

N° 31
2EJ.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL DIÓXIDO DE CARBONO EN MEDIO ACUOSO
(TESIS)

NOMBRE DEL SUSPENDIDO : GERARDO ALFONSO FRAGOSO ESPINOSA

CARRERA : INGENIERO QUÍMICO

AÑO 1992

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE	PAGINA
INTRODUCCION	i
<u>1 CAPITULO UNO</u>	1
1.1 DIFERENCIAS DE POTENCIAL EN LA INTERFASE	2
1.2 FENOMENOS DE TRANSPORTE	4
1.2.1 DIFUSION	4
1.3 INTERFASE CARGADA Y MODELOS DE DOBLE CAPA	5
1.3.1 MODELO DE HELMHOLTZ	6
1.3.2 MODELO DE GOUY-CHAPMAN	7
1.3.3 MODELO DE STERN	9
1.4 ADSORCION	10
1.5 CELDAS	11
1.5.1 CELDAS ELECTROLITICAS Y GALVANICAS	12
1.5.2 REDUCCION ELECTROLITICA	12
1.5.3 ELECTRODOS	13
1.5.3.1 ANODO	17
1.5.3.2 CATODO	14
1.5.3.3 ELECTRODO DE REFERENCIA	14
1.5.3.4 ELECTRODOS SEMICONDUCTORES	15
1.5.3.4.1 TEORIA DE BANDAS DE ENERGIA	15
1.5.3.4.2 PORTADORES DE CARGA PRODUCIDOS POR IMPUREZAS QUIMICAS	20
1.5.3.4.3 SEMICONDUCTORES TIPO N	20
1.5.3.4.4 SEMICONDUCTORES TIPO P	22
1.5.3.4.5 NIVEL DE FERMI	23

	PAGINA
1.5.3.5 PROCESOS DE ELECTRODO	24
1.5.4 CIRCUITO ELECTRICO EXTERIOR	25
1.5.4.1 CORRIENTE	25
1.5.4.2 VOLTAJE	26
1.5.5 ELECTROLITO SOPORTE	26
1.5.6 CANTIDAD DE CARGA	27
1.5.6.1 LEYES DE FARADAY	28
1.6 CINETICA ELECTROQUIMICA	28
1.6.1 POLARIZACION	29
1.6.2 ECUACION DE BOTLER-VOLMER	31
<u>2 CAPITULO DOS</u> MATERIA PRIMA Y PFDUCTO MAYORITARIO	33
2.1 DIOXIDO DE CARBONO	34
2.1.1 USOS	34
2.1.2 QUIMICA AMBIENTAL DEL DIOXIDO DE CARBONO	34
2.1.3 TOXICIDAD	35
2.2 METANOL	36
2.2.1 METANOL COMO ANTICONGELANTE	36
2.2.2 PRODUCCION Y PROCESOS	37
2.2.3 PROPIEDADES FISICAS DEL METANOL	38
2.2.4 MANEJO Y ALMACENAMIENTO	39
2.2.5 TOXICIDAD	39
2.2.6 USOS	39
<u>3 CAPITULO TRES</u> PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	40
3.1 METODOS DE ESTUDIO PARA REACCIONES EN ELECTROQUIMICA	41

	PAGINA
3.2 PREPARACION DE LAS SOLUCIONES ELECTROLITICAS	43
3.3 MATERIAL DE LOS ELECTRODOS	43
3.4 CELDA	44
3.5 EQUIPO	45
3.6 MATERIAL	45
3.7 ELECTRODOS DE TRABAJO METALICOS	45
3.8 ELECTRODOS DE TRABAJO SEMICONDUCTORES	46
3.9 REACTIVOS	46
3.10 DESARROLLO EXPERIMENTAL	47
3.10.1 SECUENCIA PARA LA REALIZACION DE LAS ELECTROLISIS	47
<u>4 CAPITULO CUATRO</u> RESULTADOS Y DISCUSION	49
4.1 CROMATOGRAFIA DE GASES	50
4.2 OBSERVACIONES	52
4.3 CROMATOGRAMAS	57
4.4 RESULTADOS CONFORME AL DESARROLLO EXPERIMENTAL	84
4.4.1 PRIMERA PARTE EXPERIMENTAL	84
4.4.2 SEGUNDA PARTE EXPERIMENTAL	85
4.4.3 TERCERA PARTE EXPERIMENTAL	88
4.5 EFICIENCIA FARADAICA	92
<u>5 CAPITULO CINCO</u> CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	94
 BIBLIOGRAFIA	 101

I N T R O D U C C I Ó N

Los grandes avances de la química casi siempre surgen del laboratorio. En ocasiones y como consecuencia inmediata, la tecnología cambia radicalmente, convirtiéndose en un proceso seguro y rentable.

De éstas tecnologías, la electroquímica ha tenido gran auge, ya que contribuye con nuevos procesos, mejorando a otros que necesitan más equipo y que involucran serios problemas de separación y purificación.

El uso de la electroquímica, ha ayudado a que los procesos sean más limpios (menos subproductos) y mas eficaces.

Esta eficiencia se logra, porque se asegura la transferencia de carga en la interfase, con determinadas condiciones y por tanto la reacción no se desvía, dejando productos indeseables.

Además, los procesos electroquímicos eliminan reactivos caros y no requieren de condiciones tan especiales, como presiones y temperaturas altas.

La electroquímica se ha utilizado tanto en procesos Inorgánicos como en Orgánicos, siendo ésta última, la que más se ha desarrollado, puesto que el aseguramiento de la reacción correcta, se consigue por medio de la aplicación de energía controlada, es decir, diferencia de potencial y amperaje fijos.

El propósito de este trabajo, es analizar el efecto del material del electrodo, en la producción de compuestos orgánicos y como Hipótesis del Trabajo, suponer que el Cobre es el mejor para reducir el dióxido de carbono, a algún compuesto orgánico, por

medio de electrólisis. Este trabajo también tiene como propósito, el iniciar un estudio de las condiciones en general, que permitan continuar y profundizarlo, además de buscar aspectos prácticos a dicho experimento.

El aumento del dióxido de carbono en el aire, producido por la quema sin control de combustibles, aunada a la disminución de energéticos mundialmente, ha inducido a investigadores, a realizar estudios dirigidos hacia la conversión de éste agente contaminante, a hidrocarburos, tales como metanol, metano, etano, ácido fórmico y formaldehído, enfatizándose su importancia, al considerar que dichos hidrocarburos sustituirán a los derivados del petróleo, en un futuro no muy lejano.

Uno de los métodos para la producción de metanol, de fuentes no fósiles, es por medio de la reducción electroquímica del dióxido de carbono, en fase acuosa, la cual será factible, sólo si se cuenta con una fuente potencialmente barata, de la cual se pueda obtener la diferencia de potencial necesaria. Esta podría conseguirse de la energía solar y celdas fotoquímicas.

Las electrólisis consisten en una celda con dos compartimientos, el catolito y el anolito. En este último se encuentra el electrodo auxiliar de acero, sumergido en una disolución, ya sea de hidróxido de sodio o bicarbonato de sodio.

En el catolito, se halla el electrodo de trabajo (metal o semiconductor), inmerso en una disolución con electrolito soporte (bicarbonato de sodio o sulfato de sodio), en el cual se hacen chocar pequeñas burbujas de dióxido de carbono.

A la celda, se le aplica una diferencia de potencial, con una determinada corriente, por medio de una fuente de poder.

Los compartimientos están conectados por una membrana porosa, la cual permite que se cierre el circuito. A través del experimento, se checa que la diferencia de potencial permanezca constante.

Cada electrólisis es de tres horas y al terminar, se extrae una muestra, para analizarla por cromatografía de gases. Esta técnica analítica es cualitativa y cuantitativamente precisa, al mostrarnos el número de productos por el número de picos del cromatograma y su cantidad, por el área de cada uno de ellos.

La reducción electroquímica del dióxido de carbono, parece ser uno de los métodos más efectivos para el proceso y recuperación, de fuentes de combustible, además que serviría como un controlador de la cantidad de éste gas en la atmósfera.

De las aplicaciones que se pueden esperar de la reducción electroquímica del CO₂, está:

-El obtener metanol, destilando la fase acuosa, así como otros compuestos que se formen en el experimento.

- Obtener un anticongelante, por medio de la concentración del metanol,

- Conseguir un combustible acuoso, que concentrándolo, puede servir para motores, máquinas y vehículos,

- Producir un compuesto en especial, en fase acuosa, que sea formado por medio de otra sustancia que se encuentre en el mismo medio, para que reaccione con el metanol producido y de esta forma añadir un grupo metilo a la sustancia y

- Reciclado sucesivo de contaminante a combustible.

CAPITULO UNO
FUNDAMENTOS DE ELECTROQUIMICA

1 ELECTROQUÍMICA

El objetivo de la electroquímica es el estudio de la interconversión entre la energía química y la energía eléctrica, orientándose principalmente hacia el estudio de los procesos en los electrodos mediante el tratamiento cinético de los mismos.

Esta interconversión se da cuando se ponen en contacto dos o más sustancias con diferente potencial químico, ocasionando una reacción química de óxido-reducción, ocurriendo dos procesos simultáneamente, es decir, que una especie se reduce o gana electrones y la otra especie se oxida o pierde electrones; todo esto sucede siempre en la interfase del electrodo-electrolito centrándose nuestro estudio en ésta zona.

El hecho de colocar un electrodo en contacto con una solución, crea una interfase que genera una redistribución de cargas eléctricas de los componentes, con el fin de mantener la electroneutralidad.[1]

El acoplamiento de fenómenos dentro de esta zona tales como: la transferencia interfacial de carga, transferencia difusional de masa, adsorción, quimisorción, reacción química en fase homogénea, convección y disolución, pueden entorpecer la interpretación de los datos electroquímicos y modificar el análisis principal; sin embargo, la electroquímica ofrece una invaluable herramienta para la investigación fundamental de estos procesos.[2] Para que la electroquímica nos dé la información que necesitamos de nuestro sistema, es necesario revisar algunos conceptos concernientes a la interfase.

1.1 DIFERENCIAS DE POTENCIAL EN LA INTERFASE

Cuando en el vacío una carga puntual se trae desde el

infinito a un punto dentro de un campo eléctrico se desarrolla un trabajo. El límite del cociente entre el trabajo y la carga (Joule/coulomb), cuando la carga tiende a cero, define el potencial eléctrico en el vacío (volt). El potencial eléctrico de un punto 1 menos el potencial eléctrico de un punto 2 se denomina tensión eléctrica entre el punto 1 y el 2.

El potencial eléctrico del punto 2 menos el del punto 1, define la diferencia de potencial eléctrico entre los puntos 1 y 2; por tanto, la tensión eléctrica y la diferencia de potencial eléctrico tienen el mismo valor absoluto, pero son de signo opuesto.

Si el punto considerado está situado en el vacío, junto a la superficie uniforme de una fase conductora, el potencial eléctrico correspondiente se denomina potencial eléctrico exterior ψ , de la fase, llamado también potencial de Volta. Para que la carga pase desde el punto junto a la superficie al interior de la fase conductora, debe franquear una capa de cargas y de dipolos orientados, lo cual requiere un cierto trabajo eléctrico contra las fuerzas coulombicas, y el potencial eléctrico correspondiente se llama potencial eléctrico de superficie, χ .

La suma del potencial eléctrico exterior y el potencial eléctrico de superficie representa el potencial eléctrico interior, ϕ , de la fase, denominado también potencial de Galvani:

$$\phi = \psi + \chi$$

El potencial eléctrico interior y el de superficie no son medibles, pero sí lo es el potencial eléctrico exterior.

El potencial electroquímico de una especie μ , se define como el trabajo necesario para traer una partícula cargada i , desde un

punto situado en el seno de la fase, donde el potencial es cero, hasta un punto indicado de la fase.

Su valor depende de la fase material y de la partícula y se puede descomponer en dos contribuciones: una de tipo químico, de corto alcance, y otra de tipo electrostático, de largo alcance, correspondiente a la interacción coulombica entre la partícula y todas las cargas.[1]

$$\mu_i = \mu_i^0 + z_i F \phi$$

z_i es la valencia de la partícula (incluido el signo)

F es la constante de Faraday

μ_i^0 es el potencial químico de la partícula (

ϕ es el potencial de Galvani

1.2 FENÓMENOS DE TRANSPORTE

Cuando el electrolito está sujeto a diferencias de fuerzas mecánicas o de temperatura, a diferencias de potencial eléctrico o a diferencias de potencial químico, se producen fenómenos de transporte de las especies en la disolución.

Este transporte puede tener lugar por Convección, por Migración o por Difusión. La Convección se debe a las diferencias de temperatura que surgen dentro de la disolución, creando corrientes ascendentes y descendentes en la solución; la Migración se debe a la diferencia de potencial eléctrico impuesta a la celda y por último, la Difusión surge por las diferencias de concentración que hay en la solución.[1]

1.2.1 DIFUSIÓN

Dentro de la solución, las especies disueltas tienen cierta capacidad para transportarse de un punto, donde la concentración es mayor, hacia otro punto donde la concentración es menor.

dependiendo éste fenómeno del tamaño del ion, de su carga, de su masa, de su concentración y de las condiciones del sistema.

El gradiente de potencial químico, resultante de la presencia de una concentración no uniforme, es equivalente a una fuerza causante del desplazamiento por difusión.

Se ha demostrado teóricamente, que el flujo de difusión correspondiente al estado estacionario es proporcional al gradiente de concentración. Ya en 1855 se descubrió la existencia de tal proporcionalidad por procedimientos empíricos, expresándose en la primera ley de Fick para la difusión en estado estacionario, por medio de [8] :

$$N_i = - D \, dC_i/dx$$

donde :

D es el coeficiente de Difusión en cm^2/s

C_i es la concentración de la especie i en mol/cm^3

Esta es la primera Ley de Fick, de la difusión estacionaria o de la difusión independiente del tiempo, la cual relaciona el flujo de materia con el gradiente de concentración en un momento dado. Este gradiente puede variar con el tiempo, por lo que el sistema estará sujeto a difusión no estacionaria.[1]

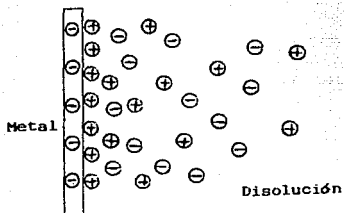
La solución de la segunda Ley de Fick, bajo un determinado conjunto de condiciones, establece la concentración como función de la distancia x (de x_1 a x_2) dentro de la disolución, y del tiempo t (de t_1 a t_2) :

$$\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2$$

1.3 LA INTERFASE CARGADA Y MODELOS DE DOBLE CAPA

Cuando los iones se acercan íntimamente a la superficie del electrodo, se forma la doble capa eléctrica y ésta se comporta

como un capacitor, ya que tiene la posibilidad de almacenar carga. La siguiente figura, muestra la doble capa eléctrica formada por la acumulación de iones en la superficie del electrodo.



Varias personas han intentado explicar la doble capa, y entre ellos están Helmholtz, Gouy-Chapman y Stern. A continuación, se expone en qué consisten cada uno de estos modelos.

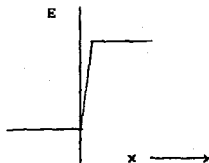
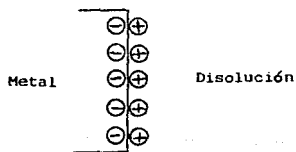
1.3.1 MODELO DE HELMHOLTZ

El electrodo es cubierto por una capa de moléculas de solvente orientadas (moléculas de agua). Las moléculas o iones adsorbidos, en contacto directo con el electrodo, no están totalmente solvatados. El plano que pasa a través del centro de estas moléculas, se llama plano interno de Helmholtz (P.I.H). Tales moléculas o iones, se dice que están específicamente adsorbidos.

La siguiente capa de moléculas lleva una capa primaria y están separadas del electrodo por una monocapa de moléculas orientadas de solvente (H_2O) adsorbidas en el electrodo. El plano que pasa por el centro de éstas moléculas o iones solvatados, se llama Plano Externo de Helmholtz (P.E.H). Mas allá de la compacta capa de PEH, se encuentra una distribución de iones, determinada por la interacción electrostática entre los iones y el potencial en PEH.

En esta zona, el movimiento térmico al azar, tiende a distribuir los iones por toda la solución, mientras que las fuerzas electrostáticas tienden a atraer o repeler los iones de la superficie, dependiendo de su carga.

Estas dos tendencias se equilibran una con otra, resultando una distribución no uniforme de iones en la superficie. Los iones en el seno de la solución no se enteran de la presencia del electrodo. De hecho, el potencial decrece exponencialmente con la distancia de la superficie y la fuerza del campo se hace cero en el seno de la disolución. La caída de potencial entre los dos electrodos es debida a las interfases y no al seno de la solución.[2] La siguiente figura ilustra este modelo.

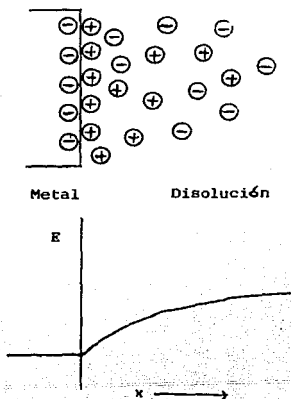


1.3.2 MODELO DE GOUY-CHAPMAN

Cabe pensar que las cargas del lado de la disolución están

distribuidas estadísticamente, y no de modo uniforme. Aparece así otro modelo de doble capa, propuesto por Gouy-Chapman en 1879. La distribución de los iones considera la carga del espacio de la interfase como la atmósfera iónica de la superficie del metal cargada y supone que los iones son cargas puntuales.

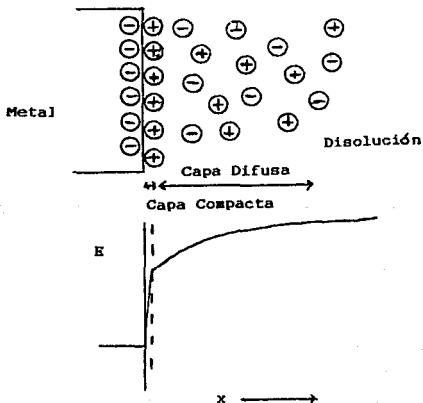
Al admitir que los iones son cargas puntuales, éstos pueden estar a una distancia cualquiera del metal, de modo que la repartición de carga es continua hasta su superficie. Esto no es correcto, como queda manifiesto por los valores de la carga de los iones, calculados mediante este modelo, los cuales resultan ser mucho más altos que los establecidos a partir de datos experimentales. La siguiente gráfica muestra el modelo de Gouy-Chapman.



1.3.3 MODELO DE STERN

Para evitar estas dificultades, Stern propuso en 1924, un modelo donde combina los dos anteriores; supone que los iones pueden llegar hasta una determinada distancia del metal, que define el llamado plano de máxima aproximación, la cual depende del radio de hidratación de los iones.

De este modo la doble capa queda dividida en dos regiones: la capa compacta, llamada también capa de Helmholtz o capa interna, que va desde el metal al plano de máxima aproximación, y la capa difusa, que se extiende desde este plano hasta el seno de la disolución. [1]



De esta forma, la representación que el modelo de Stern da de la variación de potencial a través de una interfase consta de dos

partes, de una región lineal, que corresponde a los iones adheridos al electrodo y de una región exponencial, en la cual los iones se encuentran sometidos a la influencia continua de las fuerzas eléctricas ordenadoras y de las fuerzas térmicas que tienden a producir desorden.

La forma en que puede parecerse el modelo de la doble capa al modelo de Helmholtz, sucede a concentraciones altas, cuando una capa de moléculas se adhiere al electrodo y la capa difusa se contrae, de tal forma que pierde su carácter difuso y las cargas serán localizadas en la cercanía del electrodo.

1.4 ADSORCIÓN

Este es otro fenómeno que aparece en la interfase, como consecuencia de fuerzas afines o electrostáticas que existen entre los iones y la superficie del electrodo, influenciando a los posibles pasos de la reacción que se lleva a cabo en esta zona.

La adsorción es la unión de entidades tales como moléculas o iones a la superficie del electrodo. La adsorción se divide en adsorción física o fisisorción y adsorción química o quimisorción. La adsorción física, es la tendencia general de los iones y moléculas a unirse débilmente a la superficie del electrodo, por fuerzas electrostáticas, debido a un campo creado entre ambas partes.

Si las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie, el fenómeno se denomina quimisorción y ocurre frecuentemente en el plano interno de Helmholtz. Generalmente es más fuerte que la adsorción no específica y es comparable con la fuerza de los enlaces químicos. Usualmente depende del potencial del electrodo, del material del electrodo y de la naturaleza de

las especies adsorbentes.

La adsorción física puede influenciar a las medidas electroanalíticas, dependiendo de si las especies adsorbidas son electroquímicamente activas. La adsorción de especies inactivas puede provocar que la superficie del electrodo sea menos accesible a especies activas y la alteración de la capacitancia de la doble capa del electrodo. [2]

1.5 CELDAS

Ya que se han acumulado estos conceptos básicos, procedemos a manejarlos de manera práctica en un aparato que además engloba a electrodos, electrolito soporte y un circuito eléctrico exterior.

Una celda electroquímica consiste básicamente de :

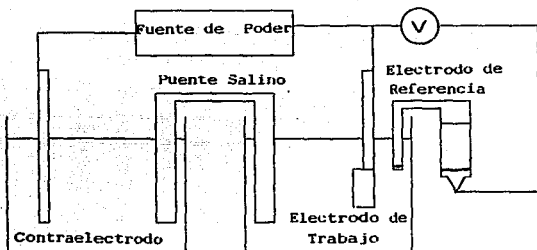
- electrodos (ánodo y cátodo)
- electrolito soporte
- conductor metálico al circuito exterior y
- conexión iónica (membrana o puente salino), aunque no siempre es necesaria, basta con que el circuito esté cerrado.

El electrodo donde tiene lugar la reacción de estudio, se llama electrodo de trabajo y está acoplado a un electrodo no polarizable (su potencial no cambia con la operación experimental y tiene comportamiento reproducible durante el experimento), llamado electrodo auxiliar, que actúa como electrodo de referencia.

Sin embargo a densidades de corriente altas, aparece una sobretensión (diferencia de potencial del electrodo a una corriente determinada y su potencial de equilibrio), que no permite el empleo de este electrodo auxiliar como de referencia.

Por esta razón y con objeto de que las medidas no sean

alteradas por otros fenómenos, es conveniente utilizar un tercer electrodo, situado en un compartimiento separado y conectado a la celda mediante un puente salino. Comúnmente se le llama electrodo auxiliar o contraelectrodo.



1.5.1 CELDAS ELECTROLÍTICAS Y GALVÁNICAS

Las celdas se clasifican en dos tipos: las electrolíticas y las galvánicas; en las primeras se aplica corriente para lograr ciertos efectos sobre una sustancia o para evaluar el material del electrodo y en las galvánicas se obtiene electricidad a partir de alguna reacción química.[1]

1.5.2 REDUCCIÓN ELECTROLÍTICA.

Los efectos que se vinculan a la reducción electroquímica son la acción de masas, concentraciones, temperatura de la reacción, velocidades de reacción, difusión y equilibrio entre las diferentes sustancias antes y después del experimento.

Los materiales que se reducen, pueden ser considerados como despolarizadores del cátodo, ya que evitan que la superficie del electrodo sea rodeada de cargas o de iones, que no permiten el flujo de materia que se va a reducir, hacia el electrodo.

Esta reducción puede proceder con una alta densidad de corriente, a un potencial mucho más negativo que el requerido para la reducción de hidrógeno. La rapidez de despolarización es muy importante en la reducción electrolítica, pues de ésta depende la velocidad de la reacción.

Los incrementos en la densidad de corriente, con sus correspondientes aumentos en la polarización catódica, provocarán que más iones H^+ se reduzcan por unidad de tiempo, con una rápida disminución de la capa del despolarizador alrededor del electrodo, surgiendo una tendencia de dejar incompleta la reducción y un alto porcentaje de la corriente se usará para la reducción del ion H^+ .

Para que el despolarizador se difunda más rápidamente y no afecte el potencial del cátodo, es conveniente hacer algunos cambios en la celda, tales como incrementos de temperatura, agitación u otros medios que causen que el despolarizador se difunda más efectivamente.[6]

1.5.3 ELECTRODOS

Los electrodos de una celda electrolítica son las terminales o polos, por los que la corriente entra y sale de la celda y en donde ocurren las reacciones electroquímicas. Una celda electrolítica básica consiste de un electrolito y dos electrodos (el ánodo y el cátodo). Durante el paso de corriente a través de un electrolito conductor, los constituyentes del electrolito se desplazan hacia los electrodos y toman parte en las reacciones de oxidación y reducción en los electrodos.

1.5.3.1 ÁNODO

En una celda electrolítica, el ánodo es el electrodo en el cual ocurre la oxidación. Los electrones abandonan la celda a

través del ánodo, y viajan al cátodo a través de la conducción metálica en un circuito externo. Dentro del electrolito, los aniones son atraídos al ánodo.

1.5.3.2 CÁTODO

El electrodo donde sucede la reducción, se denomina cátodo. Entre las reacciones que suceden en el cátodo, están la descarga de iones positivos, la formación de iones negativos y la reducción de elementos, de altos a bajos estados de valencia. Para ello, se utilizan electrodos metálicos en estado puro o de menor pureza.

1.5.3.3 ELECTRODO DE REFERENCIA

La medida de la fuerza electromotriz de un electrodo requiere del uso de un electrodo de referencia. Las características de un electrodo de referencia son:

- que el valor de su potencial no cambia durante la operación experimental y

- que muestra un comportamiento reproducible durante el curso del experimento.

Entre los electrodos más usados están el de calomel, Ag-AgCl y el electrodo normal de hidrógeno.

1.5.3.4 ELECTRODOS SEMICONDUCTORES

De una manera general, se define a los semiconductores, como materiales cuya resistividad se encuentra comprendida entre la de los aislantes ($10^{12}\Omega\text{cm}$) y la de los conductores ($10^{-5}\Omega\text{cm}$), es decir, que su resistividad tiene el rango de 10^{-2} a $10^8\Omega\text{cm}$ y cuya conductividad aumenta, al aumentar la temperatura. Esta definición resulta insuficiente, ya que algunos materiales conductores pueden tener una resistividad mayor que la de ciertos materiales semiconductores y la resistividad de los aislantes

disminuye al aumentar la temperatura.

1.5.3.4.1 TEORIA DE BANDAS DE ENERGÍA

Para poder definir de una manera más precisa lo que es un semiconductor, es necesario emplear alguno de los conceptos de la mecánica cuántica, como es la teoría de bandas de energía.

En general, los procesos de conducción observados en dispositivos contruídos con materiales semiconductores, son más difíciles de analizar que en el caso de dispositivos en los cuales los fenómenos de conducción se realizan en vacío. En este último caso se tienen siempre un sólo tipo de portadores de carga, que son los electrones, mientras que en el caso de los semiconductores siempre existen dos tipos de portadores de carga: los electrones y los huecos.

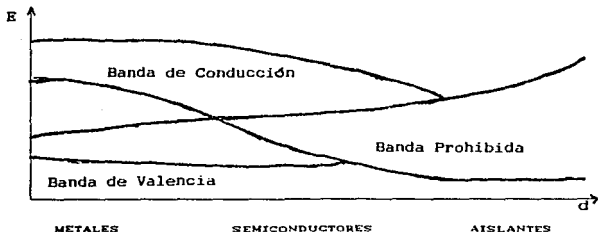
El modelo de bandas de energía, consiste en considerar que en el caso de un cuerpo sólido, las distancias que separan a sus diferentes átomos son muy pequeñas, lo que hace que exista una cierta interacción entre ellos.

En un sistema atómico, cuando la distancia entre los átomos es grande, se tiene un átomo aislado; cuando la distancia entre los átomos disminuye, los fenómenos de interacción entre ellos se acentúan y cada nivel de energía se divide en un gran número de otros niveles que constituyen bandas de energía.

Si se disminuye aún más el espacio entre los átomos, estas bandas se dividen en dos partes. A la parte inferior se le denomina Banda de Valencia y en condiciones normales, todos los estados cuánticos que posee, se encuentran ocupados por los electrones de valencia. A la parte superior, se le llama Banda de Conducción y normalmente, todos los estados que puede poseer, se

encuentran vacíos. La Banda que se sitúa entre las Bandas de Valencia y de Conducción, se le llama Banda Prohibida y no contiene ningún estado de energía que pueda ser ocupado por los electrones.

En los materiales conocidos como aislantes, la banda prohibida es muy grande ($>3.8\text{eV}$) y la energía que necesitan los electrones para excitarse de la banda de valencia a la de conducción es de tal magnitud, que antes de que esto suceda, ocurre la descomposición del material. La siguiente figura muestra esquemáticamente las bandas de energía en función de la distancia.



METALES

SEMICONDUCTORES

AISLANTES

BANDAS DE ENERGÍA EN FUNCIÓN DE LA DISTANCIA INTERATÓMICA.

Las bandas correspondientes a los niveles de energía de las capas inferiores, son en general mucho más estrechas que la de las capas superiores, ya que en ellas, los fenómenos de interacción son menos marcados que en los superiores.

A partir del modelo de bandas de energía, se puede comprender el mecanismo de conducción dentro de un sólido mediante el siguiente razonamiento:

Para que exista conducción dentro de un cuerpo sólido, es necesario que los electrones puedan pasar de un estado cuántico a

otro y esto no es posible cuando la banda de conducción se encuentra totalmente vacía y la de valencia totalmente llena. Sin embargo, si algunos electrones pueden pasar de la banda de valencia a la de conducción, podrán efectuar una serie de transiciones dentro de la banda de conducción, puesto que todos sus estados cuánticos están libres en condiciones normales. Cuando esto sucede, se dice que se tiene una conducción por electrones.

Existe otro tipo de conducción, al que se denomina conducción por huecos, que se origina en virtud de que los estados cuánticos dejados libres en la banda de valencia, por los electrones que puedan pasar a la de conducción, serán ocupados por otros electrones de la misma banda.

Es conveniente notar que en el primer caso, se considera el movimiento de un mismo electrón, mientras que en el segundo, el electrón que ocupa el hueco abandonado, dejará a su vez otro hueco que será ocupado por otro electrón y así sucesivamente, por lo que puede verse como si fuera el hueco el que se desplaza de un lugar a otro.[3]

Para que los fenómenos anteriores se realicen, es necesario que los electrones puedan atravesar la banda prohibida, para lo cual necesitan una energía superior a la anchura de esta banda. La energía necesaria para atravesar esta banda puede ser por ejemplo, de origen térmico o luminoso.

Los fenómenos de conducción dependerán esencialmente de la anchura de la banda prohibida, presentándose los siguientes casos:

- 1.- En los conductores, las bandas de valencia y de conducción se encuentran unidas, figura a), por lo que siempre existirá la posibilidad de que los estados libres de la banda de

conducción sean ocupados por los electrones de la banda de valencia y, por tanto, aún cuando la energía de los electrones sea muy pequeña, siempre existirá una cierta conducción eléctrica.

2.- En el caso de aislantes, las bandas de valencia y de conducción se encuentran separadas por una banda prohibida de una anchura muy grande, en comparación con la energía que los electrones pueden adquirir por agitación térmica a temperatura ambiente, fig. b).

3.- El caso de los semiconductores es intermedio de los dos anteriores; la banda de valencia y de conducción están separadas por una banda prohibida de una anchura comparable a la energía térmica que los electrones de la banda de valencia poseen a la temperatura ambiente (aprox. 2 eV), fig c), lo que permite que a temperaturas relativamente bajas pueda existir una cierta conductividad.

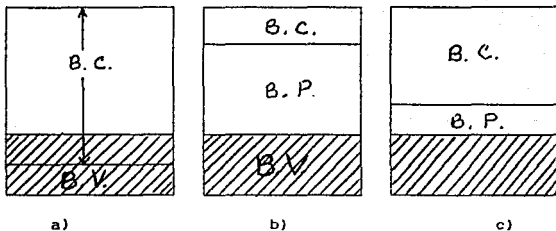


DIAGRAMA DE NIVELES DE ENERGÍA PARA VARIOS SÓLIDOS

a) CONDUCTOR b) AISLANTE ANCHO DE LA BANDA PROHIBIDA. E_g GRANDE RESPECTO A LA ENERGÍA DE AGITACIÓN TÉRMICA kT c) SEMICONDUCTOR ANCHO DE LA BANDA PROHIBIDA E_g DEL ORDEN DE LA MAGNITUD DE kT .

En el caso de los conductores, la conductividad disminuye al

aumentar la temperatura, debido a que la agitación térmica de los átomos de la red cristalina hace que disminuya la movilidad lineal de los electrones.

En el caso de aislantes y semiconductores, la conductividad aumenta, ya que el número de electrones que pueden atravesar la banda prohibida, crece al elevarse la temperatura y aun cuando su movilidad también disminuye, esta disminución no es lo suficientemente grande, como para que predomine sobre el primer efecto.

Un semiconductor perfecto es un aislante a la temperatura de cero absoluto; ya que ciertas imperfecciones son inevitables dentro de él, estas producen los portadores de carga eléctrica, que dan al cristal una cierta conductividad. Las principales causas productoras de imperfecciones son la energía térmica, la energía electromagnética y las impurezas químicas.

La energía necesaria para separar un electrón de una unión covalente, se llama energía de excitación y corresponde a la anchura de la banda prohibida. A temperatura ambiente, algunos electrones podrán separarse de sus uniones y moverse dentro del cristal. El lugar vacío dejado por un electrón, constituye un hueco, que podrá ser ocupado por otro electrón y así sucesivamente.

Algunas uniones pueden romperse por la energía de radiación de muy alta frecuencia. La creación de portadores de carga por la luz, está basada en el fenómeno anterior (efecto fotoeléctrico). Un par electrón-hueco se forma cuando un fotón de frecuencia determinada, cede su energía a un electrón de valencia, promoviéndolo a la banda de conducción.

Es conveniente señalar que sólo los fotones cuya energía E es superior a la anchura de la banda prohibida E_g del semiconductor, contribuyen a la formación de portadores de carga que pueden pasar de una banda a otra y producir una corriente eléctrica.

1.5.3.4.2 PORTADORES DE CARGA PRODUCIDOS POR IMPUREZAS QUÍMICAS

Introduciendo una pequeña cantidad de impurezas químicas dentro de un cristal semiconductor puro, es posible obtener un exceso de electrones o de huecos, dependiendo de la naturaleza de las impurezas.

Un semiconductor intrínseco tiene estructura perfecta y el número de electrones que ha migrado a la banda de conducción por excitación energética, es igual al número de huecos que hay en la banda de valencia. Como este material intrínseco no se encuentra en forma pura, entonces la cantidad de huecos no corresponde a la cantidad de electrones removidos de la banda de valencia.

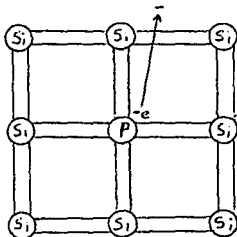
Hay otros materiales que sí se encuentran en forma pura y se les llama semiconductores extrínsecos. En un semiconductor extrínseco, la población de huecos puede superar a la de los electrones, en cuyo caso se dice que el semiconductor es de tipo p, porque los portadores mayoritarios son las cargas positivas (huecos). Análogamente, cuando en un semiconductor los portadores mayoritarios son los electrones (la población de estos es mayor que la de huecos), el semiconductor es de tipo n.

1.5.3.4.3 SEMICONDUCTOR TIPO N

Cuando a un elemento de la cuarta familia de la tabla periódica, se le introduce otro elemento de la quinta familia, los átomos de este último tomarán el lugar de algunos de los átomos del primer elemento dentro de su red cristalina. Cuatro de los

cinco electrones de cada átomo de la quinta familia, formarán uniones covalentes, con sus cuatro átomos vecinos del elemento de la cuarta familia. El quinto electrón de valencia quedará débilmente ligado al átomo al cual pertenece y su comportamiento será aproximadamente igual al de un electrón libre dentro del cristal.

La impureza que puede producir un electrón de esta forma, se denomina Donadora. La siguiente figura muestra esquemáticamente la estructura del cristal y al electrón libre.



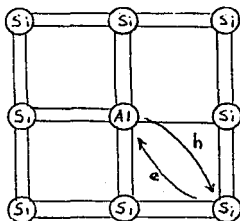
En un semiconductor tipo N los electrones producidos por las impurezas se denominan de origen extrínseco y a la temperatura ordinaria son mucho más numerosos que los portadores de origen intrínseco, producidos por la agitación térmica; pero cuando la temperatura aumenta, el número de portadores intrínsecos también crece y puede compararse al número de portadores extrínsecos.

Aunque a la temperatura de cero absoluto, la banda de valencia de los semiconductores está totalmente ocupada por electrones, y la banda de conducción permanece vacía, a temperaturas superiores a cero, un cierto número de electrones se

exitan y pasan a la banda de conduccion.

1.5.3.4.4 SEMICONDUCTORES TIPO P

Si a un elemento de la cuarta familia se le introduce como impureza un elemento de la tercera familia, los átomos de esta impureza ocuparán los lugares de algunos átomos del elemento de la cuarta familia (a estas impurezas se les llama aceptoras). Puesto que cada átomo de impureza tiene únicamente 3 electrones de valencia, una de las cuatro uniones de este átomo con los átomos de la cuarta familia quedará incompleta y podrá aceptar un electrón de otra unión, provocando de esta manera la generación de un hueco.



A la temperatura ordinaria todos los huecos pueden pasar a la banda de valencia, teniéndose además algunos electrones de dicha banda que puedan pasar a la de conducción.

La unión PN se forma cuando a lo largo de un cristal semiconductor se tienen dos tipos de conductividad diferente. Los electrones en la región N tienden a difundirse hacia la región P, de la misma manera que los huecos de P a N. Debido a esto en la región N vecina a la P va a aparecer un cierto número de cargas

positivas que corresponden a los átomos que han perdido algunos de los electrones que pasaron a la P; lo mismo sucede en la región P (huecos hacia N y cargas negativas descompensadas en la frontera).

1.5.3.4.5 NIVEL DE FERMI

Como consecuencia de la acumulación de cargas en esta zona de dos conductividades diferentes, aparecerá un campo E, que en un momento dado evitará que continúe la difusión. La presencia de este campo E, indica que la energía de los huecos en la banda de conducción de la parte P es inferior a la energía de ellos en la parte N sucediendo lo mismo en el caso de los electrones. Así, para pasar de un lado a otro de la unión, los portadores deben vencer una barrera de potencial V_b producida por el campo eléctrico de la unión. [3]

Puesto que las cargas eléctricas descompensadas se acumulan en las cercanías de la frontera entre P y N, el campo eléctrico se localizará en ésta región, cuya anchura es W , de manera que la barrera de potencial está dada por:

$$V_b = \int_0^W E dx \quad \text{FUNCIÓN FERMI-DIRAC.}$$

Esta función determina la probabilidad $f(E)$ de que el estado de energía E se encuentre ocupado por electrones. Para calcular f , se necesita primero conocer la energía E_f , llamada energía de Fermi. En general, para determinar la posición del nivel de Fermi, hay que recurrir al principio de neutralidad de cargas eléctricas, el cual indica que, en un semiconductor en equilibrio, el total de cargas negativas es igual al de cargas positivas.

La magnitud de la función $f(E)$ varía desde cero, cuando $E - E_f \gg kT$, hasta 1, cuando $E - E_f \ll kT$.

$$f(E) = 1 / \{1 + \exp [(E - E_f)/kT]\}$$

Cuando el número de niveles energéticos en la banda de conducción y en la banda de valencia son iguales, se tiene que el nivel de Fermi se encuentra en la mitad de la banda prohibida.

En estos semiconductores, la concentración n de electrones en la banda de conducción es igual a la concentración p de huecos en la banda de valencia. Igualando estas dos probabilidades, que tienen que ser iguales, se obtiene $E_f = E_g/2$.

Este resultado indica que el nivel de Fermi en un semiconductor intrínseco, está situado, a todas las temperaturas, en el centro de la banda prohibida.

1.5.3.5 PROCESOS DE ELECTRODO

Los procesos de intercambio de carga cuya transferencia tiene lugar entre dos fases, una de las cuales es un conductor electrónico (metal), y la otra un conductor iónico (disolución), se denominan procesos de electrodo y agrupan el conjunto de cambios que acompañan a dicha transferencia.

Estos procesos son muy variados, como por ejemplo:

- depósito de metales $Cd^{2+} + 2 e \rightleftharpoons Cd$
- desprendimiento de gases $2 H^+ + 2 e \rightleftharpoons H_2$
- disolución de metales $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2 e$
- intercambio electrónico $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$
- o reacciones acompañadas de intercambio protónico



La naturaleza de las reacciones de electrodo hace que se presenten características especiales que no se encuentran en las reacciones químicas comunes, ya que las reacciones químicas se interpretan como la ganancia, pérdida o intercambio de electrones y en general, las moléculas no reaccionan directamente con los

electrones, mientras que en las reacciones de electrodo, la interacción entre la especie electroactiva y el electrón se puede considerar directa, obligando a que la transferencia de carga tenga lugar en la superficie del metal.

Las reacciones de electrodo, son reacciones heterogéneas que suelen formar parte de un proceso de electrodo. Analizando los procesos de electrodo, se pueden distinguir los siguientes pasos posibles:

- 1) Transporte de las especies electroactivas hacia el electrodo por difusión, migración o convección.
- 2) Adsorción de las mismas en el electrodo
- 3) Transferencia de la carga
- 4) Desorción de los productos de reacción del electrodo
- 5) Difusión de los productos hacia del seno de la disolución
- 6) Reacciones químicas secundarias y
- 7) Formación de nuevas fases.

Cabe señalar que no siempre se cumplen todas las etapas en los procesos de electrodo, siendo necesario analizar la reacción para llegar a la secuencia correcta.[1]

1.5.4 CIRCUITO ELÉCTRICO EXTERIOR

Analizando el circuito eléctrico externo que une a los electrodos, se relacionan la corriente y cantidad de productos reducidos, por medio de las leyes de Faraday, pero para que la corriente pase a través de la celda, es necesario aplicar una diferencia de potencial por medio de una fuente de poder o potenciostato.

1.5.4.1 CORRIENTE

La corriente es probablemente, de todas las mediciones, la

más importante en la electroquímica. La unidad de corriente es el Ampere, es decir, el paso de un coulomb en un segundo a través del material conductor. Los intervalos en que se usa esta unidad están desde el ampere hasta el picoampere. Todos los métodos de la medida de la corriente, se basan en campos magnéticos inducidos por el paso de corriente.

Una corriente constante puede ser suministrada por fuentes de poder de corriente directa o de corriente alterna. Un galvanostato, es un sistema electrónico, que controla la corriente a través de la celda.

1.5.4.2 VOLTAJE

Voltaje, es un sinónimo del término diferencia de potencial. La diferencia de potencial entre 2 conductores metálicos se debe a que en uno de ellos, existe mayor cantidad de electrones, los cuales tienden a dirigirse al otro, como consecuencia de la diferencia de presión electrónica.

Para medir el voltaje se usa el voltímetro o un potenciómetro. La ventaja del potenciómetro sobre otros métodos para medir voltajes, es que casi no extrae corriente del circuito y por tanto no altera la medida del voltaje. El potenciómetro sirve para mantener una diferencia de potencial constante entre 2 electrodos.

1.5.5 ELECTROLITO SOPORTE

Con el fin de evitar la oxidación o la reducción en el electrodo de trabajo o de referencia durante las medidas, se añade un electrolito soporte al disolvente en gran exceso con respecto a la concentración de las especies estudiadas. Este electrolito es una sal inerte, soluble y tiene 3 funciones :

1) Lleva la mayoría de la corriente en la celda, puesto que su concentración es mucho más grande que cualquiera otra.

2) Mantiene constante la fuerza iónica; esto es necesario porque no debe cambiar la estructura de la interfase, ya que la reacción ocurre ahí.

3) Suprime el efecto de la migración de corriente para las otras especies, asegurando que la especie de interés llegue sólo por difusión. La corriente de migración es la corriente que surge como el resultado del movimiento de los iones causado por el campo eléctrico impuesto [2].

1.5.6 CANTIDAD DE CARGA

La cantidad de carga se mide en coulombs (C) o faradays (F). El coulomb es la cantidad de electricidad que corresponde al paso de corriente continua de un ampere durante un segundo a través del conductor. El número de coulombs (Q) que resultan del paso de corriente constante de I amperes durante t segundos está expresado por:

$$Q=It.$$

Para una intensidad de corriente variable, i, el número de coulombs viene dado por la integral:

$$i = \int Q dt .$$

El Faraday es la cantidad de electricidad que producirá la transformación química de un equivalente de la sustancia en el electrodo. Como el equivalente en una reacción de oxidación-reducción corresponde a la reacción llevada a cabo por un mol de electrones, el faraday es igual a la carga de $6.02E23$ electrones.

Asimismo, el faraday es equivalente a 96500 coulombs. Estas

definiciones permiten cuantificar la transformación química que se produce en el electrodo.

1.5.6.1 LEYES DE FARADAY

La extensión de una reacción de electrodo se puede establecer a partir de la carga transferida. Las leyes de Faraday dan la equivalencia entre la cantidad de materia transformada y la carga que ha pasado a través de la interfase. La transformación electroquímica de un mol de especie electroactiva requiere el paso de nF coulombs, donde n es el número de cargas intercambiadas y F es la constante de Faraday.

Si en el curso del proceso circula una corriente I durante un tiempo t , la carga transferida es It y la relación It/nF da el número de moles transformados durante el tiempo considerado.

De este modo, la extensión de la reacción viene relacionada con la corriente eléctrica que circula por el electrodo. La corriente implicada en una reacción de electrodo se llama corriente faradaica, para diferenciarla de la corriente no-faradaica correspondiente a la carga o descarga de la doble capa electroquímica.

1.6 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

El estudio de la cinética y el mecanismo de los procesos en el electrodo es el objetivo de la cinética electroquímica. En estos procesos ocurre la transferencia de carga a través de la interfase metal-disolución y llevan consigo cambios de la concentración de las especies implicadas en la interfase.

En consecuencia, las reacciones en el electrodo son afectadas por el transporte de materia hacia o desde el electrodo donde

tiene lugar la reacción. La cinética de un proceso electroquímico está gobernada por la etapa más lenta de las que integran el proceso global.

La velocidad de la reacción de electrodo se puede definir en términos del número de moles de especie electroactiva transformados por unidad de tiempo. Como la cantidad de sustancia transformada en el electrodo es proporcional a la carga transferida, resulta que la velocidad de la reacción es proporcional a la corriente, resultando :velocidad = I/nF (mol/s).

Ya que las reacciones de electrodo tienen lugar en la interfase metal-disolución, su velocidad depende del área de dicha interfase, refiriéndose por tanto, a la unidad de superficie, y se expresa en función de la densidad de corriente j , es decir, la corriente por unidad de superficie del electrodo, A/cm^2 .

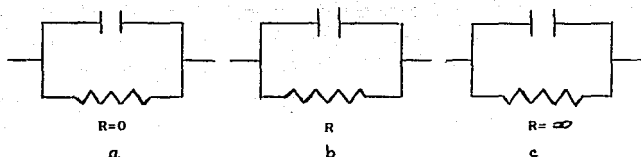
Al estudiar la velocidad de las reacciones de electrodo, se observa que el valor de dicha velocidad depende del potencial aplicado. Este fenómeno se puede interpretar teniendo en cuenta que el paso real de corriente a través de la interfase desplaza al electrodo de su condición de equilibrio, es decir, se polariza el electrodo.

1.6.1 POLARIZACIÓN

La polarización reúne un conjunto de efectos originados por el paso de corriente, que ocasionan un cambio de potencial del electrodo, con respecto a su valor de equilibrio.

Si el electrodo mantiene el valor de potencial, con el paso de corriente, se habla de un electrodo no polarizable: en cambio se tiene un electrodo polarizable cuando un aumento del potencial aplicado, no origina paso de corriente apreciable.

En la siguiente figura, está representado el equivalente eléctrico de un electrodo, consistente en un condensador y una resistencia conectados en paralelo.



Cuando el electrodo se comporta como si la resistencia fuera cero, no tienen lugar cambios de potencial con el paso de corriente y se tiene un electrodo no-polarizable. Pero si la resistencia fuera muy grande, no hay casi paso de corriente faradaica y el potencial toma un valor determinado, obteniéndose un electrodo polarizable.

La polarización nos informa de la diferencia entre el potencial del electrodo a una corriente determinada E y el potencial del mismo en condiciones de equilibrio E_e ; esta diferencia de potencial se define como sobretensión o sobrepotencial, η .

$$\eta = E - E_e$$

La sobretensión aparece como consecuencia de los fenómenos de polarización y es debida a algún paso lento de la reacción de electrodo, que conduce a un retraso del proceso global y el potencial se aparta de su valor de equilibrio, constituyendo la etapa determinante de la velocidad de reacción; por tanto, si el proceso total viene retrasado por la etapa de transferencia de carga, se tiene una sobretensión de transferencia de carga.

La variación de la concentración de especie electroactiva junto al electrodo respecto a su valor en el seno de la disolución origina un transporte de materia que puede constituir la etapa lenta del proceso y dar lugar a una sobretensión por difusión.

Cuando existe una reacción química acoplada a la reacción electroquímica y que retrasa el proceso global de modo que su velocidad viene controlada por la reacción química se origina una sobretensión de reacción.

Las sobretensiones de difusión y de reacción en algunas ocasiones se tratan juntas y se habla de sobretensión de concentración, pues ambas están relacionadas con la concentración en la interfase.

Por último, cabe considerar que la resistencia de la disolución origina, durante el paso de corriente, una caída óhmica de potencial que puede dar lugar a una sobretensión de resistencia, la cual suele presentarse cuando existe una capa poco conductora entre el metal del electrodo y la disolución.[1]

1.6.2 ECUACIÓN DE BOTLER-VOLMER

En cinética electroquímica, una ecuación fundamental relaciona la densidad de corriente con el sobrepotencial aplicado, llamada Ec. de Botler-Volmer:

$$j = j_0 [\exp(-\beta n F \eta / RT) - \exp\{(1-\beta) n F \eta / RT\}]$$

donde:

J es la densidad de corriente total

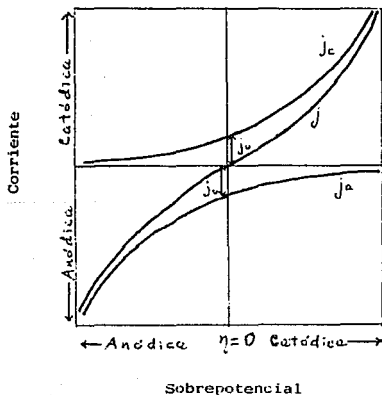
j_0 es la densidad de corriente de intercambio

β es el factor de simetría

La j_0 describe la cinética del sistema en equilibrio, en cuanto mide la velocidad de transferencia de carga de la forma

oxidada y de la forma reducida cuando no hay paso de corriente neta en la interfase. El parámetro β , da cuenta de la simetría de la barrera de potencial, por eso se le llama factor de simetría de la reacción de transferencia de carga, y su valor oscila entre 0.4 y 0.6, siendo el más común 0.5.

De acuerdo con la Ec. de Butler-Volmer, resulta que la velocidad de la transferencia de carga, esto es, el paso de corriente a través de la interfase, está gobernada por el sobrepotencial. La siguiente figura representa la variación de las densidades de corriente catódica, anódica y total vs. η .



CAPITULO DOS
MATERIA PRIMA Y
PRODUCTO MAYORITARIO

2 MATERIA PRIMA Y PRODUCTO MAYORITARIO

En este capítulo se tratará de abarcar todo lo referente a nuestra materia prima principal (CO_2) y al metanol, por ser el producto mayoritario, tomar ciertas precauciones en su manejo y hacer notar su importancia de los usos industriales que tienen estos compuestos.

2.1 DIÓXIDO DE CARBONO

Es un gas incoloro, de olor picante y de sabor ácido. El CO_2 es un subproducto de muchos procesos comerciales, producción sintética de amoníaco, producción de H_2 , fermentación y la reacción de ácido sulfúrico con dolomita, entre otros. Generalmente se encuentra como una mezcla de gases; el CO_2 se separa, se recupera y se prepara para su uso comercial como sólido (hielo seco), líquido o gas.

El CO_2 también se encuentra en los productos de combustión, como producto del metabolismo de los animales y en pequeñas cantidades, 0.03 % en volumen en la atmósfera.

2.1.1 USOS

Dentro de sus varias aplicaciones, está la carbonatación de bebidas, producción química, contra incendios, conservación de alimentos, en invernaderos, en operaciones de minería, trabajo terapéutico y de soldadura.

No es muy reactivo a temperaturas ordinarias. En agua, forma el ácido carbónico H_2CO_3 , teniendo su primera constante de disociación, un valor de $3.5\text{E}-7$ y la segunda de $4.4\text{E}-11$.

2.1.2 QUÍMICA AMBIENTAL DEL CO_2 .

El CO_2 juega un papel importante en el medio ambiente. Es un

constituyente de la atmósfera y como tal es un ingrediente necesario en el ciclo de los animales y las plantas.

En el metabolismo animal, el oxígeno de la atmósfera reacciona con los azúcares del cuerpo para producir energía de acuerdo a la siguiente fórmula:



El subproducto CO_2 es liberado a la atmósfera y éste es tomado por las hojas de las plantas. Utilizando la luz, el CO_2 reacciona con el agua en presencia de enzimas, para producir azúcar. Esta reacción se conoce como fotosíntesis y es inversa a la anterior.

En cuanto al nivel de CO_2 en la atmósfera, éste ha aumentado considerablemente, ya que se queman grandes cantidades de combustibles fósiles. Hay una fuerte evidencia, de que la rapidez de liberación de CO_2 a la atmósfera es más grande que la capacidad de asimilación de la tierra por éste.

Los efectos que ya se perciben, resultan en un calentamiento de la atmósfera, ocasionando por consiguiente el derretimiento de las zonas polares, causando un aumento en el nivel del mar; también podría cambiar los patrones de circulación de aire, alterando las zonas de lluvia, haciendo desiertos de tierras cultivables o viceversa.

2.1.3 TOXICIDAD

Este gas tiende a concentrarse en lugares bajos, ya que es 1.5 veces más pesado que el aire. Un 5 % en volumen de CO_2 en el aire, causa un triple incremento en la rapidez de respiración y una exposición prolongada a concentraciones más altas que un 5% en volumen, puede causar pérdida del conocimiento o la muerte. Por

tanto debe haber una buena ventilación para prevenir la acumulación del CO₂.

2.2 METANOL

De los posibles productos que pueden ser sintetizados por medio de la reducción electroquímica del dióxido de carbono, el Metanol es el que tiene mayores probabilidades, pero no hay que descartar al ácido fórmico ni al formaldehído.

2.2.1 METANOL COMO ANTICONGELANTE

Nuestro interés se centrará en el metanol, puesto que su importancia radica en que tiene la doble función de ser tanto materia prima para producir otros compuestos, como producto del presente estudio, el cual, con ciertas modificaciones en su composición (ya que sale en solución acuosa), puede servir por ejemplo, como anticongelante para la industria automotriz, entre otros usos. En este caso, cualquier anticongelante debe satisfacer muchos requerimientos, tales como :

1) La capacidad para bajar el punto de congelamiento del agua a las más bajas temperaturas, como las que ocurren en invierno.

2) Una estabilidad química satisfactoria y de servicio y la habilidad de proteger el sistema de enfriamiento de la corrosión y depósitos.

3) La ausencia de efectos indeseables en la máquina enfriante y de transferencia de calor.

4) Mínimo efecto en elastómeros.

5) Bajo costo.

6) Mínimo efecto en la superficie.

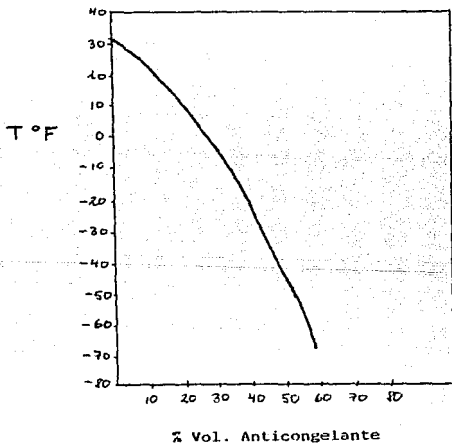
7) Una mínima viscosidad aceptable, a bajas temperaturas.

8) Un bajo coeficiente de expansión.

9) Utilidad durante la estación de invierno, al menos.

10) Que sea fácil de revisar su punto de congelamiento.

Además, entre otras propiedades deseables, se encuentran: baja toxicidad, olor aceptable, características adecuadas de su punto de ebullición, bajo en la formación de espuma y en pérdidas por operación y que sea inflamable. La siguiente gráfica muestra la capacidad anticongelante del metanol en medio acuoso.



2.2.2 PRODUCCIÓN Y PROCESOS

El método más antiguo para la producción de metanol era la destilación destructiva de la madera, cuya tecnología se hizo

obsoleta con el desarrollo de la vía sintética, a partir de hidrógeno y óxidos de carbono en la mitad de los años 20. El metanol también se produjo como uno de los productos de la oxidación de hidrocarburos no catalítica, práctica descontinuada desde 1973. El metanol también se puede obtener como un subproducto de la síntesis de Fisher-Tropsch.

La producción moderna del metanol, a escala industrial se basa exclusivamente en la síntesis de mezclas presurizadas de H_2 , monóxido de carbono y dióxido de carbono, en presencia de catalizadores heterogéneos metálicos. Las presiones más bajas que se manejan están entre 50 a 100 atmósferas, hasta ser tan altas como de 250 a 350 atm.

A medida que fue avanzando la tecnología y el conocimiento de los catalizadores, las presiones que se manejaban, bajaron sustancialmente; ahora se trabaja en un intervalo de 80 a 100 atm., con capacidades de 1000 a 2000 ton/día.

2.2.3 PROPIEDADES FÍSICAS DEL METANOL

Peso Molecular	32 g/mol
Gravedad Específica 20/20°C	0.7924
Capacidad Calorífica	0.6 cal/g °C
Presión de vapor	12.8 kPa
Viscosidad @ 20°C	0.59 cP
Temperatura Crítica	239.43 C
Presión Crítica	8096 kPa
$\Delta H_{form. liq. @ 20 c}$	-293.03 kJ/mol
$\Delta G_{form. liq. @ 25 c}$	-166.81 kJ/mol
$\Delta H_{combustión}$	22662 J/g

Punto de Congelación	puro:	-97.7°C
	50% Soln.	-44.5°C
Punto de Ebullición		64.5°C
Densidad		0.78663 g/ml

El metanol es purificado por medio de la destilación y su pureza necesita el uso de 2 ó 3 columnas de destilación, dependiendo del grado de pureza que se necesite.

2.2.4 MANEJO Y ALMACENAMIENTO

El metanol puede ser almacenado en equipo de acero al carbón. Los tanques de almacenamiento deben ser construídos con un techo interno flotante, con una capa de gas inerte para minimizar las emisiones de vapor. Por la flamabilidad del producto, los tanques se cercan en un dique y se protegen por un sistema extinguidor de fuego tipo espuma.

Nunca se debe usar aire comprimido para cargar o descargar al producto, es preferible usar algún gas inerte.

2.2.5 TOXICIDAD

El efecto más conocido y frecuente es la ceguera, como resultado de la ingestión de este alcohol. Entre los síntomas iniciales están la: fatiga, debilidad, náusea, dolor de cabeza, mareos y dolores abdominales.

2.2.6 USOS

Se usa para producir formaldehído, metilterbutiléter (MTBE), ácido acético vía carbonilación del MeOH, metacrilato de metilo, metilaminas, halogenuros de metilo, tereftalato de dimetilo, como solvente y combustible. También se ha usado como mejorador del octanaje de gasolinas, junto con otros compuestos.[4]

CAPITULO TRES PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

VARIABLE A ESTUDIAR

Este trabajo tiene como enfoque primordial, el analizar el efecto del material del electrodo en la producción de compuestos orgánicos y al hacer cada electrólisis, se contemplan las condiciones de todo el sistema, tales como el electrolito soporte, el volumen de cátodo, el pH, el tiempo, potencial y densidad de corrientes.

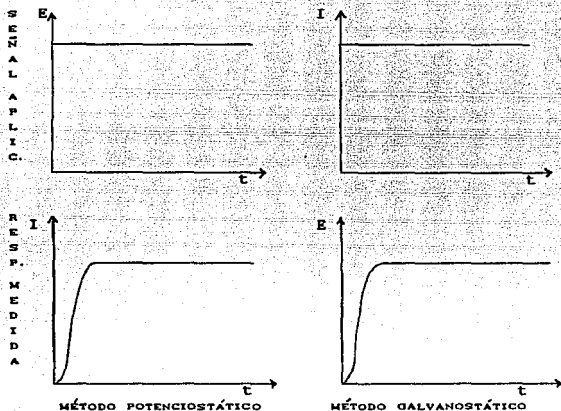
Los únicos parámetros que se mantuvieron constantes durante todas los experimentos fueron la Temperatura ambiente y la Presión atmosférica, sin embargo, hubiera sido conveniente para ciertos experimentos, poder apreciar el comportamiento del sistema a diferentes Temperaturas.

3.1 MÉTODOS DE ESTUDIO DE REACCIONES EN ELECTROQUÍMICA

La forma en que se puede estudiar una reacción electroquímica, es relacionando experimentalmente la corriente con el potencial. Dependiendo del estímulo que se le aplique al sistema y del efecto que se obtenga, el método de estudio será potencioestático o galvanostático, siendo ambos Métodos Directos.

En el primero, se fija el potencial del electrodo de trabajo, cuyo valor permanece constante durante el experimento y se registra la intensidad de corriente correspondiente. En el otro método, se opera a corriente constante y se mide el potencial del electrodo de trabajo en estado estacionario con respecto a un electrodo de referencia. En ambos métodos el potencial medido incluye la caída óhmica de potencial y para calcular la sobretensión hay que conocer el valor de potencial de equilibrio.

La siguiente figura muestra las características de los dos métodos.



Las condiciones de todos los experimentos, se adecuaron con base a la bibliografía expuesta al final del trabajo, con algunas variantes, por ejemplo: el volumen del catolito, el flujo de CO_2 , la corriente impuesta a la celda y el tipo de membrana que une a los compartimentos.

Para el presente estudio se utilizó el método potencioestático, ya que a la celda se le aplica una diferencia de potencial, y se mide la corriente resultante. Esta corriente dependerá del área del electrodo de trabajo, del área del contraelectrodo y de la concentración del electrolito soporte.

3.2 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS.

Todas las disoluciones se prepararon con agua destilada y desionizada, con el fin de evitar que las impurezas pasen a la solución, pues el análisis cromatográfico es muy sensible.

Para el catolito, las soluciones son concentradas (0.5M) en los primeros experimentos y las siguientes se diluyen (0.1M), para ahorrar sal del electrolito soporte. Se prueba con NaHCO_3 0.1 M y después con Na_2SO_4 0.1 M.

Se cambió la solución del anolito por hidróxido de sodio, para provocar la descomposición del anolito y de esta forma asegurar que circulara la corriente por el circuito.

Las disoluciones ácidas, se prepararon de la siguiente manera:

-A la disolución de bicarbonato de sodio o a la de sulfato de sodio, se le agregan mililitros de ácido sulfúrico conc. por la pared y se agita.

-Con el pHmetro Jenway, se controlan los mL de ácido, hasta que el pH disminuya a 3.4.

3.3 MATERIAL DE LOS ELECTRODOS

El material de los electrodos metálicos, se limpió siempre con ácido clorhídrico diluido y después se lijó.

Para asegurar que las burbujas del gas en cuestión tuvieran un mayor tiempo de residencia en la superficie del metal, se le adaptó un capuchón al electrodo. Este tiene pocas perforaciones, con el fin de retenerlas y permitir al gas que salga, ya que de otro modo se podría llenar el capuchón de gas y no permitiría la coexistencia de las tres fases (sólido, líquido y gas).

El aparato que controla automáticamente la perturbación

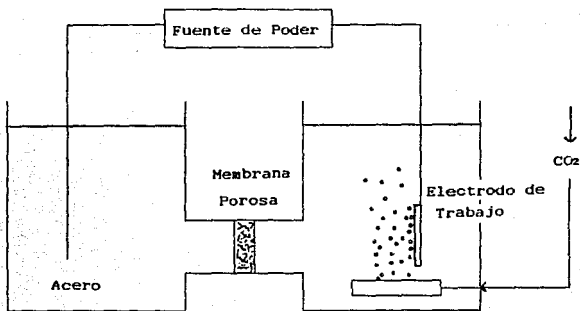
impuesta al sistema en estudio, se llama potencioestado, y consiste de un circuito electrónico con un amplificador operacional, conectado de manera que la salida de corriente depende de la diferencia de potencial aplicada entre sus dos entradas.

Sin embargo, se utiliza una fuente de poder en lugar del potencioestado, puesto que elimina el uso de un electrodo de referencia y demás conexiones.

El estudio cinético de la reducción del dióxido de Carbono, se sigue por medio de la extracción de alícuotas de la solución electrolizada, utilizando el electrodo que dé los mejores resultados y analizando las mismas por cromatografía de gases.

3.4 CELDA

El celda que se usó fue de tipo H, con una membrana porosa en medio de los compartimientos (anolito y catolito). La siguiente figura muestra esquemáticamente la celda que se usó.



3.5 EQUIPO

- 1 Tanque de CO₂, gas especial, grado instrumentos, 99.99%.
- 1 Fuente de Poder Philips, Mod. PE 1536 DC, 20V-2A.
- 1 Celda tipo H
- 1 pHmetro Jenway Mod. PHM 6 con su electrodo de vidrio combinado
- 1 Multímetro ER Mod. MU-101 con cables de prueba.
- 1 Desionizador de Agua Destilada Manostat Ministaltic Pump.
- 1 Balanza Electrónica Mettler Mod. PC 400.

3.6 MATERIAL

- 3 Vasos de precipitado de 500 ml.
- 2 Vasos de precipitado de 100 ml.
- 1 Espátula
- 1 Vidrio de Reloj
- 1 Agitador
- 1 Matraz Aforado de 1000 ml.
- 2 Matraz Aforados de 500 ml.
- 1 Matraz Kitasato de 500 ml.
- 1 Pizeta
- 1 Pipeta 10 ml.
- 1 Probeta de 1000 ml.
- 1 Probeta de 100 ml.
- 1 Cerámica Porosa para separar los compartimientos y que permite el paso de corriente a través de toda la celda.
- 1 Burbujeador
- 1 Capuchón de plástico
- 1 Tubo de vidrio en U

- 1 Pinzas Largas
- Lija de grano fino y de grano grueso.
- Frascos de vidrio para recolectar las muestras
- Alambre grueso de acero
- Cables con salmanes
- Mangueras

3.7 ELECTRODOS DE TRABAJO METÁLICOS

- Alambre delgado de Cobre enredado
- Placa de Cobre
- Placa de Hierro
- Placa de Plomo
- Placa de Zinc
- Barra Cilíndrica de Grafito

3.8 ELECTRODOS DE TRABAJO SEMICONDUCTORES

- Sulfuro de Cadmio con 10% de Fe_2O_3 a 650°
- Sulfuro de Cadmio con 15% de Fe_2O_3 a 620°
- Sulfuro de Cadmio con 10% de FeS a 650°
- Titanato de Hierro
- Óxido de Hierro III
- Disulfuro de Wolframio a 700°

3.9 REACTIVOS

- Sulfato de sodio R.A.
- Bicarbonato de sodio R.A.
- Hidróxido de sodio R.A.
- Acido Sulfúrico concentrado.
- Agua destilada
- Agua Desionizada
- Acido Clorhídrico diluido

3.10 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este es el desarrollo experimental del estudio de reducción electroquímica del dióxido de carbono.

Primero se procede con la electrólisis a potencial controlado de 2 Volts, continuando otras electrólisis a 5 Volts, utilizando sólo a los electrodos metálicos, midiendo en ambas la corriente resultante. Este aumento de potencial se hace para dilucidar si hay aumento de producto. Se controla el volumen del catolito y que el tiempo sea de 3 horas para todos los experimentos.

En Segundo lugar, se escogen a los electrodos metálicos que den la máxima cantidad de metanol y se trabaja a pH bajos (aproximadamente 3.45). Estos son Cu placa, Cu enredado, Zinc y Plomo.

También se realizan experimentos usando a los materiales semiconductores, a pH bajo y con iluminación natural.

Se continúa trabajando con los electrodos metálicos, pero cambiando el electrolito soporte (Sulfato de sodio 0.1 M), con las mismas condiciones, puesto que los resultados de los semiconductores mostraron que no fueron tan efectivos como los anteriores.

En Tercer lugar, se realiza una electrólisis con el electrodo de Zinc, pero extrayendo alícuotas cada media hora, para seguir la cinética de producción del metanol. Cada alícuota extraída debe ser de menos de un mililitro, con el fin de no alterar el volumen del catolito.

3.10.1 SECUENCIA PARA LA REALIZACIÓN DE CADA ELECTRÓLISIS.

1.-Desionización del agua destilada.

- 2.-Preparación de Solución para el Catolito y para el Anolito.
- 3.-Preparación de los Electrodo:
 - 3.1-Limpiar el electrodo de Trabajo en HCl dil. y después Lijarlo.
 - 3.2-Colocarlo en su Capuchón.
 - 3.3-Colocarlo en el compartimiento del catolito.
 - 3.4-Lijar el contraelectrodo de acero y alojarlo en el anolito.
- 4.-Preparación de la Fuente de Poder y del Multímetro.
- 5.-Preparación de los cables con caimanes.
- 6.-Conectar el electrodo de Trabajo a la terminal Negativa y el contraelectrodo a la terminal Positiva de la fuente de Poder.
- 7.-Llenar cada compartimiento, cuidando en especial el volumen del catolito.
- 8.-Ajuste de la fuente de Poder a 2 v con el multímetro.
- 9.-Abrir el flujo de CO₂ y ajustarlo de forma que coexistan las tres fases.
- 10.-Medir en la Celda directamente el ΔV y la corriente con el multímetro y volver a ajustar si es necesario.
- 11.-Tomar el tiempo de inicio.

CAPITULO CUATRO
RESULTADOS Y DISCUSION

RESULTADOS

Las muestras electrolizadas se analizaron por Cromatografía de Gases. Este análisis de las muestras se enfocó a la fase acuosa, puesto que fue más fácil su recolección comparada con una muestra gaseosa.

4.1 CROMATOGRAFÍA DE GASES

La base del proceso está dentro de la columna de separación, la cual es usualmente una tubería de diámetro pequeño, empacada con una cama estacionaria de gran superficie.

El nombre de cromatografía de gas indica que la fase que se mueve es un gas. Cromatografía de gas-sólido es el término aplicado al proceso donde la fase estacionaria es un adsorbente sólido activo. Cromatografía de gas-líquido, tiene como fase estacionaria, un líquido distribuido sobre la superficie de un soporte sólido. Los procesos básicos responsables de las separaciones son adsorción y separación.

En el método de cromatografía de gas, una corriente de gas transportador, fluye a través de la columna, acarreando la muestra que se inyecta. La separación de los componentes que comprende la muestra, es por la diferencia de las múltiples fuerzas por las cuales los materiales de la columna tienden a retener a cada uno de los componentes. Esta retención puede ser por adsorción, solubilidad, ligaduras químicas o polaridad.

Al salir de la columna, la fase gaseosa entra inmediatamente a un detector contiguo. Aquí los componentes individuales registran una serie de señales, que aparecen como una sucesión de picos arriba de la línea base, en la curva registrada o

cromatograma.

El área de cada pico es una indicación cuantitativa del componente; el tiempo entre la inyección y la aparición de los picos sirve para identificarlo.

En un cromatograma, la distancia desde el punto de inyección de la muestra en el eje del tiempo, al pico de un componente eluido emergiendo de la columna, se llama tiempo de retención para dicho componente. Este es una función de la temperatura de la columna, la velocidad del transportador y de la afinidad que existe entre el componente y la fase estacionaria.

Básicamente todos los cromatógrafos de gas consisten de 6 partes:

- 1)Regulador de presión y medidor de flujo para el abastecimiento del gas transportador.
- 2)Un sistema de inyección de la muestra.
- 3)La columna de separación.
- 4)El compartimiento térmico
- 5)Sistema de Detección y
- 6)Un registrador integrador con algún dispositivo indicador del rendimiento del detector.

La forma en que se transporta la muestra a través de la columna, es por medio de nitrógeno, helio o cualquier gas inerte; esto, con el fin de evitar que estos gases no reaccionen con la fase adsorbente y que no sean detectados. Hay varios tipos de detectores, los cuales se escogen de tal forma que no detecten al agua u otro compuesto en especial.

El Cromatógrafo de Gases es un equipo HP 5890, con un Detector de Ionización de Flama; la columna es HP-20M (Carbowax

20-M) $10m \times 0.53 \text{ mm} \times 1.33 \mu\text{m}$; la fase móvil es nitrógeno con un tiempo de retención de 0.36 min. La Temperatura del Inyector y del detector es de 210°C . El aparato se programó, de tal forma que la columna esté a una temperatura de 60°C durante 3 min., después elevar la temperatura $20^{\circ}/\text{min}$. y finalice a 210°C durante 2 min., para evacuar todos los componentes y que no interfieran con el siguiente análisis.

Se determinó metanol por el método de estándar externo, el cual consiste en inyectar una solución de concentración conocida, que en este caso fueron de 0.05 μl de metanol por ml de disolución, 0.1 $\mu\text{l}/\text{ml}$ y 0.2 $\mu\text{l}/\text{ml}$ y después inyectar las muestras a analizar. Para este tipo de columna se recomienda inyectar muestras neutralizadas, ya que los pH bajos afectan la columna.

4.2 OBSERVACIONES

En general, se observaron las siguientes situaciones al realizar las electrólisis:

Durante el transcurso de la electrólisis, en el compartimiento del anolito, el contraelectrodo de acero lijado se atacó en su superficie, de tal forma que, cuando se utilizaba como anolito el bicarbonato de sodio, se adhería al mismo un precipitado. Este tenía apariencia de tela blanca muy delgada, y no se identificó. Cuando se usaba como anolito a una disolución de hidróxido de sodio, se formaba un precipitado verde, el cual se identificó como hidróxido de hierro II.

El flujo de CO_2 que se introducía a la celda, se tuvo que medir posteriormente, ya que el regulador comenzaba a marcar el flujo después de 5 l/min y el experimento requería de menos flujo.

Al momento de operar el experimento, el flujo se adecuaba de tal forma que no produjera un burbujeo excesivo, ya que no daba tiempo de que reaccionara con la superficie del electrodo.

Este flujo se midió por medio del desplazamiento de agua, contra el tiempo, en una probeta de 250 ml e invertida en una cuba con agua, a la cual se le introdujo el flujo de CO_2 . Se hicieron 10 determinaciones y el flujo resultó ser 3468.2 ml/min.

Se cambió la celda con el fin de disminuir el volumen de catolito, ya que las muestras estaban muy diluídas y el análisis cromatográfico no daba resultados representativos, quedando el volumen final en 300 ml, lo suficiente para cubrir a los electrodos.

Se tuvieron algunos problemas con el dispositivo burbujeador, ya que en las primeras electrólisis, se utilizó una esfera burbujeadora para peceras, que se erosionó y al final de su vida útil, entregaba burbujas de mayor tamaño que al inicio. Cuando se cambió de celda, se empleó un burbujeador diferente, perteneciente a una celda de corrosión, logrando un burbujeo más uniforme y efectivo.

El electrodo de cobre enredado se hizo para retener a las burbujas del gas y de esta forma prolongar un mayor tiempo de contacto entre el metal y el gas, ya que al ir ascendiendo, sigue interaccionando con más material.

En la siguiente tabla se muestran varias características de las electrólisis llevadas a cabo, para todos los electrodos, tanto metálicos como los semiconductores, notándose que estos últimos no resultaron tan buenos como los primeros.

TABLA CON CARACTERÍSTICAS DE ELECTROLISIS

Cu enredado

MUESTRA	AREA cm ²	I mA	J mA/cm ²	V volts	tiempo hr.	Catolito	Vol. ml	Cat. pH	ppm MeOH	Electrodo Limpiado
M-1	64.8	145	2.23	12	3	NaHCO ₃ 0.5 M	900	8	3.2	No
M-5	64.8	600	9.25	2	3	NaHCO ₃ 0.5 M	950	8	113.9	Si con HCl
M-26	64.8	714	11.0	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	240	3.4	114.8	Si con HCl
M-31	64.8	574	8.85	3	3	Na ₂ SO ₄ 0.1 M	240	7	78.40	Si con HCl
M-14	64.8	582	8.98	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	260	3.4	53.06	Si con HCl

Cu placa

MUESTRA	AREA cm ²	I mA	J mA/cm ²	V volts	tiempo hr.	Catolito	Vol. ml	Cat. pH	ppm MeOH	Electrodo Limpiado
M-2	13.5	864	65.4	2	2	NaHCO ₃ 0.5 M	900	8	17.3	no
M-6	13.5	830	61.1	2	3	NaHCO ₃ 0.5 M	900	8	3.9	si
M-16	13.5	505	37	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	268	3.2	53.85	si
M-28	13.5	563	41.4	2	3	Na ₂ SO ₄ 0.1 M	255	7.1	80.78	si

Pb

MUESTRA	AREA cm ²	I mA	J mA/cm ²	V volts	tiempo hr.	Catolito	Vol. ml	Cat. pH	ppm MeOH	Electrodo Limpiado
M-3	22.2	700	31.4	2	3	NaHCO ₃ 0.5 M	900	8	18.4	no
M-7	22.2	660	29.6	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	900	8	128.3	si
M-11	22.2	3610	117	5	3	NaHCO ₃ 0.1 M	700	8	19.6	si
M-27	22.2	642	28.8	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	330	3.3	65.73	si
M-30	22.2	652	29.3	2	3	Na ₂ SO ₄ 0.1 M	250	7	84.74	si
M-15	22.2	580	26.1	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	277	3.4	31.68	si

Cr

MUESTRA	AREA cm ²	I mA	J mA/cm ²	V volts	tiempo hr.	Catolito	Vol. ml	Cat.	pH	dpm MeOH	Electrodo Limpiado
M-8	16.5	694	53.8	2	3	NaHCO ₃ 0.5 M	900	8	276.3	si	
M-10	16.5	2340	153.	5	3	NaHCO ₃ 0.1 M	900	8	17.4	si	
M-24	16.5	485	29.2	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	287	3.4	148.8	si	
M-25	16.5	616	37.1	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	300	8	125.1	si	
M-29	16.5	640	38.5	2	3	Na ₂ SO ₄ 0.1 N	305	7.1	31.66	si	
M-12	16.5	650	40	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	300	8	59.4	si	
M-13	16.5	574	34.7	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	292	3.4	75.24	si	
M-33	16.5	665	40.3	2	0.5	NaHCO ₃ 0.1 M	300	3.3	34.05	si	
M-34	16.5	665	40.3	2	1	NaHCO ₃ 0.1 M	300	3.3	15.84	si	
M-35	16.5	665	40.3	2	1.5	NaHCO ₃ 0.1 M	300	3.3	69.49	si	
M-36	16.5	665	40.3	2	2	NaHCO ₃ 0.1 M	300	3.3	106.1	si	
M-37	16.5	665	40.3	2	2.5	NaHCO ₃ 0.1 M	300	3.3	98.2	si	
M-38	16.5	665	40.3	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	300	3.3	55.24	si	
M-39	16.5	665	40.3	2	3.5	NaHCO ₃ 0.1 M	300	3.3	26.13	si	

Fe

MUESTRA	AREA cm ²	I mA	J mA/cm ²	V volts	tiempo hr.	Catolito	Vol. ml	Cat.	pH	dpm MeOH	Electrodo Limpiado
M-4	15.7	820	52.1	2	3	NaHCO ₃ 0.5 M	900	8	22.6	si	
M-9	15.7	2740	174	5	3	NaHCO ₃ 0.5 M	900	8	6.8	si	

C grafito

MUESTRA	AREA cm ²	I mA	J mA/cm ²	V volts	tiempo hr.	Catolito	Vol. ml	Cat.	pH	dpm MeOH	Electrodo Limpiado
M-27	2.11	539	255	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	260	3.4	53.85	-	
M-22	2.11	483	229	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	163	4.7	37.22	-	

ELECTRODOS SEMICONDUCTORES

MUESTRA	AREA cm ²	CdS con 10% Fe ₂ O ₃ a 250°C				ml	pH	ppm Electrodo MeOH Limpio	
		mA	mA/cm ²	Volts	tiempo				
M-17	1.22	465	377	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	205	3.5	-

MUESTRA	AREA cm ²	CdS con 10% Fe ₂ O ₃ a 250°C				ml	pH	ppm Electrodo MeOH Limpio	
		mA	mA/cm ²	Volts	tiempo				
M-18	1.15	400	347	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	200	3.5	-

MUESTRA	AREA cm ²	CdS con 15% Fe ₂ O ₃ a 220°C				ml	pH	ppm Electrodo MeOH Limpio	
		mA	mA/cm ²	Volts	tiempo				
M-19	1.15	510	443	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	200	3.5	-

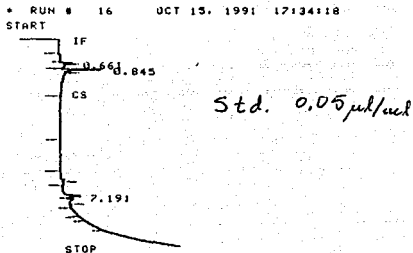
MUESTRA	AREA cm ²	CdS con FeS				ml	pH	ppm Electrodo MeOH Limpio	
		mA	mA/cm ²	Volts	tiempo				
M-20	1.15	494	427	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	200	3.4	-

MUESTRA	AREA cm ²	FeTiO ₃				ml	pH	ppm Electrodo MeOH Limpio	
		mA	mA/cm ²	Volts	tiempo				
M-21	0.93	518	521	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	150	3.5	3.106

MUESTRA	AREA cm ²	WS ₂				ml	pH	ppm Electrodo MeOH Limpio	
		mA	mA/cm ²	Volts	tiempo				
M-22	1.37	741	540	2	3	NaHCO ₃ 0.1 M	190	3.4	14.25

4.3 CROMATOGRAMAS

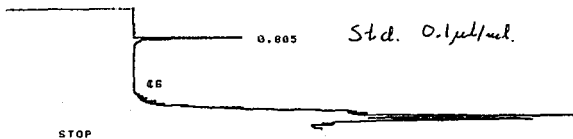
En los siguientes cromatogramas se muestran los tiempos de retención y el área de cada pico correspondiente a los estándares de metanol.



RUN# 16 OCT 15. 1991 17:34:18

AREA%	RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
	.661	3457	PB	.026	9.22285
→	.845	18123	BB	.035	48.34992
	7.191	15903	PP	.086	42.42723

TOTAL AREA= 37483
MUL FACTOR=1.0000E+00



RUN# 2 OCT 18. 1991 18:27:28

AREA%	RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
→	.805	36769	PB	.027	100.00000

TOTAL AREA= 36769
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 5 OCT 16, 1991 11:15:41

START

20.521

8.838

Std. 0.2 gal/min

8.841

8.832

9.145

9.788

STOP

RUN# 5 OCT 16, 1991 11:15:41

AREA#

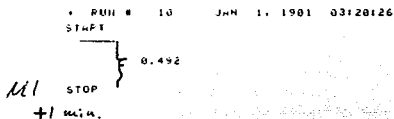
	RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA#
→	.838	73570	PB	.831	16.99049
	8.832	18948	PB	.152	4.37591
	9.145	111127	PV	.113	25.66402
	9.788	229362	VV	.293	52.96957

TOTAL AREA= 433007

MUL FACTOR=1.0000E+00

A continuación se muestran los cromatogramas correspondientes a cada muestra indicada en las tablas anteriores. El tiempo de retención del metanol para los primeros cromatogramas fue aproximadamente de 1.45 minutos, mientras que en otros cambió a 0.8 minutos,

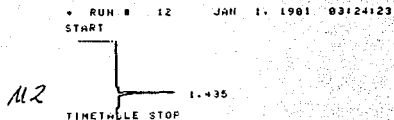
Este cambio se debió a la programación del cromatógrafo y de la columna usada, notándose que en algunos cromatogramas la muestra se analizó en un tiempo de 2 minutos y en los últimos con un tiempo de casi 10 minutos.



RUN# 10 JAN 1, 1981 03:20:26

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
→ .492	234	PV	.031	100.00000

TOTAL AREA= 234
MUL FACTOR=1.0000E+00



RUN# 12 JAN 1, 1981 03:24:23

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
→ 1.435	1335	PS	.028	100.00000

TOTAL AREA= 1335
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 13 JAN 1, 1981 03:27:36
START

M3



RUN# 13 JAN 1, 1981 03:27:36

AREA#	RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
→ 1	1.436	1422	VV	.028	100.00000

TOTAL AREA= 1422
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 14 JAN 1, 1981 03:31:23
START

M-4



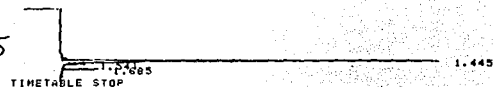
RUN# 14 JAN 1, 1981 03:31:23

AREA#	RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
→ 1	1.440	1745	PV	.026	100.00000

TOTAL AREA= 1745
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 15 JAN 1, 1981 03:36:40
START

M-5



RUN# 15 JAN 1, 1981 03:36:40

AREA#	RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
→ 1	1.445	8263	VV	.028	92.56397
	1.541	475	VV	.024	4.96084
	1.685	237	VB	.008	2.47520

TOTAL AREA= 9575
MUL FACTOR=1.0000E+00

60

* RUN # 16 JAN 1, 1981 03:41:31

START

1.444386
TIMETABLE STOP

M-6

RUN# 16 JAN 1, 1981 03:41:31

AREA%

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
1.386	679	VV	.023	70.00000
→ 1.444	291	VV	.026	30.00000

TOTAL AREA= 970
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 17 JAN 1, 1981 03:44:29

START

1.385
TIMETABLE STOP

M-7

RUN# 17 JAN 1, 1981 03:44:29

AREA%

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
→ 1.385	9990	PV	.022	100.00000

TOTAL AREA= 9990
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 18 JAN 1, 1981 03:48:54

START

1.376
TIMETABLE STOP

M-8

RUN# 18 JAN 1, 1981 03:48:54

AREA%

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
→ 1.376	215369	PB	.019	100.00000

TOTAL AREA= 215369
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 19 JAN 1. 1901 03:51:55
START

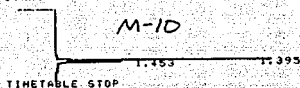


RUN# 19 JAN 1. 1901 03:51:55

AREA#	RT	AREA TYPE	WIDTH	AREA#
	1.363	1072	.024	67.33667
→	1.447	520	.026	32.66331

TOTAL AREA# = 1592
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 21 JAN 1. 1901 04:17:05
START



RUN# 21 JAN 1. 1901 04:17:05

AREA#	RT	AREA TYPE	WIDTH	AREA#
	1.395	3909	.022	74.47133
→	1.453	1340	.024	25.52867

TOTAL AREA# = 5249
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 22 JAN 1. 1901 04:20:26
START

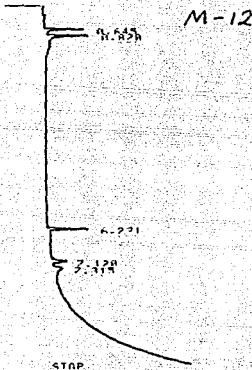


RUN# 22 JAN 1. 1901 04:20:26

AREA#	RT	AREA TYPE	WIDTH	AREA#
→	1.457	1513	.027	100.00000

TOTAL AREA# = 1513
MUL FACTOR=1.0000E+00

RUN# A OCT 15. 1991 14138185
 START



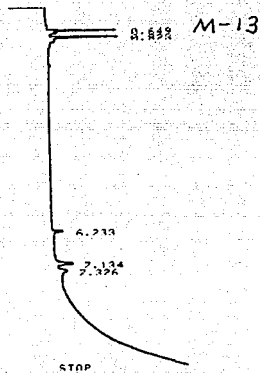
RUN# A OCT 15. 1991 14138185

AREA#

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
.645	14862	PR	.827	15.76864
→ .820	24954	PR	.845	27.98254
6.221	28831	PR	.839	23.35916
7.120	15488	PR	.875	17.26982
7.315	13938	PR	.128	15.62862

TOTAL AREA= 89177
 MIN FACTOR=1.0000E+00

RJNN 9 OCT 15. 1991 14154100
START



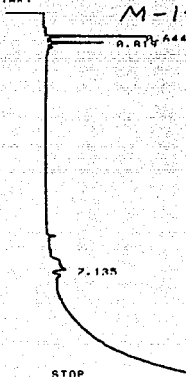
RJNN 9 OCT 15. 1991 14154100

AREA%	RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
	.649	21288	PV	.023	23.95886
	.823	32783	VV	.035	36.88374
→	6.233	5198	PR	.041	5.84828
	7.134	16998	PR	.078	19.11522
	7.326	12623	PR	.113	14.28198

TOTAL AREA= 88882
NIII FACTOR=1.8888E+08

*
ARFAK

* RIIN# 1A OCT 15. 1991 15121119
START



RIIN# 1A OCT 15. 1991 15121119

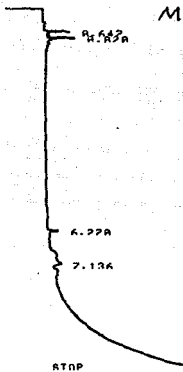
ARFAK

RT	ARFA	TYPE	MINTH	ARFAZ
.644	30376	PR	.023	31.88346
→ .819	22135	PR	.038	23.23348
7.135	42761	PP	.264	44.88387

TOTAL ARFA= 95272
MINI FACTOR=1.8888E+08

* BIN# 11 OCT 15, 1991 15:58:28
 START

M-15



BIN# 11 OCT 15, 1991 15:58:28

ARFAZ

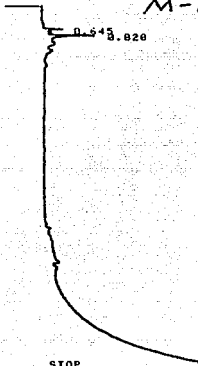
RT	ARFA	TYPF	WIDTH	ARFAZ
.642	3954	PR	.813	7.12989
.828	11896	VR	.831	21.45888
6.228	4874	RR	.834	8.24253
7.136	35835	RP	.278	63.17278

TOTAL ARFA= 55439
 MUL FACTOR=1.00000+AR

*
BREAK

* RUN # 12 OCT 15, 1991 16:38:58
START

M-16



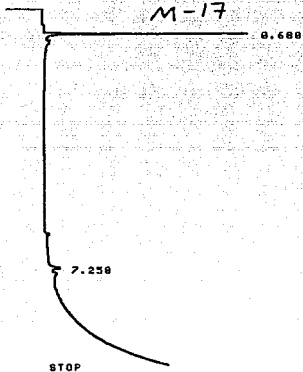
RUN# 12 OCT 15, 1991 16:38:58

AREA%

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
.645	7051	PV	.029	23.91223
→ .820	22436	BB	.037	76.08778

TOTAL AREA= 29487
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 13 OCT 15, 1991 16146129
START



RUN# 13 OCT 15, 1991 16146129

AREA#

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
.688	57164	PO	.021	86.70701
7.258	8703	PP	.068	13.21299

TOTAL AREA= 65867
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 14 OCT 15, 1991 17:00:45
START

M-18

0.660

STOP

RUN# 14 OCT 15, 1991 17:00:45

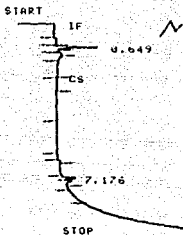
AREA%

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
.660	49945	PB	.022	100.00000

TOTAL AREA= 49945
MUL FACTOR=1.0000E+00

* TIME 0 INTG # 0 @
* TIME 1.5 CHT SP .5 @

* RUN # 15 OCT 15, 1991 17:16:28



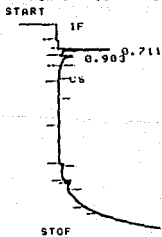
RUN# 15 OCT 15, 1991 17:16:28

AREA%

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
.649	18689	PB	.033	61.70227
7.176	11600	PV	.072	38.29773

TOTAL AREA= 30289
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 19 OCT 15, 1991 18:31:47



RUN# 19 OCT 15, 1991 18:31:47

AREA%

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
.711	15650	PB	.024	67.46810
.903	7550	BB	.047	32.53189

TOTAL AREA= 23200
MUL FACTOR=1.0000E+00

• RUN # 6 OCT 16, 1991 11:29:51

START

M-21

0.656

8.642

9.195

9.727

STOP

RUN# 6 OCT 16, 1991 11:29:51

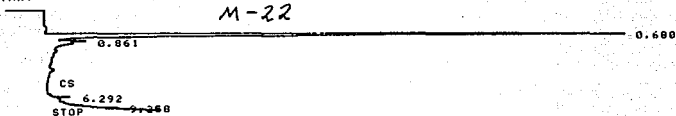
AREA#

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
.656	22477	BV	.092	16.59150
.831	6318	VV	.032	4.65775
9.195	24221	PP	.052	17.87884
9.727	82465	PV	.107	60.87192

TOTAL AREA= 135473
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 12 OCT 16, 1991 13:06:30

START



RUN# 12 OCT 16, 1991 13:06:30

AREA#

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA#
.680	676278	PB	.029	70.60307
→ .861	10654	BV	.020	1.23033
6.292	7572	PB	.037	.00010
9.258	165856	BV	.286	19.27770

TOTAL AREA= 860352
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 7 OCT 16, 1991 11:45:55

START

M-23

0.657 0.831

6.400

8.638
8.870

9.190

STOP

RUN# 7 OCT 16, 1991 11:45:55

AREA%

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
.657	7482	PV	.048	2.31009
.831	26577	PD	.031	8.20574
8.638	4115	PP	.084	1.27052
8.870	7587	PB	.108	2.34251
9.190	51503	BV	.076	15.90172
9.636	153428	VV	.243	47.37142
9.724	73191	VV	.099	22.59798

TOTAL AREA= 323883
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 8 OCT 16, 1991 12:07:24
START

M-24

0.652 0.831

0.860

9.182

9.623

STOP

RUN# 8 OCT 16, 1991 12:07:24

AREA#

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
0.652	32649	PV	.076	4.22421
0.831	64945	VV	.038	8.40275
0.860	165933	BV	.379	21.46882
9.182	186333	VV	.164	24.10823
9.623	323842	VV	.288	41.79598

TOTAL AREA= 772902
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 9 OCT 16. 1991 12:22:23

START

M-25



RUN# 9 OCT 16. 1991 12:22:23

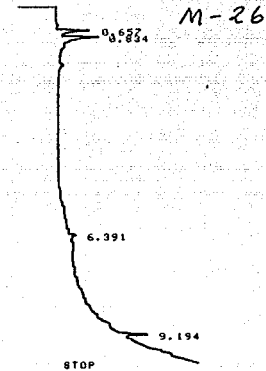
AREA#

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
→ .652	36577	VV	.095	4.03268
.827	35294	VV	.095	6.09627
9.190	359071	8V	.370	39.58826
9.732	456072	VV	.371	50.28288

TOTAL AREA= 907814

MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 10 OCT 16, 1991 12:36:35
START



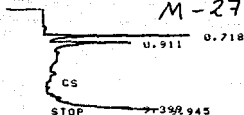
RUN# 10 OCT 16, 1991 12:36:35

AREA%	RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
	0.657	35106	PV	.080	7.58425
	0.834	51150	VV	.091	10.93381
	9.194	381559	PV	.410	81.56195

TOTAL AREA= 467815
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 11 OCT 16, 1991 12:51:45

START



RUN# 11 OCT 16, 1991 12:51:45

AREA%

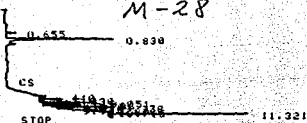
RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
.718	57814	PB	.031	5.55665
.911	31565	PV	.031	3.03379
9.399	444513	BV	.491	42.72328
9.945	586555	I VH	.395	48.68627

TOTAL AREA=1040447

MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 5 OCT 17, 1991 12:17:17

START



RUN# 5 OCT 17, 1991 12:17:17

AREA#

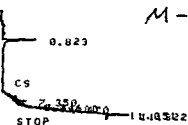
RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA#
0.655	3357	PB	.027	5.54021
0.830	40713	PB	.028	6.64862
6.440	51815	VV	.338	8.46163
8.051	41095	BB	.054	6.71100
8.736	27972	PB	.052	4.56795
9.010	38684	BV	.102	6.31727
9.378	136974	VV	.167	22.36847
9.995	2335	PB	.042	.38132
10.270	30984	PV	.112	5.05983
10.715	59562	VV	.245	9.72674
11.321	178862	VB	.093	29.20897

TOTAL AREA= 612353

MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 6 OCT 17, 1991 12:35:18

START



RUN# 6 OCT 17, 1991 12:35:18

AREA#

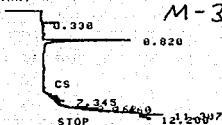
RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA#
0.823	15122	PB	.035	4.07151
7.350	11679	PB	.078	3.76236
8.746	8844	PB	.120	2.84907
9.180	8773	PB	.050	2.82620
9.470	13075	PE	.057	4.21206
11.051	212635	PV	.631	68.49978
11.322	40289	VB	.108	12.97900

TOTAL AREA= 310417

MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 7 OCT 17, 1991 12:53:53

START



RUN# 7 OCT 17, 1991 12:53:53

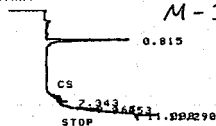
AREA#

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA#
.338	2384	PB	.089	1.44411
→ .820	42712	PB	.036	25.87290
7.345	8314	PB	.066	5.80622
9.168	3595	PB	.019	2.17768
9.460	12807	PB	.049	7.75787
11.307	27252	BB	.085	16.58796
12.200	68020	I PH	.589	41.20326

TOTAL AREA= 165004
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 8 OCT 17, 1991 13:11:33

START



RUN# 8 OCT 17, 1991 13:11:33

AREA#

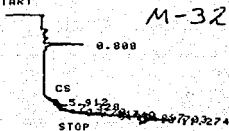
RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA#
→ .815	39599	PB	.036	15.41993
7.343	12835	PB	.098	4.68645
9.165	6653	PB	.046	2.59869
9.453	12333	PD	.050	4.80250
11.008	144524	BV	.836	56.27795
11.298	41660	VB	.117	16.22249

TOTAL AREA= 256004
MUL FACTOR=1.0000E+00

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA
79

* RUN # 9 OCT 17, 1991 13130109

START



RUN# 9 OCT 17, 1991 13130109

AREA%

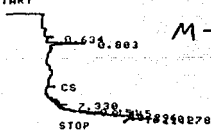
RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
0.800	18180	PB	.034	9.92499
5.912	16833	BB	.148	9.18963
7.328	12949	VP	.079	7.06923
8.720	12980	BB	.111	7.08616
9.147	12721	PB	.070	6.94476
9.440	18063	BP	.068	9.86111
9.974	4401	PP	.114	2.40263
10.297	16523	PV	.186	9.02038
10.703	41783	VV	.276	22.81055
11.274	20741	BB	.083	15.69854

TOTAL AREA= 183174

MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 10 OCT 17, 1991 13147141

START



RUN# 10 OCT 17, 1991 13147141

AREA%

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
0.634	4169	PB	.036	1.02438
0.803	16469	PB	.032	4.04866
7.330	11057	PB	.076	2.71605
9.151	15887	PV	.081	3.70708
9.445	22654	VV	.084	5.56639
10.296	100243	VV	.445	24.55563
10.901	192576	VV	.743	47.31053
11.278	44623	VS	.113	10.96447

TOTAL AREA= 406978

MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 11 OCT 17, 1991 14105105

START

U.815

CS

STOP

M-34

RUN# 11 OCT 17, 1991 14105105

AREA#

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA#
→ .815	6344	PB	.049	3.61599
.155	5405	PP	.039	2.81450
9.447	10159	PB	.049	5.29015
10.919	131557	PV	.721	68.50643
11.284	47971	VB	.110	19.77286

TOTAL AREA= 192036

MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 12 OCT 17, 1991 14124151

START

U.638

U.810

CS

STOP

M-35

RUN# 12 OCT 17, 1991 14124151

AREA#

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA#
→ .638	5276	PB	.031	10.43822
→ .810	45269	PV	.038	89.56176

TOTAL AREA= 50545

MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 3 OCT 18, 1991 10:47:45

START

M-36

0.642 0.811
0.944

EE

STOP

RUN# 3 OCT 18, 1991 10:47:45

AREA#

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA#
.642	12407	PV	.077	9.03773
.811	59088	VV	.031	43.03613
.944	65793	VB	.107	47.92613

TOTAL AREA= 137280

MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 5 OCT 18, 1991 11:32:43

START

M-37

0.942 0.809

EE

STOP

RUN# 5 OCT 18, 1991 11:32:43

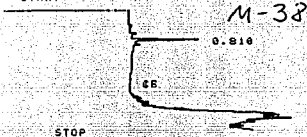
AREA#

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA#
.809	54611	PP	.033	86.46317
.942	8550	PB	.039	13.53684

TOTAL AREA= 63161

MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 6 OCT 18. 1991 11:53:47
START



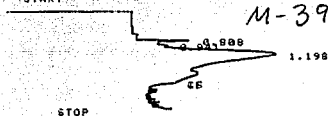
RUN# 6 OCT 18. 1991 11:53:47

AREA#

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
→ .810	28853	PB	.031	100.00000

TOTAL AREA= 28853
MUL FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 7 OCT 18. 1991 12:16:34
START



RUN# 7 OCT 18. 1991 12:16:34

AREA#

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
→ .808	18401	PB	.019	1.88467
.941	2769	PB	.033	.58174
1.198	538784	BV	.365	97.61360

TOTAL AREA= 551874
MUL FACTOR=1.0000E+00

Es importante tomar en cuenta el efecto del agua en los cromatogramas, ya que hace que los picos aparezcan sesgados y más amplios de la base.

4.4 RESULTADOS CONFORME AL DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.4.1 PRIMERA PARTE EXPERIMENTAL

En la Primera Parte del desarrollo experimental, se utilizaron solamente a los electrodos metálicos (Fe, Pb, Cu placa Cu enredado y Zn).

Para las electrólisis llevadas a cabo con los electrodos de Cobre enredado y el de placa, hubo una alteración en su superficie, ya que se ennegreció parcialmente por la reducción del dióxido de carbono a carbón elemental.

En este caso, se supone que la reacción debió pasar por pasos intermedios (no se sabe qué tan rápidos lo son) y dar metanol (producto mayoritario), monóxido de Carbono, formiato y ácido fórmico (productos minoritarios), siendo los más factibles de la reducción de CO_2 .

Cu enredado

Los resultados del electrodo de Cu enredado, muestran que aumentó la cantidad de metanol de M-1 a M-5 y pudo haber sido por la disminución en la corriente aplicada a la celda o porque se limpió el electrodo con HCl diluido.

Cu placa

Los resultados del electrodo de Cu placa, son un poco desconcertantes, ya que se tiene casi la misma corriente y difieren un poco las ppm de metanol producidas. Los parámetros que cambiaron, fueron el tiempo (2 hr para M-2 y de 3 hr para M-6) y la limpieza del electrodo (M-2 no se limpia y M-6 sí).

Fe

El electrodo de Hierro fue el menos productivo, ya que su rendimiento es de 22 ppm con bicarbonato de sodio (M-4) y al aumentar el potencial a 5 V, de 6.8 ppm (M-9). En este electrodo también se presentó la depositación de carbón elemental, cubriendo parcialmente su superficie.

Pb

El electrodo de Pb, tuvo un aumento en las ppm de metanol, de M-3 (18.4 ppm) a M-7 (128.3 ppm). Este aumento tal vez fue porque en M-7, sí se limpió en electrodo. No es adecuado aumentar el voltaje a 5 V, pues disminuyen las ppm de metanol a 19.6, en M-11.

Zn

El electrodo de Zinc fue el mejor de todos en esta primera parte, ya que se obtuvo en M-8, 2763.4 ppm de metanol, con las siguientes condiciones : bicarbonato de sodio 0.5 M, pH de 8 y un volumen de 900 ml.

Al incrementar el voltaje en este electrodo a 5 V, disminuyeron a 17.4 las ppm de metanol, en la muestra M-10, lo cual muestra que no es conveniente aumentar el voltaje.

El aumento de potencial de 2 a 5 volts muestra que no es adecuado, como se ve en la tabla de las electrólisis, pues disminuyó la cantidad de metanol para algunos metales; por tanto se trabajó con dos volts \pm 0.05 volts en los siguientes experimentos.

4.4.2 SEGUNDA PARTE EXPERIMENTAL.

Para la Segunda Parte Experimental, sólo se trabajó con los electrodos metálicos que dieron los mejores resultados, es decir,

Pb, Zn, Cu placa y Cu enredado, así como el electrodo de C grafito, ya que no se había empleado en la primera parte. También se redujo el volumen de la celda, aproximadamente a 300 ml. lo suficiente para cubrir a los electrodos.

Cu enredado

Los resultados del electrodo de cobre enredado, muestran que la cantidad de metanol disminuyó de 114 ppm en la M-26, a 78 ppm en la M-31, por el cambio del electrolito soporte (de bicarbonato de sodio a sulfato de sodio), lo cual indica que no es adecuada esta alteración para este electrodo.

Hay que notar que el electrolito de bicarbonato de sodio estaba a un pH de 3.4, mientras que el otro electrolito tenía un pH de 7, siendo útil hacer otras electrólisis con los pH invertidos de los electrolitos.

Cu placa

La modificación hecha anteriormente es provechosa para el electrodo de Cobre placa, puesto que se incrementó la cantidad de metanol, de 53 ppm a 80 ppm (muestras 16 y 28 respectivamente), pero la primera con un pH bajo y la segunda con pH neutro. Faltaría intentar otras electrólisis con los pH invertidos.

C grafito

El de Grafito tuvo un ligero aumento de metanol, al disminuir el pH, siendo el máximo de 53 ppm (M-11) y utilizando sólo bicarbonato de sodio.

Pb

El electrodo de Plomo se manejó en 2 zonas de la escala de pH; en el bajo (pH=3) y usando bicarbonato de sodio como electrolito soporte, produjo 65 ppm (M-27); la otra electrólisis,

produjo sólo 31 ppm de metanol (M-15), con similares condiciones de la muestra 27, debiéndose esto al cambio de corriente; en el neutro (pH=7) y con sulfato de sodio, dió 84 ppm (M-30).

Para este electrodo de Pb, se observa que el aumento de pH en el electrolito de bicarbonato de sodio es benéfico para aumentar la cantidad de metanol. Falta hacer otra electrólisis a pH bajo, pero con sulfato de sodio, para distinguir el efecto del pH y comparar la cantidad de metanol producida.

Zn

En esta segunda parte, ya con la celda reducida en volumen, se reprodujo el experimento del electrodo de Zn, en el cual dió 2763.4 ppm de metanol, pero ahora con un volumen de 300 ml, bicarbonato de sodio 0.1M y tiempo de 3 hr, pero no fueron muy alentadores los resultados, puesto que produjo solamente 59.4 ppm en la M-12 y 125 ppm en la M-25.

El cambio de electrolito soporte con el electrodo de Zn, resultó poco provechoso, ya que sólo se obtuvieron 31 ppm de metanol en M-29. A pH bajo y con bicarbonato de sodio, tuvo un buen rendimiento de 149 ppm de metanol en M-24.

RESULTADOS DE LOS SEMICONDUCTORES

Se hicieron otras electrólisis, utilizando a los electrodos semiconductores, con las anteriores condiciones.

De estos, casi todos se manifestaron como muy pocos productivos para la reducción del dióxido de carbono a metanol, a excepción del electrodo de disulfuro de wolframio, que produjo 14 ppm de metanol (M-22) y los demás electrodos otros compuestos diferentes al metanol.

De estas electrólisis, el electrodo de WS₂ fue el único que

resultó atacado en su superficie, mientras que los demás no sufrieron alteración alguna.

También se nota que cerca del pico del metanol, se encuentran otros a la derecha, haciéndonos pensar que éstos picos tan juntos se pueden tratar de compuestos de un sólo átomo de carbono.

Para esto, se hicieron soluciones con concentraciones conocidas de ácido fórmico, formaldehído y metanol, para observar si corresponden sus tiempos de retención, con los picos que se eluyen junto con el del metanol. Desafortunadamente, no se cumplió la suposición, pues sólo se detectó el formaldehído y nada de metanol. Esto pudo haber sido a causa de impurezas, ya que se tuvieron muchas dificultades al momento de analizarlas.

4.4.3 TERCERA PARTE EXPERIMENTAL

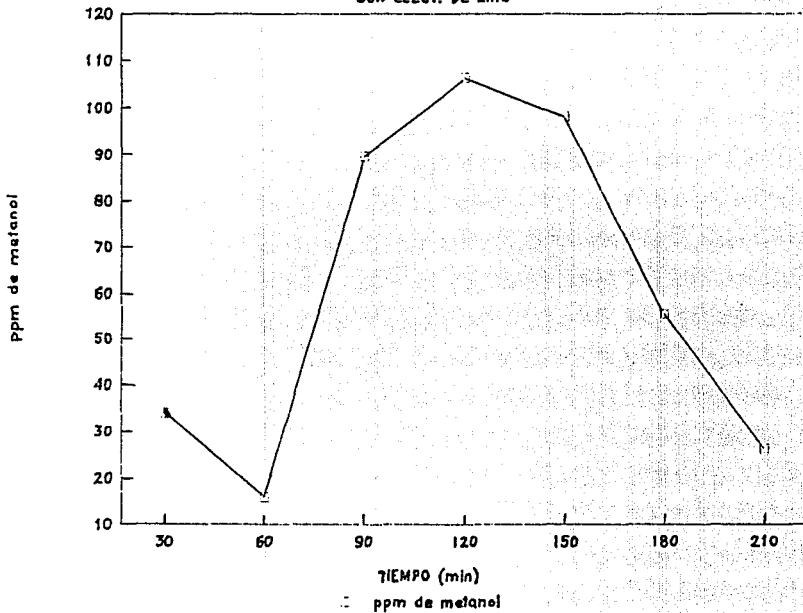
En esta parte, se realizó una sola electrólisis, para determinar la cinética del metanol y para esto, se extraen alícuotas de menos de un ml, cada media hora y se analizan por cromatografía de gases.

La cinética, en un pH bajo, indica que a las 2 horas de haber iniciado el experimento, se alcanza la mayor cantidad de metanol, 106 ppm (M-36) y al finalizarlo, se obtienen 26 ppm (M-39), lo cual sugiere que la electrólisis se lleve a cabo en sólo dos horas.

La gráfica muestra que al principio disminuyó la cantidad de metanol, debiéndose esto, a la evaporación del producto o porque el CO₂ lo desplazó de la disolución. Tal vez éstas fueron las causas, que hicieron que aumentara y disminuyera la cantidad de metanol.

GRAFICA DE LA CINETICA DE METANOL

CON ELECT. DE ZINC



Otro hecho que sobresale, es que la gráfica de área vs. ppm de metanol de las soluciones patrón, no coincide con la gráfica de área vs. ppm de metanol de las muestras analizadas.

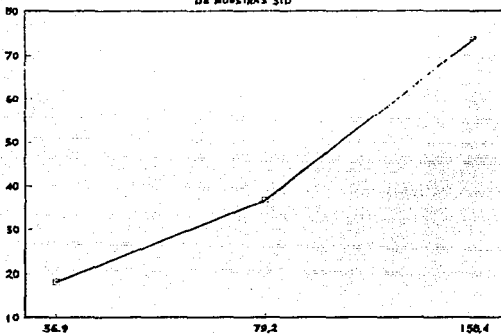
Se trató de correlacionar el área con las ppm, para precisar si siguen un comportamiento parecido y lineal, pero no fueron tan similares, tal vez el indicador del cromatógrafo no funcionó siempre igual.

La gráfica de Area vs. ppm de metanol de muestras std, se construyó con aquéllas que dieran un comportamiento lineal, determinándose por medio de la regresión lineal.

GRÁFICA DE AREA vs. ppm DE MeOH

DE MUESTRAS STD

AREA DEL PICO EN MILES



PPM DE METANOL
G AREA

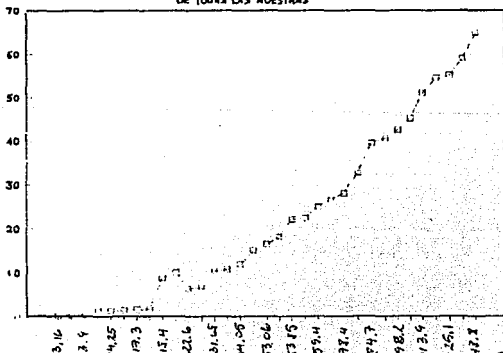
$$A = -277.5 + 36941.2.85 \text{ ppm}$$

$$r = 0.99994459$$

GRÁFICA DE AREA vs. ppm DE MeOH

DE TODAS LAS MUESTRAS

AREA DEL PICO EN MILES



91

4.5 EFICIENCIA FARADAICA

La siguiente tabla muestra la eficiencia faradaica para todas las muestras, indicando la carga pasada y la carga que realmente se consumió para producir metanol.

Tabla de Eficiencias Faradaicas
para todos los electrolitos

Muestra (mg)	Carga (C)	Vol. (ml)	Q (C)	Q (C)	Q (C)	Eff. (%)
1	145	300	1566	0.00009	17.37	1.109
2	374	300	4564	0.000484	63.9	1.47
3	700	300	7560	0.000317	79.87	1.32
4	820	300	8856	0.000635	122.87	1.58
5	600	300	480	0.000336	652.61	10.07
6	850	300	8766	0.001109	21.17	0.236
7	560	300	7128	0.00036	696.43	7.77
8	394	300	9655	0.0077	15000	155.3599
9	1740	300	29592	0.000191	36.91	0.1247
10	2540	300	27432	0.000489	94.45	0.344
11	2610	300	26188	0.000429	82.74	0.2933
12	705	300	7614	0.000557	107.47	1.14
13	494	292	5335	0.000686	132.5	2.48
14	502	260	6285	0.00045	93.21	1.32
15	351	300	5234	0.000274	52.92	0.8448
16	505	268	5454	0.000451	87.05	1.596
17	425	305	5022	-	-	-
18	460	200	4752	-	-	-
19	510	200	5506	-	-	-
20	494	300	5355	-	-	-
21	495	150	5346	0.000014	2.564	0.0534
22	400	175	2184	0.000087	11.95	0.325
23	585	260	6328	0.000437	84.45	1.33
24	474	287	5335	0.00133	257.73	4.03
25	504	300	5433	0.00117	126.41	4.16
26	482	240	6933	0.000561	166.33	2.39
27	584	330	6328	-	-	-
28	453	255	5216	0.000643	124.24	2.36
29	612	305	6609	0.000302	38.27	0.08
30	350	220	6048	0.000642	127.78	2.11
31	394	240	4255	0.000583	113.5	1.66
32	475	163	5170	0.000389	39.57	0.71
33	456	300	1197	0.000317	61.62	0.051679
34	365	300	2594	0.000146	29.66	0.011571
35	455	300	3341	0.00064	161.95	0.045063
36	620	300	4738	0.000795	152.05	0.042104
37	345	300	3485	0.000692	177.69	0.027659
38	620	300	7122	0.00062	100.51	0.015360
39	260	300	8377	0.000245	47.3	0.005645

Se advierte que las eficiencias más bajas, varían desde 0.0536 de la muestra 21, hasta 4.83 de la muestra 24. Se nota que la eficiencia de la muestra 8 está fuera de lo normal, pues en ésta, se produjeron 2763 ppm de metanol y por eso la eficiencia es la más alta, 155 %.

La otra que está dentro de las más altas, es la correspondiente a la muestra 5, siendo de 10 %, siguiéndole la muestra 7 con un 9 %.

Se nota que las eficiencias de las muestras de la cinética de metanol (muestras 33 a la 39), son las más bajas, pero permitieron precisar el tiempo al cual se consigue la máxima cantidad de metanol.

En general, éstas eficiencias son muy bajas, por tanto, se debe profundizar este estudio para tratar de aprovechar mejor la corriente que se le aplica a la celda.

CAPITULO CINCO
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

De los resultados conseguidos por medio de las electrólisis llevadas a cabo, es necesario persistir en un estudio más detallado y mejorado de los electrodos de Cu, Zn y Pb, por medio de las recomendaciones que se dan al final de este capítulo.

Como éstos dan un indicio de baja reproducibilidad, las ppm de metanol más altas son las que alentan a buscar las condiciones óptimas de una reducción electroquímica efectiva.

Se deben buscar las condiciones que incrementen la eficiencia faradaica, ya que la gran mayoría fueron muy bajas.

Valdría la pena seguir intentando otras electrólisis con el electrodo de Zinc, con idénticas condiciones (Vol. del catolito, molaridad del electrolito soporte, flujo de CO_2 y corriente aplicada a la celda), para poder explicar en lo posible, por qué se obtuvo una eficiencia faradaica tan alta (155%) y precisar las condiciones que son favorables para aumentar la eficiencia de los experimentos no reproducibles.

La cinética del metanol, indica que se puede reducir el tiempo de electrólisis a 2 horas con el electrodo de Zn. Sería conveniente intentar otra forma de determinar la cinética, por ejemplo, realizando experimentos aislados y que tengan diferentes tiempos de reacción.

Este es el tiempo suficiente para que se produzca la máxima cantidad de metanol, lo cual induce a pensar en un proceso tipo intermitente, en el cual se puede operar por 2 hr, extraer todo el contenido de la celda, purificarlo y volver a llenar la celda para

iniciar otra electrólisis, con un consecuente ahorro de energía.

También se deben realizar las cinéticas de los electrodos de cobre y de plomo, con el fin de determinar el tiempo al cual producen la máxima cantidad de metanol.

Este estudio estuvo dirigido al material de electrodos metálicos, en la mayor parte de la experimentación, ya que los resultados obtenidos de los materiales semiconductores, muestran que no son adecuados para la reducción electroquímica del CO_2 . De éstos, sólo el electrodo de disulfuro de wolframio tuvo un desempeño moderado, mientras que los demás no son selectivos para producir metanol, sino otros compuestos y en poca cantidad.

Se pensó que el electrodo de Cobre enredado incrementaría la cantidad de metanol, por tener gran área de contacto (64.81 cm^2), pero no fue así, pues se obtuvo 114 ppm de metanol, aunque hay que reconocer que tuvo un desempeño moderado.

También se supuso, que el mejor material de los electrodos, sería el Cobre, pero en realidad lo fue el Zinc, superando a las ppm del Cobre, por 34 ppm de metanol. No es significativa esta diferencia, pero el experimento que redituó 2763.4 ppm de metanol, dió la pauta para considerarlo como el mejor de los electrodos, aún cuando no fue reproducible. Con esto, se rechaza la Hipótesis del trabajo, expuesta en la Introducción.

Los electrodos de grafito y el de Hierro, resultaron poco convenientes para utilizarlos en la reducción del CO_2 , como lo muestran las ppm de metanol de cada uno de ellos.

Se observa que la disminución del pH es favorable para aumentar la cantidad de metanol en las electrólisis, así como el uso de bicarbonato de sodio como electrolito soporte. Cuando se

disminuye el pH, se provee al medio de iones H^+ , especie reductora que las moléculas de CO_2 aprovechan para reducirse a compuestos orgánicos.

Sin embargo, ésta disminución del pH sólo es propicia para algunos electrodos, siendo importante distinguir con qué electrodos se puede hacer.

En cuanto al cambio de electrolito soporte tiene diferentes efectos para los electrodos de Cobre enredado y el de placa. No es bueno cuando se usó sulfato de sodio 0.1 M con el electrodo de Cu enredado, ya que disminuyó la cantidad de metanol, mientras que para el otro electrodo de Cu resultó provechoso el cambio. Para el electrodo de Zinc, no resulta bien el cambio de electrolito soporte y para el electrodo de Plomo es bueno. Por tanto, se debe poner atención en cuanto al uso del electrolito soporte y su concentración.

Se puede afirmar que el electrodo de trabajo nunca se polarizó, ya que siempre estuvo en constante agitación y no permitió que se acumularan cargas o iones en su superficie.

Concluyendo este trabajo, se puede afirmar que todavía no es adecuado llevarlo al nivel de planta piloto, ya que tiene varias desventajas tales como : baja eficiencia faradaica y de corriente, baja reproducibilidad, la configuración de celda y conexiones, la pureza del material de los electrodos, aunado con problemas de separación y purificación del producto mayoritario.

Por tanto, se debe continuar con este trabajo y mejorarlo hasta donde sea posible, de tal forma, que se consiga una buena reproducibilidad con el mejor electrodo.

Los resultados logrados, son mejores que los reportados en la

literatura consultada, pues los artículos reportan como máximo 20 ppm de metanol, mientras que los conseguidos están dentro del intervalo 50-148 ppm. Hay que notar que la mayoría de los artículos hacen sus cálculos en base al metano producido y éste trabajo es en base al metanol producido, porque solamente se colectaron muestras acuosas.

Las expectativas de este trabajo son buenas, teniendo en cuenta que mejorando en el experimento las condiciones y haciendo realidad las recomendaciones, se puede obtener más metanol, disminuir el tiempo de reacción, ahorrando consecuentemente energía, definir que electrodo es el mejor, ver las posibilidades de que funcione con aire del medio ambiente (para no depender de CO₂ puro), optimizar el Voltaje y corriente óptimas, en las que se obtiene el menor tiempo de reacción, el máximo rendimiento de producto y la máxima eficiencia de corriente.

RECOMENDACIONES

Usar otro dispositivo burbujeador, para que las burbujas sean muy pequeñas y aumente su área de contacto y para que sea mas uniforme el burbujeo.

De ser posible, usar una celda configurada de tal forma, que al ir ascendiendo el CO₂ por la disolución, vaya chocando con varios electrodos, haciendo una especie de efecto "cascada" y reaccione lo más que se pueda.

Que el tubo que lleva al CO₂ y burbujea a la solución, entre por la parte superior de la celda, haga forma de U en el fondo y en el extremo final que se encuentre el dispositivo burbujeador. Esto con el fin de evitar que se formen incrustaciones dentro

del tubo, en caso de que entre la solución.

Vaciar la celda una vez que se termine de usarla.

Sería conveniente un reciclado de los gases efluentes de la celda, para ahorrar CO_2 y asegurar que la solución se encuentre siempre saturada de este gas.

Agitar el anolito, para que el contraelectrodo no se polarize y evitar de esta forma que se queden adheridos a su superficie los precipitados que se formen.

Agitar el compartimiento del catolito, para asegurar la difusión de los productos formados, así como para que llegue materia prima constantemente al electrodo.

Revisar continuamente la diferencia de potencial y la corriente que pasa por la celda.

Asegurar una buena limpieza de los electrodos antes de iniciar las electrólisis, por medio de otra lija más fina o con alúmina.

Medir el volumen del catolito lo más preciso que se pueda.

Diseñar otra configuración de los electrodos, de tal forma que aumente el tiempo de contacto de las burbujas con la superficie del electrodo, además del capuchón que sirve para retenerlas un poco más.

Variar las corrientes, para deducir su intervalo, al cual se obtiene el mejor provecho de este tiempo de experimentación.

Disminuir el pH de la disolución, el cual resulta benéfico porque provee iones H^+ que se reducen y junto con el CO_2 , se puede obtener más producto. También determinar los electrodos que son adecuados para este propósito.

Tomar en cuenta que, antes de analizar las muestras por

cromatografía de gases, se deben neutralizar éstas, para no afectar a la columna del aparato.

Seguir empleando bicarbonato de sodio como electrolito soporte, pero a distintas molaridades con el fin de observar el efecto de su concentración en la cantidad de metanol producido.

Hacer electrólisis de ácido fórmico y formiato separadamente, para tratar de averiguar el mecanismo de la reducción del CO_2 al metanol.

Analizar por cromatografía de gases. soluciones de concentración conocida de formiato y ácido fórmico, para determinar sus tiempos de retención y ver si corresponden a los picos que se obtienen junto al del metanol.

Determinar la cinética del metanol para los otros electrodos metálicos, pero aplicando el intervalo de corriente al cual da la máxima cantidad de metanol, para ver cuál es el mejor electrodo.

Intentar electrólisis con nuevos materiales e incluso con aleaciones y observar que tan buenos son para producir metanol.

Usar monóxido de carbono en lugar del CO_2 , y analizar qué tipo de productos predominan.

BIBLIOGRAFÍA

LIBROS

- 1.-Costa J.M.; Fundamentos de Electrónica, Alhambra, España 1981.
- 2.-T. Kissinger Peter & R. Heineman William; Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, 1984.
- 3.-León López, Enrique; Principios Fundamentales de los Semiconductores, Publicaciones Internacionales, México 1971.
- 4.-Kirk-Othmer, Encyclopedia Of Chemical Technology, 3a. edición, Vol 15, pag. 398-413.
- 5.-Willard, H.H., Métodos Instrumentales de Análisis. Compañía Editorial Continental, 1972, pag 615-629.
- 6.-Mantell, C.L., Electrochemical Engineering, 4a. Edición, 1960, pag. 321-326.
- 7.-H. Rieger, Philip, Electroquímica, Edit. Prentice Hall Inc., 1987, Pag. 400-407.
- 8.-Bockris, John O'M, Electroquímica Moderna. Edit. Reverté. 1980, Vol I pag. 305-308, Vol II pag. 773-777.
- 9.-Castellan, Gilbert W., Fisicoquímica, Fondo Educativo Interamericano, 1971.
- 10.-Tesis de Licenciatura, Godínez Mora Tovar Luis A., 1991, Facultad de Química, U.N.A.M.

ARTÍCULOS

- 1 -P.G.Russell; Journal of Electrochemical Society, 124, 1329-1337 (1977)
- 2 -Masashi Azuma; Journal of Electrochemical Society, 137, 1772 (1990)
- 3 -Ronald L Cook; J. of Electrochem. Soc., 135, 1320 (1988)

- 4 -David W. DeWulf; J. of Electrochem. Soc., 136, 1686 (1989)
- 5 -A. Bandi; J. of Electrochem. Soc., 137, 2157 (1990)
- 6 -Ronald L. Cook; J. of Electrochem. Soc., 136, 1982 (1989)
- 7 -Ronald L. Cook; J. of Electrochem. Soc., 134, 1873 y 2375
(1987)
- 8 -K.W. Frese, Jr.; J. of Electrochem. Soc., 132, 259, (1985)