



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA

E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

*Síntesis y caracterización de sensores electroquímicos
basados en Pt soportados en carbón para la detección de
alcoholes.*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN NANOCIENCIAS Y MICRO-NANOTECNOLOGÍAS

Presenta

M. en C. Mayra Luna Trujillo

Directores de Tesis:

Dr. Arturo Manzo Robledo

Dr. José Jorge Chanona Pérez

Ciudad de México, 2019





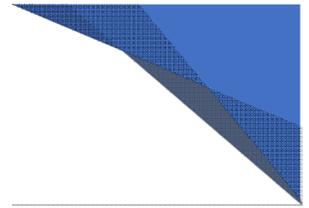
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 7 del mes de **enero** del año 2019, el (la) que suscribe **Mayra Luna Trujillo** alumna del Programa de **Doctorado en Nanociencias y Micro-nanotecnologías**, con número de registro **A150394**, adscrito a la **Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas**, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Arturo Manzo Robledo** y del **Dr. José Jorge Chanona Pérez** cede los derechos del trabajo titulado **Síntesis y Caracterización de sensores electroquímicos basados en Pt soportados en carbón para la detección de alcoholes**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones: M. en C. Mayra Luna Trujillo, mayluna_t@hotmail.com; Dr Arturo Manzo Robledo, Departamento de Ingeniería Química, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, UPALM, Edif. 7 1º piso, Lindavista, C.P. 07738 Ciudad de México, amanzor@ipn.mx, jorge_chanona@hotmail.com . Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Mayra Luna Trujillo
Nombre y firma



AGRADECIMIENTOS.

Al **Instituto Politécnico Nacional** por haberme otorgado la oportunidad de pertenecer a una gran institución educativa.

A la **Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas** por brindarme todos los conocimientos necesarios para mi formación profesional.

Al **laboratorio de electroquímica y corrosión** por la infraestructura y el apoyo durante el doctorado. A los proyectos SIP: 20170363, 20180430 y al apoyo CONACYT- 160333, 247208 por el aporte financiero para la realización de este proyecto.

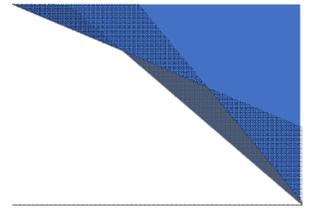
A mis asesores el **Dr. Arturo Manzo Robledo** y el **Dr. José Jorge Chanona Pérez** por su apoyo, su paciencia y asesoramiento en la realización de este trabajo. Por ser quienes me motivaron a realizar este trabajo.

Al **Dr. José Ángel Cobos Murcia, Dr. Jorge Alberto Mendoza Pérez, Dr. Hugo Martínez Gutiérrez**, por las aportaciones que realizaron a este trabajo en su revisión.

A mis **compañeros de laboratorio** por el apoyo y colaboración.

Gracias a mis **amigos** que han estado conmigo en todo momento y a las que han llegado a mi vida brindándome su apoyo profesional, personal y su valiosa amistad.

A **CONACyT** y a **BEIFI** por todo el soporte financiero brindado durante la realización de mis estudios de doctorado.



DEDICATORIAS.

A **Dios** por darme una oportunidad más de vida.

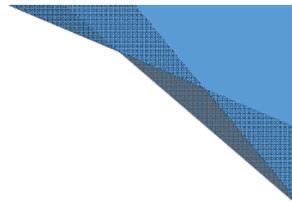
A los **Ángeles** por ser mi guía. Mi angelito **Arturo** por estar siempre a mi lado.

A mi **familia** (padres y hermanos) por estar a pesar de las circunstancias vividas, las cuales me dieron fortaleza para seguir adelante, gracias. Los quiero.

A la **familia Lezama López** por ser mi gran apoyo en todo momento. ¡Los quiero!

A la **familia Cobos Gallegos** por brindarme su valiosa amistad, apoyo y comprensión durante momentos difíciles tanto personales como profesionales.

A mis **amigos** que han estado siempre, gracias por su apoyo incondicional. Dicen que los verdaderos amigos son la familia que uno elige. ¡Que sea una amistad que continúe muchos años más! ¡Los quiero!



ÍNDICE

Índice de Figurasi
Índice de Tablas	..iv
Resumen	. v
Abstract	.vi

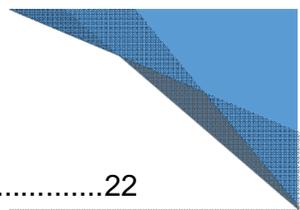
Introducción	1
--------------	---

CAPÍTULO I

Generalidades	
1.1 Materiales nanoestructurados empleados como electro-catalizadores	4
1.2 Sensores electroquímicos	6
1.3 Tequila y su clasificación	7
1.4 Estudios analíticos y de composición relacionados con el tequila	8
1.5 Justificación	10
1.6 Hipótesis	11
1.7 Objetivos	
1.7.1 Objetivo general	11
1.7.2 Objetivos específicos	11

CAPÍTULO II

Materiales y métodos	
2 Diagrama de la metodología general	14
2.1 Síntesis de electro-catalizadores	15
2.1.1 Síntesis de catalizadores Pt/C y Pt/NTC	15
2.2 Caracterización de los materiales sintetizados	17
2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	17
2.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	17
2.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)	17
2.2.4 Espectroscopía Raman	18
2.2.5 UV-VIS de líquidos	19
2.3 Caracterización electroquímica	20
2.3.1 Preparación del electrodo de trabajo	20



2.3.2 Voltametría cíclica (VC)	22
2.3.3 Espectroscopía de masas $\%in-situ+$ (DEMS).....	23

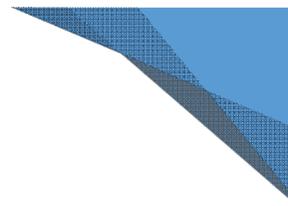
CAPÍTULO III

Caracterización fisicoquímica, estructural y morfológica

3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	26
3.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	29
3.3 Difracción de Rayos X.....	31
3.5 Espectroscopía Raman de electro-catalizadores de Pt/C y Pt/NTC.....	33
3.5 Espectroscopía Raman de tequilas.....	35
3.6 UV-VIS de líquidos, tequilas.....	37

CAPÍTULO IV

4 Caracterización electroquímica	40
4.1 Área electroquímicamente activa	40
4.2 Voltametría cíclica en NaOH de los electro-catalizadores de Platino.....	42
4.3 Electro-oxidación de alcoholes en medio alcalino con electro-catalizadores de platino.....	42
4.4 Variación de pH en medio alcalino.....	50
4.5 Electro-oxidación de CH ₃ OH, CH ₃ -CH ₂ -OH y tequila alterado en medio alcalino, Pt/C	58
4.6 Voltametría cíclica de Pt/C en ácido sulfúrico	60
4.7 Electro-oxidación de CH ₃ OH y CH ₃ -CH ₂ -OH en medio ácido	61
4.8 Espectroscopia de masas $\%in-situ+$ (DEMS).....	63
Conclusiones	66
Referencias bibliográficas	68



Índice de Figuras

	Página
Figura 1.1 Esquema simplificado del funcionamiento de un sensor electroquímico [6].	2
Figura 1.2 Proceso de elaboración del tequila y su clasificación.	3
Figura 2.1 Diagrama del procedimiento experimental para el desarrollo de sensores electroquímicos basados en Platino.	7
Figura 2.2 Diagrama de la vía del carbonilo para la síntesis de los electro-catalizadores de Pt/C y Pt/NTC.	13
Figura 2.3 Diagrama de la preparación de suspensión de los electro-catalizadores de Pt/C y Pt/NTC.	14
.	
Figura 3.1 Micrografías obtenidas por MEB del electro-catalizador Pt/C a diferentes aumentos (a) 30,000X, (b) 50,000X, (c) 100,000X y (d) Patrón de energía obtenido con EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy).	15
Figura 3.2 Micrografías obtenidas por MEB del electro-catalizador Pt/NTC a diferentes aumentos (a) 30,000X, (b) 50,000X, (c) 100,000X y (d) Patrón de energía obtenido con EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy).	25
Figura 3.3 Micrografías obtenidas por MET del electro-catalizador Pt/NTC a diferentes escalas.	26
Figura 3.4 Micrografías obtenidas por MET del electro-catalizador Pt/C a diferentes escalas	27
Figura 3.5 Patrón de difracción del electro-catalizador de Pt/C y Pt/NTC.	29
Figura 3.6 Espectros RAMAN de los electro-catalizadores. Pt /C y Pt /NTC.	30
Figura 3.7 Espectros RAMAN con tequilas.	31
Figura 3.8 Espectros RAMAN Metanol y Etanol.	33



Figura 3.9 Aspecto general de los espectros UV-Vis para cada tipo de tequila.	34
Figura 4.1 Perfiles j-E del Pt /C y Pt/NTC en un intervalo de potencial de -0.6 a 0.7 V /ERH en NaOH 0.5M.	38
Figura 4.2 Perfiles i-E característicos de los electro-catalizadores (a) Pt/C y (b) Pt/NTC. Iniciando en el OCP en sentido anódico a una velocidad de barrido de 50 mV/s usando como electrolito soporte NaOH 0.5 M.	39
Figura 4.3 Características j-E del electro-catalizador Pt/C, obtenidas a 5, 10, 20 y 50 mV/s en una solución de NaOH 0.5 M y concentración de alcohol 0.035 mL ⁻¹	41
Figura 4.4 Características j-E del electro-catalizador Pt/NTC, obtenidas a 5, 10, 20 y 50 mV/s en una solución de NaOH 0.5 M y concentración de alcohol 0.035 mL ⁻¹	43
Figura 4.5 Características j-E del electro-catalizador Pt/NTC, obtenidas a 5, 10, 20 y 50 mV/s en una solución de NaOH 0.5 M y concentración de alcohol 0.035 mL ⁻¹	45
Figura 4.6 Gráfico E _p vs pH de tequilas a diferentes concentraciones de alcohol. (a) Pt/C y (b) Pt/NTC.	46
Figura 4.7 Gráfico i _p vs pH de tequilas a diferentes concentraciones de alcohol. (a) Pt/C y (b) Pt/NTC.	53
Figura 4.8 Gráfico E _p vs [Alcohol] de tequila a diferentes concentraciones de alcohol. (a) Pt/C y (b) Pt/NTC.	54
Figura 4.9 Gráfico i _p vs [Alcohol] de tequilas a diferentes concentraciones de alcohol. (a) Pt/C y (b) Pt/NTC.	55
Figura 4.10 Características j-E de diferentes tequilas con una concentración de 0.035 mL ⁻¹ en NaOH 0.5 M a 5 mV/s. (a) Pt/C y (b) Pt/NTC.	57
Figura 4.11 Característica j-E de sensor de alcohol. Pt/C	58
Figura 4.12 Característica j-E de sensor de alcohol de tequila con su composición alterada.	59
Figura 4.13 Característica j-E del electro- catalizador de Pt/C. Velocidad de barrido de 50 mV/s en H ₂ SO ₄ 0.5 M en un intervalo de potencial de 0.05 a 1.2 V/ERH.	60

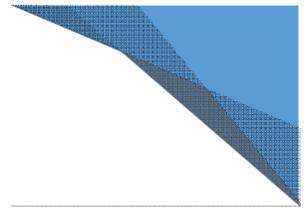
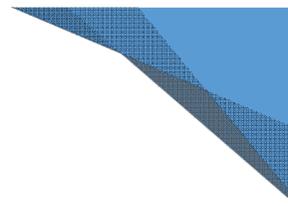


Figura 4.14 Características j-E del electro-catalizador Pt/C, obtenidas a 5mV/s en una solución de H_2SO_4 0.5M en un intervalo de potencial de 0.05 a 1.2 V/ENH. En una concentración de CH_3OH 1M y CH_3-CH_2-OH 1M.

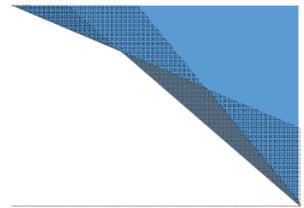
62

Figura 4.15 Electro-oxidación de tequila en la interfaz Pt/C. Característica i-E en H_2SO_4 0.5M + Tequila reposado especial; corriente iónica (señal masa) vs potencial obtenidas usando DEMS. Velocidad de barrido de 2 mV/s.

64



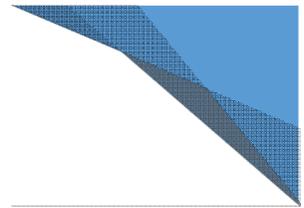
Índice de Tablas	Página
Tabla 2.1 Preparación de suspensión de electrocatalizadores	18
Tabla 3.1 Porcentaje en peso de los electrocatalizadores de Pt/C y Pt/NTC; soportados en carbón vulcan.	25
.	
Tabla 3.2 Tamaño promedio de cristal calculado por DRX	27
Tabla 4.1 Actividad específica de Pt/C y Pt/NTC en tequila	28
Tabla 4.2 Valor de pH de cada tipo de tequila	28
Tabla 4.3 Valores de pH en diferentes concentraciones de tequila en medio alcalino NaOH 0.5 M, electrocatalizador Pt/C.	28
Tabla 4.4 Valores de pH en diferentes concentraciones de tequila en medio alcalino NaOH 0.5 M, electrocatalizador Pt/NTC.	28
Tabla 4.5 Valores de E_p en diferentes concentraciones de tequila en medio alcalino NaOH 0.5 M, electrocatalizador Pt/C. 5mV/s	35
Tabla 4.6 Valores de E_p en diferentes concentraciones de tequila en medio alcalino NaOH 0.5 M, electrocatalizador Pt/NTC. 5 mV/s	36



Resumen

Los materiales nano-estructurados modificados soportados sobre carbón vulcan y nanotubos de carbono (NTC) basados en Pt, fueron sintetizados por la ruta de carbonilo y utilizados para el análisis y detección de alcoholes en diferentes tipos de tequila. Empleando métodos electroquímicos como voltametría cíclica (VC) y espectroscopía de masas acoplada a electroquímica (DEMS); para análisis cualitativo de alcoholes en distintas concentraciones usando como matriz el tequila en un medio ácido (H_2SO_4) y en medio básico (NaOH). Los resultados del análisis electroquímico demuestran que los procesos interfaciales son diferentes en función del tequila analizado y del pH. Lo que ha demostrado que tanto la técnica electroquímica empleada como los materiales sintetizados a escala nanométrica son una alternativa analítica interesante para aplicaciones en sensores que permitan el análisis de tipos de bebidas alcohólicas como el tequila. Por otro lado, los estudios de rayos X (DRX), espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de barrido (MEB) indican claramente la presencia de nano-partículas de Pt/C y Pt/NTC

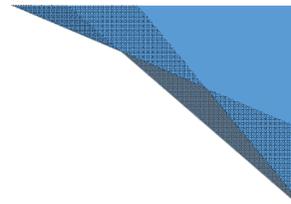
Palabras clave: Bebidas alcohólicas, pH, electroquímica, sensores, procesos-redox



Abstract

Modified nanostructured materials based in Pt use carbon Vulcan and as support, were synthesized by use carbonyl way. Which were used whit the purpose of analyzed and detected many alcohol types in tequila. Several electrochemical methods were used for the experimental phase as cyclic voltammetry (CV), and DEMS at tequila on different concentrations in acid medium and basic medium. The electrochemical analyses demonstrate that different interfacial processes which depend on pH variations and tequila used. By data obtained was possible evidence that electrochemical techniques and nanostructured materials are an analytical promising alternative, due that can be used as a multi-electrode array sensor for alcoholic drinks as tequila. On the other hand, with the apply techniques as X ray, Transmission electron microscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM) confirmed presence of platinum nanoparticles.

Keywords: Alcoholic drinks, pH, Electrochemical, Sensors, Redox processes



Introducción

En la actualidad, la industria de bebidas y alimentos se requieren métodos analíticos para el aseguramiento de la calidad fisicoquímica, microbiológica, sensorial, estabilidad de materias primas, procesos y productos terminados. Los métodos analíticos tradicionales implican determinaciones gravimétricas, volumétricas y colorimétricas con niveles de sensibilidad limitados para la determinación de trazas y con poca especificidad. Mientras que los métodos que presentan alta sensibilidad tales como aquellos que utilizan técnicas de separación como la Cromatografía de Gases (CG) presentan costos muy elevados de adquisición, operación, y mantenimiento.

La seguridad alimentaria es un mecanismo que garantiza la trazabilidad de alimentos sanos e inofensivos, que constituye el concepto central que relaciona la producción de alimentos con la salud pública. Por lo que, el análisis químico de alimentos se ha fortalecido con el desarrollo de potentes técnicas instrumentales de análisis; que sin embargo utilizan procedimientos laboriosos, tiempos largos de análisis y altos costos tecnológicos. Por lo que, se plantean estrategias innovadoras a las técnicas existentes tales como el uso de biosensores [1].

El desarrollo de sensores ha estado centrado principalmente en el campo del diagnóstico clínico, aunque existe un interés más reciente en el campo medioambiental, químico, farmacéutico y en forma más incipiente al agroalimentario [2]. Por lo que, en el momento actual los sensores suponen potentes herramientas de análisis con numerosas aplicaciones a la industria alimentaria, apoyándose en los instrumentos de biotecnología y en los resultados de investigación en el área de la proteómica y genómica [3].

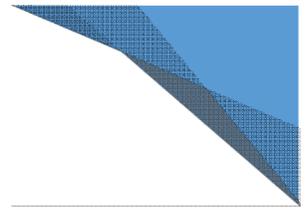
En los últimos años, los nanomateriales han atraído cada vez más atención para el desarrollo de biosensores con diferentes tamaños, áreas de superficie y propiedades electrocatalíticas (Chen y Chatterjee, 2013). Numerosos estudios han informado sobre biosensores fabricados utilizando una combinación de nanomateriales (Song et al., 2010). Los nanomateriales electroactivos se han utilizado como elementos de reconocimiento directo para la



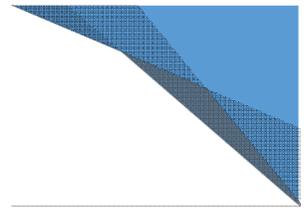
detección de varios analitos. En algunos casos, estos materiales se utilizan como una plataforma de transductor para inmovilizar los diversos elementos de reconocimiento biológico en la superficie del electrodo. Los nanomateriales se utilizan principalmente para mejorar las propiedades electrocatalíticas de la superficie del electrodo.

Las características más destacables de estos dispositivos, que los convierten en opciones altamente atractivas para competir con otras tecnologías en el mercado agroalimentario son: mayor especificidad, alta sensibilidad, corto tiempo de respuesta, capacidad de inclusión en sistemas integrados, facilidad de automatización, capacidad de trabajar en tiempo real, versatilidad que permite el diseño de dispositivos portables, y bajo costo, entre otras. Por lo que representan una alternativa para el control de calidad durante el proceso de elaboración de bebidas alcohólicas [Ref].

Por lo que, durante el presente proyecto se desarrolló un material electrocatalítico de platino mediante la síntesis vía carbonilo soportado en nanotubos de carbono y carbon vulcan. El electro-catalizador puede ser utilizado para la construcción de un sensor, con la capacidad de identificar compuestos presentes en las diferentes etapas de añejamiento de tequila. Los materiales nanoestructurados se caracterizaron mediante técnicas electroquímicas como voltametría cíclica y DEMS, además de que se caracterizó la morfología de estos. Se evaluaron en medio alcalino y tequila para identificar los componentes volátiles, determinar la calidad del tequila y correlacionar los datos con la respuesta del sensor para identificar si se trata de un tequila de calidad o si presenta alteración en su composición.



CAPÍTULO I



Generalidades

1.1. Materiales nanoestructurados empleados como electrocatalizadores.

En la actualidad la fabricación de nanomateriales ha llamado la atención en el desarrollo de catalizadores, debido a que presentan estos materiales áreas superficiales específicas y energías superficiales grandes. Las que son necesarias para llevar a cabo reacciones catalíticas en determinados sitios activos de la superficie de los catalizadores.

Por otro lado, la electrocatálisis aporta gran cantidad de información de las reacciones heterogéneas multielectrónicas que implican especies reactivas y productos, que transfieren sus electrones en la interfaz electrodo| catalizador| electrolito (E|C|E).

En catalizadores soportados, el metal activo se encuentra disperso en otro material, son más estables y por lo tanto incrementa así la superficie de los metales activos. Como resultado de esto, se suele tener mejor rendimiento, debido a que las partículas del catalizador están dispersas en toda la superficie del soporte, obteniendo un mayor número de sitios activos [7]. Además de que los catalizadores son más estables con los soportes.

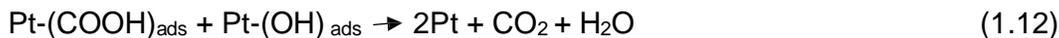
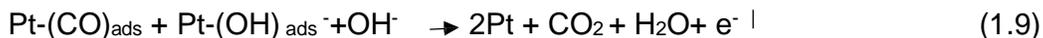
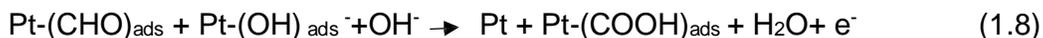
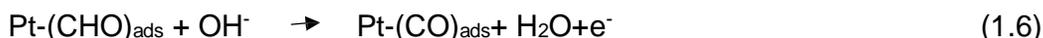
Por lo que, un catalizador debe poseer ciertas cualidades como; actividad para la reacción y grado de dispersión, área superficial y distribución de poro, estabilidad y resistencia alta a la desactivación, selectividad, costo accesible y disponibilidad de materias primas [8-9]. Por ello, que se han hecho estudios de mejores catalizadores como el platino que es el metal de transición más ampliamente usado para los procesos de oxidación.

El platino posee propiedades de superficie tales que tienen una alta capacidad para soportar reacciones anódicas y características de tolerancia a los intermediarios de



reacción. Este proyecto de investigación está enfocado al estudio de la síntesis de electro-catalizadores que darán soporte a enzimas durante la reacción de oxidación de alcoholes. Empleando electro-catalizadores de Pt y Pd sobre carbón vulcan y nanotubos de carbono. Por lo tanto, se describe un ejemplo del mecanismo de reacción en la reacción de oxidación de metanol (MOR) en medio alcalino y su interacción con los metales en el ánodo.

Para el catalizador del Pt, en medio alcalino esta reacción se ha sugerido de acuerdo a la siguiente secuencia en la oxidación de metanol. [10]



Se observa la formación de productos intermedios adsorbidos durante la MOR (CH_3O , CH_2O , CHO , CO , COOH). Sin embargo, con esta ruta de reacción sugerida se observa que el paso determinante de la velocidad de reacción en la MOR, es más probable que se deba a la oxidación de las especies CHO descrito anteriormente.

Al considerar las reacciones que ocurren con el metanol y el etanol en un medio alcalino empleando ambos catalizadores, en esta investigación se ha realizado el estudio de ambos electro-catalizadores para la reacción de oxidación de alcoholes

en tequila, con el fin de analizar el proceso de añejamiento de éste. Ya que de esto depende la obtención de los diferentes tipos de tequila (reposado, blanco y añejo), lo que permite tener un control de calidad adecuado del producto caracterizado usando un electrodo y demostrar la alteración de la bebida alcohólica durante el proceso de fabricación.

1.2. Sensores electroquímicos

Un sensor electroquímico es un dispositivo químico que responde con cambios específicos en el potencial electroquímico o corriente eléctrica, como consecuencia de la presencia de una especie química que interactúa con él. Cuando el elemento sensor está constituido por un elemento químico inorgánico u orgánico se conoce como sensor químico. El elemento químico del sensor (electro-catalizador) se selecciona de manera que interactúe con la especie a analizar (analito) de manera selectiva [4-5]. Sin embargo, si se requiere aumentar la selectividad del sensor se utilizan elementos biológicos como elementos de reconocimiento, tales como; enzimas, anticuerpos, ácidos nucleicos, células, entre otros.

Los sensores químicos y los biosensores más utilizados son aquellos con transducción electroquímica, por lo que un biosensor electroquímico hace posible la combinación de la sensibilidad de las técnicas electroquímicas con la selectividad de los procesos de reconocimiento biológico de una forma sencilla como se muestra en la Figura 1.1 [6] dando lugar a dispositivos de bajo costo.

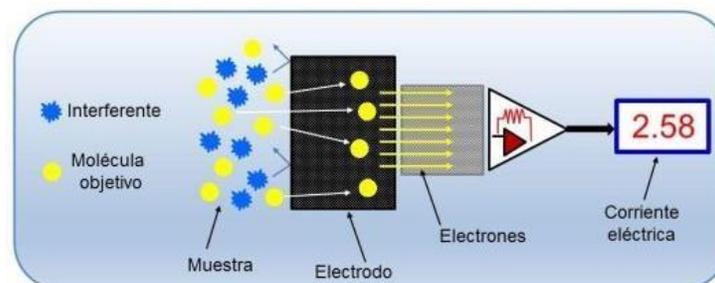
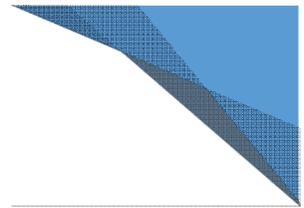


Figura 1.1 Esquema simplificado del funcionamiento de un sensor electroquímico [6].



1.3. Tequila y su clasificación

El tequila es un espíritu alcohólico mexicano de renombre mundial cuya popularidad se disparó en los últimos años, tanto a nivel nacional como, principalmente, a nivel internacional. De hecho, el tequila se ha convertido en el cuarto espíritu más consumido en el mundo después del whisky, el vodka y el ron. Para controlar su producción y calidad general, el gobierno mexicano estableció reglas que, en términos generales, se implementaron a través de la denominada *Denominación de Origen Protegida* [1] que se reconoce en los principales mercados, como los Estados Unidos (Tratado de Libre Comercio de América del Norte) y Unión Europea [2], [3]. El tequila está elaborado a partir del agave *Tequilana Weber*. Variedad azul, que se cultiva en regiones protegidas específicas de México que constituyen la Denominación de Origen Tequila - DOT, ubicada en los estados de Jalisco, Nayarit, Tamaulipas, Michoacán y Guanajuato.

Se pueden reconocer diferentes tipos de tequila según su tiempo de envejecimiento de la madera actualmente en barricas de roble francés o blanco (se recomiendan *Quercus ilex* y *Quercus alba*). El tequila 'plata' o 'blanco' ('tequila blanco') es transparente, sin envejecimiento. El tequila "descansado" ("tequila reposado") se envejeció entre 2 meses (al menos) y 12 meses. 'Aged tequila' ('Tequila Añejo') corresponde a tequila descansó en barriles de madera durante un mínimo de 12 meses (hasta 24 meses), Figura 1.2.



Figura 1.2 Proceso de elaboración del tequila y su clasificación.

1.4. Estudios analíticos y de composición relacionados con el tequila.

Pocos trabajos se han realizado para el control analítico del tequila, siendo un área de oportunidad derivada del estudio del tequila como lo demuestra la revisión bibliográfica, por lo que el uso de nanomateriales en la construcción de biosensores resulta ser novedoso. En este contexto, Contreras et al., en el 2010 [15] estudiaron el tequila utilizando la técnica espectroscópica UV-VIS para la identificación de las diferencias entre tequila blanco y reposado. Con el cual llegaron a la conclusión que el método de UV-VIS puede ser una técnica rápida y eficaz para caracterizarlo. En otro estudio realizado al tequila por G. Martínez-et al., en 2011[17] analizaron diferentes tipos de tequila mediante una técnica óptica basado en superficie de modulación angular de resonancia de plasmón, se observó que cada tipo de tequila tiene diferentes curvas de SPR además de que se concluyó que el ángulo de



resonancia no va a estar exclusivamente determinado por los contenidos de alcohol.

A. Ruiz-Pérez et al., en 2013 [20] efectuaron un estudio en el cual se determinó tequila de calidad mediante análisis foto-acústico pulsado el cual se implementó como una técnica no-destructiva, fácil de implementar, como una técnica precisa para analizar y comparar diferentes muestras de tequilas, que permitió para identificar un tequila original de uno adulterado. S.G. Ceballos-Magaña et al., en 2013 [21] llevaron a cabo la caracterización del tequila de acuerdo con su composición mayor de volátiles usando redes neuronales artificiales, se hicieron pruebas experimentales por espectrometría de masas además de cromatografía de líquidos, pero encontraron que el método es confuso para identificar muestras de tequila añejo y reposado.

Una investigación más en la cual se involucró también como muestra el tequila, es el de P.R.Oliveira et al., en 2015 [23] se estudiaron muestras de vodka, cachaza, tequila y gin para identificar iones de cobre. Utilizaron un electrodo con pasta de carbón modificado con biocarbón; el electrodo fue usado para evaluar el rendimiento voltamperométrico por preconcentración de iones de cobre. Como resultados obtuvieron que con el electrodo elaborado con punta de carbón modificado presenta un límite de detección de $25.4 \mu\text{gL}^{-1}$ en comparación con otros electrodos que han tenido un mayor valor en la detección de iones de cobre utilizando pulso diferencial por extracción voltamperométrica.

Otro estudio del tequila llevado a cabo por A. Alcazar Magana et al., 2015 [24] en el cual se analizaron tres tipos de tequilas comerciales: blanco, reposado y añejo. Se hicieron pruebas experimentales por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC por sus siglas en inglés) acoplada a espectrometría de masas con trampa de iones. Como resultados se reportaron que la principal fuente de compuestos fenólicos pequeños en el tequila se da en el proceso de maduración en barriles de madera; determinado que el ácido vanílico, ácido protocatéquico y el total de las concentraciones pequeñas de fenólicos, por lo que podría considerarse este analito como un posibles marcador de envejecimiento. Por otro lado, N. Prado-Jaramillo et al., 2015 [25] también realizaron la identificación de los componentes del tequila que permite establecer condiciones para el control de la generación ó disminución



de los volátiles. Los compuestos volátiles fueron extraídos por el método de extracción por lotes líquido-líquido y se analizaron por cromatografía de gases acoplado con un detector de ionización de llama y un detector selectivo de masas.

Cabe mencionar que no han sido empleadas técnicas electroquímicas para el estudio del tequila, por lo tanto en ésta investigación se están manejando materiales electrocatalíticos que ayuden a llevar a cabo la reacción de oxidación de alcohol que son los principales compuestos del tequila en sus diferentes presentaciones, reposado, blanco y añejo. Asimismo, son escasos los estudios realizados para estudiar la alteración del tequila y su añejamiento por técnicas electroquímicas usando nanomateriales.

1.5 Justificación

En la actualidad, el uso de sensores electroquímicos ha tenido una gran importancia debido a su versatilidad ya que pueden ser empleados en diferentes áreas tanto industriales como de investigación, en los ramos de medicina, biología, química, farmacéutica, entre otros, y en particular en la alimentaria. En este sentido, los sensores han sido de gran utilidad en el de control de calidad de diversos productos alimenticios, sin embargo, en lo que respecta a las bebidas alcohólicas (vodka, coñac, whisky, tequila, etc) es poca la investigación realizada para el desarrollo de sensores para la identificación de diferentes bebidas alcohólicas y su composición.

Diversas investigaciones han propuesto la construcción de sensores a partir de la combinación de enzimas con electro-catalizadores soportados. El platino y el paladio han sido empleados como fase activa en biosensores debido a su alta actividad catalítica, estabilidad química y resistencia a la corrosión.

Entre los materiales que se han empleado como soporte podemos mencionar TiO_2 , Al_2O_3 , Au, grafeno, carbón vulcan, nanotubos de carbono, etc. Siendo los nanotubos de carbono materiales de gran interés debido a sus propiedades estructurales y eléctricas. La combinación de estos materiales le confiere selectividad, esto es de gran utilidad para el desarrollo de un sensor electroquímico



que sea capaz de identificar tipos de bebidas alcohólicas y su composición, concretamente para la identificación de los diferentes tipos de tequila (reposado, blanco y añejo). Siendo una herramienta adicional para el control de calidad durante el proceso de añejamiento del tequila, así como en el producto final.

1.6 Hipótesis

La síntesis de electro-catalizadores soportados en carbón (Pt/C, Pt/NTC) favorece los procesos de oxidación de grupos hidroxilo OH-R permitiendo su identificación. Asimismo, empleando un arreglo de electrodos se podría identificar el tipo de tequila; tequila reposado, blanco y añejo. Además, determinar si se presenta la adición de algún alcohol o compuesto que genere la adulteración del producto.

1.7 Objetivos

1.7.1- Objetivo general

Caracterizar los materiales sintetizados soportados en carbono para su uso como para la fabricación de sensores para la identificación de compuestos químicos en el tequila y de importancia para su añejamiento y alteración.

1.7.2. Objetivos específicos:

Estudiar el comportamiento electroquímico de materiales nanoestructurados como el carbón vulcan y nanotubos de carbono (NTC) modificados con nanopartículas de metales nobles (Pt).

Caracterizar electroquímicamente los materiales electrocatalíticos funcionalizados con metales nobles mediante voltametría cíclica (VC) y la técnica electroquímica diferencial de espectrometría de masas (Differential electrochemical mass spectrometry: DEMS).

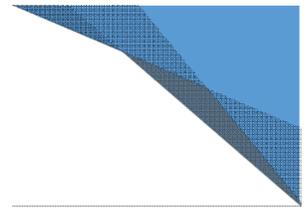
Caracterizar morfológicamente los materiales electrocatalíticos funcionalizados con metales nobles mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de



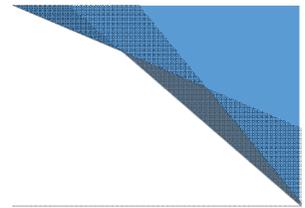
transmisión, (TEM), y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Evaluar el sensor usando muestras de tequila a diferentes niveles de añejamiento y también empleando muestras no alteradas y alteradas intencionalmente con metanol para probar su efectividad para detectar estos cambios en las muestras.

Analizar los productos derivados de la oxidación de alcoholes con metales nobles a través de espectroscopía de masas acoplada a una celda electroquímica mediante la técnica electroquímica diferencial de espectrometría de masas (Differential electrochemical mass spectrometry: DEMS).



CAPÍTULO II



2 Diagrama de la metodología general

La estrategia metodológica incluye la síntesis, caracterización fisicoquímica, morfológica y estructural de los electro-catalizadores, así como la evaluación electroquímica de los mismos. El desarrollo experimental se esquematiza a en el diagrama que se muestra en la Figura 2.1.

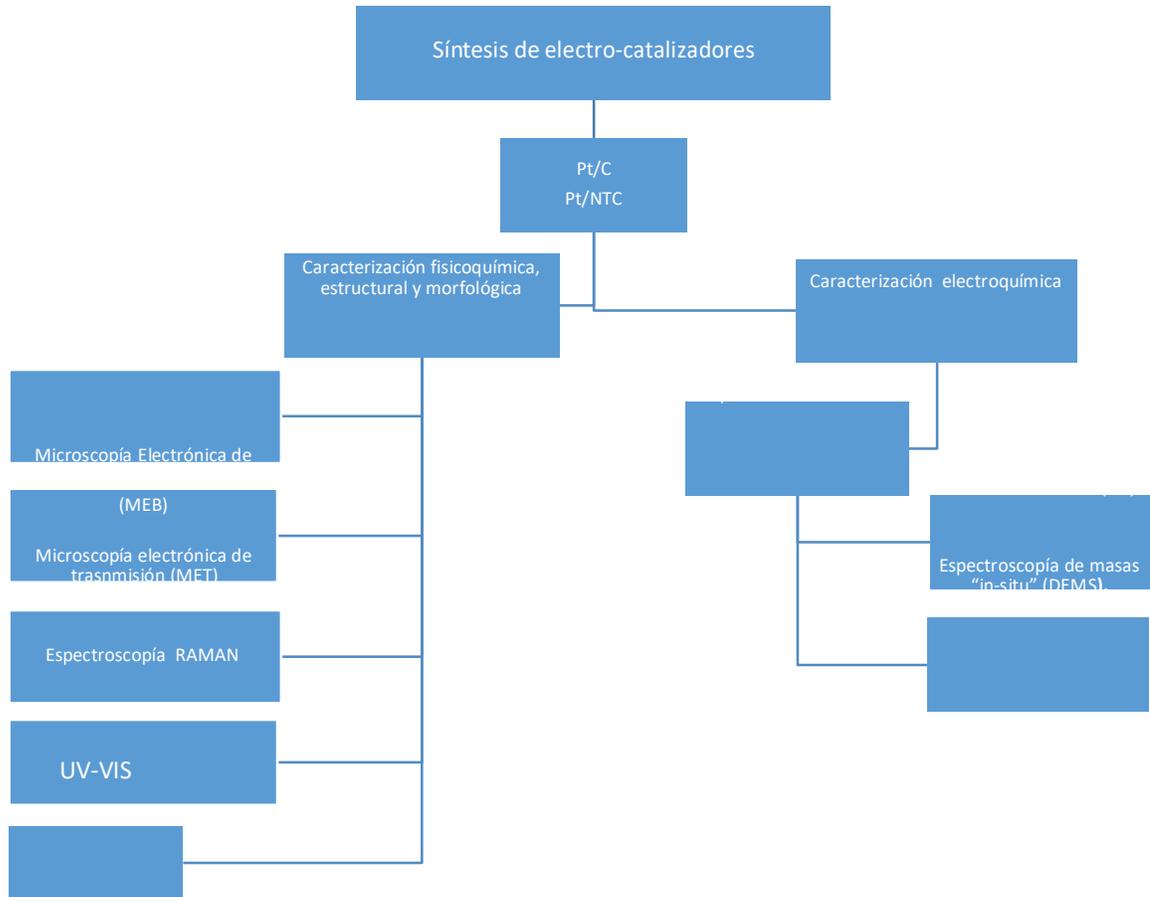
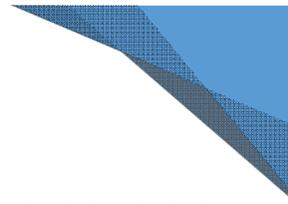


Figura 2.1 Diagrama del procedimiento experimental para el desarrollo de sensores electroquímicos basados en Platino.



2.1 Síntesis de electro-catalizadores

Para la síntesis de los electro-catalizadores de Pt/C y Pt/NTC se utilizó la ruta vía carbonilo que se describe detalladamente más adelante, ruta con la cual se obtuvieron nanopartículas metálicas soportadas en carbón vulcan y nanotubos de carbono.

2.1.1 Síntesis de catalizadores Pt/C y Pt/NTC

En la Figura 5, se proporciona un diagrama de flujo del proceso de síntesis de los electro-catalizadores. Se mezclan en 25 ml de disolvente de alcohol metílico (103), 72 mg del precursor (101) $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 63.1 mg reductor (102) acetato de sodio. La mezcla disuelta es llevada al rotavapor (104) a una velocidad de rotación entre 100 rpm, a una temperatura de 54 °C, durante 24 h y manteniendo una atmósfera de monóxido de carbono (CO). Al término se obtienen las nanopartículas metálicas (105) en el disolvente (103). Se incorpora 200 mg del material soporte (106) carbón vulcan o nanotubos de carbono, según sea el caso y se realiza otro proceso de rotavaporeado (107) a una velocidad de rotación de 100 rpm, a una temperatura de 25 °C, durante 12 h y manteniendo una atmósfera de gas inerte (argón). Al terminar se obtienen las nanopartículas soportadas sobre carbón (108), que deben ser separadas del disolvente (103) por rotavaporeado (109) a una velocidad de rotación entre 50 y 120 rpm, a una temperatura entre 80°C, hasta sequedad. El polvo obtenido es lavado (110) diez veces con agua desionizada, es filtrado (111) y por último secado (112) a 90 °C por 1h en una estufa.

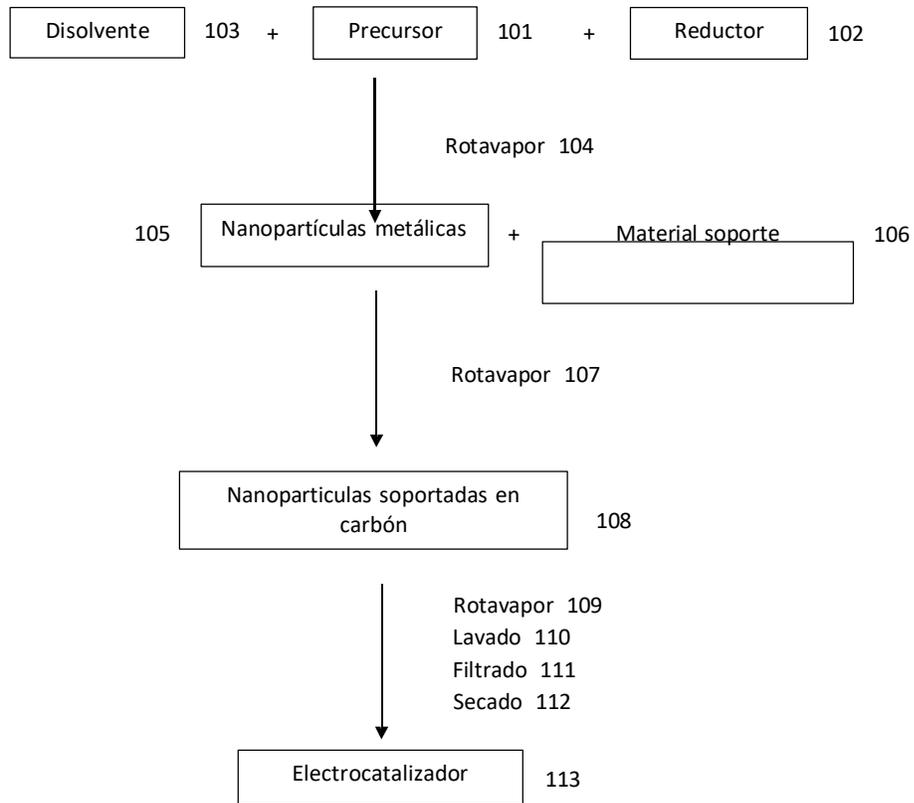
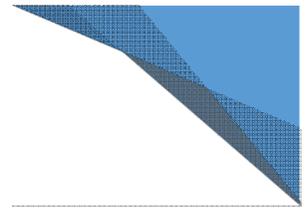
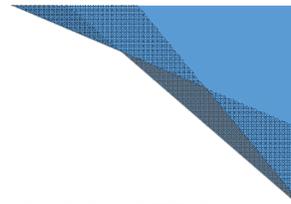


Figura 2.2 Diagrama de la vía del carbonilo para la síntesis de los electro-catalizadores de Pt/C y Pt/NTC.



2.2 Caracterización de los materiales sintetizados.

La determinación de la estructura cristalina (XRD), morfología (SEM), tamaño de cristalita (XRD), composición elemental (EED) y la determinación de los estados de oxidación de las partículas de Pt forman parte de la caracterización estructural de los materiales sintetizados.

2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El estudio de la morfología general se realizó mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con la que se analizó la morfología general de nanopartículas de la muestra de la síntesis de platino y paladio soportados en carbón vulcan. El tamaño de dichas nanopartículas está en función del tamaño de cristal y la naturaleza del material. Se utilizó un Microscopio JEOL Modelo JSM 6300 con filamento de tungsteno. Se aplicó un voltaje de aceleración de 15 kV y una distancia de trabajo de 15 mm. Esta técnica también se usará para caracterizar los nanotubos de carbono funcionalizados con las nanopartículas de platino y palacio en combinación con las y/o enzimas metales nobles y enzimas.

2.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Esta técnica nos permitió determinar el tamaño de cristal con mayor precisión para poder relacionarlo con otras técnicas fisicoquímicas, así como también para verificar los nanotubos de carbono estén decorados de platino, así como el carbón vulcan. Además de ser una técnica que nos permitió conocer la distribución de los componentes de la estructura dentro de la celda unitaria.

2.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Este método consiste en incidir un haz de rayos X sobre la muestra conformada por diversos cristales en diferentes direcciones, y verificando la formación de las fases cristalográficas presentes. Los diagramas de difracción de rayos X obtenidos proporcionaron información sobre los planos cristalográficos con mayor presencia, los cuales constituyen la huella digital del material. Las posiciones de las reflexiones



se encuentran relacionadas al tamaño y geometría de la celda unitaria; mientras que la intensidad de cada pico de difracción está relacionada con la naturaleza de los átomos y las posiciones dentro de la celda [26, 27]. Se ha empleado la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) para la determinación de la estructura cristalina. Las muestras han sido analizadas con un difractómetro Bruker D-8 con fuente de radiación Cu k monocromático, operado con un voltaje de 35kV y 25 mA. Por medio de la ecuación de Scherrer (Ec. 17) se calculó el tamaño de cristalita promedio de las nanopartículas de platino y paladio respectivamente.

$$D = \frac{k * \lambda}{FWHM(s) * \cos^2(\theta)} \quad (17)$$

Donde, D es el tamaño de partícula, k es el factor de deformación, λ es la longitud de onda, θ es el ángulo de difracción y $FWHM(s)$ es el ancho de pico a la mitad de la altura del pico.

2.2.4 Espectroscopía Raman

Esta técnica se utilizó para identificar y corroborar la presencia de las nanoestructuras de Pt en carbón vulcan y en nanotubos de carbono. Los materiales sintetizados fueron analizados, con un espectrofotómetro Micro-Raman marca Bwtec i-Raman Plus, con una fuente de excitación láser de 785 nm, en un intervalo de 250-300 cm^{-1} , el porcentaje de incidencia para los líquidos fue de 40% y para los electro-catalizadores fue de 5% para no afectar la muestra.

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica que proporciona de forma rápida información química y estructural de casi cualquier material orgánico y/o inorgánico para lograr su identificación. Cuando la luz incide sobre una molécula, el campo eléctrico oscilante de la radiación incidente provoca una oscilación de la densidad electrónica de la molécula, efecto que viene representado por la aparición de un momento dipolar eléctrico oscilante inducido que actúa, a su vez, como fuente de radiación, originando un fenómeno de dispersión llamada Rayleigh y Raman.

Un fotón incidente hace pasar a la molécula a un estado virtual no estacionario. La reemisión inmediata sin pérdida de energía produce la dispersión Rayleigh, y la



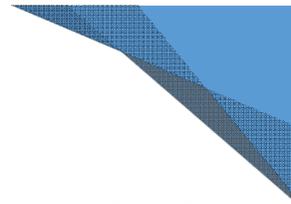
reemisión a un estado final diferente a la inicial proporciona la dispersión Raman. La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes; sus frecuencias corresponden a la suma y diferencia de las de luz incidente y de las vibraciones moleculares permitidas. Cuando los fotones interactúan con una molécula, una parte de su energía se convierte en varios modos de vibración de la molécula.

2.2.5 UV-Vis de líquidos

El principio de la espectroscopía ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por las moléculas, promoviendo el desplazamiento de un electrón desde su estado basal a un estado excitado. La longitud de onda (λ) comprende de 190 y 1000 nm. La luz UV-Vis es absorbida por los electrones de valencia, estos son promovidos a estados excitados de energía mayor. Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz (I_0) es atenuada hasta I . Esta fracción

de radiación que ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia $T = I/I_0$. La absorbancia $A = -\log(T)$ es empleada para la identificación de especies, por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie según la ley de Lambert-Beer.

Los espectros UV-Vis se midieron en el rango de longitud de onda de 200. 450 nm, con una resolución nominal de 1 nm y una celda de cuarzo de 2 mm de espesor en un espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer Lambda 35 .



2.3 Caracterización electroquímica.

En este capítulo se presenta la caracterización electroquímica de los catalizadores de platino soportados en carbón Vulcan XC-72 y nanotubos de carbono. Los sistemas sintetizados se evaluaron electroquímicamente para conocer sus propiedades electro-catalíticas en la reacción de oxidación de alcoholes (tequila), en medio alcalino.

2.3.1 Preparación del electrodo de trabajo

Para la preparación del electrodo de trabajo se preparó una suspensión con el material sintetizado ya soportado en carbón vulcan, en la Tabla 1 se muestra lo que contiene la suspensión de cada material. Ya preparada la suspensión se realiza un depósito de 6.4 μ l en un electrodo de carbón vítreo con un área de trabajo de 0.196 cm², se seca el depósito realizado en el electrodo de trabajo en una atmósfera de argón, para así comenzar con la evaluación electroquímica. Figura 2.3

Tabla 2.1 Preparación de suspensión de electro-catalizadores

<i>Suspensión</i>	<i>Platino (Pt/C)</i>	<i>Platino (Pt/NTC)</i>
<i>Catalizador</i>	5 mg	5 mg
<i>Agua</i>	750 μ l	375 μ l
<i>Alcohol isopropílico</i>	250 μ l	750 μ l
<i>Nafión</i>	70 μ l	70 μ l

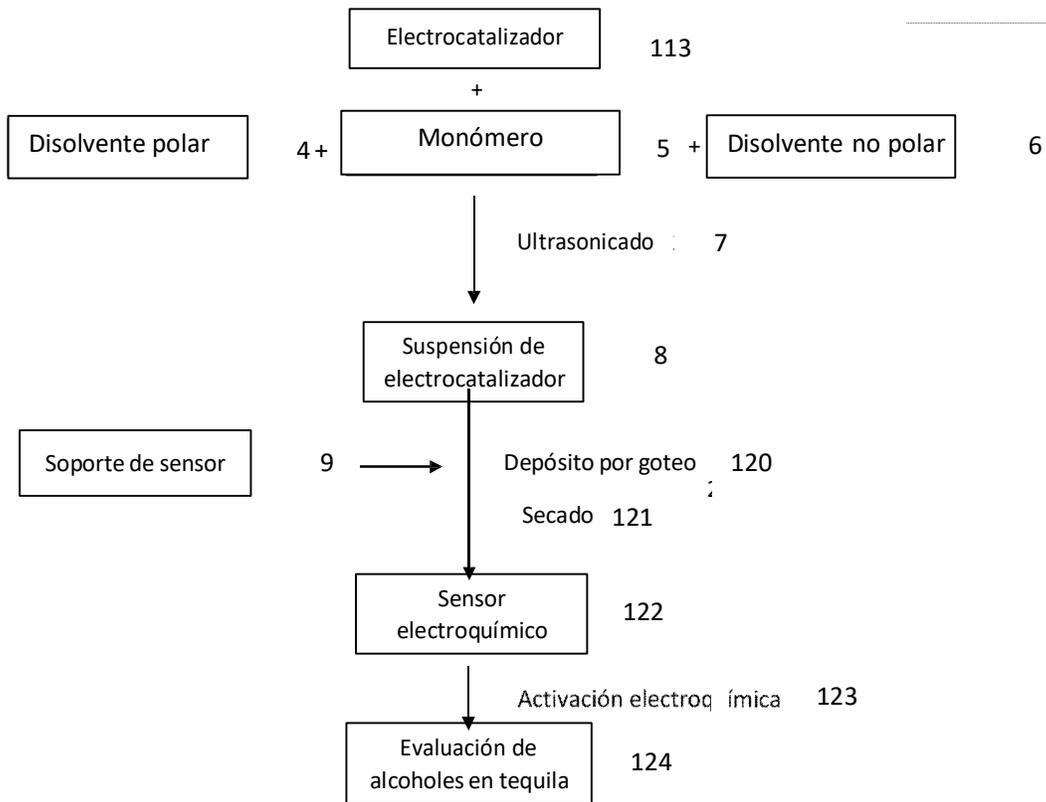
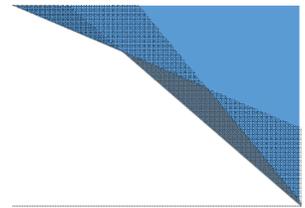
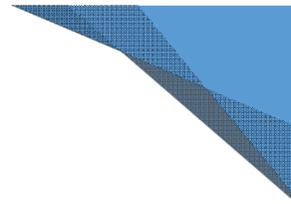


Figura 2.3 Diagrama de la preparación de suspensión de los electro-catalizadores de Pt/C y Pt/NTC.



2.3.2 Voltametría cíclica (VC)

Para obtener la característica de óxido-reducción y activación del catalizador se realizó la voltametría cíclica de la cual se tiene como respuesta los perfiles i versus E que son empleados para la identificación de las características capacitivas con respecto al material que se esté evaluando [30].

Por otro lado, permite estudiar la corriente catódica y anódica de cada material para comparar su efecto catalítico en la reacción de óxido-reducción electroquímica. Las mediciones se realizaron en un Potenciostato/galvanostato marca Autolab 30-2.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en una celda de tres electrodos, para la evaluación de los electro-catalizadores de Pt/C y Pt/NTC, se sumergieron los electrodos en un electrolito soporte de NaOH 0.5 M previamente burbujeado con argón, conformado por una concentración volumen de 50 ml NaOH 0.5 M con 1, 5, 10 y 20 ml del tequila en turno a evaluar (reposado, blanco y añejo). Un electrodo de hidrógeno y una barra de grafito, se emplearon como referencia (RE) y electrodo auxiliar (CE), respectivamente. Para el electrodo de trabajo se dispuso de un electrodo cilíndrico de carbón vítreo en la cual se depositaron 6.4 μL de suspensión sobre un área de 0.196 cm^2 .

Para el electro-catalizador de platino el intervalo de barrido de potencial fue de -0.6 a 0.7 V/ERH, primero en sentido anódico y posteriormente en sentido catódico a una velocidad de 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s para los diferentes valores de tequila mencionadas anteriormente. La evaluación de los electro-catalizadores bajo estas condiciones experimentales fue para obtener la característica i - E correspondiente a cada tipo de tequila.

El electro-catalizador de platino fue evaluado en medio ácido, para ello se utilizó como electrolito soporte una solución de concentración volumétrica de 50 ml de H_2SO_4 0.5 M a 5 ml de etanol (2M) y metanol (3M) respectivamente. En medio ácido se realizó la evaluación a una velocidad de barrido de 5 mV/s y 100 mV/s un



intervalo de potencial de 0.05 V a 1.2 V/ENH, se obtuvieron las características i-E correspondientes al etanol y metanol respectivamente.

2.3.3 Espectroscopía de masas *in-situ* (DEMS).

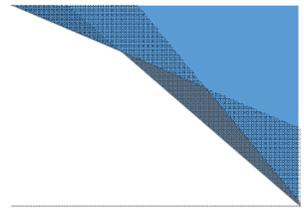
La espectroscopia de masas acoplada a la celda electroquímica *in situ* (DEMS) será utilizada para la identificación de productos o intermedios generados durante reacciones farádicas continuas, además de que se podrá caracterizar cantidades muy pequeñas de especies absorbidas sobre la superficie activa del electrocatalizador (Pt/C, Pt/NTC). La detección inmediata y la alta sensibilidad de los productos generados durante una reacción electroquímica, representa actualmente es un reto, ya que las cantidades de especies formadas en la superficie del electrodo generalmente son pequeñas o pueden ser transformadas a otros compuestos debido a la selectividad del catalizador o naturaleza del medio.

Para este estudio, se empleará una celda DEMS convencional con un arreglo típico de tres electrodos, un electrodo de hidrógeno (ERH) preparado con un electrolito H_2SO_4 0.5 M como electrodo de referencia y una barra de grafito como contraelectrodo. Para el electrodo de trabajo se depositarán 6.4 μL de suspensión del catalizador en turno para formar una película uniforme sobre un electrodo de carbón vítreo (área 0.076 cm^2). La interface entre la celda y el sistema de vacío consiste en una membrana porosa de Teflón de 60 μm espesor, 0.2 mm diámetro de poro y una porosidad de 75%) [33-38].

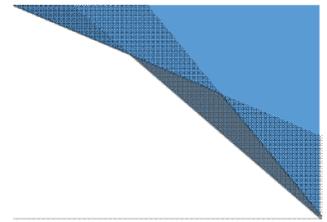
La celda para realizar las mediciones de DEMS se conectó a la cámara que contiene el espectrómetro de masas (MS) de cuadrópolo con un detector Channeltron (Prisma QMS 200, Pfeiffer) a través de una válvula dosificadora neumática, que permite el aislamiento de la fuente de iones de la célula electroquímica. Una pequeña precámara. Una bomba de paletas rotativa evacua esta última, mientras que el vacío en la cámara que contiene la MS se obtiene de una bomba turbomolecular. La cantidad de especies que llegan a la MS se puede controlar con otra válvula dosificadora ubicada entre la celda electroquímica y la precámara. Se construyó una simple celda DEMS basada en un diseño reportado para usar con electrodos masivos [21]. Los voltamperogramas (MSLV) para las



relaciones de masa a carga seleccionada (m/z) se registraron simultáneamente con los voltamogramas cíclicos (CV). Los experimentos aquí reportados se realizaron bajo condiciones de estado estable.



CAPÍTULO III



3. Caracterización fisicoquímica, estructural y morfológica

3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) ha sido empleada para analizar las características morfológicas de los nanomateriales sintetizados de Pt soportados en carbón. La Figura 3.1 presenta las imágenes de MEB del electro-catalizador de Pt/C en la modalidad de electrones secundarios (IES). Se puede observar el material soporte que es el carbón vulcan (XC-72R), así como también se puede apreciar una gran cantidad de partículas dispersas sobre la matriz del soporte, además de que se tienen partículas en una escala nanométrica.

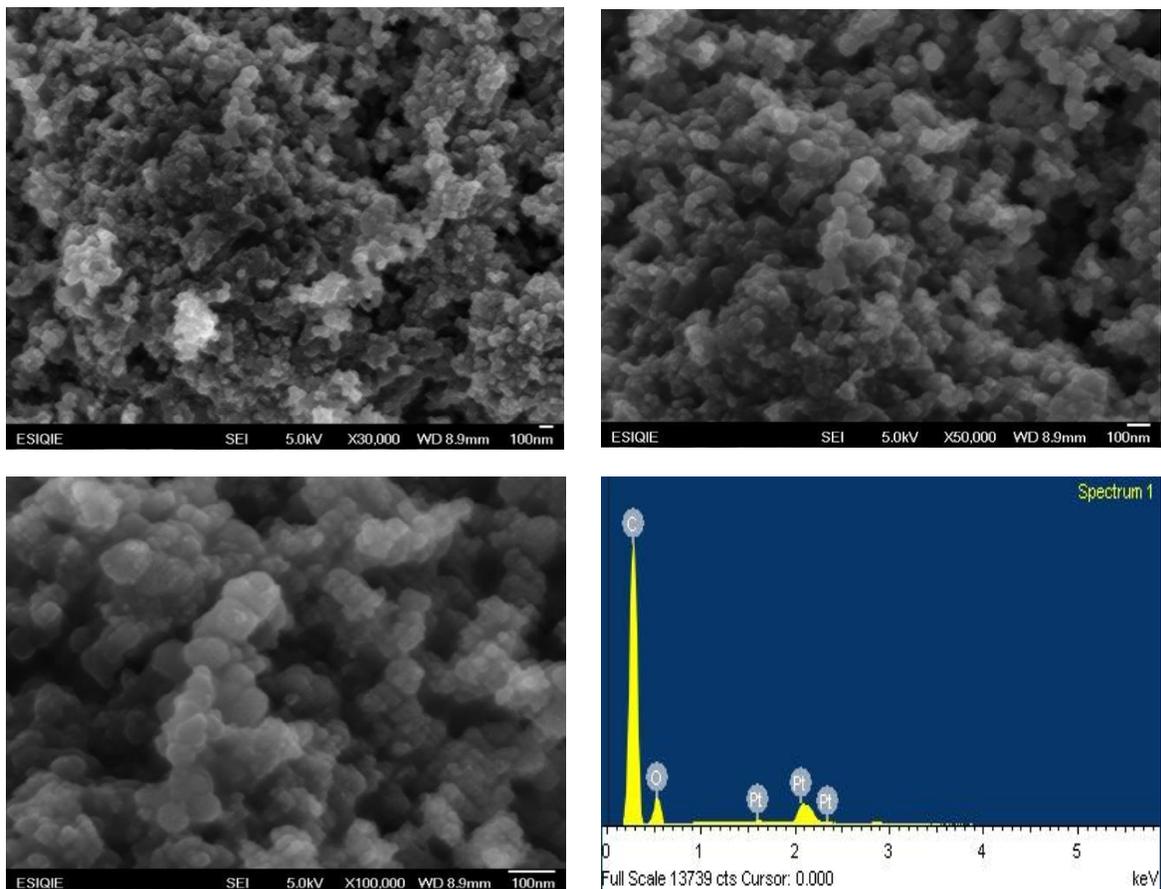


Figura 3.1 Micrografías obtenidas por MEB del electro-catalizador Pt/C a diferentes aumentos (a) 30,000X, (b) 50,000X, (c) 100,000X y (d) Patrón de energía obtenido con EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy).

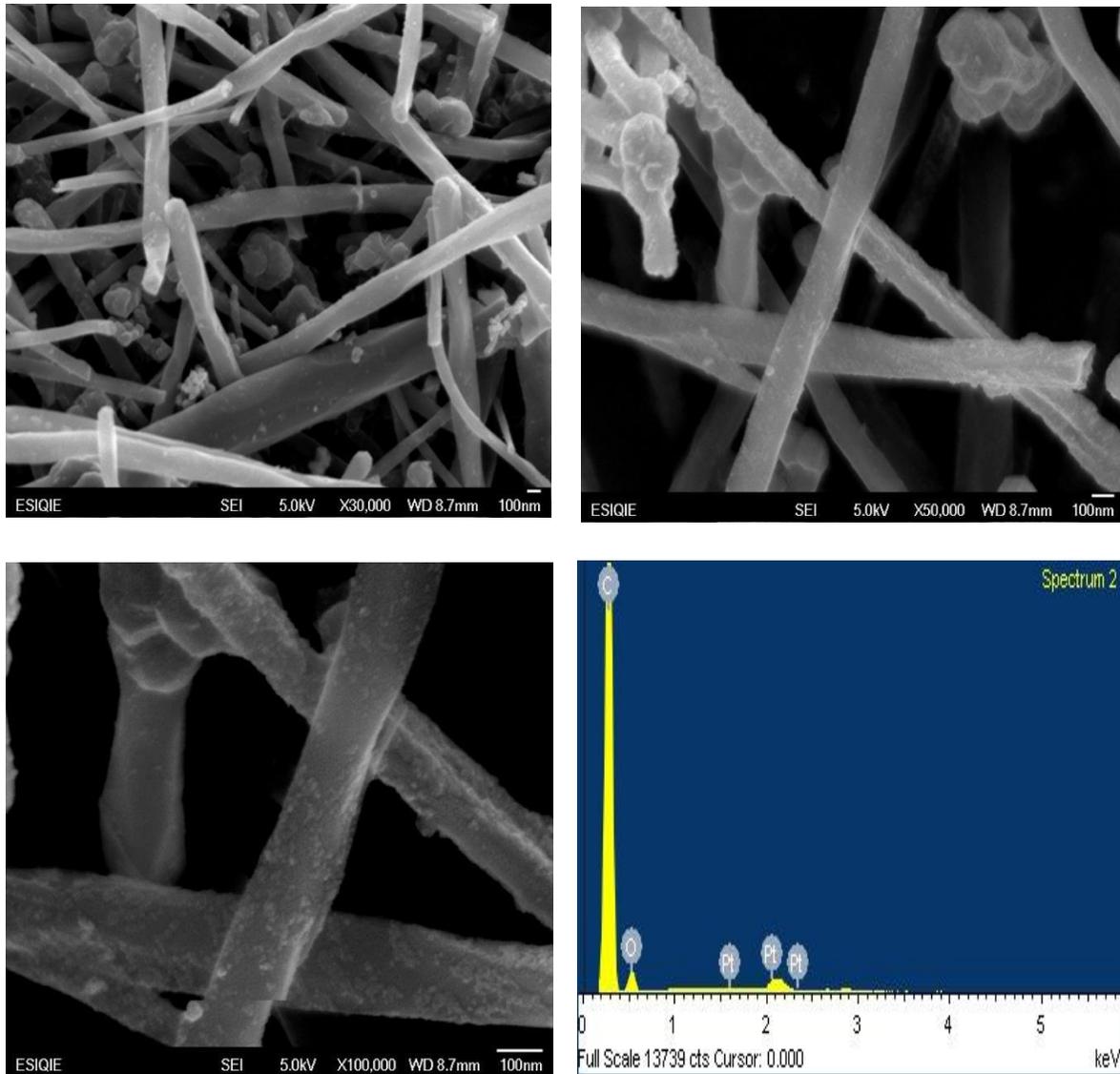
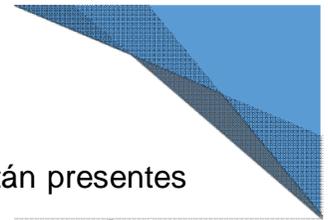


Figura 3.2 Micrografías obtenidas por MEB del electro-catalizador Pt/NTC a diferentes aumentos (a) 30,000X, (b) 50,000X, (c) 100,000X y (d) Patrón de energía obtenido con EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy).

En las micrografías obtenidas para ambos catalizadores se observan nanopartículas depositadas sobre los soportes utilizados como es el caso también de los nanotubos de carbono (Figura 3.2), en este soporte las nanopartículas metálicas de platino se encuentran aglomeradas. Estos aglomeramientos se explican por la falta de sitios de crecimiento en los



nanotubos de carbono, los cuales son hibridaciones C-C, que están presentes en zonas amorfas. Para el soporte de vulcan la dispersión de las nanopartículas de platino es mayor, disminuyendo la cantidad de aglomerados

En la Tabla 3.1 se muestra la composición química de los polvos de los catalizadores que se obtuvo a partir de los patrones de energía EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) que se adquirieron de un promedio de tres regiones. El carbón (C) proviene del soporte usado, el oxígeno (O) de las posibles especies de CO y CO₂ fisisorbidos del ambiente u óxidos de platino que se pudieron generar en el material.

Tabla 3.1 Porcentaje en peso de los electro-catalizadores de Pt/C y Pt/NTC; soportados en carbón vulcan.

Catalizador	Pt/C	Pt/NTC
	%wt	%wt
C	75.13	81.67
O	21.11	14.09
Pt	4.16	4.3



3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Se realizó microscopía electrónica de transmisión para obtener la información sobre la morfología, estado de agregación y características de las nanopartículas de platino soportadas en carbón vulcan y nanotubos de carbono. En la Figura 3.3 se pueden observar los nanotubos de carbono, en este caso se logra apreciar uno decorado con nanopartículas de platino, las cuales se encuentran adheridas y recubren el nanotubo de manera homogénea.

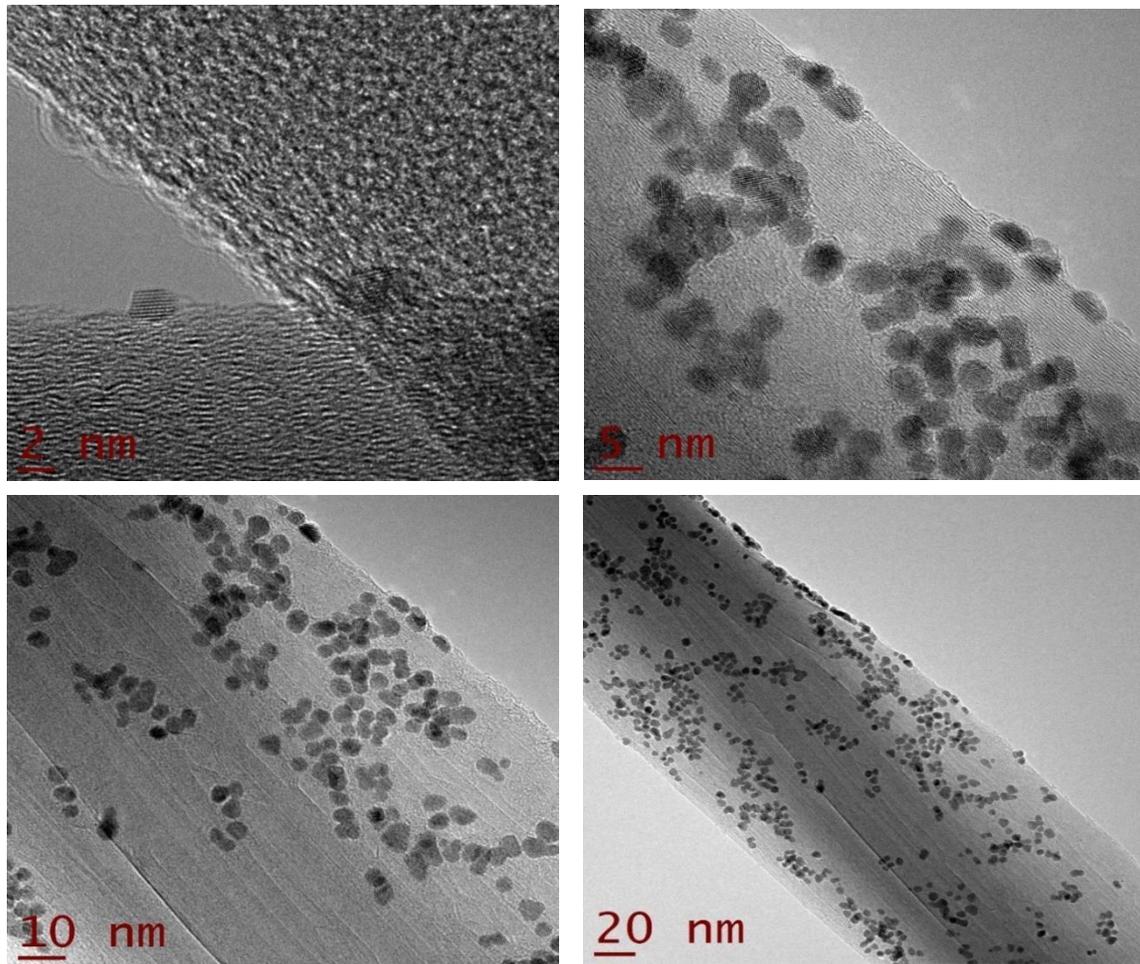
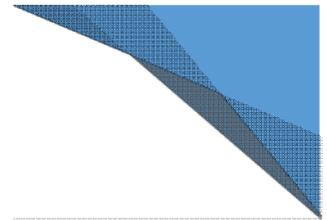


Figura 3.3 Micrografías obtenidas por MET del electro-catalizador Pt/NTC a diferentes escalas.



En la Figura 3.4 se presentan las micrografías de las nanopartículas de platino soportadas en carbón vulcan, en las cuales se puede observar un acercamiento a un cumulo de Pt/C donde se aprecia un aglomerado de carbón vulcan con las nanopartículas de platino las cuales se encuentran dispersas de manera uniforme en el soporte.

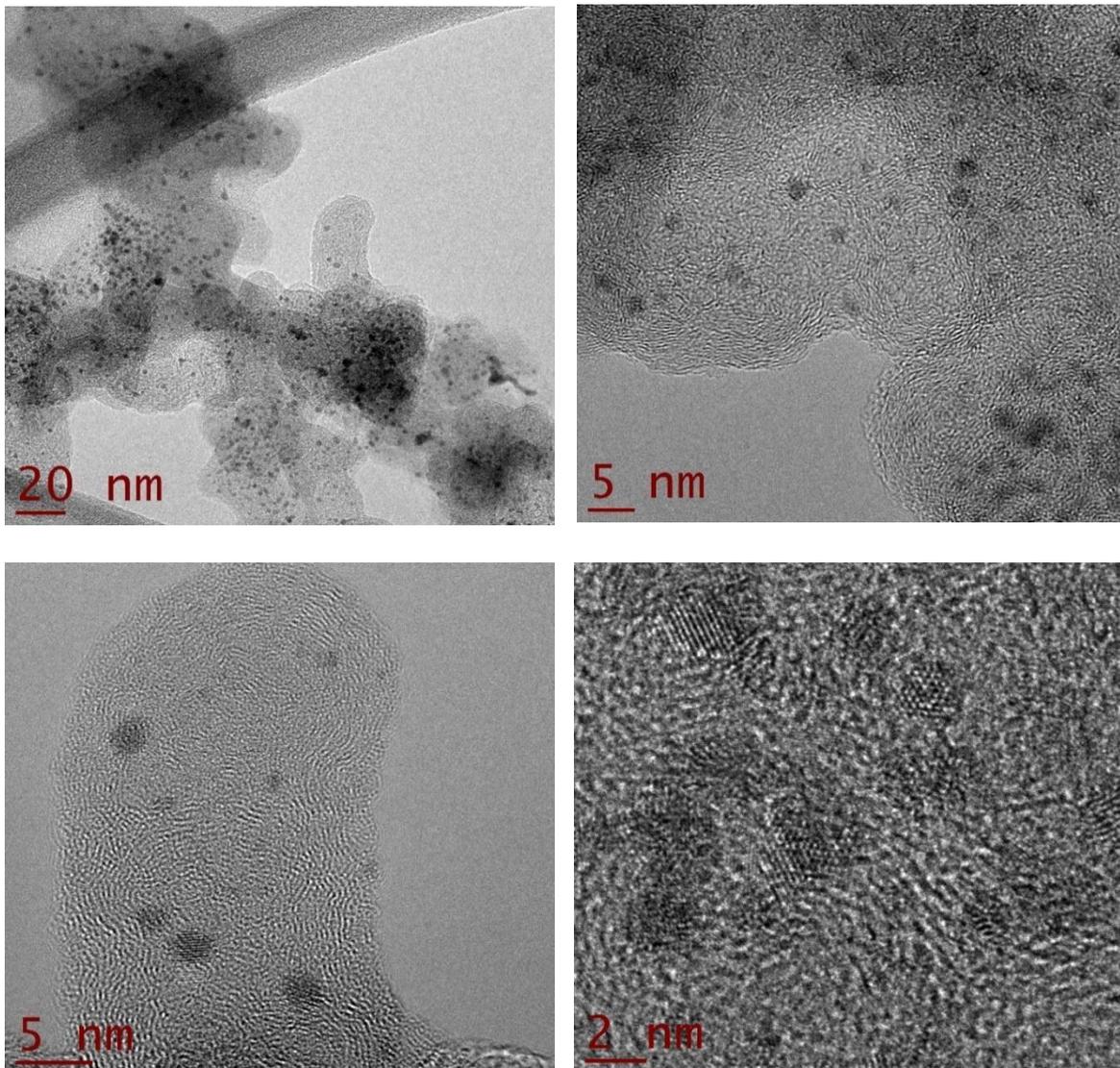
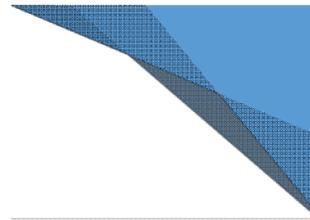


Figura 3.4 Micrografías obtenidas por MET del electro-catalizador Pt/C a diferentes escalas.



3.3 Difracción de Rayos X

En la Figura 3.5 se presentan los patrones de difracción de los electro-catalizadores de Pt/C y Pt/NTC respectivamente, sintetizados vía carbonilo. Los picos de difracción en $2\theta = 39.7^\circ$, 46.3° y 67.5° grados, se asocian a nanopartículas de platino metálico, ya que corresponde con los valores que se reportan en la carta PDF 4-0802, representan un patrón típico de Pt policristalino cúbico centrado en las caras FCC. Las señales que presentes en 26° , 42.5° y 54.6° del patrón de Pt/NTC son características de los nanotubos de carbono, por otro lado, para el sistema de Pt/C las señales que se presentan de 18° a 30° y 40° a 47° se asocian con el ordenamiento a corto alcance del carbón vulcan. El tamaño de cristalita de platino para ambos materiales fue de 3.5 nm.

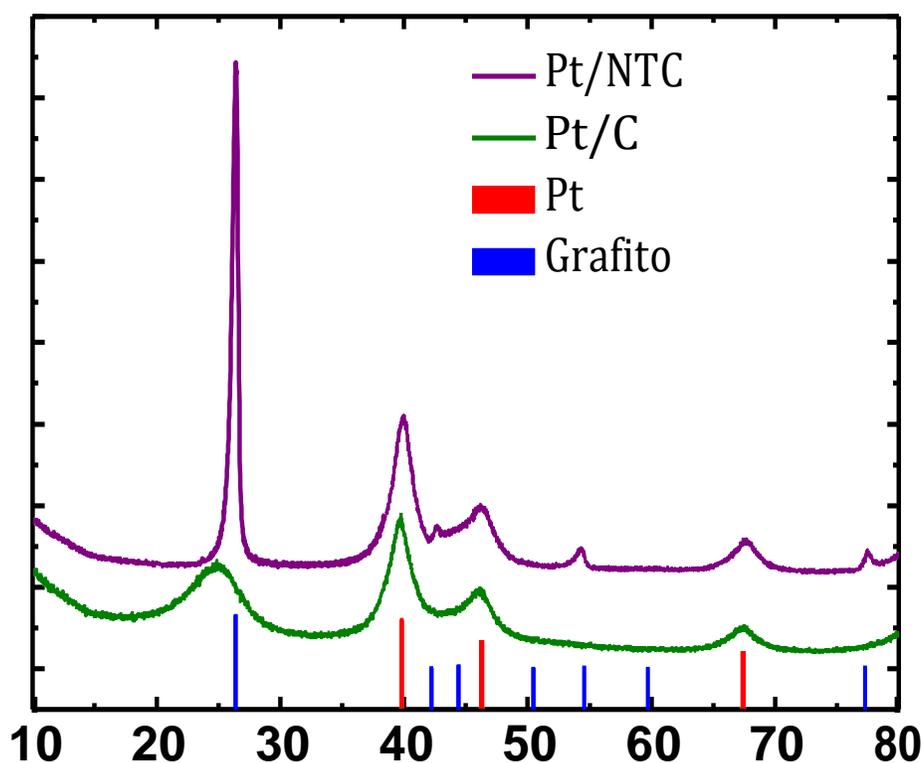


Figura 3.5 Patrón de difracción del electro-catalizador de Pt/C y Pt/NTC.

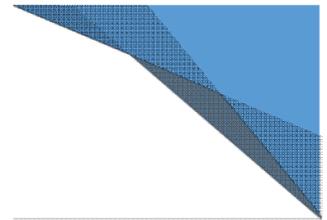
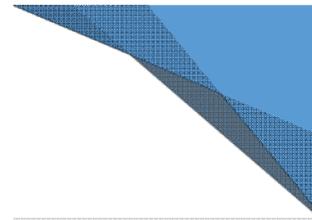


Tabla 3.2 Tamaño promedio de cristal calculado por DRX

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)
Pt/C	3.5
Pt/NTC	3.5

En la Tabla 3.2, se representa el tamaño de partícula promedio de Pt/C y Pt/NTC para estos catalizadores, obtenido por DRX a partir de la ecuación de Scherrer y empleando el pico (200) del platino. Se observa que el método de síntesis empleado para la preparación de estos materiales produce partículas a escala nanométrica y el soporte no promueve la modificación del tamaño de partícula ya que en el método de síntesis el tamaño de partícula se promueve por la formación del complejo $[Pt(CO)_6]^{-2}$, el cual se mantiene en solución y se deposita en el soporte cuando este se reduce.



3.4 Espectroscopía Raman de electro-catalizadores de Pt/C y Pt/NTC

La espectroscopia Raman es una técnica muy útil, empleada para caracterizar las diferentes formas alotrópicas de carbono que permite clasificar a los materiales según su arreglo estructural. En la Figura 3.6, se presenta el espectro Raman de los electro-catalizadores, Pt/C y Pt/NTC. En ambas muestras, se aprecia la banda G correspondiente a la vibración fundamental de elongación tangencial de los átomos de carbono y la banda D asociada con el orden grafitico y los defectos estructurales. Como se puede observar, en el espectro Raman del catalizador Pt/C, la banda D se presenta en 1329.45 cm^{-1} y la banda G en 1595.93 cm^{-1} , lo que verifica la naturaleza amorfa del soporte debido (i) al ancho significativo de la banda D, (ii) a la sobreposición existente entre la banda D y G, que indican la presencia de defectos morfológicos y (iii) la intensidad de la banda D es considerablemente mayor que la intensidad presente en la banda G. Mientras que el espectro Raman del catalizador Pt/NTC evidencia la presencia de nanotubos de carbono debido a la presencia de las bandas características de nanotubos de pared múltiple (MWNTC). La banda D y G se muestran en 1341.09 cm^{-1} y 1577.52 cm^{-1} . Considerando la diferencia de intensidades entre dichas bandas, se observa que la intensidad de la banda G en el espectro es mayor, lo que indica un alto grado de cristalinidad de los MWNTC. Además, también se observa la banda G' en 2656.97 con intensidad débil y se relaciona con la estructura electrónica y fotónica de los nanotubos de carbono. La relación de las intensidades entre las bandas D y G en la muestra Pt/NTC es mayor con respecto al presente en Pt/C lo que indica que los MWNTC presentan mayor cristalinidad.

Considerando lo anterior mencionado, se observa que el grado de cristalinidad presente en los MWNTC no favorece la actividad catalítica debido a que un número mayor de defectos presentes en la superficie del carbón vulcan mejora la quimisorción de los átomos de Pt y aumenta el área electroquímicamente activa.

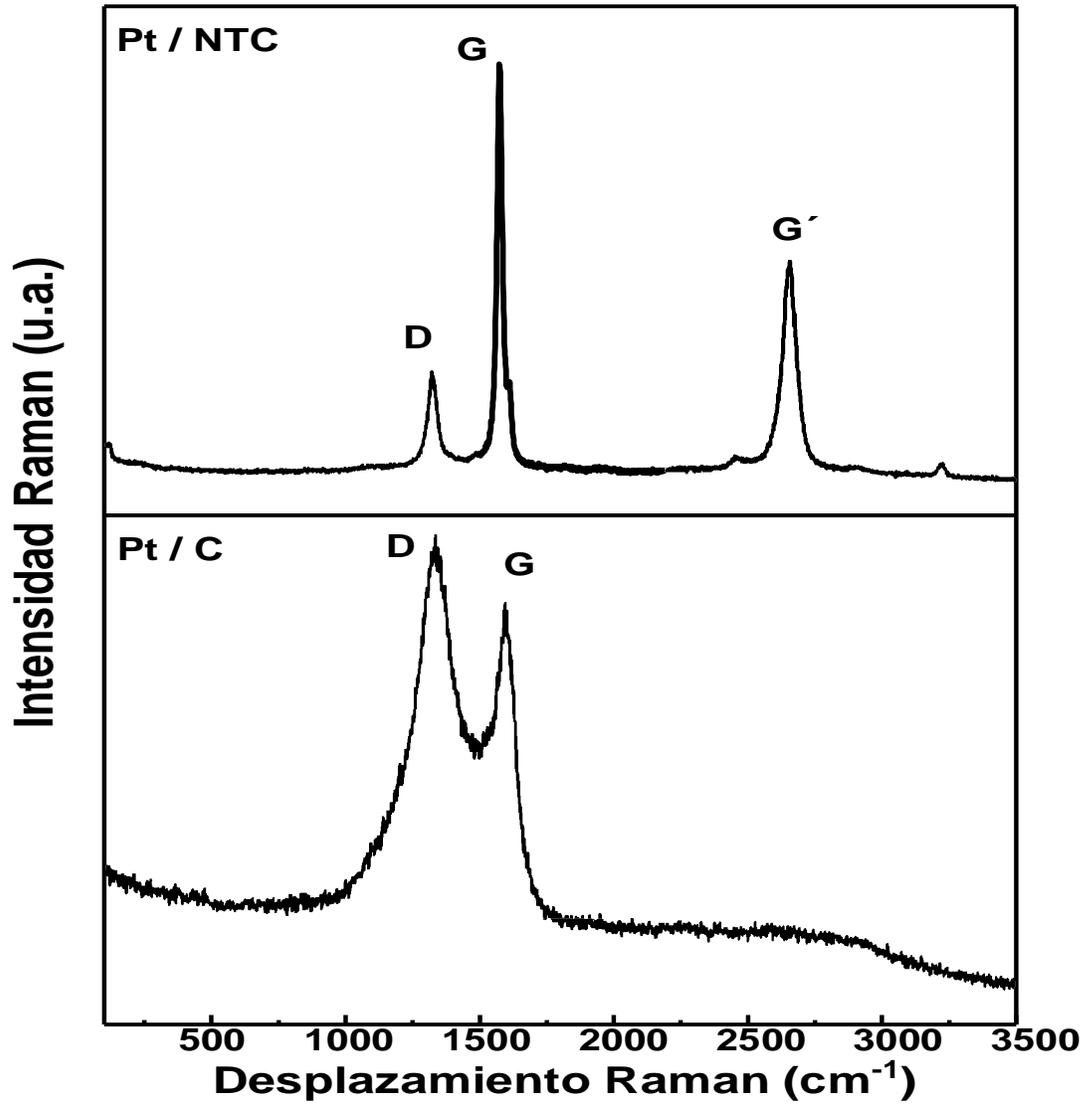
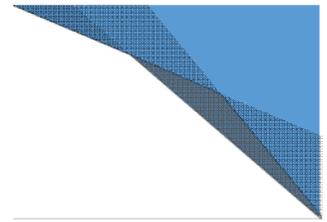


Figura 3.6 Espectros RAMAN de los electro-catalizadores. Pt /C y Pt /NTC.



3.5 Espectroscopía Raman de tequilas

Los espectros Raman de muestras orgánicas suelen tener un fondo de fluorescencia [12]. La señal Raman puede ser $10^6 \cdot 10^{10}$ más pequeña que la fluorescencia [13]. El fondo de fluorescencia de algunas muestras cuando se excitan con láseres visibles es mayor que cuando se excitan con láseres de infrarrojo cercano [14].

La Figura 3.7 muestra los espectros medios de Raman correspondientes al tequila reposado especial, reposado tradicional, blanco y añejo. Como se puede observar cada tequila tiene esta dentro del mismo patrón de señal, sin embargo, difiere la intensidad para cada tipo de tequila debido a su composición. El fondo de fluorescencia más bajo y más alto corresponde al tequila blanco y al reposado especial respectivamente. Se supone que este comportamiento de fondo de fluorescencia está relacionado con los procesos de producción de las muestras.

En los picos presentados son característicos correspondientes al etanol y metanol como se muestra en la Figura 3.8 que se utilizan como referencia (región OH y fondo de fluorescencia). Debido a su contenido de alcohol las señales de los diferentes tequilas coinciden con los picos característicos de etanol y metanol, sin embargo, como se mencionó en un principio estos se diferencian por su intensidad

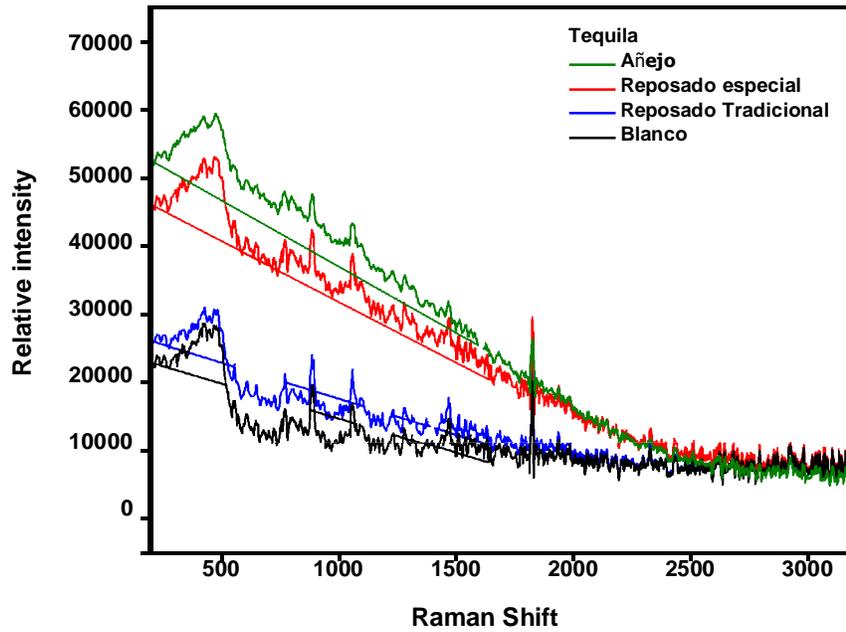
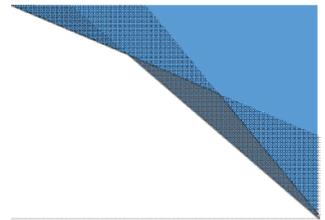


Figura 3.7 Espectros RAMAN con tequilas.

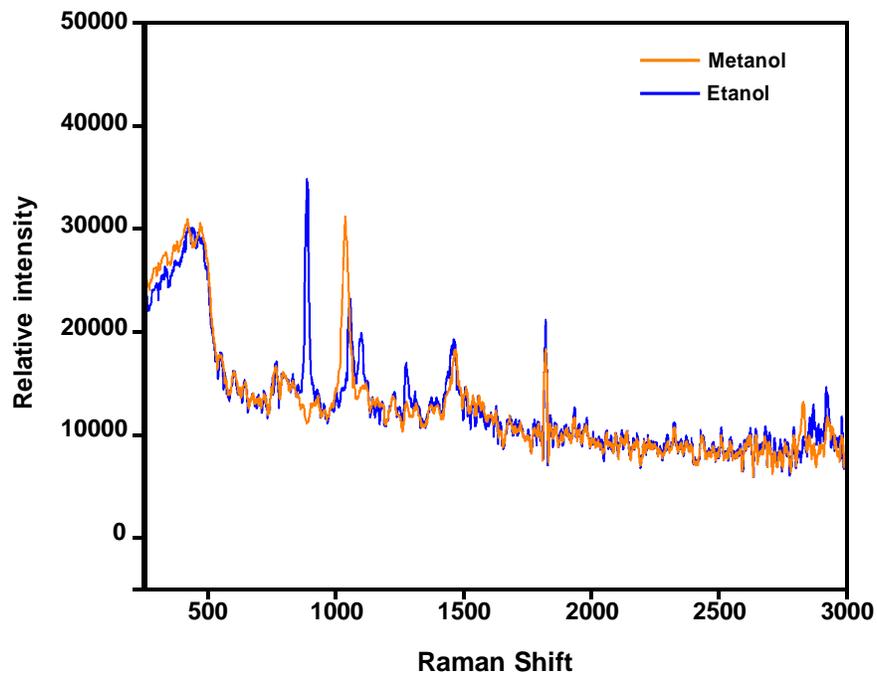
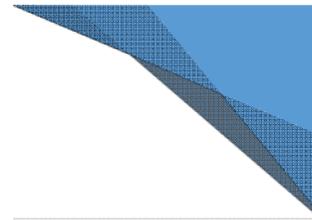


Figura 3.8 Espectros RAMAN Metanol y Etanol.



3.6 UV-Vis de líquidos, tequilas.

Los espectros UV-Vis se midieron en el rango de longitud de onda de 200. 450 nm, con una resolución nominal de 1 nm y una celda de cuarzo de 2 mm de espesor en un espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer Lambda 35 . No se realizó ningún procesamiento espectral adicional. El espectrofotómetro se verificó de forma rutinaria para determinar la precisión de la longitud de onda, la luz dispersa y la intensidad (absorbancia).

La Figura 3.9 representa la apariencia general de los espectros. Fueron totalmente comparables con otros estudios previos [40, 41]. Como los tequilas blancos son limpios y transparentes, solo se absorben en la región UV, con banda de estilo gaussiano definida (centrada alrededor de 280 nm cuya cola derecha se aproxima a cero, alrededor de 325 nm). Además, presentan una pendiente creciente hacia 200 nm. Los tequilas reposados, añejos y extra añejos son más complejos porque en la banda aproximadamente en 280 nm se vuelven menos definidos y se superponen parcialmente con una banda altamente absorbente centrada alrededor de 205 nm, cerca del límite operacional del instrumento. Asimismo, presentan una banda sin esclarecer en la región de 350. 375 nm cuya cola derecha solo llega a cero después de 400 nm. El espectro complejo de tequilas reposado especial, reposado tradicional y añejo se puede explicar debido a su maduración en barriles de madera durante varios meses (como se detalla en la parte introductoria). Por lo tanto, se espera que muchos compuestos emigren de la madera al tequila para producir sabores y sabores complejos (algunos de estos compuestos evolucionan durante la maduración).

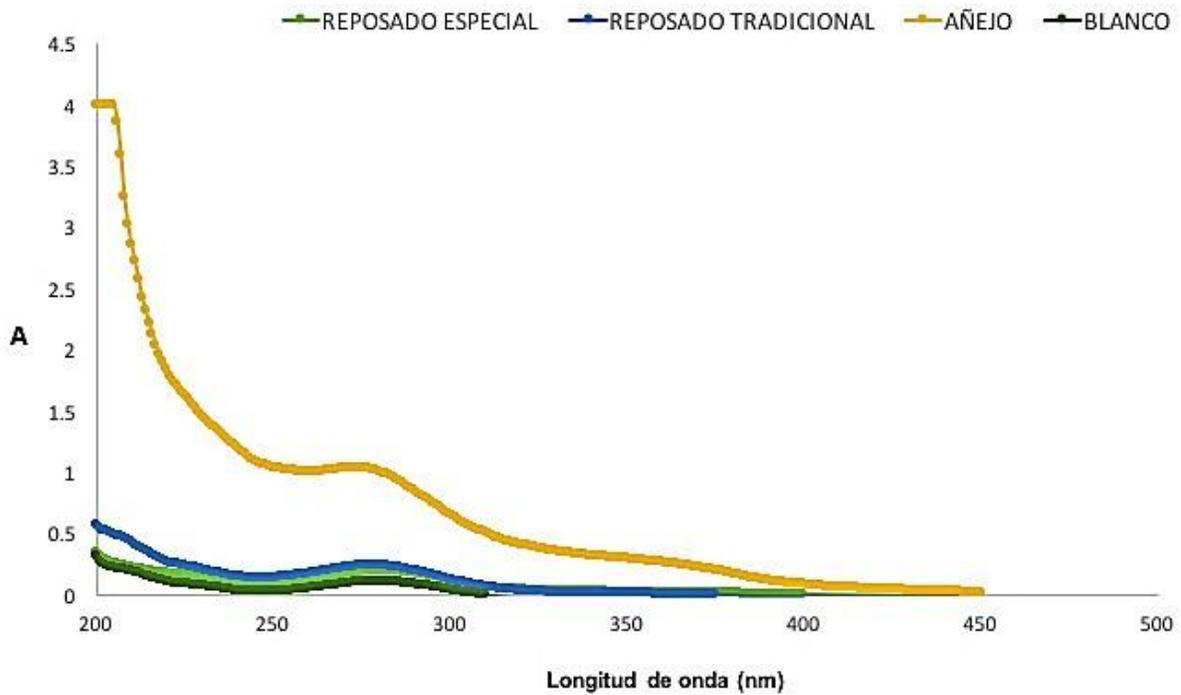
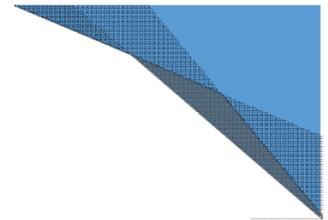
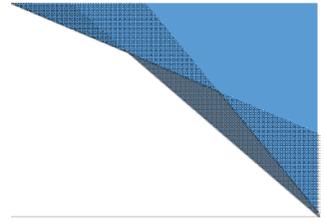
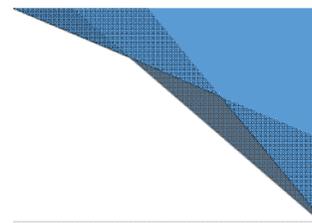


Figura 3.9 Aspecto general de los espectros UV-Vis para cada tipo de tequila.

La figura revela que no solo las tres clases de tequilas se pueden diferenciar en general, sino que existe un patrón interno dentro de cada grupo. Los tequilas blancos se ordenaron en un patrón estrecho y alargado muy distinto. Los tequilas ubicados en el extremo superior muestran las absorbancias más bajas, mientras que aquellos en el extremo inferior corresponden a las absorbancias más altas. El mismo comportamiento aparece para los tequilas reposados. El grupo formado por tequilas añejos es un poco más complejo, cuanto más desplazadas están las muestras hacia el lado izquierdo, más intensas son sus absorbancias



CAPÍTULO IV



4. Caracterización electroquímica

En este capítulo se presenta la caracterización electroquímica de los catalizadores de platino soportados en carbón Vulcan XC-72 y nanotubos de carbono, con un %w del 5% de Pt. Los sistemas sintetizados se evaluaron electroquímicamente para conocer sus propiedades electro-catalíticas en la reacción de oxidación de alcoholes en medio alcalino.

4.1 Área electroquímicamente activa

La electroquímica de los catalizadores Pt₅/C y Pt₅/NTC se evaluó utilizando la técnica de voltametría cíclica en una solución de NaOH 0.5 M, purgada con argón, para oxígeno disuelto. La caracterización electroquímica de los catalizadores se realizó a una velocidad de barrido de 50 mV/s, en un intervalo de potencial de -0.6 a 0.7 V/ERH, a temperatura ambiente. En la Figura 4.1 se presentan los perfiles *j-E* de Pt₅/C y Pt₅/NTC, donde la respuesta de densidad de corriente con respecto a la variación potencial. El potencial inicial fue fijado en potencial a circuito abierto, hacia la dirección de barrido positivo. Después de 20 ciclos, las características redox correspondientes a platino permanecieron estables. En ambos catalizadores, se muestran las tres regiones de potencial características de una estructura de platino policristalina [A]. (i) Región de desorción-adsorción de hidrógeno, (ii) la región de la doble capa y (iii) la formación de óxidos durante el barrido positivo, los cuales se reducen durante el barrido negativo. De estos resultados, las características *j-E* verifican la presencia de Pt, como también fue demostrado por las técnicas de DRX y MEB-EDS.

Además, observa que el catalizador de Pt₅/C presenta una mayor magnitud de densidad de corriente en los procesos redox de Pt, en comparación con el catalizador de Pt₅/NTC, esto se atribuye a las propiedades del carbón vulcan como soporte. Sin embargo, uno de los parámetros más importantes para definir la



actividad electrocatalítica en la superficie de las partículas de Pt es el área electroquímicamente activa (ECSA), que se obtiene a partir de la integración de la zona de adsorción/desorción de Pt. El ECSA calculado para Pt₅/C es de 98.2 m² g⁻¹, mientras que el valor de ECSA correspondiente al Pt₅/NTC es de 35.01 m² g⁻¹, directamente relacionado a actividad catalítica más alta para el Pt₅/C (*ver sección de oxidación del metanol*), debido a que el catalizador soportado en carbón Vulcan presenta un mayor número de sitios activos y una mejor dispersión de las partículas de Pt, que resulta en un aumento de la actividad catalítica en la oxidación de alcoholes.

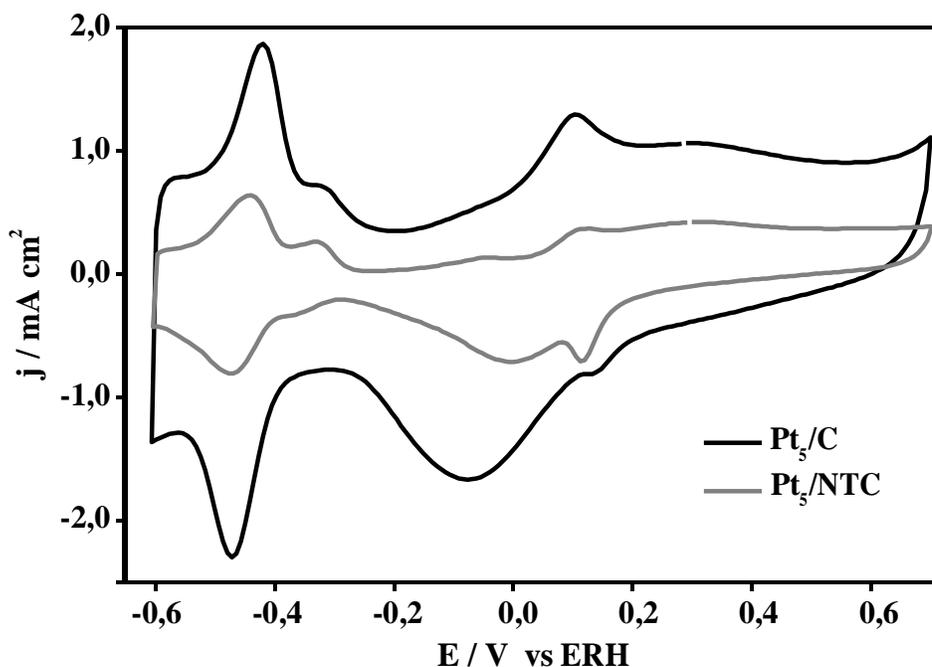
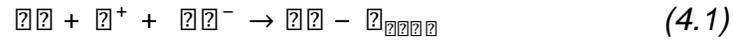


Figura 4.1 Perfiles j-E del Pt /C y Pt/NTC en un intervalo de potencial de -0.6 a 0.7 V /ERH en NaOH 0.5M.

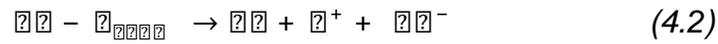


Para los materiales Pt/C, en la región adsorción-desorción de hidrógeno se llevan a cabo los procesos redox de acuerdo a las reacciones [90]:

Barrido catódico:

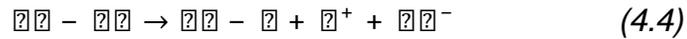
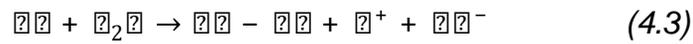


Barrido anódico:

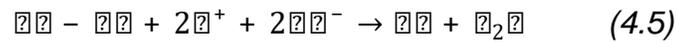


En la zona óxido-reducción de especies OH⁻, se llevan a cabo las siguientes reacciones:

Barrido anódico:



Barrido catódico:





4.2 Electro-oxidación de alcoholes en medio alcalino con electro-catalizadores de platino

I. Variación de velocidad de barrido y concentración

La velocidad de las reacciones electroquímicas se determina mediante procesos de transferencia de masa, que involucran la velocidad a la que los electrones se transfieren desde el electrodo a la especie reactiva o viceversa; y la velocidad con la que salen las especies reactivas y los productos en la solución [65, 66]. Para este caso de estudio, se evaluaron los electro-catalizadores Pt₅/C y Pt₅/NTC con las diferentes presentaciones de tequila, utilizando como electrolito soporte en NaOH (0.5 M). La concentración de alcohol para esta evaluación fue de 0.035 mL⁻¹. El intervalo de barrido de potencial fue de -0.6 a 0.7 V/ERH, primero en sentido anódico y después en sentido catódico a una velocidad de 5, 10, 20 y 50 mV/s, Figura 4.3 y 4.4.

En ambos materiales, la magnitud de la densidad de corriente aumenta en función de la velocidad de barrido, debido a que se inducen más procesos de transferencia de masa. Por lo tanto, este fenómeno es el resultado de la presencia de una mayor concentración de las especies absorbidas durante el barrido positivo y negativo a medida que aumenta la velocidad de barrido: la oxidación interfacial del alcohol aumenta en función de la velocidad de barrido, Figura 4.3. Además, la adsorción de la superficie de las especies de óxido se inhibe a medida que aumenta la velocidad de barrido a medida que un proceso interfacial se vuelve más irreversible.

En el perfil corriente-potencial, el pico del barrido anódico se atribuye a la oxidación de CH₃-CH₂-OH, formando intermedios carbonosos, Pt-adsorbidos, incluyendo CO y CO₂. El pico de oxidación del barrido catódico se atribuye a la oxidación de CH₃-CH₂-OH, adicionando la oxidación de las especies carbonosas absorbidas al CO₂. Como es evidente en ambos materiales la corriente aumenta en función de la velocidad debido a que se inducen mayor cantidad de procesos de transferencia de masa, este fenómeno es el resultado de la presencia de una mayor concentración

de especies adsorbidas en el pico de potencial anódico conforme la velocidad de barrido se incrementa y esto demuestra indirectamente que la concentración de CH_3OH en la superficie, a potenciales constantes se incrementa con el aumento de la velocidad de barrido.

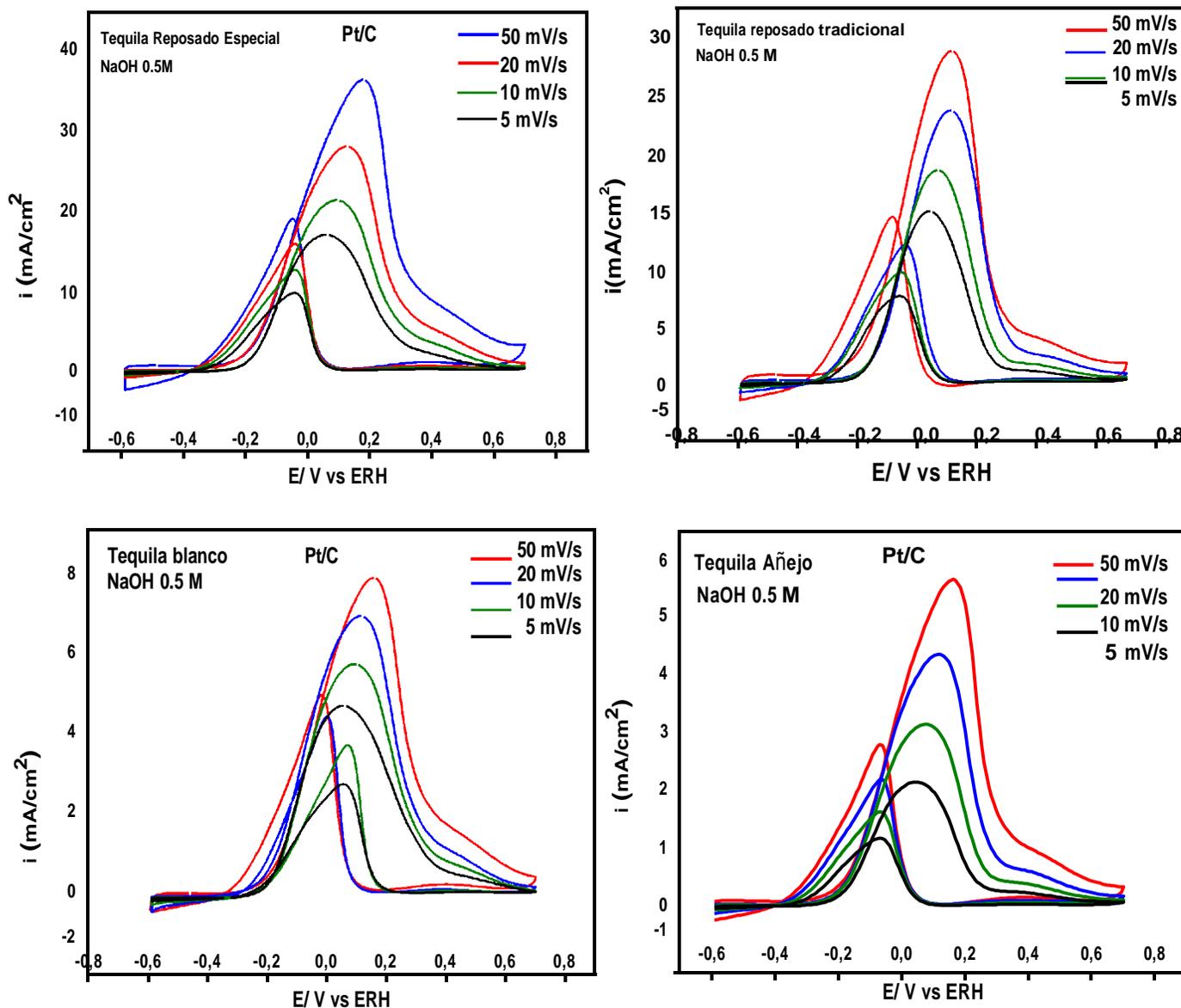


Figura 4.3 Características j-E del electro-catalizador Pt/C, obtenidas a 5, 10, 20 y 50 mV/s en una solución de NaOH 0.5 M y concentración de alcohol 0.035 mL⁻¹



Esta interacción masa-interfacial con la velocidad de barrido también se modifica el potencial inicial de oxidación del alcohol hacia potenciales más positivos en ambos electrodos. Además, a altas velocidades de barrido, la magnitud del pico de densidad de corriente durante el barrido positivo.

En la voltimetría utilizando el electro-catalizador de Pt/NTC, el pico de barrido anódico se atribuye a la oxidación de alcoholes presentes en los distintos tequilas, Figura 4.4. El pico de oxidación del barrido catódico se atribuye a la oxidación de alcoholes adicionando la reducción de las diferentes especies de tequila además de las especies carbonosas absorbidas al CO_2 .

Es evidente que la corriente aumenta en función de la velocidad debido a que se inducen mayor cantidad de procesos de transferencia de masa, este fenómeno es el resultado de una mayor cantidad de especies absorbidas en el pico de potencial anódico conforme la velocidad de barrido incrementa, esto demuestra de cierta manera la concentración de alcoholes en la superficie, a potenciales constantes se incrementa con el aumento de la velocidad de barrido. El pico de barrido catódico presenta una corriente menor en comparación con la corriente de pico anódico que implica una disminución de especies absorbidas generadas durante la oxidación en el barrido anódico.

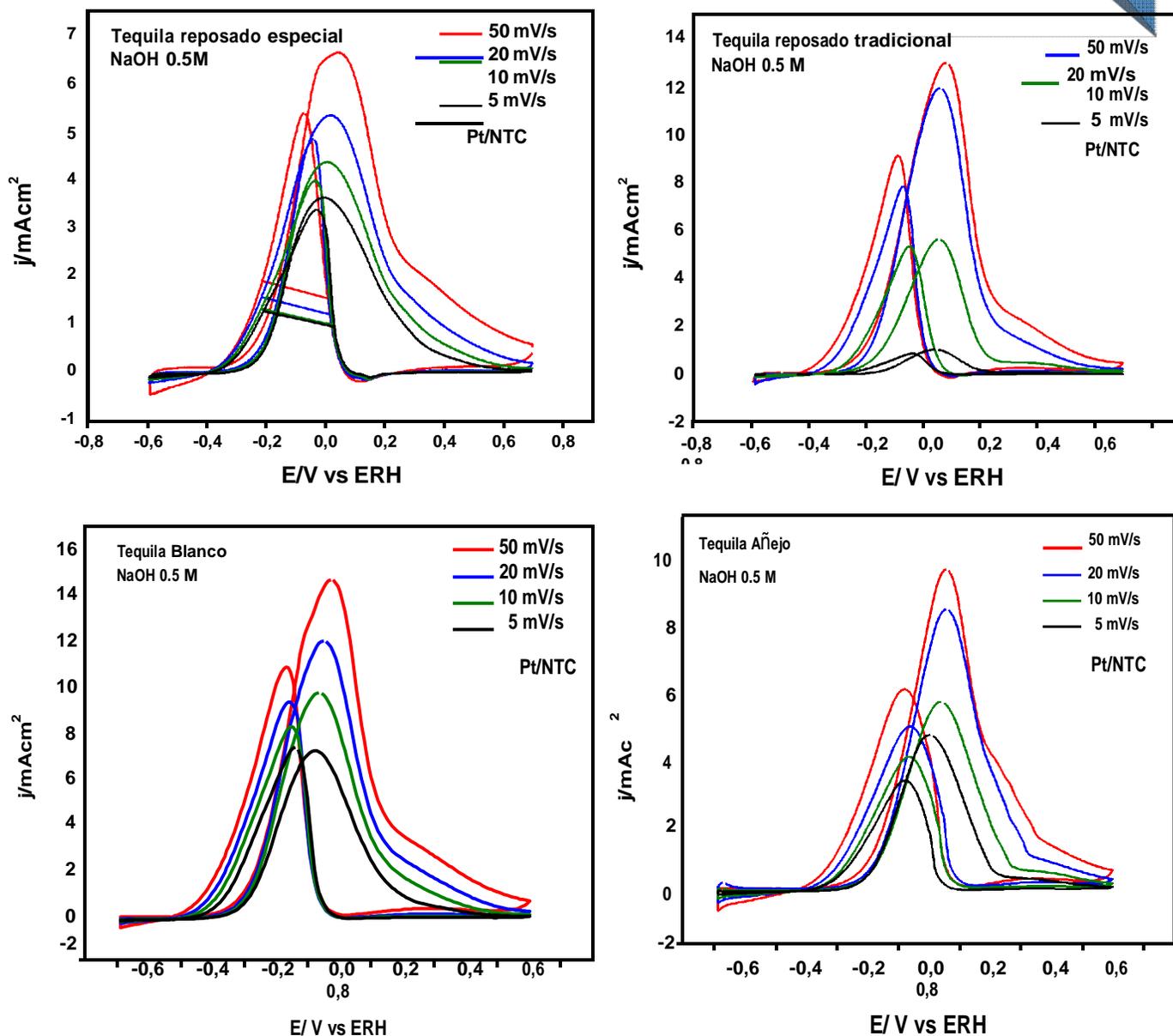
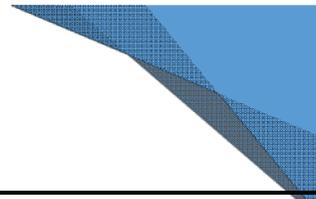


Figura 4.4 Características j-E del electro-catalizador Pt/NTC, obtenidas a 5, 10, 20 y 50 mV/s en una solución de NaOH 0.5 M y concentración de alcohol 0.035 mL⁻¹

Los perfiles de potencial de densidad de corriente en función de la velocidad de barrido se llevaron a cabo para ambos electro-catalizadores. Durante el barrido positivo, el pico observado (I_f) se atribuye a la oxidación de alcohol, en este caso en la composición de tequila se presenta en su mayoría el etanol, formando



intermedios carbonosos y especies adsorbidas de Pt, incluyendo CO y CO₂, sin embargo, se sabe que se pueden producir productos intermedios tales como aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos de uno o dos carbonos. Considerando que, el pico de oxidación en el barrido catódico (I_b) también se atribuye a la oxidación de alcohol, además la oxidación de las especies carbonosas adsorbidas. Se calcula la relación del barrido anódico y el barrido catódico para evidenciar la tolerancia del catalizador a las especies generadas en el barrido anódico. Para este caso, la relación I_f/I_b es 1.71 para tequila reposado especial, 1.95 tequila reposado tradicional, 1.16 blanco y 1.78 añejo con Pt/C. Estos valores pueden ser debido a la formación de especies carbonáceas como el CO, en la interfaz. También se calculó I_f/I_b para el sistema de Pt/NTC dando como valor 1.07 para tequila reposado especial, 1.19 tequila reposado tradicional, 1.0 blanco y 1.41 añejo, Tabla 4.1. La relación calculada para cada sistema es menor por lo que los electro-catalizadores tienen una mayor tolerancia a las especies carbonáceas generadas durante el barrido completo.

Tabla 4.1 Actividad específica de Pt/C y Pt/NTC en tequila.

Actividad específica (I_f)(mA/cm ²)				
	Reposado especial	Reposado tradicional	Blanco	Añejo
Pt/C	1.71	1.95	1.16	1.78
Pt/NTC	1.07	1.19	1.00	1.41

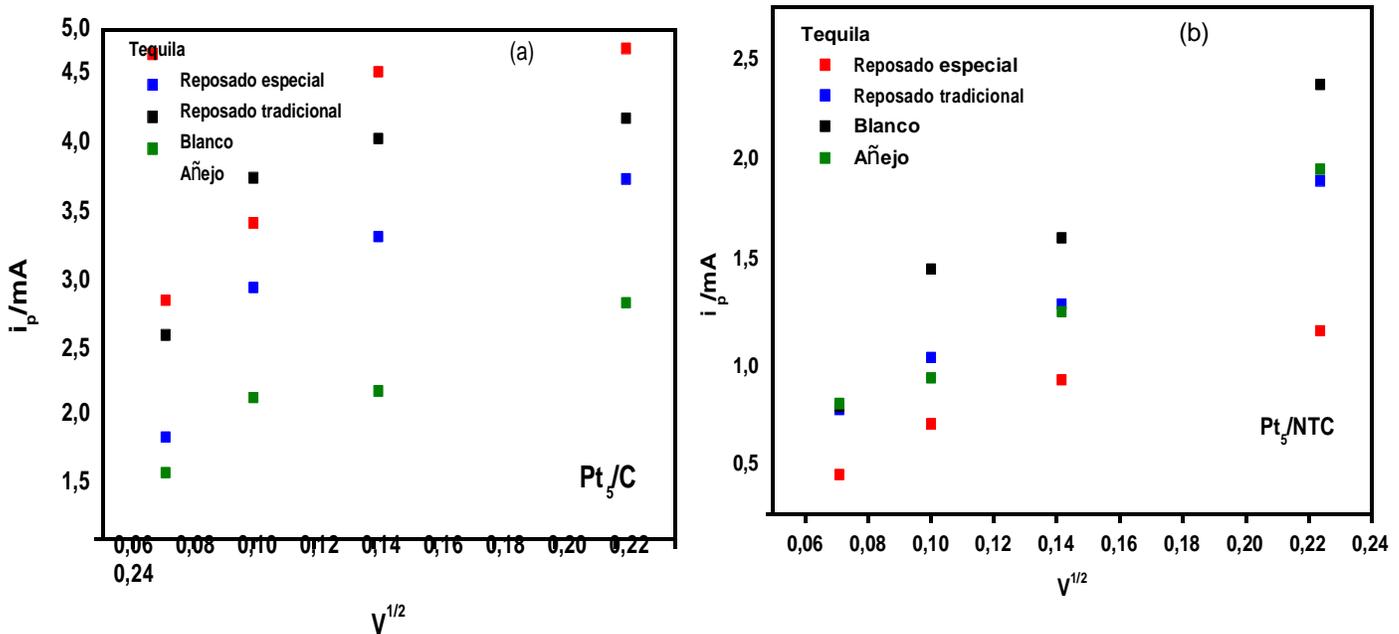
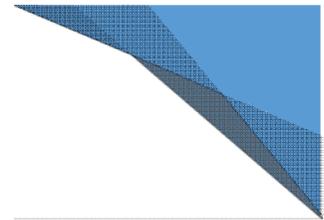


Figura 4.5 Características j-E del electro-catalizador Pt/NTC, obtenidas a 5, 10, 20 y 50 mV/s en una solución de NaOH 0.5 M y concentración de alcohol 0.035 mL⁻¹

La actividad de masa específica es una función casi lineal de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para los electro-catalizadores. En la Figura 4.5 se observa que predomina la migración a bajas velocidades y difusión a velocidades altas para ambos catalizadores, lo que indica que la concentración de especies en la interfaz electrodo-electrolito podría modificar los fenómenos de transporte (difusión-migración) a través de los sitios catalíticos. Sin embargo, según la ecuación de Randles-Sevcik [70], la oxidación del alcohol en ambos catalizadores se controla mediante procesos de difusión [71].



4.3 Variación de pH.

Se realizó un estudio con los electro-catalizadores de Pt/C y Pt/NTC, haciendo una variación del pH conforme a su concentración de alcohol en una solución de NaOH 0.5 M, las mediciones del pH se llevaron a cabo durante las evaluaciones electroquímicas con cada uno de los electro-catalizadores. En cada adición de alcohol se efectuaron voltametrías cíclicas para estudiar el comportamiento de la reacción y así comprobar el desplazamiento del potencial debido al cambio del pH. El pH inicial del tequila según su añejamiento fue de 4.41 reposado especial, 3.82 añejo y 4.18 para reposado tradicional y blanco. En la Tabla 4.3 y 4.4 se muestran los valores de pH de los diferentes tequilas en medio básico con los electro-catalizadores de Pt/C y Pt/NTC respectivamente.

Tabla 4.3 Valores de pH en diferentes concentraciones de tequila en medio alcalino NaOH 0.5 M, electro-catalizador Pt/C.

Pt/C	Tequila/pH				
	Concentración [Alcohol] /mLL ⁻¹	Reposado especial	Reposado tradicional	Blanco	Añejo
	0.007 (1 ml)	14.38	13.35	13.27	13.14
	0.035 (5 ml)	14.21	13.29	13.2	13.08
	0.063 (10 ml)	14.01	13.17	13.09	13.02
	0.109 (20 ml)	13.98	13.07	12.92	12.47



Tabla 4.4 Valores de pH en diferentes concentraciones de tequila en medio alcalino NaOH 0.5 M, electro-catalizador Pt/NTC.

Pt/NTC	Tequila/pH				
	Concentración [Alcohol] /mL L ⁻¹	Reposado especial	Reposado tradicional	Blanco	Añejo
	0.007 (1 ml)	14.34	13.33	13.5	13.23
	0.035 (5 ml)	14.23	13.25	13.35	13.2
	0.063 (10 ml)	14.11	13.2	13.28	13.09
	0.109 (20 ml)	13.94	13.09	13.2	12.91

Por otro lado, en la Figura 4.6 se muestra la variación de pH y de E_p en función de la concentración de alcohol. De estos resultados se puede observar que a pH más ácidos el potencial tiene un desplazamiento a valores más positivos, por ejemplo, el tequila reposado especial con un E_p de 0.053 V pasa a 0.169 V por el cambio de pH más ácido. Con estas respuestas características, los electro-catalizadores pueden ser usados como sensores basándose en el pH. En la Tabla 4.5 y 4.6 se presentan los valores de E_p con respecto a la concentración de alcohol para Pt/C y Pt/NTC.



La intensidad de corriente, también se ve afectada por el pH y presenta un incremento como se observa en la Figura 4.7 por la concentración de alcohol: a menor pH, mayor corriente de oxidación de alcohol. Sin embargo, en el tequila añejo existe una saturación, asociada a las especies adsorbidas en la superficie del electrodo debido a la concentración y por lo tanto, el aumento de corriente no es tan significativo.

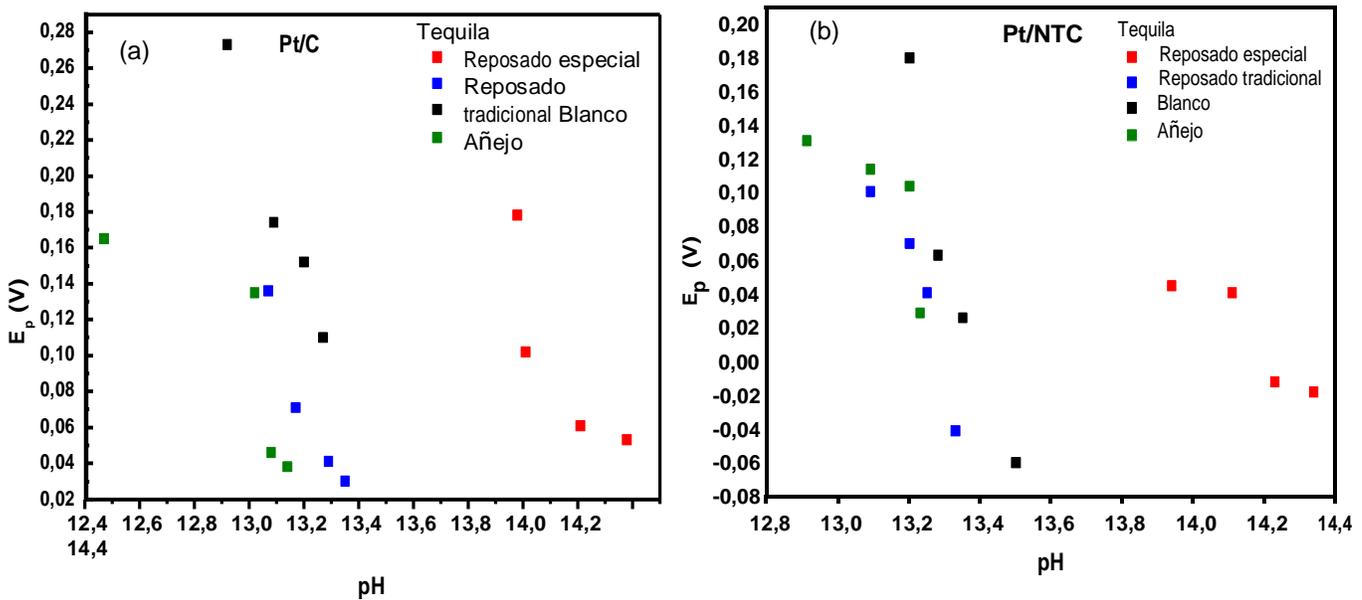


Figura 4.6 Gráfico E_p vs pH de tequilas a diferentes concentraciones de alcohol. (a) Pt/C y (b) Pt/NTC.

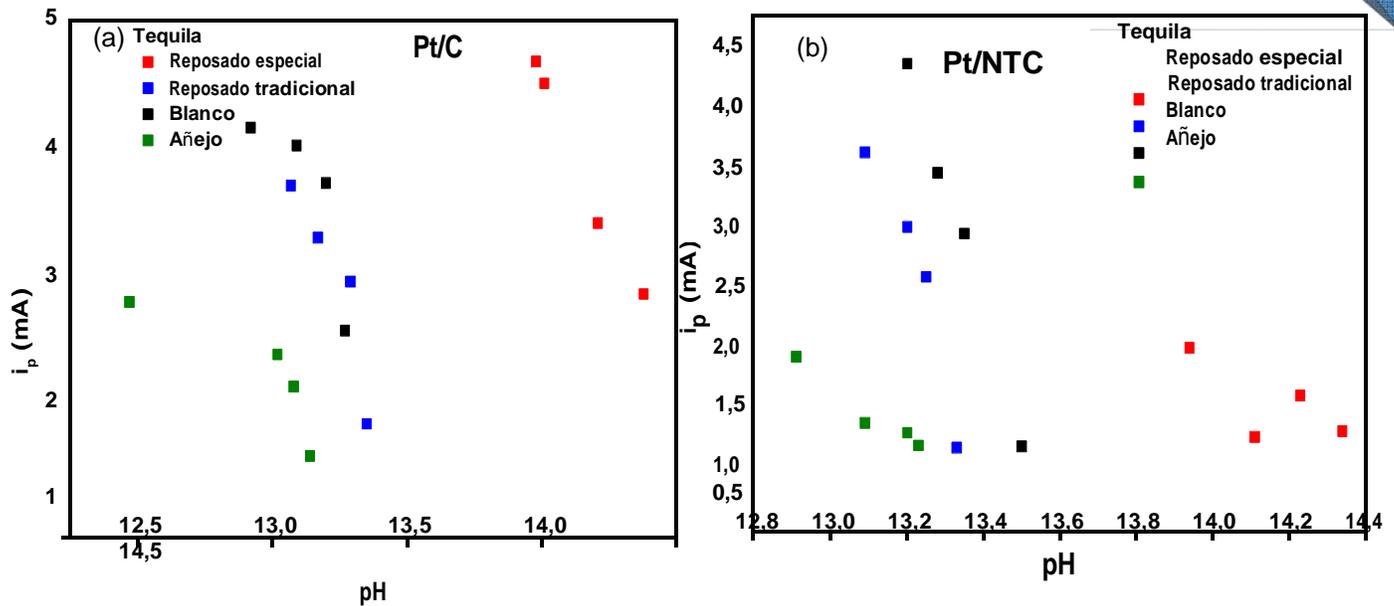


Figura 4.7 Gráfico i_p vs pH de tequilas a diferentes concentraciones de alcohol. (a) Pt/C y (b) Pt/NTC.

Bajo este contexto, la variación de pH está relacionada con la concentración de alcohol presente en el medio, ya que al tener mayor concentración de alcohol induce una disminución en el pH. Por lo tanto, los valores de potencial de pico para cada concentración se desplazan a valores más positivos, Figura 4.8.

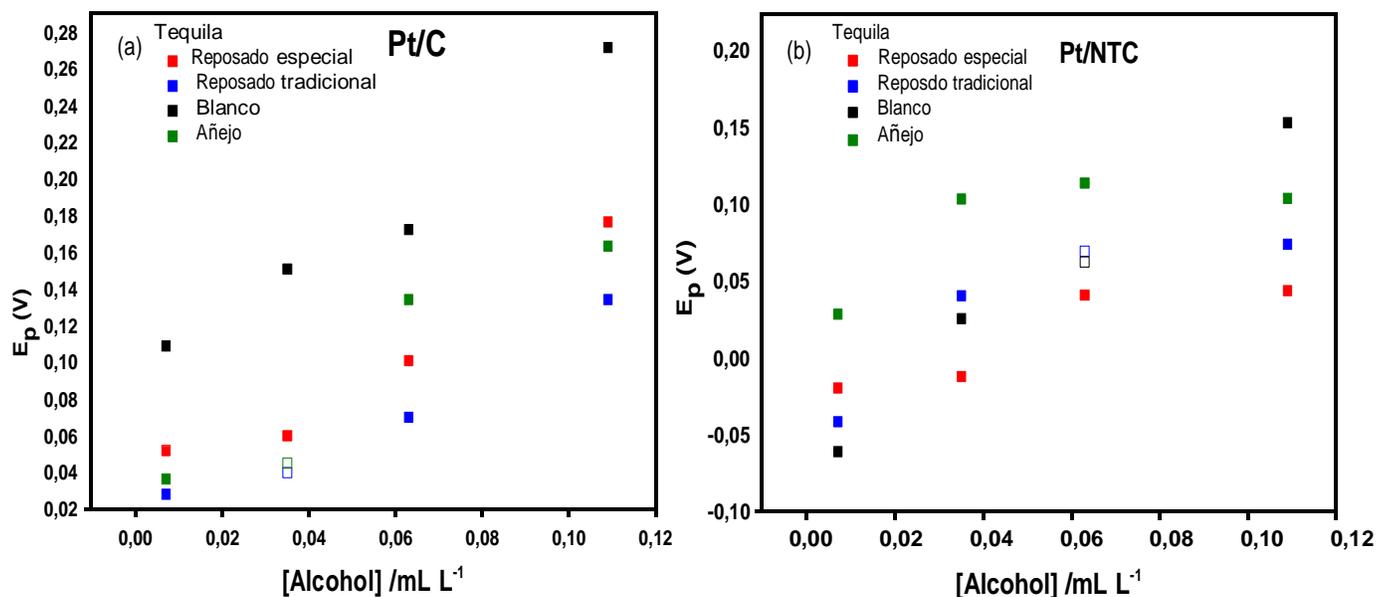


Figura 4.8 Gráfico E_p vs [Alcohol] de tequila a diferentes concentraciones de alcohol. (a) Pt/C y (b) Pt/NTC.

El aumento en la concentración de alcohol induce un incremento de la intensidad de corriente, Figura 4.9 y Tabla 4.5 para Pt/C y Tabla 4.6 para Pt/NTC. Estos perfiles demuestran claramente la sensibilidad de los catalizadores a diferentes concentraciones en la corriente de pico. La corriente farádica de oxidación está dada por la cantidad de moléculas presentes en la interfaz, naturaleza de los sitios activos, cantidad de sitios activos y por la transferencia de carga.



Por lo tanto, a mayor concentración se obtiene un incremento de corriente de oxidación como consecuencia de intermediarios y productos en la interfaz catalítica. Esta actividad catalítica es característica para ambos electro-catalizadores.

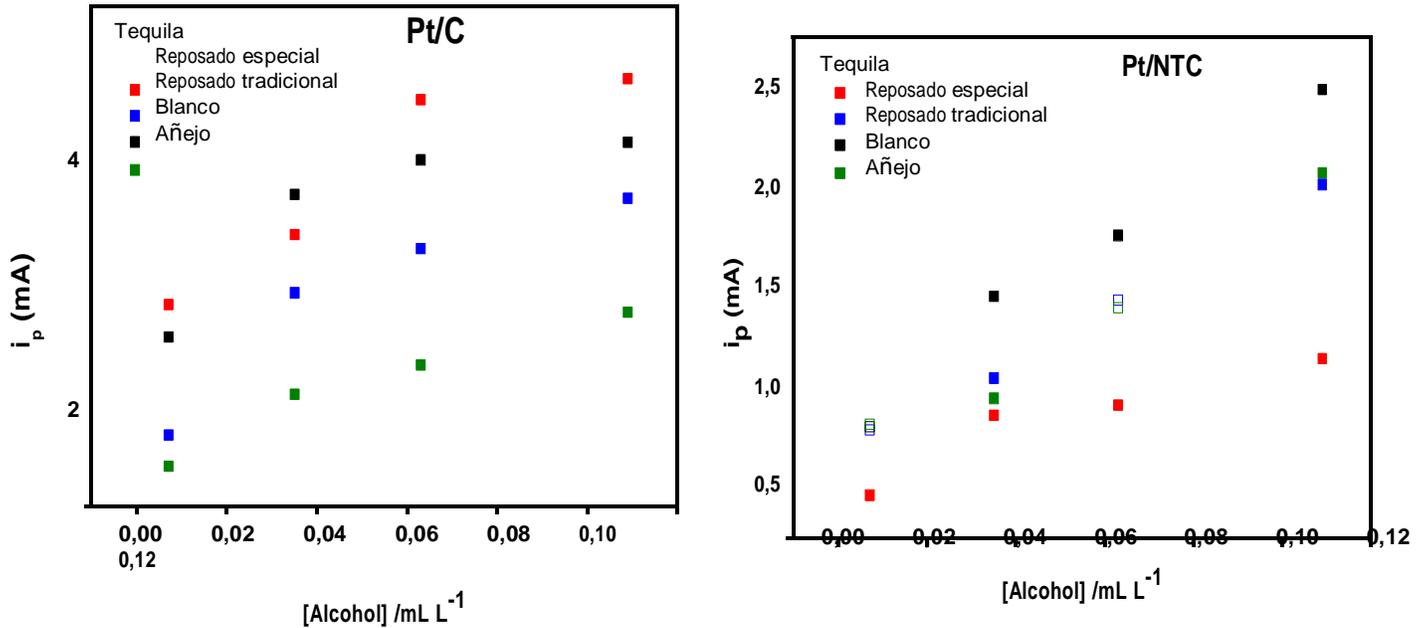


Figura 4.9 Gráfico i_p vs [Alcohol] de tequilas a diferentes concentraciones de alcohol. (a) Pt/C y (b) Pt/NTC.



Tabla 4.5 Valores de E_p en diferentes concentraciones de tequila en medio alcalino
NaOH 0.5 M, electro-catalizador Pt/C. 5mV/s

<i>Pt/C</i>	<i>Reposado especial</i>			<i>Reposado tradicional</i>			<i>Blanco</i>			<i>Añejo</i>		
Concentración [Alcohol] /mL L ⁻¹	pH	i_p (mA)	E_p (V)	pH	i_p (mA)	E_p (V)	pH	i_p (mA)	E_p (V)	pH	i_p (mA)	E_p (V)
0.007 (1 ml)	14.34	2,86	0.053	13.33	1,83	0.030	13.5	2,6	0.027	13.23	1,58	0.038
0.035 (5 ml)	14.23	3,42	0.061	13.25	2,954	0.041	13.35	3,74	0.053	13.2	2,12	0.046
0.063 (10 ml)	14.11	4,51	0.102	13.2	3,32	0.071	13.28	4,03	0.085	13.09	2,39	0.135
0.109 (20 ml)	13.94	4,679	0.169	13.09	3,72	0.136	13.2	4,168	0.141	12.91	2,8	0.165

Cada tipo de tequila presenta valores de potencial y corriente diferentes en los electro-catalizadores empleados. Bajo este contexto, se fundamenta que son características únicas, Figura 4.10. Además, se observan señales diferentes según el tiempo de añejamiento a una concentración de 0.035 mL⁻¹ a 5 mV/s

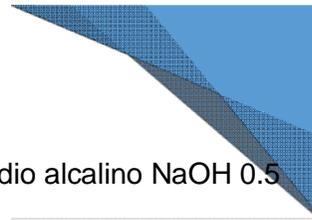


Tabla 4.6 Valores de E_p en diferentes concentraciones de tequila en medio alcalino NaOH 0.5 M, electro-catalizador Pt/NTC. 5 mV/s

<i>Pt/NTC</i>	<i>Reposado especial</i>			<i>Reposado tradicional</i>			<i>Blanco</i>			<i>Añejo</i>		
	Concentración [Alcohol] /mL L ⁻¹	pH	i_p (mA)	E_p (V)	pH	i_p (mA)	E_p (V)	pH	i_p (mA)	E_p (V)	pH	i_p (mA)
0.007 (1 ml)	14.34	0,461	-0.018	13.33	0,794	-0.040	13.5	0,811	-0.060	13.23	0,824	0.030
0.035 (5 ml)	14.23	0,724	-0.011	13.25	1,051	0.042	13.35	1,46	0.027	13.2	0,951	0.105
0.063 (10 ml)	14.11	0,926	0.042	13.2	1,299	0.071	13.28	1,62	0.064	13.09	1,26	0.115
0.109 (20 ml)	13.94	1,166	0.045	13.09	2,032	0.102	13.2	2,505	0.181	12.91	2,09	0.132

Se puede observar que las características de los tequilas difieren en sus valores de densidad de corriente y en potencial. Por lo tanto, los electro-catalizadores presentan características sensoriales para diferenciar el tequila según el añejamiento.

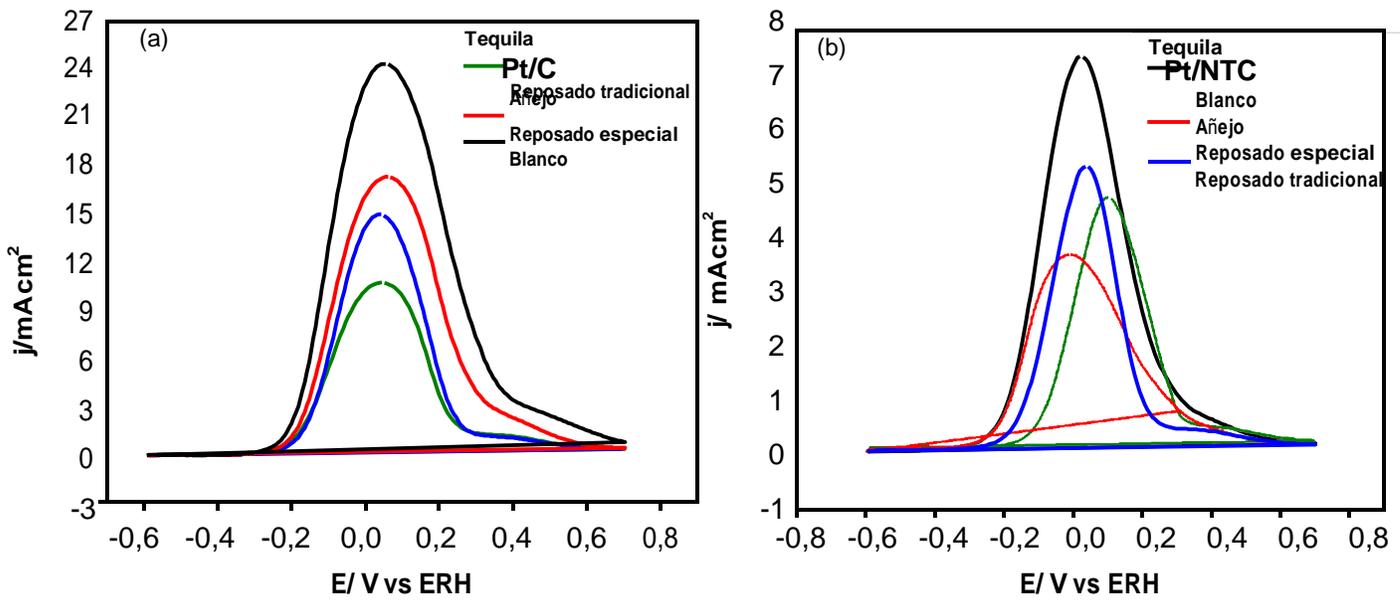
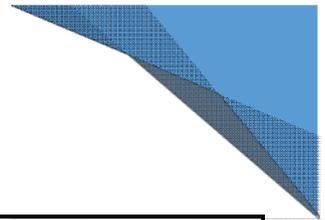


Figura 4.10 Características j - E de diferentes tequilas con una concentración de alcohol de $0.035 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ en $\text{NaOH } 0.5 \text{ M}$ a 5 mV/s . (a) Pt/C y (b) Pt/NTC.



4.5 Electro-oxidación de CH_3OH , $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ y tequila alterado en medio alcalino, Pt/C.

La evaluación del electro-catalizador de Pt/C se realizó en diferentes alcoholes en medio de NaOH 0.5 M a una concentración de 0.035 mL⁻¹ de etanol, en la Figura 4.11. La respuesta característica j-E del soporte del sensor (carbón vítreo) a una velocidad de 5 mV/s vs ERH y el sensor de alcohol. La respuesta electroquímica del electrodo de carbón vítreo a etanol muestra una corriente de 0.04 mA y la respuesta del catalizador es de 9.2 mA (47.10 mAcm²), lo que demuestra la actividad del proceso de oxidación del etanol en el material sintetizado.

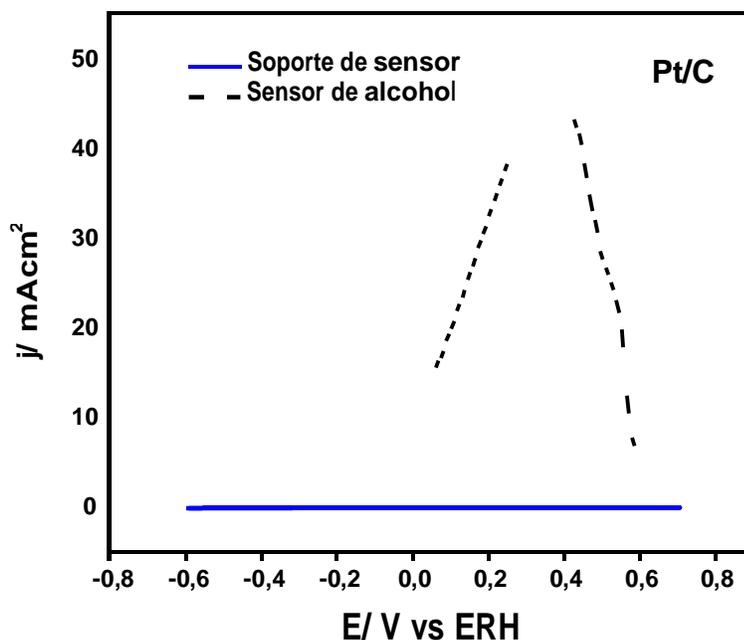


Figura 4.11 Característica j-E de sensor de alcohol. Pt/C

Por otro lado, se realizaron las pruebas experimentales con el electro-catalizador de Pt/C para demostrar que, también es adecuado para identificar la alteración en la composición del tequila en presencia de etanol y/o metanol. Figura 4.12



Las respuestas características de la curva j - E muestran el perfil para el tequila reposado especial, los perfiles de tequila con metanol y etanol. Una alteración en la composición implica que, la característica j - E de tequila se modifica en intensidad de corriente y en desplazamiento de potencial hacia más positivos. El material sintetizado puede usarse para identificar y determinar alteraciones en bebidas alcohólicas (para este caso, tequila).

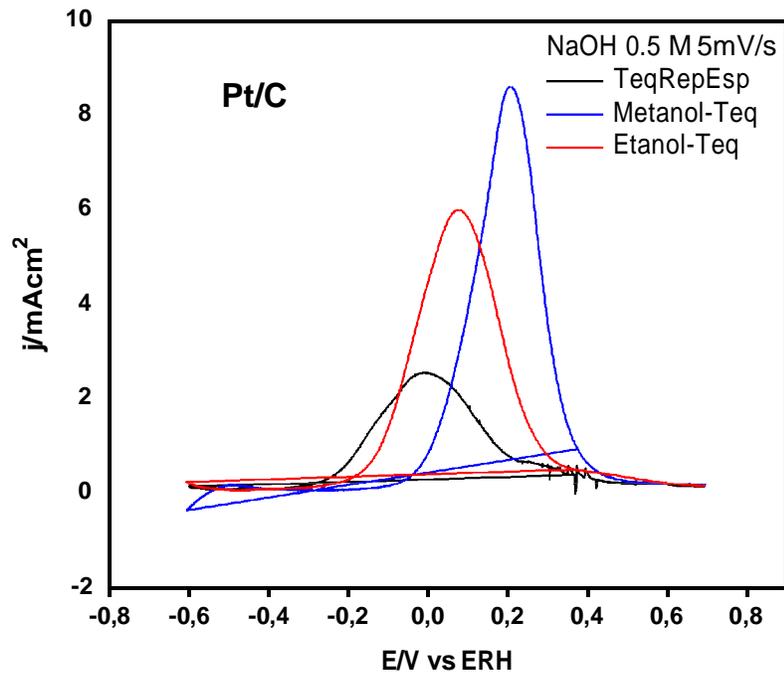
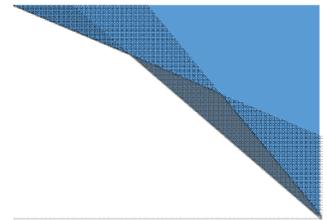


Figura 4.12 Característica j - E de electro-catalizador en tequila y con su composición alterada.



4.6 Voltametría cíclica de Pt/C en ácido sulfúrico

El electro-catalizador de Pt/C fue evaluado en medio ácido. En la Figura 4.13 se presenta la característica j-E del platino en H₂SO₄ 0.5M a una velocidad de barrido de 50 mV/s en una ventana de barrido de potencial de 0.05 a 1.2 V vs ERH.

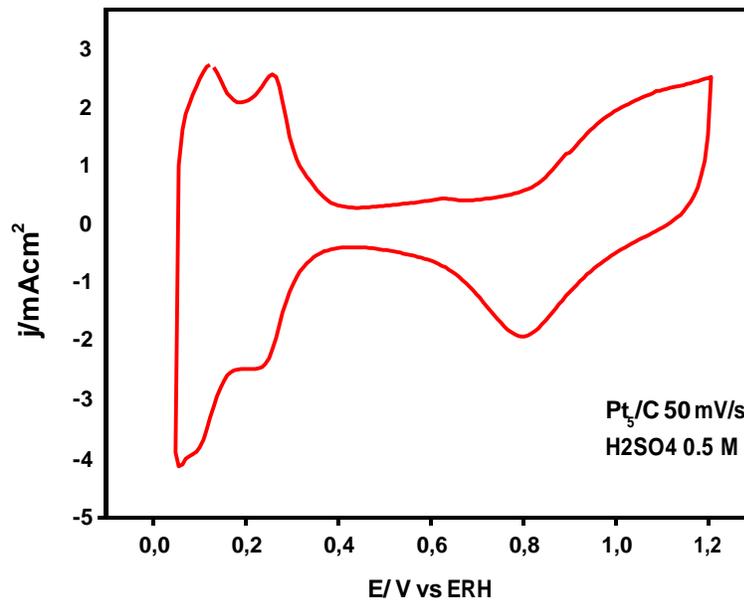
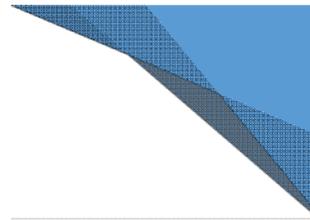


Figura 4.13 Característica j-E del electro- catalizador de Pt/C. Velocidad de barrido de 50 mV/s en H₂SO₄ 0.5 M en un intervalo de potencial de 0.05 a 1.2 V/ERH.



4.7 Electro-oxidación de CH_3OH y $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ en medio ácido.

Para continuar con la evaluación del electro-catalizador de Pt/C se realizó la electro-oxidación de metanol y etanol en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M) ya que son compuestos presentes en el tequila, pero en diferentes concentraciones. Los alcoholes se evaluaron por separado a una velocidad de 5 mV/s, a una concentración de CH_3OH 1M, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ 1M en H_2SO_4 0.5 M. En la Figura se observa que al aumentar la velocidad de barrido se incrementa la corriente de oxidación de CH_3OH y $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ en sentido anódico y el potencial presenta un desplazamiento positivo, Figura 4.14.

El pico de barrido catódico a una velocidad de barrido menor presenta una corriente menor en comparación con la corriente de barrido anódico, lo que implica una disminución de especies absorbidas. Sin embargo, en el caso del metanol, se puede apreciar que se presenta un pico mayor en la zona catódica que en la zona anódica, debido a que existe un aumento en las especies adsorbidas en la superficie del electrodo. El corrimiento del pico del barrido catódico indica que durante el barrido anódico se generan otros productos, como el CO, que es un intermediario en la oxidación de metanol hacia bióxido de carbono. Por lo que estas reacciones secundarias entran en competición con la oxidación de etanol y metanol, Esto también promueve o induce que el pico de barrido catódico disminuya.

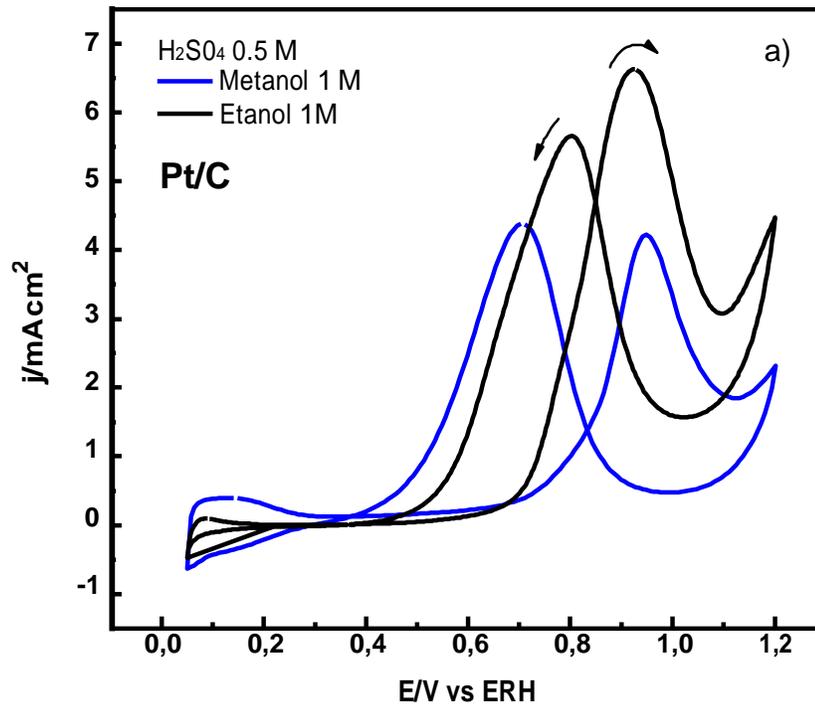
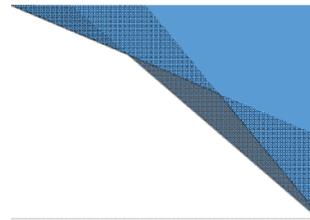


Figura 4.14 Características j - E del electro-catalizador Pt/C, obtenidas a 5mV/s en una solución de H_2SO_4 0.5M en un intervalo de potencial de 0.05 a 1.2 V/ENH. En una concentración de CH_3OH 1M y $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ 1M.



4.8 Espectroscopia de masas *in-situ* (DEMS).

La espectroscopia de masas acoplada a la celda electroquímica *in situ* (DEMS) fue utilizada para detectar las especies volátiles y gaseosas que se generan en la electro-oxidación de tequila en una solución 0.5 M de H_2SO_4 con una concentración de 0.035 mL^{-1} de tequila reposado, a una velocidad de 2 mV/s, se monitorearon las señales de O_2 ($m/z=16, 32$), CH_2O ($m/z=30$), CO ($m/z=28$), CO_2 ($m/z=44$). Por la técnica DEMS se obtiene la señal de corriente iónica contra potencial. Mientras que el potenciostato registra la señal farádica versus potencial.

En la Figura 4.15 se presenta el perfil i-E de la electro-oxidación de tequila para el catalizador Pt/C. Las señales detectadas por DEMS durante la electro-oxidación de tequila fueron: CH_3COOH ($m/z=16, 32$), CH_2O ($m/z=30$), CO ($m/z=28$), CO_2 ($m/z=44$), C_2H_4O ($m/z=29$) indicando que son productos generados en la reacción. En este caso las señales obtenidas hacen hincapié en las especies que están presentes en el tequila debido a su composición, que en su mayoría son aldehídos, cetonas, alcoholes, entre otros; por lo tanto, mediante la técnica de DEMS podemos dar seguimiento a los posibles fragmentos que forman parte de la reacción de oxidación del tequila.

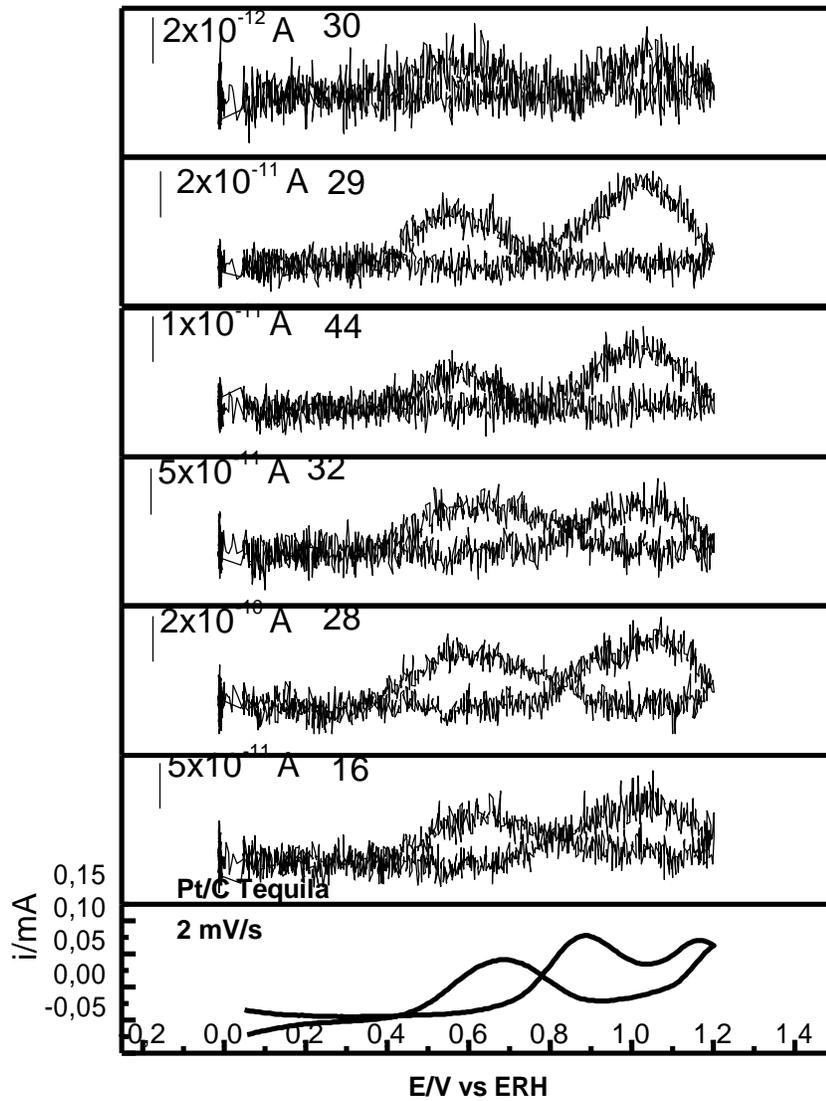
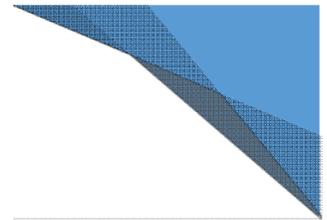
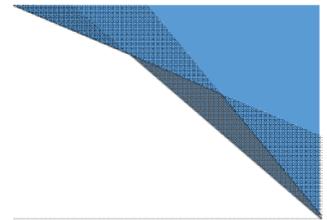
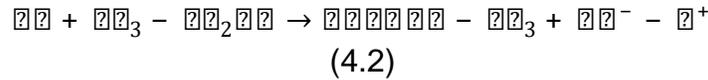
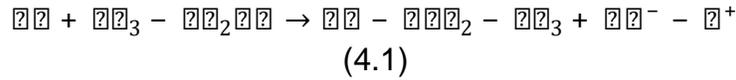


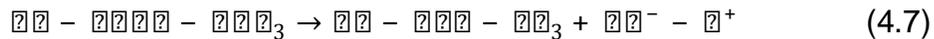
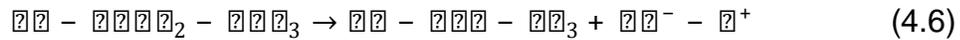
Figura 4.15 Electro-oxidación de tequila en la interfaz Pt/C. Característica i-E en H_2SO_4 0.5M + Tequila reposado especial; corriente iónica (señal masa) vs potencial obtenidas usando DEMS. Velocidad de barrido de 2 mV/s.



Se ha demostrado que el etanol se puede adsorber sobre el platino de dos formas diferentes:

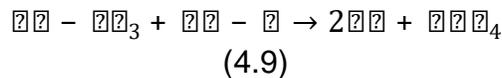
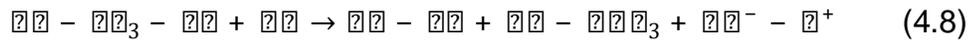


Lo cual corresponde a las etapas iniciales de adsorción y oxidación de etanol. Se ha demostrado que, sobre el electrodo de platino, se detectó acetaldehído (CH₃-CHO) a un potencial de 0.35 V vs ERH mientras que el ácido acético no se detecta a este potencial. Luego es posible que se dé la siguiente reacción:

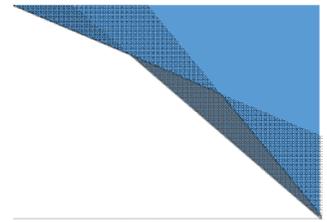


Tan pronto como el acetaldehído es formado, se puede adsorber sobre el platino y formar especies (Pt-CH₃-CO).

Se conoce que sobre el platino existen especies de CO absorbidas y que se presentan trazas de CH₄, por lo tanto, se pueden dar las siguientes reacciones:



Por lo tanto, cuando el platino tiene un intercambio con la adsorción del agua, se producen especies absorbidas OH⁻, que al reaccionar con la especie CO y CHO-CH₃ producen CO₂ y el ácido acético respectivamente.



Conclusiones

Nanopartículas basadas en Pt fueron sintetizadas por ruta vía carbonilo. Los materiales obtenidos fueron soportados en carbón vulcan y en nanotubos de carbono. La obtención de la característica electroquímica se realizó en hidróxido de sodio. Mediante esta característica es clara la presencia de diferentes especies nano-estructuradas sintetizadas.

Cada catalizador presenta diferente respuesta en el análisis del tequila según su tiempo de añejamiento y en la electro-oxidación de los alcoholes de este. Por ejemplo, para ambos materiales fue observada una dependencia inversamente proporcional de la corriente de pico en función de la concentración de tequila (alcohol).

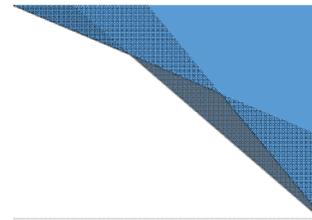
Los materiales sintetizados muestran señales de oxidación bien definidas correspondientes al etanol, en las diferentes concentraciones y velocidades de barrido.

En la electro-oxidación de los alcoholes la diferencia de los perfiles es debida al tequila en turno (reposado especial, reposado tradicional, blanco y añejo) y su interacción en la interfaz. Estos resultados ponen en evidencia que los mecanismos de reacción implicados dependen altamente de la naturaleza intrínseca de los materiales (Pt) y del método de síntesis.

Los procesos de absorción y electro-sorción, los procesos electroquímicos o los procesos de transferencia de carga, se ven altamente modificados en la interfaz electrodo-electrolito.



En este estudio se ha demostrado que la oxidación electroquímica del alcohol en medio alcalino y en medio ácido es modificada y se traduce en variaciones en el potencial de máxima oxidación (E_p) o en la magnitud de corriente farádica (i_p). Esto implica que los materiales sintetizados promueven una selectividad y una conversión diferente y, en consecuencia, pueden ser usados como sensores altamente eficientes para diferenciar los tipos de tequilas según su estado de añejamiento y por lo tanto su contenido de alcohol



Referencias bibliográficas

[1] ccc.

1. Kannan Balasubramanian, Marko Burghard %Biosensors based on carbon nanotubes+. Anal Bioanal Chem (2006) 385: 452-468.
2. Ilaria Palchetti, Marco Mascini %Electroanalytical biosensors and their potential for food pathogen and toxin detection+. Anal Bioanal Chem (2008) 391:455-471.
3. T.F. McGrath, C.T. Elliott %Biosensors for the analysis of microbiological and chemical contaminants in food+. Anal Bioanal Chem (2012)403:75-92.
4. J. Wang, Analytical elecchemistry, 2000
5. S. Li, J. Wu, Y. Jiang, Nanoscale Sensors, 1st ed., 2013
6. U. Yogeswaran, S. Thiagarajan, S. Chen. Recent Updates of DNA Incorporated in Carbon Nanotubes and Nanoparticles for Electrochemical Sensors and Biosensors. Sensors 2008, 8, 7191-7212.
7. Zhang D., H.Fu, L Shi, J. Fang, Q. Li, J. Sol. Ste. Chem. 180 (2007) 654.
8. Carballo Suárez L. M., %Introducción a la catálisis heterogénea+, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá (2002) s
9. Ross J. R.H. %Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications+, Elsevier B.V. (2012).
10. Eileen Hao Yu a, Keith Scott, Robert W. Reeve, Journal of Electroanalytical Chemistry 547 (2003) 17/24.
11. Liang Ma, Deryn Chu, Rongrong Chen, International Journal Of Hydrogen Energy 37(2012) III85-11194.
12. Cedeño M C, J Alvarez-Jacobs (2000) Tequila Production from Agave. In: Murtagh & Associates (ed). The Alcohol Textbook. 3rd ed. Nottingham University Press. pp:223-243.



13. Consejo Regulador del tequila, A.C.
14. Norma Oficial Mexicana NOM- 006-SCFI-2012, Bebidas alcohólicas-Tequila Especificaciones.
15. U. Contreras et al .Screening method for identification of adulterate and fake tequilas by using UV. VIS spectroscopy and chemometrics. Food Research International 43 (2010) 2356. 2362.
16. B. Pérez López et al. Nanomaterials based biosensors for food analysis applications. Trends in Food Science & Technology 22 (2011) 625e639.
17. G. Martínez-López et al Optical method to differentiate tequilas based on angular modulation surface plasmon resonance. Optics and Lasers in Engineering 49(2011)675. 679
18. S. Pérez et al. Amperometric bienzymatic biosensor for L-lactate analysis in wine and beer samples. Analyst, 2012, 137, 3854
19. E. Costa R. et al. Comparative study of different alcohol sensors based on Screen-Printed Carbon Electrodes. Analytica Chimica Acta 728 (2012) 69. 76.
20. A. Ruiz-Pérez et al. Determination of Tequila Quality by Photoacoustic Analysis. Int J Thermophys (2013) 34:1695. 1702
21. S.G. Ceballos-Magaña et al. Characterisation of tequila according to their major volatile composition using multilayer perceptron neural networks. Food Chemistry 136 (2013) 1309. 1315.
22. L.Guadarrama-Fernández et al.Characterization of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes for Use in an Enzymatic Sensor. Microsc. Microanal. 20, 1479. 1485, 2014
23. P.R.Oliveira et al. Electrochemical determination of copper ions in spirit drinks using carbon paste electrode modified with biochar. Food Chemistry 171 (2015) 426. 431.
24. A. Alcazar Magana et al. Determination of Small Phenolic Compounds in Tequila by Liquid Chromatography with Ion Trap Mass Spectrometry Detection. Food Anal. Methods (2015) 8:864. 872.



25. N. Prado-Jaramillo et al. Volatile compounds generation during different stages of the Tequila production process. A preliminary study. *LWT - Food Science and Technology* 61 (2015) 471e483.
26. B.D. Cullity. *Elements of X-Ray diffraction*. Addison-Wesley publishing company, Inc, 2d Edition, (1978), Cap. 2.
27. [87] Charles Kittel. *Introducción a la Física del Estado Sólido*. 3ª Edición. Junio 2003. Editorial Reverté S.A.
28. Venezia A.M. *Catal. Today*. 77 (2003) 359.
29. Piotr Ko li ski, Piotr Jarzanski, Michal J. Markuszewski, Roman Kaliszan. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* Volume 91 (2014) 37. 45.
30. A.J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods (Fundamentals and applications)*. 2a Edition, Editorial Wiley.
31. J. Wang, *Analytical electrochemistry*, 2000.
32. A. Lasia. B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 32 (1999), 143-248.
33. A. Manzo-Robledo, A.-C. Boucher, E. Pastor, N. Alonso-Vante, Electro-oxidation of Carbon Monoxide and Methanol on Carbon-Supported Pt. Sn Nanoparticles: a DEMS Study, *Fuel Cells*. 2 (2002) 109. 116.
34. Wolter O, J Heitbaum. *Physicalchemistry Chem Phys* 88 (1) 2. 6
35. Jusys Z, J Kaiser, RJ Behm. *Electrochimica Acta* 47(22. 23)3693. 3706
36. Wang H, Jusys Z, Behm RJ. *J Power Sources* 154(2) 351. 359
37. M. González Pereira, M. Dávila Jiménez, M.P. Elizalde, A. Manzo-Robledo, N. Alonso-Vante. *Electrochimica Acta* Volume 49, Issues 22-23
38. A. Manzo-Robledo, C. Lévy-Clément, N. Alonso-Vante. *Electrochimica Acta* Volume 117(2014) 420-425.
39. W. Vielstich, *Handbook of Fuel Cells, Fundamental Technology and Applications*, H Gasteiger Editors, John Wiley, England, (2003)
40. Kannan Balasubramanian, Marko Burghard %Biosensors based on carbon nanotubes+Anal Bioanal Chem (2006) 385: 452-468.



41. Ilaria Palchetti, Marco Mascini %Electroanalytical biosensors and their potential for food pathogen and toxin detection+. Anal Bioanal Chem (2008) 391:455-471.
42. T.F. McGrath, C.T. Elliott %Biosensors for the analysis of microbiological and chemical contaminants in food+. Anal Bioanal Chem (2012)403:75-92.
43. J. Wang, Analytical elecchemistry, 2000
44. S. Li, J. Wu, Y. Jiang, Nanoscale Sensors, 1st ed., 2013
45. U. Yogeswaran, S. Thiagarajan, S. Chen. Recent Updates of DNA Incorporated in Carbon Nanotubes and Nanoparticles for Electrochemical Sensors and Biosensors. Sensors 2008, 8, 7191-7212.
46. Zhang D., H.Fu, L Shi, J. Fang, Q. Li, J. Sol. Ste. Chem. 180 (2007) 654.
47. Carballo Suárez L. M., %Introducción a la catálisis heterogénea+, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá (2002) s
48. Ross J. R.H. %Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications+, Elsevier B.V. (2012).
49. Eileen Hao Yu a, Keith Scott, Robert W. Reeve, Journal of Electroanalytical Chemistry 547 (2003) 17/24.
50. Liang Ma, Deryn Chu, Rongrong Chen, International Journal Of Hydrogen Energy 37(2012) III85-11194.
51. Cedeño M C, J Alvarez-Jacobs (2000) Tequila Production from Agave. In: Murtagh & Associates (ed). The Alcohol Textbook. 3rd ed. Nottingham University Press. pp:223-243.
52. Consejo Regulador del tequila, A.C.
53. Norma Oficial Mexicana NOM- 006-SCFI-2012, Bebidas alcohólicas-Tequila Especificaciones.
54. U. Contreras et al .Screening method for identification of adulterate and fake tequilas by using UV. VIS spectroscopy and chemometrics. Food Research International 43 (2010) 2356. 2362.
55. B. Pérez López et al.Nanomaterials based biosensors for food analysis applications. Trends in Food Science & Technology 22 (2011) 625e639.



56. G. Martínez-López et al Optical method to differentiate tequilas based on angular modulation surface plasmon resonance. *Optics and Lasers in Engineering* 49(2011)675. 679
57. S. Pérez et al. Amperometric bienzymatic biosensor for L-lactate analysis in wine and beer samples. *Analyst*, 2012, 137, 3854
58. E. Costa R. et al. Comparative study of different alcohol sensors based on Screen-Printed Carbon Electrodes. *Analytica Chimica Acta* 728 (2012) 69. 76.
59. A. Ruiz-Pérez et al. Determination of Tequila Quality by Photoacoustic Analysis. *Int J Thermophys* (2013) 34:1695. 1702
60. S.G. Ceballos-Magaña et al. Characterisation of tequila according to their major volatile composition using multilayer perceptron neural networks. *Food Chemistry* 136 (2013) 1309. 1315.
61. L.Guadarrama-Fernández et al.Characterization of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes for Use in an Enzymatic Sensor. *Microsc. Microanal.* 20, 1479. 1485, 2014
62. P.R.Oliveira et al. Electrochemical determination of copper ions in spirit drinks using carbon paste electrode modified with biochar. *Food Chemistry* 171 (2015) 426. 431.
63. A. Alcazar Magana et al. Determination of Small Phenolic Compounds in Tequila by Liquid Chromatography with Ion Trap Mass Spectrometry Detection. *Food Anal. Methods* (2015) 8:864. 872.
64. N. Prado-Jaramillo et al. Volatile compounds generation during different stages of the Tequila production process. A preliminary study. *LWT - Food Science and Technology* 61 (2015) 471e483.
65. B.D. Cullity. *Elements of X-Ray diffraction*. Addison-Wesley publishing company, Inc, 2d Edition, (1978), Cap. 2.
66. [87] Charles Kittel. *Introducción a la Física del Estado Sólido*. 3ª Edición. Junio 2003. Editorial Reverté S.A.
67. Venezia A.M. *Catal. Today*. 77 (2003) 359.



68. Piotr Koliński, Piotr Jarzowski, Michał J. Markuszewski, Roman Kaliszan. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* Volume 91 (2014) 37. 45.
69. A.J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods (Fundamentals and applications)*. 2a Edition, Editorial Wiley.
70. J. Wang, *Analytical electrochemistry*, 2000.
71. A. Lasia. B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 32 (1999), 143-248.
72. A. Manzo-Robledo, A.-C. Boucher, E. Pastor, N. Alonso-Vante, Electro-oxidation of Carbon Monoxide and Methanol on Carbon-Supported Pt. Sn Nanoparticles: a DEMS Study, *Fuel Cells*. 2 (2002) 109. 116.
73. Wolter O, J Heitbaum. *Physical Chemistry Chem Phys* 88 (1) 2. 6
74. Jusys Z, J Kaiser, RJ Behm. *Electrochimica Acta* 47(22. 23)3693. 3706
75. Wang H, Jusys Z, Behm RJ. *J Power Sources* 154(2) 351. 359
76. M. González Pereira, M. Dávila Jiménez, M.P. Elizalde, A. Manzo-Robledo, N. Alonso-Vante. *Electrochimica Acta* Volume 49, Issues 22-23
77. A. Manzo-Robledo, C. Lévy-Clément, N. Alonso-Vante. *Electrochimica Acta* Volume 117(2014) 420-425.
78. W. Vielstich, *Handbook of Fuel Cells, Fundamental Technology and Applications*, H Gasteiger Editors, John Wiley, England, (2003)