

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**“EFECTO DEL MATERIAL ANÓDICO EN EL ELECTROTRATAMIENTO DE
SUSPENSIONES ACUOSAS DE COQUE DE PETRÓLEO”**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por la Br. Whitney C.
Talavera R. para optar al título de
Licenciada en Química

Caracas, octubre de 2012

Yo Profesor Edgardo Leal, Investigador del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y Magister Jorge Moncada, Investigador de la Gerencia Departamental de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización (RIIE) en PDVSA Intevep S.A. certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“EFECTO DEL MATERIAL ANÓDICO EN EL ELECTROTRATAMIENTO DE
SUSPENSIONES ACUOSAS DE COQUE DE PETRÓLEO”**

Que presenta la Br. Whitney Talavera, para aspirar al título de Licenciada en Química, se ha realizado en el Centro de Investigación de la Gerencia Departamental de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización (RIIE) en PDVSA Intevep S.A., bajo nuestra dirección, durante los años 2011-2012, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, octubre de 2012

Prof. Edgardo Leal

MSc. Jorge Moncada

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: “EFECTO DEL MATERIAL ANÓDICO EN EL ELECTROTRATAMIENTO DE SUSPENSIONES ACUOSAS DE COQUE DE PETRÓLEO”, presentado por la Br. Whitney Talavera, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Prof. Edgardo Leal (Escuela de Química UCV)

MSc. Jorge Moncada (PDVSA-Intevep)

Prof. José Daniel Martínez
(Jurado)

Dr. Ismael González
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

Antes que nada quiero agradecerle a Dios por todas las bendiciones que me ha brindado hasta ahora, en especial salud y fortaleza para poder transitar por este camino que he escogido. A mi madre Evelyn Ramos por darme la vida y su amor incondicional, a mi padre de crianza Jorge Mendoza por su cariño y consejos oportunos, y a mi hermana Jessika Talavera y demás miembros de mi familia les agradezco enormemente por apoyarme siempre en cada momento de mi vida.

Un gran agradecimiento a todo el personal de la empresa PDVSA-Intevep que me brindo su ayuda y apoyo durante la ejecución de mi trabajo, entre ellos Frank Reveti, Melecio Orta, Douglas Castellano, Ismael González, Gaudy Rodríguez, Juan Cortez, Juan Negrín, Marien Rojas, Germán Gascon, Blas Delgado, Manuel Olivo, Fernando Peñalver, Wilfredo Mendoza, Edward Leal, Wilinton Hernández, María Daniela Jaimes, José Velásquez, María E. Valera, Omayra Delgado, Javier Hernández, José Sánchez, Mauro Bergonzini; en general a todo el personal de analítica, de taller de vidrio, mecánico y de diseño gráfico quienes me ayudaron en todo momento. Así mismo le dedico un agradecimiento muy especial a mi tutor Jorge Moncada por asistirme, ayudarme y aportarme valiosas ideas durante la realización de mi trabajo, al igual que Luis F. D'Elia y Zogehil Puentes quienes me prestaron su valiosa ayuda, apoyo y colaboración durante mi estadía en la empresa.

También quiero agradecerle a Endry Molina, Gerardo Guerrero, Suha Saad, Dany Prado, Anyela Godoy, Luis Aguilera, Henry Wuyke, Luis Ruiz y Odarca Salas por brindarme su amistad, apoyo y ayuda en todo momento. Y un gran agradecimiento a mi casa de estudio la Universidad Central de Venezuela y miembros profesores de mi Escuela de Química como el Prof. Edgardo Leal a quien estimo, respeto y admiro por contribuir en mi formación académica y personal durante la evolución de mi carrera hacia la consecución profesional.

RESUMEN

Se presenta el proceso de conversión electroquímica de coque de petróleo al igual que el del carbón activado como material carbonoso de comparación, bajo el empleo de tres diferentes materiales anódicos bimetalicos: Pt/Pt, Pt/Ru, Pt/Rh y adicional a ellos un electrodo de Pt como parámetro de referencia. Se muestran los resultados obtenidos de los análisis de los productos gaseosos, líquidos y sólidos de las muestras de ambos materiales carbonosos derivados de los procesos de oxidación químicos y electroquímicos, éste último mediante métodos galvanostáticos (cronopotenciometrías) y potencioestáticos (cronoamperometrías). Las técnicas de análisis discutidas fueron: GC, GC-MS, MEB-EDS, FRX, ICP-OES, DRX, Titulaciones Boehm y Adsorción de CO₂ y N₂. Se encontró que para las reacciones de cronoamperometrías y cronopotenciometrías (CA y CP, respectivamente) bajo las condiciones más favorables de generación de productos gaseosos (CO₂ y H₂), se obtiene una mayor producción de H₂ y CO₂ con el carbón que con el coque para las CA, y el comportamiento contrario para las CP; también que por lo general se obtiene una mayor diversidad de compuestos orgánicos con el coque que con el carbón y con las reacciones de CP más que con las CA; que los procesos químicos y electroquímicos provocan: en el coque una leve disminución del contenido de azufre y en el carbón un tenue incremento de dicho elemento (ambos con relación a sus muestras iniciales), la producción de compuestos oxigenados superficiales en ambos materiales, cambios casi despreciables en las propiedades texturales de las muestras de los materiales (salvo el caso de las reacciones de CP con el electrodo de Pt/Rh), y por lo general una mayor funcionalización ácida en las muestras de carbón que en las de coque. Se observa que las oxidaciones químicas y electroquímicas no ejercen cambio alguno en las estructuras de ambos materiales carbonosos, ni en la desmetalización (de Ni y V) del coque.

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	OBJETIVOS	2
2.1	General.....	2
2.2	Específicos	2
3.	MARCO TEÓRICO	3
3.1	Coque	3
3.1.1	Coque de petróleo	3
3.1.1.1	Clasificación	4
3.1.1.2	Procesos de producción de coque de petróleo.....	7
3.2	Técnicas Instrumentales.....	11
3.2.1	Análisis textural por adsorción de dióxido de carbono y nitrógeno	11
3.2.2	Difracción de Rayos X (DRX)	12
3.2.3	Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía dispersiva de energía de rayos X (MEB-EDX).....	13
3.2.4	Cromatografía de gases (GC) y cromatografía de gases con espectrómetro de masas (GC-MS).....	13
3.2.5	Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX).....	14
3.2.6	Espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)	15
3.2.7	Electrólisis	16
4.	TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE SUSPENSIONES DE MATERIALES CARBONOSOS	17
4.1	Conversión electroquímica de suspensiones acuosas de carbón vegetal y mineral	17
4.1.1	Influencia del tamaño de partícula.....	19
4.1.2	Influencia de la temperatura y concentración	21
4.1.3	Influencia del medio electrolítico.....	24
4.1.3.1	Electrolitos ácidos.....	24

4.1.3.2	Electrolitos alcalinos	27
4.1.4	Influencia del contenido de hierro en solución	29
4.1.5	Influencia del material anódico	31
4.1.6	Efecto de la perturbación eléctrica aplicada	35
4.1.6.1	Influencia del potencial en las corrientes de oxidación	35
4.1.6.2	Estudios galvanostáticos	37
4.2	Conversión electroquímica de coque de petróleo.....	40
5.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
5.1	Pre-tratamiento de la muestra	43
5.2	Diseño y construcción de la celda de reacción.....	44
5.3	Preparación y caracterización de los diferentes materiales anódicos.....	46
5.4	Evaluación de los diferentes ánodos en el sistema de reacción.....	47
5.5	Análisis de los productos de reacción.....	49
5.5.1	Análisis de los productos gaseosos.....	49
5.5.2	Análisis de los productos líquidos.....	50
5.5.3	Análisis de los productos sólidos	51
5.5.3.1	Caracterización del material carbonoso.....	51
5.5.3.2	Determinación de la formación de grupos funcionales ácidos en la superficie del material carbonoso	53
6	RESULTADOS Y DISCUSIONES	55
6.1	Diseño y construcción de la celda de reacción	55
6.2	Preparación de los diferentes materiales anódicos	56
6.3	Carbón activado	60
6.3.1	Ensayos electroquímicos.....	60
6.3.1.1	Voltametría cíclica	60
6.3.1.2	Cronoamperometrías.....	62
6.3.1.3	Cronopotenciometrías	78
6.4	Coque de petróleo	91
6.4.1	Ensayos electroquímicos.....	91
6.4.1.1	Voltametrías cíclicas.....	91

6.4.1.2	Cronoamperometrías.....	93
6.4.1.3	Cronopotenciometrías	107
6.5	Análisis comparativo de carbón activado y coque de petróleo	117
6.5.1	Ensayos electroquímicos.....	117
6.5.1.1	Cronoamperometrías.....	117
6.5.1.2	Cronopotenciometrías	119
6.5.2	Análisis de los productos gaseosos.....	120
6.5.3	Análisis de la funcionalización ácida de los materiales.....	122
7.	CONCLUSIONES.....	124
8.	RECOMENDACIONES.....	126
9.	REFERENCIAS	127
10.	APÉNDICE	132

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Clasificación de los tipos de coque de petróleo a partir de sus procesos de producción y morfología [8, 9].....	4
Figura 2.	Micrografía óptica de coque esponja [10].....	5
Figura 3.	Micrografía óptica de coque perdigón [10].	6
Figura 4.	Micrografía óptica de coque aguja [10].....	6
Figura 5.	Esquema de una unidad de coquificación retardada para la producción de coque de petróleo [11].	8
Figura 6.	Esquema del proceso de coquificación fluida para la producción de coque de petróleo [11].....	9
Figura 7.	Esquema del proceso de flexicoquificación para la producción de coque de petróleo [11].....	10
Figura 8.	Efecto del tamaño de la partícula en las corrientes de oxidación de lignito; concentración de la suspensión $0,0625 \text{ g cm}^{-3}$, H_2SO_4 4,13 M, $39 \text{ }^\circ\text{C}$ y aplicando 1,0 V vs. NHE [22].....	20
Figura 9.	Efecto de la concentración en las corrientes de oxidación a diferentes valores de temperaturas. Lignito de tamaño de partícula $< 88 \text{ }\mu\text{m}$; H_2SO_4 4,1 M, potenciales 1 V vs NHE. Ánodo de grafito [23]	22
Figura 10.	Conductividades de soluciones ácido – agua a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ [23].....	25
Figura 11.	Relaciones O/H y C/O en función del potencial de electrodo, carbón de concentración $0,0402 \text{ g ml}^{-1}$, tamaños de partículas $< 77 \text{ }\mu\text{m}$; NaOH 1 M, temperatura ambiente y empleando electrodos de Pt (cátodo y ánodo) [28].....	27
Figura 12.	Representación esquemática del mecanismo de reacción propuesto para la electrooxidación de carbón en la presencia de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. (1) Fe^{2+} oxidación en el ánodo, (2) Fe^{3+} reducción en la superficie de carbón para regenerar Fe^{2+} y (3) paso total de oxidación – reducción de Fe combinada con oxidación de carbón [4].	30

Figura 13. Densidades de corrientes promedios bajos condiciones potencioestáticas para diferentes electrodos (ánodos) Pt, Pt-Ir, Pt-Ru, Pt-Rh, Pt en Ti a 40 °C, para carbón 0,12 g ml ⁻¹ en H ₂ SO ₄ 1 M [4].	32
Figura 14. Efecto de la composición del electrodo (material anódico) en la electrooxidación de carbón y grafito a CO ₂ [5].	34
Figura 15. Efecto del potencial en las corrientes de oxidación; lignito North Dakota de concentración 0,069 g cm ⁻³ ; tamaño de partícula de 125-149 μm, H ₂ SO ₄ 5,60 M, 114 °C, electrodos de Pt (ánodo y cátodo) [22].	36
Figura 16. Representación esquemática del proceso de pre-tratamiento de la muestra de coque de petróleo.	43
Figura 17. Representación de la celda electrolítica: (a) Esquemática, A y J=Placas de policarbonato, B, D, E, F, G e I=láminas de teflón, C=Ánodo (Pt, Pt/Pt, Pt/Rh, Pt/Ru), H=Cátodo (Pt) y M= Membrana de Nafión [5] y (b) Configuración sándwich.	45
Figura 18. Sistema de reacción empleado para la conversión electroquímica de coque de petróleo.	45
Figura 19. Representación esquemática del proceso de electrodeposición para la preparación de los electrodos de Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh.	47
Figura 20. Proceso de cuantificación de los productos gaseosos de las suspensiones acuosas de carbón activado y coque de petróleo, realizado empleando bolsas inertes como medio de recolección de muestra.	50
Figura 21. Proceso de cuantificación de los productos líquidos derivados del proceso de conversión electroquímica de las suspensiones acuosas de carbón activado y coque de petróleo.	51
Figura 22. Representación esquemática del procedimiento realizado para la determinación de la formación de los grupos funcionales ácidos en la superficie del material carbonoso.	54
Figura 23. Voltametría cíclica de Pt (malla 5 x 5 cm ²) en H ₂ SO ₄ 1 M a 40 °C, 50 mV s ⁻¹ y una ventana de potencial de -0,685 a 0,8 V vs ECS.	56

- Figura 24. Voltametrías cíclicas en H_2SO_4 1 M, a $40\text{ }^\circ\text{C}$, 50 mV s^{-1} , electrodo secundario de malla de Pt ($5 \times 5\text{ cm}^2$) y de los distintos ánodos a diferentes ventanas de potenciales: — Pt de -0,685 a 0,8; — Pt/Pt de -0,5 a 1,0; — Pt/Ru de -0,5 a 0,6 y — Pt/Rh de -0,5 a 0,6 V vs ECS.....58
- Figura 25. Voltametrías cíclicas de las suspensiones de carbón activado $0,085\text{ g ml}^{-1}$ en H_2SO_4 1 M, de tamaño de partícula $6 - 116\text{ }\mu\text{m}$ a $40\text{ }^\circ\text{C}$, 50 mV s^{-1} , electrodo secundario de malla de Pt ($5 \times 5\text{ cm}^2$) y de los distintos ánodos a diferentes ventanas de potenciales (a) Pt de -0,5 a 1,3 (b) Pt/Pt de -0,5 a 1,0 (c) Pt/Ru de -0,5 a 0,6 y (d) Pt/Rh de -0,5 a 0,6 V vs ECS.61
- Figura 26. Productos gaseosos (a) CO_2 y (b) H_2 de la muestra de carbón activado blanco y de las muestras derivadas de las reacciones de cronoamperometrías de las suspensiones de carbón activado $0,085\text{ g ml}^{-1}$ en H_2SO_4 1 M a $40\text{ }^\circ\text{C}$ para cada material anódico: Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh, V vs ECS y electrodo secundario de malla de Pt.....66
- Figura 27. Determinación del contenido de azufre de las muestras de carbón activado inicial, blanco y de las derivadas de las reacciones de CA por medio de FRX, para cada uno de los materiales anódicos (Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh, V vs ECS).70
- Figura 28. Relaciones elementales de las muestras de carbón activado inicial, blanco y de las derivadas de las reacciones de cronoamperometrías, determinadas mediante MEB-EDS para cada uno de los materiales anódicos.72
- Figura 29. Determinación de (a) área superficial BET y (b) volumen de poro de las muestras de carbón inicial, blanco y de las procedentes de las reacciones de cronoamperometrías empleando los diferentes ánodos, mediante la técnica de adsorción de N_274
- Figura 30. Espectros de DRX de las muestras de carbón activado inicial, blanco y de las muestras obtenidas de las reacciones de cronoamperometrías, usando como electrodo de trabajo platino. ● $2\theta=25^\circ$; ◆ $2\theta=26^\circ$; ■ $2\theta=43^\circ$; ▼ $2\theta=73^\circ$ y ▲ $2\theta=89^\circ$75

- Figura 31. Representación gráfica de los moles de los grupos funcionales ácidos formados en la superficie del carbón activado de la muestra blanco y de las resultantes de la reacciones de cronoamperometrías.77
- Figura 32. Cronopotenciometrías en H_2SO_4 1 M (blanco) y de las suspensiones de carbón activado $0,085 \text{ g ml}^{-1}$ en H_2SO_4 1 M, a 40°C , con los materiales anódicos: (a) Pt, (b) Pt/Pt, (c) Pt/Ru y (d) Pt/Rh, con electrodo secundario de malla de Pt.79
- Figura 33. Productos gaseosos (a) CO_2 y (b) H_2 de la muestra de carbón activado blanco y de las muestras derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías de las suspensiones de carbón $0,085 \text{ g ml}^{-1}$ en H_2SO_4 1 M, a 40°C , empleando Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh como ánodos y malla de Pt como electrodo secundario.81
- Figura 34. Determinación del contenido de azufre de las muestras de carbón activado inicial, blanco y de las derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías por medio de FRX, para cada uno de los materiales anódicos (Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh).85
- Figura 35. Relaciones elementales de las muestras de carbón activado inicial, blanco y de las derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías, determinadas mediante MEB-EDS para cada uno de los materiales anódicos.86
- Figura 36. Determinación de (a) área superficial BET y (b) volumen de poro de las muestras de carbón inicial, blanco y de las procedentes de las reacciones de cronopotenciometrías empleando los diferentes ánodos, mediante la técnica de adsorción de N_288
- Figura 37. Representación gráfica de los moles de los grupos funcionales ácidos formados en la superficie de la muestra de carbón activado blanco y de las obtenidas de las reacciones de cronopotenciometrías.90
- Figura 38. Voltametrías cíclicas de las suspensiones de coque de petróleo $0,085 \text{ g ml}^{-1}$ en H_2SO_4 1 M, tamaño de partícula $<53\text{--}106 \mu\text{m}$, a 40°C , 50 mV s^{-1} , con los ánodos y ventanas de potenciales: (a) Pt de -

	0,5 a 1,3 (b) Pt/Pt de -0,5 a 1,0 (c) Pt/Ru de -0,5 a 0,6 y (d) Pt/Rh de -0,5 a 0,6 V vs ECS y electrodo secundario de malla de Pt (5 x 5 cm ²).	92
Figura 39.	Productos gaseosos (a) CO ₂ y (b) H ₂ de la muestra de coque de petróleo blanco y de las muestras derivadas de las reacciones de cronoamperometrías de las suspensiones de coque de petróleo 0,085 g ml ⁻¹ en H ₂ SO ₄ 1 M a 40 °C, con los materiales anódicos: Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh, V vs ECS y electrodo secundario de malla de Pt.	96
Figura 40.	Determinación del contenido metálico (V, Ni) y de azufre de las muestras de coque de petróleo inicial, blanco y de las derivadas de las reacciones de cronoamperometrías por las técnicas (a) ICP-OES y (b) FRX.	99
Figura 41.	Relaciones elementales de las muestras de coque de petróleo inicial, blanco y de las derivadas de las reacciones de cronoamperometrías, determinadas mediante MEB-EDS, para cada uno de los materiales anódicos.	101
Figura 42.	Determinación de (a) área superficial y (b) volumen de poro de las muestras de coque inicial, blanco y de las procedentes de las reacciones de cronoamperometrías empleando los diferentes ánodos, mediante la técnica de adsorción de CO ₂ .	103
Figura 43.	Espectros de DRX de las muestras de coque de petróleo inicial, blanco y de las muestras obtenidas de las reacciones de cronoamperometrías, usando como electrodo de trabajo platino. ● 2θ=25°, ◆ 2θ=43°, ▲ 2θ =73° y ▼ 2θ=89°.	105
Figura 44.	Representación gráfica de los moles de los grupos funcionales ácidos formados en la superficie de la muestra blanco de coque de petróleo y de las obtenidas de la reacciones de cronoamperometrías, para todos los ánodos.	106
Figura 45.	Cronopotenciometrías en H ₂ SO ₄ 1 M y de las suspensiones de coque de petróleo 0,085 g ml ⁻¹ en H ₂ SO ₄ 1 M, a 40 °C, con cada	

	uno de los diferentes ánodos: (a) Pt, (b) Pt/Pt, (c) Pt/Ru y (d) Pt/Rh y con electrodo secundario de malla de Pt.....	108
Figura 46.	Productos gaseosos (a) CO ₂ y (b) H ₂ de la muestra de coque de petróleo blanco y de las muestras derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías de las suspensiones de coque 0,085 g ml ⁻¹ en H ₂ SO ₄ 1 M, a 40 °C con Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh como ánodos y malla de Pt como cátodo.....	110
Figura 47.	Relaciones elementales de las muestras de coque de petróleo inicial, blanco y de las derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías, determinadas mediante MEB-EDS para cada uno de los materiales anódicos.	113
Figura 48.	Determinación de (a) área superficial y (b) volumen de poro de las muestras de coque inicial, blanco y de las procedentes de las reacciones de cronopotenciometrías empleando los diferentes ánodos, mediante la técnica de adsorción de CO ₂	115
Figura 49.	Representación gráfica de los moles de los grupos funcionales ácidos formados en la superficie de la muestra blanco de coque de petróleo y de las obtenidas de la reacciones de cronopotenciometrías, para todos los ánodos.....	116
Figura 50.	Representación gráfica del módulo de las diferencias de densidades de carga de los materiales carbonosos y del electrolito para la condición de potencial de 1,3 V vs ECS con cada material anódico (Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh). —, Valores negativos.....	118
Figura 51.	Señales de cronopotenciometrías de las suspensiones de carbón activado y coque de petróleo en H ₂ SO ₄ 1 M, a 40 °C, con el empleo de Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh como ánodos, malla de Pt como cátodo y corrientes de 540 mA.....	119
Figura 52.	Productos gaseosos (a) CO ₂ y (b) H ₂ de los blancos de carbón activado y coque de petróleo y de las muestras derivadas de las reacciones de cronoamperometrías y cronopotenciometrías, para el electrodo de Pt.	121

Figura 53. Grupos funcionales ácidos de las muestras de carbón activado y de coque de petróleo blanco y de las derivadas de las reacciones de cronoamperometrías (CA) y cronopotenciometrías (CP), para los electrodos Pt/Ru y Pt/Rh.	122
--	-----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Composición de los electrodos evaluados (Pt, Rh, Pt–Rh, Pt–Ir, Pt–Ir–Rh) en una carga total de 5 mg cm^{-1} de fibras de carbono. Los electrodos en los cuales el Rh es uno de los constituyentes (Pt–Rh, Pt–Ir–Rh) tienen un 30% en peso de Rh [5].....	33
Tabla 2.	Resumen de los parámetros estudiados en el proceso de conversión electroquímica de carbón.	38
Tabla 3.	Parámetros experimentales para la electrodeposición de Pt, Ru y Rh sobre Pt bajo condiciones galvanostáticas [5, 33-35].....	47
Tabla 4.	Valores de corriente aplicada en las cronopotenciometrías, determinados según las densidades de corrientes reportadas [31] y el área geométrica del electrodo de trabajo de malla de platino.....	48
Tabla 5.	Parámetros experimentales utilizados para llevar a cabo la conversión electroquímica del carbón activado y coque de petróleo potenciostática y galvanostática.....	49
Tabla 6.	Técnicas de caracterización empleadas para el análisis del contenido metálico, elemental, propiedades estructurales y texturales de las muestras de carbón activado y coque de petróleo.....	52
Tabla 7.	Eficiencias de los procesos de electrodeposición y masas de los metales depositados en el electrodo de Pt.....	57
Tabla 8.	Densidades de carga del electrolito ácido, de las suspensiones de carbón activado y de las resultantes de la diferencia de ambos valores (suspensiones de carbón menos electrolito).....	63
Tabla 9.	Compuestos obtenidos en los extractos de diclorometano de la muestra de carbón activado blanco y de las derivadas de las reacciones de cronoamperometrías.	68
Tabla 10.	Compuestos obtenidos en los extractos de diclorometano de la muestra de carbón activado blanco y de las derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías para cada material anódico.	83

Tabla 11. Densidades de carga del electrolito ácido, de las suspensiones de coque de petróleo y de las resultantes de la diferencia de ambos valores (suspensiones de coque menos electrolito).....	94
Tabla 12. Compuestos obtenidos en los extractos de diclorometano de la muestra de coque de petróleo blanco y de las derivadas de las reacciones de cronoamperometrías	97
Tabla 13. Compuestos obtenidos en los extractos de diclorometano de la muestra de coque de petróleo blanco y de las derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías.....	111

LISTA DE ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

DRX: Difracción de rayos X

FRX: Fluorescencia de rayos X

GC: Cromatografía de gases

GC-MS: Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

ICP-OES: Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo

MEB-EDS: Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía dispersiva de energía de rayos X.

A.E.: análisis elemental

GFA: grupos funcionales ácidos

CA: Cronoamperometría

CP: Cronopotenciometría

VC: Voltametría cíclica

V: Voltio

A: Ampere

ECS: Electrodo de calomel saturado

NHE (ENH): Electrodo normal de hidrógeno

SHE (EEH): Electrodo estándar de hidrógeno

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad Venezuela es el segundo productor de coque de petróleo y PDVSA es la número uno en el mundo en producir coque verde, generando alrededor de 20.000 toneladas diarias (aprox. 7.300.000 toneladas anuales) [1]. De la cantidad total producida, 1.100.000 toneladas de este coque serán procesadas para producir un estimado de 550.000 toneladas de coque calcinado anuales, además de la cantidad aprovechada como combustible en procesos de gasificación y metalúrgicos, y de las destinadas a exportación a Estados Unidos, Europa, África, Canadá y Turquía [1]. Estas aplicaciones no demandan la totalidad del coque producido diariamente, lo cual genera una eminente problemática ambiental debido a la acumulación diaria de este material. En PDVSA-Intevep se ha trabajado en el desarrollo de un concepto basado en el método de electrogasificación de suspensiones de carbón propuesto por Coughlin y Farooque en 1979 [2]. Dicho proceso de electrogasificación aplicado al coque de petróleo se lleva a cabo bajo condiciones menos severas que el proceso convencional de gasificación del carbón, y se perfila como una vía emergente e innovadora para la conversión de coque de petróleo; pudiendo contribuir a la reducción de los volúmenes existentes de coque, la generación de productos derivados del proceso con un mayor valor agregado y la recuperación de metales ocluidos dentro de la matriz carbonosa [2]. Habiéndose reportado que el material anódico posee un efecto significativo en el proceso de conversión electroquímica de carbón [3-5], el presente trabajo tiene por objeto determinar el efecto de la composición anódica en el tratamiento electroquímico de suspensiones de coque de petróleo, mediante el seguimiento y análisis de productos de reacción (líquidos, sólidos y gaseosos) empleando técnicas de caracterización (adsorción de CO₂ y N₂, FRX, DRX, MEB-EDX, ICP-OES, titulaciones Boehm) y cromatográficas (GC, GC-MS); como un aporte al estudio de los parámetros que influyen en el proceso de conversión de coque de petróleo para así, seguir contribuyendo a la reducción de las grandes cantidades de coque, a la recuperación de metales y a la generación de productos de valor agregado.

2. OBJETIVOS

2.1 General

Estudiar el efecto de distintos materiales anódicos en el proceso de conversión electroquímica de suspensiones de coque de petróleo mediante el seguimiento de los productos en la reacción.

2.2 Específicos

- Preparar, caracterizar y evaluar tres diferentes ánodos (Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh) en el proceso de conversión electroquímica de coque de petróleo.
- Determinar la eficiencia de la reacción de conversión electroquímica de suspensiones de coque de petróleo a través del análisis de perfiles de hidrógeno y de productos líquidos empleando técnicas cromatográficas.
- Evaluación del efecto del proceso electroquímico en la superficie del material carbonoso, mediante técnicas de caracterización de propiedades texturales y superficiales.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Coque

Es un sólido de estructura no gráfica, pero grafitizable, que tiene un alto contenido de carbono [6]. Generalmente, el coque es producido por la pirólisis (calentamiento en la ausencia de aire) de carbón e incluye, además, el procesamiento del gas de coque generado para eliminar alquitrán, amoniaco (generalmente recuperado como sulfato de amonio), fenol, naftaleno y azufre; antes de que dicho gas de coque sea usado como combustible en los hornos. En el proceso de producción de coque se introduce carbón bituminoso, como materia prima, a los hornos los cuales son sellados y calentados a altas temperaturas en la ausencia de oxígeno, normalmente en ciclos que duran de 14 a 36 horas. El material carbonoso sólido que queda en el horno es el llamado coque [7]. Cuando el coque es producido en los procesos de refinación del petróleo se habla entonces de coque de petróleo.

3.1.1 Coque de petróleo

Es un material sólido carbonoso negro derivado de las unidades de mejoramiento de crudos pesados (unidades de coquificación) en las refinerías, en el que la relación C/H es muy elevada (superior a 20 y puede llegar a los 1.000 después de su calcinación). Está compuesto, además de carbono e hidrógeno, por oxígeno, nitrógeno, azufre y algunos metales. Se caracteriza por tener un bajo contenido de cenizas y por ser insoluble en agua [8, 9].

3.1.1.1 Clasificación

La Figura 1 resume en un esquema los procesos y tipos de coque de petróleo.

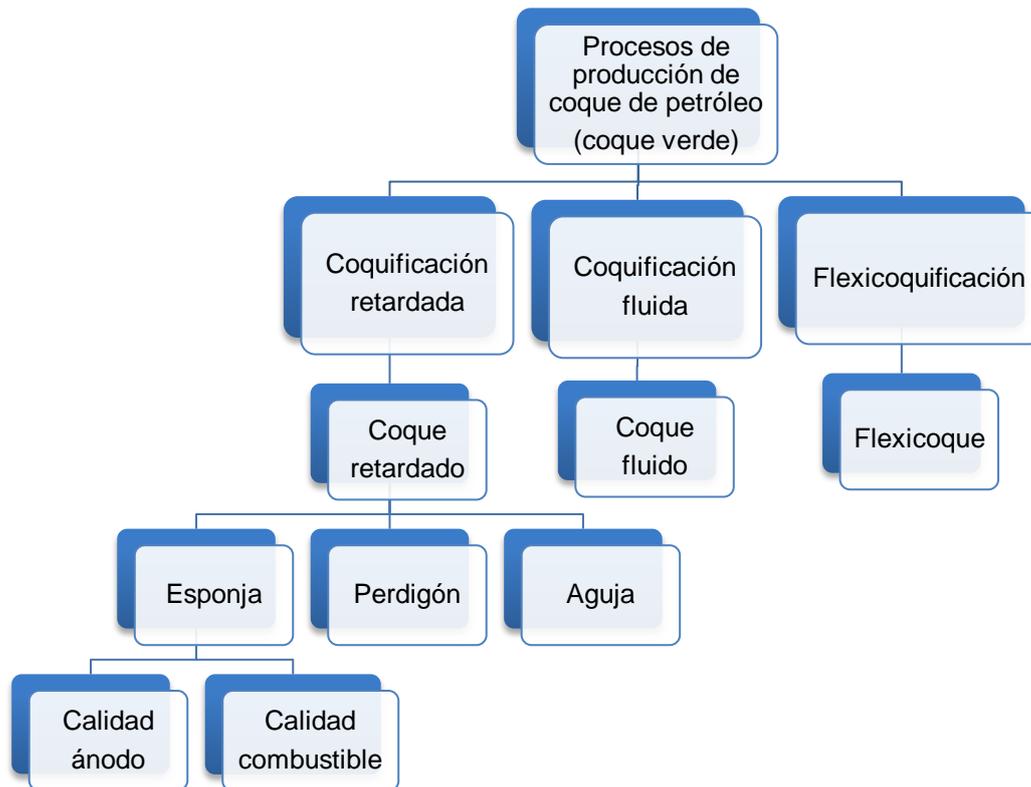


Figura 1. Clasificación de los tipos de coque de petróleo a partir de sus procesos de producción y morfología [8, 9].

El coque de petróleo puede ser clasificado como coque verde o coque calcinado [8, 9]. El producto inicial del proceso de coquificación, coque verde, se usa como combustible y en procesos de gasificación y metalúrgicos o como materia prima para producir coque calcinado. Dependiendo de la morfología del coque verde obtenido del proceso de coquificación retardada, también se puede clasificar como esponja, perdigón y aguja [8, 9].

El coque esponja es la forma más común del coque verde y tiene macroscópicamente una apariencia amorfa. Se produce a partir de residuos obtenidos durante el proceso de destilación al vacío, conteniendo una baja a moderada concentración de asfaltenos [8, 9]. Se caracteriza por ser de color negro mate, tener una consistencia altamente porosa, relativa elevada área superficial y un bajo a medio contenido de volátiles y de impurezas (azufre, vanadio, níquel y nitrógeno), y también depende de la naturaleza del crudo procesado. El coque verde esponja puede clasificarse como coque calidad ánodo y calidad combustible, dependiendo esto del contenido de azufre y metales (siendo el primero de mayor calidad que el segundo) [8, 9]. En la Figura 2 se muestra una micrografía óptica de coque tipo esponja.

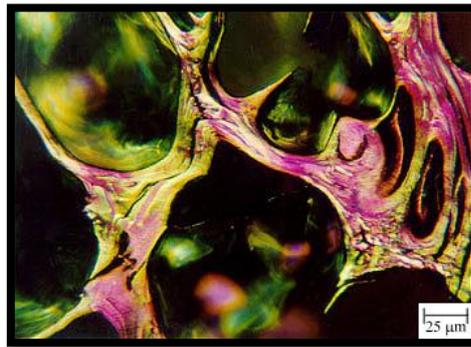


Figura 2. Micrografía óptica de coque esponja [10].

El coque perdigón se produce como esferas duras y pequeñas de precursores altamente asfálticos y de baja gravedad API (de sus siglas en inglés *American Petroleum Institute*), así como de resinas (Figura 3). Se caracteriza por tener una baja área superficial y un bajo contenido de volátiles. Entre otros usos, se emplea para la fabricación de TiO_2 [8, 9].

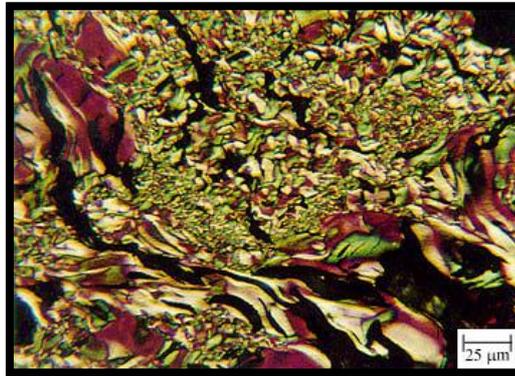


Figura 3. Micrografía óptica de coque perdigón [10].

El coque aguja es originado como cristales de estructura alargada de color gris plateado por el craqueo térmico de fracciones aromáticas (Figura 4). Tiene un bajo coeficiente de expansión térmica, una alta conductividad térmica y eléctrica, así como un bajo contenido de volátiles y azufre. Se usa principalmente para la elaboración de electrodos de gran diámetro de grafito, que se emplean en hornos de arco eléctrico para la producción de acero [8, 9]. Comparado con el coque de petróleo calcinado, usado para la elaboración de ánodos de aluminio, el coque aguja tiene un menor contenido de azufre y cenizas.

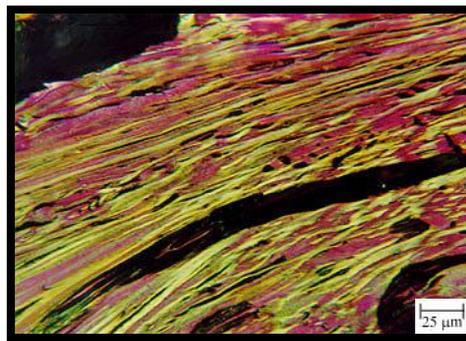


Figura 4. Micrografía óptica de coque aguja [10].

El coque verde derivado del proceso de coquificación fluida, denominado coque fluido, tiene menos contenido volátil que el coque verde de coquificación retardada pero más que el coque calcinado, y se produce como partículas esféricas de diámetros menores a 1 cm [9].

El flexicoque es producido por una variante del proceso de lecho fluidizado en el que una gran parte del coque (88 - 92%) se convierte en gas combustible (Flexigas). El flexicoque sólido tiene partículas más pequeñas que el coque fluido y es más “polvoriento” o fino debido a su menor contenido volátil [9].

El coque calcinado se produce cuando se trata el coque verde a altas temperaturas (1.200°C a 1.350°C). Este proceso de calcinación aumenta la resistencia física y la conductividad eléctrica del material debido a la reducción de humedad, contenido de volátiles, hidrógeno y nitrógeno [9]. Cuando se calcina el coque verde, la remoción del contenido volátil ocurre de 500°C a 1.000°C; calentamientos a temperaturas entre 1.200°C y 1.400°C causan adicionalmente deshidrogenación, desulfuración, y contracción estructural del coque (densificación). El resultado final es una sustancia dura y densa; con bajo contenido de hidrógeno, un bajo coeficiente de expansión térmica y una buena conductividad eléctrica. El coque calcinado se caracteriza como coque calidad ánodo o coque calidad aguja, dependiendo de sus características físicas y químicas; teniendo el coque calidad aguja una mayor pureza (un bajo contenido de cenizas, azufre y metales) que el coque calidad ánodo, el cual es usado en hornos eléctricos de fundición de aluminio y acero [9].

3.1.1.2 Procesos de producción de coque de petróleo

El coque de petróleo es un subproducto de las unidades de coquificación, las cuales emplean craqueo térmico para la valoración de los crudos y de corrientes residuales, mediante la conversión de moléculas de gran tamaño a moléculas más pequeñas que tienen mayor aplicación comercial. Como ya se mencionó anteriormente, el coque verde puede ser producido por los siguientes tres procesos: flexicoquificación, coquificación retardada y coquificación fluida [11].

I. Coquificación retardada

Es un proceso de craqueo térmico usado en las refinerías de petróleo para mejorar y convertir los residuos obtenidos en sus diferentes procesos (fondos de la destilación atmosférica y vacío) en corrientes de productos líquidos y gaseosos, produciendo coque de petróleo (proceso de mejoramiento basado en rechazo de carbón); consta básicamente de un horno principal, dos tambores de coquificación y una torre fraccionadora. El craqueo térmico, proceso endotérmico, consta de reacciones químicas como formación de radicales libres, polimerización y condensación; las cuales se llevan a cabo en las siguientes tres etapas: vaporización parcial y craqueo relativamente suave de la alimentación en el horno, craqueo de los vapores en el tambor y craqueo con polimerización de los productos líquidos contenidos en el tambor [12, 13]. En la Figura 5 se muestra el proceso de coquificación retardada para la producción de coque de petróleo.

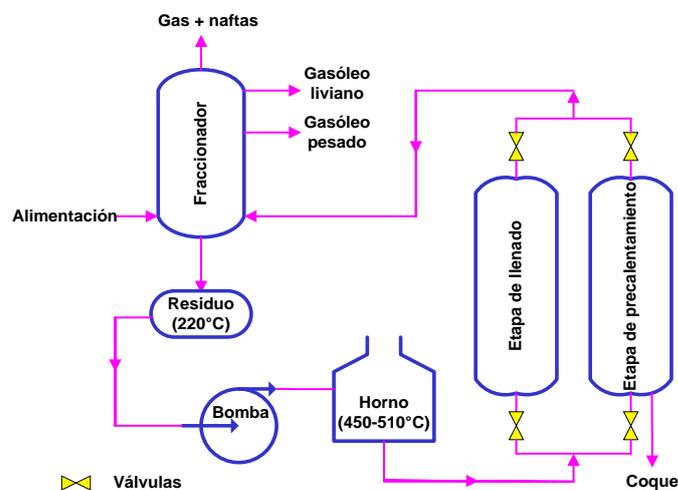


Figura 5. Esquema de una unidad de coquificación retardada para la producción de coque de petróleo [11].

La alimentación (residuos de vacío o destilados pesados) se introduce inicialmente en el fondo de la torre fraccionadora, donde se mezcla con el reciclado condensado, y luego se bombea a través del horno en donde la carga se calienta a

la temperatura requerida (más de 490 °C) para la formación de coque en los tambores. La mezcla vapor-líquido que sale del horno entra en los tambores donde el líquido se convierte en coque y en hidrocarburos livianos en estado de vapor, los cuales salen por la parte superior e ingresan a la torre fraccionadora. En esta se obtienen: gas combustible, gas licuado de petróleo (LPG), nafta, y gasóleos. Para la operación se requiere un mínimo de dos tambores ya que es un proceso semicontinuo; mientras en un tambor se lleva a cabo la reacción de craqueo, en el otro se produce el vaciado del coque [12, 13].

II. Coquificación fluida

Es un proceso continuo que usa un reactor de lecho fluidizado para craquear térmicamente los residuos de petróleo en productos ligeros más valiosos tales como gases, naftas, kerosén, diesel y gasóleos [8, 11] (Figura 6).

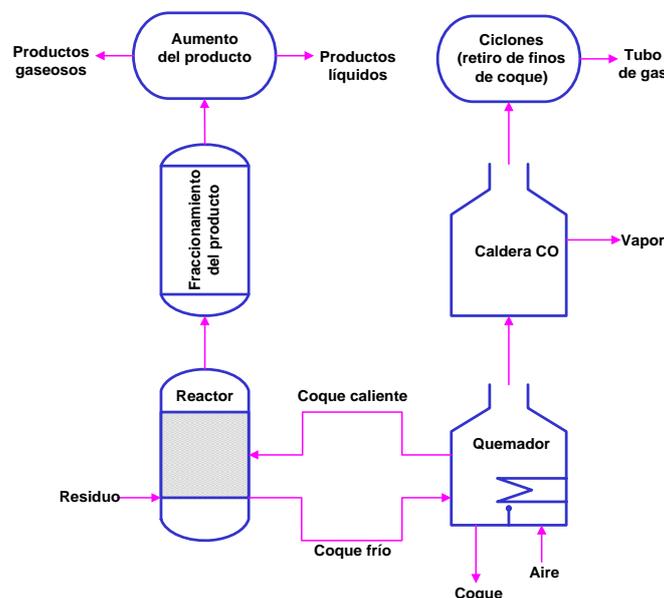


Figura 6. Esquema del proceso de coquificación fluida para la producción de coque de petróleo [11].

El residuo es rociado en un lecho fluidizado de coque caliente, el cual permite que la reacción de coquificación sea conducida a temperaturas más altas

(500-550 °C) que la coquificación retardada; el proceso usa un reactor y un quemador. La alimentación se inyecta directamente en el reactor y es distribuida uniformemente sobre la superficie de partículas de coque donde tienen lugar las reacciones de craqueo, lo que resulta en la formación de productos ligeros que se vaporizan. Los vapores salen del lecho y pasan a través de los ciclones, los cuales eliminan la mayor parte del coque arrastrado. El vapor es luego descargado en la parte inferior del depurador donde el resto del coque es eliminado y el producto se enfría para condensarse en un alquitrán pesado. La suspensión resultante se recicla de nuevo al reactor de coquificación y el producto de la cabeza del depurador es enviado a la fraccionadora para la separación de gases, naftas, y gasóleos livianos y pesados. Debido a que este proceso produce mucho más coque que el necesario para generar calor, el coque fluido se extrae por la parte inferior del reactor [8, 11].

III. Flexicoquificación

Basada en la coquificación fluida, introduce la gasificación de coque en el proceso (Figura 7).

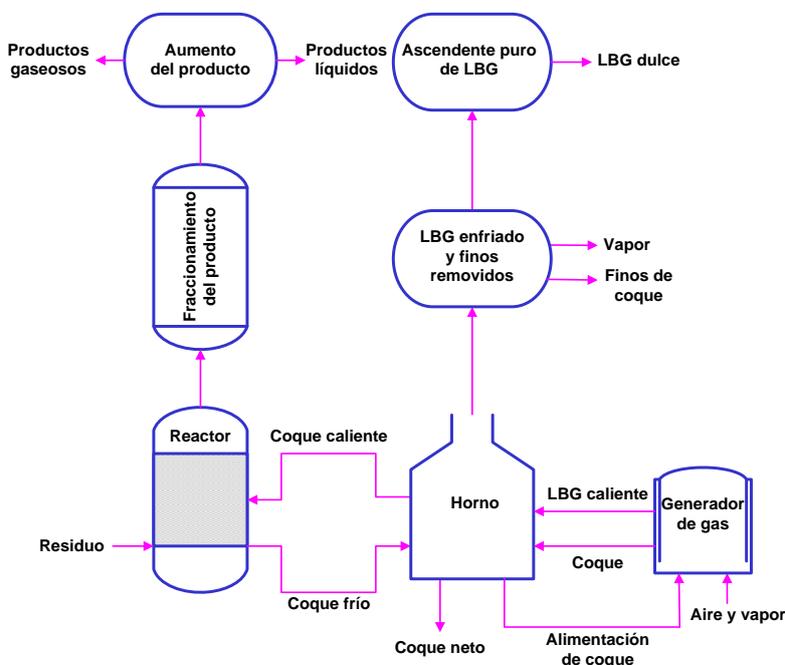


Figura 7. Esquema del proceso de flexicoquificación para la producción de coque de petróleo [11].

En el generador de gas, se gasifica 88-92 % del coque producido en la unidad con vapor y aire para producir un gas de bajo BTU (de sus siglas en inglés *British Thermal Unit*) denominado LBG (de sus siglas en inglés *Liquefied Biogas*) dulce que contiene hidrógeno, monóxido de carbono, nitrógeno y sulfuro de hidrógeno. Este gas generado, junto con las partículas de coque arrastradas, converge al calentador, donde se produce los procesos de transferencia de calor del coque tratado y del gas al coque frío, para luego retirar el coque por medio de un sistema de ciclones. Posteriormente se elimina el contenido de sulfuro de hidrógeno del gas (LBG dulce), lo que permite que sea usado como combustible limpio en la refinería o en unidades vecinas. Sólo se necesita retirar una pequeña cantidad de los finos de coque (cerca de 3 %) para evitar que el vanadio y el níquel se acumulen en el gasificador. Finalmente se obtiene, del fondo del calentador, el flexicoque [11].

3.2 Técnicas Instrumentales

3.2.1 Análisis textural por adsorción de dióxido de carbono y nitrógeno

La fisisorción corresponde a una interacción netamente electrostática entre la partícula gaseosa y los átomos superficiales del sólido, que se origina por la atracción entre dipolos permanentes o inducidos, sin alteración de los orbitales atómicos o moleculares de las especies comprometidas [14]. La fisisorción de gases es la técnica más utilizada para la caracterización de sólidos porosos; se basa en la intrusión de un gas (adsorbato) como N₂, CO₂, Ar, He, CH₄, benceno y nonano en los poros del material sólido a evaluar a una temperatura determinada midiendo la variación de la cantidad de gas adsorbido en función de la presión de equilibrio, lo que nos permite obtener la isoterma de adsorción [14]. La cantidad adsorbida de gas dependerá de la presión, la temperatura, la superficie específica y porosidad del adsorbente, así como de la naturaleza del sistema gas-sólido [15].

El gas más empleado es el nitrógeno el cual se utilizó en el análisis de las muestras de carbón activado, pero debido a los problemas difusionales de sus moléculas dentro de los poros estrechos, se utilizó CO₂ como adsorbato para la elaboración de la isoterma a una temperatura de 273 K (0 °C), para la determinación de las propiedades texturales del coque de petróleo [16]. Esta técnica nos proporcionó información del área superficial y volumen de poros de los materiales carbonosos.

3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Se basa en la interacción de la radiación electromagnética de longitud de onda corta de rayos X con los electrones de la materia que atraviesa [17]. El fenómeno de difracción se produce cuando un haz de rayos X es dispersado por el entorno ordenado de un cristal y da lugar a una interferencia constructiva que se origina cuando se cumplen las condiciones establecidas por la Ley de Bragg, dada por la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1),$$

donde: n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión [17].

Esta técnica nos permitió obtener información acerca de la estructura del material carbonoso, mediante el estudio de los picos observados en los patrones de difracción para cada una de las muestras de los materiales carbonosos, derivadas del proceso de conversión.

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía dispersiva de energía de rayos X (MEB-EDX)

Esta técnica se fundamenta en el barrido mediante un rastreo programado de la superficie del sólido con un haz de electrones de elevada energía (en las direcciones x, y) para la obtención de la señal por encima de la superficie (dirección z) la cual posteriormente se convierte en una imagen. El barrido genera la producción en la superficie de diferentes tipos de señales como: electrones retrodispersados, secundarios y Auger, fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías; siendo los electrones retrodispersados y secundarios los utilizados por el microscopio de barrido [17].

En el sistema de análisis de EDX se recogen las señales de rayos X emitidas por los átomos, al ser incididos por un haz de electrones del microscopio electrónico, y se clasifican de acuerdo a su energía lo que permite identificar los elementos responsables de los picos observados en la distribución de energía [18].

Por medio de esta técnica se determinó semi-cuantitativamente la composición porcentual elemental de las muestras carbonosas.

3.2.4 Cromatografía de gases (GC) y cromatografía de gases con espectrómetro de masas (GC-MS)

La cromatografía es una técnica empleada para la separación de mezclas [17]. La CG consiste en el flujo de una fase móvil de un gas inerte cuya función es transportar el analito a través de la columna sin llegar a interaccionar con las moléculas del mismo. Esta puede ser cromatografía de gas-líquido o gas-sólido, teniendo la primera una mayor aplicación y denotándose normalmente como cromatografía de gases [17].

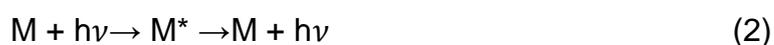
El análisis cualitativo y cuantitativo se realiza por medio del cromatograma (representación gráfica de la cantidad de analito que llega al detector en función del tiempo), mediante el estudio de la posición de los picos en el eje del tiempo, lo que permite identificar los componentes de una mezcla en el análisis cualitativo y del estudio del área bajo los picos, que proporciona una medida cuantitativa de la cantidad de cada componente [17].

Algunos de los sistemas de detección son: el detector de conductividad térmica (TCD, de sus siglas en inglés *Thermal Conductivity Detector*) y el espectrómetro de masas (MS, de sus siglas en inglés *Mass Spectrometry*). El TCD se basa en los cambios en la conductividad térmica de la corriente de gas ocasionados por la presencia de las moléculas de analito [17]. El acoplamiento con MS se fundamenta en el análisis de los elementos de un compuesto a través de la determinación de la relación masa-carga (m/z) de los iones producidos por el calentamiento de un haz del material hasta vaporizarlo [17].

Mediante GC se cuantificaron los productos gaseosos (CO_2 y H_2) obtenidos durante los procesos galvanostáticos y potencioestáticos de las muestras carbonosas y por GC-MS se analizaron semi-cuantitativamente los productos líquidos orgánicos producidos en las reacciones de cronoamperometrías y cronopotenciometrías de los materiales carbonosos (carbón y coque).

3.2.5 Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia es un proceso mixto que se fundamenta en la absorción y en la emisión de la radiación [17]. Su señal viene dada por la emisión de la radiación:



Esto se presenta cuando al irradiar a especies atómicas con un haz de radiación UV-Vis, se induce su excitación que conduce a la transición de sus electrones a niveles de mayor energía y luego a la relajación espontánea a niveles de menor energía, emitiendo ese exceso de energía en forma de fotones.

La fluorescencia de rayos X se fundamenta en la irradiación de una muestra de composición desconocida con un haz de rayos X, lo que provoca la excitación de los electrones debido a la absorción del haz primario, conduciendo a la emisión de sus propios rayos X fluorescentes característicos que permiten identificar y cuantificar dicho elemento, mediante el análisis de la longitud de onda y de la intensidad emitida por la radiación [17].

Esta técnica se empleó para determinar cuantitativamente el contenido metálico y de azufre, presente en las muestras de carbón y coque antes y después del proceso de conversión.

3.2.6 Espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

Se basa en el estudio de la radiación emitida por los electrones de los átomos o iones elementales que componen una muestra, cuando se relajan a niveles de menor energía como consecuencia de una excitación previa. Esa rápida relajación de las especies excitadas va acompañada de la producción de espectros de líneas visible y ultravioleta, que se utilizan para el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos [17].

La espectrometría de emisión con plasma de acoplamiento inductivo posee como principal ventaja el análisis multielemental, ya que permite la obtención simultánea de espectros para docenas de elementos con el menor grado de interferencias entre elementos, que es consecuencia directa de sus elevadas temperaturas [17].

Con esta técnica se realizó la cuantificación de los metales presentes en el coque de petróleo, antes y después del proceso de conversión.

3.2.7 Electrólisis

La electrólisis se define como un proceso mediante el cual se lleva a cabo la descomposición de un material por la aplicación de una perturbación eléctrica, que resulta en el flujo de una corriente eléctrica asociada con fenómenos de electroreducción en el cátodo y electrooxidación en el ánodo [19]. Una electrólisis puede llevarse a cabo por medio de una de las siguientes maneras: (i) manteniendo constante el potencial aplicado (métodos potencioestáticos) o (ii) manteniendo constante la intensidad de corriente aplicada (métodos galvanostáticos) [17].

La cronopotenciometría es un método electroquímico galvanostático que se basa en la medida del potencial, entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, en función del tiempo mediante la aplicación de una corriente controlada entre los electrodos de trabajo y secundario. Con el paso del tiempo el flujo de las especies electroactivas no es suficiente para suplir la corriente aplicada, por lo que se observa que el potencial cambia a un nuevo valor; indicando que otra especie está siendo reducida u oxidada [17, 20].

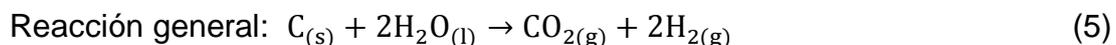
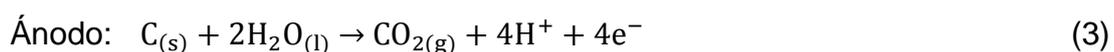
La cronoamperometría es un método electroquímico potencioestático en el que se aplica un determinado potencial constante, midiéndose la intensidad de corriente en función del tiempo. A medida que transcurre el tiempo, la disolución va quedando tan mermada de los iones de la especie electroactiva, que la atracción electrostática y la agitación no pueden mantener la superficie del electrodo abastecida con suficientes iones como para mantener la corriente deseada; razón por la cual se observa la disminución de la intensidad de la corriente de manera exponencial [17, 20].

Se aplicaron ambos métodos (cronopotenciometría y cronoamperometría) al sistema de reacción para impulsar el proceso de electrooxidación del material carbonoso (carbón y coque), llevando así a cabo la investigación del efecto del material anódico en el electrotratamiento de las suspensiones acuosas de coque de petróleo.

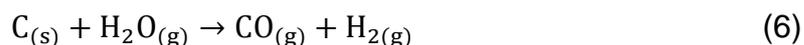
4. TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE SUSPENSIONES DE MATERIALES CARBONOSOS

4.1 Conversión electroquímica de suspensiones acuosas de carbón vegetal y mineral

La electrogasificación de suspensiones de carbón fue planteada por primera vez por Robert Coughlin y Mohammad Farooque [21-23]. De acuerdo a sus investigaciones este proceso permite la obtención de hidrógeno en el cátodo, y dióxido de carbono y monóxido de carbono de alta pureza en el ánodo. Ese proceso de electrogasificación se describe mediante las siguientes reacciones:



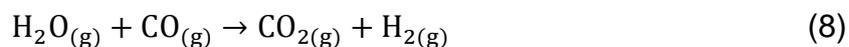
En sus trabajos los autores comparan el proceso de electrogasificación con el proceso convencional de gasificación de carbón [21-23]. El proceso de gasificación del carbón, representado en la ecuación 6, es altamente endotérmico y no ocurre a temperaturas ordinarias, como se indica en sus valores estándar de entalpía y de energía libre de Gibbs: $\Delta H^\circ = 31,4 \text{ Kcal mol}^{-1}$ y $\Delta G^\circ = 21,8 \text{ Kcal mol}^{-1}$.



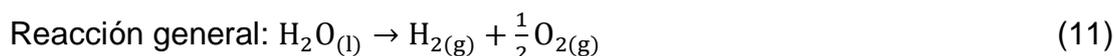
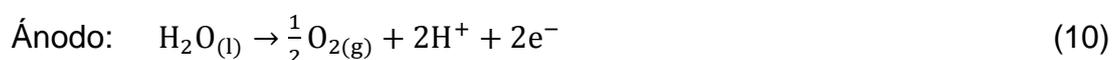
Debido a las altas temperaturas aplicadas (800 °C) para que se lleve a cabo esta reacción (ecuación 6), es necesaria la combustión del carbón (ecuación 7) donde el calor liberado ($\Delta H^\circ = -94,1 \text{ Kcal mol}^{-1}$, $\Delta G^\circ = -94,3 \text{ Kcal mol}^{-1}$) es suficiente para proporcionar los valores necesarios de temperatura y energía requeridos para la reacción de la ecuación 6 [21-23].



Los productos gaseosos obtenidos durante el proceso, deben ser purificados para eliminar impurezas como cenizas, alquitrán, dióxido de carbono y compuestos de azufre. Este proceso involucra además la reacción de intercambio de agua-gas (ecuación 8) que modifica frecuentemente el contenido de hidrógeno y de monóxido de carbono [21-23].



Por otra parte, los autores resaltan el hecho de que el proceso de electrogasificación de materiales carbonosos favorece la electrólisis del agua:



En principio la electrólisis del agua (ecuación 11) requiere el suministro de una energía teórica de $56,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ y un correspondiente potencial teórico de 1,23 V vs. NHE (de sus siglas en inglés *Normal Hydrogen Electrode*), mientras que la electrólisis en presencia de carbón (gasificación electroquímica) requiere, de

acuerdo a principios termodinámicos, sólo $9,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ de energía y un potencial reversible de $0,21 \text{ V}$ vs. NHE. El potencial menor requerido para el último proceso ($0,21 \text{ V}$ vs NHE) resulta por el uso del carbón en la reacción; fenómeno conocido como despolarización [21-23].

Así mismo, se ha estudiado la influencia de ciertas variables (tamaño de partícula, concentración de carbón, entre otras) en el proceso de gasificación electroquímica de carbón, cuyos detalles se mencionan a continuación.

4.1.1 Influencia del tamaño de partícula

Se ha reportado la influencia del tamaño de las partículas de carbón en su electrogasificación, con rangos comprendidos entre $<44 - 270 \mu\text{m}$ [21, 22-25]. Para realizar dicha evaluación, en algunos de los trabajos se empleó lignito North Dakota como material carbonoso, ácido sulfúrico $4,13 \text{ M}$ como electrolito, electrodos de platino como ánodo y cátodo; temperaturas de $39 \text{ }^\circ\text{C}$; concentración de $0,0625 \text{ g cm}^{-3}$ de suspensión de carbón y potencial de oxidación de $1,0 \text{ V}$ vs. NHE [21, 22]. También se ha reportado para el mismo estudio de lignito North Dakota el uso de H_2SO_4 $4,1 \text{ M}$ como electrolito, electrodos de platino como cátodo y grafito como ánodo; temperaturas de $40 \text{ }^\circ\text{C}$; concentraciones de $0,05 \text{ g cm}^{-3}$ y potencial de oxidación de $1,0 \text{ V}$ vs. NHE [23]. Adicionalmente, también se ha empleado pirita como material carbonoso; ácido clorhídrico 1 M como medio electrolítico; electrodos de platino como cátodo y ánodo; temperaturas de $60 \text{ }^\circ\text{C}$; concentraciones de las suspensiones de carbón de $0,0375 \text{ g ml}^{-1}$ y potencial de oxidación de $0,8 \text{ V}$ vs. SCE (de sus siglas en inglés *Saturated Calomel Electrode*) [24]. Finalmente, otro ensayo empleó carbón San Juan Basin y Pittsburgh Seam No.8 como materiales carbonosos; H_2SO_4 $1,0 \text{ M}$ como electrolito; electrodos de platino (ánodo y cátodo); temperaturas de $70 \text{ }^\circ\text{C}$; concentraciones de $0,03 \text{ g cm}^{-3}$ y potenciales de $1,0 \text{ V}$ vs. NHE en presencia de Fe (III) $0,20 \text{ M}$ [25].

En la Figura 8 se observa la influencia del tamaño de las partículas sobre las corrientes de electrooxidación de carbón.

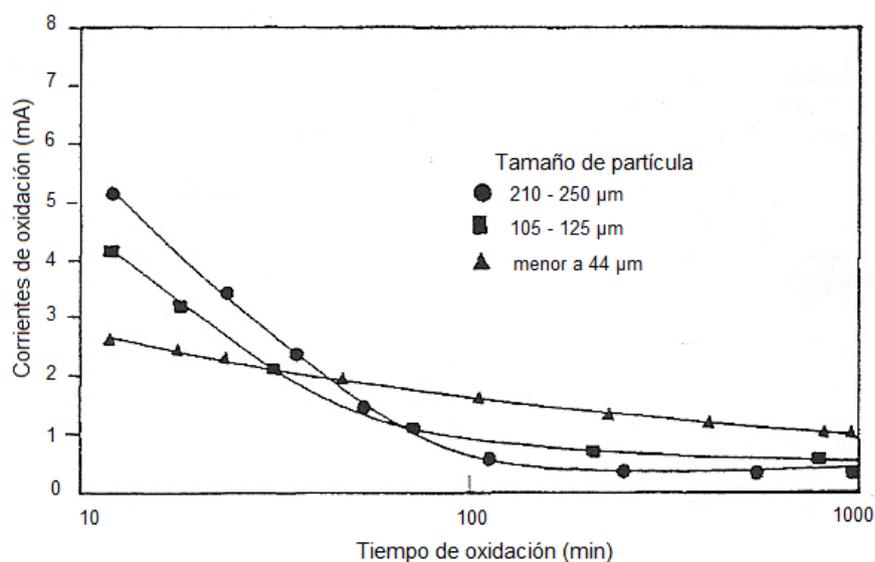


Figura 8. Efecto del tamaño de la partícula en las corrientes de oxidación de lignito; concentración de la suspensión $0,0625 \text{ g cm}^{-3}$, H_2SO_4 4,13 M, $39 \text{ }^\circ\text{C}$ y aplicando 1,0 V vs. NHE [22]

En ella, se puede observar que al inicio de la reacción las partículas más grandes producen mayores corrientes de oxidación, pero luego de 30 a 70 minutos esa relación cambia, observándose que las partículas más pequeñas generan las corrientes de oxidación más altas. Según los investigadores, estas variaciones se deben a los siguientes efectos [22]:

- I. Las partículas más grandes de carbón pueden chocar con el ánodo con mayor frecuencia.
- II. Si el sitio de reacción es la superficie de la partícula, las partículas más pequeñas con mayor área superficial deberían reaccionar con mayor rapidez por unidad básica de masa.
- III. Debido a la naturaleza mineral del carbón y la inherente heterogeneidad asociada con su estructura, es probable que la tamización del carbón

pulverizado en varias fracciones podría producir una clasificación de reactividad química de acuerdo al tamaño de partículas.

La contrariedad de los efectos I y II, no permite hacer una predicción a priori de la dirección de efecto III; pero aunque esta relación es compleja en todos los trabajos se llegó a la conclusión de que, eventualmente a menor tamaño de partícula mayor son las corrientes de oxidación durante la electrooxidación a largo plazo, lo cual está de acuerdo en general con las nociones convencionales de la reactividad química de las partículas sólidas; es decir, las partículas pequeñas son más reactivas [21, 22-25].

4.1.2 Influencia de la temperatura y concentración

Se han realizado distintos estudios para determinar el efecto de la temperatura y de la concentración de las suspensiones de carbón en el proceso de electrooxidación de carbón, en medios electrolíticos ácidos y básicos [3, 22-24, 26].

En dos de estas investigaciones, los autores determinan, paralelamente, el efecto de la temperatura y de la concentración. En el primero de los casos se evaluaron, para el lignito North Dakota, tres valores de temperaturas (39, 59 y 78 °C) a dos concentraciones (0,01 y 0,40 g cm⁻³), empleando para ello H₂SO₄ 4,13 M como medio electrolítico, tamaños de partículas de carbón menores a 44 μm, potencial de oxidación de 1,0 V vs. NHE y electrodos de platino como cátodo y ánodo; encontrando que a mayor concentración y temperatura, mayor son las corrientes de oxidación [22]. En el segundo trabajo, se estudió (para el mismo material carbonoso) un rango de concentración de 0,04 a 0,175 g cm⁻³ a cuatro valores de temperaturas (40, 50, 60 y 70 °C), usando H₂SO₄ 4,1 M como electrolito, tamaños de partículas de carbón menores a 88 μm, potencial de oxidación de 1,0 V vs. NHE y electrodos de platino (cátodo) y grafito (ánodo) [23]. En la Figura 9 se muestra el efecto de la concentración sobre las corrientes de oxidación correspondientes a este último caso.

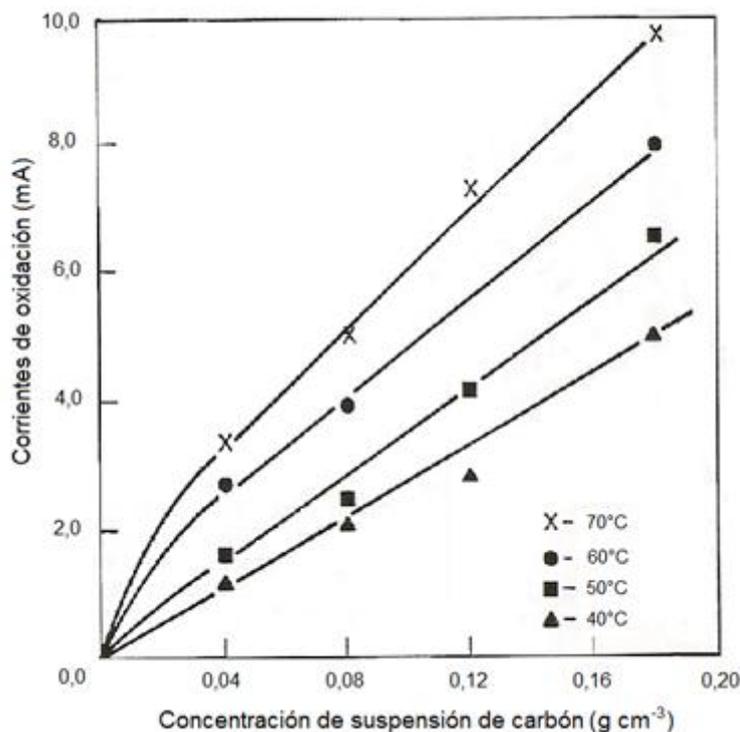


Figura 9. Efecto de la concentración en las corrientes de oxidación a diferentes valores de temperaturas. Lignito de tamaño de partícula $< 88 \mu\text{m}$; H_2SO_4 4,1 M, potenciales 1 V vs NHE. Ánodo de grafito [23]

En la Figura 9 se puede observar que a mayor temperatura mayor son las corrientes de oxidación; la velocidad de cambio de las corrientes de oxidación, I , debido al cambio de la concentración de carbón, C , en el rango de concentraciones de 0,04 a 0,175 g cm^{-3} es constante a una temperatura particular, e incrementa ligeramente a medida que se incrementa la temperatura [23].

En una tercera investigación, se determinó la influencia de cinco valores de temperaturas (25, 30, 45, 50 y 60 °C) sobre las corrientes de oxidación de pirita a una concentración de 0,0375 g ml^{-1} de suspensión de carbón utilizando HCl 1 M como electrolito, tamaños de partículas comprendidos entre 106-125 μm , potencial de oxidación de 0,8 V vs SCE y electrodos de platino (cátodo y ánodo) [24]. Posteriormente se evaluó la influencia de cuatro valores de concentración: 0,0125; 0,025; 0,0375 y 0,050 g ml^{-1} sobre las corrientes de oxidación a 60 °C, bajo las

mismas condiciones experimentales mencionadas anteriormente. En sus investigaciones observaron que a mayor temperatura y concentración de las suspensiones de carbón mayor son las corrientes de oxidación, teniéndose que dicho incremento es más pronunciado para los valores de temperaturas más altos [24].

En otro trabajo se estudió un rango de concentración de suspensión de lignito North Dakota ($20 - 40 \text{ g dm}^{-3}$) a temperatura ambiente, aplicando NaOH 1 N como medio electrolítico, potencial de oxidación de 2,2 V vs. SCE y usando electrodos de platino (cátodo y ánodo) [3]. Así mismo, se examinaron cinco valores de temperaturas (25, 40, 55, 70 y 90 °C) a una concentración de 45 g dm^{-3} , con NaOH 1 N como electrolito, tamaños de partículas de carbón menores a 77 μm , potencial de oxidación de 1,6 V vs. SCE y empleando electrodos de platino (cátodo y ánodo). En sus resultados obtuvieron que el incremento de la concentración de las suspensiones de carbón produce un aumento, casi lineal, en las corrientes de oxidación; y también, que a mayor temperatura mayor son las corrientes de oxidación [3].

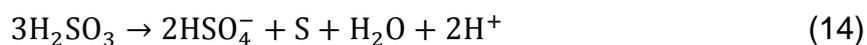
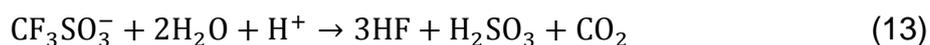
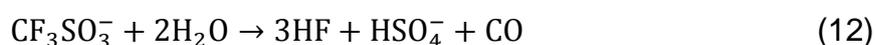
Finalmente, bajo condiciones galvanostáticas se estudiaron los valores de temperaturas de 80, 100 y 108 °C en el proceso de electrooxidación de carbón a una concentración de $0,02 \text{ g ml}^{-1}$, con H_2SO_4 4 M como electrolito, partículas de tamaños comprendidas entre 74 – 105 μm , corrientes de oxidación de 0,1 A, electrodos de Pt-Ir y Pt usados como ánodo y cátodo respectivamente y en presencia de 100 mM de Fe(II) y Fe(III) [26]. Observaron que altos valores de temperaturas resultan en altos tiempos de polarización, siendo este efecto más marcado a 108 °C; a esta temperatura el tiempo de polarización fue casi el doble del obtenido a 100 °C [26].

Como se ha venido mencionando, en cada una de esas investigaciones se encontró que un incremento de la temperatura y de la concentración conduce a un incremento en las corrientes de oxidación [3,22-24, 26].

4.1.3 Influencia del medio electrolítico

4.1.3.1 Electrolitos ácidos

En la investigación de la actividad del H_2SO_4 , H_3PO_4 y $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (TFMSA, ácido trifluorometansulfónico) en la electro-oxidación de lignito North Dakota de tamaño de partículas de 63-74 μm a 40 °C, usando electrodos de platino (cátodo) y grafito (ánodo), se encontró que las corrientes generadas por el ácido fosfórico son aproximadamente una décima parte de las generadas por el ácido sulfúrico y que el TFMSA exhibió velocidades de oxidación comparables a las del H_2SO_4 bajo condiciones experimentales similares [23]. Los autores observaron que a altas temperaturas (>80 °C) el TFMSA generó bajas velocidades de oxidación, comparado con el H_2SO_4 , lo cual lo atribuyeron a la inestabilidad inherente del TFMSA por encima de los 60 °C; indicando que probablemente el anión acuoso CF_3SO_3^- se descompone en la celda electroquímica como sigue:



En la Figura 10 se muestran las conductividades de las soluciones de TFMSA, H_2SO_4 y H_3PO_4 a 40 °C.

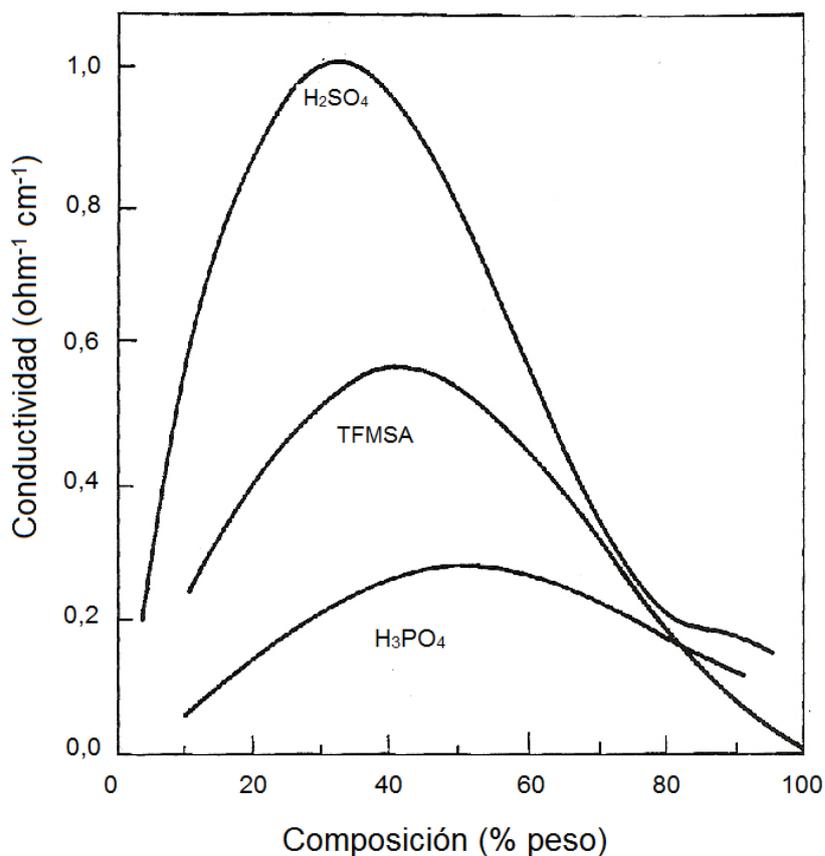


Figura 10. Conductividades de soluciones ácido – agua a 40 °C [23]

En la Figura 10 se puede observar la conductividad superior del H₂SO₄ con respecto al H₃PO₄ o la TFMSA; debido a lo cual, se estableció el H₂SO₄ como el electrolito más favorable para el proceso de electrogasificación [23].

En otro trabajo se reportó que el H₂SO₄ no se altera electroquímicamente ni se consume en el rango de potenciales aplicados: 0,7 – 1,3 V vs. NHE, pero que potenciales mayores a 2 V vs. NHE provocan su oxidación a peroxidisulfato. Se reporta el uso de lignito North Dakota como material carbonoso de tamaño de partícula menor a 44 μm y concentración 0,069 kg dm⁻³; electrodos de Pt (ánodo y cátodo) a 114 °C [21].

En otra investigación se ha determinado el efecto del ácido clorhídrico y sulfúrico en la electrooxidación de carbón Illinois No. 6 [27]. Inicialmente se comparó

la pérdida de peso en un proceso de pirolisis de carbón que estuvo en contacto o tratado con una mezcla de HCl y H₂SO₄ a 75 °C durante 8 horas con otro carbón sin tratar (ambos sin electrólisis) y no observaron ningún cambio apreciable. Luego se comparó el carbón sin tratar con los residuos de una electrólisis ácida (uno de los residuos se había tratado en HCl 9 % a 75 °C durante 4 horas y luego electrolizado a 1,4 V vs. SCE; y el otro se había tratado en una mezcla de HCl 15 % + H₂SO₄ 9 % a 75 °C durante 4 h y luego electrolizado a 1,4 y 2,0 V vs. SCE; usando para todos los casos electrodos de platino como cátodo y ánodo). En un proceso de pirolisis dichos residuos exhiben una rápida pérdida de peso a temperaturas bajas como 250 °C, y presentan un máximo correspondiente a 300 °C, el cual se debe a la desvolatilización de los fragmentos más ligeros formados durante la oxidación electrolítica de carbón y a la descomposición de los grupos carboxílicos formados por la oxidación; se observó que la pérdida de peso total era mayor para los residuos de la electrólisis de la mezcla de ácidos (HCl/H₂SO₄) que para los residuos de la electrólisis en HCl y que éstos, a su vez, presentaban una pérdida de peso mayor que el carbón sin tratar [27].

Cuando estudiaron la pérdida de peso porcentual a diferentes rangos de temperaturas (200 – 400 °C y 400 – 700 °C) de carbón tratado a varios potenciales (0 – 3 V vs. SCE) en la mezcla de ácidos (HCl 15 % + H₂SO₄ 9 %), observaron que inicialmente la pérdida de peso total disminuye con el potencial, que luego aumenta a medida que se incrementa el potencial de 1,0 V a 2,0 V vs. SCE y que después permanece casi constante de 2,0 a 3,0 V vs. SCE. Ellos asumen que la disminución en la pérdida de peso a bajos potenciales se debe a la disolución (en la mezcla de ácidos) de los fragmentos más ligeros y que el incremento en la pérdida de peso a potenciales altos se le atribuye a los diferentes grupos funcionales de oxígeno (tales como compuestos carboxílicos) que evolucionan fácilmente durante el tratamiento térmico; así como de otros compuestos como antraceno, fenantreno, naftaleno, etc., cuyas presencias se han comprobado mediante la técnica de GC-MS [27].

De acuerdo a las investigaciones mencionadas, se puede decir que entre el H_2SO_4 , H_3PO_4 y el TFMSA, el H_2SO_4 es el electrolito más favorable para el proceso de electrooxidación; y que entre el HCl y la mezcla de ácidos HCl 15 % / H_2SO_4 9 %, en esta mezcla el material carbonoso, tratado electrolíticamente, exhibe una mayor pérdida de peso en el proceso de pirólisis [21, 23, 27].

4.1.3.2 Electrolitos alcalinos

Se ha reportado que la naturaleza de los productos obtenidos de la electrólisis de carbón en NaOH depende notablemente del potencial del electrodo. La influencia del potencial anódico en las relaciones de masas de O/H y C/O se muestra en la Figura 11 [28].

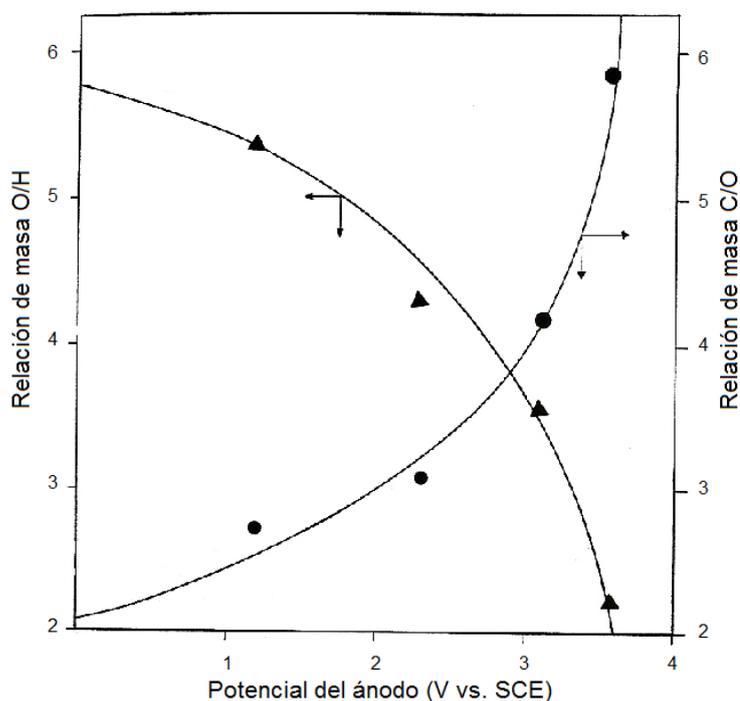


Figura 11. Relaciones O/H y C/O en función del potencial de electrodo, carbón de concentración $0,0402 \text{ g ml}^{-1}$, tamaños de partículas $< 77 \mu\text{m}$; NaOH 1 M, temperatura ambiente y empleando electrodos de Pt (cátodo y ánodo) [28].

Se observa que mientras la relación O/H disminuye con el potencial del electrodo, la relación C/O aumenta. A bajos potenciales de oxidación los grupos funcionales del oxígeno formados en la superficie se encuentran principalmente en la forma de $-\text{OH}$ y $-\text{CHO}$, y a elevados valores de potenciales de oxidación (mayores a 1,2 V vs. SCE) predominan los grupos carboxilos ($-\text{COOH}$), con la posible aparición, a potenciales de 3,1 V vs. SCE, de compuestos aromáticos como antraceno y otros de mayor tamaño [28]. Las condiciones de trabajo fueron NaOH 1 M como electrolito, electrodos de Pt (cátodo y ánodo), tamaño de las partículas menores a $77 \mu\text{m}$ y concentraciones de $0,0402 \text{ g ml}^{-1}$ a temperatura ambiente.

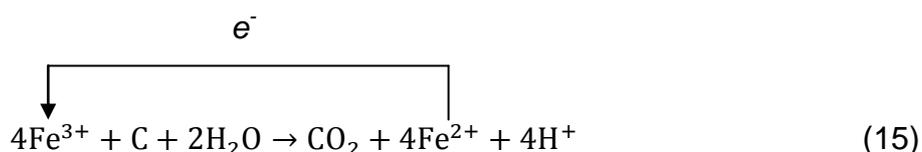
Cuando se estudiaron los residuos de una electrólisis de carbón en una solución acuosa de NaOH, se observó un incremento en la pérdida de peso cuando el carbón tratado electroquímicamente se sometió a un proceso de pirólisis en un rango de temperaturas de $150 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ [27]. En comparación de estos resultados con los obtenidos en medio ácido, se observa la misma tendencia (disminución en la pérdida de peso a bajos potenciales y aumento en la pérdida de peso a altos potenciales), pero el residuo sólido obtenido de la electrólisis en el medio alcalino, muestra un pérdida de peso menor en la pirólisis que el residuo de la electrólisis ácida bajo condiciones de reacción comparables; lo cual se le atribuye generalmente, a la mayor solubilidad de los fragmentos moleculares ricos en grupos carboxílicos en las soluciones alcalinas. La disminución de la pérdida de peso, observada a bajos potenciales, puede ser atribuida a la disolución de fragmentos de bajo peso molecular en el medio alcalino y el aumento en la pérdida de peso, de los residuos de la electrólisis básica a altos potenciales, se le puede asignar a la formación de grandes cantidades de grupos carboxílicos en las moléculas de residuo de gran tamaño [27]. La electrólisis del carbón Illinois No.6 se realizó a $75 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 4 horas, con NaOH 2 M, a 1,4 V vs. SCE y electrodos de Pt como cátodo y ánodo.

De cada uno de esos trabajos de investigación se puede decir que los productos obtenidos de la electrólisis del carbón, en medio alcalino, depende del potencial del electrodo; a bajos potenciales predominan los grupos funcionales ($-\text{OH}$

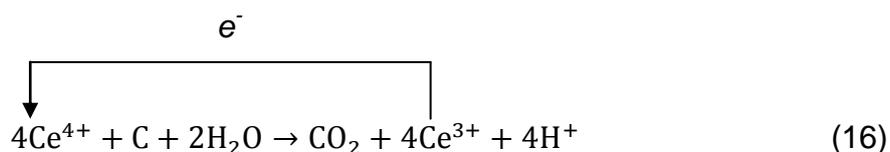
y -CHO) sobre la superficie del material carbonoso, y a elevados potenciales (>1,2 V vs. SCE) predominan los grupos carboxilos [28]. También se puede señalar que los residuos obtenidos de la electrólisis en medio alcalino, presentan una disminución en la pérdida de peso a bajos potenciales y aumento en la pérdida de peso a altos potenciales, de una forma menos pronunciada que los residuos ácidos debido a la mayor solubilidad de los compuestos formados como consecuencia de la oxidación electroquímica, en las soluciones alcalinas [27].

4.1.4 Influencia del contenido de hierro en solución

En un trabajo (realizado empleando concentraciones de carbón de 0,27 g ml⁻¹; tamaños de partículas menores a 60 μm; H₂SO₄ 3,6 M a rangos de potenciales aplicados de 0 a 1 V vs. SCE; electrodos de Pt como ánodo y cátodo y usando soluciones de Fe²⁺ y Fe³⁺ 1 mM), ha sido propuesto que los iones de hierro provenientes del carbón, solubles en soluciones ácidas (H₂SO₄), son los responsables de las mayores corrientes de oxidación [29]. Según los autores, el Fe²⁺ es oxidado electroquímicamente a Fe³⁺ en el ánodo, el cual a su vez oxida al carbón a distintos productos, incluyendo CO₂. El proceso puede representarse según la siguiente ecuación:



Cuando se emplearon iones Ce⁴⁺ observaron que las corrientes eran un orden de magnitud mayor que las generadas por el hierro, cuya reacción equivalente a la del hierro es [29]:



Otros trabajos ha sido reportados para determinar en el efecto de los iones de hierro en la electrooxidación de carbón Pittsburgh No.8 y de grafito a concentraciones de $0,12 \text{ g ml}^{-1}$ y tamaño de partículas de $74 - 105 \mu\text{m}$, suspendidos en H_2SO_4 1 M, a 40°C y con potenciales de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 y 1,0 V vs. SCE, en presencia de sales de hierro (II) e hierro (III) de concentraciones de 20, 40, 80 y 100 mM y usando electrodos de Pt-Ir (80:20) como ánodo, y Pt como cátodo [4]. La presencia de las sales de hierro (III) en las suspensiones de carbón y grafito mostraron que el incremento de la concentración de hierro genera un incremento en las densidades de corrientes; sin embargo, las densidades de corrientes observadas para el grafito no fueron tan altas (casi 3 veces menos) como las del carbón, lo cual indica que el contenido de hierro es responsable de las mayores densidades de corrientes y que la estructura y morfología del carbón pudiera tener una influencia en la reacción electroquímica. De acuerdo a los resultados, los autores proponen (al igual que en otros trabajos previos) el mecanismo que se muestra en la Figura 12, en el cual se reduce el Fe^{3+} en la superficie del carbón (oxidando este material a intermediarios orgánicos y CO_2) a Fe^{2+} , el que a su vez se oxida en la superficie del electrodo para regenerar el Fe^{3+} [4].

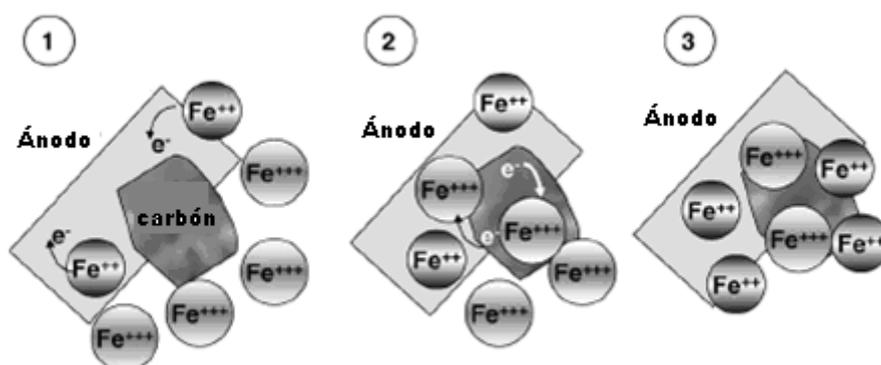


Figura 12. Representación esquemática del mecanismo de reacción propuesto para la electrooxidación de carbón en la presencia de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. (1) Fe^{2+} oxidación en el ánodo, (2) Fe^{3+} reducción en la superficie de carbón para regenerar Fe^{2+} y (3) paso total de oxidación – reducción de Fe combinada con oxidación de carbón [4].

Los autores proponen que el contacto de carbón en la superficie del ánodo es muy importante, es decir, la colisión de las partículas en la superficie del ánodo lleva el Fe^{2+} junto al electrodo. También la reducción de Fe^{3+} en la superficie de carbón pudiera ser mejorado por los compuestos disueltos del carbón (por ejemplo, la disolución de los compuestos en la superficie del carbón puede generar sitios activos en la superficie del carbón para que se reduzca el Fe^{3+}) [4]. Así mismo la evaluación del efecto de la presencia de Fe (II), adicional al Fe (III), en la electrooxidación de carbón con el electrodo de Pt-Ir, tuvo un impacto positivo en la densidad de corriente; un aumento del potencial produjo un incremento de la misma. De esta manera se estableció el efecto sinérgico de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, obteniéndose un comportamiento similar al de las suspensiones de carbón con Fe^{2+} o Fe^{3+} pero con densidades de corrientes mayores (fueron aproximadamente el doble de las densidades de corrientes generadas cuando una de las especies estuvo presente) [4].

De los resultados obtenidos en las investigaciones, se puede indicar que los iones de hierro provenientes del carbón son los responsables de las mayores corrientes de oxidación, y que éstas son aún mayores cuando se produce el efecto combinado (sinérgico) de ambos [4, 29].

4.1.5 Influencia del material anódico

Se ha examinado el comportamiento electroquímico de suspensiones de carbón con diferentes electrodos (ánodos) como Pt (99,9 %), Pt – Rh (80:20), Pt – Ru (95,2:4,8), Pt – Ir (80:20) y Pt depositado en una lámina de Ti (4,82 mg cm^{-2} Pt en una lámina de 3,96 cm^2), usando carbón Pittsburgh No. 8 de concentración 0,12 g ml^{-1} , con tamaños de partículas de 74 – 105 μm , en H_2SO_4 1 M a 40 °C y a diferentes potenciales como 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 y 1,0 V vs. SCE, aplicando cada uno durante 20 minutos para un tiempo de polarización total de 100 minutos [4]. En la Figura 13 se muestran los resultados de las densidades de corrientes promedios; los experimentos se realizaron al menos 3 veces para evaluar la reproducibilidad. Las

desviaciones estándar, correspondientes al error de cada valor de densidad de corriente, se deben posiblemente a varias razones: (I) La naturaleza heterogénea del carbón, (II) turbulencia causada por la rotación del impulsor cercano a la superficie del electrodo, (III) el amplio rango del tamaño de las partículas (74-105 μm), (IV) evaporación inconsistente de la solución a medida que transcurre el tiempo y (V) colisión inconsistente de las partículas de carbón en la superficie del electrodo [4].

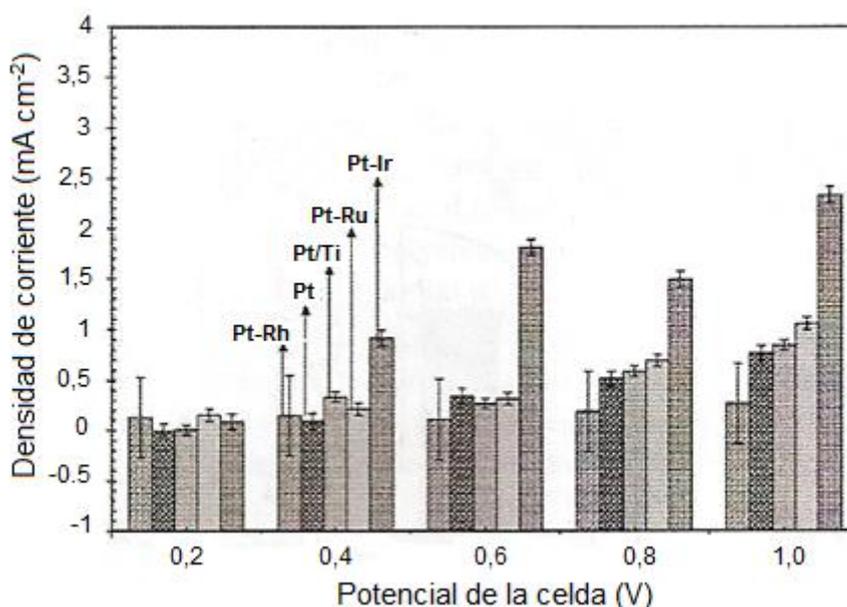


Figura 13. Densidades de corrientes promedio bajo condiciones potenciostáticas para diferentes electrodos (ánodos) Pt, Pt-Ir, Pt-Ru, Pt-Rh, Pt en Ti a 40 °C, para carbón 0,12 g ml⁻¹ en H₂SO₄ 1 M [4].

Se puede observar en la Figura 13 que el Pt – Ir generó las corrientes de oxidación más altas, lo cual se deba probablemente a la formación de una capa en la superficie del electrodo cuya conductividad eléctrica es bastante alta comparada con la capa formada sobre el electrodo de Pt puro; también se puede notar, que no hay diferencias en las densidades de corrientes generadas por el electrodo de Pt puro y por el electrodo de Pt depositado sobre Ti, lo cual indica que la electro-oxidación de carbón depende más de la superficie de las partículas de carbón que del área superficial del electrodo (ya que el área superficial del electrodo de Pt en Ti

era mucho mayor al de Pt sólo). Adicionalmente, se aprecia que el electrodo Pt - Rh fue el que generó las menores corrientes de oxidación [4].

Por otra parte, se realizaron otros experimentos para evaluar Pt, Rh, Pt–Rh, Pt–Ir, Pt–Ir–Rh depositados, a diferentes composiciones, sobre fibras de carbono (Tabla 1) en la electrólisis de carbón Pittsburgh No. 8 y grafito (ambos de concentración $0,02 \text{ g ml}^{-1}$, tamaños de partículas de $74 - 105 \mu\text{m}$, en H_2SO_4 1 M, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, con corrientes constantes de 100 mA aplicadas hasta que el potencial alcanzara el valor de 1,2 V (para evitar la electrólisis del agua), en presencia de 100 mM de Fe^{2+} y Fe^{3+} y con el empleo de una celda electrolítica de configuración de sándwich [5].

Tabla 1. Composición de los electrodos evaluados (Pt, Rh, Pt–Rh, Pt–Ir, Pt–Ir–Rh) en una carga total de 5 mg cm^{-1} de fibras de carbono. Los electrodos en los cuales el Rh es uno de los constituyentes (Pt-Rh, Pt-Ir-Rh) tienen un 30% en peso de Rh [5].

Número	Electrodo	Carga (mg cm^{-1} de fibra)
1	Rh	5,0
2	Pt-Rh	5,2
3	Pt	5,1
4	Pt-Ir	5,3
5	Pt-Ir-Rh	5,1

El análisis del efecto de la composición de Ir en el desempeño del electrodo develó que la presencia de Ir no afectó la oxidación del carbón y del grafito para producir CO_2 . La Figura 14 muestra la comparación de las eficiencias Faradaicas para las suspensiones de carbón y grafito con los diferentes electrodos [5].

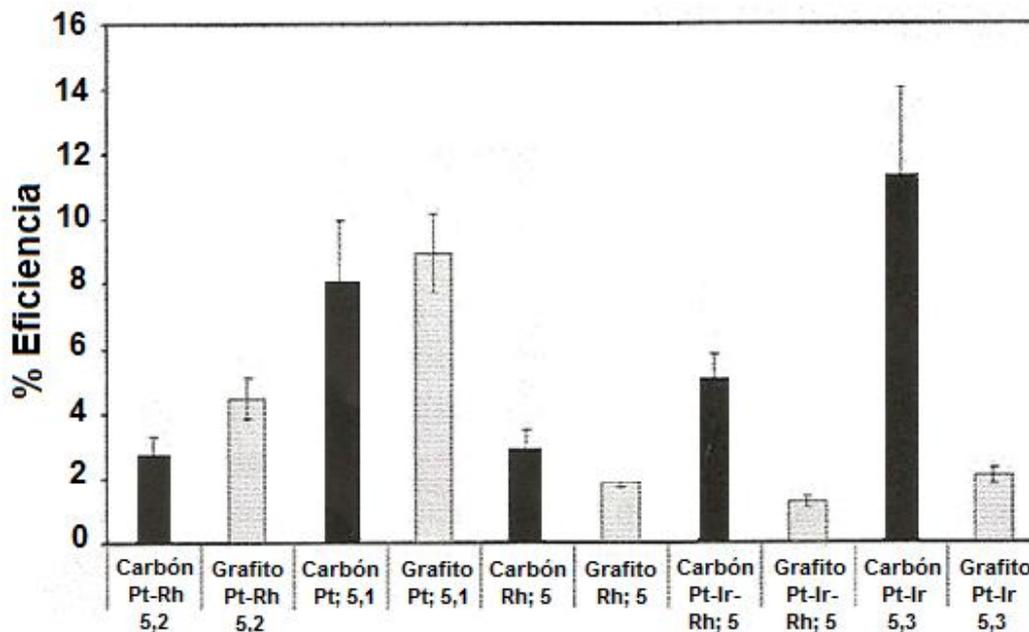


Figura 14. Efecto de la composición del electrodo (material anódico) en la electrooxidación de carbón y grafito a CO_2 [5].

En la figura se puede observar que el Pt no mostró diferencia en las eficiencias para las suspensiones de carbón ($8,1 \pm 1,8 \%$) y grafito ($8,9 \pm 1,2 \%$); que la eficiencia del Pt-Rh fue menor para el carbón ($2,7 \pm 0,6 \%$) que para el grafito ($4,5 \pm 0,6 \%$), mientras que las eficiencias de Rh, Pt-Ir-Rh y Pt-Ir fueron mayor para el carbón ($2,9 \pm 0,6 \%$; $5,1 \pm 0,8 \%$ y $11,3 \pm 2,7 \%$; respectivamente) que para el grafito ($1,9 \pm 0,2 \%$; $1,3 \pm 0,2 \%$ y $2,0 \pm 0,3 \%$; respectivamente) [5]. Ese fenómeno puede ser atribuido a la interacción entre el efecto catalítico de los electrodos y el área superficial del grafito y del carbón (el cual tiene menor área superficial por formar aglomerados durante la preparación de las suspensiones y, principalmente, durante la electrólisis; a diferencia del grafito que no muestra esta tendencia). El efecto catalítico preferencial del Rh podría haber sido anulado por el área superficial que ofrece el grafito bajo las mismas condiciones experimentales. En el caso del Pt esos dos factores pudieran estar balanceados, mientras que para los otros electrodos el efecto catalítico podría exceder el efecto del área superficial. Para el caso del carbón, las eficiencias de los electrodos de Pt y Pt-Ir fueron similares y superiores a la de los otros electrodos; y en general el Rh, que se incluyó en el proceso de

deposición para mejorar la conductividad de algunos de los electrodos, mostró el efecto contrario ya que en combinación de Pt–Ir–Rh impactó negativamente el buen desempeño del electro Pt–Ir. De hecho los electrodos Rh, Pt–Rh y Pt–Ir–Rh presentaron las eficiencias más pobres comparadas a las de Pt y Pt – Ir, lo cual indica que el Rh, sólo y también en combinación con el Pt y Pt–Ir, no es un buen electrocatalizador para favorecer la electrooxidación de carbón a CO₂ [5].

Cuando se estudió el efecto de abrasión en el recubrimiento de los electrodos, fue detectado que la mayoría de los electrodos no fueron significativamente afectados por dicho efecto (tuvieron aproximadamente 2 % de pérdida en peso) a excepción de los electrodos de Pt y Pt-Rh que si fueron afectados por la erosión (aprox. 10 % de pérdida en peso) [5].

En otro trabajo se analizó la eficiencia de electrodos de grafito y se comparó con la eficiencia de electrodos de platino en la electrogasificación de lignito North Dakota de concentración 0,0402 g ml⁻¹, de tamaño de partículas menores a 77 μm, en NaOH 1 N, a 25 °C y potenciales de 2,0 V vs. SCE [3]. Cuando usaron ambos electrodos (platino y grafito) obtuvieron ácidos húmicos como productos además de CO₂, H₂, y pequeñas cantidades de O₂, CH₄ y C₂H₂. Al evaluar las corrientes de oxidación (de carbón consumido y de producción de ácidos húmicos y CO₂) encontraron que, aunque el grafito se oxida por sí mismo electroquímicamente, produjo aproximadamente 2 a 3 veces las corrientes de oxidación generadas por el platino; lo cual se debe a su mayor área electroquímica asociada a la naturaleza porosa del material [3].

4.1.6 Efecto de la perturbación eléctrica aplicada

4.1.6.1 Influencia del potencial en las corrientes de oxidación

El estudio del potencial en las corrientes de oxidación para lignito North Dakota (de concentración 0,069 g cm⁻³; tamaño de partícula de 125-149 μm, H₂SO₄

5,60 M, 114 °C; con electrodos de Pt como ánodo y cátodo) ha determinado que a mayor potencial aplicados mayores son las corrientes de oxidación generadas (Figura 15) [22].

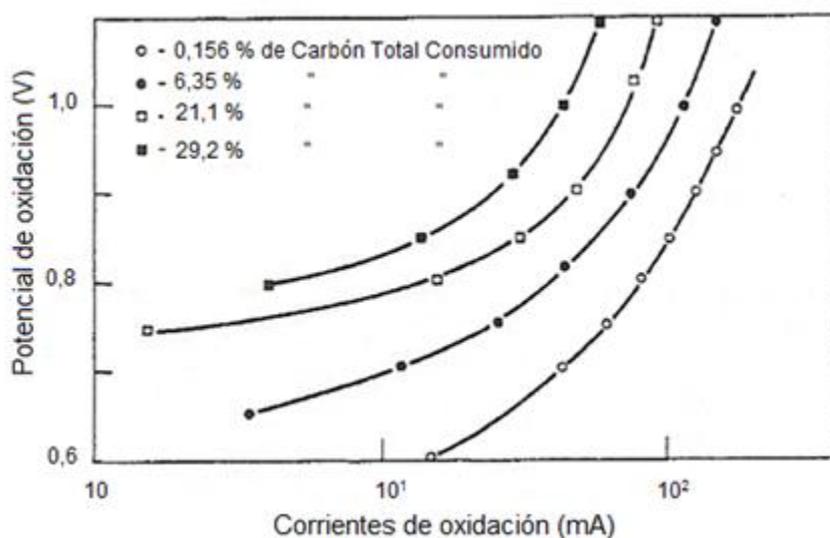


Figura 15. Efecto del potencial en las corrientes de oxidación; lignito North Dakota de concentración $0,069 \text{ g cm}^{-3}$; tamaño de partícula de $125\text{-}149 \text{ }\mu\text{m}$, H_2SO_4 5,60 M, 114 °C, electrodos de Pt (ánodo y cátodo) [22].

En la Figura 15 se puede observar que a medida que el carbón se consume por la oxidación a un potencial dado la corriente disminuye muy lentamente. La oxidación controlada de carbones puros, bien sea química o electroquímica, resulta en la formación de óxidos superficiales como hidroxilos, carbonilos o grupos carboxílicos; los cuales se creen que se forman durante la oxidación anódica de carbón, y a medida que aumenta su concentración en la superficie de las partículas de carbón, aumenta el potencial requerido para la oxidación adicional. Esos óxidos superficiales se descomponen a óxidos gaseosos de carbón mediante calentamiento, lo cual es consistente con la observación experimental de que a medida que se incrementa la temperatura se requieren menores potenciales para producir la misma corriente de oxidación [22].

Otros experimentos llevados a cabo a un potencial de electrodo de 3,6 V vs. SCE durante 24 h, usando suspensiones de lignito North Dakota de concentración $40,2 \text{ g dm}^{-3}$ en NaOH 1 M con electrodos de Pt como cátodo y Pt o grafito como ánodo, a temperatura ambiente; conllevaron a los mismos resultados obtenidos en estudios previos [22]; es decir, un aumento en el potencial aplicado genera un aumento en las corrientes de oxidación [3]. Cuando usaron platino como ánodo, obtuvieron como productos de la reacción ácidos húmicos, CO_2 , H_2 , y cantidades relativamente pequeñas de O_2 , CH_4 y C_2H_2 . Observaron que la cantidad de ácidos húmicos aumentaba con el potencial, hasta llegar a un valor máximo de 2,7 V vs. SCE y luego disminuían con el subsecuente incremento de dicho potencial [3]. La caracterización del carbón residual que reaccionó y del electrolito, mediante análisis elemental y cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas, permitió revelar la presencia de compuestos orgánicos como fenol, naftaleno, alcoholes, esterres, entre otros [3].

En base a los resultados obtenidos en los trabajos anteriores, se puede declarar que a mayor potencial aplicado mayor son las corrientes de oxidación generadas [3, 22].

4.1.6.2 Estudios galvanostáticos

Ha sido reportada la electrogasificación de lignito North Dakota de concentración de $0,069 \text{ Kg dm}^{-3}$, tamaños de partículas de 105 – 125 μm , H_2SO_4 5,6 mol dm^{-3} y electrodos de Pt como cátodo y ánodo; inicialmente a corrientes de oxidación de 150 mA (aplicadas hasta que se consumió un 9,82 % de carbón) y posteriormente a corrientes de 100 mA [21]. Los resultados obtenidos a las corrientes de 150 mA, mostraron que se producía un incremento gradual del potencial de 0,8 a 1,2 V vs. NHE para mantener esa corriente de oxidación deseada, debido a que las partículas de carbón son cada vez menos reactivas a medida que progresa la reacción (también se le puede atribuir a la disminución de la concentración de carbón). Luego el potencial aumentó abruptamente de 1,2 a 1,7 V

vs. NHE; este comportamiento del potencial se observó también para las corrientes de 100 mA (inicialmente aumentó gradualmente de 0,8 a 1,2 V vs. NHE y luego abruptamente de 1,2 a 1,7 V vs. NHE) a diferentes etapas de consumo de carbón. Esa discontinuidad a 1,2 V vs. NHE correspondía al inicio de un mecanismo de reacción diferente al de la gasificación electroquímica del carbón y al de la electrólisis del agua, dado que un análisis del ánodo reveló la presencia de CO₂ y H₂ sin trazas de O₂ hasta que el potencial aumentó a 1,98 V vs. NHE [21].

En otro trabajo realizado con carbón Illinois centro-oeste, de concentración 0,014 g ml⁻¹, con tamaños de partículas de 53 – 75 μm, NaOH 1 M como electrolito y electrodos de Pt (cátodo y ánodo) a diferentes densidades de corrientes (5, 8, 10, 12, 15, 20 y 30 mA cm⁻²), se reporta inicialmente que el potencial para llevar a cabo la reacción es bastante alto, y que luego disminuye hasta alcanzar un valor límite (5,2 V vs. NHE para densidades de corrientes de 15 mA cm⁻²) en aproximadamente 1 – 1,5 horas. Los autores observaron que densidades de corrientes mayores conllevan a potenciales mayores, por lo que concluyeron que el potencial de la celda incrementa con la densidad de corriente aplicada [30].

A continuación se presenta una tabla resumen con los parámetros más importantes estudiados:

Tabla 2. Resumen de los parámetros estudiados en el proceso de conversión electroquímica de carbón.

Parámetro de estudio	Aspectos resaltantes
Tamaño de partícula (<44 – 270 μm) [21, 22-25]	Se encuentra que, generalmente, a menor tamaño de partícula de carbón mayor son las corrientes de oxidación durante la electrooxidación a largo plazo.

Tabla 2. Resumen de los parámetros estudiados en el proceso de conversión electroquímica de carbón (continuación).

Parámetro de estudio	Aspectos resaltantes
Temperatura (23 – 108 °C) y de concentración de las suspensiones de carbón (0,00125 - 0,175 g cm ⁻³) [3, 22-24, 26]	Se reporta que un incremento de la temperatura y de la concentración conduce a un incremento en las corrientes de oxidación.
Electrolitos ácidos (H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , TFMSA, HCl y HCl/ H ₂ SO ₄) [21, 23, 27]	Encontraron que el H ₂ SO ₄ es el electrolito más favorable para el proceso de electrogasificación y que éste no se descompone a potenciales <2 V vs. NHE. También que en la mezcla de ácidos HCl /H ₂ SO ₄ el material carbonoso, tratado electrolíticamente, exhibe una mayor pérdida de peso en un proceso de pirólisis.
Electrolitos alcalinos (NaOH) [27, 28]	El proceso de electrogasificación también procede fácilmente en medios alcalinos, pero la alta solubilidad del CO ₂ en electrolitos básicos podría ser problemática. A bajos potenciales de oxidación predominan los grupos –OH y –CHO y a grandes potenciales (>1,2 V vs. SCE), predominan los grupos –COOH sobre la superficie del carbón.
Contenido de hierro y de otras sustancias en las suspensiones. [4, 29]	La concentración de las sales de hierro (II) y (III) genera un incremento en las densidades de corrientes; por lo que los iones de hierro provenientes del carbón son los responsables de las mayores corrientes de oxidación en medios fuertemente ácidos. Los iones Ce ⁴⁺ producen corrientes mayores en 1 orden de magnitud a las generadas por el hierro.

Tabla 2. Resumen de los parámetros estudiados en el proceso de conversión electroquímica de carbón (continuación).

Parámetro de estudio	Aspectos resaltantes
Potencial y corrientes de oxidación [3, 21, 22, 30]	A mayor potencial, mayor son las corrientes de oxidación; y viceversa, el potencial de la celda se incrementa con la densidad de corriente aplicada.
Material anódico (Pt, Rh, Pt-Rh, Pt-Ru, Pt-Ir, Pt en Ti, Pt-Ir-Rh y grafito). [3-5]	El Pt-Ir y Pt generan las corrientes de oxidación más altas para el carbón y el Rh (sólo o combinado) las más bajas. Electrodo de grafito producen de 2 a 3 veces las corrientes de oxidación generadas por electrodos de platino.

4.2 Conversión electroquímica de coque de petróleo

Sobre la base de los conceptos mostrados previamente, PDVSA Intevep ha estudiado el proceso de gasificación electroquímica de coque de petróleo. Uno de esos estudios demuestra la viabilidad técnica del concepto de electrogasificación aplicándola al coque para establecer un nuevo método de conversión de coque que permitiera la reducción de volúmenes de los mismos, la generación de productos de valor agregado (H_2 y posiblemente H_2/CO) y la recuperación de metales ocluidos dentro de la matriz de carbono. En este caso se evaluaron suspensiones de coque Petro Anzoátegui y flexicoque Amuay, frescos y pretratados [2]. Las experiencias se llevaron cabo a 40 °C en ácido sulfúrico 1 M como electrolito, suspensiones del material carbonoso de concentración $0,085 \text{ g ml}^{-1}$, tamaños de partículas de 53 a 212 μm y a diferentes velocidades de agitación mecánica (190, 250, 350, 475 rpm). Se empleó la técnica de voltametría cíclica, como técnica de diagnóstico electroquímico, con barridos de 0,0 a 1,5 V vs. ECS, y un reactor que consistía en una celda de un compartimento que contenía el electrodo de trabajo (lámina de platino), el contra-electrodo (malla de platino) y el electrodo de referencia (Calomel Saturado) [2].

El material pretratado fue sometido a un proceso de calcinación a 250 °C mientras que el material fresco no fue tratado térmicamente (para ambos coque Petro Anzoátegui y flexicoque Amuay). Una vez realizados los experimentos con el mismo sistema y bajo las mismas condiciones experimentales para ambos tipos de coque, los investigadores detectaron corrientes generadas como producto de la descomposición electroquímica del material carbonoso en las suspensiones acuosas. Dichas corrientes fueron mayores para los coques pretratados que para los coques frescos como consecuencia, entre otros aspectos, de sus áreas superficiales mayores. Adicionalmente observaron la producción de productos gaseosos como el H₂ y CO₂, así como también un alto grado de remoción de los metales contenidos en ambos tipos de coque. Se reportó además, que se generaban mayores corrientes de oxidación a mayor potencial de oxidación y a menor tamaño de las partículas de coque (53 μm); y que no se producían incrementos importantes en la corriente con el aumento de la velocidad de agitación mecánica de la suspensión [2]. Debido a esos resultados, es que concluyeron que la electrogasificación del coque de petróleo es una vía emergente e innovadora para la conversión del mismo o de algún otro residuo de carbono sólido [2].

Otra investigación se realizó para estudiar que otros parámetros influyen en el proceso de electrogasificación de residuos sólidos de carbono [31]. En dicho estudio, se trabajó con dos medios electrolíticos (H₂SO₄ 1 M y NaOH 1 M), dos tipos de coque (Flexicoque Amuay con alto contenido de vanadio (FQACV) y coque Petrozuata (CPQTZ)) y con dos sistemas de reacción (una celda de un compartimiento y otra de dos compartimientos, las cuales contenían los electrodos de trabajo (lámina de Pt), contra-electrodo (malla de Pt)). Se emplearon suspensiones del material carbonoso de 0,085 g ml⁻¹; tamaños de partículas de coque de 53 a 106 μm pre-tratado térmicamente a 250 °C; variando el tiempo de agitación previo al tratamiento electroquímico (45 min, 96 min y 3,5 h) y realizando la oxidación electroquímica potencioestática (0,8; 1,0; 1,3; 1,5 1,87 V vs. SCE) y galvanostática (1,0; 3,0; 3,8; 6,0; 100,0 y 625 mA). También se empleó la técnica de cromatografía de gases para hacer el seguimiento de los productos gaseosos generados durante la reacción [31].

Se reporta que en el medio ácido es mayor la producción de CO para la electrooxidación de flexicoque que en medio básico, y que la celda electroquímica de dos compartimientos es el mejor sistema para llevar a cabo el proceso de electrooxidación. Adicionalmente, se estableció que: no hay diferencias significativas entre el tipo de perturbación aplicada (potencial o corriente), los metales que se encuentran ocluidos en la matriz carbonosa actúan como catalizadores durante la reacción y su remoción no depende del proceso electroquímico, y la oxidación química del material carbonoso juega un papel importante en la producción de óxidos de carbono. Lo antes dicho sustenta la necesidad de la agitación del coque antes de aplicar la perturbación eléctrica. Finalmente se reporta que el coque petrozuata no fue electrooxidado a las condiciones estudiadas (1,3 y 1,87 V vs. SCE) [31].

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología a través de la cual se llevó a cabo el estudio del efecto del material anódico en el proceso de electrólisis de coque de petróleo se indica a continuación.

5.1 Pre-tratamiento de la muestra

Inicialmente se le realizó a la muestra de coque de petróleo retardado un proceso de pretratamiento térmico, molienda y tamizado. En el tratamiento térmico, la muestra se calentó a 120 °C por 60 min, en un horno marca Yamato, modelo DKN 900 para eliminar la humedad. Luego, se molió el coque mecánicamente en un molino marca Retsch, modelo PM 100 utilizando para ello un pequeño recipiente donde se colocaba aproximadamente 40 g de la muestra junto con 30 esferas metálicas y se molía a 400 rpm durante 5 minutos. Finalmente, la muestra se tamizó en una tamizadora marca Retsch, modelo As 200 basic a un tamaño de partícula de <math><53\text{ a }106\ \mu\text{m}</math> empleando tamices marca Cole-Parmer No. 270 y 140. El rango de tamaño de partícula se tomó como referencia del trabajo de Camejo [31]. Lo dicho anteriormente se resume en la Figura 16.

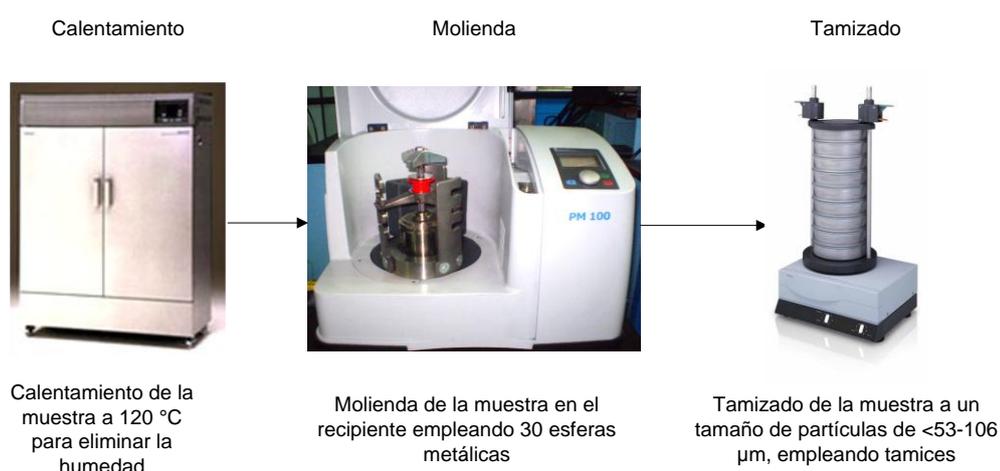


Figura 16. Representación esquemática del proceso de pre-tratamiento de la muestra de coque de petróleo.

A la muestra de carbón activado decolorante marca Sigma-Aldrich se le determinó el tamaño de partícula a través de un equipo marca Malvern Mastersizer 2000, modelo Hydro 2000G; del cual se obtuvo un rango de tamaño de partícula de 6-116 μm . No se le realizó ningún pre-tratamiento a la muestra de carbón activado, es decir, se empleó tal cual como se obtuvo comercialmente.

5.2 Diseño y construcción de la celda de reacción

El diseño de la celda se basó al descrito por Botte [5], la cual está constituida por: placas de policarbonato, láminas de teflón, electrodos y una membrana. A diferencia de la membrana de polietileno empleada por Botte [5], en este trabajo se empleó una membrana de conductividad protónica (Nafión 117) cuya metodología de limpieza (eliminación de impurezas) y activación se hizo según el reportado por Jarupuk Thepkaew y col. [32], el cual consiste en varias etapas de purificación y lavados sucesivos con H_2O_2 al 3 % (se utilizó un reactivo marca Riedel-de Haën, 30 %), agua desionizada, H_2SO_4 0,5 M (marca Riedel- de Haën, 95-97 %) y por último agua desionizada nuevamente; realizando cada tratamiento durante 1 h a 70 °C. El arreglo del sistema fue tipo sándwich, en el cual las placas de policarbonato, junto con las láminas de teflón, mantuvieron a los electrodos y la membrana en su lugar. En dicha construcción se realizaron ciertas modificaciones en las dimensiones de las placas y de las láminas de teflón, así como también una adaptación de un tubo capilar a una de las placas para conectar un electrodo de referencia. En el apartado *diseño y construcción de la celda de reacción* de la sección *resultados y discusiones* se presentan los detalles de las dimensiones y de la elaboración de las piezas de la celda. El arreglo esquemático y de sándwich de la celda se ilustra en la Figura 17.

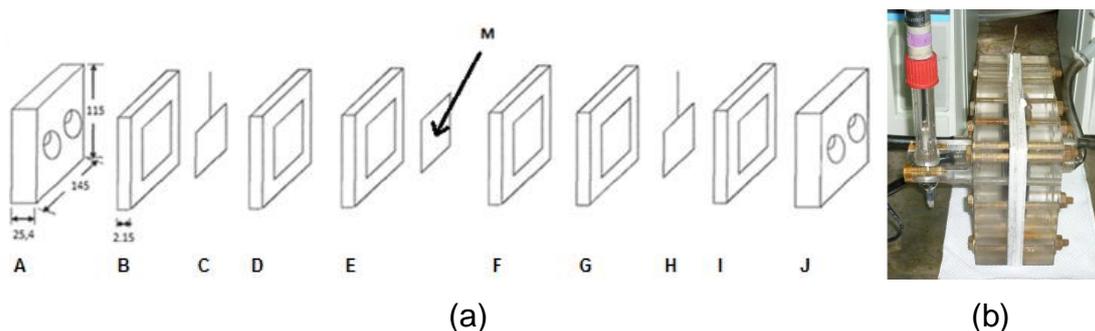


Figura 17. Representación de la celda electrolítica: (a) Esquemática, A y J=Placas de policarbonato, B, D, E, F, G e I=láminas de teflón, C=Ánodo (Pt, Pt/Pt, Pt/Rh, Pt/Ru), H=Cátodo (Pt) y M= Membrana de Nafión [5] y (b) Configuración sándwich.

En la Figura 18 se muestra el arreglo de todo el sistema de reacción.

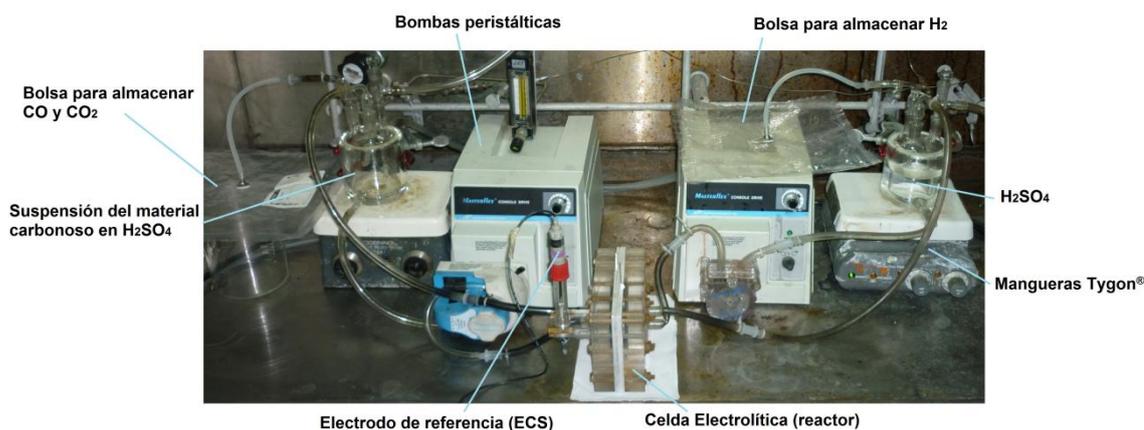


Figura 18. Sistema de reacción empleado para la conversión electroquímica de coque de petróleo.

En la Figura 18 se pueden observar los componentes básicos del sistema de reacción: (i) celda de vidrio con suspensiones de carbón activado o de coque de petróleo en ácido sulfúrico, preparadas mezclando 17 gramos del material carbonoso con 200 ml de ácido sulfúrico 1 M y (ii) celda de vidrio con 110 ml de solución de ácido sulfúrico 1 M. Ambas celdas fueron conectadas a un baño termostático marca Thermo Haake, modelo K20 para poder mantener una temperatura constante igual a $(40,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ (se usaron dos celdas para poder

obtener por separado los productos gaseosos derivados de la reacción). Adicionalmente fueron empleadas bombas peristálticas marca Masterflex[®] modelo L/S[®] 77800-62, que bombearon las soluciones de los recipientes contenedores al reactor. El sistema colector de productos gaseosos consistió en dos bolsas inertes marca TEDLAR de 1,6 L de capacidad máxima conectadas cada una a las celdas de vidrio. La celda electrolítica se basó en un arreglo tipo sándwich (como ya se ha dicho anteriormente) con mangueras Tygon[®] que permitieron la circulación de los componentes líquidos y gaseosos a través del sistema de reacción.

5.3 Preparación y caracterización de los diferentes materiales anódicos

Con el objeto de evaluar el efecto de los distintos materiales anódicos en el proceso de conversión electroquímica de coque de petróleo, se prepararon tres diferentes materiales anódicos, galvanostáticamente. Los ánodos empleados fueron Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh. La preparación de la solución de electrodeposición se hizo, según las metodologías reportadas [5, 33-35] disolviendo una cantidad determinada de la sal del metal a electrodepositar (H_2PtCl_6 99,9+ %, RuCl_3 100 % y RhCl_3 100 %, todas marca Aldrich) para lograr las concentraciones señaladas en la Tabla 3, en una disolución de ácido clorhídrico 1 ó 2 M (37 % marca Riedel - de Haën), calentando a 80 °C para facilitar la disolución de la sal. Una vez preparadas las soluciones de los metales, se aplicaron los valores de corrientes catódicas reportadas en la Tabla 3 durante el tiempo referenciado; empleando para ello una malla de Pt ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) como electrodo de trabajo y una lámina de Pt ($4 \times 2 \text{ cm}^2$) como contraelectrodo. Al finalizar la electrodeposición se pesaron los electrodos (balanza marca OHAUS, modelo Adventurer Pro[®]) para poder determinar la cantidad del metal depositado. Es importante resaltar que se empleó la misma metodología de electrodeposición para cada material anódico en términos de corriente, temperatura y tiempo de electrodeposición (Tabla 3).

Tabla 3. Parámetros experimentales para la electrodeposición de Pt, Ru y Rh sobre Pt bajo condiciones galvanostáticas [5, 33-35].

Parámetros	Pt	Ru	Rh
Sal	H ₂ PtCl ₆	RuCl ₃	RhCl ₃
Medio electrolítico	HCl 2 M	HCl 1 M	HCl 1 M
Concentración de la sal (mol L ⁻¹)	0,072	0,04	0,04
Temperatura electrodeposición (°C)	25	25	25
Corriente (mA)	1000	1000	1000
Tiempo (min)	15	15	15

Finalmente, los ánodos preparados (Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh) se caracterizaron por medio de la técnica de voltametría cíclica utilizando ventanas de potencial desde -0,685 a 0,8 y -0,5 a 1,3 (Pt); -0,5 a 1,0 (Pt/Pt) y -0,5 a 0,6 V vs ECS (Pt/Ru y Pt/Rh). El proceso de deposición electroquímica se resume en la Figura 19.

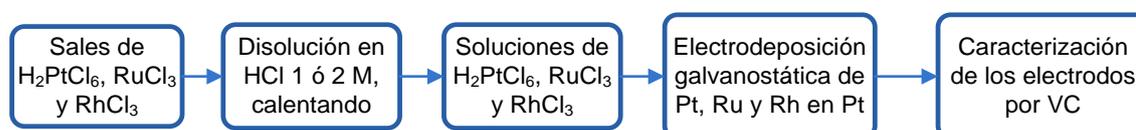


Figura 19. Representación esquemática del proceso de electrodeposición para la preparación de los electrodos de Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh.

5.4 Evaluación de los diferentes ánodos en el sistema de reacción

Una vez preparados los diferentes materiales anódicos, se prosiguió a evaluarlos en el sistema de reacción (Figura 18); empleando métodos galvanostáticos y potencioestáticos. Su evaluación se hizo con la finalidad de determinar el efecto del material anódico en el proceso de conversión electroquímica de suspensiones de coque de petróleo.

Inicialmente se realizaron voltametrías cíclicas (VC), cronoamperometrías (CA) y cronopotenciometrías (CP) con H₂SO₄ 1 M, para cada uno de los electrodos empleando un Potenciostato-Galvanostato marca Gamry instruments, modelo DHC2. Las voltametrías cíclicas se realizaron a diferentes ventanas de potenciales: -0,685 a 0,8 y -0,5 a 1,3 V vs ECS (Pt); -0,5 a 1,0 V vs ECS (Pt/Pt) y -0,5 a 0,6 V vs ECS (Pt/Ru y Pt/Rh). Para las cronopotenciometrías se aplicaron corrientes de 5,4; 20,5 y 540 mA y para las cronoamperometrías se aplicaron potenciales de 1,3; 1,5 y 1,6 V vs ECS (Pt), 1,0; 1,3 y 1,5 V vs ECS (Pt/Pt y Pt/Ru) y 1,0 y 1,3 V vs ECS (Pt/Rh). Las diferencias en las ventanas de potenciales y en los valores de potenciales aplicados, se deben a que la generación de sobrepotencial dificultó el poder trabajar con los mismos valores de potenciales para cada uno de los electrodos.

Los valores de corrientes y potenciales aplicados se tomaron como referencia del trabajo de Camejo [31]. En el caso de las corrientes se tomaron como referencia los valores de densidades de corrientes reportados y, con el área geométrica del electrodo de trabajo (malla de Pt) determinada por medio de la ecuación 17, se calcularon las diferentes corrientes a aplicar. Esto se resume en la Tabla 4.

$$A = 2\pi rln \quad (17),$$

dónde: $r = 0,025$ cm; $l = 5$ cm y n (número de alambres de la malla) = 172

Tabla 4. Valores de corriente aplicada en las cronopotenciometrías, determinados según las densidades de corrientes reportadas [31] y el área geométrica del electrodo de trabajo de malla de platino.

Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	Área geométrica del electrodo (cm ²)	Corriente calculada (mA)
0,040		5,4
0,152	135,09	20,5
4,000		540,4

El sistema blanco (referencia) de carbón activado y de coque de petróleo, consistió en agitar durante 4 horas las suspensiones del material de concentración $0,085 \text{ g ml}^{-1}$ en ácido sulfúrico 1 M ; ese valor de concentración se tomó como referencia del trabajo de Camejo [31]. De esos sistemas, se analizaron los productos líquidos, sólidos y gaseosos para poder determinar el efecto del medio electrolítico ácido en la oxidación de dichos materiales carbonosos. En la Tablas 5 se indican las condiciones experimentales mediante las cuales se llevó a cabo el proceso de conversión electroquímica de las suspensiones acuosas de carbón activado y coque de petróleo.

Tabla 5. Parámetros experimentales utilizados para llevar a cabo la conversión electroquímica del carbón activado y coque de petróleo potenciostática y galvanostática.

[Material] (g ml^{-1})	[H_2SO_4] (mol L^{-1})	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (h)	Tamaño		I (mA)	E (V vs ECS)			
				partícula (μm)			Pt	Pt/Pt	Pt/Ru	Pt/Rh
				Carbón	Coque					
0,085	1	40	4	6-116	<53-	5,4	1,3	1,0	1,0	1,0
					106	20,5	1,5	1,3	1,3	1,3
					540	1,6	1,5	1,5	-	

5.5 Análisis de los productos de reacción

Con el objeto de determinar la eficiencia de la reacción y el efecto del proceso electroquímico en el material carbonoso, se procedió a realizar el análisis de los productos gaseosos, líquidos y sólidos mediante diferentes técnicas, tal y como se describe a continuación.

5.5.1 Análisis de los productos gaseosos

La cuantificación de los productos gaseosos se realizó mediante la técnica de cromatografía de gases (GC). Para ello se utilizó un cromatógrafo marca Agilent Technologies, modelo 7890A. En él se analizaron los gases anódicos (CO y CO_2) y

catódicos (H_2) almacenados en las bolsas inertes mediante la circulación de una corriente de gas inerte (2 ml min^{-1} , N_2 99,99 % marca AGA gas C.A.) que permitió el arrastre de los productos gaseosos desde las celdas hacia las bolsas, durante las 4 horas de las reacciones de cronoamperometrías y cronopotenciometrías. La calibración del sistema se realizó mediante el método de normalización de área, para lo cual se usó una mezcla de gases patrones de composición porcentual determinada. El análisis de los gases CO y CO_2 se realizó mediante un detector de conductividad térmica (TCD, de sus siglas en inglés *Thermal Conductivity Detector*) y columnas micro-empacadas de $7' \times 1/16''$ y $4' \times 1/16''$, respectivamente; y para el gas H_2 se empleó un detector TCD auxiliar y dos columnas micro-empacadas de $9' \times 1/16''$ y $5' \times 1/16''$, fijando una temperatura auxiliar a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ para analizar todos los gases. Lo dicho anteriormente se muestra en la Figura 20.

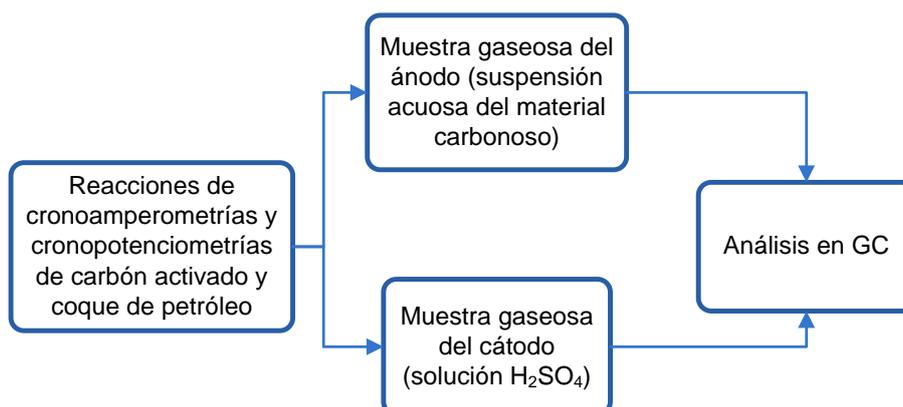


Figura 20. Proceso de cuantificación de los productos gaseosos de las suspensiones acuosas de carbón activado y coque de petróleo, realizado empleando bolsas inertes como medio de recolección de muestra.

5.5.2 Análisis de los productos líquidos

La identificación y semicuantificación de los productos líquidos se realizó mediante la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Se utilizó un cromatógrafo marca Agilent Technologies, modelo 6890N y un espectrómetro de masas de la misma marca, modelo 5973Inert. Para el análisis de

los compuestos líquidos se realizaron extracciones por triplicado de 125 ml de la solución acuosa obtenida (filtrada) después de las reacciones de cronoamperometrías y cronopotenciometrías en 15 ml de diclorometano (99,5 % marca EM SCIENCE) agregándole 2 gramos de NaCl, para garantizar que todos (o en su defecto la gran mayoría) los compuestos a generarse como consecuencia de las reacciones de conversión pasaran a la fase orgánica. Los tres extractos fueron luego unificados (para un volumen total de 45 ml de CH₂Cl₂) y sometidos a un proceso de evaporación con N₂ hasta obtener un volumen final aproximado de 1 ml, el cual luego se examinó en el equipo GC-MS. El análisis se llevó a cabo de modo splitless (sin división del flujo de la muestra entre la columna y el venteo) utilizando una columna WCOT ULTIMETAL CP SIL PAH-CB de dimensión 25 m x 0,25 mm x 0,12 mm, una rampa de calentamiento del horno de 10 °C min⁻¹ con una temperatura inicial de 40 °C y final de 270 °C y a un rango de masas de 35 a 500 uma. Esto se resume en la Figura 21.

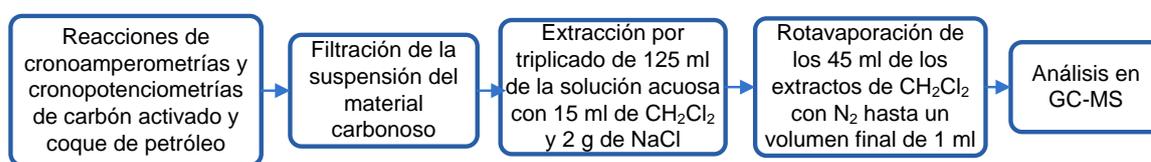


Figura 21. Proceso de cuantificación de los productos líquidos derivados del proceso de conversión electroquímica de las suspensiones acuosas de carbón activado y coque de petróleo.

5.5.3 Análisis de los productos sólidos

5.5.3.1 Caracterización del material carbonoso

Con la finalidad de determinar el efecto del proceso electroquímico en el material carbonoso se emplearon al inicio y al final de las reacciones, las técnicas de caracterización mencionadas en la Tabla 6.

Tabla 6. Técnicas de caracterización empleadas para el análisis del contenido metálico, elemental, propiedades estructurales y texturales de las muestras de carbón activado y coque de petróleo.

Técnica instrumental	Propiedad determinada	Descripción
Adsorción de CO ₂ y N ₂	Área superficial y volumen de poro	Para la adsorción de N ₂ y CO ₂ se utilizaron los equipos Micromeritics TriStar 3000 y Micromeritics ASAP 2020, respectivamente.
DRX	Estructura	Patrones de difracción obtenidos mediante equipo marca PANalytical modelo X'Pert PRO empleando como fuente de rayos X un ánodo de Cu.
MEB-EDS	Identificación y semicuantificación elemental	Equipo marca FEI modelo QUANTA 250 FEG y detector de EDS marca EDAX.
FRX-WD	Contenido metálico y de azufre	Equipo de longitud de onda dispersiva (WD) marca PANalytical modelo AXIOS petro, con tubo emisor de rayos X de Rh y potencia de 4 KW. Las muestras se analizaron mediante la preparación de pastillas con grafito.
ICP-OES	Cuantificación del contenido metálico	Equipo marca Varian, Inc. modelo ICP-OES. Obtención de la solución para análisis mediante digestión completa del material carbonoso.
Análisis elemental	Porcentaje en peso de carbono y azufre	Equipo marca LECO modelo CS600.

5.5.3.2 Determinación de la formación de grupos funcionales ácidos en la superficie del material carbonoso

Adicional a las técnicas de caracterización ya mencionadas, se analizó la formación de grupos funcionales ácidos (GFA) en la superficie del material carbonoso mediante una titulación Boehm [36, 37] empleando para ello ácido clorhídrico 0,05 M e hidróxido de sodio 0,05 M (99 % marca Riedel-de Haën). El proceso consistió en agitar durante 24 horas una suspensión de 1 gramo del material con 50 ml de NaOH 0,05 M. Luego se filtró y conservó el líquido, del cual se tomó una alícuota de 10 ml a la cual se le agregaron posteriormente 20 ml de HCl 0,05 M. Esta última solución de 30 ml se tituló finalmente, con NaOH 0,05 M para determinar así el número de moles de los grupos funcionales ácidos formados en la superficie del material carbonoso, empleando la siguiente ecuación [36, 37]:

$$n_{GFA} = [B]V_b - ([HCl]V_{HCl} - [NaOH]V_{NaOH}) \frac{V_b}{V_a} \quad (18),$$

donde:

n_{GFA} : moles de grupos funcionales ácidos

[B]: concentración de la base mezclada con el material = 0,05 M

V_b : volumen de la base mezclada con el material = 50 ml

[HCl]: concentración del ácido = 0,05 M

[NaOH]: concentración de la base = 0,05 M

V_{HCl} : volumen de ácido agregado a la alícuota = 20 ml

V_{NaOH} : volumen de base agregado en la titulación

V_a : volumen de la alícuota = 10 ml

Cabe destacar que la solución de NaOH 0,05 M se estandarizó con ftalato ácido de potasio (99,9 % marca Riedel-de Haën), y luego esta solución se utilizó para estandarizar la solución de HCl 0,05 M; las cuales se hicieron por triplicado. Cada titulación se hizo hasta la neutralización de las soluciones ácidas de las muestras (hasta pH igual a 7), utilizando para ello un pHmetro marca Thermo,

modelo Orion 4-star. El proceso mencionado anteriormente se muestra de forma resumida en la Figura 22.

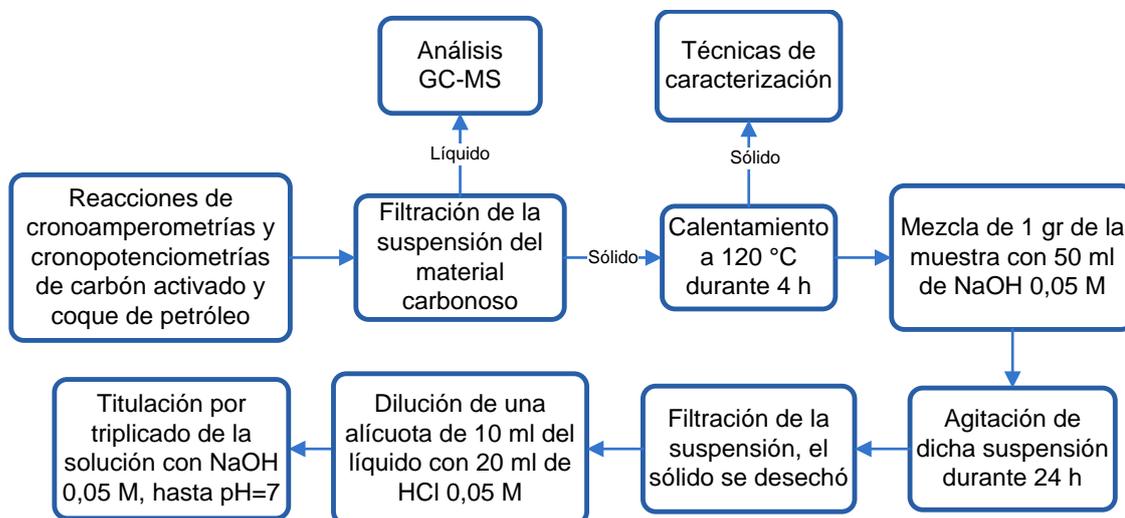


Figura 22. Representación esquemática del procedimiento realizado para la determinación de la formación de los grupos funcionales ácidos en la superficie del material carbonoso.

6 RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1 Diseño y construcción de la celda de reacción

El diseño y construcción de la celda electrolítica se basó al descrito por Botte [5], con algunas modificaciones en las dimensiones de los materiales empleados y con una adaptación de un tubo de vidrio para conectar un electrodo de referencia. La celda construida se encuentra constituida por seis láminas de teflón (115 x 144 mm² y 2,15 mm de espesor), dos placas de policarbonato (115 x 145 mm² y 25,4 mm de espesor), una membrana de Nafión 117 (5 x 5 cm²) y los electrodos de malla (5 x 5 cm²) de Pt (cátodo) y Pt, Pt/Pt, Pt/Ru, Pt/Rh (ánodo). El sistema se dispuso en una configuración tipo sándwich en la cual los electrodos y la membrana se situaban en el centro de cada par de láminas de teflón quedando en una disposición paralela entre sí y separados por la membrana de Nafión, la cual fue escogida como membrana de separación debido a que permite un buen intercambio iónico, posee una alta conductividad eléctrica, y buena estabilidad química y térmica además de una baja permeabilidad de gases [38]. Las placas de plexiglás permitieron cerrar externamente el ensamblaje de toda la celda y el espacio en su interior permitió la distribución regular del flujo de las soluciones (de H₂SO₄ y de las suspensiones de los materiales carbonosos) en la superficie de los electrodos.

En la construcción, la adaptación de un electrodo de referencia de Calomel Saturado (ECS) a una de las placas de plexiglás se hizo para poder realizar las experiencias a potencial controlado. Dicha adaptación consistió, en la conexión de un tubo capilar desde la zona central de una de las placas hacia un tubo de vidrio de aproximadamente 1 cm de diámetro y 10 cm de longitud externo a la placa, en el cual se introducía el electrodo de referencia. Esto se puede observar en la Figura 17 (b) de la metodología experimental.

Una vez culminada la construcción de la celda, la misma fue puesta a prueba mediante la realización de una voltametría cíclica de Pt en H₂SO₄. Esta se presenta en la Figura 23.

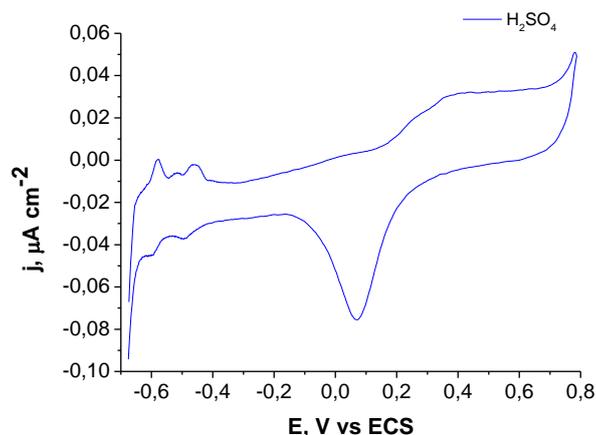


Figura 23. Voltametría cíclica de Pt (malla 5 x 5 cm²) en H₂SO₄ 1 M a 40 °C, 50 mV s⁻¹ y una ventana de potencial de -0,685 a 0,8 V vs ECS.

En el voltograma de la Figura 23 se puede observar en el rango de potencial de -0,6 a -0,4 V vs ECS, los dos picos característicos correspondientes al proceso de adsorción/desorción de hidrógeno en el platino policristalino en electrolitos acuosos ácidos [39, 40]. Así mismo se puede observar la zona de adsorción/desorción de oxígeno (rango de 0 a 0,4 V vs ECS) y la región de la doble capa entre -0,4 y -0,2 V vs ECS. A partir del voltamograma obtenido se pudo comprobar que la celda fabricada y todos sus componentes funcionaban de una manera adecuada, lo cual permitirá emplearla en la evaluación de las reacciones a estudiar en este trabajo.

6.2 Preparación de los diferentes materiales anódicos

Luego del proceso de electrodeposición realizado galvanostáticamente, se procedió a pesar los diferentes materiales anódicos (Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh) para poder determinar la eficiencia del proceso de electrodeposición para cada metal depositado; empleando para ello las ecuaciones 19 a 22. En la Tabla 7 se muestran las eficiencias de las reacciones de electrodeposición así como las masas de los metales depositados en el electrodo de Pt.

$$\%Eficiencia = \frac{m_{depositada}}{m_{teórica}} \times 100 \quad (19)$$

$$m_{depositada} = m_{final} - m_{inicial} \quad (20)$$

$$m_{teórica} = \frac{QM}{nF} \quad (21)$$

$$Q = It \quad (22),$$

con:

$m_{depositada}$ = masa del electrodo correspondiente a la sustancia depositada (g)

$m_{inicial}$ = masa del electrodo de Pt antes del proceso de electrodeposición (g)

m_{final} = masa del electrodo de Pt luego del proceso de electrodeposición (g)

$m_{teórica}$ = masa teórica de la sustancia depositada (g), calculada con la expresión matemática de la Ley de Faraday de la electrólisis.

Q = carga eléctrica total que pasó por la solución (C)

M = masa molar de la sustancia (g mol^{-1})

n = n° de valencia de la sustancia como ión en la solución

F = constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$)

I = corriente aplicada en el proceso de electrodeposición (A)

t = tiempo de duración del proceso de electrodeposición (s)

Tabla 7. Eficiencias de los procesos de electrodeposición y masas de los metales depositados en el electrodo de Pt.

Electrodos	Metal depositado	Eficiencia (%)	Masa depositada (g)
Pt/Pt	Pt	87,2	0,2644
Pt/Ru	Ru	17,5	0,0550
Pt/Rh	Rh	45,7	0,1463

Los ánodos preparados (Pt/Pt, Pt/Rh y Pt/Ru) se caracterizaron posteriormente mediante voltametría cíclica. La Figura 24 muestra las señales de VC obtenidas para cada ánodo.

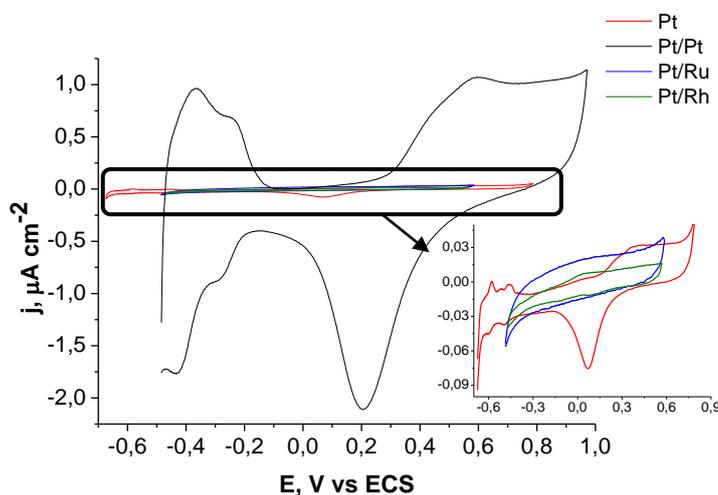


Figura 24. Voltametrías cíclicas en H_2SO_4 1 M, a $40\text{ }^\circ\text{C}$, 50 mV s^{-1} , electrodo secundario de malla de Pt ($5 \times 5\text{ cm}^2$) y de los distintos ánodos a diferentes ventanas de potenciales: — Pt de -0,685 a 0,8; — Pt/Pt de -0,5 a 1,0; — Pt/Ru de -0,5 a 0,6 y — Pt/Rh de -0,5 a 0,6 V vs ECS.

En la Figura 24 se puede observar que las ventanas de potenciales son diferentes para cada electrodo (salvo los casos de Pt/Ru y Pt/Rh), debido a que los valores de potenciales anódicos establecidos inicialmente para el electrodo de Pt, se vieron modificados con los otros electrodos por la generación de sobrepotencial, como consecuencia de las altas corrientes generadas por el proceso de evolución de oxígeno; lo cual conllevó a trabajar con potenciales anódicos menores a medida que se empleaba un electrodo diferente (Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh). Esto se debe a las diferentes actividades catalíticas que poseen dichos metales en la reacción de evolución de O_2 , la cual sigue el orden (para el caso de los metales aquí empleados) $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pt}$ [41, 42], teniéndose que el platino puro es el menos catalítico para dicha reacción y que aun cuando la composición metálica mayoritaria de todos los

electrodos es el platino, la presencia de los otros metales (aunque sea en poca proporción) modifica las propiedades de los electrodos preparados.

En las señales de la voltametría del ánodo de Pt/Pt se observan los picos característicos del proceso de adsorción/desorción de hidrógeno y de oxígeno en el platino policristalino en electrolitos ácidos [39, 40]. Las densidades de corrientes correspondientes a dichos picos son mayores a las densidades de los picos observados para el Pt puro, debido al incremento del área superficial específica del electrodo como consecuencia del proceso de electrodeposición. Adicionalmente se aprecia que las densidades correspondientes al Pt/Pt son mayores a las densidades de los otros materiales anódicos en la solución ácida, debido quizás a la mayor masa depositada de este metal (además de una mayor área expuesta) en comparación a la cantidad de los otros metales depositados en la malla de Pt (Tabla 7).

La deposición de Ru en la malla de Pt se hizo a partir de la sal RuCl_3 tomando como referencia las metodologías reportadas por Park y col. [33] y Zheng y col. [34], quienes perseguían la deposición de RuO_2 en una lámina de Ti; es por ello que se realizaron ciertas modificaciones en los parámetros experimentales listados en la Tabla 3 (como la corriente aplicada y el tiempo de electrodeposición, los cuales fueron menores a los reportados [33, 34]) dado que la finalidad era la deposición de rutenio elemental en el electrodo de platino. Park y col. [33] observaron mediante DRX que al final del proceso obtuvieron la electrodeposición de Ru y RuO_2 en Ti, infiriendo en la complejidad del mecanismo de deposición del RuO_2 . Al comparar la forma del voltagrama de Ru obtenido (Figura 24) con el reportado por Zheng y col. [34], se observa que la forma de ambos es muy similar; es decir, ambos se caracterizan por poseer una forma rectangular, teniéndose que las grandes densidades de corrientes catódicas (en aprox. $-0,5 \text{ V}$) y anódicas (en $0,6 \text{ V}$) corresponden a la evolución de H_2 y O_2 , respectivamente. Es por ello, que es altamente probable que luego del proceso de electrodeposición se haya obtenido un electrodo compuesto mayoritariamente por RuO_2 , más que Ru elemental; por la similitud del voltagrama de Ru de la Figura 24 con el reportado por Zheng y col. [34],

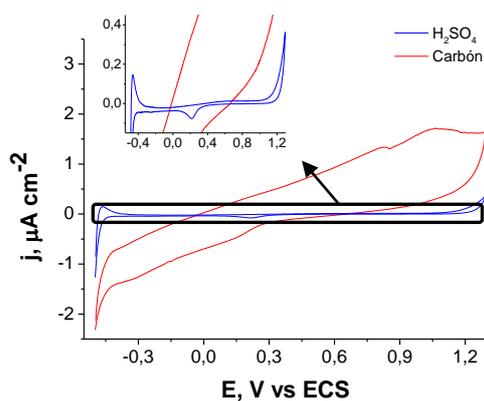
en lugar del reportado para Pt/Ru en H_2SO_4 [43]. En la Figura 24 se puede notar la desaparición de los picos característicos del proceso de adsorción/desorción de hidrógeno y de oxígeno del platino policristalino, indicando que efectivamente se produjo la electrodeposición de ambos metales (Ru y Rh) en la malla de Pt, observándose en el voltagrama del Rh una leve formación de un pico alrededor de 0,05 V, el cual corresponde a la formación del óxido $\text{Rh}(\text{OH})$ en la superficie del electrodo de Pt/Rh [44].

6.3 Carbón activado

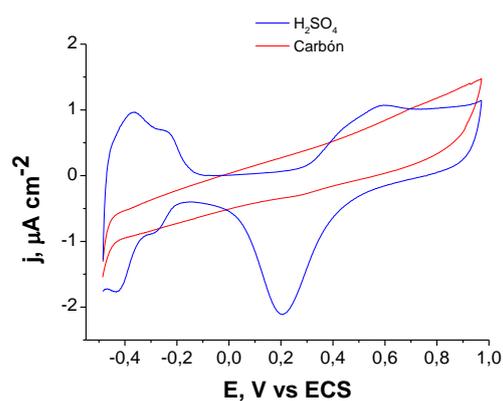
6.3.1 Ensayos electroquímicos

6.3.1.1 Voltametría cíclica

A continuación se presentan las voltametrías cíclicas de los diferentes materiales anódicos (Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh) y de las suspensiones de carbón activado en H_2SO_4 .



(a)



(b)

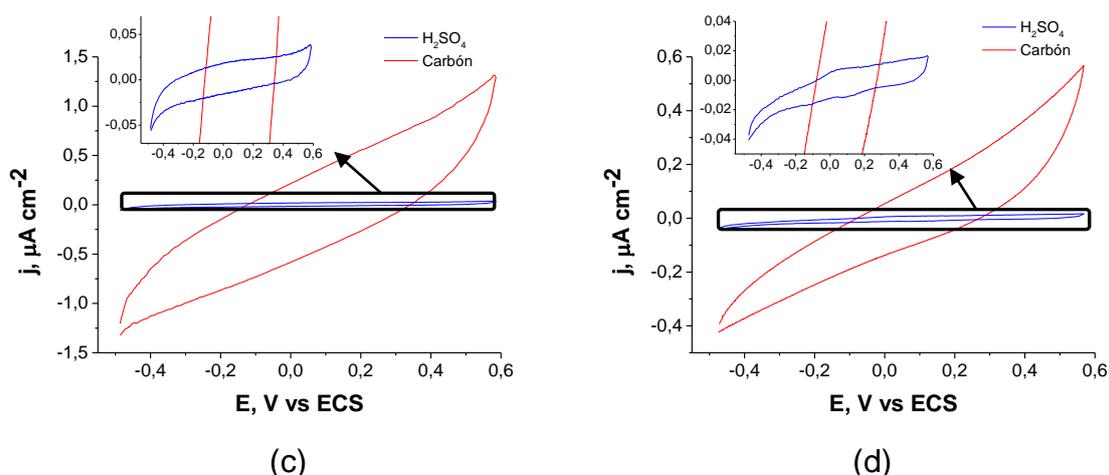


Figura 25. Voltametrías cíclicas de las suspensiones de carbón activado $0,085 \text{ g ml}^{-1}$ en H_2SO_4 1 M, de tamaño de partícula $6 - 116 \text{ }\mu\text{m}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 mV s^{-1} , electrodo secundario de malla de Pt ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) y de los distintos ánodos a diferentes ventanas de potenciales (a) Pt de $-0,5$ a $1,3$ (b) Pt/Pt de $-0,5$ a $1,0$ (c) Pt/Ru de $-0,5$ a $0,6$ y (d) Pt/Rh de $-0,5$ a $0,6 \text{ V vs ECS}$.

En la Figura 25 se puede observar que para todos los voltagramas, las densidades de corrientes anódicas y catódicas de las suspensiones de carbón activado son mayores a la de los blancos, salvo para el caso del Pt/Pt. Autores como Murphy y Bockris [45] sugieren que las densidades de corrientes anódicas de los materiales carbonosos observadas en los voltagramas, se deben a la disolución de iones metálicos (tales como el hierro) y compuestos orgánicos más que a la formación de óxidos superficiales; lo cual se hace más significativo por el efecto de la abrasión mecánica que tiene lugar durante el proceso de agitación.

Para el electrodo de Pt/Pt se observa que las corrientes anódicas y catódicas del carbón son ligeramente mayores y menores a las del blanco, respectivamente y que a su vez, éstas son similares a las producidas por el mismo material con el Pt. Aunque las densidades de corrientes del Pt/Pt en H_2SO_4 sean mayores a las obtenidas por el Pt en H_2SO_4 (por el proceso de deposición), no se observa lo mismo para las densidades de las suspensiones del carbón obtenidas con ambos electrodos; lo cual está en acuerdo con lo reportado por Patil y col. [4] quienes encontraron que la electrooxidación del material depende más de la

superficie de las partículas del mismo, que del área superficial del electrodo. También es probable que esa caída en la densidad de corriente observada para el material carbonoso, se deba a la caída parcial del área superficial expuesta del electrodo como consecuencia de la probable deposición de las partículas del sólido en el mismo.

Por lo general se observa que las densidades de corrientes de las suspensiones del carbón activado presentan un comportamiento resistivo, lo cual se le pudiera atribuir a la presencia de las partículas del sólido no conductor (carbón) dispersadas en el medio electrolítico, lo que pudiera dificultar el intercambio iónico en la solución.

6.3.1.2 Cronoamperometrías

En la Tabla 8 se muestran las densidades de carga del electrolito y de las suspensiones de carbón activado para cada valor de potencial y material anódico, al igual que las densidades netas del carbón (sustracción suspensiones de carbón-electrolito) determinadas mediante las áreas bajo las curvas de las señales de las reacciones de cronoamperometrías de los gráficos mostrados en la Figura A1, en el apéndice. Las unidades de las densidades de carga del electrodo de Pt difieren de las unidades de los demás electrodos, debido a que los valores de las densidades del Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh se normalizaron por las masas obtenidas para cada uno de ellos en el proceso de electrodeposición, para que de esta forma dichos valores de densidades fueran independientes de los diferentes valores de masas obtenidos.

Tabla 8. Densidades de carga del electrolito ácido, de las suspensiones de carbón activado y de las resultantes de la diferencia de ambos valores (suspensiones de carbón menos electrolito).

Condición (V vs ECS)	Densidad de carga				
	Pt ($\mu\text{C cm}^{-2}$)	Pt/Pt	Pt/Ru ($\mu\text{C g}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	Pt/Rh	
H ₂ SO ₄	1,0	-	0,0609	0,1164	0,0854
	1,3	0,0071	0,1982	0,4873	1,0943
	1,5	0,0439	0,8843	2,5545	-
	1,6	0,4573	-	-	-
Carbón	1,0	-	0,1619	0,8655	0,4997
	1,3	0,0331	0,2833	1,3091	0,8694
	1,5	0,0530	0,4414	4,4491	-
	1,6	0,1683	-	-	-
Diferencia (carbón - H ₂ SO ₄)	1,0	-	0,1010	0,7491	0,4142
	1,3	0,0260	0,0851	0,8218	-0,2249
	1,5	0,0091	-0,4429	1,8945	-
	1,6	-0,2890	-	-	-

En la Tabla 8 se puede apreciar para cada ánodo, que un incremento del potencial viene acompañado por un incremento en la densidad de carga obtenida, tanto para el electrolito ácido como para el carbón activado, lo cual está relacionado con la cantidad de la especie (electrolito o carbón) que está siendo convertida. En el caso del electrolito dicho incremento de las densidades con el potencial se debe probablemente a la evolución de oxígeno ya que, como bien se sabe, la electrólisis del agua se ve favorecida a valores de potenciales de oxidación altos, y en el caso del material carbonoso, esa tendencia de aumento se debe posiblemente a la oxidación de las diferentes especies que componen la matriz carbonosa heterogénea, cada una de las cuales reacciona ante los diferentes valores de potenciales aplicados. También se nota para cada electrodo, que generalmente a bajos valores de potenciales se ve favorecida la conversión del material carbonoso frente a la oxidación del electrolito (por poseer mayores densidades de carga),

mientras que para los valores de potenciales más altos ocurre lo contrario (denotado por los valores negativos de carga en la diferencia carbón-electrolito). De acuerdo a lo reportado (y antes dicho) la electrólisis del agua se lleva a cabo a un potencial termodinámico teórico de 1,5 V vs ECS y asistido electroquímicamente por el material carbonoso se produce a un potencial teórico de 0,45 V vs ECS [21, 23]. Así mismo, a valores de potenciales altos, se produce una disminución de las densidades de corrientes generadas por los materiales carbonosos, como consecuencia de la formación de especies superficiales en la forma de fragmentos alifáticos (mediante un mecanismo tipo Kolbe) que pasivan el material hacia su electrooxidación [21, 23]; cabe la posibilidad de que ello sea una causa de la disminución de la conversión del carbón con respecto a la del electrolito a los altos valores del potencial.

El Pt/Ru es una excepción a lo antes discutido, ya que con este electrodo se observa que un incremento del potencial favorece más la conversión del material que la del electrolito (las densidades de carga del carbón son mayores que las del electrolito). Se sabe que la formación de compuestos hidrocarburos superficiales desactivan el material hacia su electrooxidación [21, 23]; es por ello, que probablemente con el electrodo de Pt/Ru no se alcanza la rápida evolución de los compuestos superficiales hacia la formación de especies hidrocarburos, lo cual explicaría que aún para el valor del potencial de oxidación más alto, las densidades de carga del material son mayores a las del electrolito (no se produce la desactivación del material a altos potenciales).

En la comparación de todos los materiales anódicos (para 1,3 V) se observa que en las diferencias carbón-electrolito se obtienen las mayores densidades de carga para el electrodo Pt/Ru y las menores para Pt/Rh, indicando que con el primero se alcanza una mayor conversión del carbón, puesto que las densidades de dichas diferencias están asociadas directamente con la conversión del material (en comparación a las densidades de las suspensiones de carbón, en las cuales se tiene una mezcla de electrolito y carbón). Estas observaciones están en acuerdo con lo reportado por Patil y col. [4], quien obtuvo entre sus resultados que el Pt/Ru es el

segundo mejor electrodo (entre Pt/Ir, Pt/Rh, Pt y Pt en Ti) en llevar a cabo la electrooxidación del carbón mineral y que el Pt/Rh es el menos favorable para llevar a cabo dicho proceso (por la obtención de las menores densidades del material). La comparación de los materiales anódicos no se pudo establecer a otros valores de potenciales, dado que la generación de sobrepotencial con la aplicación de Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh, en especial para este último, no permitió que se pudiera trabajar con los mismos valores de potenciales para cada material anódico. Una de las causas principales de la generación del sobrepotencial puede estar asociada a la rápida evolución de O₂ dado que se ha reportado [41, 42] que las actividades catalíticas que poseen los metales aquí empleados en la reacción de evolución del gas mencionado sigue el orden Ru > Rh > Pt, del cual aún cuando el Ru es el más catalítico hacia dicha reacción, con el no se observa el elevado sobrepotencial (como es el caso del Pt/Rh) debido a que la cantidad depositada de éste metal en la malla de Pt es menor a la obtenida con el Rh (Tabla 7).

Al final, se concluye que por lo general a bajos valores de potenciales se obtienen mayores densidades de cargas del material y a elevados valores son mayores las densidades del electrolito. También que a 1,3 V el electrodo Pt/Ru es el más favorable para llevar a cabo la electrooxidación del carbón y el Pt/Rh el menos favorable.

I. Análisis de los productos gaseosos

En la Figura 26 se presentan los resultados obtenidos del análisis de los productos gaseosos derivados de las reacciones de CA con la aplicación de los diferentes potenciales de cada material anódico del carbón activado y de la muestra sometida a agitación durante 4 horas en H₂SO₄ 1 M sin perturbación electroquímica (blanco).

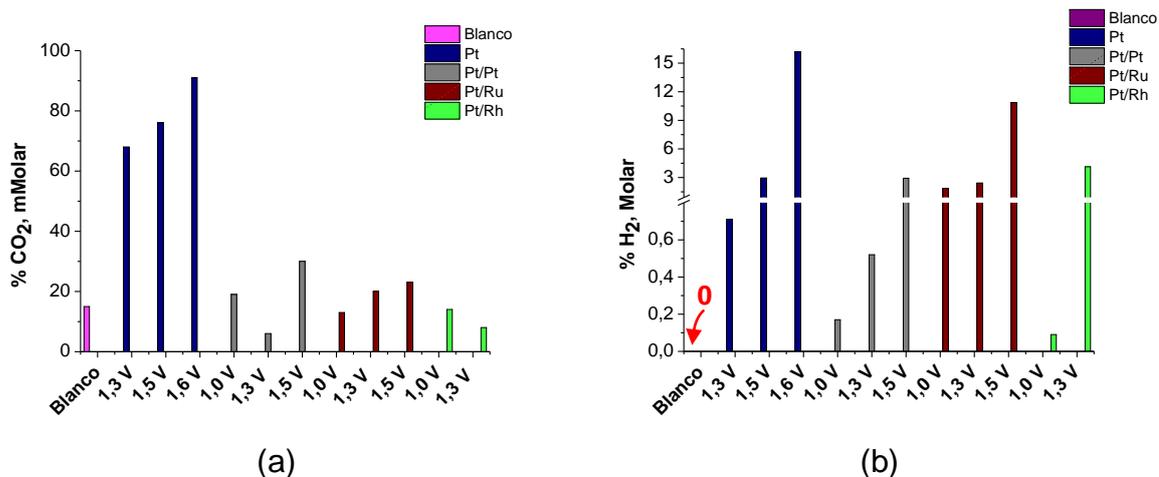


Figura 26. Productos gaseosos (a) CO₂ y (b) H₂ de la muestra de carbón activado blanco y de las muestras derivadas de las reacciones de cronoamperometrías de las suspensiones de carbón activado 0,085 g ml⁻¹ en H₂SO₄ 1 M a 40 °C para cada material anódico: Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh, V vs ECS y electrodo secundario de malla de Pt.

En la Figura 26 (a) se puede observar que para los electrodos Pt y Pt/Ru, un incremento de los potenciales de oxidación conlleva a un incremento en la producción de CO₂, pero que para el Pt/Pt y Pt/Rh se obtiene una caída de esa tendencia de aumento con 1,3 V. También se puede apreciar que de todas las condiciones de potenciales para cada ánodo, sólo se produce la conversión del carbón hacia CO₂ para Pt (para todos los potenciales), Pt/Pt (para 1,0 y 1,5 V) y Pt/Ru (para 1,3 y 1,5 V), dado que la producción de CO₂ relativa a estas condiciones (oxidación electroquímica) es mayor a la del blanco (oxidación química producida por el medio electrolítico). Para esos casos, las densidades de carga observadas en la Tabla 8, están relacionadas con la directa conversión del carbón a CO₂; pero las densidades relativas al ánodo de Pt/Rh y a las demás condiciones de potenciales de Pt/Pt y Pt/Ru están asociadas con reacciones colaterales como la evolución de O₂ (como resultado de la electrooxidación del electrolito). El que no se haya logrado la conversión del carbón hacia CO₂ con el electrodo de Pt/Rh está en acuerdo con lo reportado por Botte [5], en donde se infiere que el mencionado electrodo no es un buen catalizador para favorecer la electrooxidación del material carbonoso a CO₂.

En ninguno de los análisis de los productos gaseosos se detectó formación de CO. Se ha reportado [21, 23], que el porcentaje de producción de CO₂ con respecto al de CO es mucho mayor, debido a que los óxidos superficiales que se acumulan durante la electrólisis se descomponen predominantemente a CO₂ más que a CO; y cabe destacar que el porcentaje de CO₂ mostrado en la Figura 26 (a) es bastante bajo (unidades milimolares), por lo que se puede predecir una generación de CO bastante despreciable, en cada una de las reacciones.

Se observa en la Figura 26 (b) (la escala de la gráfica presenta una ruptura para poder examinar bien los valores más bajos), en los análisis de los perfiles de H₂, que para cada material anódico se produce un incremento progresivo del porcentaje de hidrógeno en función del potencial aplicado (siendo menos pronunciado para el ánodo Pt/Ru), lo cual es más significativo para el máximo valor del potencial de oxidación de cada material anódico. Esto está en acuerdo con la tendencia de los valores de las densidades de carga observada en la Tabla 8, a saber, a mayor potencial de oxidación se obtienen mayores densidades de carga tanto para el electrolito como para el carbón, sugiriendo una mayor electrooxidación de la especie y por ende una mayor producción de H₂, en especial para el valor de potencial más alto. Aún cuando se oxide electroquímicamente más una especie con respecto a la otra (carbón o electrolito, evidenciado en sus respuestas en densidades de carga) se obtiene para todos los casos H₂ como único producto gaseoso en el cátodo, como resultado del proceso de la electrólisis del agua; es por ello que se observa una tendencia de aumento del %H₂ con el potencial para cada ánodo.

Finalmente, se obtiene para el potencial de 1,3 V el siguiente orden de producción de CO₂: Pt > Pt/Ru > Pt/Rh > Pt/Pt, lográndose la conversión del material hacia CO₂ (para esa condición) con los electrodos Pt y Pt/Ru; resultando en general el Pt/Rh como el catalizador menos favorable para llevar a cabo la electrooxidación del carbón hacia dicho gas. Para el H₂ (a 1,3 V) se concluye el siguiente orden de producción: Pt/Rh > Pt > Pt/Ru > Pt/Pt.

II. Análisis de los productos líquidos

En la Tabla 9 se muestran los diferentes tipos de productos orgánicos obtenidos mediante un proceso de extracción líquido-líquido con CH_2Cl_2 de las suspensiones de carbón blanco (agitación en H_2SO_4 durante 4 h en el electrolito ácido sin perturbación electroquímica) y de las derivadas de la aplicación de los potenciales de oxidación establecidos para cada material anódico (1,5 V con Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y 1,3 V con Pt/Rh). La intención inicial era analizar los productos líquidos para cada ánodo bajo las mismas condiciones de potenciales, pero como con el electrodo de Pt/Rh no se pudo aplicar el potencial de 1,5 V (por la generación de sobrepotencial) se analizaron para este caso, los productos líquidos generados a 1,3 V.

Tabla 9. Compuestos obtenidos en los extractos de diclorometano de la muestra de carbón activado blanco y de las derivadas de las reacciones de cronoamperometrías.

Compuestos	Área (%)				
	Blanco	Pt	Pt/Pt	Pt/Ru	Pt/Rh
		1,5 V	1,5 V	1,5 V	1,3 V
Amidas	-	-	-	-	1,35
Esteres	78,67	58,44	40,3	100	-
Ftalatos	21,33	39,6	10,87	-	96,98
Hidrocarburos aromáticos	-	1,96	48,83	-	1,66

La oxidación química y electroquímica de materiales carbonosos, conlleva hacia la formación de óxidos (tales como grupos hidroxilos, carbonilos, ésteres, lactonas, peróxidos cíclicos, anhídridos o carboxílicos, siendo éstos los más predominantes) en la superficie del material carbonoso los cuales, al alcanzar una concentración de estado estacionario progresan posteriormente hacia la evolución de CO_2 (mediante un mecanismo tipo Kolbe) hasta la formación de hidrocarburos los

cuales desactivan el material carbonoso hacia su posterior electrooxidación; todo ello dependiendo de las condiciones de trabajo [21, 23, 46]. En la Tabla 9 se observa la generación de hidrocarburos aromáticos, amidas, ftalatos y ésteres, muchos de los cuales se corresponden con los reportados en trabajos en los que se empleó carbón mineral [28, 45]. Para los ánodos Pt, Pt/Pt y Pt/Rh se observa que el proceso de electrólisis permite la obtención de compuestos orgánicos adicionales a los del proceso de oxidación química debido al medio electrolítico (blanco), lo cual sugiere que las densidades de carga observadas (a esos potenciales) en la Tabla 8 están probablemente relacionadas con la conversión del carbón activado hacia la generación de CO₂ y de productos orgánicos, para todos esos electrodos menos para Pt/Rh, con el cual dichas densidades parecieran estar más relacionadas quizás con la formación de compuestos líquidos (se vio que con este ánodo no se logra la conversión del carbón hacia CO₂). Con el ánodo de Pt/Ru sólo se obtiene la producción de un único tipo de compuesto, el cual pudiera provenir del simple proceso de oxidación química por observarse también para el blanco, indicando que las densidades relacionadas a 1,5 V (Tabla 8) corresponden más a la formación de CO₂ que a la producción de compuestos orgánicos.

Para los materiales anódicos Pt/Ru y Pt/Rh, se puede apreciar en la Tabla 9 la ausencia de algunos de los compuestos obtenidos por el blanco, lo cual se le atribuye a la posible oxidación de algunos de esos compuestos hacia otros productos (CO₂, u otros compuestos orgánicos). Cabe destacar que el procedimiento de extracción empleado permite la obtención e identificación de la fracción de los productos orgánicos que son solubles en CH₂Cl₂, es decir, que pudiera darse el caso de que otros compuestos insolubles en dicho solvente quedaran excluidos del proceso de identificación.

Se puede concluir que las reacciones de CA con todos los electrodos probablemente permiten llevar a cabo la conversión del carbón activado hacia productos líquidos, al obtenerse compuestos orgánicos diferentes a los del blanco; a excepción del Pt/Ru (con el cual no se obtuvieron compuestos diferentes a los del blanco).

III. Análisis de los productos sólidos

A continuación se muestran los resultados obtenidos de los análisis de FRX, MEB-EDS, adsorción de N₂, DRX y titulaciones Boehm de las muestras de carbón activado. En la Tabla A1 del apéndice se muestran los resultados de los análisis del contenido metálico mediante las técnicas ICP-OES y FRX de todas las muestras de carbón. Debido a que el carbón activado no posee cantidades considerables de vanadio y níquel en su estructura (como es el caso del coque de petróleo), lo cual es el punto de interés en el estudio de la desmetalización, para este material no se detallará el seguimiento de su contenido metálico.

Determinación del contenido de azufre

En la Figura 27 se presenta el resultado del análisis del contenido de azufre (en porcentaje en peso) presente en las muestras de carbón activado inicial (sin perturbación electroquímica ni contacto con el ácido), blanco (agitación en H₂SO₄ por 4 h) y procedentes de las reacciones de cronoamperometrías mediante la técnica FRX.

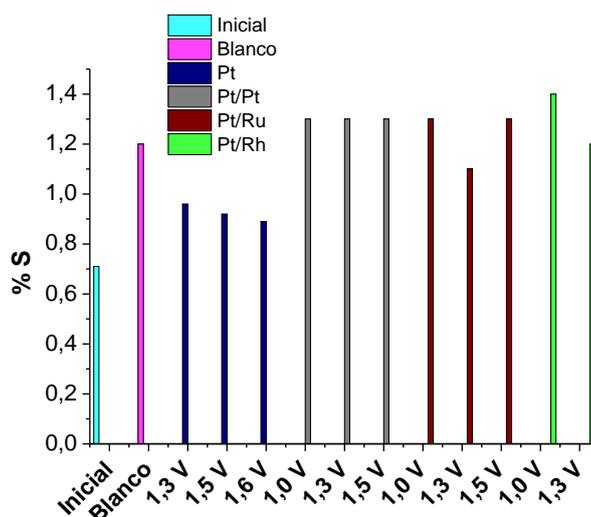


Figura 27. Determinación del contenido de azufre de las muestras de carbón activado inicial, blanco y de las derivadas de las reacciones de CA por medio de FRX, para cada uno de los materiales anódicos (Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh, V vs ECS).

Este análisis se hizo con la finalidad de determinar el efecto del proceso de conversión electroquímica del carbón activado en el contenido de azufre del mismo. En la Figura 27 se aprecia que el proceso electroquímico sólo provoca una ligera disminución del contenido de azufre de las muestras con el electrodo de Pt, ya que con los demás ánodos se obtiene aproximadamente la misma cantidad de azufre que del blanco (oscilan alrededor del mismo valor), cuyo contenido es mayor a la muestra inicial debido al electrolito empleado (H_2SO_4), es decir por la digestión del material en el medio.

De acuerdo a lo observado, se concluye que el proceso de oxidación electroquímica no conduce a cambios significativos en el contenido de azufre de las muestras de carbón activado (respecto al blanco), teniéndose solamente una leve (depreciable) disminución de azufre con el electrodo de Pt.

Análisis mediante MEB-EDS

Las relaciones elementales del oxígeno y del azufre en relación al átomo de carbono se muestran en la Figura 28. Dichas relaciones fueron calculadas para las muestras de carbón y de coque para todos los casos, mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{E/P_E}{C/P_C} \quad (23),$$

con:

E: cantidad del elemento (O, S), determinada por MEB-EDS

P_E : peso atómico del elemento (g mol^{-1})

C: cantidad del carbono, determinada por MEB-EDS

P_C : peso atómico del carbono (g mol^{-1})

Las masas de los elementos (C, O, S, Si) obtenidas mediante el análisis elemental y MEB-EDS para las reacciones de CA y CP, se muestran en la Tabla A2 del apéndice. Sólo se discutirán los resultados obtenidos mediante MEB-EDS y no los del análisis elemental, dado que el punto de interés para este caso es el estudio de las modificaciones superficiales más que las ocurridas en la matriz carbonosa de los materiales (carbón y coque) debido a los procesos de electrooxidación (reacciones CA y CP).

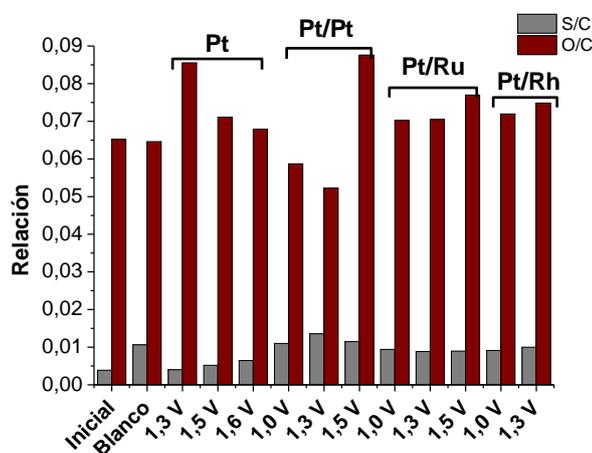


Figura 28. Relaciones elementales de las muestras de carbón activado inicial, blanco y de las derivadas de las reacciones de cronoamperometrías, determinadas mediante MEB-EDS para cada uno de los materiales anódicos.

En la Figura 28, la relación S/C muestra que el tratamiento electroquímico con el electrodo de Pt/Pt a 1,3 V produce un leve incremento en el contenido de azufre del carbón en relación a la muestra inicial y blanco; a su vez, dicho proceso provoca una ligera disminución en la concentración de azufre para las muestras relacionadas con el electrodo de Pt (respecto al blanco) teniéndose que para las demás condiciones de potenciales y ánodos no se producen cambios apreciables en las relaciones S/C, las cuales son aproximadamente iguales a la del blanco. El incremento de la concentración de azufre en las muestras es debido al medio electrolítico y la leve disminución quizás se debe a la oxidación del azufre orgánico

superficial a compuestos de azufre solubles en el medio (tales como sulfatos) como resultado del proceso electroquímico [28, 47, 48].

Al observar en la Figura 28 los resultados obtenidos para las relaciones O/C, se infiere en que las reacciones de CA conllevan a la formación de óxidos superficiales para las condiciones de Pt, Pt/Pt (a 1,5 V), Pt/Ru y Pt/Rh, por ser los valores O/C de esas muestras mayores a los del blanco; lo cual se corresponde con lo reportado [21, 23, 46], donde la formación de óxidos superficiales se atribuye a especies tipo hidroxilos, carbonilos, ésteres, lactonas, anhídridos o carboxílicos debido al proceso electroquímico. Con los demás valores de potenciales del Pt/Pt no se logra la formación de óxidos o bien los formados se solubilizaron en el medio, al obtenerse una relación O/C menor a la del blanco; éste a su vez posee un valor de dicha relación similar a la muestra inicial, lo que permite concluir que el tratamiento químico no ejerce efecto alguno en la formación de compuestos oxigenados superficiales.

Los resultados anteriores muestran que la electrólisis conduce a la formación de grupos oxigenados superficiales para cada ánodo (exceptuando el Pt/Pt a 1,0 y 1,3 V) dado que la relación O/C de esas muestras son mayores a la del blanco; también que el tratamiento electroquímico produce un aumento (ligero) y disminución en el contenido de azufre del carbón en relación al blanco, para el Pt/Pt a 1,3 V y Pt, respectivamente, teniéndose que para las demás condiciones no se producen cambios apreciables en la relación S/C.

Análisis textural

A las muestras de carbón inicial (sin agitación ni perturbación electroquímica), blanco (agitación por 4 h en H₂SO₄) y obtenidas de las reacciones de cronoamperometrías se les determinó el área superficial y el volumen de poro por medio del análisis de adsorción de nitrógeno para determinar el efecto del proceso de conversión electroquímica en estos parámetros texturales. El área superficial

específica y el volumen de poro fueron determinados para todos los casos por los métodos de Brunauer, Emmett y Teller (BET) y t-plot, respectivamente [49]. Los resultados se muestran en la Figura 29.

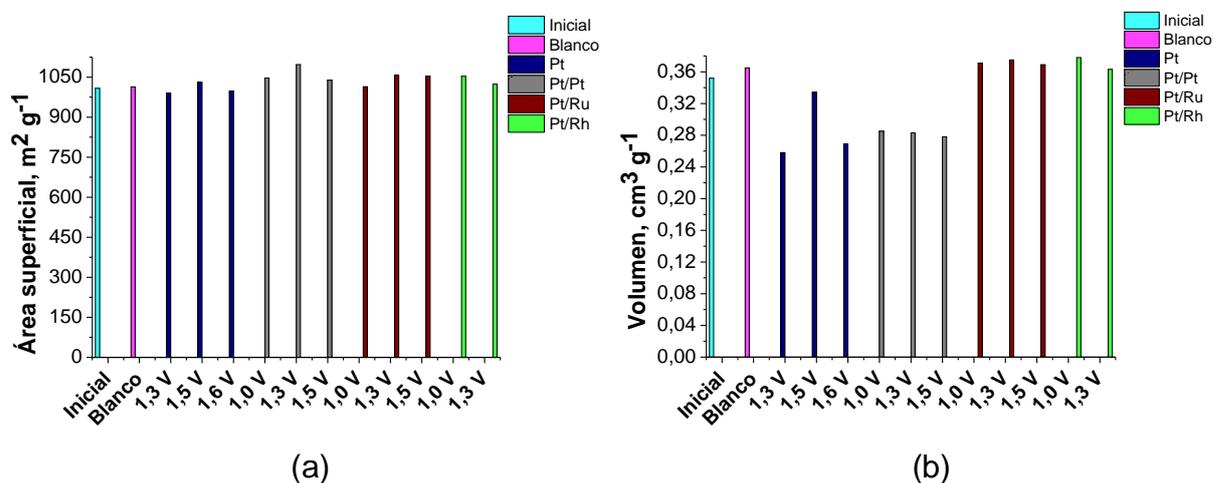


Figura 29. Determinación de (a) área superficial BET y (b) volumen de poro de las muestras de carbón inicial, blanco y de las procedentes de las reacciones de cronoamperometrías empleando los diferentes ánodos, mediante la técnica de adsorción de N₂.

En la Figura 29 (a) se observa que el empleo del electrodo de Pt/Pt con 1,3 V conlleva a un leve incremento en el área superficial de las muestras de carbón; el valor del área superficial de las demás muestras es aproximadamente igual al valor del área de la muestra inicial (el error de la técnica es aprox. 2%). De la misma figura se concluye que tanto el tratamiento químico como el electroquímico no producen cambios significativamente apreciables en las áreas superficiales de las muestras de carbón. De la Figura 29 (b) se extrae que el proceso de electrólisis con los electrodos de Pt y Pt/Pt, produce una disminución en el volumen de poro de las muestras de carbón; para los demás electrodos no se producen cambios en los valores de los volúmenes, los cuales son similares a los del blanco. En esta figura también se observa que el proceso químico no modifica significativamente el volumen de poro del carbón, dado que sus valores son iguales a los de la muestra inicial.

Se concluye, que los tratamientos químicos y electroquímicos no afectan significativamente los valores de las áreas superficiales y de los volúmenes de poro de las muestras de carbón, teniéndose solamente un ligero incremento (con Pt/Pt a 1,3 V) y disminución (con Pt y Pt/Pt) de las áreas y volúmenes, respectivamente.

Análisis de DRX

En la Figura 30 se muestran los espectros de difracción de rayos X de las muestras de carbón activado inicial (sin agitación ni perturbación electroquímica), blanco (agitación por 4 h en H_2SO_4) y de las suspensiones de carbón derivadas de las reacciones de cronoamperometrías, aplicando potenciales de 1,3; 1,5 y 1,6 V vs ECS empleando Pt como ánodo.

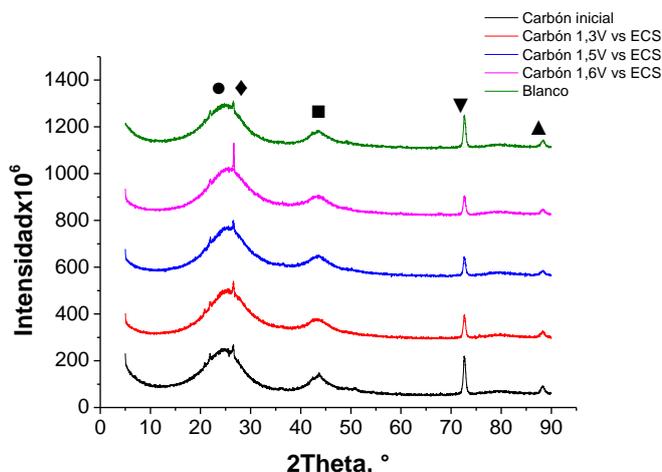


Figura 30. Espectros de DRX de las muestras de carbón activado inicial, blanco y de las muestras obtenidas de las reacciones de cronoamperometrías, usando como electrodo de trabajo platino. ● $2\theta=25^\circ$; ◆ $2\theta=26^\circ$; ■ $2\theta=43^\circ$; ▼ $2\theta=73^\circ$ y ▲ $2\theta=89^\circ$.

Los patrones de difracción de las muestras se colocaron en la misma escala para poder establecer comparaciones directas de los picos para cada una de las diferentes muestras. En esos patrones, se aprecian dos picos bastante amplios alrededor de $2\theta = 25^\circ$ y $2\theta = 43^\circ$ los cuales corresponden a la difracción de los

planos (002) y (100), respectivamente, relativas a estructuras tipo gráficas [50]. El pico estrecho observado en aprox. $2\theta = 26^\circ$ es atribuido al mineral cuarzo (SiO_2) [47]. Los otros dos picos situados alrededor de $2\theta = 73^\circ$ y $2\theta = 89^\circ$ no han sido referenciados hasta los momentos. Tal como se puede observar en la Figura 30, el tratamiento químico y electroquímico no produce ningún cambio aparente en los picos de difracción antes descritos en cada una de las muestras, indicando que ambos procesos no provocan modificación alguna en la estructura del carbón activado; lo cual es lo esperado ya que los procesos de electrooxidación empleados inducen cambios mayoritariamente superficiales en los materiales carbonosos. Debido a eso, los demás patrones de difracción de carbón en los cuales no se observan cambios apreciables no se discuten en esta sección, en su lugar se muestran en la Figura A3, en el apéndice.

Determinación de grupos funcionales ácidos

En la Figura 31 se muestran los moles de los grupos funcionales ácidos (fenoles, lactonas y ácidos carboxílicos) formados en la superficie del material carbonoso de la muestra derivada del proceso de oxidación química (blanco) y de las derivadas de las reacciones de cronoamperometrías, para todos los materiales anódicos. La determinación del número de moles de los grupos funcionales ácidos formados en la superficie de los materiales carbonosos se hizo para todos los casos empleando la ecuación 18 (metodología experimental).

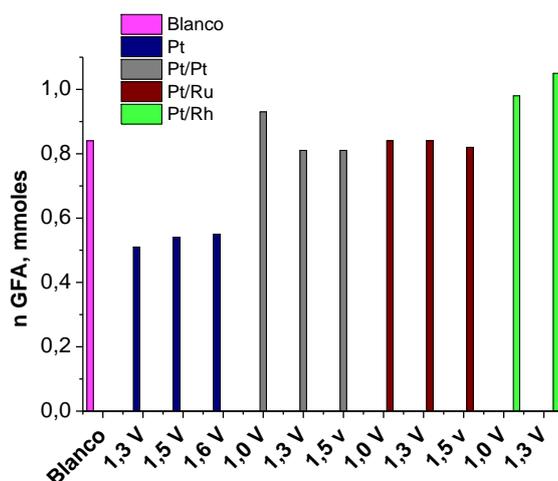


Figura 31. Representación gráfica de los moles de los grupos funcionales ácidos formados en la superficie del carbón activado de la muestra blanco y de las resultantes de la reacciones de cronoamperometrías.

De la Figura 31 se tiene que las condiciones a las cuales hubo funcionalización ácida en la superficie del carbón activado, fueron con el empleo de los ánodos de Pt/Pt con 1,0 V y Pt/Rh con ambos potenciales. Con el Pt/Ru y a las demás condiciones del Pt/Pt (1,3 y 1,5 V) no se logró funcionalizar la superficie del material dado que los moles de los GFA obtenidos del proceso son similares a los del blanco. En el caso del platino los moles de grupos ácidos fueron marcadamente menores a los del blanco, debido posiblemente a que este electrodo bajo estas condiciones pudiese favorecer en mayor grado la oxidación directa de los grupos funcionales superficiales a CO_2 .

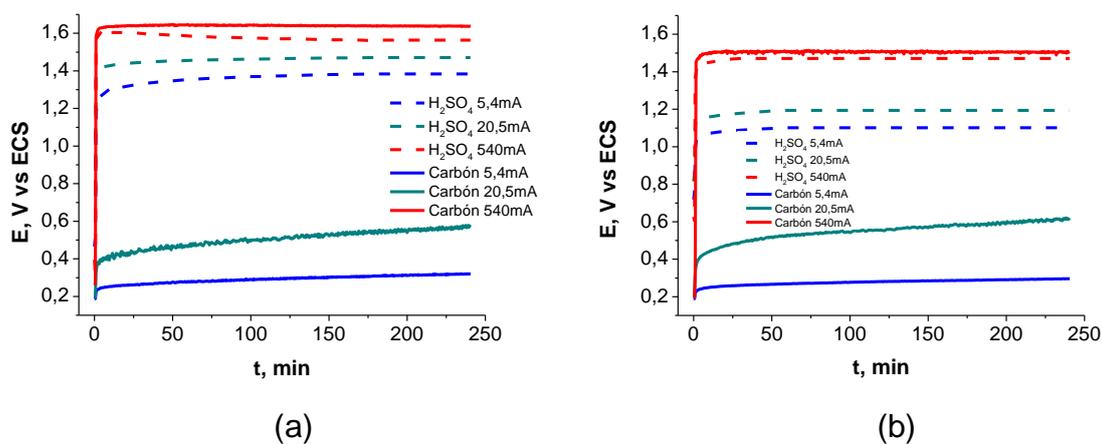
La mayoría de estos resultados no concuerdan con las relaciones de O/C observadas en la Figura 28, ya que se esperaría la obtención de una funcionalización ácida en las muestras para todos los electrodos (excepto para las condiciones de 1,0 y 1,3 V con Pt/Pt) por ser los valores de O/C de dichas muestras mayores a las del blanco; y esto no se aprecia en la Figura 31. Lo anterior puede ser explicado en base a la formación de grupos como hidroxilos y de otros tipos (óxidos de azufre), los cuales no pueden ser analizados por el método Boehm; ya que con

este sólo se pueden determinar los moles de los GFA en la forma de fenoles, lactonas y ácidos carboxílicos [36, 37].

Como resumen se indica que sólo se logró la funcionalización ácida del carbón activado, con los ánodos de Pt/Pt con 1,0 V y Pt/Rh con 1,0 y 1,3 V, por ser los moles de los GFA de dichas muestras mayores a los del blanco.

6.3.1.3 Cronopotenciometrías

La Figura 32 muestra gráficamente las respuestas en potenciales del electrolito ácido y de las suspensiones de carbón activado, para cada valor de corriente aplicado con los diversos electrodos de trabajo.



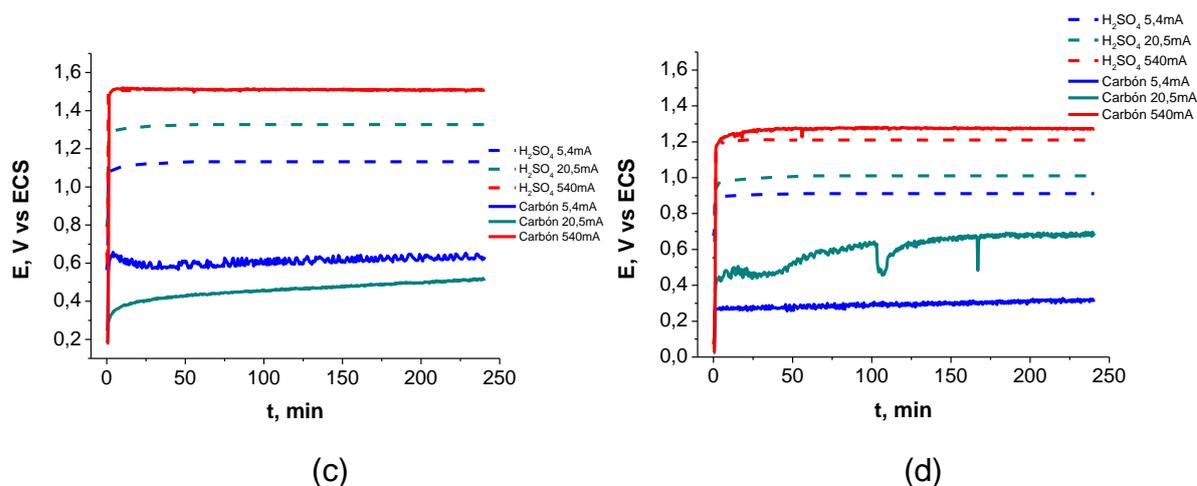


Figura 32. Cronopotenciometrías en H₂SO₄ 1 M (blanco) y de las suspensiones de carbón activado 0,085 g ml⁻¹ en H₂SO₄ 1 M, a 40 °C, con los materiales anódicos: (a) Pt, (b) Pt/Pt, (c) Pt/Ru y (d) Pt/Rh, con electrodo secundario de malla de Pt.

En la Figura 32 se observa en general, que en el caso del electrolito el aumento en corriente se corresponde con un ligero aumento en potencial lo cual es esperado ya que el proceso predominante en este caso es la descomposición del electrolito. Se ha reportado que a medida que se incrementa la concentración de los óxidos superficiales (hidroxilos, carbonilos, entre otros) formados en el carbón como resultado del proceso de oxidación electroquímica, el potencial requerido para la oxidación adicional aumenta [21-23, 25, 51]; es por ello que la tendencia (aumento del potencial con la corriente) observada en la Figura 32 para el carbón, se le puede atribuir a la formación de óxidos superficiales en el material carbonoso; aunque es probable que ese incremento esté relacionado adicionalmente con la evolución de CO₂. En el caso del electrolito ese incremento del potencial, puede estar directamente asociado a la electrólisis de agua. La Figura 32 muestra, que a las dos corrientes de oxidación más bajas aplicadas, las respuestas en potenciales del carbón son menores a las del electrolito; ocurriendo lo contrario para el caso de la corriente más alta (540 mA). Esto significa que la presencia del material carbonoso permite llevar a cabo el proceso de electrólisis del agua a potenciales menores (menor requerimiento energético) a los requeridos sin la asistencia del material (a bajos valores de corrientes); lo cual está en acuerdo con lo reportado por Coughlin y

Farooque [21-23]. A 540 mA se observa que la conversión electroquímica del material carbonoso no es tan factible desde el punto de vista energético, ya que las respuestas en potencial del electrolito son menores a las del carbón.

Para el electrodo de Pt/Pt (Figura 32 (b)) se observa que los potenciales generados por el electrolito (para todas las corrientes) son menores a los obtenidos con el electrodo de Pt; lo mismo se observa para el carbón con la corriente de 540 mA (el potencial con el electrodo de Pt/Pt es menor al del Pt), sugiriendo que la mayor área superficial del Pt/Pt con respecto al de Pt (por el proceso de deposición) permite disminuir los potenciales del carbón (para 540 mA) y del electrolito (para todas las corrientes) a los que se lleva a cabo el proceso de electrooxidación. Con el electrodo de Pt/Ru (Figura 32 (c)), se aprecia que para el carbón el potencial correspondiente a 5,4 mA es mayor que el de 20,5 mA, indicando que probablemente a 5,4 mA se produce el inicio de la oxidación de especies más refractarias en la matriz carbonosa, lo cual implica un mayor requerimiento energético, en comparación al requerido con 20,5 mA para llevar a cabo dicha oxidación. Con el electrodo de Pt/Rh (Figura 32 (d)) se obtuvieron las respuestas en potenciales más bajas para el electrolito (para todas las corrientes) y para el carbón (a 540 mA), sugiriendo que el Pt/Rh permite llevar a cabo la electrooxidación de ambos (carbón y electrolito) a potenciales menores (menor requerimiento energético) a los requeridos para los otros electrodos, a esas condiciones de corrientes.

Por lo general se observa en la Figura 32 que durante las 4 horas de reacción, las señales obtenidas para todas las muestras mantuvieron una tendencia casi constante, señalando que durante ese tiempo sólo se llevo a cabo la oxidación del electrolito o carbón, es decir, no se observó ningún cambio abrupto del potencial que indicara el comienzo de la oxidación de otras especies.

Se puede concluir (para todos los electrodos) que a las corrientes de oxidación más bajas, la presencia del carbón activado favorece energéticamente el proceso de electrólisis del agua y que de entre todos los electrodos, el Pt/Rh es el

más favorable para llevar a cabo la electrooxidación del electrolito (a todas las corrientes) y del carbón (a 540 mA), debido a la obtención de menores potenciales (menor requerimiento energético) a esos valores de corrientes.

I. Análisis de los productos gaseosos

La Figura 33 muestra los resultados obtenidos del análisis de los productos gaseosos derivados de la agitación de la muestra de carbón activado durante 4 horas en H_2SO_4 1 M sin perturbación electroquímica (blanco) y de las muestras derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías.

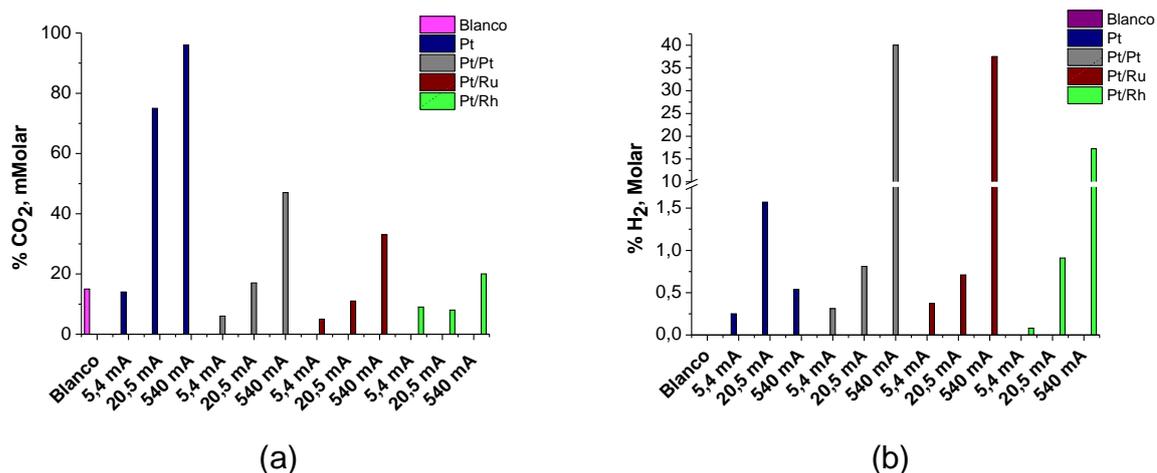


Figura 33. Productos gaseosos (a) CO_2 y (b) H_2 de la muestra de carbón activado blanco y de las muestras derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías de las suspensiones de carbón $0,085 \text{ g ml}^{-1}$ en H_2SO_4 1 M, a 40°C , empleando Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh como ánodos y malla de Pt como electrodo secundario.

De la Figura 33 (a) se tiene para todos los electrodos (menos para el de Pt/Rh) que un aumento de la corriente de oxidación, produce un incremento en la oxidación del material hacia la formación de CO_2 , siendo esto lo esperado ya que el incremento de la corriente favorece la cinética de la reacción y por ende la generación de dicho gas. Para las condiciones de Pt y Pt/Pt, con 20,5 y 540 mA y

Pt/Ru y Pt/Rh con 540 mA se produce la conversión del material hacia CO_2 , especialmente con la aplicación de 540 mA con todos los ánodos, pero para las demás condiciones de electrodos y corrientes el $\%\text{CO}_2$ generado fue menor que el del blanco, sugiriendo que en estos casos la corriente aplicada favorece reacciones colaterales como la evolución de O_2 , lo cual disminuye la eficiencia energética hacia la conversión del carbón activado. Para ninguno de estos análisis, al igual que en las reacciones de CA, se detectó la producción de CO.

Con respecto a la generación de H_2 (Figura 33 (b)), se observa para todos los materiales anódicos (excepto para el Pt), un aumento progresivo de dicho gas con el incremento de la corriente de oxidación, siendo para cada ánodo bastante significativo a 540 mA. Para el electrodo de Pt se observa un decaimiento en la evolución de H_2 a 540 mA, lo cual no es lo esperado ya que la generación de H_2 debería ser consistente con la corriente aplicada para todos los casos, como prueba fehaciente de que se está llevando a cabo el proceso de electrólisis del agua asistido electroquímicamente por el carbón activado (como bien se sabe la producción del H_2 proviene de la electrólisis del agua). Es por ello, que esa disminución del H_2 debe estar seguramente relacionada a un error debido a posibles pérdidas de dicho gas como producto de su manipulación durante el análisis cromatográfico.

Como resumen se tiene que generalmente un aumento de la corriente de oxidación favorece la cinética de la reacción y por ende una mayor producción de CO_2 en especial con 540 mA; pero adicionalmente dichas corrientes producen una disminución en la eficiencia del proceso de conversión del carbón hacia CO_2 al favorecer reacciones colaterales (evolución de O_2). Para el H_2 también se observa para todos los casos (excepto para el Pt) una mayor evolución de dicho gas con la corriente, alcanzando su máximo valor con la aplicación de 540 mA.

II. Análisis de los productos líquidos

La Tabla 10 muestra los resultados del análisis de los productos líquidos obtenidos mediante un proceso de extracción líquido-líquido con CH_2Cl_2 de los filtrados de las suspensiones de carbón de la muestra de carbón blanco (agitación en el medio ácido sin perturbación electroquímica) y de las resultantes de las reacciones de cronopotenciometrías con la aplicación de una corriente de 540 mA.

Tabla 10. Compuestos obtenidos en los extractos de diclorometano de la muestra de carbón activado blanco y de las derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías para cada material anódico.

Compuestos	Área (%)				
	Blanco	Pt	Pt/Pt	Pt/Ru	Pt/Rh
		540 mA			
Ácidos carboxílicos	-	-	1,49	-	-
Esteres	78,67	30,31	21,58	49,14	31,99
Fenoles	-	1,94	-	-	-
Ftalatos	21,33	15,17	6,85	10,69	16,43
Hidrocarburos aromáticos	-	-	70,14	40,17	51,58
Parafinas	-	52,57	-	-	-

En la Tabla 10 se observa que el proceso de electrólisis permite probablemente la obtención de productos líquidos como hidrocarburos aromáticos, parafinas, fenoles, ésteres, ftalatos y ácidos, muchos de los cuales están en acuerdo con los reportados (en trabajos en los que se empleó carbón mineral) [28 ,45]. Todos estos compuestos se producen por la oxidación evolutiva de compuestos oxigenados superficiales hacia la obtención de CO_2 , con la posterior formación de parafinas [21, 23, 46]. Para el electrodo de Pt, la posible producción de compuestos orgánicos adicionales al blanco se suma a la notable producción de CO_2 (en relación a los demás electrodos) vista en la Figura 33, indicando que la aplicación de una corriente de 540 mA conduce a la conversión del carbón hacia la generación del

producto gaseoso y quizás hacia compuestos líquidos. Para el Pt/Pt también se observa una buena diversidad de productos orgánicos en relación al blanco. La producción de compuestos orgánicos (mediante estas reacciones de CP) adicionales a los de las reacciones de CA se debe, probablemente a la menor especificidad del proceso de CP en relación al de CA en la electrooxidación del material. Nuevamente, cabe destacar que el método de extracción empleado permite únicamente la identificación de los compuestos solubles en el solvente diclorometano, pudiendo ser el caso de que se produjeran otros compuestos adicionales a los identificados.

De todo lo anterior, se concluye que las reacciones de CP permiten probablemente la obtención de productos líquidos como hidrocarburos aromáticos, parafinas, fenoles, ésteres, ftalatos y ácidos; teniéndose una mayor producción de diferentes tipos de compuestos con las reacciones de CP que con las de CA.

III. Análisis de los productos sólidos

A continuación se muestran los resultados obtenidos de los análisis de FRX, MEB-EDS, adsorción de N₂ y titulaciones Boehm de las muestras de carbón activado. En base a lo ya mencionado, como no se observan cambios apreciables en la estructura del carbón debido a las reacciones de CP, los patrones de DRX se muestran en la Figura A3, en el apéndice.

Determinación del contenido de azufre

En la Figura 34 se presenta el resultado del análisis del contenido (en porcentaje en peso) de azufre presente en las muestras de carbón activado inicial (sin perturbación electroquímica ni contacto con el ácido), blanco (agitación en H₂SO₄ por 4 h) y procedentes de las reacciones de cronopotenciometrías mediante la técnica FRX.

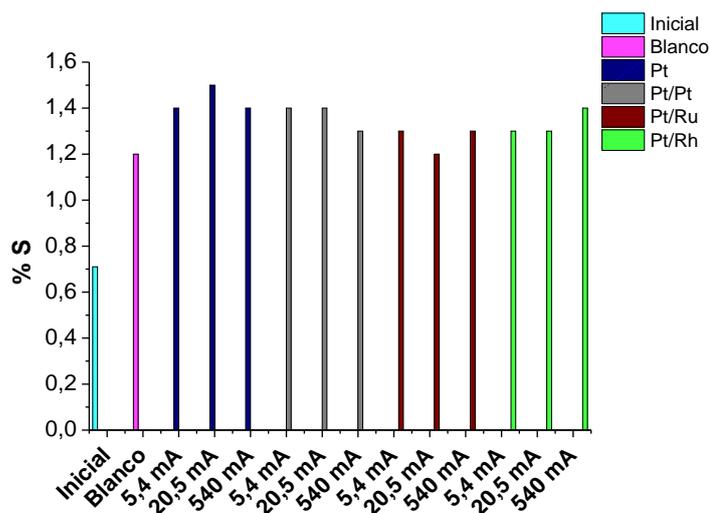


Figura 34. Determinación del contenido de azufre de las muestras de carbón activado inicial, blanco y de las derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías por medio de FRX, para cada uno de los materiales anódicos (Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh).

De la Figura 34 se extrae que el proceso electroquímico mediante el empleo de corrientes de oxidación no produce ningún cambio apreciable en el contenido de azufre de las muestras de carbón activado, sólo se produce un ligero incremento (casi despreciable) en la concentración de azufre de la muestra del Pt con 20,5 mA; los demás valores de las suspensiones derivadas de las reacciones oscilan alrededor del valor del blanco, el cual es mayor al de la muestra inicial por la concentración del H_2SO_4 en el material.

Análisis mediante MEB-EDS

Las relaciones elementales del oxígeno y del azufre en relación al átomo de carbono determinadas mediante la ecuación 23 se muestran en la Figura 35.

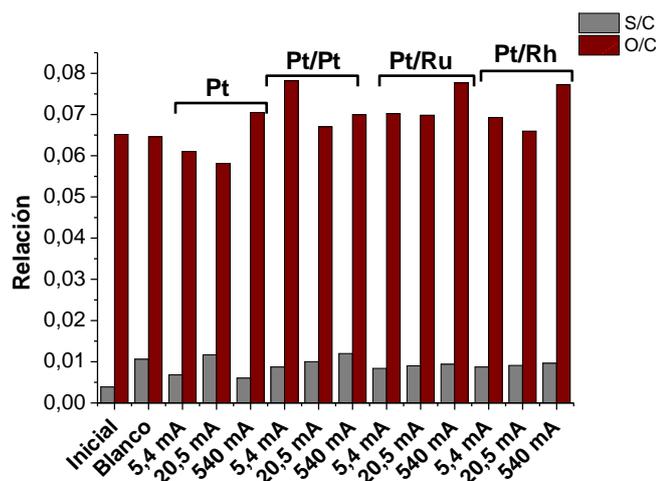


Figura 35. Relaciones elementales de las muestras de carbón activado inicial, blanco y de las derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías, determinadas mediante MEB-EDS para cada uno de los materiales anódicos.

En la Figura 35 se observa que el proceso electroquímico para las condiciones de corrientes de Pt (540 mA), Pt/Pt y Pt/Ru (todas las corrientes) y Pt/Rh (5,4 y 540 mA) provoca un incremento en la relación O/C con respecto al blanco, lo cual se le atribuye a la formación de óxidos superficiales en el material [21, 23, 46]. Para las demás condiciones dicha relación O/C es similar o menor a la del blanco debido quizás al rompimiento de enlaces C-O de la gran cadena polimérica del carbón, a causa de la electrólisis, generando compuestos de menor peso molecular y por lo tanto más solubles en el medio electrolítico [27, 28]. Se aprecia que un incremento de las corrientes no ejerce un efecto definido de aumento o disminución para las relaciones O/C (teniéndose efectos aleatorios en su lugar), las cuales tampoco guardan relación con las tendencias de producción de CO₂ mostradas en la Figura 33 (a), ya que la evolución de CO₂ es consecuencia de un incremento de la concentración de óxidos en la superficie del carbón (el proceso electroquímico conlleva a la oxidación progresiva de dichos compuestos hacia la evolución de CO₂) [21, 23, 46]. Esto se debe quizás a la baja especificidad de las reacciones de CP, lo cual produce un efecto aleatorio en la electrooxidación de las muestras del material, en comparación a los procesos específicos de oxidación de las reacciones de CA.

La determinación de la relación S/C, señala que generalmente las reacciones de CP conllevan a una ligera disminución del contenido de azufre de las muestras de carbón con respecto al blanco, debido probablemente a la producción de compuestos de bajo peso molecular y por lo tanto solubles en el medio, por causa de la oxidación del azufre orgánico superficial por el proceso electrolítico [28, 47, 48]. Para las muestras de Pt (20,5 mA) y Pt/Pt (540 mA) la relación de S/C es similar a la del blanco, sugiriendo que a esas condiciones el efecto del proceso electroquímico no es apreciable.

De todo lo anterior se puede concluir que el proceso electroquímico conlleva generalmente (excepto para Pt a 5,4 y 20,5 mA y Pt/Rh a 20,5 mA) a la formación de óxidos en la superficie del material (debido al incremento de O/C) y a una leve disminución del contenido de azufre (S/C) de las muestras en relación al blanco (excepto con Pt a 20,5 mA y Pt/Pt a 540 mA).

Análisis textural

A las muestras de carbón inicial (sin agitación ni perturbación electroquímica), blanco (agitación por 4 h en H₂SO₄) y obtenidas de las reacciones de cronopotenciometrías se les determinó el área superficial y el volumen de poro por medio del análisis de adsorción de nitrógeno. Los resultados se muestran en la Figura 36.

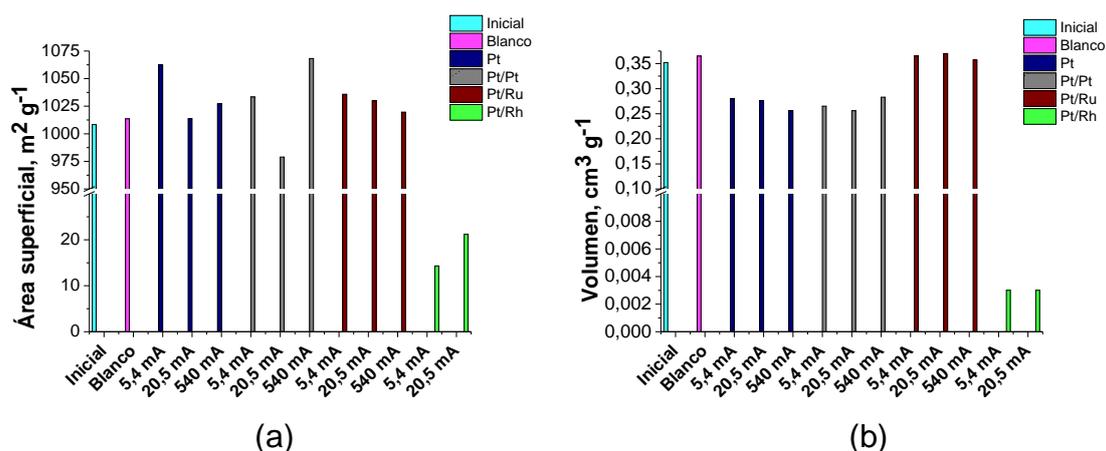


Figura 36. Determinación de (a) área superficial BET y (b) volumen de poro de las muestras de carbón inicial, blanco y de las procedentes de las reacciones de cronopotenciometrías empleando los diferentes ánodos, mediante la técnica de adsorción de N₂.

De la Figura 36 (a) se extrae que el proceso electroquímico produce un leve incremento de las áreas superficiales específicas de las muestras iniciales de carbón activado para las condiciones de Pt (5,4 mA), Pt/Pt (5,4 y 540 mA) y Pt/Ru (5,4 y 20,5 mA) y una disminución de la misma para Pt/Pt (20,5 mA) y mucho más significativa para Pt/Rh a las tres corrientes de oxidación, de las cuales la más extrema (540 mA) conduce a una posible pérdida de la porosidad efectiva de la muestra, lo que dificultó la determinación de su área superficial, por estar por debajo del límite de detección del instrumento; para los demás casos los valores de las áreas son aproximadamente iguales al del blanco.

En la Figura 36 (b), se observa que las reacciones de CP provocan una ligera disminución del volumen de los poros para las muestras de Pt y Pt/Pt (para todas las corrientes), lo cual es más apreciable para las de Pt/Rh (para todas las corrientes, teniéndose que la misma razón de la posible pérdida de la porosidad efectiva haya imposibilitado la determinación del valor del volumen de la muestra a 540 mA). Para las muestras del Pt/Ru los valores de los volúmenes son aproximadamente iguales al del blanco. La elevada disminución tanto del área superficial como del volumen de poro, observada para el ánodo Pt/Rh, pudiera estar

relacionada con una elevada concentración de compuestos en la superficie del material carbonoso como consecuencia de una oxidación proporcional de carbono y azufre superficiales; aunque, en los resultados de los análisis de los productos sólidos mediante MEB-EDS (Figura 35), no se observa para este electrodo (Pt/Rh) una marcada producción de compuestos superficiales. También es posible, que la disminución de esas propiedades texturales se deba a la ocurrencia de reacciones químicas en los poros del material favorecidas por la gran actividad catalítica que posee el Rh; lo cual, no pueda ser detectado y explicado mediante las técnicas empleadas, entre ellas, MEB-EDS.

Al final se tiene que con los electrodos de Pt (5,4 mA), Pt/Pt (5,4 y 540 mA) y Pt/Ru (5,4 y 20,5 mA) se produce un leve incremento del área superficial de las muestras de carbón con respecto a la inicial y al blanco. Con los electrodos de Pt y Pt/Pt (ambos para todas las corrientes) se produce una tenue disminución en el volumen de poro producto del proceso electroquímico y una marcada disminución de ambas propiedades texturales del material para el electrodo de Pt/Rh.

Determinación de grupos funcionales ácidos

En la Figura 37 se muestran los moles de los grupos funcionales ácidos (fenoles, lactonas y ácidos carboxílicos) formados en la superficie del material carbonoso de la muestra derivada del proceso de oxidación química (blanco) y de las derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías, para todos los materiales anódicos, determinados mediante la ecuación 18.

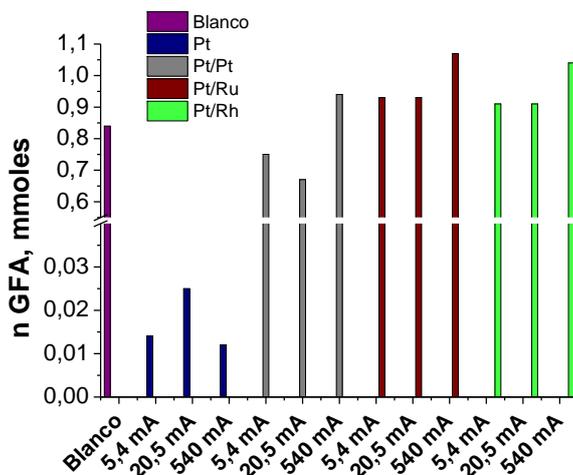


Figura 37. Representación gráfica de los moles de los grupos funcionales ácidos formados en la superficie de la muestra de carbón activado blanco y de las obtenidas de las reacciones de cronopotenciometrías.

En la Figura 37 se observa que sólo se logró la funcionalización de las muestras de carbón para los electrodos de Pt/Pt (540 mA), Pt/Ru y Pt/Rh (para todas las corrientes, en especial a 540 mA). Para las demás muestras de Pt/Pt y las de Pt se nota (mucho más para éste) que los moles de los GFA determinados son menores a los del blanco. La acentuada disminución de los GFA de las muestras de Pt, se debe quizás a la marcada generación de CO_2 (en relación a los demás electrodos) vista en la Figura 33 (a); dado que posiblemente la gran mayoría de los compuestos formados en la superficie hayan sido oxidados hacia CO_2 . También es importante resaltar nuevamente que mediante este método no se pueden determinar los moles de otros compuestos ácidos u oxigenados superficiales (como grupos hidroxilos, sulfonas, y otros grupos oxigenados de azufre), por lo que en algunas ocasiones las relaciones O/C y en especial las de S/C (Figura 35), no se corresponden con la funcionalización del material. La mayor funcionalización ácida de esas muestras relacionadas a los electrodos de Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh, debería ir acompañada de una disminución similar del área superficial de las mismas, y en la Figura 36 (a) se nota que no es así (para el caso del Pt/Rh la caída del área es abrupta).

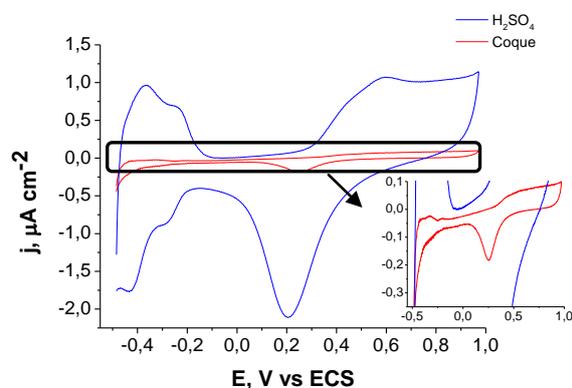
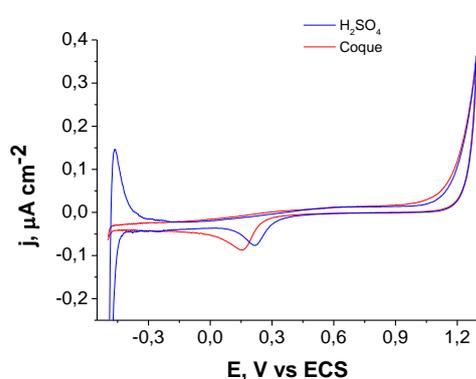
En resumen, de las reacciones de CP se obtuvo una mayor funcionalización ácida de las muestras (respecto al blanco) para los electrodos de Pt/Pt (540 mA), Pt/Ru y Pt/Rh (ambos para todas las corrientes, en especial a 540 mA).

6.4 Coque de petróleo

6.4.1 Ensayos electroquímicos

6.4.1.1 Voltametrías cíclicas

A continuación se presentan las voltametrías cíclicas de los diferentes materiales anódicos (Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh) y de las suspensiones de coque de petróleo en H_2SO_4 , a determinadas ventanas de potenciales.



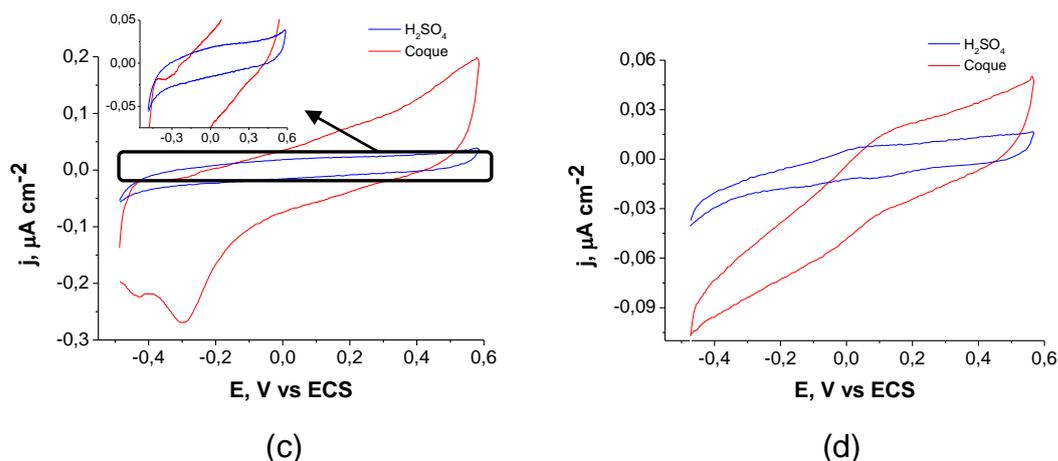


Figura 38. Voltametrías cíclicas de las suspensiones de coque de petróleo 0,085 g ml⁻¹ en H₂SO₄ 1 M, tamaño de partícula <53–106 μm, a 40 °C, 50 mV s⁻¹, con los ánodos y ventanas de potenciales: (a) Pt de -0,5 a 1,3 (b) Pt/Pt de -0,5 a 1,0 (c) Pt/Ru de -0,5 a 0,6 y (d) Pt/Rh de -0,5 a 0,6 V vs ECS y electrodo secundario de malla de Pt (5 x 5 cm²).

En la Figura 38 se puede observar que para todos los casos (con excepción del electrodo de Pt/Ru) las señales de las densidades de corrientes del material carbonoso tienen prácticamente la misma forma que las de los ánodos en el medio electrolítico, teniéndose que las densidades de corrientes catódicas y anódicas del coque son aproximadamente iguales, menores y mayores a la de los electrodos Pt, Pt/Pt y Pt/Rh, respectivamente. Para el caso del electrodo de Pt/Ru la forma de las señales del coque en la región anódica es muy parecida a la del blanco, pero en la región catódica son bastantes diferentes, notándose que las densidades anódicas y catódicas producidas por el coque son mayores a las del ánodo en H₂SO₄. En los casos de los electrodos Pt/Ru y Pt/Rh, el que las densidades de corrientes del coque sean mayores a las de sus respectivos blancos, puede ser evidencia de la oxidación electroquímica del material carbonoso o la de sus iones metálicos (V, Ni) y/o compuestos orgánicos [45]. Para los electrodos Pt y Pt/Pt, dichas densidades parecieran que se corresponden más a la de sus respectivos blancos (al tener la misma forma y ser menores a las de éstos); obteniéndose con el Pt/Pt un comportamiento de las densidades de coque similares a las del carbón (ambas menores a las del blanco), lo cual, como ya se dijo además de estar en acuerdo con

lo reportado por Patil y col. [4] (de que el proceso de electrooxidación depende más de la superficie de las partículas del material carbonoso que del área superficial del electrodo), pudiera ser consecuencia directa de la caída del área superficial del electrodo como resultado de la deposición de las partículas del material en el mismo. Pero en general, el que las señales de las densidades del coque tengan una forma parecida y sean menores a las del blanco, se le atribuye a que la poca dispersión del material en el medio electrolítico (debido a su pobre carácter hidrofílico) dificulta su electrooxidación, lo cual pudiera ser en cierta parte favorecido con los electrodos de Pt/Ru y Pt/Rh.

Nuevamente el comportamiento resistivo observado se le atribuye a la presencia de las partículas del sólido no conductor de coque de petróleo suspendidas en el medio electrolítico, lo cual pudiera aumentar la resistencia del intercambio iónico en la solución.

6.4.1.2 Cronoamperometrías

La Tabla 11 muestra las densidades de carga del electrolito (H_2SO_4) y de las suspensiones de coque de petróleo, así como las densidades netas del coque (sustracción de las suspensiones con el electrolito), determinadas para cada material anódico, mediante las áreas bajo las curvas de las señales de los gráficos de CA mostrados en la Figura A2, en el apéndice. Nuevamente las densidades relativas a los electrodos Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh se normalizaron con las masas de cada uno de ellos obtenidas del proceso de electrodeposición.

Tabla 11. Densidades de carga del electrolito ácido, de las suspensiones de coque de petróleo y de las resultantes de la diferencia de ambos valores (suspensiones de coque menos electrolito).

Condición (V vs ECS)	Densidad de carga				
	Pt ($\mu\text{C cm}^{-2}$)	Pt/Pt	Pt/Ru ($\mu\text{C g}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	Pt/Rh	
Electrolito	1,0	-	0,0609	0,1164	0,0854
	1,3	0,0071	0,1982	0,4873	1,0943
	1,5	0,0439	0,8843	2,5545	-
	1,6	0,4573	-	-	-
Coque	1,0	-	0,0238	0,1291	0,1470
	1,3	0,0063	0,0284	0,4491	0,4607
	1,5	0,0226	0,4482	3,3200	-
	1,6	0,0912	-	-	-
Diferencia (coque - electrolito)	1,0	-	-0,0371	0,0127	0,0615
	1,3	-0,0009	-0,1698	-0,0382	-0,6336
	1,5	-0,0213	-0,4361	0,7655	-
	1,6	-0,3661	-	-	-

En la Tabla 11 se tiene para cada electrodo, que un incremento del potencial de oxidación viene acompañado por un aumento de las densidades de carga del electrolito y del coque, debido a la evolución de O_2 (por la electrooxidación del electrolito) y a la oxidación de las diversas especies que constituyen la matriz del coque, la cual por ser bastante heterogénea implica que dichas especies reaccionen a diferentes valores de potenciales. Adicionalmente se puede apreciar que para los electrodos Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh (estos dos últimos a 1,3 V) se produce una mayor conversión del electrolito que del coque de petróleo (indicado por los valores negativos de las diferencias coque-electrolito) lo cual es más significativo a medida que se incrementa el potencial (excepto para el Pt/Ru), debido a que la electrólisis del agua se ve favorecida con altos valores de potenciales de oxidación, así como también por la formación de compuestos superficiales en la forma de fragmentos alifáticos (mediante un mecanismo tipo Kolbe) que desactivan el material carbonoso

hacia su electrooxidación [21, 23]. Aunque, el que las densidades de carga del coque sean menores a las del electrolito en la mayoría de los casos, puede ser debido principalmente al pobre carácter hidrofílico que posee este material, ya que la poca dispersión de las partículas en el medio dificulta que se produzca su electrooxidación, al no poder ser transportadas hacia la superficie del electrodo de trabajo, que como bien se sabe es donde se lleva a cabo la reacción. Por lo contrario, para las condiciones de Pt/Ru (1,0 y 1,5 V) y Pt/Rh (1,0 V) se observa una mayor conversión del coque con respecto al electrolito dado que la diferencia coque-electrolito arroja resultados positivos.

Al comparar los diferentes electrodos entre sí, se tiene que a 1,3 V se produce una mayor conversión del electrolito ácido, al ser mayores las densidades de carga del electrolito que las del coque, lo cual se obtiene en mayor proporción con el Pt/Rh y en menor con Pt; siendo para todos los ánodos negativa la conversión del coque de petróleo (diferencia coque-electrolito).

De los resultados anteriores se tiene que por lo general, la electrooxidación del electrolito se ve favorecida en relación a la del coque de petróleo (excepto para los casos de Pt/Ru a 1,0 y 1,5 V y Pt/Rh a 1,0 V), al ser mayores las densidades de carga del electrolito (dando como resultado valores negativos de la diferencia coque-electrolito).

I. Análisis de los productos gaseosos

La Figura 39 muestra los resultados obtenidos del análisis de los productos gaseosos derivados de la agitación de la muestra de coque de petróleo durante 4 horas en H_2SO_4 1 M sin perturbación electroquímica (blanco) y de las muestras derivadas de las reacciones de cronoamperometrías.

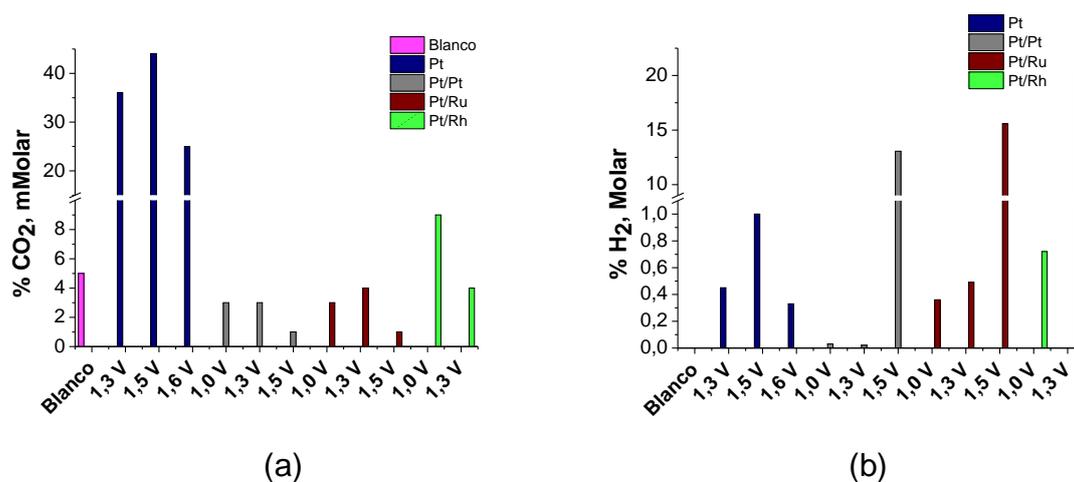


Figura 39. Productos gaseosos (a) CO₂ y (b) H₂ de la muestra de coque de petróleo blanco y de las muestras derivadas de las reacciones de cronoamperometrías de las suspensiones de coque de petróleo 0,085 g ml⁻¹ en H₂SO₄ 1 M a 40 °C, con los materiales anódicos: Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh, V vs ECS y electrodo secundario de malla de Pt.

De la Figura 39 (a) se encuentra que sólo se produce la conversión electroquímica del coque de petróleo hacia CO₂ para el electrodo Pt (a todos los potenciales) y Pt/Rh (a 1,0 V), por ser la cantidad de CO₂ obtenida a esas condiciones mayores a la del blanco, señalando que las densidades de carga observadas para estas condiciones están relacionadas con la producción de dicho gas (conversión del material). Para los demás casos, las densidades de carga correspondientes a esas condiciones, están asociadas con la producción de reacciones secundarias como la evolución de O₂. Al igual que para carbón, en ninguno de los análisis de los productos gaseosos se detectó formación de CO.

En la Figura 39 (b) se observa una mayor evolución de H₂ con el incremento del potencial de oxidación para los electrodos de Pt/Ru y Pt/Rh, lo cual está en acuerdo con las respuestas de densidades de carga del electrolito y del coque mostradas en la Tabla 11, es decir, a mayor potencial de oxidación, mayor densidad de carga y por lo tanto mayor producción de H₂, el cual se sabe que proviene del proceso de la electrólisis del agua. Es por ello, que las irregularidades vistas en la Figura 39 (b) relacionadas a la caída del %H₂ para el Pt a 1,5 V y la escasa

producción de dicho gas (casi en el límite de detección del equipo) para el Pt/Pt a 1,0 y 1,3 V, se les atribuye a posibles pérdidas del gas debido a su manipulación durante el análisis.

Como resumen se tiene que sólo se logra la conversión electroquímica del material hacia CO₂ con el empleo de los electrodos de Pt (a todos los potenciales) y Pt/Rh (a 1,0 V) y que la evolución de H₂ (a 1,3 V) sigue el orden Pt/Rh > Pt/Ru > Pt > Pt/Pt.

II. Análisis de los productos líquidos

En la Tabla 12 se listan los productos líquidos clasificados según tipo de compuesto, obtenidos del proceso de extracción líquido-líquido con CH₂Cl₂ de los filtrados de la muestra de coque blanco (agitación en el medio ácido sin perturbación electroquímica) y de las resultantes de las reacciones de cronoamperometrías.

Tabla 12. Compuestos obtenidos en los extractos de diclorometano de la muestra de coque de petróleo blanco y de las derivadas de las reacciones de cronoamperometrías.

Compuestos	Área (%)				
	Blanco	Pt	Pt/Pt	Pt/Ru	Pt/Rh
		1,5 V	1,5 V	1,5 V	1,3 V
Ácidos carboxílicos	-	-	3,68	-	-
Amidas	-	-	-	15,17	100
Esteres	22,48	65,81	26,52	6,84	-
Ftalatos	3,81	22,21	20,99	13,35	-
Hidrocarburos aromáticos	73,70	-	48,81	64,64	-
Parafinas	-	11,98	-	-	-

De la Tabla 12 se extrae que mediante las reacciones de CA con el coque de petróleo se produce probablemente la formación de compuestos líquidos del tipo

parafinas, ácidos, hidrocarburos aromáticos, ftalatos, amidas y esteres, algunos de los cuales son diferentes a los generados por el proceso de oxidación química (blanco). Esto indica que las señales de las densidades de carga (respectivas a estos potenciales) observadas en la Tabla 11 pudieran estar relacionadas, en el caso del Pt con la producción de CO₂ y productos líquidos y para Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh con la producción de dichos productos. La ausencia de algunos de los compuestos obtenidos por el proceso electroquímico con respecto a los producidos por el blanco, observada en la Tabla 12, se le atribuye a la posible oxidación de algunos de esos compuestos hacia otros productos orgánicos o hacia CO₂.

Finalmente, se tiene que las reacciones de CA probablemente permiten la obtención de compuestos líquidos tales como: parafinas, ácidos, hidrocarburos aromáticos, ftalatos, amidas y esteres, algunos de los cuales son diferentes a los obtenidos por el blanco.

III. Análisis de los productos sólidos

A continuación se muestran los resultados obtenidos de los análisis de ICP-OES, FRX, MEB-EDS, adsorción de CO₂, DRX y titulaciones Boehm de las muestras de coque de petróleo.

Determinación del contenido metálico y de azufre

En la Figura 40 se presenta el resultado del análisis del contenido (en porcentaje en peso) de azufre presente en las muestras de coque de petróleo inicial (sin perturbación electroquímica ni contacto con el ácido), blanco (agitación en H₂SO₄ por 4 h) y procedentes de las reacciones de cronoamperometrías mediante la técnica FRX. Así mismo se muestra el resultado del análisis del contenido metálico para el caso de los metales V y Ni por ser los que se encuentran en mayor proporción en las muestras de coque, realizado por ICP-OES y FRX. En la Tabla A3

en el apéndice se muestran los resultados de la cuantificación de otros metales por dichas técnicas.

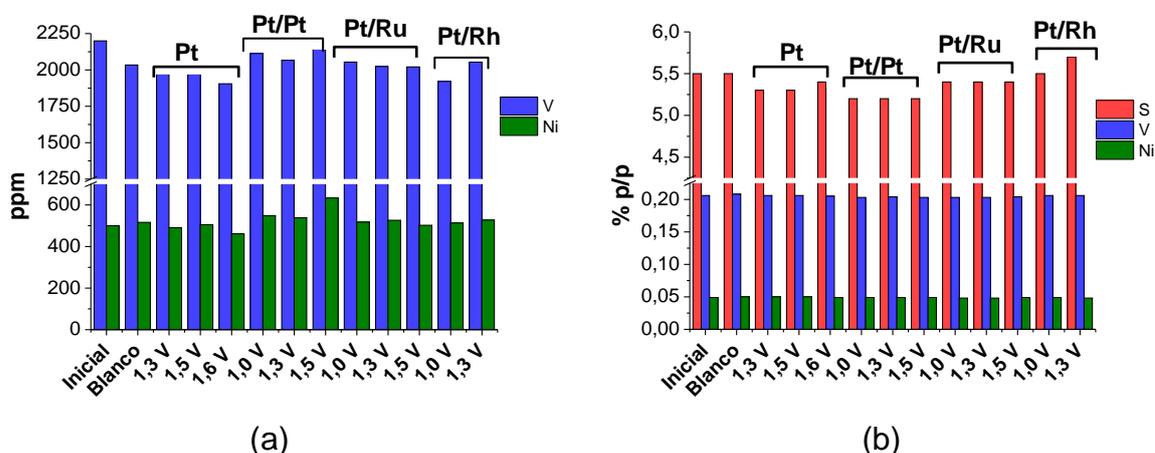


Figura 40. Determinación del contenido metálico (V, Ni) y de azufre de las muestras de coque de petróleo inicial, blanco y de las derivadas de las reacciones de cronoamperometrías por las técnicas (a) ICP-OES y (b) FRX.

El análisis mediante ICP-OES (Figura 40 (a)) revela que los procesos de oxidación químico y electroquímico no ejercen efecto alguno en la desmetalización (V y Ni) de las muestras, dado que todos los valores obtenidos son aproximadamente iguales a los de la muestra inicial (el error es aprox. 10 %), exceptuando el único caso de la muestra correspondiente al electrodo Pt/Pt a 1,5 V, la cual presenta una concentración de Ni ligeramente superior a la de la muestra inicial. Como esto se observa para un solo caso, es probable que ese leve incremento se deba a un error durante el proceso de cuantificación.

La Figura 40 (b) revela que esos procesos de oxidación químico y electroquímico tampoco producen efectos apreciables en el contenido de azufre, ni de vanadio y níquel (los valores de estos elementos de las muestras de cada condición oscilan alrededor de la muestra inicial) tal como se había observado para los resultados de ICP-OES. Esto quiere decir que dichos procesos químicos y electroquímicos (reacciones de CA) no producen una desestabilización de la matriz

carbonosa, lo suficiente como desulfurar o desmetalizar las muestras. Es altamente probable que ello se deba a la poca dispersión de las partículas del coque en el medio electrolítico, ya que esto dificulta que se lleve a cabo la oxidación, por cualquier medio, del material y por ende a la consecución de los efectos del proceso (tal como la desulfuración y desmetalización). Aunque también el bajo grado de desmetalización se debe posiblemente, a que los metales puedan estar fuertemente ocluidos en la matriz del coque; dificultando así su remoción. Para el caso del azufre, quizás la poca sensibilidad de la técnica de FRX no permita evidenciar cambios producidos por las reacciones de CA en la concentración de dicho elemento en las muestras.

Se puede concluir mediante los análisis de ICP-OES y FRX que los procesos de oxidación químicos y electroquímicos (reacciones de CA) no ejercen un efecto significativo en el contenido de S, V y Ni del coque, dado que las muestras de las diferentes condiciones presentan concentraciones similares de dichos elementos a los de la muestra inicial.

Análisis mediante MEB-EDS

Las relaciones elementales del oxígeno y del azufre en relación al átomo de carbono determinadas mediante la ecuación 23, se muestran en la Figura 41. Las cantidades porcentuales de dichos elementos obtenidas por A.E. y MEB-EDS se muestran en la Tabla A4, en el apéndice.

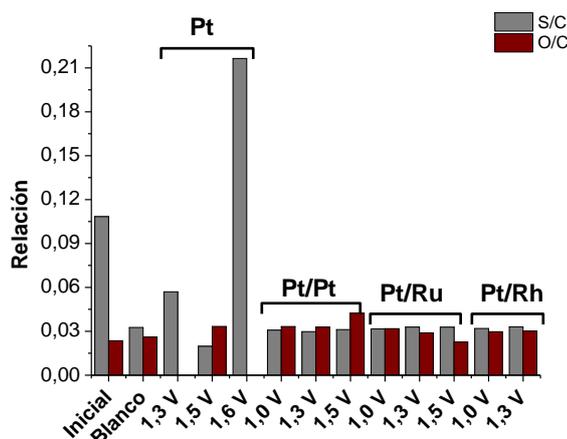


Figura 41. Relaciones elementales de las muestras de coque de petróleo inicial, blanco y de las derivadas de las reacciones de cronoamperometrías, determinadas mediante MEB-EDS, para cada uno de los materiales anódicos.

La relación S/C señala que por lo general el tratamiento químico provoca una desulfuración parcial de las muestras de coque, debido probablemente a la disolución de algunos de los compuestos azufrados presentes en el material carbonoso en el medio ácido. El proceso electroquímico no induce ningún cambio significativo en el contenido de azufre de las muestras de coque, ya que todas las muestras presentan una relación S/C similar a la del blanco; excepto para las muestras relacionadas con el Pt a 1,3 y 1,6 V, de las cuales la primera tiene una relación S/C ligeramente mayor a la del blanco, y la segunda presenta un incremento notable de dicha relación con respecto a la muestra inicial. El incremento en el contenido de azufre se debe quizás a la digestión de las muestras en el ácido sulfúrico, lo cual es más apreciable para la muestra de Pt con 1,6 V quizás por producirse un aumento en la dispersión de las partículas de coque en el medio electrolítico, conllevando posiblemente a una mayor porosidad en el material (como resultado de la aplicación de la condición de oxidación más extrema) y por ende a una mayor concentración del medio ácido en el coque. Otra posible causa de ese aumento observado, puede ser por la disminución del contenido de carbono de las muestras por producirse a esa condición de potencial una mayor conversión del material hacia CO_2 , lo cual conlleva por lo tanto a un incremento de la relación S/C. La disminución de S/C apreciada a 1,5 V con Pt se le atribuye a la probable

oxidación del azufre superficial del material hacia compuestos solubles en el medio electrolítico como consecuencia del proceso electroquímico.

Para la relación O/C, generalmente no se aprecian cambios significativos en las muestras obtenidas de los tratamientos químicos y electroquímicos, con relación a la muestra inicial, siendo nulo el valor de esa relación para las condiciones de 1,3 y 1,6 V con el ánodo de Pt; lo cual sugiere la ausencia del elemento oxígeno en la superficie de esas muestras. Dado que la conversión del material hacia CO₂ (observada en la Figura 39 (a)) demanda la formación de compuestos oxigenados (el proceso electroquímico provoca la oxidación evolutiva de dichos compuestos hacia la generación de CO₂ [21, 23, 46]) estos resultados no presentan concordancia, pudiendo ser el caso de que alguna interferencia (por la formación de una especie en la superficie del material) haya dificultado la detección del oxígeno, o que el mismo quedase en fase líquida promovido por una oxidación parcial a esas condiciones. Sólo se observa que la relaciones O/C de las muestras de Pt/Pt y Pt/Ru (ambas a 1,5 V), son ligeramente mayores y menores, respectivamente, a la del blanco, sugiriendo para el primer caso una leve formación de compuestos oxigenados en la superficie del material y en el segundo la posible formación de compuestos de bajo peso molecular solubles en el medio [28, 47, 48]. Al final, es posible que la poca formación de grupos oxigenados superficiales se deba a que el material no se pudo electrooxidar representativamente, por causa de la poca dispersión de las partículas de coque en el medio, o bien, a que los compuestos formados (debido al proceso) eran solubles en el electrolito [28, 47, 48].

Los resultados anteriores muestran que el tratamiento químico provoca una desulfuración de las muestras de coque (disminución de S/C, con respecto a la muestra inicial) y que el electroquímico no ejerce un efecto significativo en dicha desulfuración, teniéndose que solo para los casos de Pt a 1,3 y 1,6 V se produce un ligero y marcado incremento, respectivamente, del contenido de azufre con relación al blanco, siendo la relación S/C con el Pt a 1,6 V incluso mayor a la de la muestra inicial. También que dichos tratamientos (químicos y electroquímicos) no inducen a una formación apreciable de óxidos superficiales (O/C) en el coque, sólo se observa

que la relaciones O/C de las muestras de Pt/Pt y Pt/Ru (ambas a 1,5 V) son ligeramente mayores y menores, respectivamente, a la del blanco.

Análisis textural

A las muestras de coque inicial (sin agitación ni perturbación electroquímica), blanco (agitación por 4 h en H_2SO_4) y obtenidas de las reacciones de cronoamperometrías se les determinó el área superficial y el volumen de poro por medio del análisis de adsorción de dióxido de carbono, para determinar el efecto del proceso de conversión electroquímica en estas propiedades texturales. El área superficial específica y el volumen de poro fueron determinados para todos los casos por los métodos de Dubinin-Radushkevich y Dubinin-Astakhov, respectivamente [15]. Los resultados se muestran en la Figura 42.

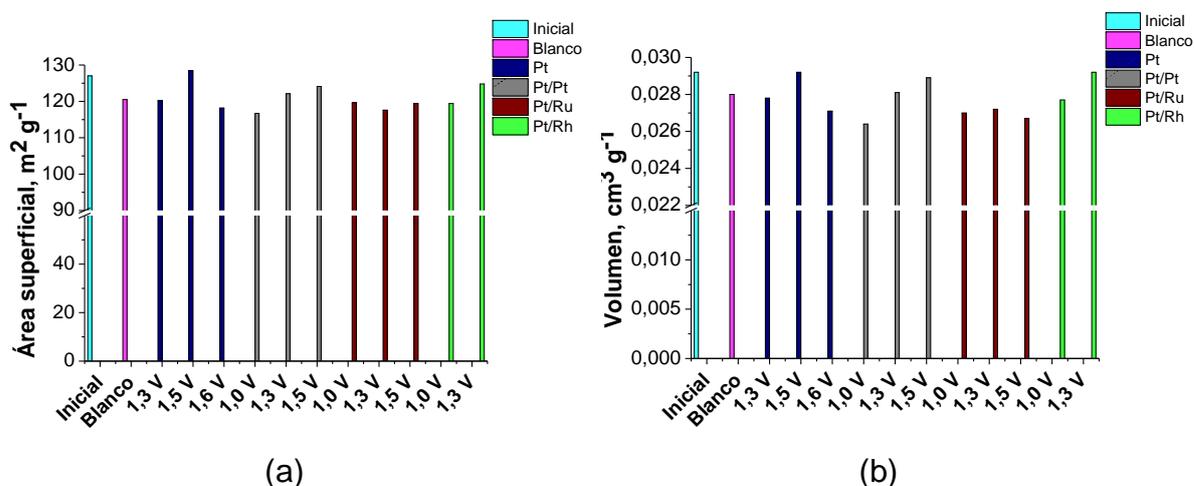


Figura 42. Determinación de (a) área superficial y (b) volumen de poro de las muestras de coque inicial, blanco y de las procedentes de las reacciones de cronoamperometrías empleando los diferentes ánodos, mediante la técnica de adsorción de CO₂.

De la Figura 42 se tiene que las variaciones del área superficial y del volumen de poro de las muestras de coque resultantes del proceso electroquímico,

van de la mano ya que se observa una leve disminución de ambas propiedades para todas las muestras, excepto para las relacionadas con Pt (1,5 V), Pt/Pt (1,3 y 1,5 V) y Pt/Rh (1,3 V), siendo esas disminuciones casi despreciables al igual que la producida para el área superficial de la muestra blanco. Estos resultados no se pueden explicar por los obtenidos para las relaciones elementales dado que la alta relación de S/C vista para la muestra de Pt a 1,6 V (Figura 41), debería resultar en una apreciable disminución de su área superficial. De la misma forma, la ausencia aparente de compuesto oxigenado alguno en la superficie de las muestras pertenecientes al Pt (1,0 y 1,6 V) debería resultar en un incremento significativo del área de esas muestras, y se ve que no es así. Pero por lo general, al ser la disminución de dichas propiedades texturales casi despreciables, se puede decir que los procesos químicos y electroquímicos no ejercen un efecto significativo en las propiedades texturales de las muestras de coque.

Como resumen se tiene que el proceso de oxidación química y electroquímica no provocan cambios apreciables (al igual que para el caso del carbón activado) en las propiedades texturales de las muestras de coque, teniéndose solo ligeras disminuciones (casi despreciables) de esas propiedades para las muestras relativas a Pt (1,3 y 1,6 V), Pt/Pt (1,0 V), Pt/Ru (1,0; 1,3 y 1,5 V) y Pt/Rh (1,0 V).

Análisis de DRX

A continuación se muestra en la Figura 43 los espectros de difracción de rayos X de las muestras de coque de petróleo inicial (sin agitación ni perturbación electroquímica), blanco (agitación por 4 h en H_2SO_4) y de las suspensiones de coque derivadas de las reacciones de CA, aplicando potenciales de oxidación de 1,3; 1,5 y 1,6 V vs ECS, empleando Pt como ánodo.

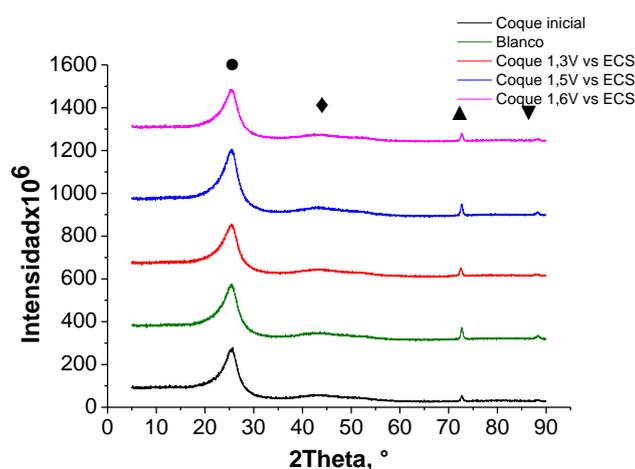


Figura 43. Espectros de DRX de las muestras de coque de petróleo inicial, blanco y de las muestras obtenidas de las reacciones de cronoamperometrías, usando como electrodo de trabajo platino. ● $2\theta=25^\circ$, ◆ $2\theta=43^\circ$, ▲ $2\theta=73^\circ$ y ▼ $2\theta=89^\circ$.

En los patrones de difracción de la Figura 43, el pico semi-ancho observado en $2\theta = 25^\circ$ y el pico casi inexistente en $2\theta = 43^\circ$ corresponden a la difracción de los planos (002) y (100), respectivamente, de estructuras tipo gráficas [50]. Los otros dos picos situados alrededor de $2\theta = 73^\circ$ y $2\theta = 89^\circ$ no han sido referenciados hasta el momento. De los patrones obtenidos, se infiere que los procesos de oxidación químicos y electroquímicos no producen ningún cambio apreciable en la estructura del coque (no se producen cambios en los picos de $2\theta = 25^\circ$ y $2\theta = 43^\circ$); lo cual (al igual que para el caso del carbón) no es tan inesperado puesto que las reacciones de oxidación aquí empleadas provocan principalmente modificaciones en las superficies de los materiales. Es por ello, que los demás espectros de difracción en los que no se observan cambios en la estructura del material se muestran en la Figura A3, en el apéndice.

Determinación de grupos funcionales ácidos

En la Figura 44 se muestran los moles de los grupos funcionales ácidos (fenoles, lactonas y ácidos carboxílicos) formados en la superficie del material carbonoso de la muestra derivada del proceso de oxidación química (blanco) y de

las derivadas de las reacciones de cronoamperometrías, para todos los materiales anódicos, determinados mediante la ecuación 18.

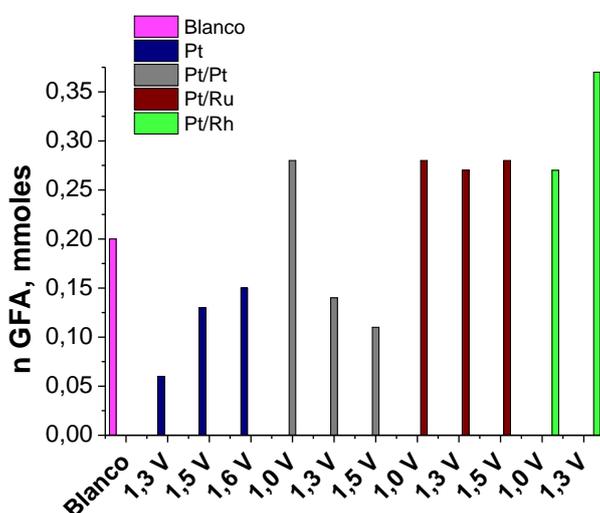


Figura 44. Representación gráfica de los moles de los grupos funcionales ácidos formados en la superficie de la muestra blanco de coque de petróleo y de las obtenidas de la reacciones de cronoamperometrías, para todos los ánodos.

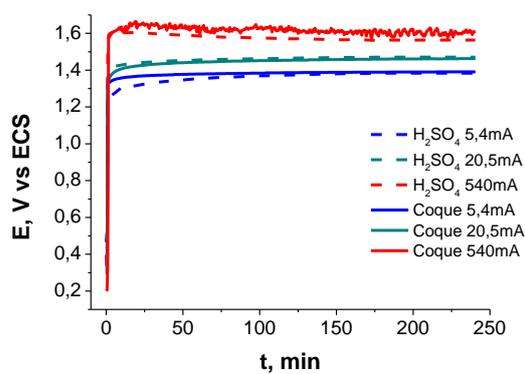
De la Figura 44 se puede deducir que las condiciones a las que se logró funcionalizar la superficie de las muestras de coque fue para Pt/Pt (a 1,0 V), Pt/Ru y Pt/Rh (para todos los potenciales), por presentar un número de moles de GFA (en la forma de fenoles, lactonas y ácidos carboxílicos) mayores a los obtenidos para el blanco. Es posible que la baja funcionalización obtenida por parte del electrodo de Pt se deba a la mayor conversión de coque hacia la formación de CO_2 y producción de compuestos líquidos (con relación a las muestras de los demás electrodos); pero para la poca formación de GFA con el Pt/Pt no se encuentran posibles causas dado que con este electrodo no se logra la conversión del coque hacia su producto gaseoso ni tampoco se observa una apreciable producción de compuestos líquidos. Como aparentemente tampoco se produce una formación apreciable de compuestos oxigenados superficiales ni de incremento de las propiedades texturales, se deduce que este electrodo es el menos favorable para llevar a cabo el proceso de

conversión electroquímica de coque de petróleo en comparación a los demás ánodos.

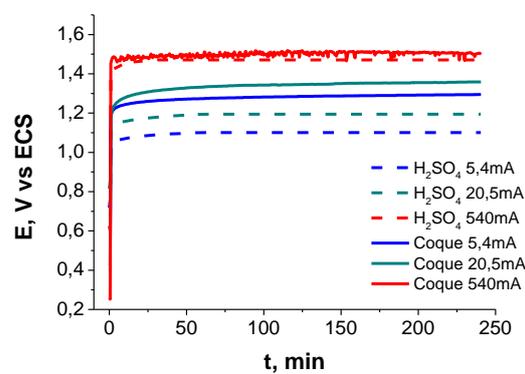
Finalmente, se encuentra que las condiciones a las que se produjo un incremento de los moles de los GFA con respecto a la muestra blanco de coque fueron con Pt/Pt (a 1,0 V), Pt/Ru y Pt/Rh (para todos los potenciales).

6.4.1.3 Cronopotenciometrías

La Figura 45 muestra gráficamente las curvas de los valores de potenciales de oxidación en función del tiempo obtenidos de la aplicación de las diferentes corrientes de oxidación con cada uno de los electrodos de trabajo, para las muestras de coque de petróleo.



(a)



(b)

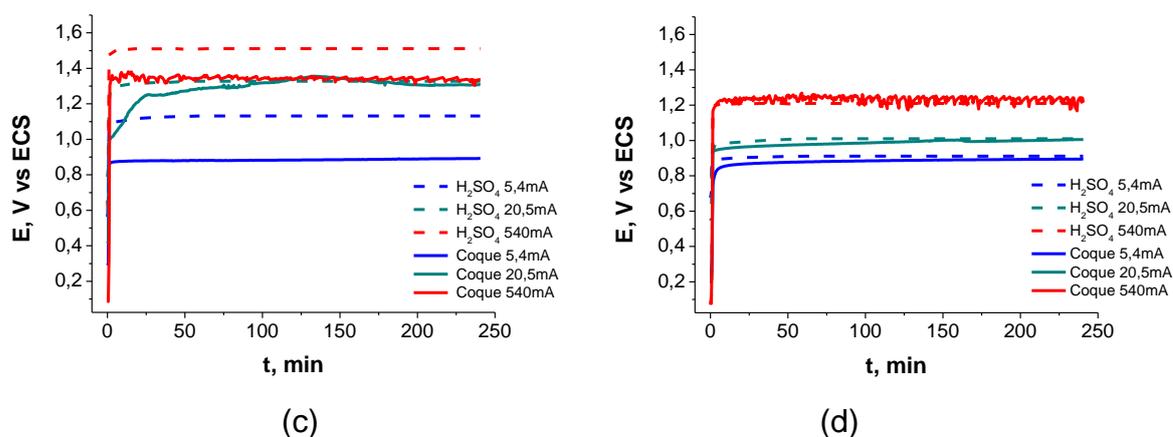


Figura 45. Cronopotenciometrías en H₂SO₄ 1 M y de las suspensiones de coque de petróleo 0,085 g ml⁻¹ en H₂SO₄ 1 M, a 40 °C, con cada uno de los diferentes ánodos: (a) Pt, (b) Pt/Pt, (c) Pt/Ru y (d) Pt/Rh y con electrodo secundario de malla de Pt.

En la Figura 45 se observa que por lo general a mayor corriente de oxidación mayor son los potenciales de oxidación obtenidos por el electrolito ácido, como resultado de su descomposición (evolución de O₂) y por el coque de petróleo (exceptuando el caso de Pt/Ru), debido al incremento de la concentración de los óxidos superficiales (hidroxilos, carbonilos, entre otros) formados en el material carbonoso a medida que progresa el proceso de oxidación electroquímico o a la producción de CO₂ [21-23, 25, 51]. Con el empleo de los ánodos de Pt y Pt/Rh (Figura 45 (a) y (d), respectivamente) se observa que las señales de los potenciales obtenidos para la muestras de coque y para el electrolito son muy próximas entre sí, sugiriendo que desde el punto de vista energético la electrólisis del agua no se ve favorecida con la presencia del coque de petróleo, que es lo contrario a lo que se esperaba según lo reportado para carbón [21, 23].

Para el caso del electrodo de Pt/Pt (Figura 45 (b)), se nota que a bajas corrientes de oxidación la electrooxidación del coque se ve desfavorecida desde el punto de vista energético con respecto a la del electrolito (por ser mayores los potenciales del coque a los del H₂SO₄) debido probablemente a la poca dispersión del material en el medio electrolítico, lo cual dificulta la eficiencia del proceso de

conversión electroquímica del coque (para la corriente más alta ambos procesos son aproximadamente iguales, energéticamente). Y para el electrodo de Pt/Ru (Figura 45 (c)) se aprecia que con la aplicación de las corrientes de oxidación de 5,4 y 540 mA la presencia del coque favorece el proceso de electrólisis del agua, por ser los potenciales derivados del coque menores a los del electrolito, para esos valores de corrientes; y que con 20,5 mA no se produce dicho favorecimiento (por la cercanía de los valores de los potenciales del coque y del electrolito a esa corriente). El que los valores de los potenciales del coque para las corrientes de 20,5 y 540 mA (con Pt/Ru) sean muy próximos entre sí, puede traducirse en que probablemente a 20,5 mA se produce la oxidación de especies más refractarias de la matriz del coque, y por ende implique un mayor requerimiento energético, en comparación al requerido para llevar a cabo la oxidación con 540 mA.

De la Figura 45 se encuentra que el electrodo de Pt/Rh permite llevar a cabo el proceso de electrooxidación del electrolito y del coque a potenciales menores a los requeridos por los otros ánodos, lo cual lo hace más favorable desde el punto de vista energético. En la misma figura se observa que por lo general, durante las 4 horas de reacción las señales obtenidas para todas las muestras mantuvieron una tendencia casi constante, indicando que durante ese tiempo sólo se llevo a cabo la oxidación de la especie (electrolito o coque).

Finalmente, se tiene el siguiente orden de las respuestas en potenciales obtenidas para el coque Pt > Pt/Pt > Pt/Ru > Pt/Rh, infiriendo en la factibilidad desde el punto de vista energético, de llevar a cabo el proceso de electrooxidación del coque de petróleo con electrodo de Pt/Rh bajo las condiciones de reacción empleadas.

I. Análisis de los productos gaseosos

En la Figura 46 se presentan los resultados obtenidos del análisis de los productos gaseosos derivados de las reacciones de CP del coque de petróleo y de

la muestra sometida a agitación durante 4 horas en H_2SO_4 1 M sin perturbación electroquímica (blanco).

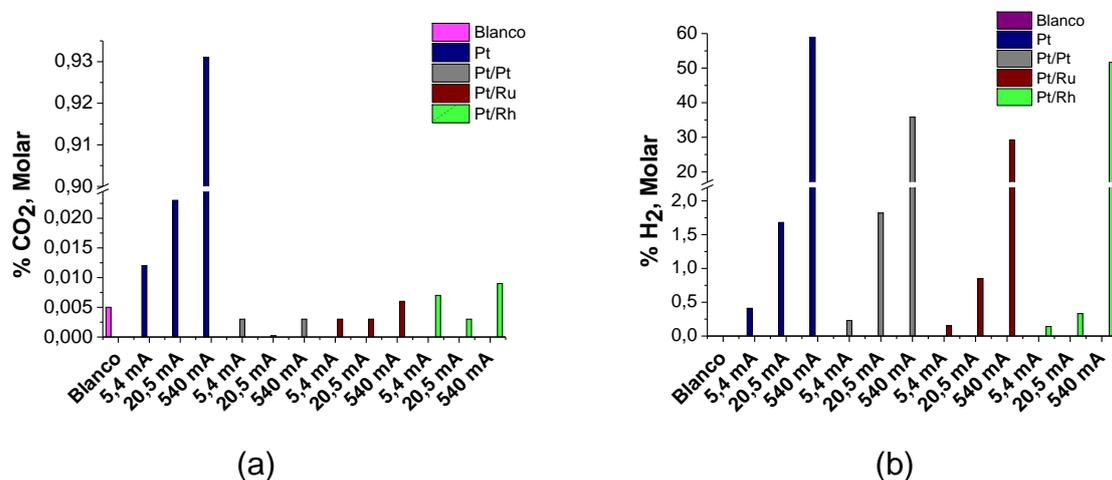


Figura 46. Productos gaseosos (a) CO_2 y (b) H_2 de la muestra de coque de petróleo blanco y de las muestras derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías de las suspensiones de coque $0,085 \text{ g ml}^{-1}$ en H_2SO_4 1 M, a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ con Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh como ánodos y malla de Pt como cátodo.

De la Figura 46 (a) se infiere que sólo se logró la conversión electroquímica del coque hacia CO_2 empleando los electrodos de Pt (para todas las corrientes, en especial a 540 mA), Pt/Ru (540 mA) y Pt/Rh (5,4 y 540 mA), teniéndose que para estos casos la corriente de oxidación favorece la cinética de la reacción hacia el proceso de conversión del material. Para las demás condiciones, los % CO_2 obtenidos fueron menores al del blanco, indicando que las corrientes de oxidación favorecieron la cinética de la reacción hacia la producción de reacciones colaterales, como la evolución de O_2 , disminuyendo así la eficiencia energética hacia el proceso de conversión de coque de petróleo. En estos análisis tampoco se observó la generación de CO.

Con respecto a la evolución de H_2 (Figura 46 (b)), se aprecia que un incremento de las corrientes aplicadas conlleva a un incremento en la producción de dicho gas, para cada material anódico, lo cual tiene sentido ya que un incremento de

la corriente provoca una mayor descomposición del electrolito y por ende una mayor producción de H₂. Esta producción de H₂ para cada ánodo, con la corriente de 540 mA (que es con la que se logra la mayor generación de H₂) sigue el orden Pt > Pt/Rh > Pt/Pt > Pt/Ru.

Al final se resume que las corrientes de oxidación favorecen la cinética de la reacción hacia la conversión del coque de petróleo a CO₂ para el Pt, Pt/Ru (con 540 mA) y Pt/Rh (para 5,4 y 540 mA), teniéndose que para las demás condiciones las corrientes disminuyen la eficiencia energética de la reacción hacia la conversión del material. La producción de H₂ (a 540 mA) sigue el orden Pt > Pt/Rh > Pt/Pt > Pt/Ru.

II. Análisis de los productos líquidos

En la Tabla 13 se listan los productos líquidos obtenidos mediante un proceso de extracción líquido-líquido con CH₂Cl₂ de las muestras de coque de petróleo provenientes de la agitación en el medio ácido sin perturbación electroquímica (blanco) y de las reacciones de cronopotenciometrías con la aplicación de una corriente de 540 mA con cada ánodo.

Tabla 13. Compuestos obtenidos en los extractos de diclorometano de la muestra de coque de petróleo blanco y de las derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías.

Compuestos	Área (%)				
	Blanco	Pt	Pt/Pt	Pt/Ru	Pt/Rh
	540 mA				
Amidas	-	-	-	-	39,96
Esteres	22,48	45,6	78,8	37,74	-
Fenoles	-	3,35	-	-	-
Ftalatos	3,81	12,94	6,27	28,67	-

Tabla 13. Compuestos obtenidos en los extractos de diclorometano de la muestra de coque de petróleo blanco y de las derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías (continuación).

Compuestos	Área (%)				
	Blanco	Pt	Pt/Pt	Pt/Ru	Pt/Rh
Hidrocarburos aromáticos	73,70	10,14	4,60	33,58	60,04
Olefinas	-	-	10,32	-	-
Parafinas	-	27,96	-	-	-

En la Tabla 13 se observa que el proceso electrolítico, efectuado con la aplicación de una corriente de 540 mA con cada ánodo para las muestras de coque, conlleva probablemente a la producción de compuestos del tipo hidrocarburos aromáticos, amidas, fenoles, ftalatos, olefinas, parafinas y ésteres, los cuales están en acuerdo con muchos de los reportados para carbón [28, 45]. También se aprecia que con el electrodo de Pt se obtiene posiblemente una mayor cantidad de tipos de compuestos orgánicos, de lo cual se infiere que este electrodo pudiera ser el más favorable para lograr la conversión del material hacia productos líquidos además de los gaseosos (Figura 46). También se deduce que el Pt/Ru no es tan favorable para la obtención de productos líquidos ya que el tipo de compuestos observados para este electrodo son los mismos que los obtenidos por el blanco.

Finalmente, se concluye que las reacciones de CP pudieran permitir la obtención de compuestos orgánicos como amidas, ésteres, fenoles, ftalatos, hidrocarburos aromáticos, olefinas y parafinas, algunos de los cuales son diferentes a los obtenidos por el blanco y por las reacciones de CA.

III. Análisis de los productos sólidos

En la Tabla A3, en el apéndice, se muestran los resultados de los análisis del contenido metálico y de azufre realizados mediante ICP-OES y FRX, los cuales

se omitieron en esta sección por no observarse ningún cambio significativamente apreciable en las muestras de coque con cada condición. Así mismo se presenta en la Figura A3 los patrones de DRX del coque.

Análisis mediante MEB-EDS

Las relaciones elementales de oxígeno y azufre en relación al átomo de carbono determinadas mediante la ecuación 23, se muestran en la Figura 47. Los porcentajes de los elementos obtenidos por A.E. y MEB-EDS se señalan en la Tabla A4, en el apéndice.

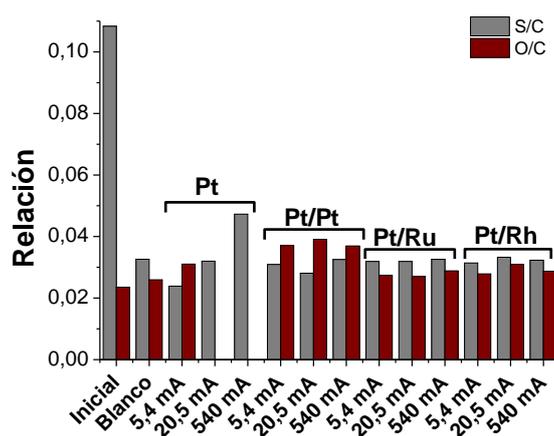


Figura 47. Relaciones elementales de las muestras de coque de petróleo inicial, blanco y de las derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías, determinadas mediante MEB-EDS para cada uno de los materiales anódicos.

Las relaciones S/C señalan que el proceso electroquímico no produce un marcado efecto en la desulfuración de las muestras, dado que esas relaciones obtenidas para cada condición del proceso de electrolisis son apreciablemente iguales a la del blanco; excepto para los casos de Pt (5,4 mA) y Pt/Pt (20,5 mA) con los que se observa que las muestras de presentan una leve disminución de la relación S/C y el Pt (540 mA) con el cual se produce un incremento de dicha

relación, todos ellos con respecto al blanco. La determinación de la variación del oxígeno respecto al carbono, revela que para las muestras relacionadas a los electrodos Pt (a 5,4 mA) y Pt/Pt (para todas las corrientes) se produce un incremento de los compuestos oxigenados superficiales; también que para las otras muestras del electrodo de Pt (20,5 y 540 mA) no se detecta contenido de oxígeno alguno en sus superficies, lo cual es poco coherente con los resultados de los productos gaseosos (Figura 46 (a)), dado que la producción de CO_2 proviene principalmente de la oxidación de los compuestos oxigenados formados en la superficie del material carbonoso [21, 23, 46], y para este caso la presencia de oxígeno fue prácticamente nula, por lo cual pudo haber ocurrido (al igual que en las reacciones de CA) que el oxígeno quedase en fase líquida por casusa de una oxidación parcial a dichas condiciones. Para las demás muestras la producción de compuestos oxigenados superficiales es apreciablemente igual a la del blanco, indicando que el proceso de electrooxidación no ejerce un efecto significativo en la formación de dichos compuestos.

Al final, las reacciones de CP no provocan un efecto significativo en la desulfuración de las muestras de coque, teniéndose que sólo se produce una leve disminución con el Pt (5,4 mA) y Pt/Pt (20,5 mA) e incremento con el Pt (a 540 mA) de la relación S/C, respecto al blanco. De igual forma, las corrientes de oxidación conllevan a la formación de compuestos oxigenados superficiales para los ánodos Pt/Pt y Pt (con 5,4 mA), observándose que para los demás ánodos no se generan cambios apreciables en las relaciones O/C (estas son aproximadamente iguales a la del blanco).

Análisis textural

A las muestras de coque inicial (sin agitación ni perturbación electroquímica), blanco (agitación por 4 h en H_2SO_4) y obtenidas de las reacciones de cronopotenciometrías se les determinó el área superficial y el volumen de poro por

medio del análisis de adsorción de dióxido de carbono. Los resultados se muestran en la Figura 48.

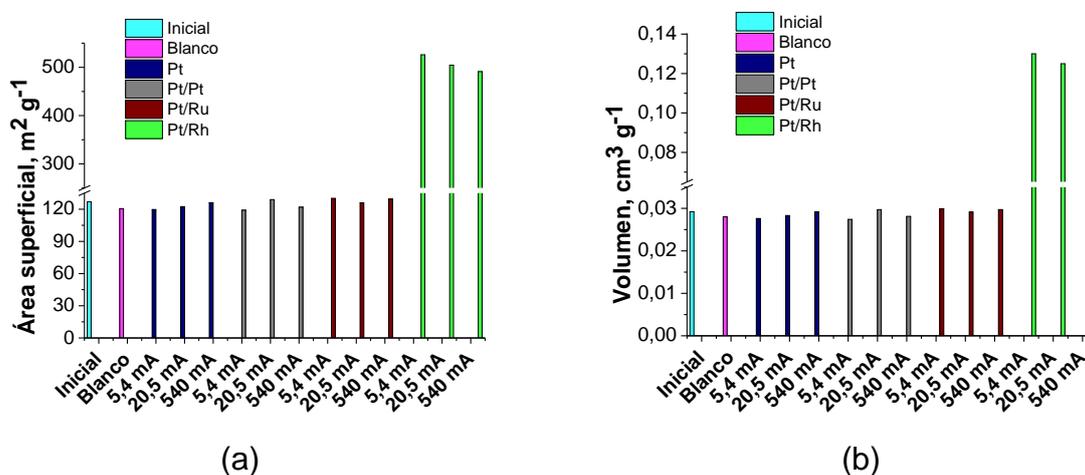


Figura 48. Determinación de (a) área superficial y (b) volumen de poro de las muestras de coque inicial, blanco y de las procedentes de las reacciones de cronopotenciometrías empleando los diferentes ánodos, mediante la técnica de adsorción de CO₂.

De la Figura 48 se extrae que sólo se produce un cambio significativamente apreciable en el área superficial y volumen de poro de la muestra derivada del empleo del electrodo de Pt/Rh para todas las corrientes, observándose que dichas propiedades texturales son notablemente mayores a las del blanco. Esto quiere decir que estas reacciones de CP con el empleo del ánodo de Pt/Rh conducen a un incremento de la porosidad de las muestras, posiblemente mediante la disolución de compuestos superficiales del material carbonoso como resultado del consumo proporcional de la concentración de azufre, oxígeno y carbono superficiales o por causa de posibles reacciones químicas ocurridas en los poros del material.

Se puede concluir que con las reacciones de CP no se producen cambios significativos en las propiedades texturales de las muestras de coque, obteniéndose solamente un notable incremento de ambas propiedades con el ánodo de Pt/Rh.

Determinación de grupos funcionales ácidos

En la Figura 49 se muestran los moles de los grupos funcionales ácidos formados en la superficie del material carbonoso de la muestra derivada del proceso de oxidación química (blanco) y de las derivadas de las reacciones de cronopotenciometrías, para todos los materiales anódicos.

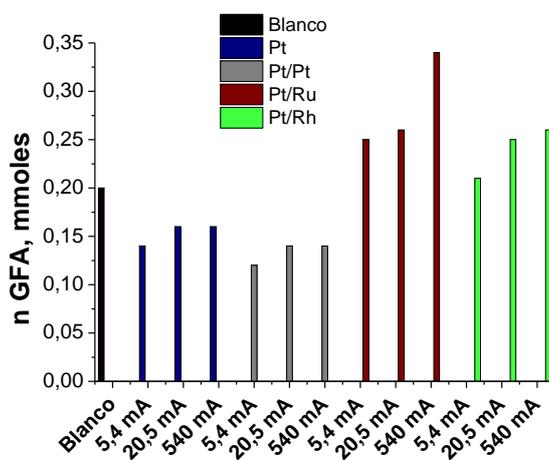


Figura 49. Representación gráfica de los moles de los grupos funcionales ácidos formados en la superficie de la muestra blanco de coque de petróleo y de las obtenidas de la reacciones de cronopotenciometrías, para todos los ánodos.

En la Figura 49 se observa que sólo se logro la funcionalización (compuestos en la forma de fenoles, lactonas y ácidos carboxílicos) de las muestras de coque con el empleo de los electrodos de Pt/Ru y Pt/Rh (para todas las corrientes) siendo mayor con el electrodo de Pt/Ru, en especial para la 540 mA. Los moles de los GFA de las otras muestras son menores a los del blanco. Para el caso del Pt esta disminución puede estar asociada a la mayor conversión de coque hacia la formación de CO_2 y producción de compuestos líquidos (con relación a las muestras de los demás electrodos); pero para el caso del Pt/Pt no se encuentra razón aparente para esa disminución (igual que en el caso de las reacciones de CA), puesto que con este electrodo no se logra la conversión del coque hacia CO_2 ni tampoco se observa una apreciable producción de compuestos líquidos ni cambios

apreciables de las propiedades texturales; deduciéndose que de todos los electrodos para las reacciones de CA y CP, éste electrodo es el menos favorable para llevar a cabo el proceso de conversión electroquímica de coque de petróleo.

Como resumen se tiene que con el empleo de los electrodos de Pt/Ru y Pt/Rh se logra la funcionalización de las muestras de coque (en relación al blanco), lo cual es mayor para el Pt/Ru (a 540 mA).

6.5 Análisis comparativo de carbón activado y coque de petróleo

A continuación se muestran los análisis comparativos de los ensayos electroquímicos, productos gaseosos y de la determinación de los grupos funcionales ácidos de las muestras de carbón activado y coque de petróleo; que aun cuando estos materiales presentan diferencias entre sí (tales como sus propiedades superficiales), es de interés en este trabajo examinar con cuál de estos materiales se obtiene una mayor producción de productos gaseosos y en cuál de ellos se logra una mayor funcionalización ácida. Es por ello que se omitieron los resultados de los productos líquidos y algunos otros de los productos sólidos.

6.5.1 Ensayos electroquímicos

6.5.1.1 Cronoamperometrías

La Figura 50 muestra el módulo de las densidades de carga netas del carbón activado y coque de petróleo (sustracción de las suspensiones de los materiales menos el electrolito) para 1,3 V, determinadas mediante las áreas bajo las curvas de las señales de cronoamperometrías de los gráficos de carbón y coque mostrados en las Figuras A1 y A2, respectivamente, en el apéndice.

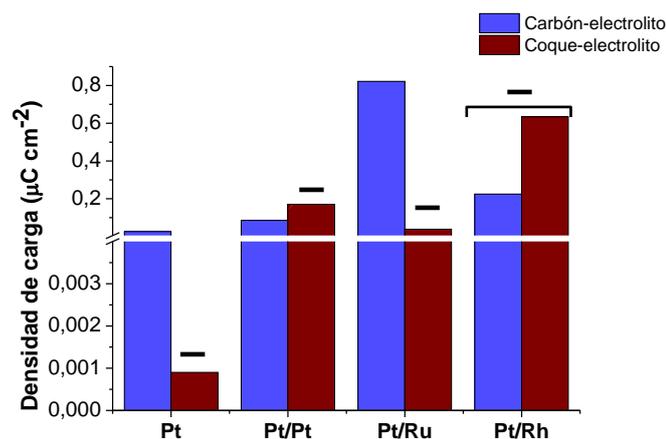


Figura 50. Representación gráfica del módulo de las diferencias de densidades de carga de los materiales carbonosos y del electrolito para la condición de potencial de 1,3 V vs ECS con cada material anódico (Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh). —, Valores negativos.

En la Figura 50 se observa para la condición de potencial de 1,3 V, que las diferencias de las densidades de carga del carbón son mayores que las del coque (ambas diferencias respecto al electrolito), al ser dichas densidades negativas para todos los casos del coque y para el carbón sólo para el ánodo de Pt/Rh. Todo eso significa que para todos los materiales anódicos, a ese valor de potencial, se logra una mayor electrooxidación del carbón activado que del coque de petróleo, ya que las densidades de carga son directamente proporcionales a la cantidad de la especie que está siendo electrooxidada, y que con el electrodo de Pt/Rh se logra una mayor electrooxidación del electrolito que de ambos materiales carbonosos. Es probable, que la razón principal por la que se obtiene una mayor electrooxidación del carbón que del coque, se deba al mayor carácter hidrofílico que posee el carbón, lo cual favorece la dispersión de sus partículas en el medio electrolítico; contrario al coque cuyo pobre carácter hidrofílico dificulta la dispersión de sus partículas en el medio y por ende, lo hace más refractario hacia el proceso de electrooxidación.

Se puede concluir, que para la condición de potencial de 1,3 V se logra una mayor conversión electroquímica del carbón activado que del coque de petróleo, para cada uno de los materiales anódicos.

6.5.1.2 Cronopotenciometrías

En la Figura 51 se muestra las señales de las pruebas de CP realizadas al carbón activado y coque de petróleo, para los valores de corrientes más altos (540 mA) aplicados con cada ánodo.

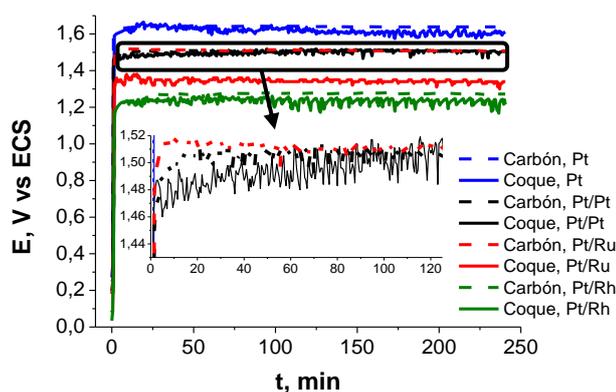


Figura 51. Señales de cronopotenciometrías de las suspensiones de carbón activado y coque de petróleo en H_2SO_4 1 M, a $40^\circ C$, con el empleo de Pt, Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh como ánodos, malla de Pt como cátodo y corrientes de 540 mA.

En la Figura 51 se aprecia que las señales de los potenciales producidos por el coque son ligeramente menores a los producidos por el carbón para un mismo electrodo, teniéndose para el Pt/Ru un efecto más pronunciado de lo antes dicho, ya que los valores del potencial del carbón igualan a los producidos, por este mismo material, con el Pt/Pt. Esto significa que desde el punto de vista energético es más factible llevar a cabo el proceso de electrólisis del agua asistido con el coque de petróleo que con el carbón activado para el ánodo de Pt/Ru con 540 mA, al ser las respuestas en potenciales del coque menores a las del carbón. Para los demás

ánodos, se logra un efecto similar en el proceso de electrólisis con ambos materiales carbonosos (sus potenciales son muy próximos entre sí). Para el coque de petróleo se obtuvo el siguiente orden de valores de potenciales producidos $Pt > Pt/Pt > Pt/Ru > Pt/Rh$ y para el carbón $Pt > Pt/Pt \sim Pt/Ru > Pt/Rh$, concluyendo que energéticamente es más factible llevar a cabo el proceso de conversión de ambos materiales con el ánodo de Pt/Rh.

Finalmente, se puede inferir que el electrodo más favorable desde el punto de vista energético para llevar a cabo el proceso de conversión de ambos materiales es el Pt/Rh y que con el Pt/Ru la conversión del coque es más factible (energéticamente) que la del carbón (con los demás ánodos se logra un efecto similar en la conversión de ambos materiales).

6.5.2 Análisis de los productos gaseosos

La Figura 52 muestra las comparaciones de los productos gaseosos (CO_2 y H_2) del coque de petróleo y del carbón activado, derivados de la agitación de las muestras en H_2SO_4 por 4 h sin perturbación electroquímica (blanco) y de las reacciones de cronoamperometrías (CA) y cronopotenciometrías (CP), bajo las condiciones de potenciales y corrientes a las cuales se obtuvo el mayor porcentaje de producción de dichos productos, con el electrodo de Pt. Sólo se presentan las comparaciones (para CO_2 y H_2) para el Pt, por ser el electrodo con el cual se obtuvo la mayor conversión electroquímica de ambos materiales carbonosos (coque y carbón) hacia CO_2 .

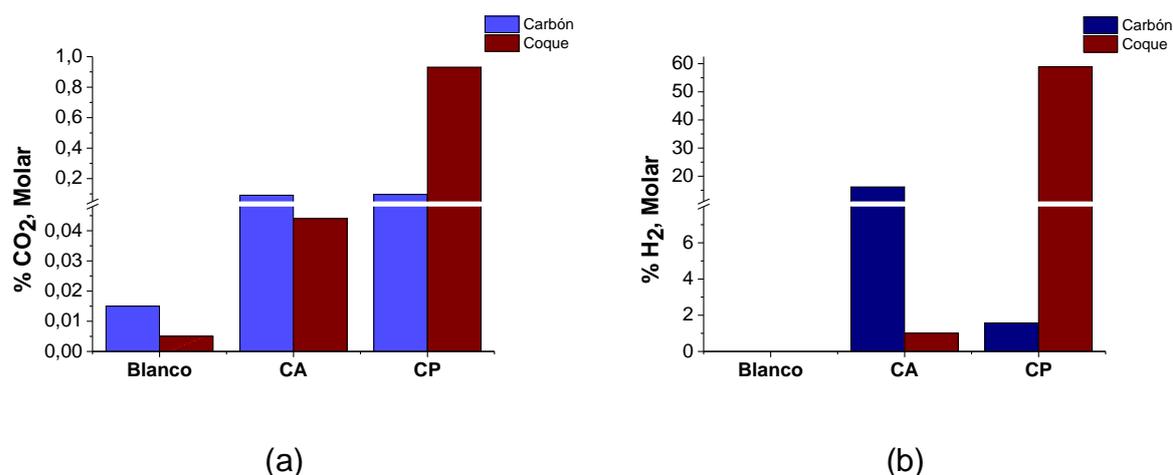


Figura 52. Productos gaseosos (a) CO₂ y (b) H₂ de los blancos de carbón activado y coque de petróleo y de las muestras derivadas de las reacciones de cronoamperometrías y cronopotenciometrías, para el electrodo de Pt.

De la Figura 52 (a) se tiene que para las reacciones de CA bajo las condiciones de potenciales más favorables para carbón (1,6 V) y coque (1,5 V) a las cuales se obtiene una mayor generación de CO₂, se produce una mayor conversión del carbón que del coque hacia CO₂ con el empleo del ánodo de Pt (para ambos materiales). Para las reacciones de CP bajo las condiciones de corrientes de 540 mA y con el ánodo de Pt se logra una mayor conversión del coque que del carbón hacia CO₂ (contrario a las reacciones de CA), teniéndose que la conversión del carbón para ambas reacciones (CA y CP) es similar, mientras que para el coque se logra una mayor conversión mediante las reacciones de CP. De lo anterior, se deduce que los procesos específicos de potenciales (con 1,5 y 1,6 V para coque y carbón, respectivamente) favorecen la mayor conversión del carbón que del coque hacia CO₂, y que los procesos menos específicos de corrientes (con 540 mA) producen lo opuesto.

La Figura 52 (b) indica que bajo las condiciones de mayor conversión electroquímica de los materiales carbonosos hacia CO₂, es decir, con el electrodo de Pt y para las mejores condiciones de corrientes y potenciales con este electrodo, se logra para las reacciones de CA una mayor generación de H₂ con el carbón (a 1,6 V)

que con el coque (a 1,5 V), y para las reacciones de CP se obtiene lo contrario (mayor producción de H₂ con el coque (a 540 mA) que con el carbón (a 20,5 mA)).

Se puede concluir que bajo las condiciones más favorables de mayor conversión electroquímica de los materiales carbonosos hacia CO₂ (con el electrodo de Pt), para las reacciones de CA se logra una mayor conversión del carbón que del coque hacia CO₂ y una mayor producción de H₂ (con el carbón) y con las CP se obtiene lo contrario (para ambos productos gaseosos).

6.5.3 Análisis de la funcionalización ácida de los materiales

La Figura 53 muestra los moles de los grupos funcionales ácidos de las muestras de coque y carbón a las condiciones de corrientes y potenciales con las que se obtuvo la mayor funcionalización ácida de ambos materiales con los electrodos de Pt/Ru y Pt/Rh; por ser éstos dos electrodos los más favorables para lograr una mayor funcionalización del carbón y coque.

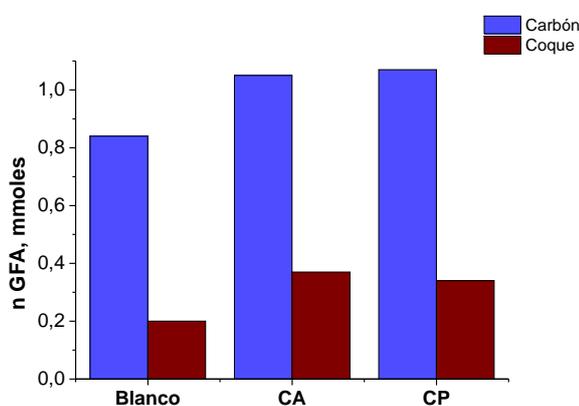


Figura 53. Grupos funcionales ácidos de las muestras de carbón activado y de coque de petróleo blanco y de las derivadas de las reacciones de cronoamperometrías (CA) y cronopotenciometrías (CP), para los electrodos Pt/Ru y Pt/Rh.

En la Figura 53 se aprecia que para las condiciones más favorables de formación de GFA, las reacciones de CA y CP con los electrodos de Pt/Ru y Pt/Rh conllevan a la funcionalización ácida (en la forma de fenoles, lactonas y ácidos carboxílicos [36, 37]) de las muestras de carbón activado y coque de petróleo; al ser los moles de los GFA relativos a esas reacciones mayores a los obtenidos por sus respectivos blancos. En la misma figura se nota que la funcionalización ácida es mayor para las muestras de carbón que para las de coque, tanto para el proceso de oxidación químico como para las reacciones de CA y CP. Esto pudiera ser consecuencia de la menor dispersión del coque en el electrolito ácido con relación al carbón, lo cual implica en primer lugar una menor reactividad hacia el proceso de oxidación químico y electroquímico (y por ende hacia la formación de grupos superficiales) y por último en una menor interacción de las partículas de coque con la solución básica, lo cual resulta en una menor determinación de los moles de GFA formados en la superficie del material carbonoso. Cabe mencionar nuevamente, que los resultados mostrados en la Figura 53 están relacionados con los ánodos Pt/Ru y Pt/Rh por obtenerse valores similares de los moles de los GFA del carbón activado y del coque de petróleo con ambos electrodos, para las mejores condiciones de potenciales y corrientes de las reacciones de CA y CP, respectivamente.

Se puede resumir que bajo las condiciones más favorables de formación de GFA, tanto las reacciones de CA como las CP conllevan a la funcionalización ácida del carbón activado y del coque de petróleo; siendo en ambos casos los moles de los GFA del carbón mayores a los del coque.

7. CONCLUSIONES

- Se prepararon, caracterizaron y evaluaron tres ánodos bimetálicos, los cuales fueron: Pt/Pt, Pt/Ru y Pt/Rh obteniendo eficiencias del proceso de electrodeposición de 87,2; 17,5 y 45,7 % para cada electrodo, respectivamente.
- De los análisis de los productos gaseosos del coque de petróleo para las reacciones de CA se observa que sólo se logra la conversión electroquímica del material hacia CO_2 con el empleo de los ánodos de Pt y Pt/Rh (1,0 V) y que la evolución de H_2 (a la condición de 1,3 V) es mayor con el electrodo de Pt/Rh. Para las reacciones de CP se tiene que sólo se logra la conversión electroquímica del material con los ánodos de Pt, Pt/Ru (540 mA) y Pt/Rh (5,4 y 540 mA) y que la producción de H_2 (a 540 mA) es mayor con el ánodo de Pt.
- Bajo las condiciones más favorables de conversión electroquímica de carbón activado y coque de petróleo hacia CO_2 , se obtuvo que el electrodo de Pt es el más favorable para la producción del gas mencionado (para ambos materiales y para las reacciones de CA y CP); teniéndose que para las CA se logra una mayor conversión del carbón que del coque hacia CO_2 y con las CP se obtiene lo opuesto. Así mismo, para el electrodo de Pt, la producción de H_2 es mayor para el carbón que para el coque con las reacciones de CA, y con las CP se observa lo contrario.
- El análisis de los productos líquidos (con el empleo de CH_2Cl_2) del coque de petróleo, indica que las reacciones de CA y CP pudieran permitir la conversión del material hacia productos orgánicos diferentes a los obtenidos por el tratamiento de oxidación químico.
- La evaluación de las muestras de coque evidencia que el tratamiento electroquímico conduce a una leve formación de óxidos en la superficie del material. Así mismo, el proceso químico conlleva a la desulfuración parcial de las muestras del coque.
- Los procesos electroquímicos (CA y CP) por lo general no provocan cambios significativos apreciables en las propiedades texturales de las muestras de coque de petróleo, salvo con el electrodo Pt/Rh (para las CP), con el cual se

produce un marcado incremento de ambas propiedades texturales del material.

- Mediante las titulaciones Boehm, se logró determinar la funcionalización ácida del carbón activado y coque de petróleo, la cual se ve favorecida con los electrodos de Pt/Ru y Pt/Rh (para ambos materiales y reacciones de CA y CP); observándose que por lo general es mayor la funcionalización de las muestras de carbón que de las de coque.

8. RECOMENDACIONES

- Realizar el análisis en línea de los productos gaseosos derivados de la reacción, para poder determinar el tiempo en el cual se inicia su producción y como es su evolución en el tiempo de reacción.
- Cuantificar los productos líquidos obtenidos para todas las condiciones de potenciales y corrientes aplicadas, para certificar si sólo se obtienen los mismos bajo los valores más extremos de potenciales y corrientes. Así mismo emplear otros solventes en el proceso de extracción para poder determinar si existen otras especies orgánicas en solución que no fueron extraídas por el solvente empleado (CH_2Cl_2).
- Aplicar extracciones sólido-líquido a las muestras de los materiales carbonosos para identificar los compuestos orgánicos formados en la superficie de los mismos (como complemento de las titulaciones Boehm).
- Emplear muestras de carbón activado y coque de petróleo con el mismo rango de tamaño de partículas, para que esta propiedad no produzca diferencias en la electrooxidación de ambos materiales.
- Disminuir la hidrofobicidad del coque de petróleo para incrementar la dispersión de las partículas de este material en el medio electrolítico, lo que permitiría aumentar la exposición superficial del sólido al medio electrolítico y al electrodo.
- Realizar las experiencias de las reacciones de CA empleando un potencióstato que permita aplicar altos potenciales para así poder evaluar para todos los electrodos los valores extremos que no pudieron ser evaluados en este trabajo.

9. REFERENCIAS

- [1] P. León; Director de la Corporación Venezolana de Petróleo (CVP), declaraciones emitidas y publicadas en el sitio de la web oficial de PDVSA; www.pdvsa.com, 2011.
- [2] L.F. D'Elia, Inventor; G. Noguera, Inventora; A. López, Y. Gandica, Inventora; Intevap S.A., beneficiario. Electrogasificación de Residuos de Carbono. Un Concepto Emergente para la Generación de Valor en Condiciones Poco Severas. *Gerencia General de Refinación e Industrialización*, Apartado 76343, 1070-A. 2008.
- [3] S. Lalvani, M. Pata, R. Coughlin. Electrochemical Oxidation of Lignite in Basic Media. *Fuel*, 65, 125-128. 1985.
- [4] P. Patil, Y. De Abreu, G. Botte. Electrooxidation of Coal Slurries on Different Electrode Materials. *Journal of Power Sources*, 158, 368-377. 2006.
- [5] N. Satté, G. Botte. Assessment of Coal and Graphite Electrolysis on Carbon Fiber Electrodes. *Journal of Power Sources*, 161, 513-523. 2006.
- [6] IUPAC. Recommended Terminology for the Description of Carbon as a Solid. *Pure & Appl. Chem*, 67, No. 3, 473-506. 1995.
- [7] Pollution Prevention and Abatement Handbook. *The world bank group*, 282-290. 1998.
- [8] S. Parkash. Petroleum Fuels Manufacturing Handbook. *McGraw-Hill*, 141-163. 2010.
- [9] High Production Volume Information System. *Petroleum Coke Category Analysis and Hazard Characterization*. 2007.
- [10] J. Crelling. Petrographic Atlas of coals, cokes, chars, carbons and graphites. *Coal Research Center and Department of Geology*, 62901.
- [11] J. Rondón. Estudio de la Reactividad Térmica de Gasóleo de Vacío Proveniente del Proceso de Craqueo Térmico Moderado. (Para optar por el título de Lic. en Química-Universidad de Los Andes). 2008.
- [12] P. Ellis, C. Paul. Delayed Coking Fundamentals. *Great Carbon Corporation, Copyright*. 1998.

- [13] H. Feintuch, K. Negin. Handbook of Petroleum Refining Process, *McGraw-Hill*, Chapter 12 Delayed Coking Process. 2004.
- [14] S. Droguett. Elementos de Catálisis Heterogénea. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, *Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico*. 1983.
- [15] J. Martín. Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones. *Edición electrónica Espagrafic*, Capítulo 5. 1990.
- [16] L. Castelló, C. Amorós, L. Solano. Usefulness of CO₂ Adsorption at 273K for the Characterization of Porous Carbons. *Carbon*, 42, 1231–1236, 2004.
- [17] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman. Principios de análisis instrumental. *McGraw-Hill*, 5^{ta} ed., Capítulos 9, 11, 12, 22, 23. 2001.
- [18] J. Goldstein, D. Newbrury, P. Echlin, D. Joy, Ch. Fiori, E. Lifshin. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. *Plenun Press. New York & London*. 2nd ed. 2000.
- [19] A. Bard, G. Inzelt, F. Scholz. Electrochemical Dictionary. *Springer - Verlag Berlin Heidelberg*. 2008.
- [20] C. Brett, A. Brett. Electrochemistry Principles, Methods and Applications. *Oxford University Press*. 1994.
- [21] M. Farooque, R. Coughlin. Electrochemical Gasification of Coal (Investigation of Operating Conditions and Variables). *Fuel*, 58, 705-712. 1979.
- [22] R. Coughlin, M. Farooque. Electrochemical Gasification of Coal—Simultaneous Production of Hydrogen and Carbon by a Single Reaction Involving Coal, Water, and Electrons. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19, 211-219. 1980.
- [23] R. Coughlin, M. Farooque. Consideration of Electrodes and Electrolytes for Electrochemical Gasification of Coal by anodic Oxidation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 10, 729-740. 1980.
- [24] S. Lalvani, M. Shami. Anodic Depolarization by Aqueous Pyrite Slurries in the Production of Hydrogen. *Fuel*, 64, 1075-1078. 1985.
- [25] P. Dhooge, S Park. Electrochemistry of Coal Slurries. *Journal of The Electrochemical Society*, 130, 1029-1036. 1983.
- [26] X. Jin, G. Botte. Feasibility of Hydrogen production from coal electrolysis at intermediate temperatures. *Journal of Power Sources*, 171, 826-834. 2007.

- [27] S. Nand, H. El-ABD, R. Coughlin, S. Lalvani. Properties and Reactivities of Solid Residue from Coal Electrolysis. *Fuel Processing Technology*, 21, 125-134. 1989.
- [28] S. Lalvani, R. Coughlin. Solubility Enhancement of Electrolyzed Coal Residues. *Fuel Processing Technology*, 11, 37-46. 1985.
- [29] P. Dhooge, D. Stilwell, S. Park; Electrochemical Studies of Coal Slurry Oxidation Mechanisms. *Journal of The Electrochemical Society*, 129, 1719-1725. 1982.
- [30] S. Lalvani, A. Weston. Coal Cleaning in a Semi-continuous Flow Reactor: Galvanostatic Studies. *Fuel Processing Technology*, 21, 117-123. 1989.
- [31] K. Camejo. Estudio de los Parámetros que Influyen en el Proceso de Electrogasificación de Residuos Sólidos de Carbono. (Para optar por el título de Lic. en Química-Universidad Central de Venezuela). 2009.
- [32] J. Thepkaew, A. Therdthianwong, S. Therdthianwong. Key parameters of active layers affecting proton exchange membrane (PEM) fuel cell performance. *Energy*, 33, 1794-1800. 2008
- [33] B. Park, C. Lokhande, H. Park, K. Jung, O. Joo. Cathodic electrodeposition of RuO₂ thin films from Ru(III)Cl₃ solution. *Materials Chemistry and Physics*, 87, 59-66. 2004
- [34] Y. Zheng, H. Ding, M. Zhang. Hydrous-ruthenium-oxide thin film electrodes prepared by cathodic electrodeposition for supercapacitors. *Thin solid films*, 516, 7381-7385. 2008.
- [35] A. Feltham y M. Spiro. Platinized Platinum Electrodes. *Chemical Reviews*, 71, 177-193. 1970.
- [36] S. Goertzen, K. Thériault, A. Oickle, A. Tarasuk, H. Andreas. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48, 1252-1261. 2010.
- [37] A. Oickle, S. Goertzen, K. Hopper, Y. Abdalla, H. Andreas. Standardization of the Boehm titration. Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon*, 48, 3313-3322. 2010.
- [38] M. Godino, V. Barragán, M. Izquierdo, J. Villaluenga, B. Seoane, C. Ruiz-Bauzá. Study of the activation energy for transport of water and methanol

- through a Nafion membrane. *Chemical Engineering Journal*, 152, 20–25. 2009.
- [39] Y. Wang, E. Fachini, G. Cruz, Y. Zhu, Y. Ishikawa, J. Colucci, C. Cabrera. Effect of Surface Composition of Electrochemically Codeposited Platinum/Molybdenum Oxide on Methanol Oxidation. *Journal of The Electrochemical Society*, 148, C222-C226. 2001.
- [40] J. Koryta, J. Dvorák, L. Kavan. Principles of Electrochemistry. *John Wiley & Sons*, 2nd ed. 1993.
- [41] M. Miles y M. Thomason. Periodic Variations of Overvoltages for Water Electrolysis in Acid Solutions from Cyclic Voltammetric Studies. *Journal of The Electrochemical Society*, 123, 1459-1461. 1976.
- [42] R. Compton. Comprehensive Chemical Kinetics. *Elsevier*, vol. 27, Cap. 5. 1987.
- [43] N. Marinkovic, M. Vukmirovic y R. Adzic. Some Recent Studies in Ruthenium Electrochemistry and Electrocatalysis. *Brookhaven National Laboratory*, Apartado 5000. 2006.
- [44] R. Oliveira, M. Santos, L. Bulhoes, E. Pereira. Rh electrodeposition on Pt in acidic medium: a study using cyclic voltammetry and an electrochemical quartz crystal microbalance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 569, 233–240. 2004.
- [45] O. Murphy, J. Bockris y D. Later. Products Found in the Anodic Oxidation of Coal. *Journal Hydrogen Energy*, 10, 453-474. 1985.
- [46] S. Park. Electrochemistry of Carbonaceous Materials and Coal. *Journal of The Electrochemical Society*, 131, 363C-373C. 1984.
- [47] Y. De Abreu, P. Patil, A. Marquez, G. Botte. Characterization of Electrooxidized Pittsburgh No.8 Coal. *Fuel*, 86, 573-584. 2007.
- [48] S. Lalvani, S. Nand. Electrolytic Pretreatment of Illinois No. 6 Coal. *Fuel Processing Technology*, 11, 25-36, 1985.
- [49] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41, 207-219. 1998.

- [50] L. Chunlan, X. Shaoping, G. Yixiong, L. Shuqin, L. Changhou. Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH. *Carbon*, 43, 2295–2301. 2005.
- [51] H. Binder, A. Köhling, K. Richter, G. Sandstede. About the anodizing of active carbons in aqueous electrolytes. *Electrochemical Acta*, 9, 255. 1964.

10. APÉNDICE

Tabla A1. Contenido metálico y de azufre de las muestras de carbón activado inicial (sin agitación ni perturbación electroquímica), blanco (agitación durante 4 horas en H₂SO₄ 1 M) y de las muestras derivadas de las reacciones de CA y CP para cada material anódico, determinado por FRX (S y Fe) y ICP-OES (Mg, Na, Ca, Fe y K).

Muestra	FRX (%p/p)		ICP-OES (ppm)					
	S	Fe	Mg	Na	Ca	Fe	K	
Inicial	0,71	0,028	296,2	250,0	294,7	99,5	35,7	
Blanco	1,20	0,026	293,0	87,0	285,0	114,0	29,0	
Pt	1,3 V	0,96	0,020	182,3	34,7	167,1	66,9	16,8
	1,5 V	0,92	0,022	185,6	35,5	174,3	69,0	16,9
	1,6 V	0,89	0,020	185,8	34,3	174,3	67,3	16,9
	5,4 mA	1,40	0,030	343,0	267,0	399,0	124,0	56,0
	20,5 mA	1,50	0,029	351,0	256,0	430,0	166,0	57,0
	540 mA	1,40	0,048	354,0	263,0	407,0	204,0	51,0
Pt/Pt	1,0 V	1,30	0,027	274,0	76,0	364,0	390,0	27,0
	1,3 V	1,30	0,027	286,0	115,0	417,0	117,0	26,0
	1,5 V	1,30	0,029	269,0	326,0	345,0	89,0	49,0
	5,4 mA	1,40	0,028	287,0	133,0	303,0	146,0	24,0
	20,5 mA	1,40	0,027	314,0	82,0	568,0	122,0	27,0
	540 mA	1,30	0,027	287,0	128,0	517,0	468,0	25,0
Pt/Ru	1,0 V	1,30	0,028	293,0	172,0	274,0	132,0	246,0
	1,3 V	1,10	0,025	299,0	159,0	249,0	132,0	247,0
	1,5 V	1,30	0,026	321,0	148,0	287,0	134,0	26,0
	5,4 mA	1,30	0,030	326,0	142,0	283,0	151,0	39,0
	20,5 mA	1,20	0,038	327,0	116,0	270,0	125,0	34,0
	540 mA	1,30	0,027	322,0	169,0	265,0	140,0	33,0
Pt/Rh	1,0 V	1,40	0,031	333,0	79,0	292,0	146,0	31,0
	1,3 V	1,20	0,024	351,0	117,0	283,0	147,0	31,0
	5,4 mA	1,30	0,028	332,0	84,0	281,0	134,0	32,0
	20,5 mA	1,30	0,028	336,0	77,0	278,0	149,0	31,0
	540 mA	1,40	0,025	226,0	114,0	266,0	123,0	28,0

Metales y azufre derivados de las reacciones de cronoamperometrías (CA) y cronopotenciometrías (CP) de las suspensiones de carbón activado 0,085 g ml⁻¹ en H₂SO₄ 1 M, de tamaño de partícula 6 – 116 μm a 40 °C, electrodo secundario de malla de Pt (5 x 5 cm²) y con los diferentes ánodos (5 x 5 cm², área geométrica 135,09 cm²). Sólo se presentan las concentraciones de los elementos mayores a 10 ppm (ICP-OES) y a 0,01 % (FRX).

Tabla A2. Contenido elemental de las muestras de carbón activado inicial (sin agitación ni perturbación electroquímica), blanco (agitación durante 4 horas en H₂SO₄ 1 M) y de las muestras derivadas de las reacciones de CA y CP para cada material anódico, determinado mediante análisis elemental (A.E.) y MEB-EDS.

Muestra	A.E. (%)		MEB-EDS ($\pm 0,01\%$)				
	C	S	C	S	O	Si	
Inicial	64 \pm 1	0,384 \pm 0,01	93,54	00,36	06,09	-	
Blanco	63 \pm 5	0,54 \pm 0,03	93,00	00,99	06,01	-	
Pt	1,3 V	80 \pm 3	0,61 \pm 0,02	91,79	00,37	07,85	-
	1,5 V	77,5 \pm 0,6	1,28 \pm 0,05	92,91	00,48	06,60	-
	1,6 V	71,9 \pm 0,6	1,17 \pm 0,04	93,08	00,60	06,32	-
	5,4 mA	78 \pm 3	0,63 \pm 0,04	93,65	00,64	05,71	-
	20,5 mA	76 \pm 4	0,57 \pm 0,03	93,36	01,09	05,42	00,13
	540 mA	70 \pm 2	1,0 \pm 0,1	92,80	00,56	06,54	00,10
Pt/Pt	1,0 V	70 \pm 1	0,67 \pm 0,04	93,49	01,03	05,48	-
	1,3 V	74,7 \pm 0,6	(680 \pm 5) E-03	93,83	01,27	04,90	-
	1,5 V	70,8 \pm 0,3	0,71 \pm 0,02	90,99	01,05	07,97	-
	5,4 mA	74 \pm 1	0,71 \pm 0,04	92,00	00,80	07,20	-
	20,5 mA	71,4 \pm 0,4	0,73 \pm 0,01	92,85	00,93	06,22	-
	540 mA	73 \pm 1	0,81 \pm 0,04	92,43	01,11	06,46	-
Pt/Ru	1,0 V	57 \pm 3	0,5 \pm 0,2	92,39	00,87	06,48	00,26
	1,3 V	56 \pm 8	0,46 \pm 0,07	92,43	00,82	06,51	00,24
	1,5 V	57 \pm 3	0,50 \pm 0,02	91,85	00,82	07,07	00,25
	5,4 mA	52 \pm 5	0,47 \pm 0,03	92,46	00,78	06,49	00,27
	20,5 mA	51 \pm 3	0,44 \pm 0,03	92,46	00,83	06,46	00,25
	540 mA	59 \pm 9	0,58 \pm 0,04	91,70	00,86	07,12	0,032
Pt/Rh	1,0 V	53,65 \pm 0,07	0,89 \pm 0,02	92,25	00,84	06,64	00,28
	1,3 V	60 \pm 4	1,12 \pm 0,06	91,94	00,92	06,88	00,26
	5,4 mA	57 \pm 0	0,93 \pm 0,01	92,55	00,80	06,41	00,24
	20,5 mA	59,7 \pm 0,8	1,03 \pm 0,02	92,80	00,84	06,12	00,23
	540 mA	61,4 \pm 0,6	1,21 \pm 0,02	91,76	00,88	07,09	00,27

Contenido elemental derivado de las reacciones de cronoamperometrías (CA) y cronopotenciometrías (CP) de las suspensiones de carbón activado 0,085 g ml⁻¹ en H₂SO₄ 1 M, de tamaño de partícula 6 – 116 μ m a 40 °C, electrodo secundario de malla de Pt (5 x 5 cm²) y con los diferentes ánodos (5 x 5 cm², área geométrica 135,09 cm²).

Tabla A3. Contenido metálico y de azufre de las muestras de coque de petróleo inicial (sin agitación ni perturbación electroquímica), blanco (agitación durante 4 horas en H₂SO₄ 1 M) y de las muestras derivadas de las reacciones de CA y CP para cada material anódico, determinado por FRX (S, Fe, V y Ni) y ICP-OES (Mg, Na, Ca, Fe, K, V y Ni).

Muestra	FRX (%p/p)				ICP-OES (ppm)							
	S	Fe	V	Ni	Mg	Na	Ca	Fe	K	V	Ni	
Inicial	5,5	0,015	0,206	0,049	25	84	67	176	-	2200	500	
Blanco	5,5	0,016	0,208	0,050	20	43	109	149	-	2034	516	
Pt	1,3 V	5,3	0,014	0,206	0,050	-	110	203	77	34	1977	490
	1,5 V	5,3	0,010	0,206	0,050	-	59	190	71	15	1994	505
	1,6 V	5,4	0,010	0,205	0,049	17	61	113	67	-	1905	461
	5,4 mA	5,3	0,012	0,205	0,050	23	36	96	85	-	1890	472
	20,5 mA	5,2	0,010	0,205	0,049	24	41	100	103	11	1937	472
	540 mA	5,1	0,011	0,199	0,048	24	33	106	79	10	1951	482
Pt/Pt	1,0 V	5,2	0,012	0,203	0,049	16	34	93	87	-	2113	548
	1,3 V	5,2	0,011	0,204	0,049	15	99	97	86	-	2066	538
	1,5 V	5,2	0,012	0,203	0,048	16	42	90	111	-	2177	633
	5,4 mA	5,4	0,011	0,206	0,049	18	46	103	73	-	1934	500
	20,5 mA	5,2	-	0,204	0,049	18	337	109	58	-	1969	510
	540 mA	5,3	-	0,204	0,048	34	27	107	112	-	2083	560
Pt/Ru	1,0 V	5,4	-	0,203	0,048	17	33	95	69	-	2054	38
	1,3 V	5,4	-	0,203	0,048	18	46	95	56	-	2023	2021
	1,5 V	5,4	-	0,204	0,049	21	165	104	38	-	526	502
	5,4 mA	5,5	-	0,203	0,048	17	66	89	47	-	1978	517
	20,5 mA	5,4	-	0,205	0,049	20	82	103	43	-	1921	486
	540 mA	5,6	0,014	0,205	0,049	18	48	93	56	-	2023	495
Pt/Rh	1,0 V	5,5	0,010	0,206	0,049	20	50	91	42	-	1921	513
	1,3 V	5,7	-	0,206	0,048	20	27	87	64	-	2054	527
	5,4 mA	5,4	-	0,204	0,048	20	49	85	60	-	2062	511
	20,5 mA	5,5	-	0,205	0,049	22	77	83	49	-	2087	506
	540 mA	5,3	0,010	0,203	0,048	19	54	94	74	-	2011	534

Metales y azufre derivados de las reacciones de cronoamperometrías (CA) y cronopotenciometrías (CP) de las suspensiones de coque de petróleo 0,085 g ml⁻¹ en H₂SO₄ 1 M, de tamaño de partícula <53-106 µm a 40 °C, electrodo secundario de malla de Pt (5 x 5 cm²) y con los diferentes ánodos (5 x 5 cm², área geométrica 135,09 cm²). Sólo se presentan las concentraciones de los elementos mayores a 10 ppm (ICP-OES) y a 0,01 % (FRX).

Tabla A4. Contenido elemental de las muestras de coque de petróleo inicial (sin agitación ni perturbación electroquímica), blanco (agitación durante 4 horas en H₂SO₄ 1 M) y de las muestras derivadas de las reacciones de CA y CP para cada material anódico, determinado mediante análisis elemental (A.E.) y MEB-EDS.

Muestra	A.E. (%)		MEB-EDS ($\pm 0,01\%$)					
	C	S	C	S	O	V	Ni	
Inicial	80,0 \pm 0,6	5,1 \pm 0,5	88,36	9,57	2,07	-	-	
Blanco	79,2 \pm 0,9	2,50 \pm 0,01	94,38	03,08	02,45	00,09	-	
Pt	1,3 V	79,6 \pm 0,7	5,3 \pm 0,2	89,14	05,07	-	00,15	-
	1,5 V	77,8 \pm 0,4	5,5 \pm 0,1	94,91	01,87	03,16	00,05	00,01
	1,6 V	79 \pm 1	3,1 \pm 0,5	97,84	02,12	-	00,05	-
	5,4 mA	79 \pm 2	(2201 \pm 4) E-03	94,74	02,26	02,94	00,06	-
	20,5 mA	79 \pm 1	2,13 \pm 0,08	96,81	03,10	-	00,09	-
	540 mA	82 \pm 1	2,20 \pm 0,03	95,31	04,50	-	00,19	-
Pt/Pt	1,0 V	83,45 \pm 0,07	2,79 \pm 0,03	93,98	02,89	03,12	-	-
	1,3 V	83 \pm 1	2,7 \pm 0,2	94,12	02,80	03,08	-	-
	1,5 V	83,8 \pm 0,2	2,7 \pm 0,1	93,16	02,90	03,94	-	-
	5,4 mA	85,0 \pm 0,3	2,7 \pm 0,1	93,64	02,89	03,47	-	-
	20,5 mA	83,4 \pm 0,1	2,72 \pm 0,03	93,70	02,63	03,67	-	-
	540 mA	85 \pm 2	2,874 \pm 0,002	93,50	03,04	03,46	-	-
Pt/Ru	1,0 V	74,8 \pm 0,8	4,4 \pm 0,1	93,96	02,97	02,98	00,09	-
	1,3 V	75 \pm 2	4,7 \pm 0,2	94,10	03,09	02,72	00,09	-
	1,5 V	76 \pm 0	4,8 \pm 0,2	94,68	03,10	02,14	00,08	-
	5,4 mA	76 \pm 2	4,8 \pm 0,1	94,36	03,01	02,58	00,06	-
	20,5 mA	76 \pm 3	4,8 \pm 0,4	94,36	03,01	02,55	00,08	-
	540 mA	71 \pm 2	0,58 \pm 0,3	94,13	03,07	02,72	00,09	-
Pt/Rh	1,0 V	75 \pm 5	4,8 \pm 0,2	94,13	03,00	02,79	00,09	-
	1,3 V	77 \pm 2	5,15 \pm 0,04	93,98	03,11	02,83	00,09	-
	5,4 mA	76 \pm 2	4,9 \pm 0,2	94,34	02,63	02,96	00,07	-
	20,5 mA	72,1 \pm 0,2	4,49 \pm 0,03	93,90	02,90	03,12	00,08	-
	540 mA	77 \pm 3	5,0 \pm 0,3	94,17	02,70	03,04	00,08	-

Contenido elemental derivado de las reacciones de cronoamperometrías (CA) y cronopotenciometrías (CP) de las suspensiones de coque de petróleo 0,085 g ml⁻¹ en H₂SO₄ 1 M, de tamaño de partícula <53-106 μ m a 40 °C, electrodo secundario de malla de Pt (5 x 5 cm²) y con los diferentes ánodos (5 x 5 cm², área geométrica 135,09 cm²).

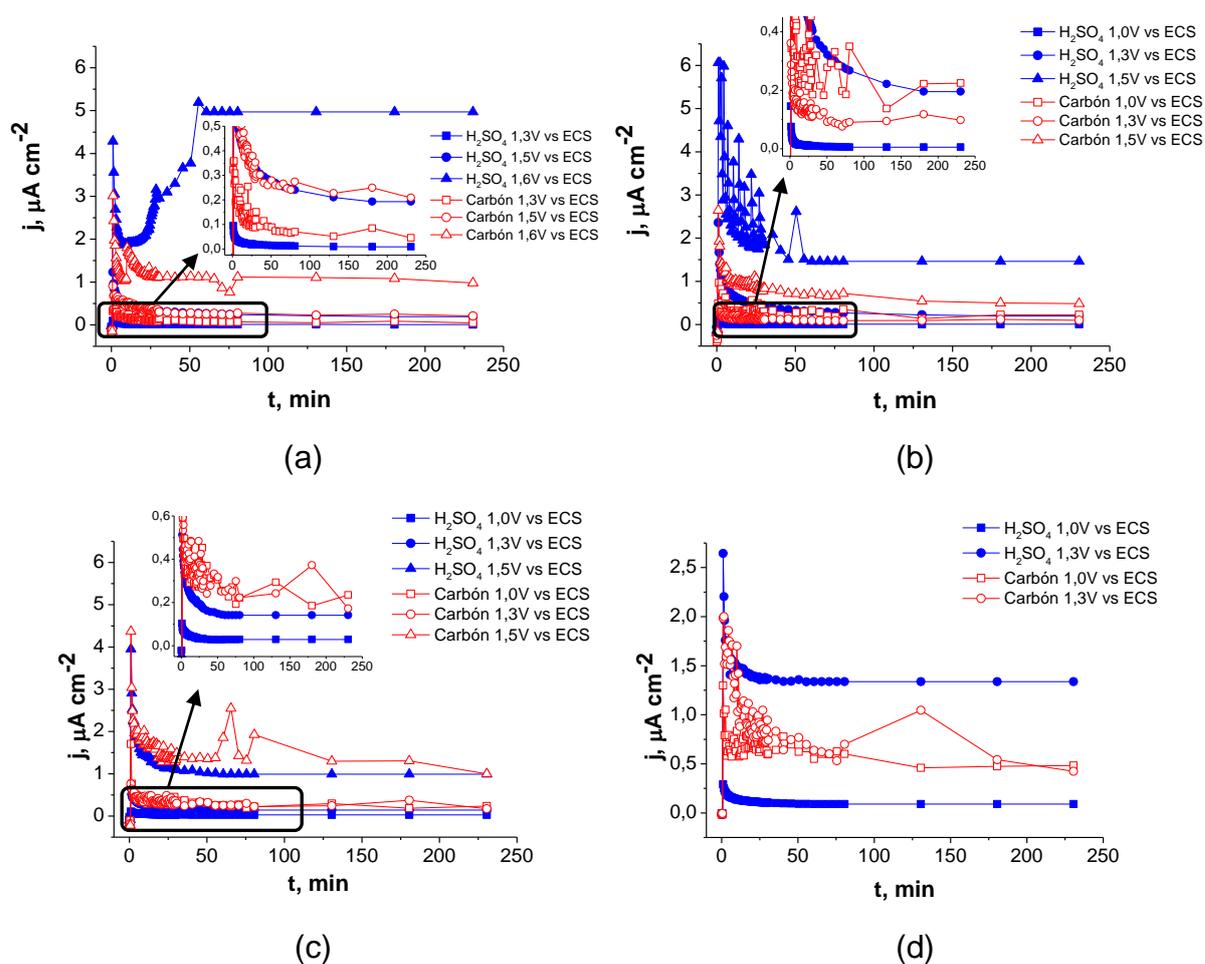


Figura A1. Cronoamperometrías en H_2SO_4 1 M (blanco) y de suspensiones de carbón activado $0,085 \text{ g ml}^{-1}$ en H_2SO_4 1 M, a 40°C , con los diferentes materiales anódicos: (a) Pt (b) Pt/Pt (c) Pt/Ru (d) Pt/Rh V vs ECS electrodo secundario de malla de Pt.

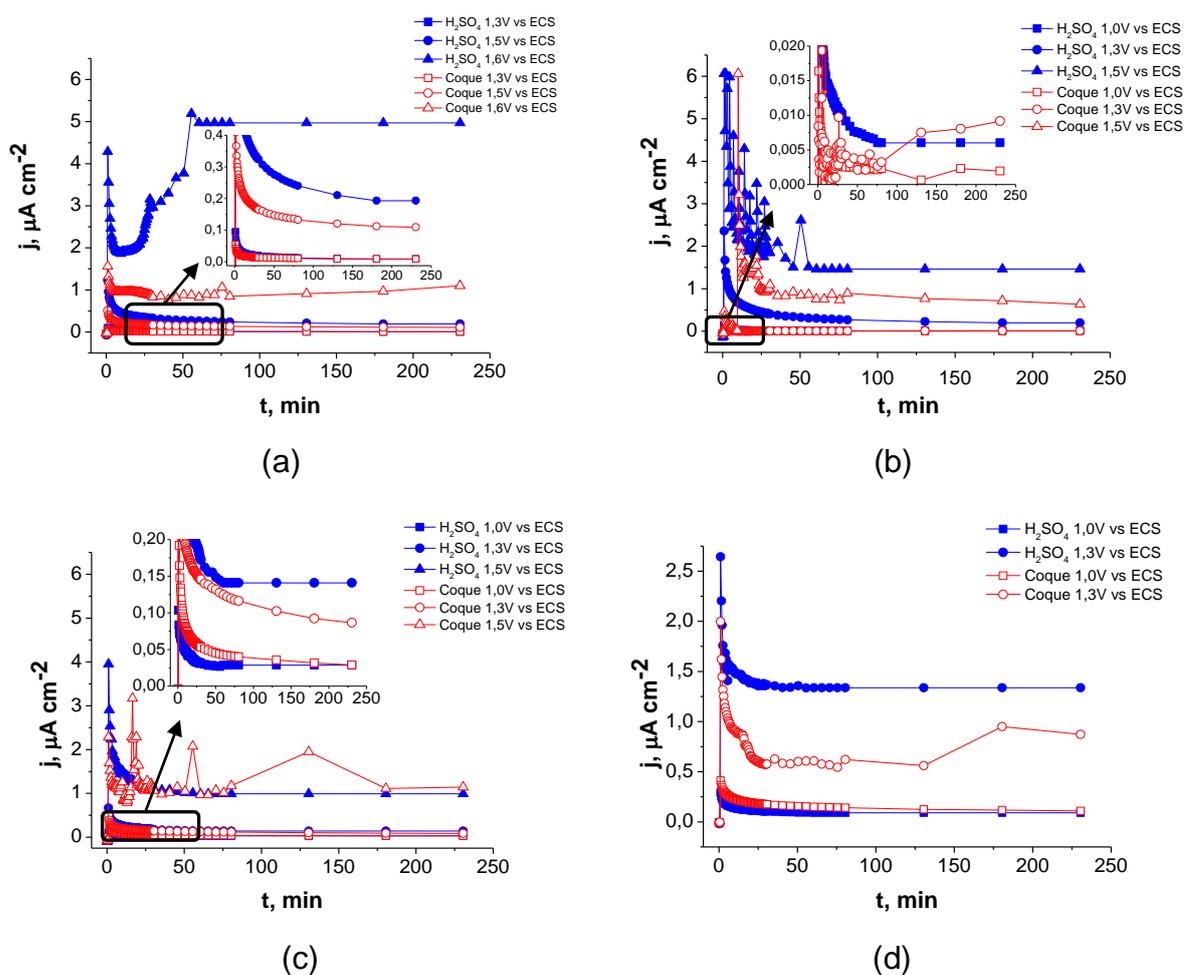


Figura A2. Cronoamperometrías en H_2SO_4 1 M y de las suspensiones de coque de petróleo $0,085\text{ g ml}^{-1}$ en H_2SO_4 1 M, a $40\text{ }^\circ\text{C}$, con los diferentes materiales anódicos: (a) Pt, (b) Pt/Pt, (c) Pt/Ru y (d) Pt/Rh, V vs ECS y con electrodo secundario de malla de Pt.

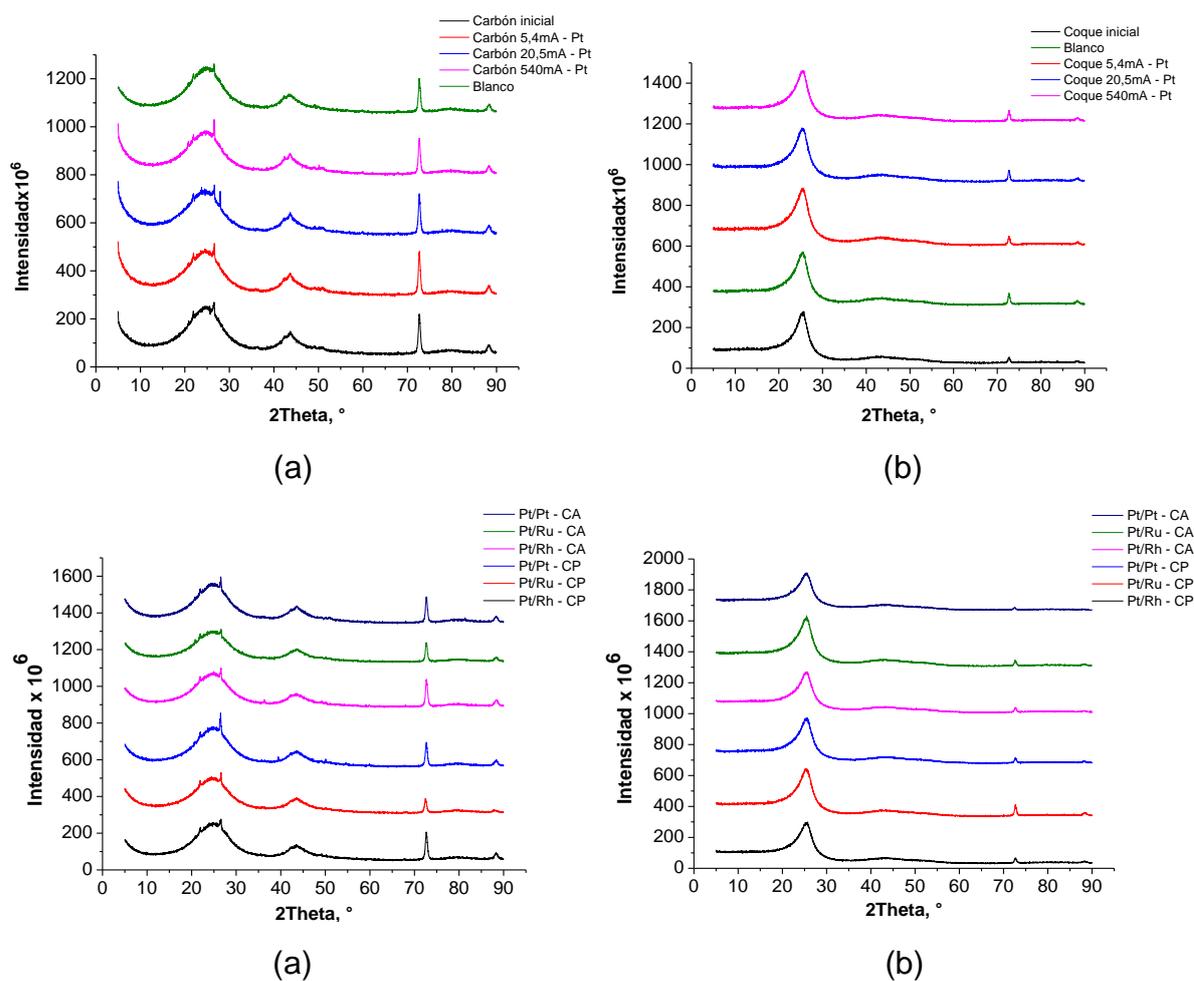


Figura A3. Espectros de DRX de las muestras iniciales, blanco y de las derivadas de las reacciones de CA (1,3 V para Pt/Rh y 1,5 V para los demás) y CP (5,4, 20,5 y 540 mA para Pt y 540 mA para los demás) de (a) carbón activado y (b) coque de petróleo.