayor detalle, la incidencia de los dopantes Antimonio y Bismuto, en la adecuada conformación de los recubrimientos con SnO_2 . Así como su actividad electrocatalítica, realizando un barrido de potencial que permita establecer una comparación entre estos y el obtenido para los sistemas no dopados.

Emplear los sistemas Ti/SnO_2 , en el estudio de otros procesos electrooxidativos; dado que existen además del metanol, moléculas orgánicas que presentan intereses científicos similares debido a sus potenciales aplicaciones. Entre ellas cabe mencionar, los compuestos fenólicos por su elevada toxicidad, el etanol como otra fuente de combustible, y la glucosa por su utilidad para encontrar un sensor implantable que permita regular su nivel en el organismo con base en una reacción de oxidación.