

# ELECTROOXIDACIÓN CATALÍTICA DE METANOL EN AGUA

## CATALYTIC ELECTROOXIDACIÓN OF METANOL IN WATER

CLAUDIA P. IDROBO<sup>1</sup> Y JOHNNY V. GUTIERREZ<sup>1</sup>

### PALABRAS CLAVE:

Contaminante, metanol, electroquímica, electrocatálisis, electrocatalizadores metal-óxido y metal-óxido-dopado.

### KEYWORDS:

Polluting agent, methanol, electrochemical, electrocatalysis, metal-oxide- and doped metal-oxide electrocatalytic.

### RESUMEN

*La necesidad de buscar alternativas para mejorar nuestro medio ambiente es un problema de gran interés, ya que el deterioro por la contaminación ha ido creciendo hasta el punto en que la salud de las personas y la estabilidad de los ecosistemas se ve seriamente amenazada. Además, la creciente demanda de agua proveniente de diversos orígenes, ha materializado regulaciones cada vez más estrictas e impulsado a su vez en la última década el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación. Entre estas tecnologías se encuentran la electroquímica y la electrocatálisis, consideradas como disciplinas más limpias de descontaminación y ubicadas dentro de los Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs). Considerando lo anterior, se estudió la reacción de electrooxidación catalítica del metanol que es una molécula orgánica contaminante, empleando para ello una celda electroquímica dotada con dos electrodos, donde el cátodo fue el Platino y como ánodo se elaboraron sistemas como los electrocatalizadores soportados del tipo metal óxido (Ti/SnO<sub>2</sub>) y sistemas dopados con Antimonio (Ti/SnO<sub>2</sub>, Sb) y Bismuto (Ti/SnO<sub>2</sub>, Bi); los cuales fueron caracterizados por dos técnicas: Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia de Barrido Electrónico (MEB). Posteriormente, el comportamiento de la reacción se estudió monitoreando por Cromatografía de Gases, la disminución del metanol frente a diversos parámetros. Por último, se encontró actividad electrocatalítica de los sistemas elaborados respecto al proceso oxidativo de la molécula*

-----  
Recibido para evaluación: Noviembre 16 de 2005. Aprobado para publicación: febrero 27 de 2006

<sup>1</sup> Grupo de Investigación en Catálisis, Departamento de Química, Universidad del Cauca, Colombia.

Correspondencia: Claudia idrobo, e-mail: cidrobo@unicauca.edu.co

## ABSTRACT

*The need to look for alternatives to improve our environment is a problem of great interest, since the deterioration for the pollution has been growing up to the point in which the health of the persons and the stability of the ecosystems are seriously threatened. Besides, the increasing demand of water of diverse origins has materialized more and more strict regulations and impelled as well, in the last decade, the development of new technologies of purification. Among these technologies there are the electrochemical and the electrocatalysis considered as cleaner disciplines of decontamination and located inside the advanced oxidation processes (PAOs). Considering the above mentioned, the reaction of catalytic electrooxidation of methanol, polluting organic molecule, was studied, using for this purpose an equipped electrochemical cell with two electrodes, where the cathode was the Platinum and as anode were elaborated systems like the supported electrocatalytic of the type metal oxide ( $Ti/SnO_2$ ) and systems doped with Antimony ( $Ti/SnO_2/Sb$ ) and Bismuth ( $Ti/SnO_2/Bi$ ); which were characterized by two techniques: diffraction Ray X (DRX) and Microscopy of Electronic Barrido (MEB). Later, the behavior of the reaction was studied overseeing the diminution of methanol faced to diverse parameters by Gas Chromatography, Finally, was found electrocatalytic activity of the systems elaborated with regard to the process oxidative of the molecule*

## INTRODUCCIÓN

La industrialización y el desarrollo económico producen una serie de efectos negativos sobre el medio ambiente, por ejemplo la contaminación de las aguas, causada por vertidos indiscriminados a mares y ríos y por la generación de residuos tóxicos, que son de gran preocupación. (6) Gran parte de estos residuos de distintas procedencias pero de grandes similitudes que se generan en los centros urbanos, centros de salud, industrias químicas, como la farmacéutica y otras relacionadas, y los residuos originados de la investigación científica de análisis o docencia, están en forma de corrientes acuosas que, en muchos casos, contienen compuestos orgánicos en una concentración muy baja para que su recuperación sea rentable, pero que es lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante. (1) Tal es el caso del metanol; un compuesto de origen orgánico empleado en estos lugares y que es considerado como un contaminante químico por ser una sustancia tóxica para la salud humana y para los organismos acuáticos tanto marinos como de agua dulce. Además de ser un compuesto de desecho y de difícil degradación microbiana, por lo cual la contaminación que genera es persistente, debe ser tratado de forma adecuada. (1)

Debido a aspectos como este, se han implementado diversos métodos bio-lógicos, químicos y fisicoquímicos con el fin de reducir y/o eliminar este tipo de contaminantes orgánicos de las aguas. (3) Sin embargo, en algunos casos los procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de descontaminación requerido, ya que

solo se consigue cambiar de matriz al contaminante. (7) Por consiguiente, ha sido necesario recurrir a métodos más avanzados que pretenden disminuir la toxicidad de estos compuestos o eliminarla, en el mejor de los casos. Por esto, el empleo de tecnologías o procesos avanzados de oxidación están siendo estudiados y recientemente difundidos; debido a que con ellos se consigue que la generación de subproductos contaminantes sea mínima y en caso de generarlos se tiene la posibilidad de reciclarlos a productos útiles o no peligrosos; contribuyendo de esta manera, a que estos procesos sean considerados como tecnologías más limpias de fácil aplicación; las cuales pretenden mejorar los tratamientos químicos convencionales. (4) Así, la electroquímica y la electrocatalisis ofrecen una serie de beneficios para lograr realizar *procesos verdes*, dado que la mayoría de las sustancias contaminantes son susceptibles de sufrir procesos de reducción o de oxidación. (5)

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, se quiso implementar un sistema electrocatalítico mediante la utilización de una celda electroquímica de dos electrodos: Platino como cátodo y como ánodo fueron empleados electrocatalizadores elaborados del tipo metal óxido ( $Ti/SnO_2$ ;  $Ti/SnO_2/Sb$ ; y  $Ti/SnO_2/Bi$ ) pretendiéndose de esta manera, reemplazar los ánodos constituidos por metales nobles, generalmente utilizados en esta clase de procesos debido a sus especiales características (inercia química que les proporciona gran estabilidad y resistencia a la corrosión), pero desfavorables por su alto costo y por la pasivación (inactivación) causada por los productos de des-hidrogenación par-

cial (intermediarios: formaldehído y ácido fórmico) de moléculas orgánicas como el metanol; para así probarlos en la reacción de oxidación electrocatalítica del metanol, en soluciones acuosas de concentración conocida preparadas en el laboratorio, evaluando diversos parámetros como el pH, la variación de potencial aplicado, tiempo de reacción, concentración del analito y respuesta del proceso oxidativo en las superficies modificadas; mediante un seguimiento de la disminución de dicho compuesto con respecto a su concentración inicial en la muestra; lo cual finalmente, se traducirá como un porcentaje de remoción del metanol.

## PARTE EXPERIMENTAL

Se llevó a cabo en dos partes. La primera, consistió en la elaboración y caracterización de los sistemas Ti/SnO<sub>2</sub>; Ti/SnO<sub>2</sub>, Sb; Ti/SnO<sub>2</sub>, Bi. La segunda parte, se realizó la evaluación del desempeño de estos electrocatalizadores como ánodos para la reacción de oxidación del metanol.

### Elaboración de electrocatalizadores.

**Preparación de la placa de Titanio.** El soporte empleado para depositar el catalizador (SnO<sub>2</sub>), una placa de Titanio comercial de 1 cm<sup>2</sup> de área. Este sustrato se lijó, luego se colocó en un baño de ultrasonido en solución de isopropanol por 15 minutos para limpiarlo; posteriormente se sometió a un ataque químico con ácido clorhídrico concentrado en ebullición por 2 minutos y finalmente se enjuagó con agua deionizada, se secó a temperatura ambiente.

**Recubrimiento de las placas de Titanio.** Las soluciones para los recubrimientos se obtuvieron al mezclar a temperatura ambiente 2.27g de SnCl<sub>4</sub>•5H<sub>2</sub>O, 2mL de HCl y 20 mL de butanol. De igual forma, se preparan las soluciones para cada uno de los dopantes Sb y Bi, pero adicionado 0.227g de sus sales SbCl<sub>3</sub> y BiCl<sub>3</sub> respectivamente, a cada solución.

Teniendo las soluciones preparadas, se procedió a recubrir las placas de Titanio totalmente limpias sumergiéndolas en la solución, hasta lograr una completa impregnación. Posteriormente, se realizó la evaporación del solvente al secarlo con luz infra-roja por 20 minutos, en el horno a 110°C por 30 minutos y finalmente, se calcina a 450 y 550°C para garantizar la for-

mación del recubrimiento conformado por SnO<sub>2</sub>. Todo el proceso se repite 5 veces, calcinando por 10 minutos, la calcinación se realiza por 1 hora; para un tiempo de conformación del recubrimiento de 6 horas. Esta metodología corresponde al método de descomposición térmica de sales, denominado DTS. Dependiendo del tipo de sistema a elaborar, la placa se sumergirá en la solución sin dopantes para los sistemas Ti/SnO<sub>2</sub> y para los sistemas dopados Ti/SnO<sub>2</sub>, Sb; y Ti/SnO<sub>2</sub>, Bi, en las soluciones que los contienen respectivamente.

### Reacciones electrocatalíticas.

**Evaluación del medio de reacción.** Para establecer el rango de pH adecuado para el procesos de oxidación del metanol, se realizaron reacciones en los diferentes medios, empleando como electrolitos: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1M) para medio ácido, buffer de fosfato (7.4) para medio neutro y NaOH (0.1 M) para medio básico. Las condiciones de reacción para todos los procesos fueron 100 mL de solución, 2 voltios de potencial aplicado, 2 horas de reacción y 0.2 M de metanol en la solución.

**Evaluación del potencial aplicado.** Se realizaron reacciones a diferentes potenciales, para establecer así, un rango en el cual debe producirse la oxidación de la molécula. La aplicación del potencial inicia en 0.5 voltios y finaliza en 3.0 voltios, con intervalos entre ellos de 0.2. Las condiciones en las que se lleva a cabo estos procesos son iguales a las del punto anterior, pero sólo fueron realizadas en medio ácido.

**Evaluación del tiempo de reacción.** Para establecer el tiempo en el cual se presenta la máxima disminución del compuesto (reportado como porcentaje de remoción de metanol), se evaluó el comportamiento de una reacción durante 3 horas, tomando alícuotas para monitorear cada 15 minutos. Las condiciones de reacción fueron: medio ácido, 100 mL de solución, 0.2 M de metanol y 1.7 voltios aplicados.

**Evaluación de la concentración de metanol.** Para evaluar el comportamiento de los electrocatalizadores con la variación de la concentración del compuesto, se efectuaron reacciones a concentraciones de 0.2, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, y 2.5 M. Las condiciones de estos procesos fueron iguales a las empleadas en el punto anterior, pero variando la molaridad del metanol y a 2h con 30 minutos de reacción.

**Evaluación de la actividad de los dopantes.** La actividad e incidencia de los dopantes en el proceso de oxidación de la molécula, fue evaluada realizando reacciones con los electrocatalizadores que se encontraban dopados con cada uno de los elementos: Antimonio y Bismuto. Para ello, se emplearon las condiciones optimizadas en las secciones anteriores: medio ácido, 100 mL de solución, 2h y 30 minutos de reacción, un potencial de 1.7 voltios y 0.2 M y 0.25 M de metanol.

### Cálculo del porcentaje de remoción del metanol.

La disminución de una concentración determinada de metanol frente a los diferentes parámetros, se reportó como el porcentaje de remoción o disminución de metanol respecto a su concentración inicial en una muestra y está dado por la ecuación 1. (2)

**Ecuación 1.** Cálculo del porcentaje de remoción del metanol.

$$\% \text{ DE REMOCIÓN} = 100 \frac{\text{ÁREA FINAL} \times 100}{\text{ÁREA INICIAL}} \quad \text{EC (1)}$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

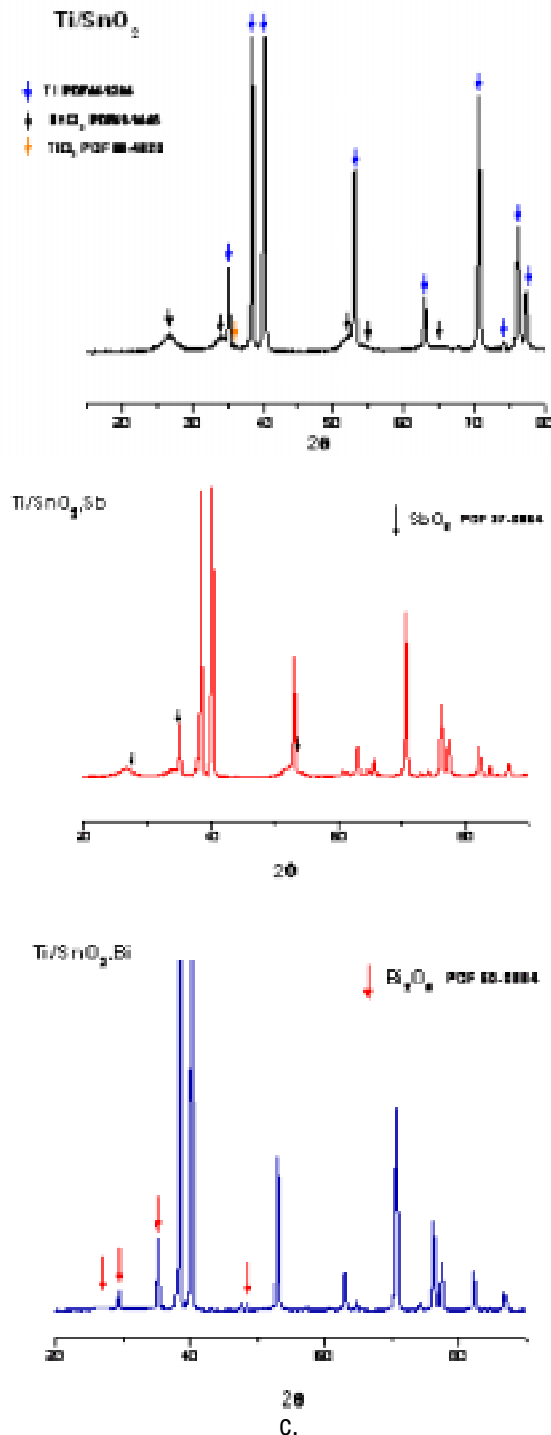
**Estudio de la caracterización de los electrocatalizadores.** Los sistemas elaborados se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y microscopía de barrido electrónico (MEB).

**Difracción de rayos X.** El DRX fue empleado con el propósito de corroborar tanto las fases obtenidas en los sistemas elaborados, así como el efecto de la temperatura. En los difractogramas de la figura 1, se observan las fases obtenidas en el proceso de recubrimiento para los sistemas no dopados (a) y dopados (b), (c). En todos ellos, los picos correspondientes al sustrato Titanio (PDF 44-1294), son muy intensos y agudos, adjudicados a una estructura hexagonal. Adicionalmente, se observan los picos asociados a la estructura cristalina tetragonal tipo rutilo del  $\text{SnO}_2$  (PDF 41-1445). De igual forma, se evidencia la presencia de la fase  $\text{TiO}_2$ , de estructura cristalina tetragonal tipo rutilo (PDF 89-4920). Tanto los picos del  $\text{SnO}_2$  como el del  $\text{TiO}_2$ , son anchos y de menor intensidad en comparación con los del sustrato, debido a que son fases de baja cristalinidad y se en-

cuentran en menor proporción.

Para los sistemas dopados, se encuentran las fases correspondientes a los óxidos de Sb y Bi 4+.

**Figura 1.** Fases obtenidas en la elaboración de los ánodos.



En la Figura 2 y 3, se muestra la incidencia de la temperatura de calcinación sobre la adecuada conformación de los recubrimientos. Para ello, se calcinaron muestras de los sistemas no dopados a 450 y 550°C, variando la relación Sn / butanol (0.11 y 0.22) para garantizar una mayor adherencia del recubrimiento a la placa de Titanio empleada como sustrato. Estos análisis permitieron concluir, que cuando la temperatura del sistema se incrementa, la cristalinidad de la fase rutilo del SnO<sub>2</sub> aumenta.

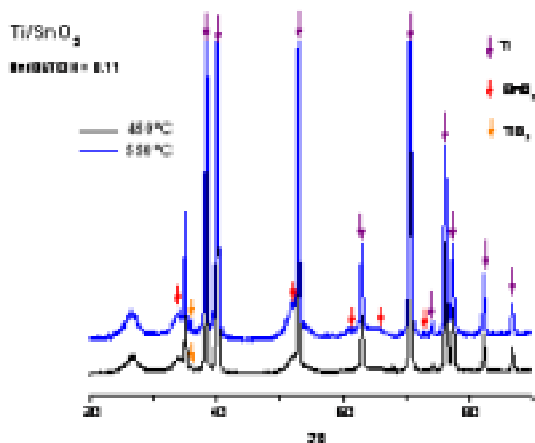
**Microscopía de barrido electrónico.** Los análisis de MEB, permitieron observar las características superficiales de los electro-catalizadores elaborados; así como establecer la importancia de la etapa de limpieza y la conformación del recubrimiento. La micrografía de la

Figura 4 muestra la superficie de la placa de Titanio al finalizar la etapa de limpieza.

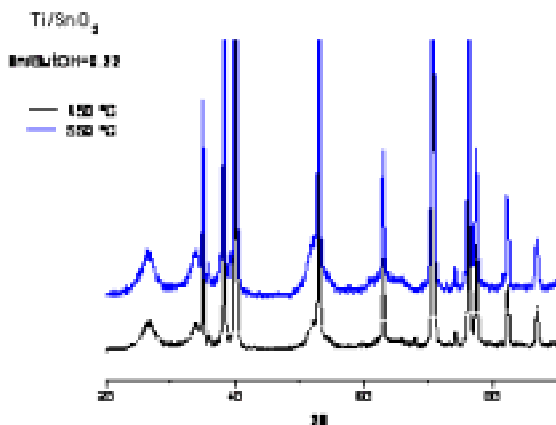
Esta imagen permitió visualizar todas las irregularidades creadas en la superficie por los procesos de abrasión, los cuales buscaban incrementar la rugosidad y porosidad en el sustrato; también es posible observar la presencia de huecos o cráteres formados por la disolución parcial del metal con el ataque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

Cuando la placa de Ti ha sido recubierta por la película de SnO<sub>2</sub> (Figura 5), la superficie presenta un recubrimiento homogéneo en términos generales y con buena

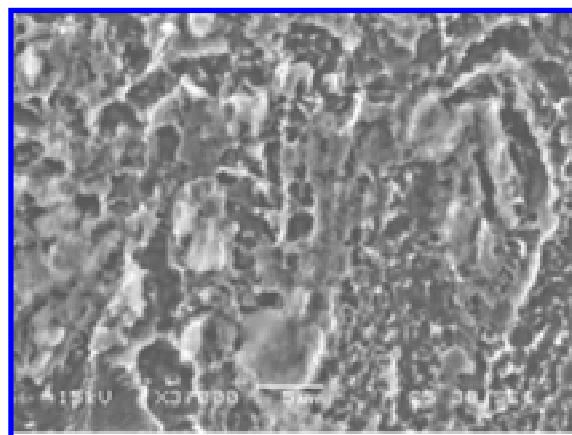
**Figura 2.** Efecto de la temperatura de calcinación sobre los sistemas Ti/SnO<sub>2</sub> con relación m / v 0.11.



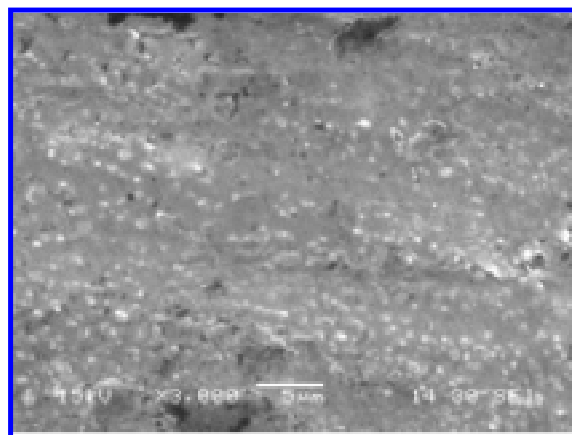
**Figura 3.** Efecto de la temperatura de calcinación sobre los sistemas Ti/SnO<sub>2</sub> con relación m / v 0.22.



**Figura 4.** Superficie de Titanio al finalizar la etapa de limpieza.



**Figura 5.** Superficie de Titanio recubierta con SnO<sub>2</sub>.



compactación; además, se pueden observar pequeños montículos que se atribuyen a la deposición del SnO<sub>2</sub> sobre los cráteres y las fisuras de mayor profundidad que fueron creadas previamente en la superficie.

También se obtuvieron recubrimientos que muestran superficies en forma de “lodo agrietado” (Figura 6), los cuales son estructuras ya asociadas con la mayoría de los recubrimientos con óxidos, producidos por descomposición térmica.

En cuanto a los sistemas dopados (Ti/SnO<sub>2</sub>, Sb; Ti/SnO<sub>2</sub>, Bi), fue posible dilucidar que las zonas de agrietamiento se redujeron y se combinaron con regiones lisas; además se observó la presencia de figuras y puntos luminosos, que han sido asociados posiblemente a componentes que se encuentran amorfos en los recubrimientos.

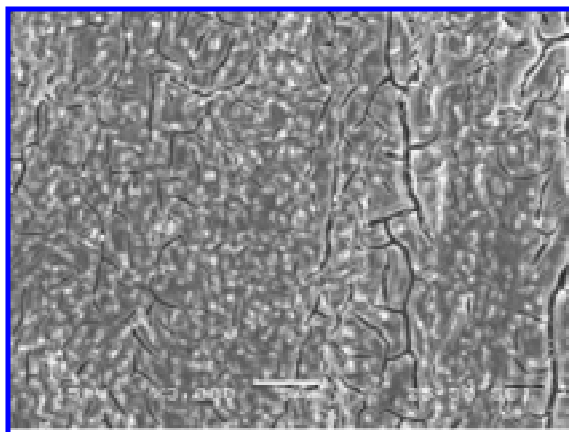
**Estudio de la reacción de oxidación electrocatalítica del metanol.** Para realizar el estudio preliminar de la reacción de electrooxidación del metanol, fueron considerados diferentes parámetros que inciden sobre el comportamiento de este tipo de procesos.

**Evaluación del Medio de Reacción.** La gráfica de barras de las Figura 7 ilustra el comportamiento del proceso en los tres medios de reacción. Como puede observarse, en medio ácido se obtiene un porcentaje de remoción de » 21%, seguido de un 14% en medio básico y de un 12% en medio neutro. Estos resultados indican que la reacción se desarrolla en todo el rango de pH, aunque se prefieren electrolitos ácidos como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para la electrooxidación de compuestos orgánicos y en especial del metanol, ya que el sulfato sólo es un inhibidor a altas concentraciones, por el contrario, con electrolitos alcalinos, la formación de venenos como la carbonatación, impiden e inhiben el proceso oxidativo al igual que los fosfatos, debido a que el progresivo envenenamiento de la superficie, genera una disminución en la conductividad de estos sistemas.

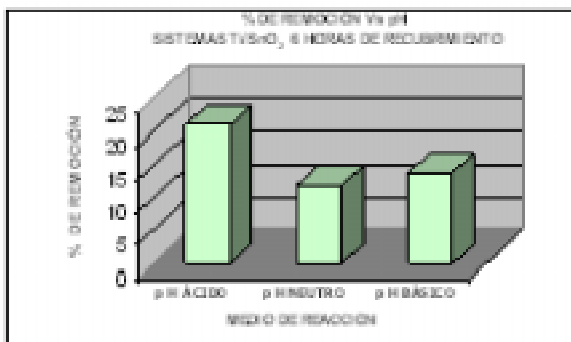
**Evaluación del potencial aplicado.** Este análisis permitió obtener un rango de potencial comprendido entre 1.7 y 1.9 voltios, en el cual ocurre la oxidación del metanol. El rango fue determinado teniendo en cuenta que a estos valores de voltaje se presentaron los mayores porcentajes de remoción de la molécula y corresponden a 27.4 y 27.21% respectivamente. Este comportamiento se muestra en la Figura 8.

Finalmente, el gráfico muestra que la curva decae progresivamente hasta la culminación del barrido. Esto, puede deberse quizás a que la superficie comienza a adsorber las especies producto de la deshidrogenación parcial del metanol, como son el monóxido de carbono

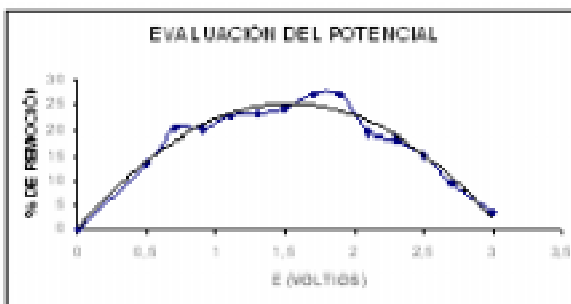
**Figura 6.** Sistema Ti/SnO<sub>2</sub> con superficies de lodos agrietados.



**Figura 7.** Sistemas Ti/SnO<sub>2</sub> en los diferentes medios de reacción.



**Figura 8.** Porcentaje de remoción de metanol respecto al potencial aplicado.



CO, formaldehído HCHO, ácido fórmico HCOOH y metil formiato HCOOCH<sub>3</sub>, las cuales impiden por bloqueo de los sitios activos del electrocatalizador, que la reacción proceda normalmente.

**Evaluación del tiempo de reacción.** En esta sección se logró determinar que el proceso de oxidación se incrementa proporcionalmente con el tiempo y se obtiene un máximo a 2 h y 30 minutos; lo cual correspondió a un porcentaje de remoción del compuesto de »24; finalmente, la reacción se mantiene constante con el transcurso del tiempo estimado para este estudio. Es de resaltar, que en las gráficas, no se observa una disminución o caída en el transcurso del proceso, lo que es contrario al comportamiento observado con el potencial. Esto, podría indicar que la reacción puede llevarse a cabo por periodos más largos de tiempo (ver Figura 9).

**Evaluación de la concentración de metanol.** En este apartado se analizó que concentraciones de metanol podrían favorecer el proceso electrooxidativo. De acuerdo con la Figura 10, el proceso presenta un máximo a concentraciones entre 0.2 y 0.25 molar.

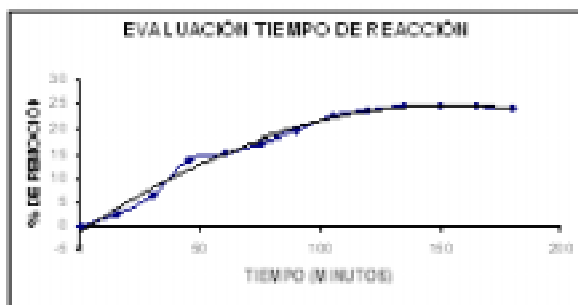
En este caso, se hace evidente que a estas concentraciones se consigue remover una mayor cantidad de metanol, debido a un posible incremento de la corriente. En este sentido, se debe considerar que los valores de concentración son los más bajos de los utilizados en este estudio, lo que se correlaciona con la utilidad de estos procesos cuando se emplean bajas concentraciones.

**Evaluación de la actividad de los dopantes en la reacción.** Para incrementar la actividad de los sistemas metalóxido estudiados hasta el momento, se elaboraron los sistemas dopados con Antimonio y Bismuto. La gráfica de barras de la Figura 11, muestra una comparación para dos series de reacciones: la serie **A**, efectuada a una concentración de metanol de 0.2 M; y la serie **B**, a una concentración 0.25 M. Respectivamente, para cada una de ellas se tomó como blanco los sistemas sin dopar (**A.ND** y **B.ND**), frente a cada uno de los sistemas dopados correspondiente a la misma serie, con Antimonio (**A.Sb** y **B.Sb**) y con Bismuto (**A.Bi** y **B.Bi**).

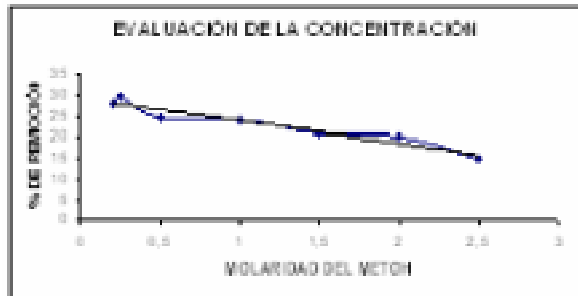
Se puede observar que la actividad de los electrocatalizadores Ti/SnO<sub>2</sub>, se ve incrementada cuan-

do los sistemas han sido dopados. Para la serie de reacciones **A**, los sistemas dopados removieron 33% y 32% para Sb y Bi respectivamente; es decir, alrededor de un 6% más que el blanco, cuya remoción fue de 26%. De manera similar, en la serie **B**, el porcentaje de remoción fue mayor para el sistema dopado con Sb

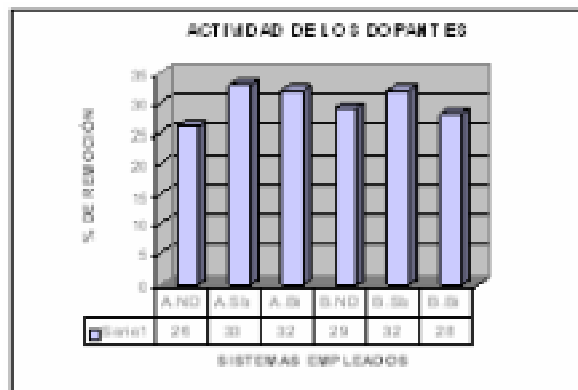
**Figura 9.** Porcentaje de remoción de metanol respecto al tiempo de evaluación.



**Figura 10.** Porcentaje de remoción de metanol respecto a la concentración de metanol.



**Figura 11.** Porcentaje de remoción de metanol para sistemas Ti/SnO<sub>2</sub>; Ti/SnO<sub>2</sub>, Sb y Ti/SnO<sub>2</sub>, Bi.



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

El incremento en la actividad, es atribuido, a los efectos sinérgicos que se presentan entre el substrato, el óxido y el dopante, conllevando de esta manera a un aumento en la conductividad de estos sistemas. Sin embargo, podría afirmarse, que las diferencias obtenidas entre los valores reportados son pequeñas y esto es debido quizá, a las propiedades tanto estructurales como superficiales de estos electrocatalizadores.

## CONCLUSIONES

El propósito de este trabajo fue el de incursionar en la electrocatálisis, la cual es nueva línea que se trabaja en el laboratorio de Catálisis de la universidad del Cauca. Considerando, que este tipo de procesos electrocatalíticos son objeto de intensos estudios, dada su aplicación en la destrucción de moléculas orgánicas contaminantes y en la búsqueda de nuevas fuentes de combustibles alternativos a los convencionales, como lo son las celdas de combustible.

Los análisis de caracterización por DRX, permitieron comprobar la obtención de electrocatalizadores del tipo metal-óxido, con recubrimientos conformados por la fase rutilo del  $\text{SnO}_2$  para los sistemas  $\text{Ti/SnO}_2$  y los sistemas dopados  $\text{Ti/SnO}_2$ , Sb y  $\text{Ti/SnO}_2$ , Bi, en los cuales las fases más importantes en que se encontraron los dopantes fueron:  $\text{SbO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ , respectivamente.

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

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

Todos los sistemas electrocatalíticos fueron activos para el proceso. Sin embargo, se debe destacar que los sis-

temas dopados mostraron un mejor comportamiento hacia la electrooxidación frente a los sistemas no dopados; en donde el orden de actividad de estos electrocatalizadores fue  $\text{Ti/SnO}_2$ , Sb, seguido por  $\text{Ti/SnO}_2$ , Bi y finalmente el sistema  $\text{Ti/SnO}_2$ .

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al grupo catálisis del departamento de Química por su colaboración y a la V.R.I de la Universidad del Cauca por el financiamiento del proyecto "Electrooxidación catalítica de metanol y fenol en agua", dentro del cual se enmarca este trabajo.

## REFERENCIAS

- (1) **NICOLÁS, A.V.** Electroquímica y Electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones. Vol. Ia; Ib; IIa; IIb E-libro.net.
- (2) **ARVIA, A. y GIORDANO, M.**, Introducción a la Electrocatálisis. Monografía Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington, D.C. 1983.
- (3) **LIPP, L. y PLETCHER, D.** The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes. *En: Electrochimica Acta*, 42; 7; (1997) 1091-1099.
- (4) **HOYOS, B.**, El mecanismo de la electrooxidación de metanol y etanol. Una revisión bibliográfica. *En: DYNA* 137, 10-22 2002. Escuela de procesos y energía. Facultad de minas. Universidad de Colombia. Medellín.
- (5) **IWASITA, T.**, Electrocatalysis of methanol oxidation. *En: Electrochimica Acta* 47 3663/3674 (2002).
- (6) **SANTOS, L., BIAGGIO, S. y BOCCHI, N.** Estudio de efecto dos sais precursores sobre as propiedades electrocatalíticas de electrodos de  $\text{Ti/SnO}_2$  preparados por decomposicao térmica. [En línea]. Universidad Federal de Sao Carlos. Departamento de Química. [Citado 27/01/2006]. Disponible en Internet en: <http://www.sbc.org.br/ranteriores/23/resumos/0327/>.
- (7) **CHEN, G.** Electrochemical Technologies in wastewater treatment. *En: Separation and Purification Technology* 38 (2004) 11-41.