# MODELO EXPERIMENTAL DE LA PERMEABILIDAD DEL OXÍGENO Y LA OXIDACIÓN DE METANOL CON MEMBRANA DE PLATA

### Jesús A. Cjuno H. y Alejandro Barba R.

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Santiago Antunez de Mayolo. Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de san Marcos.

#### RESUMEN

Con el objetivo de establecer un modelo de difusión o permeación de oxigeno y oxidación de metanol con membrana de plata, desarrollamos experimentos bajo condiciones controladas de flujo, temperatura y presiones. Los resultados de los análisis de los productos por métodos físicos, VIS, IR y GC, han mostrado que la oxidación sucede de manera proporcional al incremento del oxigeno permeabilizado y a las condiciones respectivas.

Palabras clave: Permeabilidad, Membrana, Plata, Oxidación, Metanol.

#### ABSTRACT

With the objective of establishing a diffusion model of oxygen permeability and methanol oxidation with silver membrane, we develop experiments under controlled conditions of flow, temperature and pressures. The results of the products analyses with physical methods, VIS, IR and GC, have shown that the oxidation happens from a proportional way to the increment of the oxygen permeability and to the respective conditions.

Keywords: Permeability, Membrane, Silver, Oxygen, Methanol.

### I. INTRODUCCIÓN

Cuando la permeabilidad del oxígeno, a través de una membrana de plata hacia un "vacío" (presión de desorción en este trabajo), es proporcional a la raíz cuadrada de la presión de entrada, se considera como una evidencia<sup>[1]</sup> de la formación de especies atómicas de oxígeno en la superficie externa de la membrana. En el año de 1986, los estudios de Gryaznov, Vedernikov y Gulýanova<sup>[1,2]</sup>, mostraron que una mejora en la permeabilidad y la homogeneidad de la misma, es posible si la membrana de plata es recubierta electroquímicamente con espesores de plata muy finos.

Todas las evidencias<sup>[1,2,3]</sup> indican que los procesos de permeabilidad y formación

de especies atómicas de oxígeno están fuertemente influenciados por los procesos que ocurren en la superficie externa de la membrana en función de la temperatura y la presión. Bajo estos precedentes, se puede proponer que el oxígeno que sale "permeado" hacia la superficie externa de la membrana ha sido saturado por átomos o iones de oxígeno que se pueden recombinar para producir oxígeno molecular u oxidar sustancias que entren en contacto con tales especies en las superficies<sup>[1,2]</sup>.

El modelo<sup>[1,2,3]</sup> más probable que explica la permeabilidad del oxígeno a través de una membrana de plata recubierta electroquímicamente indica que *"la permeabilidad del oxígeno se explica como una secuencia de* 

reacciones inversas al proceso de adsorción (absorción según el artículo citado)<sup>[1]</sup> del oxígeno sobre una membrana de plata metálica a temperaturas entre 453 a 623 °K (180 y 350°C)". La secuencia de reacciones<sup>[1,2]</sup> corresponde a:

$$O_{2(gas)} \rightarrow O_{2(ads)}^{-} \rightarrow 2O_{(ads)}^{-} \rightarrow 2O_{(lattice)}^{2-}$$
 (1)

Las estructuras cristalinas<sup>[4]</sup> mostradas en la figura 1, correspondientes a los óxidos de plata (I) y (II), indican las características más resaltantes y con las que se puede explicar el proceso de "difusión" del oxígeno a través de la red cristalina.



**Figura N.º 1.** Estructuras cristalinas<sup>4</sup> •-oxígeno y O-plata: a) Ag<sub>2</sub>O, cúbica y b) AgO, monoclínica. Ambas, son semejantes a las estructuras de los óxidos de cobre Cu<sub>2</sub>O y CuO respectivamente.

Las aplicaciones del oxígeno permeado resultan evidentes, debido a que en la superficie externa de una membrana de plata quedan formados óxidos con especies atómicas de oxígeno como las de la secuencia de reacciones (1).

En los procesos de oxidación química de alcoholes<sup>[5,6]</sup>, los subproductos normalmente requieren de etapas de purificación, que conllevan a riesgos de contaminación. Los nuevos criterios de síntesis en química (química verde) aspiran a desarrollar procesos limpios. Es en este contexto, que nuestro trabajo cobra valor, ya que un adecuado

desarrollo de procesos de oxidación de alcoholes, puede permitir subproductos más inofensivos al medio ambiente.

En este trabajo, elegimos el estudio de la oxidación de metanol para determinar las posibilidades de utilización de las especies atómicas oxidantes generadas en la superficie de una membrana de plata y, al mismo tiempo, establecer un modelo de estudio en esta línea. El metanol, bajo estas condiciones se convierte en una "sonda" para detectar los efectos de las especies atómicas de oxígeno, reportados en otras investigaciones a través de estudios por espectroscopía de masas<sup>[1,2,3]</sup>.

La reacción de oxidación, en fase gaseosa, sobre la superficie de la membrana puede representarse según:

$$CH_3OH + [O]_{(ads)} \rightarrow HCHO + H_2O \dots (2)$$

Esta reacción puede seguirse midiendo la variación de densidades de los productos condensados en relación a la del metanol, por análisis químico, espectroscópico o por cromatografía gaseosa.

La oxidación del metanol a metanal puede llevarse a cabo también por catálisis heterogénea sobre plata metálica particulada de gran área superficial<sup>[6]</sup>. Esta situación, en relación con las pruebas de oxidación con membrana de plata se aclara tras los estudios realizados en este trabajo.

## II. EXPERIMENTAL

Para conseguir la homogeneidad<sup>[1]</sup> superficial de la membrana, se le ha aplicado un recubrimiento electrolítico de plata a toda la superficie externa. El procedimiento ha incluido las operaciones previas de limpieza y el proceso de recubrimiento electroquímico. El baño se preparó con 22 gramos de nitrato de plata y 33 g de cianuro de potasio disueltos a un litro agua desionizada, dando un pH final de 12. Para el baño se le aplicó 2.5V de 0.6 A por 5 minutos.

# 2.1. Oxidación de metanol y análisis de los productos de oxidación

Se ha utilizado el equipo esquematizado en la figura N.º 2, para el cual, previamente se han definido los parámetros de control y condiciones mostradas en una publicación anterior<sup>7</sup>.



**Figura N.º 2.** Equipo<sup>[7]</sup> para la oxidación de metanol con oxígeno permeado a través de una membrana de plata de 0.13 mm de espesor. *Partes: 1 y 4 oxígeno; 2, 5 y 15 válvulas reguladoras de presiones externa y de desorción; 7 y 18, manómetros de mercurio; bomba peristáltica para el control del flujo de metanol; 9 membrana de plata; 10, cámara de vidrio; 19 y 21, controladores de temperatura; 16 matraz de colección de muestras.* 

Los planes experimentales se han desarrollado según el esquema del diagrama 1.



**Diagrama N.º 1.** Plan general del desarrollo experimental.

De acuerdo al diagrama N.º 1, se han programado 68 pruebas diferentes, divididas en 4 planes experimentales y estos a su vez subdivididos en series. De este conjunto se han obtenido las tablas N.ºs 1, 2 y 3 con sus respectivos análisis de variaciones de densidad, espectrofotometría visible (VIS), cromatografía gaseosa (GC) y espectroscopía infrarroja (IR) dadas en la figura N.º 4.

Para los análisis, todas las muestras han sido colectadas en el matraz 16 de la figura 2. Las densidades se han determinado por picnometría según la norma ASTM<sup>[8]</sup>; la concentración de formaldehído, por espectrofotometría VIS siguiendo el método del ácido cromotrópico<sup>9</sup>. La curva de calibración y los resultados, se muestran en la Figura N.º 3 y las tablas N.ºs 1, 3.

**Tabla N.º 1.** Dependencia de la oxidación de metanol a metanal (HCHO) con la temperatura de membrana y la presión de entrada.

Prueba	T.memb. (°C)	P.entrada (mmHg)	Densidad (g/mL)	VIS [HCHO] (ppm)
01	400	0	0.7855	1.8
02	400	300	0.7864	9.0
03	450	0	0.7869	3.0
04	450	300	0.7884	19.0
05	500	0	0.7874	4.0
06	500	300	0.8165	23.0
07	450	0	0.7835	4.8
08	450	100	0.7976	11.9
09	450	200	0.7976	21.0
10	450	300	0.8044	23.0
11	450	400	0.8044	27.0
12	450	500	0.8340	27.0

Presión de desorción: -200 mmHg. Flujo de metanol : 2.00 mL/hora.



Figura N.º 3. Curva de calibración para la determinación de metanal por el método del ácido cromotrópico.

Para los análisis GC, se han considerado las muestras 05, 09 y 14 de la Tabla N.º 2, cuyos resultados en términos de la disminución de la concentración de metanol muestran la conversión a metanal tal como se muestra con los valores de concentración de formaldehído obtenidos por espectrofotometría VIS de la Tabla N.º 3.

**Tabla N.º 2.** Regularidades en las densidades y concentraciones de metanal (HCHO) con la temperatura y la presión de entrada.

Prueba	T.memb (°C)	P. entrada (mmHg)	Densi- dad (g/mL)	VIS [HCHO] (ppm)
01	100	0	0.7854	0
02	200	0	0.7946	0
03 ir	300	0	0.7930	3.0
04	400	0	0.7906	7.9
05*	450	0	0.7906	10.8
06	400	0	0.7904	13.8
07	400	150	0.7931	11.9
08	400	200	0.7941	21.0
09*	400	250	0.7951	22.9
10	400	300	0.7985	23.8
11	100	300	0.7938	6.0
12	200	300	0.7885	13.0
13	300	300	0.7931	17.0
14*ir	400	300	0.7985	23.8
15	450	300	0.7989	27.0
Ir análisis IR		* a	nálisis GC	

Ir, análisis IR Presión de desorción Flujo de metanol \*, análisis GC : -200 mmHg. : 2.00 mL/hora. La caracterización del metanal por FT-IR, para las muestras 3, 14 de la Tabla N.º 2 y la obtenida para una del grupo de las 68 pruebas, correspondientes a las figuras 4B, 4E y 4D respectivamente, comparadas con el espectro referencial 4A, muestran los picos típicos a 1167, 1500, 1746 y 2782 cm<sup>-1</sup> correspondientes a las deformaciones del ángulo de enlace fuera del plano, deformaciones H-C-H, vibraciones C=O y C-H simétricas respectivamente. Estos picos relevantes se han señalado con las letras a, b, c, d y puntos en los espectros de la Figura N.º 4.

# 2.2. Morfología de la membrana antes y después de la oxidación del metanol

Complementariamente a los estudios de oxidación, se ha evaluado el comportamiento de la membrana de Ag después de las pruebas realizadas. Las fotografías y las observaciones de la morfología<sup>[11,12]</sup> superficial a 100X han mostrado cambios poco relevantes en las caras exteriores; mientras que aparecen cambios apreciables por efectos de la oxidación en las caras interiores de las membranas utilizadas. Estas últimas, evidencias interesantes, se pueden relacionar con la permeabilidad de la membrana para el oxígeno [(oxígeno quimisorbido y oxígeno como óxido;  $2O_{(ads)}^{-} \rightarrow 2O_{(lattice)}^{2-}$  de la ecuación (1)].

 Tabla N.º 3. Resultados de análisis por cromatografía gaseosa (GC). Conversión de metanol a metanal.

Prueba	T. memb. (°C)	P. entrada (mmHg)	VIS [HCHO] (ppm)	GC [CH <sub>3</sub> OH] (%W)
05	400	0	1.8	99.0
09	400	250	22.9	96.0
14	400	300	23.8	97.3

P.desorción y flujo de metanol, las mismas que para la Tabla N.º 2.

Instrument	: Varian Star 1
Channel	: 2 = 2
Detector Type	: 0800 (10 V)
Chart speed	: 0.80 cm/min
Sample rate	: 1.00 Hz
Run time	: 24.017 min



Figura N.º 4. Espectros FT-IR. Informe de ensayo No.540-05, 480-2005 USAQ-FCQFM-UNMSM.

## **III. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES**

En este trabajo, elegimos el estudio de la oxidación de metanol, El metanol, bajo estas condiciones se convierte en una "sonda" para detectar los efectos de las especies atómicas de oxígeno, reportados en otras investigaciones a través de estudios por espectroscopia de masas<sup>[1,2,3]</sup>.

En concordancia con una publicación anterior<sup>[7]</sup>, se utilizó metanol para determinar las posibilidades de utilización de las especies atómicas oxidantes generadas en la superficie de la membrana de plata y al mismo tiempo, establecer un modelo de estudio en esta línea.

La formación de metanal es un indicador de la presencia y evolución de especies atómicas del oxígeno sobre la superficie externa del reactor. Es en este sentido que desarrollamos experimentos de oxidación del metanol bajo condiciones controladas de flujo, temperatura y presiones de entrada y salida de oxígeno.

Los resultados de los análisis de los productos de oxidación por métodos físicos, espectroscópicos y de cromatografía gaseosa, han mostrado que el oxígeno atraviesa la membrana de plata según la ecuación (1) y oxida al metanol en una cantidad proporcional a dicho oxígeno permeado.

En base a los resultados obtenidos en este trabajo, ha sido posible consensuar con otros trabajos<sup>[12-21]</sup>, un "modelo de difusión y oxidación con membrana de plata", como el mostrado en la Figura N.º 5. En este modelo se considera que el oxígeno en el interior de la membrana 9 (Figuras N.ºs 2 y 5) y bajo las condiciones experimentales impuestas, se quimisorbe en la superficie interna para reaccionar con el metal produciendo los óxidos de plata (I) y (II), que por su mayor potencial químico y para el cumplimiento del principio de LeChatelier, deberán migrar "permear" a través de la membrana hasta la superficie externa. Las especies de oxígeno formadas, como las mostradas en la Figura N.º 5, serán las responsables de los procesos de oxidación del metanol.



**Figura 5**. Modelo de permeabilidad del oxígeno en el reactor cónico de membrana de plata inmerso en la cámara de vidrio dentro del horno.

Las estructuras cristalinas de los óxidos de plata (I) y (II), correspondientes a las fórmulas Ag<sub>2</sub>O y AgO mostradas en la Figura N.º 1, se vinculan con las posibilidades de migración intercristalina (permeación) de átomos de oxígeno a través de una membrana. Recientemente el modelo de difusión o permeabilidad planteado aquí, se ha identificado con el modelo de disolución-difusión<sup>[11]</sup>, donde la fuerza impulsora es un gradiente de presión.

## **IV. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- V. M. Gryaznov, V. I. Vedernikov and S. G. Gulýanova. Kinetika and Kataliz, vol 27. No.1, pp.142-147.
- [2] V. M. Gryaznov, S. G. Gulýanova, E. N. Kolosov, and N. I. Starkovski. Moscow, et al. Dolk. Akad. Nauk SSSR, Vol.293,N° 4, pp. 872-875, 1987.
- [3] V. M. Gryaznov, V. I. Vedernikov, and S. G. Gulýanova. Moscow, All union sem. Oxid. Heter. Catal., Vol. 27, N° 1, pp. 142-147, 1985.
- [4] Arthur Fleischer with John J. Lander. Zinc. silver oxide batteries. The electrochemical Society Inc., N.Y., John Wiley & Sons Inc., 1981.
- [5] K. L, Rinehart. Oxidación y reducción de compuestos orgánicos. España, Edit. Alambra S.A. 1977.

- [6] S. Berckaman, J. C. Morrell and G. Egloff. Catalysis. Inorganic and organic. Reinhold Pub. Corp. N.Y. U.S.A., 1940.
- [7] Jesús A. Cjuno H., Alejandro Barba R., Juan Arroyo C. Rev. Per. Quim. Ing. Quim. Vol 10 Nro. 1, 2007.
- [8] ASTM, D70 82 (Reapproved 1986).
- [9] Official Methods of Analysis. AOAC 16th ed.1998.
- [10] S. G. Gulýanova, V. I. Vedernikov, and V.
   M. Gryaznov. Moscow, Zhur. Fiz. Khim.
   51, 179- 182, 1977.
- [11] J. Macanás de Benito. Desarrollo de nuevas membranas compuestas, para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas. Tesis Doctoral en Química, Universidad Autónoma de Barcelona, 2006.
- [12] E. N. Kolosov, N. I. Starkovskii, S. G. Gu'yanova and V. M. Gryaznov. *Russian J. Phys. Chem.* 1988, **62**, 1309-1314.
- [13] E. N. Kolosov, N. I. Starkovskii, S. G. Gul'yanova and V. M. Gryaznov (Fourth all union conference on the mechanism of catalytic reactions), Moscow, 1986, Pt.2, p.415-419.

- [14] B. Pallegedera, S. G. Gulýanova, V. I. Vedernikov, V. M. Gryaznov, and N. I. Starkovskii. Russian J. Phys. Chem. 1994, Vol. 68, N<sup>o</sup>. 5, pp. 722-724.
- [15] Claudio H. Gonzáles R. Caracterización de flujos gaseosos en membranas asimétricas de alúmina. Comisión Chilena de Energía Nuclear, 2005.
- [16] S. G. Gulýanova, E. N. Kolosov, N. I. Starcovskii, V. I. Vedernikov and V. M. Gryaznov. Mscow, Zhur. Fiz. Khim., 63, 2692-2695, 1989.
- [17] N. N. Mikhalenko, E. V. Khrapova, and V.
   M. Gryaznov. Russian, Zhur. Fiz. Khim, 60, 2198-2201, 1986.
- [18] S. G. Kudryavtsev, A. N. Strakhov, O. V. Ershova, and G. A. Krestov. Zhur. Fiz. Khim, 60, 2202- 2205, 1986.
- [19] M. M. Ermilova, L. S. Morozova, N. V. Orekhova, V. M. Gryaznov. Russian, J. Phys. Chem. 1994, Vol. 68, N° 7, pp. 1094-1096.
- [20] L. M. Kuzhel', R. A. Bulgakova, N. P. Sokolova, I. I. Mikhalenko, and V. D. Yagodovskii. Moscow, J. Physic. Chem. 1993, Vol. 67, N° 6, pp. 1156- 1160.
- [21] V. A. Naidin, G. D. Zakumbaeva, and D. V. Sokol'skii. Moscow, Zhur. Fiz. Khim. 1977, Vol.51, 183-187.

CEPREDIM



Se terminó de imprimir en el mes de noviembre de 2008 en los talleres gráficos del Centro de Producción Editorial e Imprenta de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos Jr. Paruro 119. Lima 1. Teléfono: 619-7000 anexos: 6011, 6015 / Fax: 6009 E-mail: ventas.cepredim@unmsm.edu.pe Tiraje: 200 ejemplares