

---

# *Electrooxidación del etanol y bioetanol sobre catalizadores de naturaleza amorfa de composición $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$ y $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$*

E. Artutxa<sup>1</sup>, A.R. Pierna<sup>1</sup>, A. Lorenzo<sup>1</sup>, J.J. del Val<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dpto. de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Universidad del País Vasco. Plaza de Europa 1, 20018 San Sebastián, España. <sup>2</sup>Dpto. de Física de Materiales. Universidad del País Vasco

---

*Ethanol and Bioethanol electrooxidation with amorphous catalyst of  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$  and  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$  composition*

*Electrooxidació de l'etanol i bioetanol sobre catalitzadors de naturalesa amorfa de composició  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$  i  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$*

*Recibido: 23 de Julio de 2013; aceptado: 19 de diciembre de 2013*

## RESUMEN

La ecotoxicidad de las disoluciones provenientes de las pilas de combustible de etanol directo (DEFC) disminuye tras el proceso de electrooxidación con electrodos de naturaleza amorfa. Esta disminución es función del potencial aplicado y de la composición del electrodo utilizado.

El proceso de electrooxidación del etanol y bioetanol, sucede tras una secuencia de reacciones, donde se forman varios productos intermedios que pueden afectar al proceso general de electrooxidación de los alcoholes.

El bioetanol, se está estudiando como combustible alternativo al etanol para las DEFC, pero se comporta de forma diferente, en cuanto a su electrooxidación. Se han obtenido resultados diferentes al electrooxidar disoluciones de etanol y de bioetanol.

**Palabras clave:** Aleaciones amorfas, Bioetanol, Demanda Química de Oxígeno, Ecotoxicidad, Etanol.

## SUMMARY

The ecotoxicity of solutions stemming from Direct Ethanol Fuel Cells (DEFC) has decreased after the electrooxidation process, when amorphous electrodes are used. This decrease is a function of the applied potential and the electrode composition.

Ethanol and Bioethanol electrooxidation take place after a sequence of reactions, in which intermediate products are formed and they can affect the general process of alcohol electrooxidation.

Bioethanol has been investigated as an alternative fuel for DEFC, but it behaves differently to ethanol in the electrooxidation process. Different results have been obtained in ethanol and bioethanol electrooxidation.

**Keywords:** Amorphous alloys, Bioethanol, Chemical Oxygen Demand, Ecotoxicity, Ethanol.

## RESUM

L'ecotoxicitat de les dissolucions provinents de les piles de combustible de etanol directe (DEFC) disminueix després del procés d'electrooxidació amb electrodos de naturalesa amorfa. Aquesta disminució es funció del potencial aplicat i de la composició de l'elèctrode utilitzat.

El procés d'electrooxidació de l'etanol i bioetanol, succeeix després d'una seqüència de reaccions, on es formen diversos productes intermedis que poden afectar el procés general de electrooxidació dels alcohols.

El bioetanol, s'està estudiant com a combustible alternatiu de l'etanol per a les DEFC, però es comporta de forma diferent, en quant a la seva electrooxidació.

S'han obtingut resultats diferents al electrooxidar dissolucions d'etanol i de bioetanol.

**Paraules clau:** Aliatges amorfes, bioetanol, Demanda Química d'Oxigen, Ecotoxicitat, Etanol.

## INTRODUCCIÓN

Hoy día, el interés por el desarrollo de las pilas de combustible está aumentando, debido a la tendencia a buscar alternativas a los combustibles fósiles. Las pilas de combustible de Etanol Directo (DEFC) utilizan Etanol (EtOH) y Bioetanol (BioEtOH) [1] como combustible, pero no se produce su oxidación total. Por lo tanto, en aguas provenientes de las DEFC, se encuentran moléculas de alcohol y productos de oxidación.

La electrooxidación es una técnica de depuración limpia medioambientalmente [2] y está obteniendo muy buenos resultados en cuanto a la depuración de aguas residuales. Se ha obtenido la reducción de la DQO, el COT y también se ha conseguido la destrucción del color [3]. Sin embargo, el resultado del proceso y las densidades de corriente requeridas, dependen de la naturaleza del material anódico [4].

Como material catalítico se pueden utilizar metales amorfos, que tienen propiedades físicas y químicas únicas. Los catalizadores amorfos que se están utilizando como ánodos, han presentado buenos resultados al electrooxidar materia orgánica de bajo peso molecular.

El objetivo de este trabajo es determinar la evolución de la composición de las disoluciones y de la ecotoxicidad a lo largo del proceso de electrooxidación de soluciones de EtOH y BioEtOH con catalizadores amorfos de composición  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$  y  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$ . Se han determinado las condiciones óptimas, para el tratamiento de las disoluciones de etanol. El BioEtOH obtenido a partir de la biomasa de cereal, ha presentado un comportamiento diferente al EtOH producido químicamente.

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Las aleaciones metálicas amorfas, empleadas como electrodos de trabajo, se obtuvieron por la técnica de solidificación ultra-rápida de caída sobre rueda giratoria (Melt-spinning). El proceso de fabricación y caracterización ha sido descrito anteriormente [5,6]. Los electrodos estudiados fueron vidrios metálicos de composición  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$  y  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$ . Estos vidrios eran activados previamente por ataque químico con HF 48% durante 30s, ya que se ha comprobado que era el tiempo óptimo de activación. Mediante ensayos de DSC y difracción de rayos X (DRX), se verificó la amorficidad de las aleaciones amorfas. Los ensayos se realizaron con un DSC 2920 Modulated (TA-instruments) y un difractor de rayos X D8 Advance, de la casa BRUKER.

Para la realización de las medidas electroquímicas se utilizó un potencióstato-galvanostato, Princeton Applied Research, modelo 273, con el cual se aplicó un potencial constante a las disoluciones de EtOH y BioEtOH. Todas las experiencias se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos. El electrodo de trabajo fue el vidrio metálico, el contraelectrodo, una lámina de grafito y el electrodo de referencia fue de Ag/AgCl. Como electrolito se utilizó una solución de  $HClO_4$  de 0,1M.

Para la cuantificación y análisis de los productos de reacción, se empleó el espectrómetro de masas 5975C acoplado a un cromatógrafo de gases Agilent 6850. Se analizó la evolución de la Demanda Química de Oxígeno con un espectrofotómetro Lasa 20, siguiendo la norma

ISO 6060-1989. Mediante los datos obtenidos de la DQO, se ha calculado el índice de oxidación electroquímico [7]:

$$EOI = \frac{\int_0^t ICE dt}{t} \quad (1)$$

Donde t es el tiempo de electrólisis en el cual la eficiencia de corriente instantánea se hace cero. ICE es la eficiencia de corriente instantánea y se ha calculado mediante la siguiente ecuación:

$$ICE = \frac{[(DQO)_t - (DQO)_{t+\Delta t}] FV}{8I\Delta t} \quad (2)$$

donde  $(DQO)_t$  y  $(DQO)_{t+\Delta t}$  son la DQO a un tiempo t o t+Δt respectivamente ( $mgO_2/l$ ), F es la constante de Faraday (C/mol), V es el volumen de efluente tratado (l), I es la densidad de corriente aplicada ( $A/m^2$ ) y Δt es el intervalo de tiempo en que se está electrooxidando la materia orgánica (s) [8].

Se han realizado medidas de la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) para medir la cantidad de oxígeno en la biodegradación de compuestos orgánicos [9]. Se ha utilizado un equipo BODTrak™ que contiene un microprocesador Hach's, y se han realizado las pruebas durante 7 días. La DBO nos da información sobre la materia orgánica biodegradable, por lo que aplicando la fórmula (3), se calcula la materia orgánica no biodegradable, que indica el grado de ecotoxicidad de la disolución:

$$E \text{ cot oxidad} = DQO - DBO \quad (3)$$

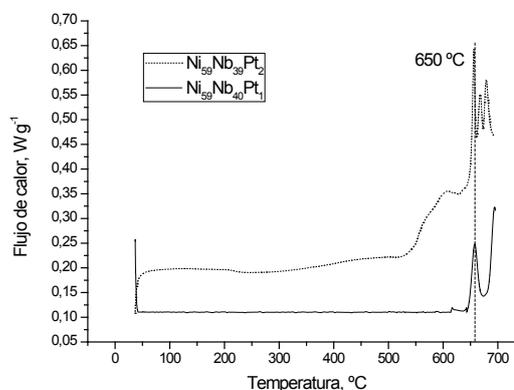
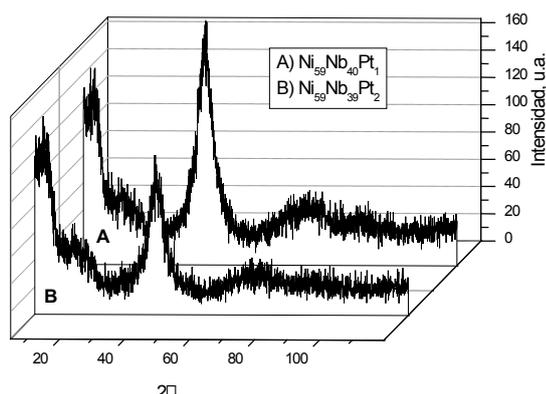


Figura 1. Termogramas obtenidos para las aleaciones  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$  y  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$  a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ C \cdot min^{-1}$  en atmósfera de  $N_2$ .

La figura 1 representa los termogramas obtenidos de las aleaciones en láminas de  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$  y  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$ . Se puede observar un amplio pico con flujo de calor positivo hacia 650°C. Este pico se asocia al proceso de cristalización de la fase amorfa. Por otra parte, la naturaleza amorfa de los electrodos, también se ha confirmado mediante Difracción de Rayos X (XRD), como se muestra en la figura 2. Se puede observar que no existe ningún pico bien definido, los cuales se relacionan con la fase cristalina. Los posibles nanocristales que se pudieran formar en la superficie, se eliminan mediante el tratamiento en HF [10].

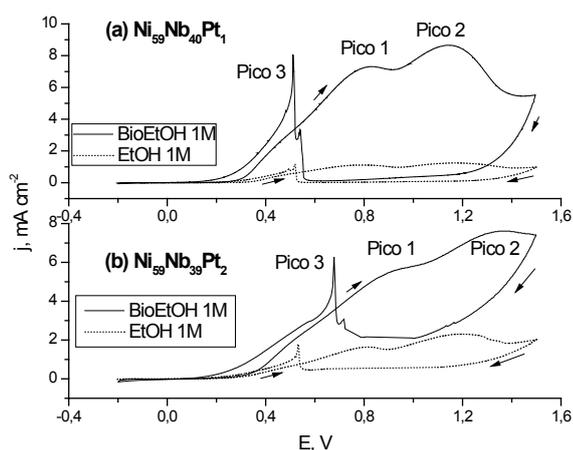


**Figura 2.** Difractograma de rayos X de las aleaciones amorfas en láminas de composición  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$  (A) y  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$  (B).

La composición y homogeneidad de los catalizadores se ha determinado mediante Microanálisis por Dispersión de Rayos X (EDX). En la tabla 1 se observa el valor promedio de la composición atómica de las diferentes partículas de las aleaciones, y no se observan diferencias respecto al valor teórico. Por lo tanto, ambos catalizadores muestran una homogeneidad en su composición atómica.

**Tabla 1.** Valores promedio obtenidos mediante EDX de los elementos de las aleaciones de composición  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$  y  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$ .

	Composición (% atómico)		
	Ni	Nb	Pt
$Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$	58,03	40,82	1,15
$Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$	58,13	39,93	1,94

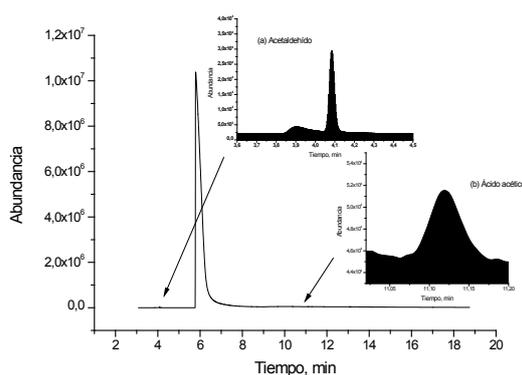


**Figura 3.** Voltamograma cíclico para el EtOH y BioEtOH con  $HClO_4$  0.1M como electrolito. Velocidad de barrido  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . 10 ciclos. Temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Catalizadores  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$  (a) y  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$  (b).

La electrooxidación del etanol o bioetanol conlleva complejas etapas y se forman varios intermedios. La figura 3 muestra las voltametrías cíclicas obtenidas en un electrolito de  $HClO_4$  0.1M y 1M de EtOH o BioEtOH en los diferentes catalizadores. El límite anódico se ha fijado en -0.2 V, mientras que el límite catódico es 1.5 V, ambos respecto al

electrodo de referencia Ag/AgCl. En la figura 3 se pueden observar los picos que aparecen asociados a cada etapa del proceso. El pico 1 corresponde con la etapa de electrooxidación del etanol a la formación de acetaldehído. El pico 2 se asocia con la etapa de oxidación del acetaldehído a la formación de ácido acético, y finalmente el pico 3 representa la etapa de oxidación del CO a  $CO_2$  [11].

Es importante observar que los catalizadores  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$  y  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$  proveen densidades de corriente 7 veces más altas para el BioEtOH que para el EtOH. Mediante cromatografía (figura 4) se ha observado la presencia, en ppm, de acetaldehído y ácido acético en el BioEtOH, lo que puede influir en los resultados catalíticos [12,13].



**Figura 4.** Cromatograma del BioEtOH, y sus componentes (Acetaldehído (a) y ácido acético (b)) a concentraciones de ppm.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La electrooxidación se realiza a potenciales constantes sobre el catalizador  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$  y  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$ . Se ha observado que en todos los casos ha disminuido la concentración del alcohol, y también la cantidad de materia orgánica. En la tabla 2 se muestra la disminución de la DQO obtenida con el catalizador  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$ . Se observa que al aplicar potenciales de 1,36V desaparece mayor cantidad de materia orgánica, excepto a altas concentraciones, donde los resultados mejoran con potenciales más bajos. Como se ha observado en la figura 3, el pico 2 corresponde con la oxidación del acetaldehído a ácido acético, el cual se da alrededor de 1,18V. Por ello, al trabajar a 1,36V, el acetaldehído ya se ha oxidado a ácido acético, y éste requiere menor cantidad de oxígeno, por lo que la disminución de la DQO es más acusada. En cambio, a 0,94V, el acetaldehído no se oxida a ácido acético, por lo que la DQO no disminuye tanto. Al trabajar con disoluciones más concentradas, la posibilidad de que la materia orgánica se encuentre alrededor del electrodo aumenta, por lo que la primera etapa, la oxidación del alcohol a acetaldehído, es muy eficaz. Sin embargo, las altas concentraciones parece que dificultan la oxidación del acetaldehído a ácido acético, y los resultados a 1,36V, no mejoran. En este caso no se observan grandes cambios al utilizar disoluciones de EtOH o BioEtOH.

Tal y como se observa en la tabla 2, se obtienen mejores resultados al trabajar a potenciales de 1,36V, pero también se observa una posible saturación a concentraciones de 3M. Con el objetivo de mejorar los resultados de disolu-

ciones más concentradas, se ha aplicado el potencial de 1,36V a electrodos de composición  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$ . El platino es el elemento catalítico de la aleación, por lo que al aumentar su porcentaje se espera que los resultados mejoren, ya que será mayor el número de centros activos.

**Tabla 2.** Porcentaje de disminución de la DQO obtenida en la electrooxidación de EtOH y BioEtOH en diferentes condiciones de concentración y potencial. Catalizador  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$ . Temperatura de 25°C, 3 h de electrooxidación.

	EtOH		BioEtOH	
	0.94V	1.36V	0.94V	1.36V
1M	49.5 %	55.9 %	40 %	49 %
2M	32.56 %	94.22 %	41 %	96.24 %
3M	60.55 %	47.7 %	57.12 %	47.57 %

En la tabla 3, se observa que al aumentar la cantidad de platino, en el caso del BioEtOH los resultados mejoran al aumentar la concentración. En cambio, con el EtOH siguen obteniéndose mejores resultados con disoluciones de concentración 2M.

**Tabla 3.** Porcentaje de disminución de la DQO obtenida en la electrooxidación de EtOH y BioEtOH en diferentes condiciones de concentración y a un potencial de 1,36V. Catalizador  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$ . Temperatura 25°C, 3 h de electrooxidación.

	EtOH	BioEtOH
	1.36V	1.36V
1M	16.3 %	10.6 %
2M	26.3 %	14.08 %
3M	21 %	18.67 %

Se observa que con el catalizador  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$ , por un lado mejoran los resultados al aumentar la concentración, pero por otro lado, se obtienen mejores resultados con el catalizador  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$ . Por lo tanto, el aumento de la cantidad de platino, no mejora los resultados del tratamiento electroquímico.

Según los resultados de la tabla 2, el BioEtOH se comporta de forma parecida al EtOH, y se obtienen resultados similares. Para ambos compuestos, las condiciones óptimas de electrooxidación son potenciales de 1,36V y concentraciones de 2M.

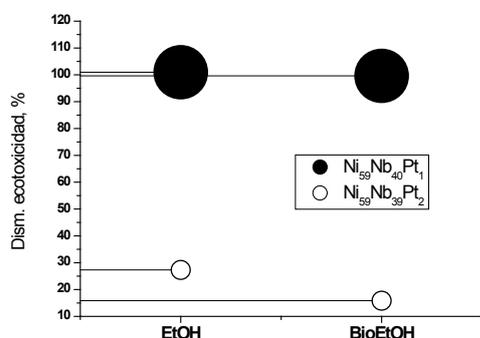


Figura 5. Disminución de la ecotoxicidad obtenida tras el proceso de 3h de electrooxidación de EtOH y BioEtOH en catalizadores de  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$  y  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$ . Temperatura de 25°C, concentración 2M, potencial aplicado 1,36V.

La figura 5 muestra la disminución de la ecotoxicidad obtenida en las condiciones óptimas antes mencionadas, para disoluciones de EtOH y BioEtOH con electrodos de composición  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$  y  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$ . Se obtienen resultados similares en la electrooxidación de EtOH y BioEtOH cuando se utiliza un mismo catalizador. Sin embargo, un aumento de la cantidad de platino no mejora los resultados, y se obtienen mejores resultados al utilizar el electrodo de  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$ .

**Tabla 4.** Índice de oxidación electroquímico (EOI) del proceso de electrooxidación de disoluciones de EtOH y BioEtOH. Temperatura de 25°C. Potencial aplicado 1,36V. Concentración 2M.

	EOI	
	$Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$	$Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$
EtOH	0.198	0.46
BioEtOH	0.092	0.196

En cambio, el índice de oxidación electroquímico (EOI), muestra que la electrooxidación sobre el catalizador  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$  ocurre con mayor facilidad. En la tabla 4 se observa que la facilidad de oxidación del electrodo  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$  es el doble del electrodo  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$ , para ambos compuestos.

## CONCLUSIONES

El platino es el elemento que actúa como catalizador en los electrodos utilizados. Aunque el índice de oxidación electroquímico sea mayor con el catalizador  $Ni_{59}Nb_{39}Pt_2$ , se han obtenido mayores disminuciones de la DQO y de la ecotoxicidad con el catalizador  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$ .

En todos los casos, se consigue la disminución tanto de la DQO como de la ecotoxicidad. La electrooxidación hasta ácido acético hace que los resultados mejoren. Sin embargo, las altas concentraciones pueden saturar el electrodo, disminuyendo la eficiencia del proceso de oxidación.

Según el estudio realizado, el etanol se electrooxida más fácilmente que el bioetanol. La diferencia entre ambos es su procedencia, por el acetaldehído y ácido acético que contiene el bioetanol pueden modificar su comportamiento electroquímico.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad del País Vasco (ayuda PIF-2009), al proyecto PPM 12/02 de la UPV/EHU y al proyecto DAFDMA (SAIOTEK-2011) por el soporte económico para la realización de este trabajo.

## BIBLIOGRAFÍA

- Xiaoyu Yan, Oliver R. Inderwildi, David A. King, Adam M. Boies. *Effects of Ethanol on Vehicle Energy Efficiency and Implications on Ethanol Life-Cycle Greenhouse Gas Analysis*. Environ. Sci. Technol. 47, 5535 – 5544. 2013.
- Mehmet A. Oturan, Enric Brillas. *Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications*. Port. Electrochim. Acta 25, 1-18. 2007.

- 
3. Ivonne Linares-Hernández, Verónica Martínez-Miranda, Carlos Barrera-Díaz, Sergio Pavón-Romero, Lina Bernal-Martínez, Violeta Lugo-Lugo. *Oxidación de materia orgánica persistente en aguas residuales industriales mediante tratamientos electroquímicos*. Av. Cienc. Ing. Vol. 2(1), 21-36. 2011.
  4. Onofrio Scialdone, Alessandro Galia, Serena Randazzo. *Electrochemical treatment of aqueous solutions containing one or many organic pollutants at boron doped diamond anodes. Theoretical modelling and experimental data*. Chem. Eng. J. 183, 124-134. 2012.
  5. A.R. Pierna, F. Fernández, A. Lorenzo. *The Effect of Chromium on the Corrosion Resistance of  $Fe_{(73.5-x)}Cu_1Nb_3B_9Si_{13.5}Cr_{x(0-5)}$  Amorphous Alloys*. J. Braz. Chem. Soc, Vol. 6, No. 1, 55-58. 1995.
  6. M.F. López, M.L. Escudero, E. Vida, A.R. Pierna. *Corrosion behaviour of amorphous Fe-Cr-Ni-(Si,P) alloys*. Electrochim. Acta, Vol.42, No. 4, 659-665. 1997.
  7. K. Rajeshwar, J. Ibáñez. *Environmental Electrochemistry*, Academic press (1997).
  8. C. Comninellis, G. Chen. *Electrochemistry for the environment*. Springer; 2010.
  9. Sawyer C.N., McCarty P.L., Parkin G.F. *Chemistry for environmental engineering*. McGraw-Hill international editions; 1994.
  10. T.C. Blanco, A.R. Pierna, J. Barroso. *Ethanol and CO electrooxidation with amorphous alloys as electrodes*. J. Power Sources 196, 4337-4341, 2011.
  11. "Libro de comunicaciones del IV Congreso Nacional de Pilas de combustible". ISBN: 978-84-693-2330-4, pp. 205-208 y 223-226, 2010.
  12. J. Barroso, A.R. Pierna, T.C. Blanco, N. Ruiz. *Bioethanol and ethanol electro-oxidation by amorphous alloys with low amount of platinum*. Int. J. Hydrogen Energy, 37, 5649-5655, 2012.
  13. M. J. Prieto, G. Tremiliosi-Filho. *The influence of acetic acid on the ethanol electrooxidation on a platinum electrode*. Electrochem. Commun. 13, 527 - 529, 2011.