

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA**



**“HIDRODESMETALIZACIÓN, ASISTIDA ELECTROQUÍMICAMENTE VÍA  
PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO, DE MOLÉCULAS MODELO Y EXTRACTOS  
PORFIRÍNICOS CONTENIDOS EN CRUDOS”**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
por el Br. Dheivy Jesús Acevedo  
Lozada, para optar al título de  
Licenciado en Química

Caracas, Febrero de 2011

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecido primeramente a Dios, que me dio la vida, para protagonizar estos bellos momentos, llenos de alegría y satisfacción. A las cuatro mujeres que más amo en el mundo: Silvia C. Lozada de Acevedo, Silvia F. Acevedo L., Gladys Viamonte y Vanessa C. Rivero P que demostraron ser parte fundamental en mi felicidad, formación y lucha, en este mundo tan difícil; a mi padre Jesús M. Acevedo G., el que todo lo pudo, mi “Superman”, que me formó y enseñó desde pequeño que con responsabilidad y trabajo duro las cosas buenas llegan solas. A mis hermanos Larry M. Acevedo L. y Larry J. Acevedo Q. que siempre demostraron estar allí cuando más los necesitaba; a mi tío favorito, Carlos L. González C. que me apoyó desde el primer día que comencé a correr esta difícil carrera. A la familia Rivero-Perdomo y a la familia Van Der Dijs que con su preocupación y entusiasmo demostraron ser un gran apoyo en los momentos más difíciles.

Un agradecimiento especial a PDVSA-Intevep y su personal, que desplegaron las más importantes de las ayudas para la realización de este trabajo; entre ellos: Yelsi Pérez, Edward Leal, Alexander Marcano, Llinaber Feo, Romer Salas, Edward Martínez y el personal de artes gráficas. A Luis F. D’Elia C., que fue más que un docente y padre para mi, resultó ser mi amigo, el mejor de ellos, enseñándome durante mi formación que “si no estuvo perfecto, al menos estuvo cerca de ello” y que “si estuvo bien, puede estar mejor”; con una visión crítica y retadora de las cosas. Al igual que Jorge Moncada y Zogehil Puentes, que siempre estuvieron dispuestos a establecer las mejores discusiones, buscando la excelencia en cada acción, estando allí con la mejor disposición para brindar su ayuda y apoyo, tanto a nivel profesional como personal.

A mis amigos: Erick Báez, Johan Palencia, José Natera, Edgard Flores, Eva Ochoa, Eduardo Casas, Loretta Cartaya, Alberth Berrios, Quimberly Cuenca y Mario Caporale que siempre estuvieron para apoyarme. Al Prof. Edgardo Leal, amigo y formador incondicional; miembros del jurado, profesores y personal de la UCV.

Yo Profesor Edgardo Leal, Investigador de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela y Luis F. D'Elia Camacho, Investigador de PDVSA-Intevep.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“HIDRODESMETALIZACIÓN, ASISTIDA ELECTROQUÍMICAMENTE VÍA  
PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO, DE MOLÉCULAS MODELO Y EXTRACTOS  
PORFIRÍNICOS CONTENIDOS EN CRUDOS”**

Que presenta el Br. Dheivy Jesús Acevedo Lozada, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Electroquímica Aplicada de PDVSA-Intevep, bajo nuestra dirección, durante los años 2010-2011, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, \_\_ de Febrero de 201\_

---

Prof. Edgardo Leal

---

Dr. Luis F. D'Elia Camacho

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "HIDRODESMETALIZACIÓN, ASISTIDA ELECTROQUÍMICAMENTE VÍA PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO, DE MOLÉCULAS MODELO Y EXTRACTOS PORFIRÍNICOS CONTENIDOS EN CRUDOS". Presentado por el Br. Dheivy Jesús Acevedo Lozada, 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)

---

Dr. Luis F. D'Elia Camacho (PDVSA-Intevep)

---

Dra. Omayra Delgado  
(Jurado)

---

Prof. Miguel La Rosa  
(Jurado)

## Resumen

Se estudió la reactividad del hidrógeno atómico ( $H^\bullet$ ), electroquímicamente adsorbido sobre superficies de negro de Pd, en la conversión de metaloporfirinas modelo (VOTPP y NiTPP) y extractos porfirínicos provenientes de un crudo venezolano; bajo condiciones de reacción óptimas establecidas: densidad de corriente catódica de  $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , presión atmosférica y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Estas reacciones se realizaron usando dos (2) medios de reacción: (i) un medio de reacción simple o no emulsificado; donde el sustrato a convertir (moléculas modelo de vanadilo y níquel, y extracto porfirínico proveniente de un crudo venezolano) se disuelve en cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) como solvente y (ii) un medio de reacción emulsificado (O/W; emulsión aceite en agua, tipo normal), donde se evaluaron cuatro (4) condiciones diferentes para la fase dispersante (W), favoreciendo así la transferencia de fase del metal liberado durante la reacción con el  $H^\bullet$ . Los medios emulsificados (O/W) evaluados son: sustrato+ $\text{CHCl}_3$ /agua desionizada, sustrato+ $\text{CHCl}_3$ /HCl  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ , sustrato+ $\text{CHCl}_3$ /HCl  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ +EDTA  $4 \times 10^{-4} \text{ M}$  y sustrato+ $\text{CHCl}_3$ /EDTA  $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Una vez que éste fue formulado y caracterizado se estudia el efecto del medio emulsificado en las reacciones de desmetalización. Los porcentajes de conversión para las metaloporfirinas modelo y el extracto porfirínico fueron mucho mayores al reaccionar empleando un medio emulsificado (máximos de 38% y 24% respectivamente) que un medio de reacción simple (8,7% y 0% respectivamente).

El emplear un medio emulsificado permite fomentar y cuantificar la reacción de desmetalización del complejo porfirínico en el tiempo. Al cuantificar la cantidad de metal libre en la fase dispersante (W), al final de la reacción, se demostró que la ruptura o clivaje de las metaloporfirinas fue efectivo. Para las moléculas modelos evaluadas y el extracto del crudo se reportan porcentajes de desmetalización de 73% y 6% respectivamente, para un tiempo máximo de reacción de seis (6) horas.

## TABLA DE CONTENIDO

INDICE DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE ABREVIACIONES Y SIMBOLOS .....	xiii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS .....	2
2.1 Objetivo general .....	2
2.2 Objetivos específicos.....	2
3. MARCO TEÓRICO.....	3
3.1 Metales en crudo .....	3
3.2 Procesos de refinación .....	5
3.2.1 Métodos físicos .....	5
3.2.2 Métodos químicos .....	6
3.2.3 Hidrotratamiento catalítico.....	6
3.3 Hidrodesmetalización no convencional .....	7
3.4 Hidroconversión asistida electroquímicamente vía permeación con hidrógeno atómico.....	11
3.4.1 Generación electroquímica de hidrógeno.....	11
3.4.2 Difusión o permeación de hidrógeno .....	16
3.4.3 Reactividad de H <sup>•</sup> permeado a través de la membrana de Pd.....	22
3.5 EMULSIONES .....	24
3.5.1 Surfactantes .....	26
3.5.2 Preparación de emulsiones .....	34
3.6 Métodos y técnicas para el seguimiento de reacciones y cambios químicos .....	36
3.6.1 Cromatografía líquida de alta resolución con detector UV-Visible.....	36
3.6.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	38
3.6.3 Voltametría cíclica .....	38
3.6.4 Plasma de acoplamiento inductivo .....	41
3.6.6 Análisis de distribución de tamaño de partícula por difracción láser .....	42
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	43

4.1	Preparación del negro de paladio.....	43
4.1.1	Evaluación del área superficial efectiva del negro de paladio .....	44
4.2	Metaloporfirinas modelo de vanadilo y níquel .....	45
4.2.1	Conversión con H <sup>•</sup> en medios simples .....	45
4.2.2	Conversión con H <sup>•</sup> en medios emulsificados .....	48
4.3	Metaloporfirinas extraídas del crudo .....	51
4.3.1	Extracción de metaloporfirinas contenidas en crudo .....	51
4.3.2	Conversión de metaloporfirinas extraídas del crudo con H <sup>•</sup> .....	52
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	54
5.1	Conversión de metaloporfirinas modelo con H <sup>•</sup> en medios simples.....	54
5.2	Conversión con H <sup>•</sup> en medios emulsificados .....	57
5.2.1	Preparación y caracterización del medio emulsificado .....	57
5.2.2	Conversión de metaloporfirinas con H <sup>•</sup> en medios emulsificados.....	63
5.3	Porfirinas extraídas del crudo (Petroporfirinas) .....	75
5.3.1	Extracción de metaloporfirinas contenidas en crudo .....	75
5.3.2	Conversión de metaloporfirinas extraídas del crudo con H <sup>•</sup> .....	77
6.	CONCLUSIONES.....	82
7.	RECOMENDACIONES .....	84
8.	REFERENCIAS .....	85
	ANEXOS.....	91
A.1.	Evaluación del contenido de VOTPP y NiTPP por HPLC-UV-visible.....	92
A.2.	Evaluación del contenido metálico (V y Ni) por ICP-OES.....	93
A.3.	Evaluación del contenido metálico (V y Ni) por ICP-MS.....	95

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Ejemplo de estructuras típicas de metaloporfirinas de vanadilo contenidas en crudo.....	4
Figura 2.	Esquema de reacción de desmetalización electroquímica del complejo porfirínico.....	8
Figura 3.	Representación esquemática de: a) Fuerzas de cohesión en un sólido y b) Fuerzas de cohesión en un sólido con especies adsorbidas.....	13
Figura 4.	Representación esquemática del proceso de adsorción-absorción del H <sup>•</sup> en membrana metálica en medio ácido.....	16
Figura 5.	Variación de la magnitud del flujo, en el eje z, de partículas en función de un gradiente de concentración.....	17
Figura 6.	Esquema del mecanismo de difusión sustitucional de especies en redes cristalinas.....	19
Figura 7.	Esquema del mecanismo de difusión intersticial de especies en redes cristalinas.....	19
Figura 8.	Representación de la celda Devanathan-Stachursky empleada para la medición de permeación de hidrógeno a través de una membrana de Pd.....	20
Figura 9.	Densidad de corriente de permeación ( $j_2$ ) en estado estacionario respecto a la densidad de corriente aplicada ( $j_1$ ) para una membrana de Pd de 50 $\mu\text{m}$ de espesor.....	21
Figura 10.	Diagrama pictórico de los diferentes tipos de emulsión (O/W y W/O).....	25
Figura 11.	Fórmula estructural de algunos surfactantes empleados en sistemas emulsificados.....	26
Figura 12.	Esquema de la ubicación de una molécula de surfactante en la interfase.....	27
Figura 13.	Esquema de la adsorción de una molécula de surfactante en una interfase sólido-liquido.....	28

Figura 14.	Micela y otras estructuras de auto asociación de moléculas surfactantes .....	29
Figura 15.	Diagrama esquemático sobre las fuerzas de cohesión y adhesión .....	30
Figura 16.	Perfil de la variación de la tensión superficial vs. concentración de surfactante .....	31
Figura 17.	Formación de micela: agregado de moléculas de surfactante .....	32
Figura 18.	Etapas de la coalescencia de una gota contra un plano .....	34
Figura 19.	Voltametría cíclica para un electrodo de Pd en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M a 25 °C y 50 mV.s <sup>-1</sup> .....	40
Figura 20.	Sistema empleado para la preparación de negro de Pd .....	44
Figura 21.	Celda electroquímica empleada para la determinación de área superficial efectiva del electrodo de Pd.....	45
Figura 22.	Sistema empleado para la conversión de metaloporfirinas modelo con H <sup>•</sup> en medios simples .....	46
Figura 23.	Sistema empleado para la conversión de metaloporfirinas modelo con H <sup>•</sup> en medios emulsificados .....	50
Figura 24.	Montaje experimental empleado para la extracción soxhlet de petroporfirinas provenientes del crudo.....	52
Figura 25.	Superficie de Pd/Pd luego de reacción de VOTPP con H <sup>•</sup> a) Micrografía por MEB y b) Espectro de EDS para la superficie de Pd/Pd .....	54
Figura 26.	Superficie de Pd/Pd luego de reacción de NiTPP con H <sup>•</sup> a) Micrografía por MEB y b) Espectro de EDS para la superficie de Pd/Pd .....	55
Figura 27.	Variación de la conversión de metaloporfirinas y contenido metálico para una reacción en medio simple (CHCl <sub>3</sub> ) a condiciones óptimas. a) VOTPP y b) NiTPP .....	56
Figura 28.	Distribución de especies de V a diferentes unidades de pH .....	59
Figura 29.	Distribución de especies de Ni a diferentes unidades de pH .....	60

Figura 30.	Distribución de especies del EDTA a diferentes unidades de pH .....	60
Figura 31.	Distribución de especies de V en presencia de EDTA a diferentes unidades de pH .....	61
Figura 32.	Distribución de especies de Ni en presencia de EDTA a diferentes unidades de pH .....	62
Figura 33.	Diámetro de gota ( $\mu\text{m}$ ) para emulsiones de: a) VOTPP y b) NiTPP en los diferentes medios propuestos en función del tiempo. Medio A: $\text{H}_2\text{O}$ , Medio B: $\text{HCl } 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ , Medio C: $\text{HCl } 1 \times 10^{-5} \text{ M} + \text{EDTA } 4 \times 10^{-4} \text{ M}$ y Medio D: $\text{EDTA } 4 \times 10^{-4} \text{ M}$ .....	63
Figura 34.	Variación de la conversión para una reacción a condiciones óptimas en el Medio A ( $\text{H}_2\text{O}$ ): a) VOTPP y b) NiTPP .....	64
Figura 35.	Variación de masa metálica en la fase orgánica (■) y en la fase acuosa (●) durante la reacción con $\text{H}^\bullet$ a condiciones óptimas, comparado con la cantidad inicial en fase orgánica sometida a reacción (▲), para el Medio A como fase dispersante. a) V y b) Ni.....	65
Figura 36.	Variación de la conversión para una reacción a condiciones óptimas en el Medio B ( $\text{HCl } 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ): a) VOTPP y b) NiTPP .....	65
Figura 37.	Variación de masa metálica en la fase orgánica (■) y en la fase acuosa (●) durante la reacción con $\text{H}^\bullet$ a condiciones óptimas, comparado con la cantidad inicial en fase orgánica sometida a reacción (▲), para el Medio B como fase dispersante. a) V y b) Ni.....	66
Figura 38.	Variación de la conversión para una reacción a condiciones óptimas en el Medio C ( $\text{HCl } 1 \times 10^{-5} \text{ M} + \text{EDTA } 4 \times 10^{-4} \text{ M}$ ): a) VOTPP y b) NiTPP .....	67
Figura 39.	Variación de masa metálica en la fase orgánica (■) y en la fase acuosa (●) durante la reacción con $\text{H}^\bullet$ a condiciones óptimas, comparado con la cantidad inicial en fase orgánica	

	sometida a reacción (▲), para el Medio C como fase dispersante. a) V y b) Ni.....	68
Figura 40.	Variación de la conversión para una reacción a condiciones óptimas en el Medio D (EDTA $4 \times 10^{-4}$ M): a) VOTPP y b) NiTPP .....	69
Figura 41.	Variación de masa metálica en la fase orgánica (■) y en la fase acuosa (●) durante la reacción con $H^{\bullet}$ a condiciones óptimas, comparado con la cantidad inicial en fase orgánica sometida a reacción (▲), para el Medio D como fase dispersante. a) V y b) Ni.....	70
Figura 42.	Porcentaje de conversión en los diferentes medios (Medio simple ( $CHCl_3$ ), A: $H_2O$ , B: $HCl$ $1 \times 10^{-5}$ M, C: $HCl$ $1 \times 10^{-5}$ M+EDTA $4 \times 10^{-4}$ M y D: EDTA $4 \times 10^{-4}$ M para un tiempo de reacción de seis (6) horas a condiciones óptimas a) VOTPP y b) NiTPP .....	71
Figura 43.	Porcentajes de hidrodesmetalización (HDM) en los diferentes medios emulsificados (A: $H_2O$ , B: $HCl$ $1 \times 10^{-5}$ M, C: $HCl$ $1 \times 10^{-5}$ M+EDTA $4 \times 10^{-4}$ M y D: EDTA $4 \times 10^{-4}$ M) para un tiempo de reacción de seis (6) horas a condiciones óptimas a) VOTPP y b) NiTPP .....	72
Figura 44.	Esquema de reacción de desmetalización del complejo metaloporfirínico de vanadilo para una reacción de hidrogenación.....	74
Figura 45.	Cromatogramas obtenidos para las señales cuantificadas a 407 nm, para diferentes tiempos, en la optimización de la extracción de los extractos porfirínicos con acetonitrilo para una misma muestra de crudo.....	76
Figura 46.	Diámetro de gota ( $\mu m$ ) para emulsiones de petroporfirinas extraídas del crudo en los diferentes medios propuestos en función del tiempo. Medio A: $H_2O$ , Medio B: $HCl$ $1 \times 10^{-5}$ M,	

	Medio C: HCl $1 \times 10^{-5}$ M+EDTA $4 \times 10^{-4}$ M y Medio D: EDTA $4 \times 10^{-4}$ M .....	78
Figura 47.	Porcentajes de hidroporfirización para reacciones a condiciones óptimas a un tiempo de reacción de seis (6) horas de los extractos porfirínicos extraídos del crudo en los diferentes medios (Medio simple (CHCl <sub>3</sub> ), A: H <sub>2</sub> O, B: HCl $1 \times 10^{-5}$ M, C: HCl $1 \times 10^{-5}$ M+EDTA $4 \times 10^{-4}$ M y D: EDTA $4 \times 10^{-4}$ M) .....	79
Figura 48.	Porcentajes de hidrometalización (%HDM) para reacciones a condiciones óptimas a un tiempo de reacción de seis (6) horas de los extractos porfirínicos del crudo en los diferentes medios (Medio A: H <sub>2</sub> O, B: HCl $1 \times 10^{-5}$ M, C: HCl $1 \times 10^{-5}$ M+EDTA $4 \times 10^{-4}$ M y D: EDTA $4 \times 10^{-4}$ M) a) V y b) Ni .....	80
Figura A.1.	Curva de calibrado para la cuantificación de VOTPP por HPLC-UV-visible.....	92
Figura A.2.	Curva de calibrado para la cuantificación de NiTPP por HPLC-UV-visible.....	93
Figura A.3.	Curva de calibrado para la cuantificación de V por ICP-OES.....	94
Figura A.4.	Curva de calibrado para la cuantificación de Ni por ICP-OES.....	95
Figura A.5.	Curva de calibrado para la cuantificación de V por ICP-MS.....	96
Figura A.6.	Curva de calibrado para la cuantificación de Ni por ICP-MS.....	96

## LISTA DE ABREVIACIONES Y SIMBOLOS

$A_{ef}$	Área superficial efectiva, $cm^2$
CMC	Concentración micelar crítica
$\Delta c$	Diferencia de concentración molar
D	Coefficiente de difusión, $cm^2 \cdot s^{-1}$
E	Potencial, V
EEH	Electrodo estándar de hidrógeno
EDS	Espectroscopía de energías dispersivas
$H^\bullet$	Hidrógeno atómico
$H^\bullet_{abs}$	Hidrógeno atómico absorbido
$H^\bullet_{ads}$	Hidrógeno atómico adsorbido
$H^*_{abs}$	Hidrógeno atómico absorbido en la sub-superficie, intercambiable con protones
HDM	Hidrodesmetalización
HDP	Hidrodesporfirinización
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
I	Fuerza iónica
ICP-OES	Espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo
J	Flujo de especies
j	Densidad de corriente, $mA \cdot cm^{-2}$
L	Parte lipofílica o no polar de un surfactante
MEB	Microscopía electrónica de barrido
NiTPP	Meso-tetrafenilporfirina de níquel
$\cdot OH$	Radical hidroxilo
O/W	Emulsión tipo normal, aceite en agua
Pd/Pd	Negro de Pd
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón

ppt	Partes por trillón
$Q_{pc}$	Carga asociada al pico catódico o de reducción, C
$Q_{PdO}$	Carga asociada al pico de reducción de PdO, C
S	Factor de rugosidad
T	Temperatura
t	Tiempo
v/v	Proporción volumen/volumen
VC	Voltametría cíclica
VOTPP	Meso-tetrafenilporfirina de vanadilo
W/O	Emulsión tipo inversa, agua en aceite
$\delta$	Espesor de la membrana
$\theta$	Fracción de superficie cubierta
$\lambda$	Longitud de onda

## 1. INTRODUCCIÓN

Los metales presentes en el crudo acarrear graves problemas en la industria petrolera, por lo cual se hace necesario el estudio e implementación de procesos para su remoción; los procesos de hidrotratamiento se aplican para la hidrodeshidrogenación (HDM), hidrogenación de olefinas, hidrodeshulfuración (HDS), hidrodeshidrogenación (HDN) e hidrodeshidroxigenación (HDO) de cargas de hidrocarburos. Dichas reacciones se ven influenciadas negativamente por el envenenamiento de los catalizadores provocado por los hidrocarburos, metales nativos y productos de reacción no deseados; adicionalmente, involucran altas temperaturas y presiones elevadas de hidrógeno, lo que ocasiona problemas operacionales y altos costos. Por esta razón existe la motivación de la búsqueda de procesos no convencionales de hidrodeshidrogenación, entre los cuales se puede resaltar el desarrollado por PDVSA-Intevep denominado “Hidroconversión asistida electroquímicamente con hidrógeno atómico ( $H^{\bullet}$ ) vía permeación de hidrógeno” [1,2,3].

Basado en la reactividad del  $H^{\bullet}$ , para la reducción de especies metálicas, se ha reportado un concepto que abarca la extracción de metales contenidos en fracciones de crudo, denominado deshidrogenación de cargas de hidrocarburos asistida por la permeación de hidrógeno atómico generado electroquímicamente. Este nuevo concepto ofrece una alternativa tecnológica no convencional para el mejoramiento de crudos o cortes de manera eficiente, sencilla, rentable y amigable al ambiente; comparado con los esquemas convencionales de refinación.

El presente trabajo establece el comportamiento de complejos metaloporfirínicos modelo de vanadio y níquel, así como extractos porfirínicos provenientes de un crudo venezolano frente al hidrógeno atómico en un medio emulsificado; el cual se emplea como un medio de transferencia de fase del metal y permite cuantificar el metal extraído después de la reacción.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo general**

Estudiar la hidrodeshmetalización, de moléculas modelo y extractos porfirínicos contenidos en crudo, asistida electroquímicamente vía permeación de hidrógeno, con hidrógeno atómico adsorbido sobre superficies de negro de paladio en medios simples y emulsificados.

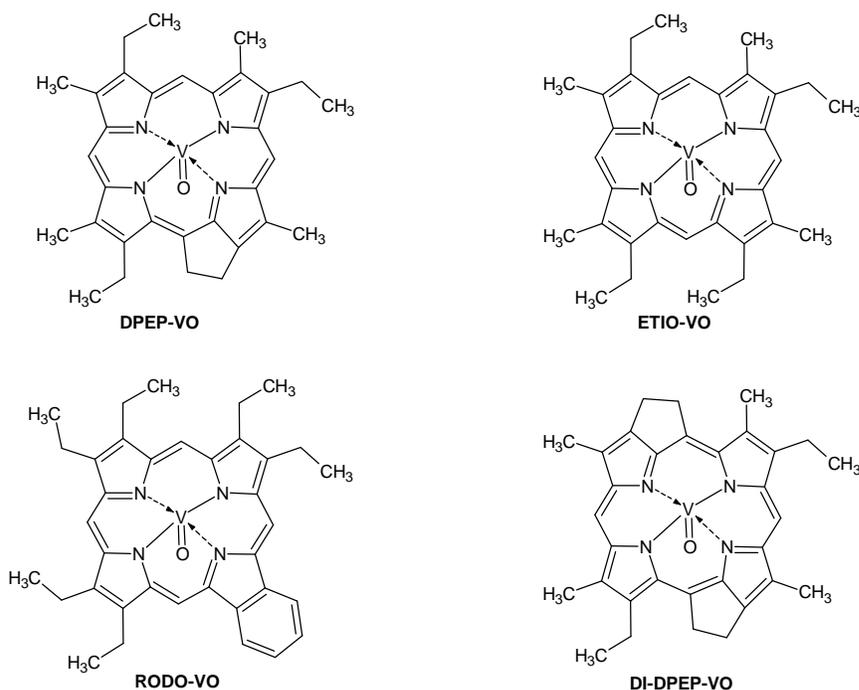
### **2.2 Objetivos específicos**

- Establecer el porcentaje de desmetalización, asistida electroquímicamente, para moléculas modelo y extractos porfirínicos en reacciones llevadas a cabo bajo condiciones óptimas previamente establecidas.
- Preparar y caracterizar medios emulsificados a emplear como medios de reacción, a diferentes pH (neutro, ácido y básico) y en medio acomplejante (EDTA) para favorecer la transferencia de fase del metal durante la reacción asistida electroquímicamente.
- Definir el efecto del medio emulsificado en las reacciones de desmetalización, asistida electroquímicamente, de moléculas modelo y extractos porfirínicos.

### **3. MARCO TEÓRICO**

#### **3.1 Metales en crudo**

En el crudo se pueden encontrar metales desde unas pocas partes por millón hasta más de 1000 ppm. Generalmente, los metales encontrados son: sodio, potasio, litio, calcio, estroncio, cobre, plata, vanadio, manganeso, plomo, cobalto, titanio, oro, cromo y níquel. Entre los metales pesados más abundantes se tienen al vanadio (V) y níquel (Ni); dependiendo del origen del crudo, la concentración de V puede ir de 0,1 a 1200 ppm y el Ni se encuentra generalmente en unos 150 ppm. En Venezuela, la Faja Petrolífera del Orinoco contiene en sus yacimientos de crudo grandes cantidades de V (50-400 ppm) y Ni (10-100 ppm). El V y Ni son conocidos como metales pesados contenidos en crudo y se aglomeran en los asfaltenos en forma de complejos metaloporfirínicos [4,5]. En la Figura 1 se muestran algunas metaloporfirinas de vanadilo contenidas en crudos (DPEP, ETIO, RODO y DI-DPEP); estas pueden igualmente ser encontradas como complejos metaloporfirínicos de níquel.



**Figura 1.** Ejemplo de estructuras típicas de metaloporfirinas de vanadilo contenidas en crudo [5]

Los compuestos porfirínicos son derivados de la porfina y constituyen macro heterociclos formados por cuatro anillos pirrólicos unidos por puentes metínicos. La parte central del anillo porfirínico es ocupado por un ión metálico enlazado al anillo pirrólico. El metal acepta sólo los pares de electrones de los átomos de nitrógeno de los anillos del pirrol, formando enlaces  $\pi$  deslocalizados; lo que permite un flujo de electrones en el sistema  $\pi$  haciéndola rígida y sin permitirle cambiar de estado fácilmente. En espectroscopía UV-visible la banda más intensa aparece alrededor de los 400 nm y se le denomina banda Soret, característica de las estructuras porfirínicas debido a la transición  $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ ; adicionalmente, se encuentran otras bandas de absorción más débiles,  $\alpha$  y  $\beta$ , denominadas bandas satélites ubicadas entre 450 nm y 700 nm que son atribuidas al enlace metal-ligando del complejo metaloporfirínico [5].

Los crudos pesados contienen proporciones relativamente grandes de metales que son tratados frecuentemente para removerlos, ya que estas sustancias tienden a acumularse en el residuo durante la destilación y afectan negativamente sus propiedades, reactividad y costo de tratamiento o mejoramiento. Estos contaminantes no volátiles contenidos en el residuo, se acumulan en los poros del catalizador durante el tratamiento o mejoramiento, causando la formación de depósitos que bloquean el acceso de todo el material a los sitios activos; dando como resultado una pérdida progresiva e irreversible de la actividad catalítica [4].

## **3.2 Procesos de refinación**

En esta sección se denominan procesos convencionales a los más empleados industrialmente en la refinación de crudo.

### **3.2.1 Métodos físicos**

*Destilación:* los constituyentes organometálicos pueden ser removidos en un 98% a altas temperaturas, donde la fracción metálica en fase vapor posee un 92% de metaloporfirinas. El destilado obtenido requiere de un hidrotreatmento adicional, lo cual se traduce en un tratamiento excesivo y altos costos del proceso [4].

*Extracción:* estos métodos de extracción garantizan, de acuerdo a investigaciones realizadas, entre 5 y 97% de desmetalización [4]; en muchos casos el proceso es realizado en varios pasos, incluyendo etapas de centrifugación. Sin embargo, los procesos de reflujo requieren temperaturas relativamente elevadas y el empleo de diferentes solventes orgánicos (aromáticos, alifáticos, halogenados, entre otros) que pueden acarrear daños al ambiente o requieren medidas rigurosas de seguridad, así como altos costos [4].

*Filtración:* estos son empleados para remover, a través de una membrana de microporos a altas presiones, sólo contaminantes de alto peso molecular; su

aplicación se centra en el tratamiento de cortes livianos mayormente alifáticos [4], donde se alcanzan bajos porcentajes de desmetalización. Este proceso requiere condiciones extremas de presión, además de altos costos por el empleo de los diferentes materiales microporosos para efectuar el filtrado.

### **3.2.2 Métodos químicos**

*Tratamientos de fracciones de crudo con ácidos fuertes:* algunas investigaciones mencionan la aplicación comercial de este proceso. Ha sido usado para remover azufre, nitrógeno, metales y varios tipos de hidrocarburos; generalmente se emplea ácido sulfúrico o fluorhídrico. El mayor inconveniente se debe al poco control de las reacciones que tienen lugar y los productos contaminantes que se generan [4].

### **3.2.3 Hidrotratamiento catalítico**

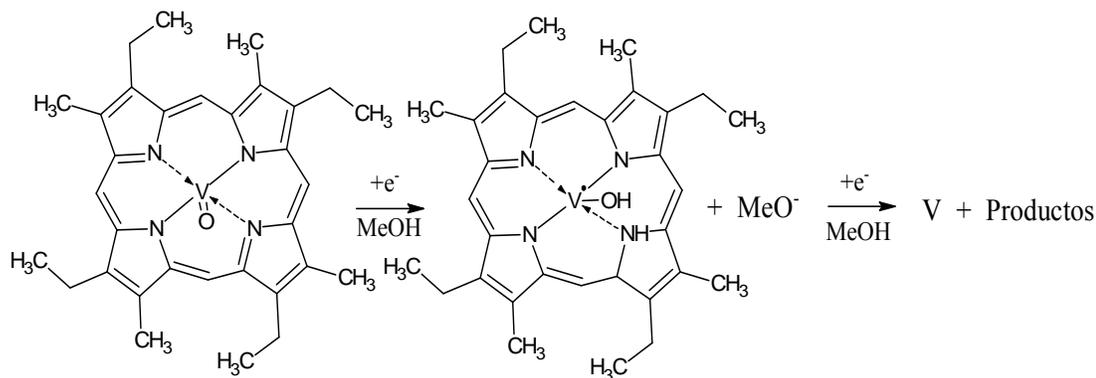
Es uno de los procesos de hidrogenación más utilizado para remover nitrógeno (N), azufre (S), oxígeno (O) y metales en fracciones líquidas de petróleo; esto puede ser a través de un catalizador soportado o un catalizador no soportado, empleando diversos diseños de reactores (lecho fijo, lecho ebullente, etc.) [6]. La reducción de los metales en el crudo se logra por el proceso de HDM, donde las moléculas que contienen metales pierden estos átomos a través de reacciones de hidrogenación. Ciertos productos de las reacciones de HDM y algunas moléculas nativas son adsorbidas irreversiblemente en los poros del catalizador, causando la formación de depósitos que bloquean el acceso a los sitios activos, lo que conduce a una pérdida progresiva de la actividad catalítica. La HDM requiere el uso de altas presiones de hidrógeno y temperaturas, implicando una elevada inversión y altos costos de operación [4].

Debido a las limitaciones de costo de operación, deterioro ambiental, altas inversiones, entre otros; es necesario el estudio, desarrollo e implantación de procesos o técnicas no convencionales.

### 3.3 Hidrodesmetalización no convencional

Según Ovalles y colaboradores [7], las grandes ventajas de las técnicas no convencionales es que permiten desmetalizar a relativas bajas presiones (1-2 atm) y temperaturas ( $<100^{\circ}\text{C}$ ); a diferencia de la catálisis convencional, como se expuso anteriormente. En principio, los procesos electroquímicos poseen dichas ventajas; además, el abaratamiento de los costos es significativo ya que muchos de estos procesos se llevan a cabo a través de la electrólisis del agua lo que implica un proceso relativamente amigable al medio ambiente. En dicho trabajo reportan condiciones de presión normal y temperatura ambiente, donde se llevó a cabo la electrólisis de diferentes muestras en diversos medios (prótico y no prótico). Partieron de las petroporfirinas Hamaca, las cuales se sometieron a electrólisis a  $-3,5\text{ V vs. Ag/Ag}^+$  por 24 horas, empleando tetrahidrofurano (THF) como solvente sobre un electrodo conductor.

La reacción fue monitoreada por UV-visible en la región de 500-600 nm, considerando que la desmetalización se lleva a cabo con la disminución de las bandas a 530 y 570 nm que son atribuidas al complejo metaloporfirínico. Al transcurrir la reacción no se apreció una disminución considerable en la concentración de las especies metálicas presentes; al analizar el contenido de metales por UV-Visible se encontró que la HDM se llevó a cabo en un 21% para V y Ni. Comparativamente, cuando se llevó a cabo la misma reacción en presencia de metanol en un 20% v/v, a través del mismo seguimiento por UV-Visible, se observó la desaparición de las bandas (530 y 570nm) asignadas al complejo porfirínico. Posteriormente, los análisis indican que la HDM ocurrió en un 73%, lo cual claramente sugiere que la presencia de un agente protonante es necesaria para la desmetalización de crudo. Se propone que la reacción de desmetalización del complejo porfirínico se rige por la siguiente reacción de reducción:



**Figura 2.** Esquema de reacción de desmetalización electroquímica del complejo porfirínico [7]

Variando algunas condiciones de electrólisis: densidad de corriente ( $0,01\text{-}0,02\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) y empleando un medio prótico; se reportó la desmetalización en un 81% para un residuo del crudo Hamaca ( $>500^\circ\text{C}$ ). Un análisis espectroscópico cuantitativo de petroporfirinas después de la electrólisis sobre un electrodo conductor en presencia de metanol/tetrahidrofurano (MeOH/THF) y perclorato de litio ( $\text{LiClO}_4$ ) como electrolito, generó un 80% de desmetalización al usar un cátodo de carbón vítreo. En este trabajo se mostraron resultados obtenidos del estudio electroquímico, espectroscópico y técnicas espectroelectroquímicas *in situ*, donde se reportó una alta desmetalización de metaloporfirinas modelo (84%) y en extractos de crudo (66%), esto debido a la complejidad de la matriz orgánica en los extractos [8].

Posteriormente, Shiraishi y colaboradores reportaron un procedimiento novedoso donde estudiaron las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de las metaloporfirinas [9]. Basaron las investigaciones en el reporte de Jones y colaboradores donde se realizó la fotodescomposición de la tetrafenilporfirina de vanadilo en fase gas con una irradiación láser de 266 nm, causando la pérdida del átomo metálico central en residuos de crudo [10]. El trabajo de Shiraishi y colaboradores consistió en evaluar detalladamente los parámetros que afectaban directamente el rendimiento en la desmetalización, a  $\lambda < 300\text{ nm}$  en presencia de aire u oxígeno burbujeado *in situ*, en un sistema bifásico prótico (tetralina/2-propanol) por más de 10 horas de

fotirradiación. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se extrajo con una solución acuosa de pH ácido (HCl 1 M), encontrándose un 99,6% y 89,0% de vanadio y níquel libre del anillo porfirínico. Estos resultados, sustentados con los análisis espectroscópicos pertinentes, permiten definir las desapariciones de bandas características (UV-visible) y cuantificar cantidades de metales libres una vez finalizado el procedimiento, empleando espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

Pin Tu y Fu Yen reportaron la desmetalización y descomposición de metaloporfirinas, vía formación de radicales por asistencia ultrasónica en medios emulsificados [11]. El método se basó en la producción de radicales libres hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) provenientes de la cavitación formada por la emulsión acuosa/orgánica bajo ultrasonido; el surfactante se comporta en este caso como un agente de transferencia de fase entre la fase acuosa oxidante y las porfirinas en la fase orgánica. El hecho de contar con un medio emulsificado aumenta enormemente la zona de contacto entre ambas fases, facilitando así la transferencia del metal una vez descompuesto el complejo metaloporfirínico por acción ultrasónica, además que la fase acuosa en presencia de peróxido de hidrógeno es la fuente de  $\bullet\text{OH}$ . Se reporta un porcentaje de desmetalización, calculado por ICP-MS, de 92,9% para el vanadio y 88,8% para el níquel.

En el trabajo realizado por D'Elia y colaboradores [1] fue reportado el poder reductor del hidrógeno atómico ( $\text{H}\bullet$ ) producido electroquímicamente en la desmetalización de complejos metaloporfirínicos presentes en el crudo. El proceso se puede llevar a cabo bajo las siguientes condiciones: densidades de corrientes catódicas entre -1,6 y -80,0  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , soluciones acuosas electrolíticas tipo hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH) en una concentración de 0,001 M a 10 M, un cátodo de negro de paladio y un ánodo de paladio. Los autores reportaron una HDM de hasta un 44% en un periodo de 24 horas, bajo una temperatura de 20°C y presión de 1 atm.

Bajo la misma línea se reporta el trabajo desarrollado por Calderón [12] en la reducción de metaloporfirinas y metales con  $H^\bullet$  permeado a través de una membrana de negro de paladio a condiciones óptimas, estas condiciones reportadas fueron: una densidad de corriente catódica de  $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$  por un determinado intervalo de tiempo en el compartimento electroquímico,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y empleando una superficie de alta rugosidad o área superficial (Pd/Pd). En este trabajo se demuestra la potencialidad del  $H^\bullet$  en el desarrollo de nuevas tecnologías destinadas a la extracción de metales contenidos en crudos o cortes. Además, se encontró que la meso-tetrafenilporfirina de vanadilo reacciona más eficientemente con el  $H^\bullet$ , en comparación con la meso-tetrafenilporfirina de níquel. Es de gran interés resaltar que en este trabajo no hay reportes de porcentajes de desmetalización, esto es debido a que no se conoce la naturaleza del metal una vez finalizada la reacción de HDM.

La potencialidad del uso de hidrógeno atómico permeado a través de membranas, radica en la ventaja de las reacciones asistidas vía permeación de  $H^\bullet$  a bajas densidades de corriente y condiciones ambientales ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y presión atmosférica), lo que implica el consumo de menor potencia eléctrica y por ende mayor economía del proceso ( $\text{kW.h}^{-1}.\text{Bs}^{-1}$ ).

A modo de resumen, en la Tabla 1 se presentan algunos de los procesos no convencionales desarrollados para la HDM de metaloporfirinas modelo, extractos porfirínicos y crudo.

**Tabla 1.** Algunas características de los procesos no convencionales de HDM

Autor	Procesos	Comentarios
Shiraishi y col. [9]	Irradiación láser (medio de reacción: bifásico).	Irradiación a $\lambda < 300$ nm de una solución de metaloporfirina en tetralina/2-propanol por más de 10 horas, una extracción al final de la reacción con HCl (1 M) y el posterior análisis de la solución por ICP-MS arrojó un alto porcentaje de HDM en metaloporfirina de vanadilo y níquel.
Pin Tu y Fu Yen [11]	Ultrasónico (medio de reacción: emulsificado).	Reportaron la desmetalización de metaloporfirinas vía formación de radicales ( $\cdot\text{OH}$ ) por acción ultrasónica. Encontrando por ICP-MS altos porcentajes de desmetalización en metaloporfirinas de vanadilo y níquel.
Ovalles y col. [7]	Electroquímico (medio de reacción: simple o no emulsificado).	Electrólisis de petroporfirinas a -3,5 V vs. Ag/Ag <sup>+</sup> por 24 horas empleando THF/MeOH sobre un electrodo conductor. Con el residuo de crudo Hamaca (>500°C) se trabajó a una mayor densidad de corriente, obteniendo mejores resultados.
D'Elia y col. [1]/Calderón [12]	Asistido electroquímicamente (medio de reacción: simple o no emulsificado).	Trabajando a condiciones óptimas con complejos metaloporfirínicos presentes en el crudo, usando negro de Pd (Pd/Pd) y la asistencia electroquímica del H <sup>•</sup> permeado se observaron cambios en los porcentajes de conversión una vez finalizada la reacción, en un período de 24 y 48 horas.

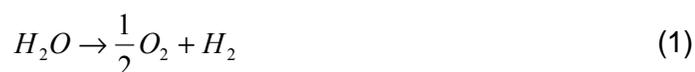
### 3.4 Hidroconversión asistida electroquímicamente vía permeación con hidrógeno atómico

En conformidad a los trabajos antes expuestos se evidenció la reactividad del hidrógeno atómico en procesos no convencionales de desmetalización, este fenómeno comprende tres etapas acopladas; la primera es la generación electroquímica de hidrógeno, seguida por el fenómeno de difusión o permeación de hidrógeno y finaliza con la conversión de cargas por el H<sup>•</sup> permeado a través de la membrana de Pd. A continuación se describen, de manera detallada, cada una de dichas etapas:

#### 3.4.1 Generación electroquímica de hidrógeno

La reacción de evolución de hidrógeno es una de las más estudiadas debido a que el hidrógeno es utilizado en la hidrogenación de moléculas orgánicas, fabricación de

semiconductores, producción-refinación de metales de alta pureza y fuente energética. El hidrógeno puede ser producido electrolíticamente a partir del agua ( $H_2O$ ), dicha reacción presenta la característica singular de que el electrodo actúa como un electrocatalizador fácilmente reciclable a través del reactivo químico más económico (el electrón) y bajo condiciones poco severas de temperatura y presión. La electrólisis del agua es uno de los caminos más directos para la obtención de hidrógeno con alto grado de pureza, y consiste en la ruptura de esa molécula por una corriente eléctrica que circula entre dos electrodos en una solución electrolítica adecuada:



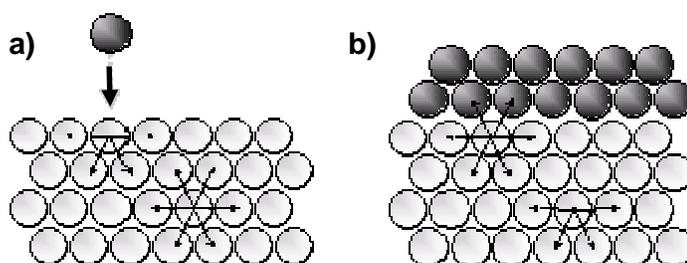
Pentland y colaboradores [13] reportaron que el paso determinante de la reacción de electrólisis del agua es la descarga o generación del hidrógeno atómico (ecuación 2):



La reacción de evolución de hidrógeno ocurre sobre muchos metales de transición en la región de potencial, donde estos metales son cubiertos con al menos una monocapa de átomos de hidrógeno adsorbido [14]. Es necesario resaltar que la evolución de  $H_2$  es una reacción indeseada, ya que suprime la formación de nuestro reactivo de interés, el  $H^\bullet$ .

La adsorción es el proceso mediante el cual un sólido poroso a nivel microscópico es capaz de retener partículas en su superficie tras entrar en contacto con éstas [15]. La superficie de los sólidos es una región singular, responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades, ya que los átomos que se encuentran en ella no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como si ocurre en los átomos situados en el seno del sólido (Figura 3). La superficie de un sólido puede estar llena

de defectos debido al proceso de crecimiento del cristal o procesos sufridos una vez que éste es formado, estos defectos suelen ser importantes en el estudio de los fenómenos superficiales ya que los átomos implicados en ellos son más reactivos; al tener menos valencias cubiertas que el resto son responsables de las propiedades de adsorción de los sólidos. Los centros activos (aquellos que no tienen sus fuerzas de enlaces saturadas) admiten que se adsorban partículas de naturaleza distinta a la suya, siendo esto un proceso exotérmico que se produce espontáneamente si el adsorbente no se encuentra saturado. La especie adsorbida puede difundir sobre la superficie, quedarse fija, sufrir una reacción química o disolverse en el interior del sólido.

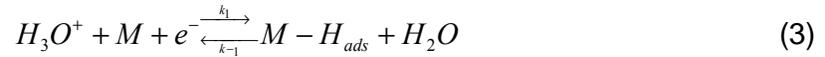


**Figura 3.** Representación esquemática de: a) Fuerzas de cohesión en un sólido y b) Fuerzas de cohesión en un sólido con especies adsorbidas [15]

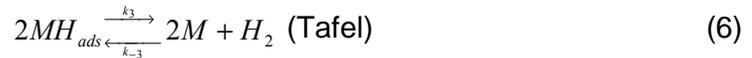
Numerosos métodos electroquímicos han sido empleados para estudiar la interacción de hidrógeno con un amplio rango de metales y sus aleaciones, debido a su alto potencial en varios campos industriales. El sistema hidrógeno-paladio ha sido ampliamente estudiado debido a la alta solubilidad y movilidad del hidrógeno en el Pd, el cual es conocido por poseer una gran habilidad para adsorber y absorber hidrógeno en su interior. Además, el paladio es bien conocido por su selectividad y actividad en reacciones de hidrogenación.

Una vez que el átomo de hidrógeno es formado, entra al metal por dos mecanismos de absorción que ocurren en paralelo: absorción indirecta y absorción directa.

En la absorción indirecta el hidrógeno es inicialmente adsorbido en la superficie del metal para luego ingresar a su interior [16,17]. El hidrógeno adsorbido es generado por la reacción de Volmer en medio ácido o alcalino, según:



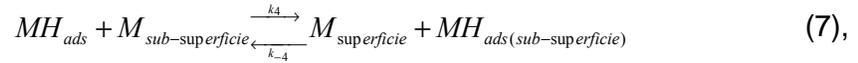
Por otro lado, este hidrógeno adsorbido puede ser transformado en hidrógeno gaseoso por una desorción electroquímica (reacción de Heyrovsky) o una simple recombinación química (reacción de Tafel):



Donde M es el sitio de absorción en la superficie metálica y  $MH_{ads}$  es el hidrógeno adsorbido sobre la superficie metálica.

Ha sido estudiado que en medio ácido la reacción de Volmer es el paso determinante, seguido por la reacción de recombinación de Tafel a bajo sobrepotencial [18] o por la desorción electroquímica a alto sobrepotencial; mientras que en soluciones alcalinas prevalece la desorción electroquímica (mecanismo Heyrovsky) [16].

La reacción de adsorción es seguida por la absorción de hidrógeno; esta representa la penetración del hidrógeno a la sub-superficie metálica, en donde se establece un equilibrio entre el hidrógeno adsorbido en la superficie del metal y el hidrógeno adsorbido dentro de la sub-superficie:



y donde los átomos absorbidos de hidrógeno difunden desde la sub-superficie hasta el interior de la membrana:



En la absorción directa, el hidrógeno es absorbido directamente de la solución a la sub-superficie metálica [19,20]:



Es posible un intercambio entre dos tipos de hidrógeno atómico absorbidos procedentes de la absorción directa e indirecta, según:



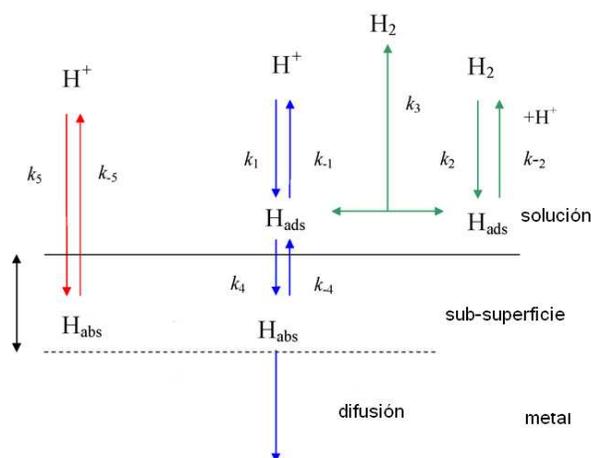
donde  $H_{abs}^*$  son los hidrógenos en la sub-superficie directamente intercambiables con protones de la solución:



Luego, esa capa de sub-superficie es rica en hidrógeno,  $H_{abs}$  y  $H_{abs}^*$ , por lo cual el interior de la membrana contiene sólo  $H_{abs}$ .

El análisis de la cinética de evolución de hidrógeno en electrodos de paladio resulta complicado debido al hecho de que tanto el potencial de equilibrio de paladio y los mecanismos de reacción son dependientes de la concentración de hidrógeno

cercana a la superficie metálica. La Figura 4 representa las posibles reacciones, en medio ácido, involucradas en el proceso de generación, adsorción y absorción de hidrógeno.



**Figura 4.** Representación esquemática del proceso de adsorción-absorción del  $H^\bullet$  en membrana metálica en medio ácido [21]

### 3.4.2 Difusión o permeación de hidrógeno

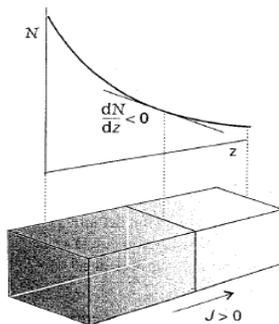
La difusión es el movimiento de materia bajo un gradiente de concentración, sin el efecto de una fuerza externa convectiva que lo impulse; esta depende del gradiente de concentración, como lo expresa la primera ley de Fick [22]. La velocidad de movimiento de una magnitud se mide mediante su flujo,  $J$ , definido como la cantidad de especies que atraviesan una superficie en un determinado intervalo de tiempo, dividida por el área y por la duración del intervalo (centímetro cuadrado por segundo). Las observaciones experimentales sobre propiedades de transporte muestran que el flujo de una magnitud es normalmente proporcional a la primera derivada de otra propiedad relacionada. Por ejemplo, el flujo de materia que difunde paralelo al eje  $z$  en un recipiente es proporcional a la primera derivada de la concentración [22]:

$$J(\text{materia}) \propto \frac{dN}{dz} \quad (12),$$

donde  $N$  es la densidad numérica de partículas, con unidades de número por metro cuadrado-segundo ( $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Un valor positivo de  $J$  significa un flujo en la dirección  $z$  positiva y un valor negativo de  $J$  significa un flujo en la dirección  $z$  negativa. Dado que la materia fluye bajo un gradiente de concentración, desde altas a bajas concentraciones,  $J$  es positivo si  $dN/dz$  es negativo (como lo muestra la Figura 5). Por tanto, el coeficiente de proporcionalidad mostrado en la ecuación anterior debe ser negativo y expresado por  $D$ , tal y como se define en la primera ley de Fick [22]:

$$J(\text{materia}) = -D \frac{dN}{dz} \quad (13)$$

A la constante  $D$  se la denomina coeficiente de difusión, y sus unidades en el Sistema Internacional (SI) son metro cuadrado por segundo ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [22].



**Figura 5.** Variación de la magnitud del flujo, en el eje  $z$ , de partículas en función de un gradiente de concentración [22]

La variación de la concentración en función del tiempo, generada por la difusión es determinada por la segunda ley de Fick, para un sistema unidimensional viene dada por la siguiente ecuación:

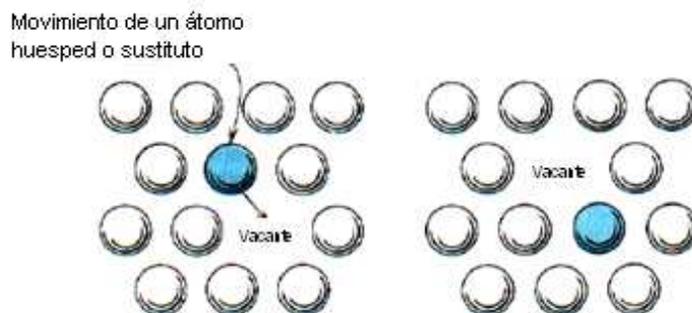
$$\frac{dN}{dt} = D \frac{d^2 N}{d^2 t} \quad (14)$$

Estas leyes se aplican para sistemas donde existan gradientes de concentración de una sustancia, y en un flujo de partículas que tiende a homogeneizar la disolución y uniformizar la concentración. Para un sistema discontinuo, es decir una membrana que separa dos cámaras, la derivación de la ley de Fick que describe idealmente el flujo difusivo que atraviesa una superficie viene dada por la siguiente expresión:

$$J = D \frac{\Delta c}{\sigma} \quad (15),$$

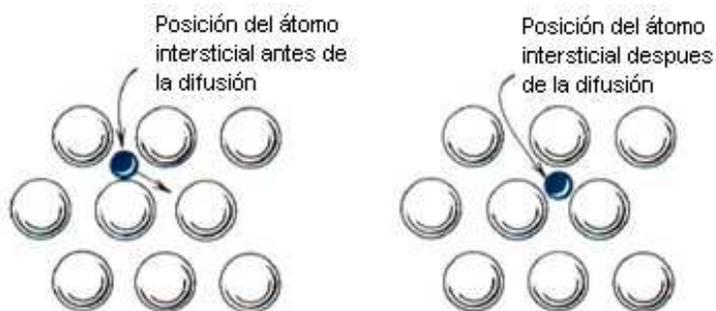
donde  $\Delta c$  es la diferencia de concentraciones molares y  $\sigma$  es el espesor de la membrana [23]. La difusión de hidrógeno, a excepción del paladio, en la mayoría de los metales es un proceso físico irreversible, de transporte de masa por movimiento atómico en el que las partículas se introducen impulsadas por un gradiente de concentración; aumentando de esta manera la entropía del sistema formado por las partículas y el medio donde difunden. Para que ocurra el movimiento de los átomos en el material, debe existir un espacio libre adyacente o que el átomo que difunda posea la suficiente energía como para romper las interacciones y causar una distorsión en el reticulado cristalino; basándonos en esto existen dos mecanismos que se pueden distinguir:

*Difusión sustitucional:* Este tipo de difusión, llamada también difusión por mecanismo de vacantes, consiste en la dinámica de los átomos en estructuras cristalinas (Figura 6). Dichos movimientos se generan principalmente a causa de la energía térmica de los átomos, aunque también existen otros factores que pueden contribuir a este tipo de difusión, como las impurezas en el cristal [24].



**Figura 6.** Esquema del mecanismo de difusión sustitucional de especies en redes cristalinas [24]

*Difusión intersticial:* La difusión intersticial se produce cuando los átomos entrantes son más pequeños que los existentes en la red cristalina (Figura 7). La ley que rige, idealmente, dicha difusión es la Ley de Fick [24].

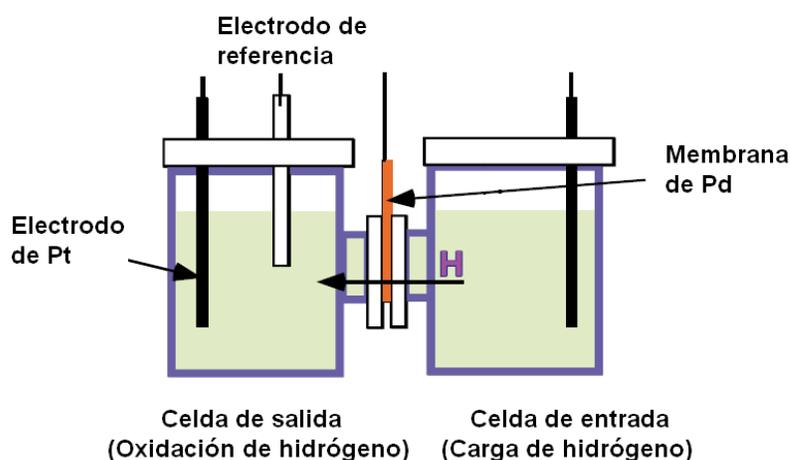


**Figura 7.** Esquema del mecanismo de difusión intersticial de especies en redes cristalinas [24]

El estudio del comportamiento de permeación o difusión de hidrógeno en una amplia variedad de metales se ha llevado a cabo usando la celda Devanathan-Stachursky [25] (Figura 8). El método consta de una membrana metálica delgada que separa dos celdas electroquímicas o compartimentos independientes. El hidrógeno es electrolíticamente producido por polarización catódica en uno de los

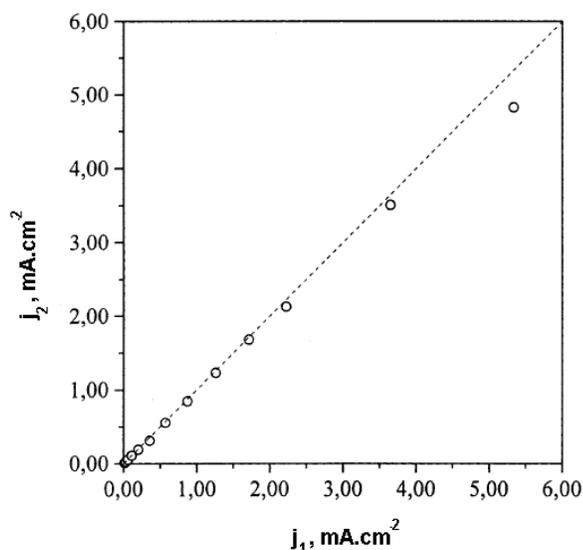
compartimentos, el cual difunde al interior de la membrana metálica y los átomos de hidrógeno que difunden a través del metal son oxidados en el otro compartimento por la aplicación de potencial anódico adecuado en una solución de NaOH 0,1 N. Debido a que pequeñas corrientes pueden ser determinadas con exactitud, este sistema resulta ser un método sensible y exacto para determinar el flujo de hidrógeno como función del tiempo, coeficientes de difusión, concentración de hidrógeno y parámetros asociados a su almacenamiento.

La cinética de permeación de hidrógeno a través de metales depende de muchos factores, tales como: naturaleza del metal, tratamiento metalúrgico, estado superficial (especialmente la presencia de óxidos); así como también, parámetros experimentales: pH de la solución, composición de la solución, potencial o corriente aplicada, especies extrañas adsorbidas, entre otros [26]. Por ejemplo, es bien conocido que varios compuestos químicos, tales como los benzotriazoles, son capaces de perturbar el proceso de evolución-permeación de hidrógeno; inhibiendo así la reacción de Volmer [27,28].



**Figura 8.** Representación de la celda Devanathan-Stachursky empleada para la medición de permeación de hidrógeno a través de una membrana de Pd [29]

El efecto de la densidad de corriente aplicada para la generación de hidrógeno fue evaluado por Searson [30], resultando que la corriente aplicada determina el proceso de difusión de hidrógeno. La Figura 9 muestra esta dependencia con la corriente aplicada en la permeación de hidrógeno para el caso de membranas de paladio; se observa que a bajas densidades de corriente la corriente de oxidación que se genera es prácticamente igual a la densidad de corriente aplicada para la producción de  $H^{\bullet}$ ; mientras que a altas densidades de corriente la densidad de corriente de oxidación o estacionaria es menor que la densidad de corriente aplicada. De esto resulta que la eficiencia de permeación es cercana al 100% a bajas densidades de corriente ( $\leq 2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) y ligeramente más pequeña a altas densidades de corriente. Este descenso en la eficiencia de permeación es debido a que a altas densidades de corriente gran parte del hidrógeno generado por la reacción evoluciona en forma gaseosa, predominando el mecanismo de recombinación de Tafel y por tanto el flujo de hidrógeno disminuye.



**Figura 9.** Densidad de corriente de permeación ( $j_2$ ) en estado estacionario respecto a la densidad de corriente aplicada ( $j_1$ ) para una membrana de Pd de  $50 \mu\text{m}$  de espesor [31]

### 3.4.3 Reactividad de H<sup>+</sup> permeado a través de la membrana de Pd

Inoue y colaboradores llevaron a cabo la hidrogenación de estireno con hidrógeno atómico formado electroquímicamente y que difunde a través de una membrana de Pd [32]. El etilbenceno fue el único producto de hidrogenación de estireno; al incrementar la corriente aplicada, la cantidad de etilbenceno producido durante la electrólisis se incrementó linealmente en función del tiempo.

En otro trabajo, Inoue y colaboradores evaluaron la deposición química del negro de paladio y su efecto catalítico en la hidrogenación de 2-octeno; primero llevaron a cabo la reacción con un electrodo de paladio donde no se evidenció un incremento significativo en la producción de octano [33]. Para aumentar la velocidad en la producción de octano se procedió a aumentar el número de sitios activos, paladizando el electrodo de paladio (recubrimiento con negro de paladio). Al someter a prueba la actividad catalítica del negro de paladio en la hidrogenación de 2-octeno se observó un incremento lineal en la eficiencia de corriente en la formación de producto; alcanzando una eficiencia de hasta un 91,8% para la formación de octano en 60 minutos. Los resultados obtenidos mostraron que depósitos de negro de Pd en el electrodo de Pd aumentan la velocidad de formación de productos de hidrogenación, por lo que dichas modificaciones superficiales mejoran notablemente la actividad catalítica.

Los resultados expuestos por Iwakura y colaboradores [34], al emplear un electrodo laminar de paladio paladizado (recubierto con negro de paladio) en la hidrogenación de 4-metilestireno, mostraron que la hidrogenación de 4-metilestireno se incrementó 40 veces más al emplear la superficie paladizada. Se piensa que el incremento de la actividad catalítica es debido al aumento en la zona de reacción debido a la aparición de nuevos sitios activos, gracias a una mayor área superficial. Además, se reporta una eficiencia de corriente de casi un 100% en la producción de 4-etiltolueno al emplear el electrodo de Pd recubierto en negro de paladio.

Calderón reporta la reactividad del  $H^\bullet$  permeado a través de superficies de Pd y negro de Pd frente a diferentes complejos metálicos [12]. Bajo las mismas condiciones de reacción, se realizó la reducción con  $H^\bullet$  permeado sobre negro de Pd (Pd/Pd) el cual, como ya ha sido mencionado, es un depósito poroso de paladio que se caracteriza por presentar alta rugosidad (S) o área superficial. De la reacción se obtuvo que el negro de Pd sufrió modificaciones superficiales debido a la reducción con  $H^\bullet$  de los complejos metálicos de níquel, molibdeno, vanadio y cobalto; esto se tradujo en un decaimiento del área superficial efectiva del depósito de negro de Pd. Bajo condiciones poco severas de reacción, el hidrógeno activo es capaz de reducir distintos metales debido a su gran reactividad. Además, reportó que el tratamiento de metaloporfirinas en cloroformo ( $CHCl_3$ ) arroja un porcentaje de conversión de 29% para la tetrafenilporfirina de vanadilo (VOTPP) y 25% para la tetrafenilporfirina de níquel (NiTPP) para un tiempo de reacción de 24 horas.

Por otra parte, D'Elia y colaboradores reportaron el poder reductor del hidrógeno activo en moléculas nitrogenadas como piridina, quinolina y tetrafenilporfirinas, así como una carga real [35]. Estas moléculas modelo que están presentes de forma mayoritaria en los combustibles y crudo fueron evaluadas bajo diferentes condiciones. Adicionalmente, reportaron que el tratamiento en una matriz real de VGO y diesel produce la conversión de moléculas aromáticas e insaturadas, aumentando la fracción de moléculas saturadas.

En el área de desulfuración de combustibles D'Elia y colaboradores [2] encontraron que bajo el principio de permeación de hidrógeno y condiciones de reacción favorables (temperatura, corriente aplicada, concentración y espesor del recubrimiento) es posible desulfurar combustibles.

Los diferentes trabajos citados anteriormente muestran la potencialidad de aplicación de la asistencia electroquímica en la hidrogenación de moléculas insaturadas, reducción de metales y complejos metaloporfirínicos contenidos en

crudo, así como compuestos aromáticos nitrogenados y azufrados presentes en combustibles.

La Tabla 2 muestra, a modo de resumen, los antecedentes asociados a la reactividad y efectividad del hidrógeno atómico en diferentes sistemas.

**Tabla 2.** *Algunas aplicaciones de las reacciones asistidas electroquímicamente con hidrógeno atómico*

<b>Autor</b>	<b>Sistema evaluado</b>	<b>Comentarios</b>
Inoue y col. [32]	Estireno produciendo etilbenceno.	100% en la formación de etilbenceno.
Iwakura y col. [33]	2-octeno produciendo octano.	Se probó la actividad catalítica del Pd/Pd alcanzando una eficiencia de un 91,8%.
Iwakura y col. [34]	4-metilestireno produciendo 4-etiltolueno.	Se encontró una eficiencia de 100% al emplear un electrodo de Pd/Pd.
D'Elia y col. [2]	Desulfuración de hidrocarburos.	Se convierten las moléculas azufradas modelos presentes en combustibles.
Calderón [12]	Complejos metálicos de Ni, Mo, V y Co.	Consumo de los metales en solución, con H <sup>*</sup> y modificaciones superficiales del Pd/Pd con los metales a condiciones óptimas. Así como también la reducción de metaloporfirinas en medios simples.
D'Elia y col. [35]	Moléculas nitrogenadas como: piridina, quinolina y tetrafenilporfirinas. Cargas reales como diesel y VGO.	Niveles de conversión aceptables a condiciones óptimas.

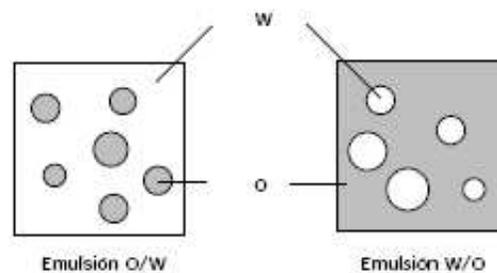
### 3.5 EMULSIONES

Una de las características del trabajo realizado por Calderón [12] es que no existen evidencias sobre la naturaleza del metal del centro porfirínico una vez finalizada la reacción de desmetalización, por lo cual en este trabajo se propone el empleo de un medio emulsificado como medio de reacción, y así facilitar la transferencia de fase del metal durante la reacción; esto permitirá realizar un análisis cuantitativo post-reacción de la cantidad de metal libre y por ende del grado de desmetalización.

Una emulsión no es más que una dispersión de un líquido en otro líquido [36]. Es decir, gotas de un líquido (la fase interna o discontinua) en un segundo líquido inmiscible (la fase externa continua) con el primero, que presentan una cierta estabilidad respecto a la coalescencia (propiedad o capacidad de ciertas sustancias y cosas para unirse o fundirse con otras en una sola). La estabilidad, en el sentido de inhibición de la coalescencia de las gotas entre sí, está asegurada por la presencia de una pequeña cantidad de una tercera sustancia llamada emulsionante o emulsificante, que es en general un surfactante [37].

Cuando dos gotas de la fase dispersa están ubicadas a una distancia suficientemente pequeña (por ejemplo una distancia más pequeña que su radio) están sometidas a dos tipos de fuerzas. De un lado las fuerzas atractivas de Van der Waals que tienen que ver con la masa de materia presente en las dos gotas, y por otra parte las fuerzas de repulsión que dependen de las propiedades interfaciales que el surfactante adsorbido les confiere y que resulta en una fuerza repulsiva. La presencia de surfactante en las dos fases que se acercan puede producir varios tipos de fenómenos de naturaleza eléctrica, estérica, entrópica u osmótica [37].

Si la emulsión contiene gotas de aceite (O, del inglés *Oil*) dispersadas en agua (W, del inglés *Water*), se le llama emulsión normal O/W; y es la más usada para todas las aplicaciones. Si la fase dispersada es el agua, se le llama una emulsión inversa W/O (Figura 10).

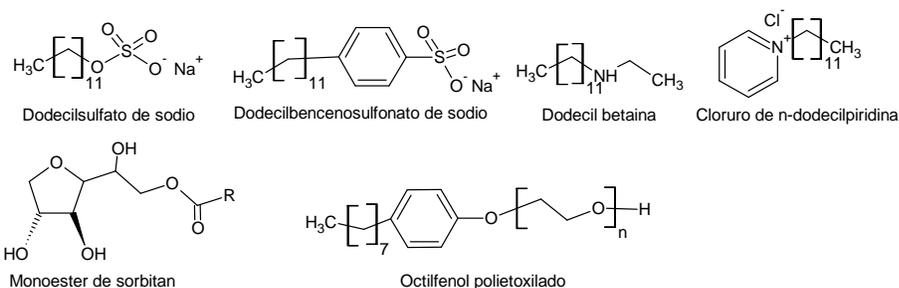


**Figura 10.** Diagrama pictórico de los diferentes tipos de emulsión (O/W y W/O) [38]

### 3.5.1 Surfactantes

Los surfactantes son sustancias cuyas moléculas poseen, a la vez, un grupo polar y un grupo apolar. El grupo polar es en general un grupo funcional que contiene heteroátomos como O, S, N ó P; los grupos polares más comunes son: carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio y fosfato. Los grupos hidroxilo y éter deben tener un cierto orden de multiplicidad para producir un grupo polar apropiado (poliol, poliéter, etc.). En cuanto al grupo apolar, este es en general una cadena hidrocarbonada de tipo alquilo o alquil-arilo, compuestos típicamente por cadenas entre 12 a 20 átomos de carbono [38].

La Figura 11 indica la fórmula estructural de algunos de los surfactantes comúnmente usados.



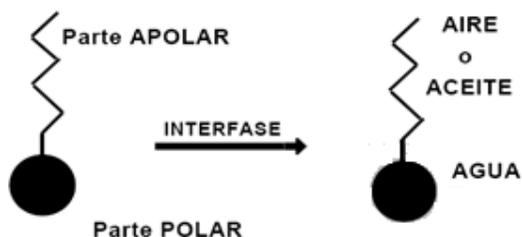
**Figura 11.** *Fórmula estructural de algunos surfactantes empleados en sistemas emulsificados [38]*

Usualmente los surfactantes se clasifican de acuerdo a su ionización en medio acuoso; pueden ser aniónicos, catiónicos o neutros (no iónicos). La fuerza de muchos de los surfactantes depende del pH del medio donde se encuentren, ya que el mismo puede cambiar de manera parcial o definitiva su estructura y por ende su función como emulsificante; imposibilitando la estabilización del medio emulsificado.

### 3.5.1.1 Propiedades de los surfactantes

Los surfactantes poseen dos propiedades fundamentales: son capaces de ubicarse en una interfase según el fenómeno llamado adsorción y se asocian para formar polímeros de agregación llamados micelas. Todas las propiedades de las soluciones de surfactantes provienen de estas dos características fundamentales [38].

Un anfífilo es por lo tanto una sustancia química cuya molécula posee afinidad por las sustancias polares y las apolares. La gran mayoría de los anfífilos son surfactantes porque se ubican preferencialmente en una superficie o una interfase. La Figura 12 muestra que la ubicación a la superficie o a la interfase, es la única forma que tiene un surfactante para satisfacer su doble afinidad (grupo hidrofílico-agua y grupo apolar-aceite). Si el surfactante está dentro del seno de la fase acuosa, su grupo polar está rodeado de moléculas de agua (solvatación) lo que es favorable para su solubilización, pero su grupo apolar está separando moléculas de agua, lo que es desfavorable. Si el surfactante está disuelto en una fase oleica, su grupo apolar posee interacciones con el solvente pero no su grupo polar [38].



**Figura 12.** Esquema de la ubicación de una molécula de surfactante en la interfase [38]

Nótese que las interacciones entre el grupo polar ionizado o el agua son típicamente diez veces más intensas que las interacciones apolares (London) entre los grupos metilenos de la parte apolar con el aceite. En consecuencia, un balance de interacciones polar-apolar implica que un surfactante posea un grupo apolar

netamente más grande que su grupo polar ionizado (carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio, fosfato, entre otros); por eso un surfactante se esquematiza a menudo con una pequeña "cabeza" polar y una larga "cola" apolar [38].

Cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase o una superficie, se dice que se adsorbe (Figura 13). La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase, y así satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad [38].



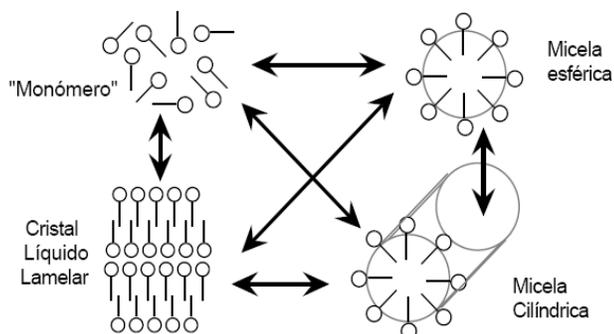
**Figura 13.** Esquema de la adsorción de una molécula de surfactante en una interfase sólido-liquido [38]

Cuando se produce una monocapa todo ocurre como si la interfase estuviera recubierta por una fina capa de material. Por ejemplo, una capa de surfactante catiónico adsorbido en la interfase entre la solución acuosa y una superficie metálica está orientada con la cabeza hacia el metal (por atracción electrostática); en consecuencia, las colas apolares de las moléculas adsorbidas producen una capa hidrófoba que protege el metal del medio acuoso por un proceso llamado hidrofobación; tal hidrofobación se utiliza en la flotación de minerales o en la inhibición de la corrosión [38].

La segunda propiedad fundamental de los surfactantes en solución acuosa es su capacidad de auto-asociación. Las primeras moléculas de surfactante presentes en una solución tienen una fuerte tendencia a migrar hacia una interfase y adsorberse en ella, y que la fuerza motriz de tal adsorción es el efecto hidrófobo, a saber la

sustracción de la cola apolar (hidrocarbonada) del medio acuoso. La formación de una monocapa más o menos densa de surfactante en una interfase es la primera manifestación de la tendencia a asociarse [38].

Cuando la concentración de surfactante aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la saturación de la interfaz, y como consecuencia el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada concentración micelar crítica (CMC), el surfactante produce estructuras poliméricas de asociación llamadas micelas. Las micelas son a menudo esféricas y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte apolar del surfactante se sustraiga al ambiente acuoso. La concentración micelar crítica es la concentración a partir de la cual las fuerzas que favorecen la formación de las micelas (efecto hidrófobo) dominan a las fuerzas que se oponen a esta (repulsión entre partes polares). Las soluciones micelares poseen una propiedad muy importante, llamada capacidad de solubilización; pueden solubilizar sustancias apolares (aceites) o anfífilas en cantidades considerables dentro o en la superficie de las micelas. En casos extremos se pueden producir soluciones micelares que contienen más aceite que agua; tales sistemas de alta solubilización se llaman microemulsiones o cristales líquidos según su estado de fluidez [38]. La Figura 14 indica algunas de las estructuras observadas en solución acuosa de surfactante:



**Figura 14.** *Micela y otras estructuras de auto asociación de moléculas surfactantes*

[38]

La cohesión entre las moléculas de un fragmento de una sustancia se debe a las llamadas fuerzas de interacción molecular de Van der Waals. Estas fuerzas son el "cemento" de la materia y actúan a muy corta distancia, típicamente en función del inverso de la sexta potencia de la distancia. Existen tres tipos de fuerzas de Van der Waals: de Keesom (interacción entre dipolos permanentes), de Debye (interacción entre dipolo permanente y dipolo inducido) y de London (fuerzas de dispersión). Las dos primeras involucran moléculas polares y poseen valores del orden de algunos  $\text{kcal.mol}^{-1}$ , mientras que la tercera se aplica a moléculas apolares y tienen un valor diez veces menor [38]. La Figura 15 ilustra la diferencia entre cohesión y adhesión, la primera es la energía requerida para despegar un área unitaria entre dos caras de una misma sustancia, y la segunda es el mismo concepto aplicado a dos caras de sustancias diferentes [38].



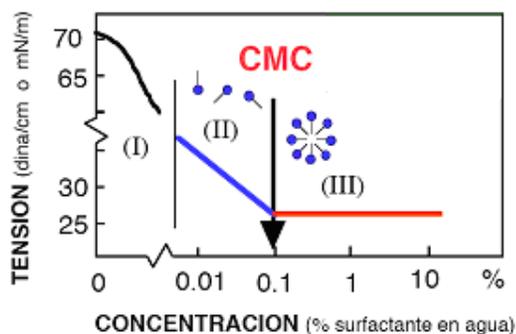
**Figura 15.** Diagrama esquemático sobre las fuerzas de cohesión y adhesión [38]

Los conceptos de cohesión y adhesión son los que determinan las fuerzas atractivas entre partículas, gotas o burbujas dispersadas en una fase continua líquida. Estas fuerzas atractivas tienden a reunir los fragmentos de fase dispersada y por lo tanto tienden a desestabilizar la dispersión [38].

En la superficie agua-aire o en la interfase aceite-agua, se observa una brusca transición de polaridad, lo que es particularmente favorable para la orientación, perpendicular a la interfase, de las moléculas lipofílicas-hidrofílicas (L-H). En esta situación el grupo hidrofílico H "baña" a la fase acuosa, mientras que el grupo lipofílico L se encuentra en un ambiente no polar; aquí se discutirá solamente la

variación de la tensión superficial con la concentración del surfactante. En el caso de una interfase aceite-agua el problema es más complejo, ya que el surfactante puede solubilizarse en las dos fases; sin embargo, los fenómenos son esencialmente los mismos [38].

La Figura 16 muestra la variación de la tensión superficial en función de la concentración del surfactante, dicho sistema posee todas las características del caso general. A partir del valor que corresponde al agua pura ( $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  ó  $\text{dina}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), se observa una disminución de la tensión superficial con el aumento de concentración de surfactante. En la primera zona (I), la mayoría de las moléculas de surfactante se adsorben en la superficie agua-aire y la concentración superficial crece rápidamente. A partir de un cierto valor, la superficie está ocupada por una capa monomolecular de surfactante, y la tensión interfacial decrece linealmente con la concentración; esto indica que la concentración superficial permanece constante. En la segunda zona (II), la superficie está saturada y las moléculas de surfactante que se añaden deben solubilizarse en la fase acuosa, lo que es poco favorable desde el punto de vista energético por la presencia del grupo no-polar L [39].



**Figura 16.** Perfil de la variación de la tensión superficial vs. concentración de surfactante [39]

A partir de una cierta concentración, la fase acuosa se "satura" en moléculas individuales L-H y se observa el cambio a la tercera zona (III), en la cual la tensión

superficial permanece constante. En esta región, cualquier molécula suplementaria de surfactante se encuentra por encima de su límite de "saturación" en fase acuosa, y su "solubilización" ocurre en agregados de tipo coloidal llamados micelas. Se usan comillas para los términos "saturación" y "solubilización" ya que se emplean en un sentido no convencional. Lo correcto sería decir que a partir de cierta concentración, las interacciones hidrófobas entre moléculas de surfactantes se tornan suficientemente importantes, respecto a las interacciones hidrofílicas surfactante/agua, para que se forme espontáneamente una asociación. En medio acuoso las micelas pueden agrupar varias decenas, e inclusive algunos centenares de moléculas; la dimensión y la geometría de estos conglomerados dependen esencialmente de la estructura del surfactante y del ambiente fisicoquímico [39].

En el esquema mostrado en la Figura 17 se observa que la estructura micelar satisface la doble afinidad de las moléculas de surfactante, donde al saturarse la superficie se comienza a dar la asociación entre moléculas de surfactante, dando lugar a la formación de micelas.



**Figura 17.** Formación de micela: agregado de moléculas de surfactante [39]

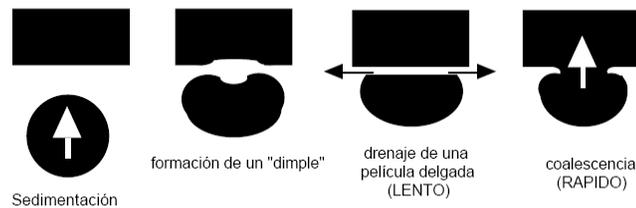
Entre las características más importantes que resaltan la presencia y ausencia de micelas son las siguientes:

1. Por encima de la CMC, toda molécula adicional de surfactante se incorpora dentro de las micelas y la concentración de surfactante en estado molecular "monomérico" o no asociado queda prácticamente constante; sin embargo, se debe destacar que el equilibrio monómero-micela es de tipo dinámico; es decir, que existe un intercambio permanente de moléculas entre las micelas y la fase acuosa.
2. La dimensión de las micelas (10-100 Å) y el número de moléculas por micela o número de agregación depende del tipo de surfactante y del ambiente físicoquímico (electrolito, alcohol, temperatura).
3. La tensión superficial e interfacial de un sistema que contiene un surfactante puro no varía cuando la concentración de este último sobrepasa su CMC; en otros términos, se puede decir que un exceso de micelas no cambia en nada la actividad superficial o de interfaz. Sin embargo, la magnitud de los fenómenos de solubilización micelar varía con la cantidad de micelas.
4. Debajo de la CMC, las propiedades termodinámicas de las soluciones de surfactante (presión osmótica, descenso crioscópico, etc.) siguen leyes ideales o regulares; del mismo tipo que aquellas de las soluciones que contienen un soluto de gran dimensión molecular. Por el contrario, encima de la CMC se observa un comportamiento no-ideal y una actividad casi constante; en ciertos casos extremos se pueden obtener estructuras de tipo gel o cristal líquido, con apenas algunos porcentajes de surfactantes, lo que indica que existen interacciones muy fuertes [39].

Una emulsión es por definición un sistema termodinámicamente inestable y tarde o temprano debe separarse en dos fases. Es relativamente fácil decir que una emulsión se "rompa", pero es difícil definir experimentalmente un valor de su estabilidad. La única medida realmente absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gotas o tamaño de gotas en función del tiempo [39].

No es fácil estudiar el mecanismo de ruptura de una emulsión porque involucra muchas gotas a la vez. Por tanto, los mecanismos elementales se estudian en

general sobre un sistema más simple, por ejemplo aquél que presenta una sola gota de fase dispersada que se acerca a una interfase plana. La Figura 18 ilustra el caso de una emulsión O/W, al enfocar la situación de una gota de aceite (negra) que se acerca a la interfase entre la fase continua de la emulsión (blanca) y la fase negra ya coalescida [39].



**Figura 18.** *Etapas de la coalescencia de una gota contra un plano [39]*

La microscopía óptica es el método más simple que puede considerarse en la determinación del tamaño de gota; permite al operador pronunciar un juicio subjetivo acerca del tamaño o de la forma de las gotas. La microscopía electrónica, tanto de transmisión como de barrido, permite un análisis de estructuras más pequeñas, tales como cristales líquidos o microemulsiones. Sin embargo, su uso está limitado por los requerimientos de alto vacío y las dificultades preparativas tales como la criofractura o la necesidad de réplica [39].

### 3.5.2 Preparación de emulsiones

La elección del equipo a emplear para preparar los sistemas emulsificados depende de la aplicación final que tendrá la emulsión que se preparará. La finalidad de la maquinaria para emulsificación, ya sea sencilla o compleja, es dividir y dispersar la fase interna en la externa; el tamaño de partícula de la emulsión que resulte debe ser lo suficientemente pequeño para evitar la unión y la consiguiente desintegración de la emulsión en el tiempo requerido de la estabilidad. La agitación a mano es la más sencilla metodología; sin embargo, para la formación de la emulsión se tienen varios mecanismos entre los que se destacan los siguientes:

*La rotación mecánica de las paletas* suele ser lenta, y si la emulsión no es muy viscosa, se reduce la eficiencia de agitación. Para agitar emulsiones viscosas que contienen gran proporción de sólidos, geles jabonosos, sustancias resinosas, etc., es más eficiente un agitador mecánico de paletas giratorias o de áncora [40].

*El agitador planetario* fue inventado para emulsiones de gran viscosidad, como los que se hacen en la industria alimenticia. En un agitador planetario la paleta efectúa dos movimientos circulares: uno de rotación sobre su propio eje y otro de traslación en una órbita circular. De esta manera se puede mezclar bien una gran porción de masa espesa [40].

*Aireación* es la agitación por medio de burbujas de aire o de gas que pasan por un líquido; no es mucho más eficiente que la agitación a mano, a menos que se usen volúmenes muy grandes de gas. El uso de aire o de vapor es más práctico en sistemas de poca viscosidad [40].

*Agitación por medio de hélice* es uno de los tipos más usuales de maquinaria para emulsificación: de una o más hélices montadas sobre un eje en un tanque mezclador. Esta clase de agitación es muy eficiente para agitar emulsiones de viscosidad reducida o mediana [40].

*Agitación con turbinas* es la inclusión de pantallas fijas en la pared del tanque o adyacentes a las hélices, como un rotor y estator de turbina para aumentar considerablemente la eficiencia de la agitación. El agitador de turbina es el preferido, pues las pantallas de desviación en un tanque, con frecuencia, ocasionan áreas de poca o ninguna agitación; aunque el efecto general es el de aumentar la eficiencia de agitación [40].

*Agitación estática* usa elementos para dividir y redistribuir los fluidos a mezclar, y pueden ser instalados en columnas, tuberías o reactores. Cada elemento está diseñado para generar una componente de velocidad radial, y de esta manera

intensificar el proceso de mezclado. La eficiencia de esta redistribución es una función específica del diseño del mezclador y del número de elementos que lo conforman. Los mezcladores estáticos no están diseñados para mezclar axialmente, por lo que se requiere evitar pulsaciones en el flujo de la alimentación. Este tipo de mezcladores se caracterizan, además, por presentar cortos tiempos de residencia, poco mantenimiento y ningún requerimiento energético adicional al bombeo [41].

### **3.6 Métodos y técnicas para el seguimiento de reacciones y cambios químicos**

A continuación se muestran las generalidades de las técnicas empleadas en el seguimiento de las reacciones, indispensables para la obtención de resultados y cuantificación de los diferentes cambios químicos en los sistemas estudiados.

#### **3.6.1 Cromatografía líquida de alta resolución con detector UV-Visible**

La cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, del inglés *High Performance Liquid Chromatography*) es una técnica utilizada para separar los componentes de una mezcla, basándose en diferentes tipos de interacciones fisicoquímicas entre el analito y la fase estacionaria en la columna cromatográfica. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria, se mueven lentamente con la fase móvil, y los componentes que interactúan débilmente a la fase estacionaria se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad de los componentes de la muestra en la fase móvil y en la fase estacionaria, estos se separan en bandas o zonas discretas que pueden analizarse cualitativa y cuantitativamente.

Si un detector que responde a la concentración del analito se coloca al final de la columna y se registra su señal en función del tiempo, se obtiene una serie de picos. El gráfico obtenido, denominado cromatograma, es útil tanto para el análisis cualitativo como cuantitativo de muestras. La posición de los picos en el eje del

tiempo puede servir para identificar los componentes de la muestra; mientras que las áreas bajo los picos proporcionan una medida cuantitativa de la cantidad de cada componente [42].

La cromatografía de HPLC en fase reversa permite separar moléculas con base a la diferencias de polaridad y se basa en el principio de las interacciones hidrofóbicas que resultan de las fuerzas de repulsión entre un disolvente relativamente polar, un compuesto relativamente apolar y una fase estacionaria apolar. La fase estacionaria está constituida de partículas de sílica químicamente modificadas con hidrocarburos saturados, insaturados o aromáticos de diferentes tipos; esto convierte a la fase estacionaria en una matriz apolar. Una de las fases estacionarias más comunes de este tipo de cromatografía es la sílica tratada con  $\text{RMe}_2\text{SiCl}$ , dónde R es una cadena alquil tal como  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$  ó  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ . Por lo tanto, para este tipo de cromatografía se emplean mezclas de solventes polares, tales como agua, acetonitrilo, acetato de etilo, acetona y alcoholes alifáticos. El tiempo de retención es mayor para las moléculas de naturaleza apolar, mientras que las moléculas de carácter polar eluyen con mayor rapidez. En nuestro caso el acoplamiento de un detector UV-visible permite medir la absorción de radiación UV-visible proporcionando información sobre los complejos metálicos presentes antes y después de las reacciones, a partir de los cambios en la absorbancia como resultado de las especies producidas o consumidas [42]. Puesto que las bandas de absorción son específicas para cada compuesto, pueden identificarse las especies involucradas en las reacciones; así como también, puede ser estimada la conversión de reactantes.

El fundamento del detector UV-Visible resulta de la excitación de los electrones de enlace y electrones de especies atómicas. La espectroscopía de absorción molecular es válida para identificar grupos funcionales en una molécula, gracias a tres tipos de transiciones electrónicas que permiten clasificar las especies absorbentes: (i) electrones  $\pi$ ,  $\sigma$  y n que contemplan cromóforos que contienen electrones de baja valencia con energías de excitación relativamente bajas; (ii) electrones d y f donde se encuentran iones lantánidos y actínidos, elementos de la

primera y segunda serie de transición y (iii) electrones de transferencia de carga que por lo general se observa en complejos inorgánicos [42].

### **3.6.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

Es una técnica empleada para la caracterización de superficies sólidas. La imagen que genera un microscopio electrónico de barrido permite observar la topología de una muestra utilizando la señal de los electrones secundarios producidos por la interacción inelástica de un haz de electrones de alta energía con la muestra.

El principal requisito de una muestra para que pueda ser observada en un microscopio electrónico de barrido es que sea conductora, de no ser así ésta se carga y como consecuencia se presentan efectos como: distorsión de la imagen debido al sobre-brillo, deflexión del haz de electrones, astigmatismo y daño térmico de la muestra [43].

El estudio de la superficie del electrodo de Pd, antes y después de reacción, nos proporciona información morfológica de los posibles depósitos de V, Ni, C y cualquier otro elemento que pueda cambiar la morfología inicial de la membrana. Con el acoplamiento de un detector de espectroscopía de energías dispersivas (EDS) es posible identificar la distribución cualitativa y semicuantitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra.

### **3.6.3 Voltametría cíclica**

La voltametría cíclica (VC) es una técnica electroquímica de diagnóstico en donde la información sobre la especie de interés se deduce de la medida de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado, en condiciones que favorezcan la polarización del electrodo indicador o de trabajo. La voltametría es una poderosa herramienta de diagnóstico en el estudio de procesos de oxidación y reducción en diferentes medios, procesos de adsorción sobre superficies y mecanismos de

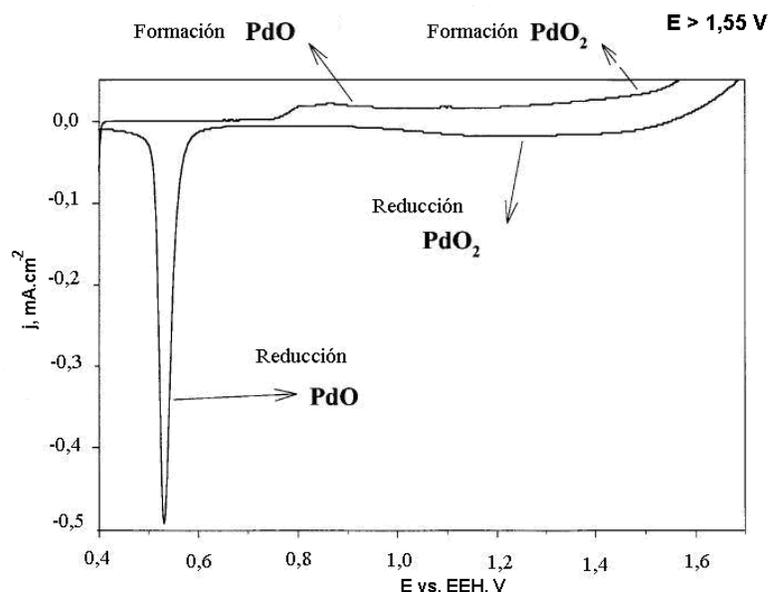
transferencia de electrones en superficies de electrodos químicamente modificadas [42]. Los perfiles de VC para cualquier metal, registrado en el rango de potencial de la estabilidad termodinámica del electrolito, son característicos del material electródico; por ejemplo, para el Pd los perfiles de VC que corresponden a la adsorción-desorción de  $H^+$ , adsorción-desorción de aniones y la formación o reducción de óxidos superficiales constituyen su huella electroquímica [44,45].

El método más común y recomendable para la determinación del área superficial real de un electrodo de Pd involucra la determinación de la medida de la carga de formación y reducción de PdO. Este método utiliza el valor de  $424 \mu A \cdot cm^{-2}$  [46] para la densidad de carga asociada a la reducción de una monocapa de PdO por cada centímetro cuadrado de superficie; la ecuación que relaciona el área superficial efectiva ( $A_{ef}$ ) de la superficie de negro de Pd con la carga asociada al pico de reducción ( $Q_{pc}$ ) del PdO es la siguiente:

$$A_{ef} = \frac{Q_{pc}}{424 \times 10^{-6} C \cdot cm^{-2}} \quad (16)$$

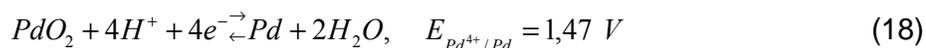
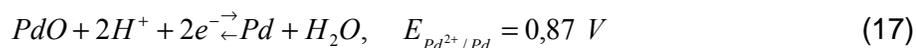
Para aplicar esta metodología es necesario conocer el rango de potencial que corresponde a la formación de una monocapa de PdO.

La Figura 19 muestra el perfil de VC para un electrodo de Pd en  $H_2SO_4$  0,5 M, en donde se observa: (i) aumento de la corriente anódica debido a la oxidación inicial de Pd con la formación de O quimisorbido (0,75-1,30 V); (ii) estabilización de la corriente anódica por la producción de PdO (1,30-1,55 V) y (iii) aumento de la corriente anódica por la oxidación de Pd debido a la formación de multicapas de PdO<sub>2</sub> sobre monocapas de PdO. Las capas de óxidos sobre Pd comprenden capas de PdO compacta entre Pd y PdO<sub>2</sub>, las cuales pueden ser reducidas hacia valores menos positivos de potencial; esto revela dos características voltamétricas: la primera correspondiente a la reducción de PdO<sub>2</sub> y la segunda a la reducción de PdO.



**Figura 19.** Voltametría cíclica para un electrodo de Pd en  $H_2SO_4$  0,5 M a 25 °C y  $50 mV.s^{-1}$  [46]

Estos mecanismos son soportados por los resultados de Hoare [47], quien reportó que los óxidos superficiales que se forman sobre Pd, por aplicación de polarización galvanostática, tienen un potencial redox bien definido y no dependen del pH del electrolito. Por lo tanto, un electrodo de paladio recubierto con una capa de PdO tiene un potencial de reducción de 0,87 V vs. EEH (Electrodo Estándar de Hidrógeno), mientras que el mismo electrodo recubierto con una capa de PdO<sub>2</sub> (sobre la capa de PdO) tiene un potencial redox de 1,47 V vs EEH, según las reacciones:



Las señales de los perfiles voltamétricos de Pd, al determinar su área superficial, nos proporciona la información necesaria para conocer la rugosidad de la superficie

( $S=A_{ef}/A_{geométrica}$ ,  $A_{ef}$  es el área efectiva y  $A_{geométrica}$  es el área geométrica expuesta en el compartimento químico) y corroborar que esté en concordancia con los reportes existentes respecto a las características del negro de paladio bajo condiciones específicas.

#### 3.6.4 Plasma de acoplamiento inductivo

Un plasma es una mezcla gaseosa conductora de electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones. Los iones de argón en un plasma son capaces de absorber la suficiente energía de una fuente externa como para mantener la temperatura a un nivel tal que la posterior ionización sustente el plasma indefinidamente, donde la temperatura alcanza unos 10.000 K. En este caso, la muestra líquida es vaporizada e ionizada gracias a un plasma de Ar y los iones una vez formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un analizador y detectados [42].

La espectroscopía de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), al igual que la espectroscopía de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS), es una técnica de análisis inorgánico capaz de cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica, sólo que la ICP-MS permite determinar y analizar dichos elementos en un rango dinámico lineal de 8 órdenes de magnitud ( $ng.l^{-1}$ - $mg.l^{-1}$ ). Su principal característica es que posee unos límites de detección, para la mayoría de los elementos, de unas pocas partes por billón (ppb)–partes por trillón (ppt) que la hace ideal para el análisis de elementos traza.

El empleo de ICP-OES e ICP-MS es de mucha utilidad puesto que permite determinar cantidades de metales en la carga de hidrocarburo u otros medios (fase orgánica y acuosa cuando se emplean emulsiones), una vez finalizada la reacción. En otras palabras permite el seguimiento de la eficiencia de las reacciones de HDM de las diferentes metaloporfirinas, determinando los contenidos de V y Ni para las reacciones en medios simples (fase orgánica), y en el caso de las reacciones

llevadas a cabo en medios emulsificados la cuantificación se realiza tanto en la fase orgánica como en la acuosa.

### **3.6.6 Análisis de distribución de tamaño de partícula por difracción láser**

Para este tipo de análisis se cuenta con un instrumento de aplicación universal para la determinación de la distribución del tamaño de partícula de suspensiones, emulsiones y polvo, mediante la difracción láser. Los instrumentos para la determinación del tamaño de partícula basados en la difracción láser utilizan el principio físico de la dispersión de las ondas electromagnéticas. Las partículas expuestas a un rayo láser paralelo desvían la luz con un ángulo sólido y fijo que depende del diámetro de las partículas. Una lente enfoca la luz dispersada en los anillos de un sensor montado en el plano focal de la lente y la luz no difractada converge en el punto focal del eje óptico [48].

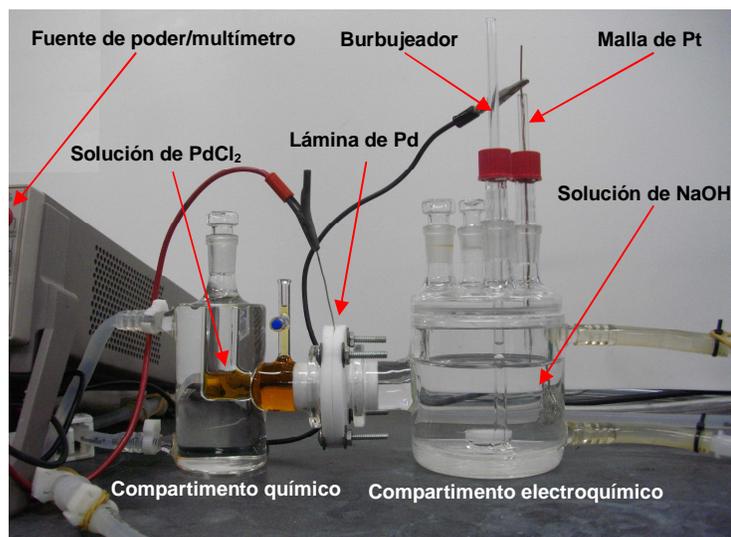
Con la ayuda de matemáticas complejas, la distribución de la intensidad de la luz dispersada puede utilizarse para calcular la distribución del tamaño de partícula del colectivo de las partículas. Se obtiene como resultado un diámetro de partícula que corresponde a la difracción láser de una partícula esférica con un diámetro equivalente, midiéndose el promedio volumétrico de diámetros y la distribución del tamaño de partícula resultante es una distribución en función del volumen [48].

La aplicación de esta técnica es importante ya que permite obtener el tamaño de gota de cada una de las emulsiones estabilizadas en los diferentes medios, conociendo su tamaño promedio en función del tiempo, observando de esta manera la estabilidad de la misma al pasar de las horas.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Preparación del negro de paladio

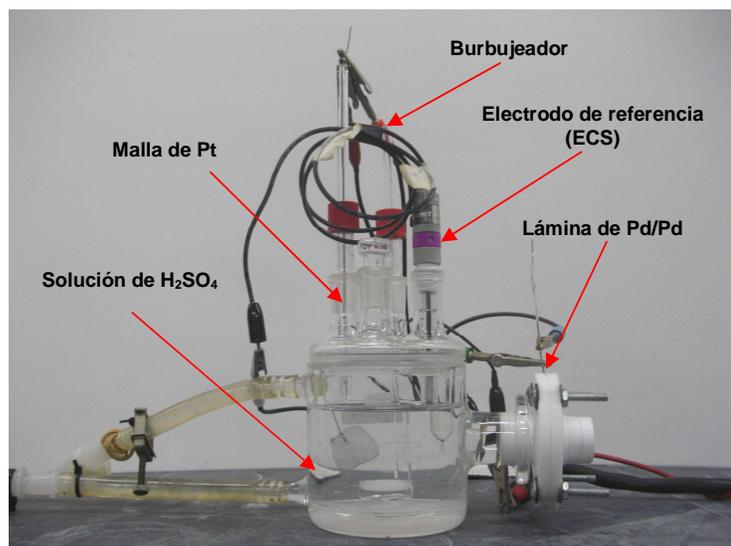
La preparación del negro de Pd se realiza empleando el procedimiento descrito por otros autores [12,49]. Antes de realizar cada reacción, la superficie del electrodo de paladio es sometida, por ambos lados, a una limpieza mecánica con papel de lija (No. 1500, 3M) seguido de a un tratamiento de decapado, sumergiendo el electrodo en agua regia por un tiempo aproximado de 30 segundos. Para la reacción de preparación del negro de paladio se emplea una celda de vidrio, termostata a 25 °C, de dos compartimentos separados por una membrana de paladio (0,125 mm espesor; 99,99%; 3,14 cm<sup>2</sup>, GoodFellow) (Figura 20). Esta membrana se encuentra soportada sobre dos (2) piezas de teflón y se emplea como electrodo de trabajo, siendo el electrodo secundario una malla de platino (52 mesh; 99,9%; Alfa-Aesar). En el compartimento de generación de H<sup>•</sup> (compartimento electroquímico) se aplica una densidad de corriente de -1,92 mA.cm<sup>-2</sup> durante tres (3) horas, para lo cual se emplea una fuente de poder/multímetro Keithley 2400 y como medio electrolítico una solución de NaOH 0,1 M (98,6%, Sigma) previamente burbujeada con gas nitrógeno para eliminar el oxígeno disuelto y así evitar la reacción del H<sup>•</sup> con el mismo. La reacción de paladizado o deposición del negro de paladio se lleva a cabo, en el compartimento de reacción química, a partir de una solución de PdCl<sub>2</sub> (99,999%, Sigma-Aldrich) 0,02 M en HCl 1 M (37%, Riedel-de Haën) con H<sup>•</sup>.



**Figura 20.** Sistema empleado para la preparación de negro de Pd [12]

#### 4.1.1 Evaluación del área superficial efectiva del negro de paladio

Bajo el mismo procedimiento reportado por otros autores [12,49] la carga asociada al pico de reducción del PdO a Pd (requerida para el cálculo del área superficial efectiva,  $A_{ef}$ ) se determina a través de la técnica de VC, empleando un potenciostato/galvanostato marca Gamry modelo PCI4-750. El sistema usado está constituido por una celda típica de un compartimento y tres electrodos, tal como se muestra en la Figura 21. Una lámina de paladio (0,125 mm espesor) previamente paladizada se usa como electrodo de trabajo, una malla de platino como electrodo secundario y un electrodo de calomel saturado (ECS, Accumet) como electrodo de referencia. Como medio electrolítico se emplea una solución de  $H_2SO_4$  0,5 M (95-97%, Riedel-de Haën) en agua desionizada, el cual es burbujeado antes de cada medición por un tiempo aproximado de 15 minutos con gas nitrógeno para eliminar el oxígeno disuelto en la disolución. Se emplea una ventana de potencial entre 200 y 1100 mV vs. ECS a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  hasta estabilizarse la respuesta en los voltogramas obtenidos.

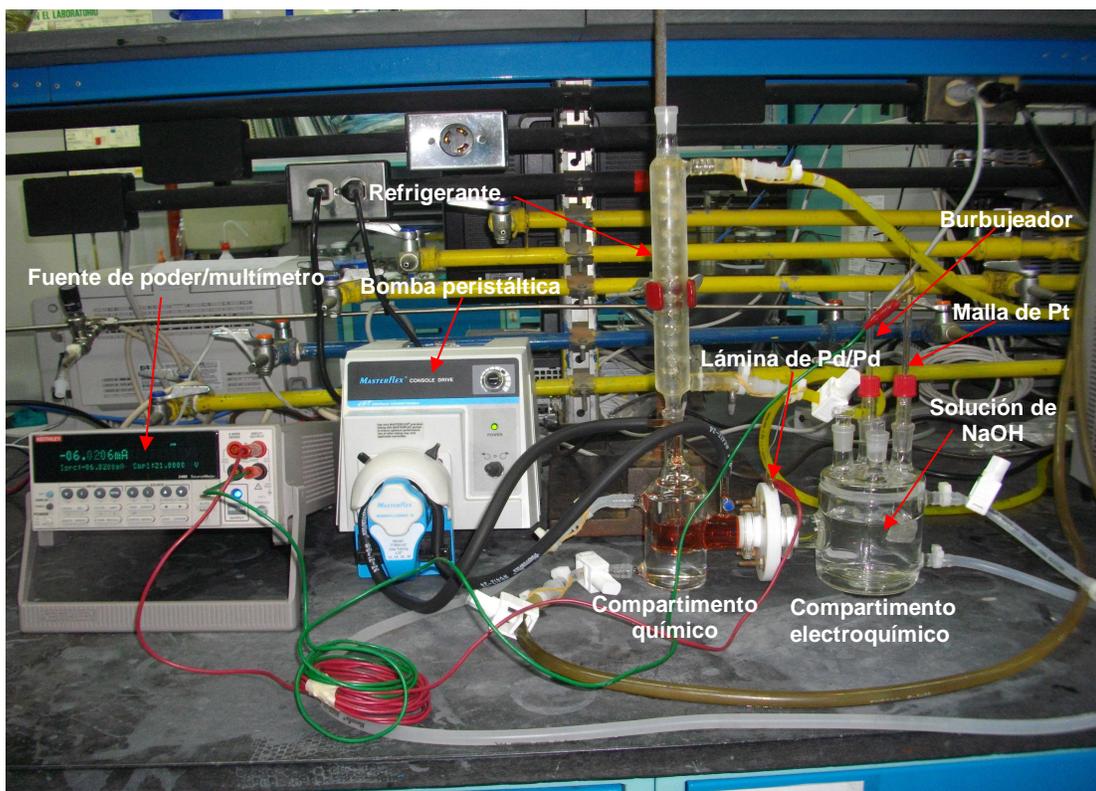


**Figura 21.** Celda electroquímica empleada para la determinación de área superficial efectiva del electrodo de Pd [12]

## 4.2 Metaloporfirinas modelo de vanadilo y níquel

### 4.2.1 Conversión con H<sup>•</sup> en medios simples

La conversión de las metaloporfirinas se lleva a cabo con H<sup>•</sup> en el compartimento químico empleando soluciones que contienen una concentración de meso-tetrafenilporfirina de vanadilo (VOTPP) (88%, Sigma-Aldrich) 280-290 ppm o meso-tetrafenilporfirina de níquel (NiTPP) (95%, Sigma-Aldrich) 246-270 ppm, ambas disueltas en cloroformo (Grado HPLC, J. T. Baker). En el compartimento electroquímico se aplica una densidad de corriente de  $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  empleando como medio electrolítico una solución de NaOH 0,1 M, previamente burbujeada por un tiempo aproximado de 15 minutos con gas nitrógeno para eliminar el oxígeno disuelto. En dicho compartimento se emplea una lámina de paladio (0,125 mm espesor) previamente paladizada como electrodo de trabajo ( $S=138\pm 1$ ) y una malla de platino como contraelectrodo, empleando una fuente de poder/multímetro Keithley 2400 (Figura 22). El lado paladizado está expuesto al compartimento químico donde se encuentra el sustrato a convertir.



**Figura 22.** Sistema empleado para la conversión de metaloporfirinas modelo con  $H^\bullet$  en medios simples

Con la intención de corroborar que la lámina de Pd/Pd pudiese ser reutilizada, descartando la formación de algún veneno en la superficie, se realizan dos reacciones consecutivas por un tiempo de 24 horas para observar la reproducibilidad en los valores de conversión. Además, se realiza la medición experimental de carga-permeación-descarga de  $H^\bullet$  en ambas láminas para observar si se interrumpe el flujo del  $H^\bullet$  después de las reacciones de conversión, para ello se emplea la celda de Devanathan-Stachursky [25] (según la Figura 8) aplicando una densidad de corriente catódica de  $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  con una fuente de poder/multímetro Keithley 2400; mientras se registra la corriente de oxidación del  $H^\bullet$  a través de la técnica de cronoamperometría al aplicar un potencial de oxidación de  $+0,2 \text{ V}$  vs. ECS en el compartimiento anódico de la celda, para lo cual se emplea un potencióstato/galvanostato marca Gamry modelo PCI4-750 y como medio

electrolítico una solución de NaOH 0,1 M. Una vez corroborado que no se forma ningún veneno en la superficie de paladio se procede a realizar las reacciones a diferentes escalas de tiempo (2-6 horas) para VOTPP y NiTPP disueltas en cloroformo.

En algunos casos, a través de la técnica de cronopotenciometría, se monitorea el potencial del electrodo de trabajo en función del tiempo para verificar si durante la electrólisis ocurren reacciones colaterales en el compartimento electroquímico, afectando así a la formación del  $H^{\bullet}$ . Para ello se emplea un potenciostato/galvanostato marca Gamry modelo PCI4-750 para aplicar la densidad de corriente de  $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$  en lugar de la fuente de poder/multímetro Keithley 2400.

Las soluciones obtenidas, antes y después de reacción, son analizadas por HPLC-UV-visible empleando un equipo cromatográfico marca Thermo Finnigan modelo Surveyor para evaluar el contenido de VOTPP y NiTPP, y así estimar la conversión (para mayor detalle ver Anexo A.1). Adicionalmente, se emplea la técnica de ICP-OES empleando un equipo marca Varian modelo Vista-PRO CCD para determinar el contenido metálico y observar su variación antes y después de reacción (para mayor información consultar Anexo A.2).

Por otra parte, después de la reacción, la superficie de negro de Pd es sometida a lavados sucesivos con cloroformo, con la finalidad de remover restos solubles, e inspeccionar la superficie usando MEB-EDS (equipo marca JEOL modelo 6480 LV); esto para verificar la deposición de algún metal o restos de productos orgánicos. Adicionalmente, se lleva a cabo el análisis por ICP-MS de una solución diluida de agua regia (10 mL:30 mL de HCl:HNO<sub>3</sub> en un volumen total de 250 mL) donde son sumergidas las láminas de paladio después de reacción (lámina de reacción con VOTPP o NiTPP) por un tiempo de 24 horas. Esto con la finalidad de detectar, en el nivel de trazas, algún metal depositado sobre la superficie de Pd, que debido a limitaciones de sensibilidad no fuera detectado por MEB-EDS.

## 4.2.2 Conversión con H<sup>•</sup> en medios emulsificados

La razón por la que se emplea un medio de reacción emulsificado es conocer la naturaleza del metal una vez llevada a cabo la reacción de HDM por un tiempo establecido, así como también fomentar la reacción de desmetalización. Si la reacción de transferencia de fase ocurre, es posible realizar la cuantificación del contenido metálico al final de la reacción en la fase acuosa y orgánica al romper la emulsión.

### 4.2.2.1 Preparación y caracterización de las emulsiones (O/W)

La definición del sistema emulsificado se soporta sobre la base del reporte de Pin Tu y Fu Yen [11]; sin embargo, ciertas modificaciones fueron realizadas con la finalidad de maximizar la estabilidad del medio. Para la preparación de la emulsión se emplea una proporción de fase aceite (O):fase acuosa (W) de 1:10 (v/v), empleando Span 20 (monododecanoato de sorbitan) (Sigma) como surfactante 0,5% v/v, una agitación de 20 minutos con un rotor marca IKA RW 20 digital a 2500 rpm y una propela de vidrio. En total se preparan emulsiones en cuatro medios acuosos para ambas metaloporfirinas (VOTPP y NiTPP):

- **Medio A:** Agua desionizada
- **Medio B:** HCl  $1 \times 10^{-5}$  M (pH=5)
- **Medio C:** HCl  $1 \times 10^{-5}$  M (pH=5)+EDTA  $4 \times 10^{-4}$  M
- **Medio D:** EDTA  $4 \times 10^{-4}$  M

El tamaño de gota de las emulsiones es determinado mediante un analizador de distribución del tamaño de partículas, marca HORIBA LA 950 que opera por difracción de luz láser.

El procedimiento de medición es descrito por Flores [41] sólo que en este caso aplicado a emulsiones tipo normal (O/W). El procedimiento consiste inicialmente en

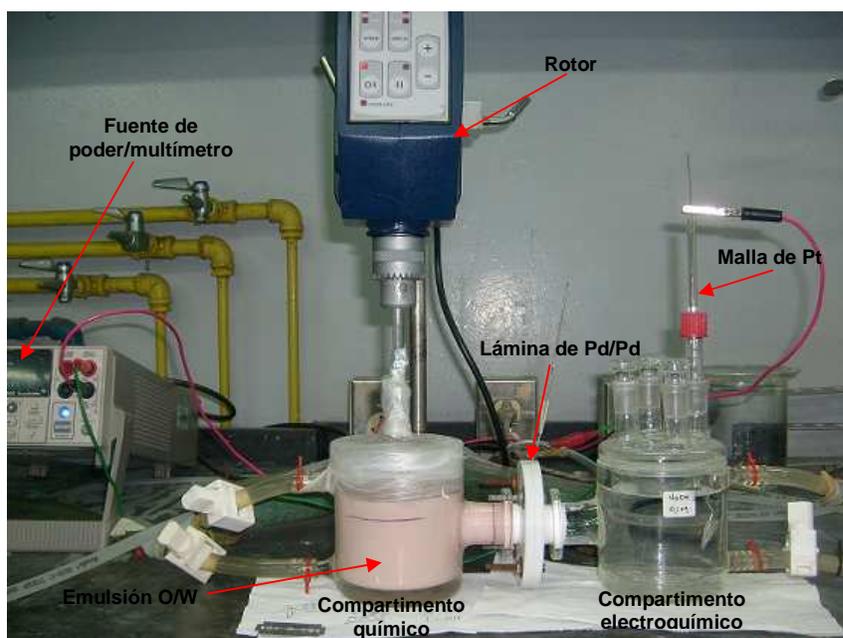
“disolver” una cierta cantidad de la emulsión en agua desionizada. Para realizar la medición del blanco, se coloca en la celda aproximadamente 20 mL de agua desionizada, por ser la fase dispersante. Hecho esto, se verifica en la interfaz del computador que el porcentaje de transmitancia de cada haz de luz se mantenga estable en 100%. Posteriormente, se vierte el contenido de la celda en el recipiente que contiene la muestra emulsificada disuelta en el agua desionizada, y se procede a homogeneizar. La muestra resultante es trasvasada a la celda de medición y colocada en el interior del equipo. Si la concentración de la emulsión en el agua es la adecuada para una medición confiable, los porcentajes de transmitancia deben estar entre 70 y 90% para la luz de menor longitud de onda, y entre 80 y 90% para el láser. De cumplirse lo anterior, la medición es realizada; caso contrario, debe ajustarse la concentración de la emulsión (agregando más muestra o más agua según sea el caso), hasta llevar los porcentajes dentro del rango establecido.

La medición se realiza por triplicado para cada muestra, asegurando así la reproducibilidad de los resultados reportados por el equipo. Se toma (para efectos del reporte) el valor del diámetro promedio de cada distribución de gota; estas medidas se realizan a cada hora para las emulsiones preparadas con sus respectivas réplicas, y así establecer la variación del tamaño de gota en función del tiempo y por ende la estabilidad del sistema emulsificado.

#### **4.2.2.2 Conversión de metaloporfirinas con H<sup>•</sup> en medios emulsificados**

La reacción de metaloporfirinas se lleva a cabo por reducción química con H<sup>•</sup> empleando un medio emulsificado en el compartimento químico que contiene una emulsión fase normal (O/W) con una proporción 1:10 aceite:agua, donde la fase aceite posee una concentración 280-290 ppm de VOTPP o 246-270 ppm de meso-NiTPP disueltas en cloroformo (Detalles del sistema experimental se muestra en la Figura 23). Se evaluaron los diferentes medios mencionados en el apartado anterior (Medios A, B, C y D). La densidad de corriente aplicada es de  $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  durante un intervalo de 2 a 6 horas en el compartimento electroquímico y se usa como medio

electrolítico una solución de NaOH 0,1 M previamente burbujeada por un tiempo aproximado de 15 minutos con gas nitrógeno para eliminar el oxígeno disuelto (en el compartimento electroquímico). Se emplea una lámina de paladio previamente paladizada ( $S=138\pm 1$ ) y una malla de platino como contraelectrodo, empleando una fuente de poder/multímetro Keithley modelo 2400. El lado previamente paladizado está expuesto al compartimento químico donde se encuentra el sustrato a convertir.



**Figura 23.** Sistema empleado para la conversión de metaloporfirinas modelo con  $H^{\bullet}$  en medios emulsificados

Al igual que en las reacciones realizadas en medio simple o no emulsificado, sólo en algunas reacciones se monitorea el potencial del electrodo de trabajo en función del tiempo a través de la técnica de cronopotenciometría, empleando un potenciostato/galvanostato marca Gamry modelo PCI4-750, en lugar de la fuente de poder/multímetro Keithley modelo 2400, en la aplicación de la densidad de corriente antes mencionada.

Las soluciones de metaloporfirinas en la fase aceite, obtenidas al romper la emulsión, antes y después de la reacción son analizadas por HPLC-UV-Visible para evaluar su conversión, y por ICP-OES para determinar el contenido metálico. De igual forma después de la reacción se realizó un análisis por ICP-MS de la fase acuosa empleando un equipo marca Agilent modelo 7500ce (para mayor información consultar Anexo A.3), y así verificar si la reacción de transferencia de fase se llevó a cabo y en que concentración se encontraba el metal en la misma.

Cabe mencionar que la ruptura de la emulsión, luego de finalizar la reacción, se realiza centrifugando la misma a unos 4000 rpm en una centrifugadora marca IEC HN-SII por un tiempo de 10 minutos. Se escoge la separación física por centrifugación ya que una separación química (como podría ser por efecto salino) ocasiona interferencias en los análisis involucrados.

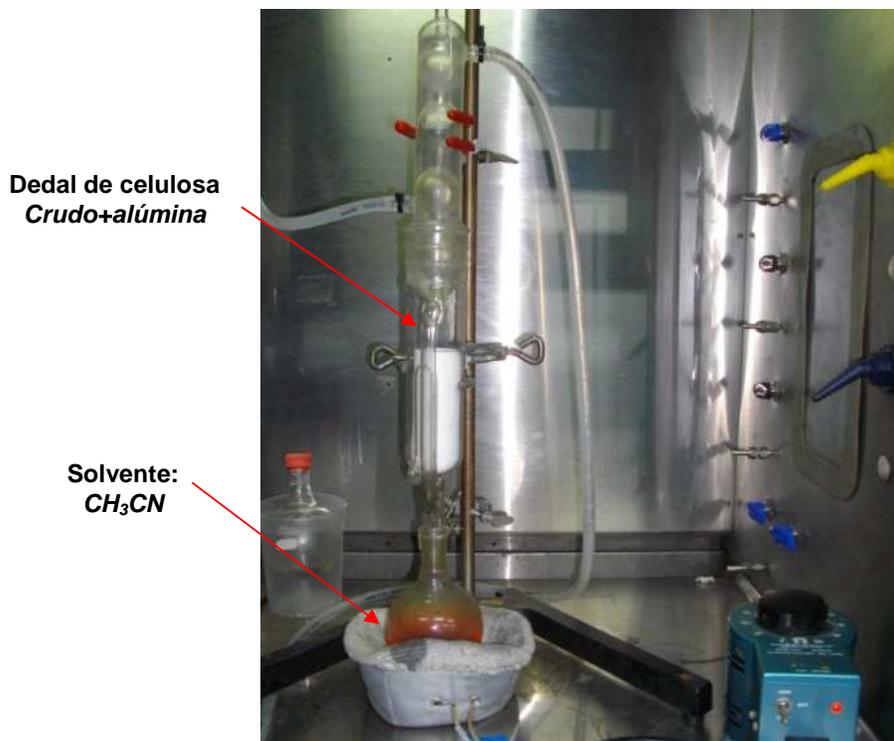
Como se mencionó en el apartado anterior, se realiza el análisis por ICP-MS de una solución diluida de agua regia donde son sumergidas las láminas de paladio después de reacción por un tiempo de 24 horas. Esto para detectar, en el nivel de trazas, algún metal depositado sobre la superficie de Pd que debido a limitaciones de sensibilidad no fuese detectado por MEB-EDS.

### **4.3 Metaloporfirinas extraídas del crudo**

#### **4.3.1 Extracción de metaloporfirinas contenidas en crudo**

Para extraer las petroporfirinas del crudo se utiliza el método soxhlet [8], empleando el montaje experimental mostrado en la Figura 24. El dedal de celulosa contiene una mezcla sólida de crudo-alúmina preparada según: (i) se disuelven 20,0 g del crudo venezolano en 110 mL de diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; Grado HPLC, Health Hazard), (ii) se agregan 60,0 g de alúmina ( $0,05 \mu\text{m}$ , Leco) en la solución de crudo y (iii) se evapora el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  por arrastre con nitrógeno ( $\text{N}_2$ ). Una vez obtenida la mezcla crudo-alúmina se coloca en el dedal y se procede a realizar la extracción Soxhlet

con acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ; Grado HPLC, Burdick & Jackson) como solvente por un tiempo de dos (2) días. Finalmente, se procede a evaporar a presión reducida el solvente y se obtiene el extracto petroporfirínico a emplear posteriormente en las reacciones.



**Figura 24.** Montaje experimental empleado para la extracción soxhlet de petroporfirinas provenientes del crudo

#### 4.3.2 Conversión de metaloporfirinas extraídas del crudo con $\text{H}^\bullet$

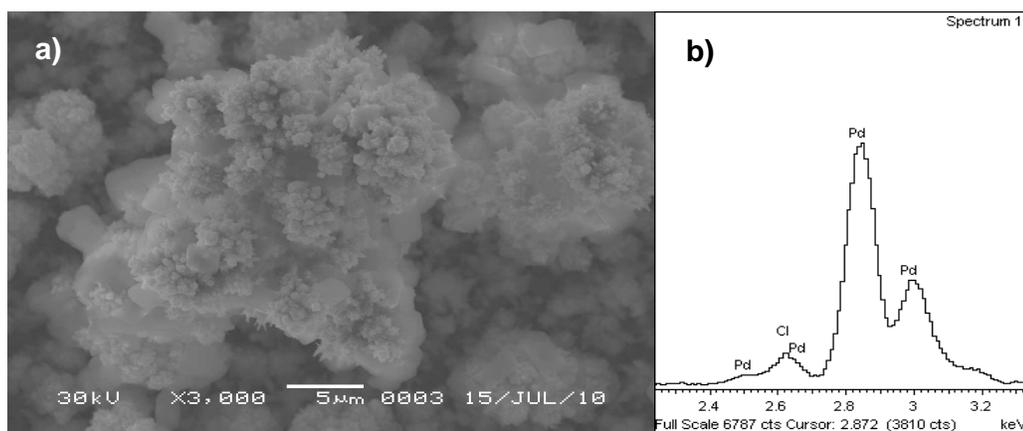
Las reacciones de metaloporfirinas extraídas del crudo se llevan a cabo por reducción química con  $\text{H}^\bullet$  en el compartimento químico donde se emplean soluciones que contienen una concentración de 305-335 ppm de vanadio y 7,30-7,65 ppm de níquel (determinado por ICP-OES) proveniente del extracto porfirínico disuelto en cloroformo, tanto en medios simples como emulsificados. Los extractos porfirínicos son sometidos a reacción bajo las mismas condiciones antes evaluadas

para las reacciones de metaloporfirinas modelo por un tiempo de seis (6) horas (simple y emulsificados). De igual forma se realizan los análisis respectivos para cada caso: HPLC-UV-Visible para evaluar su conversión, ICP-OES para determinar el contenido metálico en la fase orgánica; ICP-MS para determinar el contenido metálico de la fase acuosa (en el caso de las reacciones en medios emulsificados). Adicionalmente, previo a cualquier reacción en medios emulsificados, dichos medios son caracterizados.

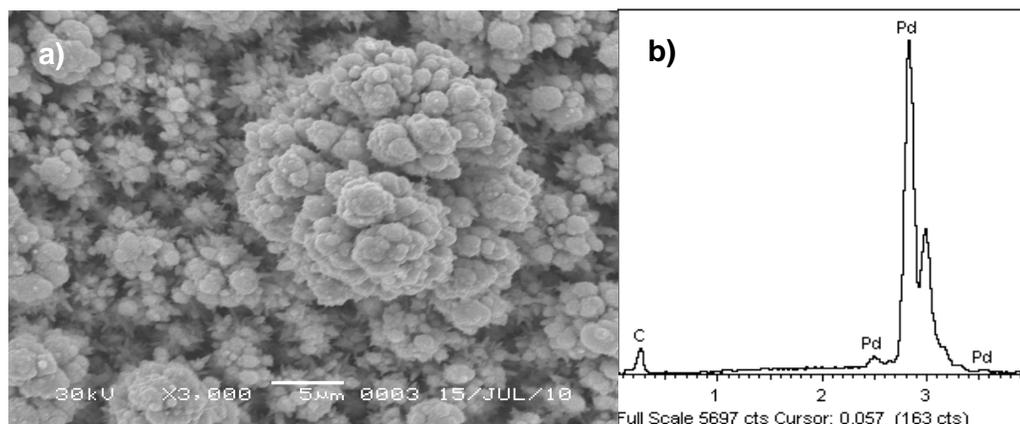
## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Conversión de metaloporfirinas modelo con $H^\bullet$ en medios simples

Las metaloporfirinas modelo fueron sometidas a reacción ante la acción reductora del  $H^\bullet$  a condiciones óptimas establecidas [12]. Previo a las reacciones a los diferentes tiempos, se descartó la posible formación o deposición de especies sobre la superficie de Pd/Pd que pudiesen afectar de manera negativa la reacción de conversión, y por tanto establecer si era necesario emplear un nuevo paladizado para cada reacción. Para ello se realizaron reacciones sucesivas, por duplicado, empleando ambas metaloporfirinas (VOTPP y NiTPP) por un tiempo de veinticuatro (24) horas, encontrando que los porcentajes de conversión por réplica estuvieron cercanos entre sí (%Conversión<sub>VOTPP</sub>=19 y 20; %Conversión<sub>NiTPP</sub>=16 y 18). A través de la técnica de MEB-EDS se confirmó, dentro de sus límites de detección elemental, si existía alguna especie depositada en la membrana al final de las reacciones con ambos sustratos (ver Figuras 25 y 26).



**Figura 25.** Superficie de Pd/Pd luego de reacción de VOTPP con  $H^\bullet$  a) Micrografía por MEB y b) Espectro de EDS para la superficie de Pd/Pd



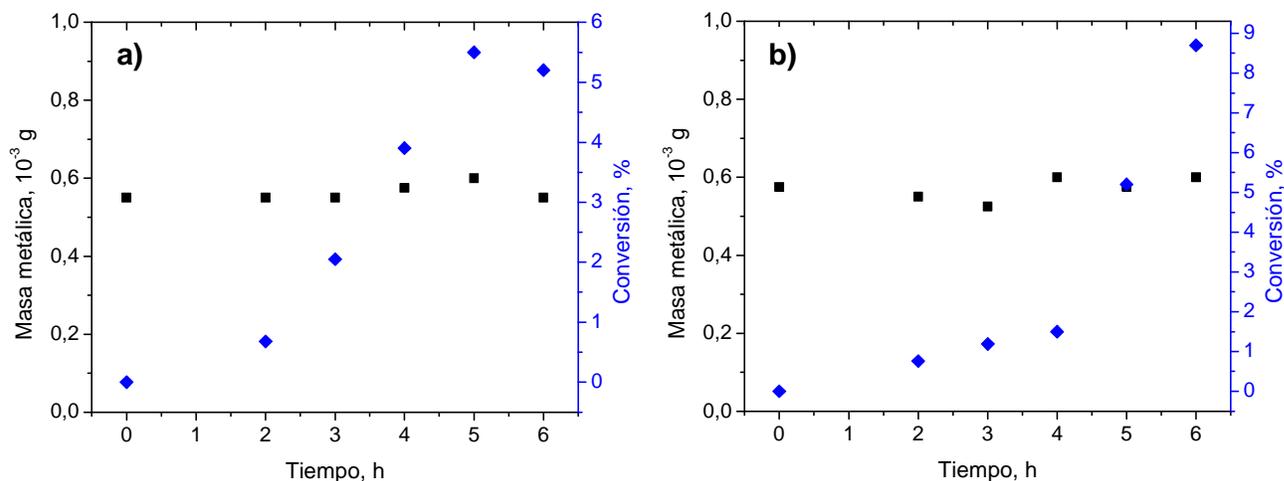
**Figura 26.** Superficie de Pd/Pd luego de reacción de NiTPP con  $H^{\bullet}$  a) Micrografía por MEB y b) Espectro de EDS para la superficie de Pd/Pd

Las micrográficas sugieren que no hay ninguna especie metálica depositada sobre la superficie, solo pequeñas cantidades de cloro proveniente del solvente y carbón derivado del sustrato convertido o solvente, para la reacción de VOTPP y NiTPP respectivamente. Además, conforme a este resultado, cabe mencionar que el análisis elemental realizado por ICP-MS para determinar V y Ni en las disoluciones empleadas en la digestión ácida de las láminas utilizadas, no arrojaron ningún valor en contenido metálico, descartando así algún depósito en la superficie como posible producto de reacción.

De manera adicional se efectuó la medición de permeación del  $H^{\bullet}$  a la lámina de Pd/Pd después de las reacciones mencionadas, para conocer si estos posibles depósitos detectados por MEB-EDS afectaban, negativamente, el flujo de hidrógeno. Se encuentra que el valor correspondiente a la eficiencia de permeación, para ambas láminas (fresca y después de reacción), estuvo acorde a lo reportado en las condiciones óptimas [12] ( $\rho=95\%$ ).

Una vez descartado los posibles inconvenientes que pudiesen presentarse y promover errores, se sometieron a reacción las metaloporfirinas modelo (VOTPP y NiTPP) a condiciones óptimas por un intervalo de tiempo establecido (2-6 horas),

omitiendo la reacción al tiempo de una (1), hora debido a que no se detectó un cambio significativo, respecto al sustrato de partida. La Figura 27 muestra la variación del contenido metálico y conversión de las moléculas modelos a distintos tiempos de reacción (las medidas reportadas poseen un error del 5%).



**Figura 27.** Variación de la conversión de metaloporfirinas y contenido metálico para una reacción en medio simple ( $\text{CHCl}_3$ ) a condiciones óptimas. a) VOTPP y b) NiTPP

Al transcurrir el tiempo de reacción la conversión de ambas porfirinas aumenta gradualmente; sin embargo, el contenido metálico en el medio de reacción permanece invariable. Que el contenido metálico permanezca constante no necesariamente indica que la reacción de desmetalización de la metaloporfirina no ocurra, ya que la técnica de cuantificación no hace una especiación del metal en el medio de reacción (metal libre o acomplexado por la porfina) sino que mide cantidad total. En otras palabras, independientemente de la naturaleza del centro metálico este sigue presente en el cloroformo y sólo se detecta la variación de la conversión, monitoreada por el decaimiento de la intensidad de la banda Soret (a 407 nm en el espectro UV-Visible); esto podría implicar la formación de diferentes productos hidrogenados y/o productos de desmetalización provenientes del clivaje del complejo metaloporfirínico.

Por último, en estas reacciones químicas con asistencia electroquímica se monitoreó el potencial del electrodo de trabajo en el compartimento electroquímico a través de la técnica de cronopotenciometría, a los diferentes intervalos de tiempo impuestos para las reacciones; esto para descartar reacciones colaterales en el electrodo de trabajo que pudiesen afectar la formación del  $H^\bullet$  durante el proceso. Si durante el proceso se detecta una variación del potencial se asume un cambio en la reacción de generación del  $H^\bullet$ . Para las reacciones, se encontró que el potencial fue constante para todos los casos (1,5 V vs ECS), descartando posibles reacciones colaterales y desviaciones al proceso de interés. Esto permite concluir que, al menos en las escalas de tiempo evaluadas, no existe la necesidad de reemplazar la disolución de NaOH 0,1 M (fuente de  $H^\bullet$ ). En otras palabras, los cambios de concentración de la solución de NaOH 0,1 M aún no son lo suficientemente importantes como para modificar la cinética de generación del  $H^\bullet$ .

La limitante más resaltante e importante mostrada en esta sección de conversión de porfirinas modelo en medios simples es que no es posible definir un porcentaje de hidrodsmetalización (%HDM), debido a que no se cuentan con herramientas analíticas que de manera cuantitativa reporten los diferentes productos presentes en el solvente al final de la reacción, para este caso la cantidad de metal libre. Por ello surge la propuesta de emplear un medio emulsificado como medio de reacción, donde (a medida que la reacción entre la porfirina y el  $H^\bullet$  se lleva a cabo) la cantidad de metal libre, producto de la reacción, se transfiera de la fase aceite (O) a la acuosa (W) y pueda ser cuantificado.

## **5.2 Conversión con $H^\bullet$ en medios emulsificados**

### **5.2.1 Preparación y caracterización del medio emulsificado**

El medio de reacción empleado es una emulsión fase normal (O/W), la escogencia del tipo de emulsión radicó en que si la reacción de HDM con  $H^\bullet$  en la fase aceite (O) involucra la salida del centro metálico en forma catiónica ( $VO^{2+}$  o  $Ni^{2+}$ ) este será

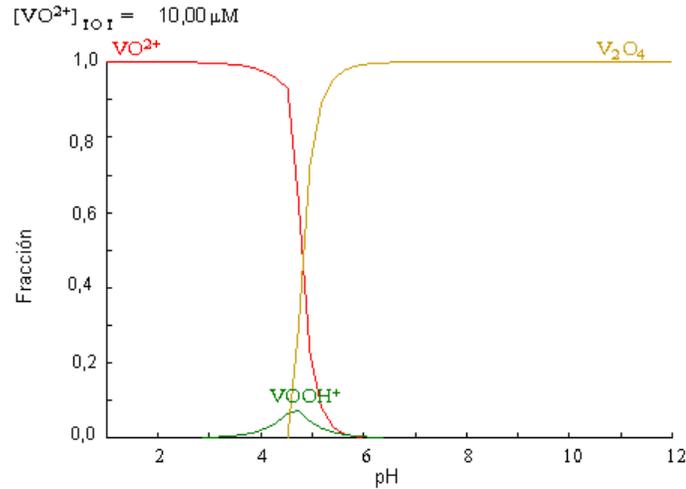
más afín a la fase acuosa durante la reacción. Al ser la disolución acuosa la fase dispersante se facilita aún más la transferencia de fase a medida que la reacción se lleva a cabo; siendo posible, al final de la reacción, cuantificar la cantidad de metal libre del anillo porfirínico contenido en la fase acuosa; comprobando así la efectividad del  $H^{\bullet}$  en reacciones de HDM.

La preparación del medio emulsificado se soportó en el trabajo desarrollado por otros autores [11], donde se evaluó la posibilidad de estabilizar el sistema multifásico a través de la formulación reportada; siendo esto imposible ante la coalescencia del medio en el tiempo. Debido a esto se reformularon las cantidades especificadas, y considerando cada variable implicada se encontró que la formulación óptima para alcanzar la estabilización del medio es:

- Una relación 1:10 (O:W)
- Solución de surfactante (Span 20) en fase acuosa (W) al 0,5 % v/v
- Solución de metaloporfirina disuelta en  $CHCl_3$  (O) (246-270 ppm en VOTPP o 280-290 ppm en NiTPP)
- Agitación por 20 minutos a 2500 rpm

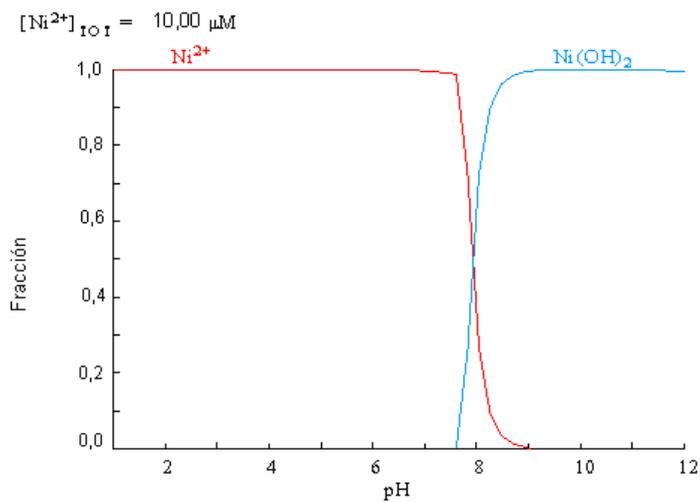
Dentro de los objetivos específicos propuestos para este trabajo se había planteado la estabilización del medio emulsificado a diferentes valores de pH (neutro, ácido y básico) y un medio acomplejante (ácido etilendiamintetraacético, EDTA) para la fase acuosa (W). Al realizar un análisis de distribución de especies en solución a través del programa de diagramas de equilibrio químico Medusa, suministrado por el KTH Royal Institute of Technology [50], se encontró que no es posible trabajar a pH básicos ya que para el ión  $VO^{2+}$  en solución (asumiendo una concentración de  $10 \mu M$  para los iones en solución) comenzaría a precipitar el producto de reacción correspondiente al ión metálico en solución con el hidróxido presente en el medio a  $pH > 7$  (Figura 28). Para nuestro caso no resulta práctico ya que cuantificar y manipular un sólido al finalizar el proceso añadiría más error y menor confiabilidad a los resultados reportados; además que la presencia de un sólido en el medio de

reacción afectaría la “idealidad” de la reacción y seguramente otros aspectos (asociados a las cinéticas de reacción y transporte de masa) deberían considerarse.



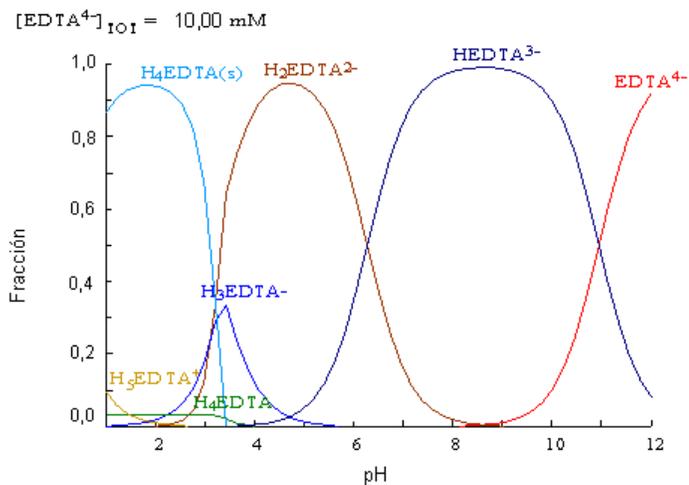
**Figura 28.** Distribución de especies de V a diferentes unidades de pH

Al considerar al ión  $Ni^{2+}$  en solución (Figura 29) se aprecia que a  $pH < 8$  el ión se encuentra libre ya que a mayores valores comenzaría a precipitar el hidróxido correspondiente al ión metálico en solución. En vista de los problemas ya mencionados, se propone la formulación de un medio acuoso que sustituyera al medio de pH básico y que sea eficiente a la hora de favorecer la transferencia de fase durante el proceso.



**Figura 29.** Distribución de especies de Ni a diferentes unidades de pH

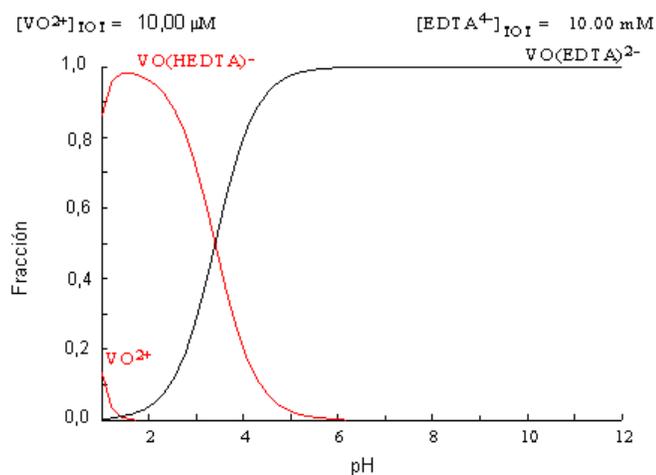
En el caso del EDTA, en un ambiente de pH igual a 5 unidades, este es capaz de estar en su forma diprótica ( $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ ) (Figura 30), siendo posible acomplejar a la especie metálica liberada en la fase acuosa por los dos extremos libres del ligando.



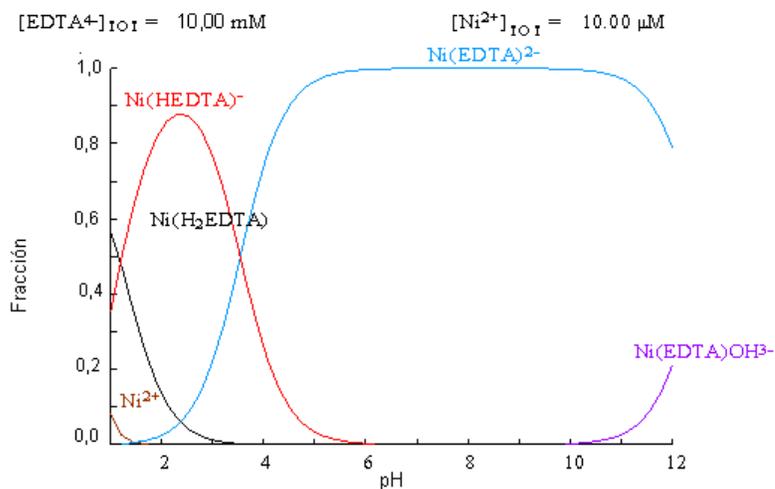
**Figura 30.** Distribución de especies del EDTA a diferentes unidades de pH

Combinando los dos medios antes propuestos, a  $\text{pH}=5$  es posible tener los complejos (ión metálico respectivo más EDTA, ver Figuras 31 y 32) de los

correspondientes iones en solución; facilitando así la transferencia de fase durante la reacción. Entonces se sustituye la propuesta de trabajar a un pH básico por la de un medio acuoso de ácido clorhídrico (HCl) a una concentración de  $1 \times 10^{-5}$  M (pH=5, que mejora la solubilidad del ión en solución) más EDTA a una concentración de  $4 \times 10^{-4}$  M (que es capaz de acomplejar al ión metálico una vez liberado) (Medio C); esta concentración se fijó considerando una cantidad a acomplejar de aproximadamente 20 ppm en metal. Con este medio es posible asistir la transferencia de fase del metal durante la reacción de desmetalización.



**Figura 31.** Distribución de especies de V en presencia de EDTA a diferentes unidades de pH

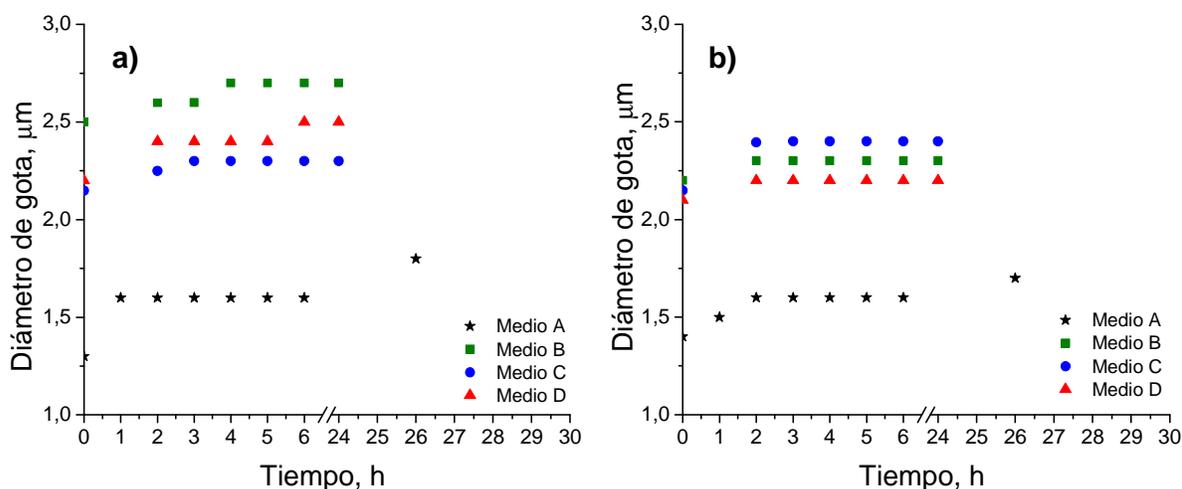


**Figura 32.** Distribución de especies de Ni en presencia de EDTA a diferentes unidades de pH

En resumen y de acuerdo a lo antes mencionado, se emplearon cuatro medios acuosos para la fase dispersante del sistema emulsificado:

- **Medio A:** Agua desionizada
- **Medio B:** HCl  $1 \times 10^{-5}$  M (pH=5)
- **Medio C:** HCl  $1 \times 10^{-5}$  M (pH=5)+EDTA  $4 \times 10^{-4}$  M
- **Medio D:** EDTA  $4 \times 10^{-4}$  M

Una vez fijadas las condiciones para el medio o fase acuosa (W), se procedió a preparar las emulsiones y evaluar su estabilidad estudiando el diámetro de gota en función del tiempo (con un error del 1%). La variación del diámetro de gota de cada una de las emulsiones (para cada medio acuoso) en función del tiempo para VOTPP y NiTPP se muestra en la Figura 33. Se observa que el diámetro de gota es prácticamente constante, lo que implica que la emulsión es bastante estable ante la coalescencia; por tanto las metaloporfirinas emulsificadas pueden ser sometidas a reacción durante largos intervalos de tiempo.



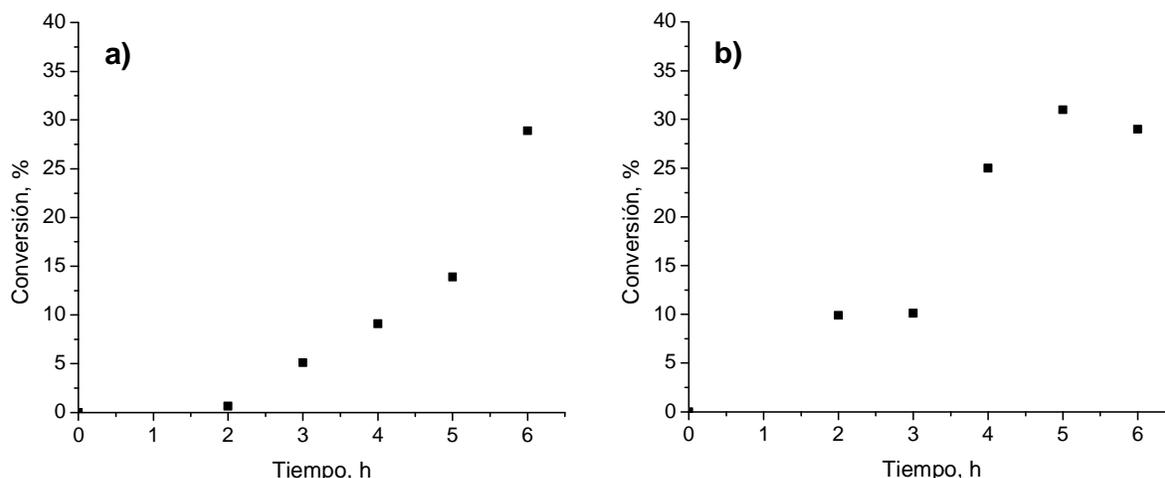
**Figura 33.** Diámetro de gota ( $\mu\text{m}$ ) para emulsiones de: a) VOTPP y b) NiTPP en los diferentes medios propuestos en función del tiempo. Medio A:  $\text{H}_2\text{O}$ , Medio B:  $\text{HCl } 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ , Medio C:  $\text{HCl } 1 \times 10^{-5} \text{ M} + \text{EDTA } 4 \times 10^{-4} \text{ M}$  y Medio D:  $\text{EDTA } 4 \times 10^{-4} \text{ M}$

Se puede hacer notar el efecto de la fuerza iónica ( $I$ ) de las diferentes fases dispersantes en los diámetros o tamaño de gota, el tamaño donde la fase dispersante fue sólo agua desionizada (Medio A) es más pequeño con respecto a todos los demás. Esto se debe a que la presencia de diferentes iones en el medio (Medio B, C y D) trae consigo un aumento de  $I$ , dando como resultado un efecto desestabilizador debido a la formación de una pantalla de carga y pérdida de la coadsorción del surfactante en la región de interfase, perturbando su afinidad y obligándolo a ser más afín a la fase acuosa. Se pierde el efecto estabilizante ya que de alguna manera el surfactante se encuentra en menores cantidades en dicha región; así el diámetro de gota para los medios con iones disueltos es mayor en todos los casos [51].

### 5.2.2 Conversión de metaloporfirinas con $\text{H}^+$ en medios emulsificados

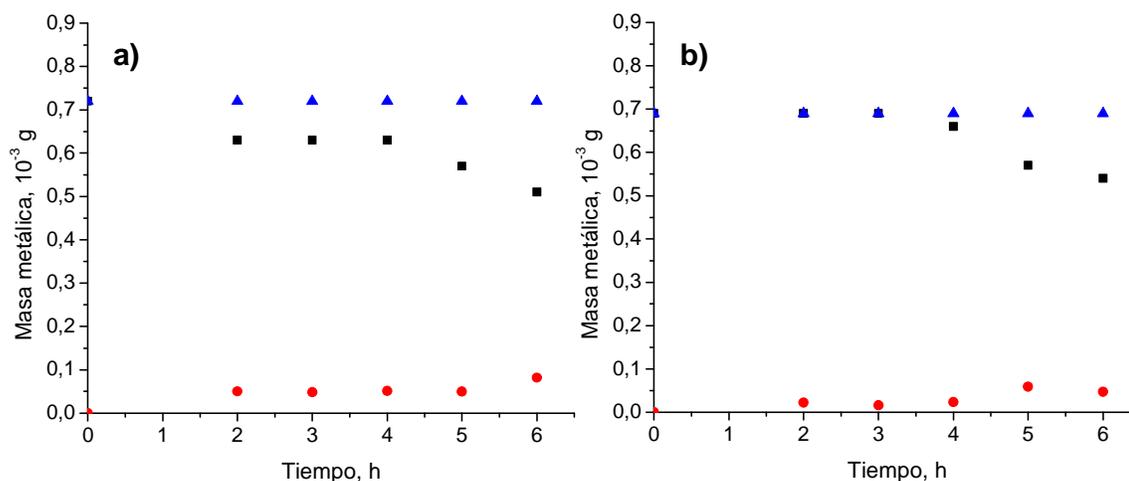
Una vez definido y caracterizado el medio emulsificado se procedió a someter a reacción a cada metaloporfirina (VOTPP y NiTPP) por un intervalo de tiempo de 2 a

6 horas. El primer medio acuoso evaluado como fase dispersante en las reacciones de sistemas emulsificados fue el Medio A (agua desionizada). Al mostrar la conversión de la fase aceite para ambas metaloporfirinas en función del tiempo (Figura 34) se observa la tendencia, proporcional al tiempo de reacción, al aumento. De esta forma se aprecia el efecto del medio emulsificado en estas reacciones, ya que juega un papel importante en la conversión del sustrato, comparado con el medio simple o no emulsificado donde los porcentajes reportados fueron mucho menores ( $\% \text{Conversión}_{\text{VOTPP}}=5,2$ ;  $\% \text{Conversión}_{\text{NiTPP}}=8,7$  para el tiempo máximo de reacción de seis horas).



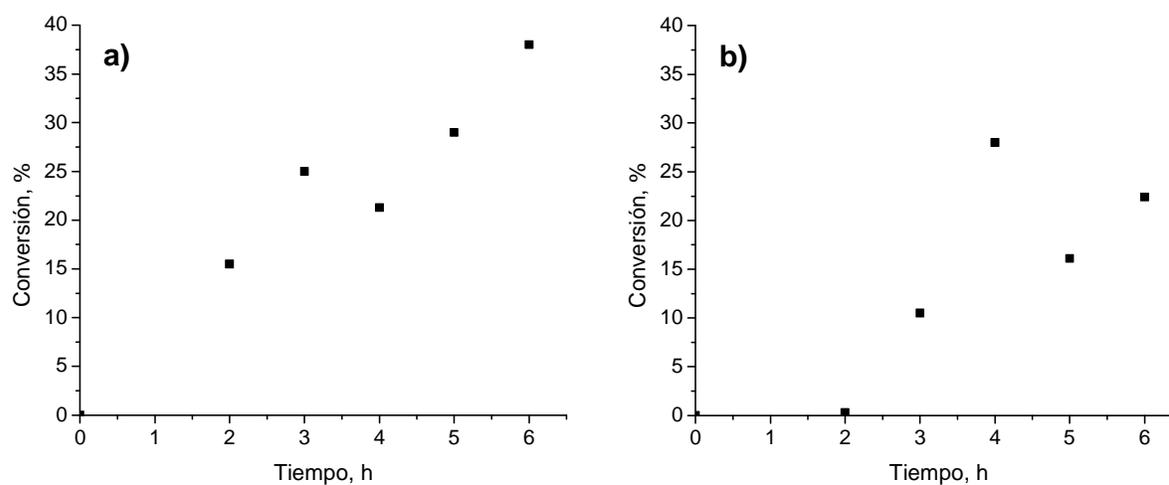
**Figura 34.** Variación de la conversión para una reacción a condiciones óptimas en el Medio A ( $\text{H}_2\text{O}$ ): a) VOTPP y b) NiTPP

Según muestra la Figura 35, posterior a la reacción con el  $\text{H}^\bullet$ , las pérdidas de masa en la fase orgánica se acentúan en función del tiempo; mientras que las ganancias en contenido metálico cuantificadas en la fase acuosa aumentan gradualmente. Esto nos indica que la reacción de HDM se está llevando a cabo y que la transferencia de fase fue efectiva una vez que el centro metálico abandona al complejo porfirínico en la fase orgánica o aceite. Al determinar la cantidad en masa de metal transferido en la fase acuosa y conociendo la cantidad en masa inicial sometida a reacción en la fase aceite, es posible establecer el  $\% \text{HDM}$  para la reacción.



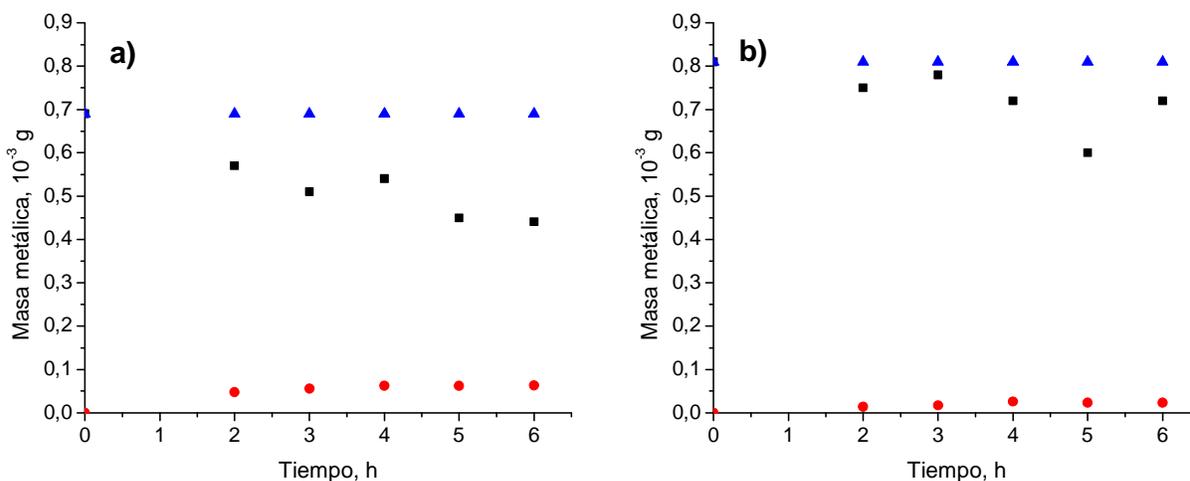
**Figura 35.** Variación de masa metálica en la fase orgánica (■) y en la fase acuosa (●) durante la reacción con  $H^+$  a condiciones óptimas, comparado con la cantidad inicial en fase orgánica sometida a reacción (▲), para el Medio A como fase dispersante. a) V y b) Ni

Para el Medio B ( $HCl$   $1 \times 10^{-5}$  M), la conversión del sustrato en la fase orgánica mostró una tendencia creciente en función del tiempo de reacción (Figura 36), comparable a la obtenida para el medio anterior.



**Figura 36.** Variación de la conversión para una reacción a condiciones óptimas en el Medio B ( $HCl$   $1 \times 10^{-5}$  M): a) VOTPP y b) NiTPP

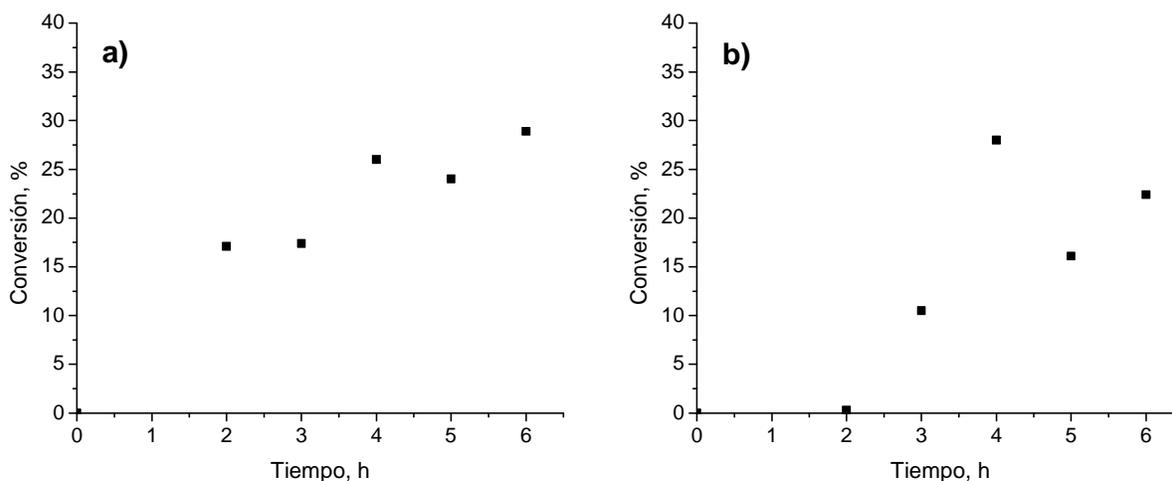
Con respecto a la cantidad de metal liberado en la fase acuosa (Figura 37) como producto de reacción de la porfirina emulsificada, se observó que la reacción de HDM se llevó a cabo y fue proporcional al tiempo de reacción. Para el caso de la VOTPP (Figura 37a) se muestra que la tendencia en pérdidas de masa provenientes de la fase orgánica fueron mayores a lo reportado en las reacciones llevadas a cabo en el Medio A para dicha molécula, mientras que para la NiTPP (Figura 37b) no se observaron marcadas diferencias. Se puede afirmar, a modo comparativo, que la influencia del HCl en la disolución acuosa no ejerció un efecto determinante en la transferencia de fase del metal liberado, puesto que las cantidades cuantificadas estuvieron alrededor de lo reportado para el medio anterior (Medio A).



**Figura 37.** Variación de masa metálica en la fase orgánica (■) y en la fase acuosa (●) durante la reacción con  $H^+$  a condiciones óptimas, comparado con la cantidad inicial en fase orgánica sometida a reacción (▲), para el Medio B como fase dispersante. a) V y b) Ni

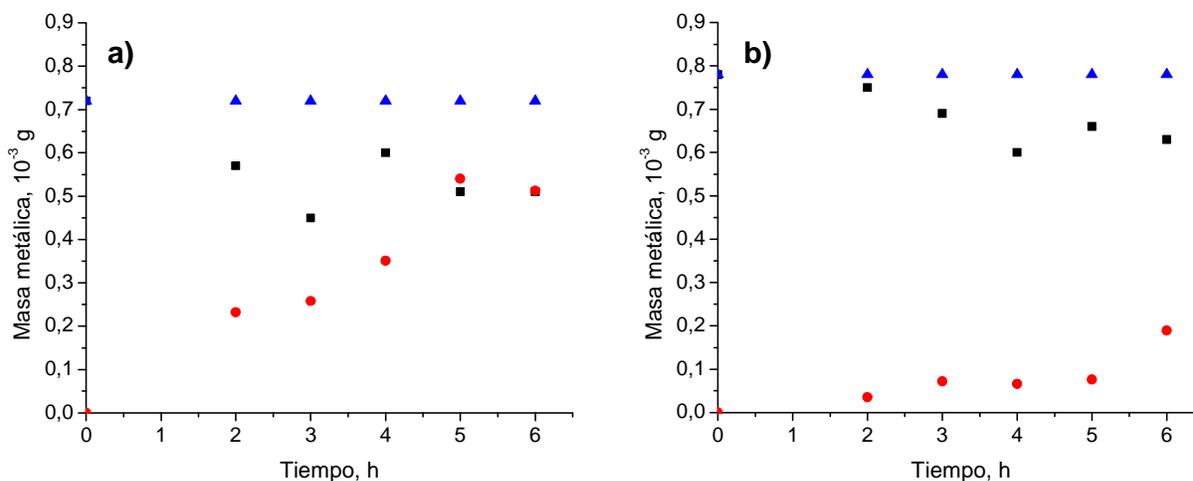
La reactividad de las porfirinas en el Medio C usado como fase dispersante (HCl  $1 \times 10^{-5}$  M+EDTA  $4 \times 10^{-4}$  M) o la conversión de la fase orgánica al final de cada reacción, muestra como la tendencia de ambas moléculas es la de aumentar gradualmente en función del tiempo (Figura 38), siendo este comportamiento comparable con lo observado en los medios anteriores. En cuanto a los valores

máximos de conversión, estos fueron ligeramente menores que los evidenciados en los medios A y B.



**Figura 38.** Variación de la conversión para una reacción a condiciones óptimas en el Medio C ( $HCl\ 1 \times 10^{-5}\ M + EDTA\ 4 \times 10^{-4}\ M$ ): a) VOTPP y b) NiTPP

El efecto de esta fase dispersante fue determinante en la transferencia del metal, y por ende en la reacción de HDM. Al observar la Figura 39 se puede resaltar, a modo comparativo, que a pesar de no tener pérdidas de masa metálica tan acentuadas en la fase orgánica (con respecto a lo reportado para los otros medios), las cantidades cuantificadas en la fase acuosa mostraron grandes cantidades de metal libre; por lo que es propio concluir en este caso que el Medio C influyó positivamente en la reacción de desmetalización, estabilizando de manera favorable al ión liberado (tanto para V y Ni)



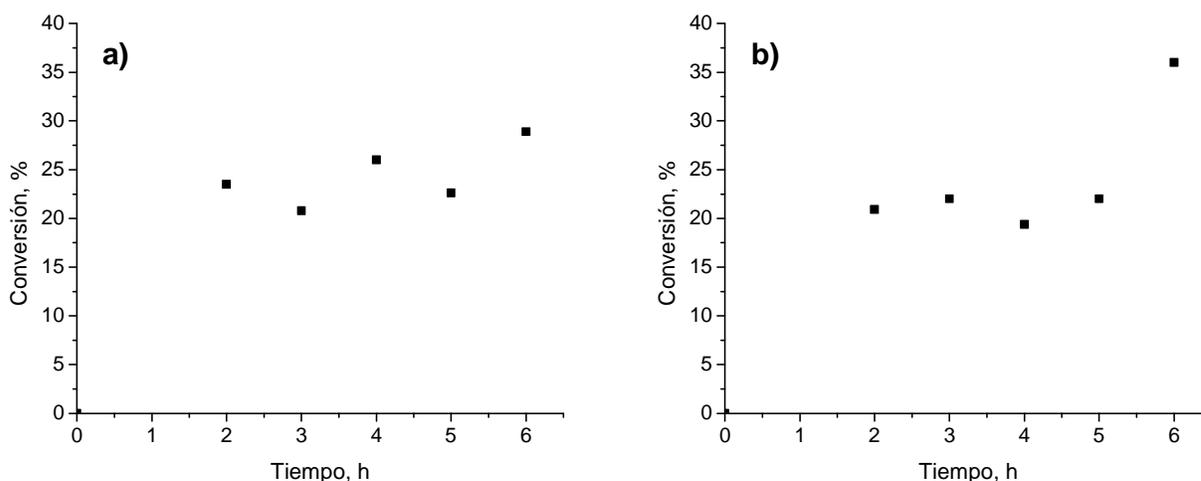
**Figura 39.** Variación de masa metálica en la fase orgánica (■) y en la fase acuosa (●) durante la reacción con  $H^{\bullet}$  a condiciones óptimas, comparado con la cantidad inicial en fase orgánica sometida a reacción (▲), para el Medio C como fase dispersante. a) V y b) Ni

Con base a los resultados reportados en la Figura 39a, es importante mencionar, que la masa metálica total debe ser equivalente a la masa inicial sometida a reacción en la fase orgánica para los diferentes tiempos; sin embargo la masa total fue superior (aún considerando el error de la medida, 5%); esto discrepa de la evaluación hecha para los medios anteriores. Según lo observado, podría decirse que los reportes en la cuantificación, realizada por ICP-MS en la determinación del contenido metálico en la fase dispersante al final de la reacción, fueron por exceso; estos casos pueden ser atribuidos a la presencia de especies poliatómicas que son formadas en el plasma producto de los diferentes elementos que conforman la matriz acuosa durante el proceso de atomización, por ejemplo la especie  $^{35}\text{Cl } ^{16}\text{O}^+$  es capaz de solaparse con el isótopo más abundante del vanadio ( $^{51}\text{V}$ , 99,7%), generando una interferencia espectral que ocasiona un error por exceso en la cuantificación del metal [52].

Es importante resaltar que en algunos puntos se justifica el error del balance metálico por defecto, debido a que luego de realizar la digestión ácida de las láminas

empleadas en cada serie de reacciones por fase dispersante (W), se encontró que existía metal depositado en la misma (cuantificado en el orden de los ppb).

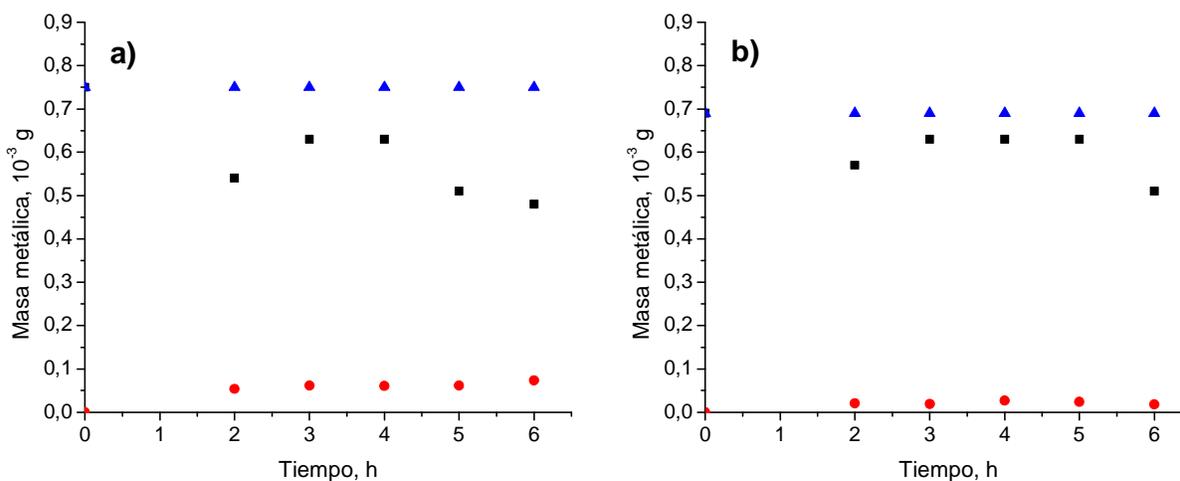
Por último, se evaluó el Medio D como fase dispersante ( $\text{EDTA } 4 \times 10^{-4} \text{ M}$ ); la conversión de ambas porfirinas mostró una tendencia al aumento según el tiempo de reacción (Figura 40), resaltando que la conversión aumentó en gran medida para los tiempos iniciales (en comparación al comportamiento mostrado en los medios anteriores).



**Figura 40.** Variación de la conversión para una reacción a condiciones óptimas en el Medio D ( $\text{EDTA } 4 \times 10^{-4} \text{ M}$ ): a) VOTPP y b) NiTPP

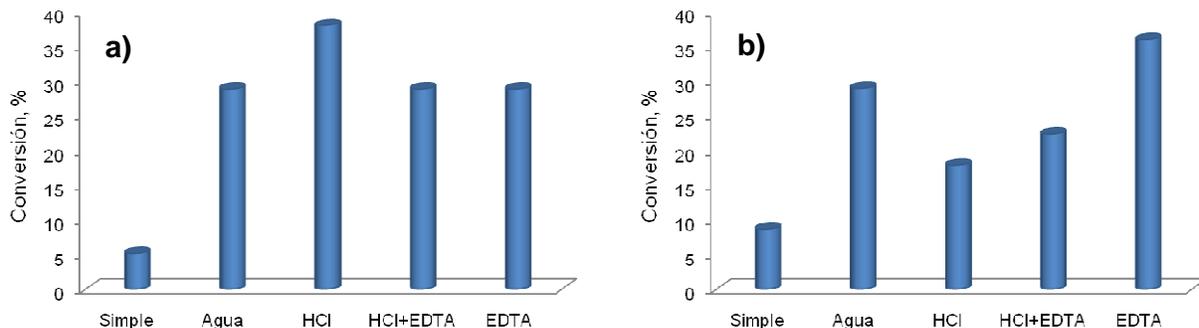
En el caso del contenido metálico en función del tiempo (Figura 41) este mostró ser bastante parecido al comportamiento presentado en los Medios A y B. Así, se puede afirmar que el Medio C ejerció una interacción más positiva en la interfase, favoreciendo la transferencia de fase del metal durante la reacción del complejo con el  $\text{H}^{\bullet}$ . Aún comparando los diferentes efectos de los medios dispersantes entre sí, todos los medios emulsificados resultaron ser más efectivos que lo observado en el medio de reacción simple o no emulsificado, reportándose para los mismos mayores porcentajes de conversión y además fue posible establecer un %HDM para cada

reacción ya que para todos los casos se contó de manera cuantitativa con la cantidad de metal liberado en el proceso.



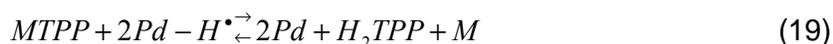
**Figura 41.** Variación de masa metálica en la fase orgánica (■) y en la fase acuosa (●) durante la reacción con  $H^+$  a condiciones óptimas, comparado con la cantidad inicial en fase orgánica sometida a reacción (▲), para el Medio D como fase dispersante. a) V y b) Ni

En la Figura 42 se puede apreciar la reactividad de las diferentes porfirinas al ser sometidas a reacción en un medio simple y medios emulsificados al tiempo máximo de seis (6) horas. Se muestra como la conversión de las porfirinas aumenta hasta seis veces cuando la reacción se lleva en medios emulsificados.



**Figura 42.** Porcentaje de conversión en los diferentes medios (Medio simple ( $CHCl_3$ ), A:  $H_2O$ , B:  $HCl$   $1 \times 10^{-5}$  M, C:  $HCl$   $1 \times 10^{-5}$  M+EDTA  $4 \times 10^{-4}$  M y D: EDTA  $4 \times 10^{-4}$  M para un tiempo de reacción de seis (6) horas a condiciones óptimas a) VOTPP y b) NiTPP

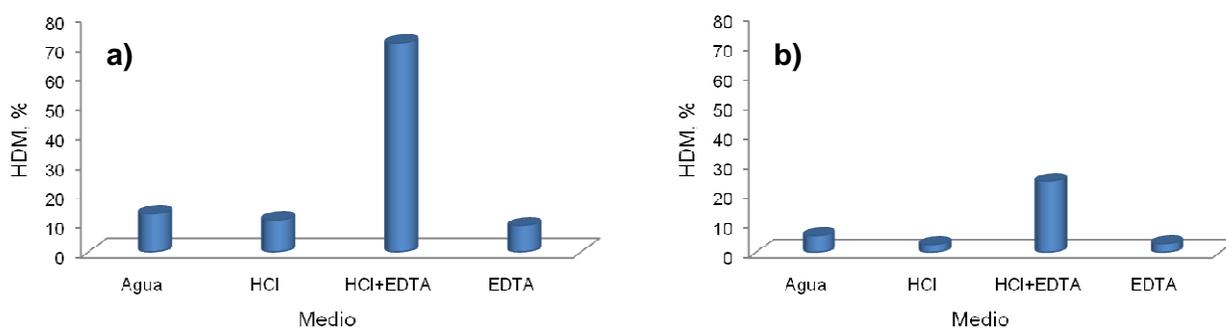
Una hipótesis para explicar los altos porcentajes de conversión en los medios de reacción emulsificados, es que al contar con un medio de transferencia de fase como lo es la fase dispersante se favorece de alguna manera a la formación de productos de acuerdo al equilibrio mostrado en la ecuación 19 (reacción neta o directa); trayendo consigo la formación de una mayor cantidad de intermediarios hidrogenados previos al clivaje del complejo, que son reflejados en la conversión reportada.



Al evaluar los diferentes valores de %HDM correspondientes a las reacciones en medios emulsificados (Figura 43), calculados según la ecuación 20, se muestra como la conversión no está directamente relacionada con la desmetalización reportada, esto se puede deber a posibles interacciones que pudieron ocurrir en la interfase del sistema multifásico. Exceptuando el Medio C (HCl+EDTA), podría proponerse que el efecto que genera cada uno de los componentes que están por separado (HCl, Medio B y EDTA, Medio D), es el de estabilizar a los diferentes complejos y a sus homólogos hidrogenados en la interfase, haciendo más difícil el clivaje de la molécula y por ende la salida del centro metálico producto de la

reacción de desmetalización en los medios B y D. Esto podría ser una hipótesis que soportan las altas conversiones no proporcionales a los porcentajes de desmetalización reportados.

$$\%HDM = \frac{Masa\ metálica_{acuoso}}{Masa\ metálica_{orgánico\ micial}} \times 100 \quad (20)$$



**Figura 43.** Porcentajes de hidrodesmetalización (HDM) en los diferentes medios emulsificados (A:  $H_2O$ , B:  $HCl\ 1 \times 10^{-5}\ M$ , C:  $HCl\ 1 \times 10^{-5}\ M + EDTA\ 4 \times 10^{-4}\ M$  y D:  $EDTA\ 4 \times 10^{-4}\ M$ ) para un tiempo de reacción de seis (6) horas a condiciones óptimas a) VOTPP y b) NiTPP

Es de resaltar, con respecto a lo antes mencionado, que la única discrepancia observada en esta tendencia de tener desmetalizaciones menores o iguales a los valores de conversión fue la reportada para la molécula de VOTPP en el Medio C. En lo específico se encuentra un alto porcentaje de desmetalización (71%) y un porcentaje de conversión sustancialmente menor para el tiempo máximo de seis (6) horas (29%). Esto pudo deberse a que la interacción de la VOTPP en la región interfacial es tan fuerte con los componentes de la fase dispersante que el mecanismo no haya sido solo el de hidrogenar previamente a la metaloporfirina causando su ruptura y liberando al metal, sino que el ataque del  $H^{\bullet}$  fue directamente al centro metálico sin afectar la estructura del anillo (por esto no se corresponde con la medición de conversión basada en la banda Soret), obteniéndose como productos: porfina (porfirina sin centro metálico) y metal libre en grandes

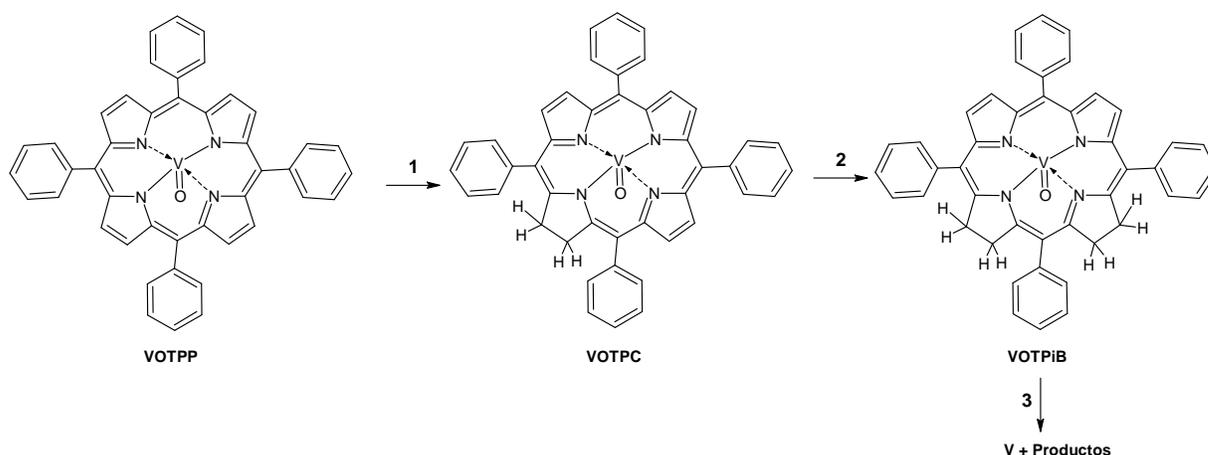
proporciones. Esto trae como consecuencia que dicha porfina como producto de reacción forme parte de la intensidad observada en la banda Soret característica de las porfirinas (metalizadas y no metalizadas), siendo imperceptible la disminución de la intensidad atribuida a tal cambio.

Para todos los casos la desmetalización del complejo porfirínico de vanadilo es mayor que aquella del complejo de níquel, siendo esto razonable con lo reportado por otros autores [9,11]. Tales porcentajes pueden ser comparados entre sí puesto que se partió de una misma cantidad de metal como masa inicial en la fase aceite, tanto para V como para Ni.

Esta reactividad está en concordancia con lo reportado por Bonné y colaboradores [53] donde hallaron el mismo orden en reacciones de HDM donde incluyeron a la  $H_2TPP$  frente a reacciones de hidrogenación, siendo el orden de reactividad según:  $H_2TPP > VOTPP > NiTPP$ ; esto al realizar un estudio comparativo de la hidrogenación de la  $H_2TPP$ ,  $VOTPP$  y  $NiTPP$  en ausencia de catalizador. La alta hidrogenación de la  $H_2TPP$  en comparación con  $VOTPP$  y  $NiTPP$  sugiere que el grupo metálico central estabiliza a la molécula respecto a la hidrogenación y a la fragmentación del anillo. Esto es explicado en términos de las interacciones  $\pi$ -d, es decir, por efectos de la electrodonación de orbitales d desde el grupo metálico al sistema  $\pi$  de la conjugación macrocíclica de la porfirina, que contribuye a preservar el carácter aromático sobre la hidrogenación de la porfirina. El grupo  $VO^{2+}$  tiene mayor capacidad para atraer electrones en comparación con el  $Ni^{2+}$ , y como consecuencia la desmetalización del macrociclo porfirínico de vanadilo se da más fácilmente, debido a que el centro metálico del complejo se hace más susceptible a ser atacado. Lo antes expuesto está en concordancia con los porcentajes reportados en nuestra investigación para cada molécula sometida a reacción.

El esquema de HDM que podría estar ocurriendo en nuestro sistema es el mostrado en la Figura 44 para la molécula de  $VOTPP$  [53], otros reportes aseguran que este mecanismo también aplica para la molécula de  $NiTPP$  [54]. Este muestra en un

primer paso como la hidrogenación tiene lugar en los dobles enlaces periféricos de los grupos pirrólicos para la formación de la tetrafenilclorina de vanadilo (VOTPC), seguido de un segundo paso en la reacción de hidrogenación para la formación de la tetrafenilisobacterioclorina de vanadilo (VOTPIB) y por último un tercer paso donde el clivaje del complejo organometálico da como resultado el metal libre y los productos respectivos de fragmentación del anillo porfirínico; siendo estos dos últimos pasos los más rápidos en la reacción de HDM.



**Figura 44.** Esquema de reacción de desmetalización del complejo metaloporfirínico de vanadilo para una reacción de hidrogenación [53]

De acuerdo a los valores de %HDM mostrados en la Figura 43 se muestra, de forma general, como la acción del HCl acompañado por el EDTA (Medio C) produce los mejores resultados, por lo que se propone que el HCl es capaz de estabilizar al complejo en la interfase facilitando la acción del EDTA en la asistencia del centro metálico liberado, favoreciendo la reacción de HDM. Haciendo hincapié en los resultados reportados podría proponerse, para la alta desmetalización de la VOTPP frente a la NiTPP en el Medio C, que la alta efectividad del HCl más el EDTA radica en que VOTPP tiene una geometría de pirámide de base cuadrada con el oxígeno unido axialmente al átomo de vanadio [55]; así los protones presentes en el medio acuoso son capaces de polarizar aún más el enlace V-O en la interfase haciendo el

centro metálico más deficiente de electrones y más susceptible a ser atacado por el  $H^\bullet$ ; permitiendo así que el EDTA interaccione más con el centro metálico.

En general, al emplear un medio de reacción emulsificado, comparado al medio de reacción simple, se obtienen mejores resultados asociados a la conversión y desmetalización del complejo metaloporfirínico durante la reacción con el  $H^\bullet$ . Efectivamente el clivaje del complejo ocurre y la transferencia de fase fue efectiva, favorecida predominantemente por el efecto del Medio C. Este medio es la mejor fase dispersante para ambas moléculas (VOTPP y NiTPP) en función de la desmetalización reportada.

Al igual que las reacciones en el medio de reacción simple, el potencial monitoreado del electrodo de trabajo durante la electrolisis, en el compartimento electroquímico, resultó ser constante durante la reacción.

A través de esta experiencia hecha con moléculas modelo, fue probada la alta reactividad del  $H^\bullet$  en reacciones HDM, corroborando a través de lo observado que no sólo hay modificaciones de la metaloporfirina como subproductos hidrogenados previos al clivaje del complejo, sino que efectivamente la desmetalización está ocurriendo y aumenta con el tiempo de reacción.

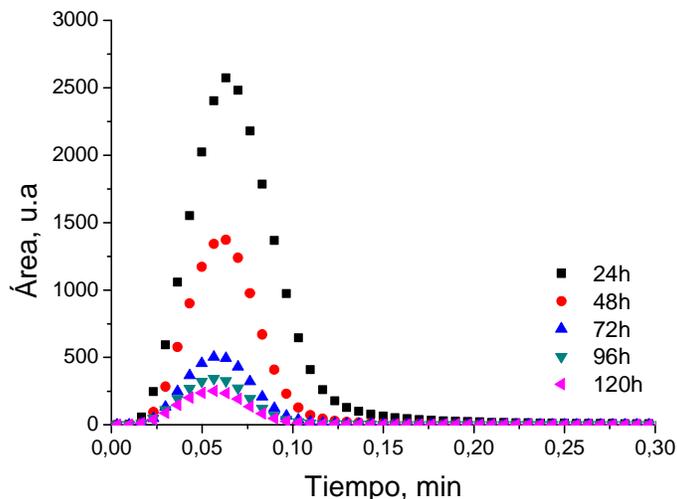
### **5.3 Porfirinas extraídas del crudo (Petroporfirinas)**

#### **5.3.1 Extracción de metaloporfirinas contenidas en crudo**

El método de extracción soxhlet, empleado en la extracción de petroporfirinas provenientes del crudo, según Márquez y colaboradores [8] es el método más rápido, económico y eficiente para tal fin. El hecho que el solvente atravesase una y otra vez la alúmina impregnada con crudo mejora el rendimiento de la extracción, debido al alto contacto del solvente con el crudo contenido en la mezcla; en nuestro caso se empleó acetonitrilo como solvente debido a que reportes previos aseguran

que, de acuerdo a la intensidad de la banda Soret característica de las porfirinas, la mayor intensidad observada se atribuyó a la extracción con este solvente. Aunque existe la posibilidad que otros compuestos aromáticos de naturaleza distinta también eluyan en la extracción [8].

Con el objeto de definir el tiempo de extracción se monitoreó la misma día a día con la técnica de espectroscopía de UV-visible (cuantificando a una longitud de onda de 407 nm); en otras palabras, para observar en que tiempo dejaba de ser significativa la extracción de petroporfirinas de una misma mezcla crudo-alúmina contenida en el dedal de celulosa. La Figura 45 muestra que un tiempo de cuarenta y ocho (48) horas o dos (2) días es suficiente para extraer casi todas las metaloporfirinas presentes en la muestra de crudo, basado en las grandes caídas en los valores de áreas observadas.



**Figura 45.** Cromatogramas obtenidos para las señales cuantificadas a 407 nm, para diferentes tiempos, en la optimización de la extracción de los extractos porfirínicos con acetonitrilo para una misma muestra de crudo

El extracto obtenido al final del proceso de extracción, luego de evaporar el acetonitrilo a presión reducida, fue un líquido viscoso de color café-rojizo. El contenido metálico del extracto y crudo original se muestra en la Tabla 3.

**Tabla 3.** *Contenido metálico del extracto petroporfirínico y crudo original*

	Cantidad de V, ppm <sup>a</sup>	Cantidad de Ni, ppm <sup>a</sup>
Extracto porfirínico	613±31	15,5±0,8
Crudo	997±50	90±5

<sup>a</sup> (ppm= mg/Kg)

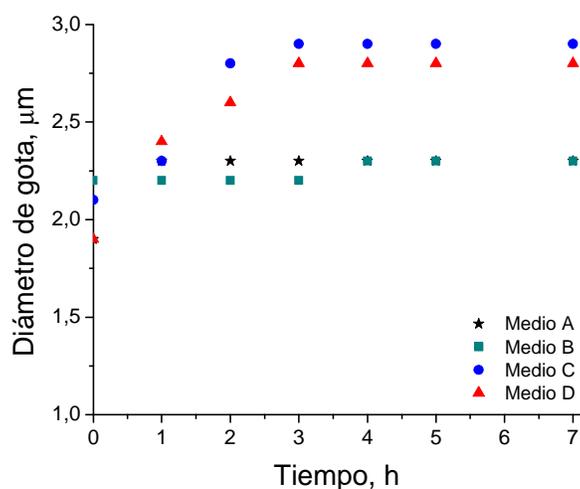
Comparativamente, algunos reportes concluyen que el extracto obtenido con acetonitrilo como solvente contiene menor contenido metálico que extractos con otros solventes (metanol y n-heptano) ya que suponen que la mayoría del vanadio y níquel contenido en este crudo (Boscán, crudo estudiado en esta experiencia) se encuentran bajo la forma no porfirínica, fracción no extraída empleando el método Soxhlet [8].

### 5.3.2 Conversión de metaloporfirinas extraídas del crudo con H•

Al igual que las moléculas modelo, los extractos porfirínicos provenientes del crudo fueron sometidos a reacción con H• en medios simple y emulsificados, pero en este caso sólo se llevaron a cabo reacciones al tiempo máximo de seis (6) horas. En esta sección se reportan los porcentajes de hidroporfirinización de los extractos (%HDP) y los %HDM para cada medio. Se introduce el término de HDP al hablar de extractos porfirínicos debido a que la carga está conformada por numerosas familias de porfirinas que fueron sometidas a reacción con el H•, %HDP es matemáticamente equivalente a los porcentajes de conversión reportados en las moléculas modelo.

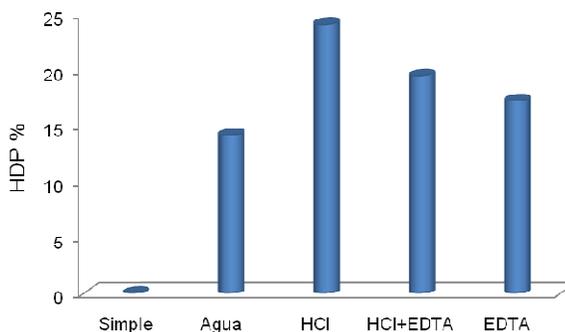
En el caso de los medios emulsificados para las petroporfirinas, estos fueron estabilizados bajo la misma formulación y condiciones descritas anteriormente para

las moléculas modelo (Medio A, B, C y D). Las emulsiones preparadas, a pesar de la complejidad de la matriz orgánica, fueron bastante estables ante la coalescencia (Figura 46); así estas pueden ser sometidas a reacción por el tiempo propuesto sin riesgo de que la emulsión se rompa.



**Figura 46.** *Diámetro de gota ( $\mu\text{m}$ ) para emulsiones de petroporfirinas extraídas del crudo en los diferentes medios propuestos en función del tiempo. Medio A:  $\text{H}_2\text{O}$ , Medio B:  $\text{HCl } 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ , Medio C:  $\text{HCl } 1 \times 10^{-5} \text{ M} + \text{EDTA } 4 \times 10^{-4} \text{ M}$  y Medio D:  $\text{EDTA } 4 \times 10^{-4} \text{ M}$*

Si observamos el gráfico de porcentajes de HDP de los diferentes medios sometidos a reacción (Figura 47), se observa de manera general que el contar con un medio emulsificado conlleva a resultados favorables.



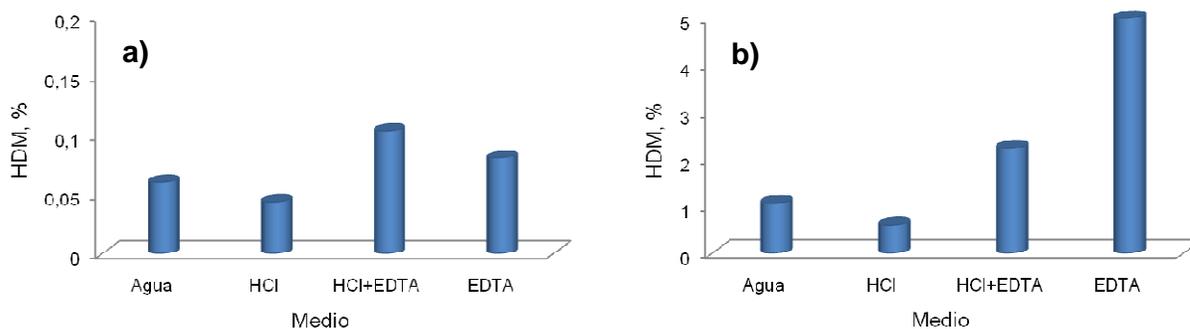
**Figura 47.** Porcentajes de hidordesporfirinización para reacciones a condiciones óptimas a un tiempo de reacción de seis (6) horas de los extractos porfirínicos extraídos del crudo en los diferentes medios (Medio simple ( $\text{CHCl}_3$ ), A:  $\text{H}_2\text{O}$ , B:  $\text{HCl}$   $1 \times 10^{-5}$  M, C:  $\text{HCl}$   $1 \times 10^{-5}$  M+ $\text{EDTA}$   $4 \times 10^{-4}$  M y D:  $\text{EDTA}$   $4 \times 10^{-4}$  M)

Las caídas en área de la banda Soret, monitoreada en el espectro UV-visible a 407 nm después de reacción, permite expresar los porcentajes de HDP reportados en la Figura 47. Se evidencia como la interacción de los diferentes componentes que conforman los medios dispersantes con la diversidad de componentes de la matriz orgánica o extracto porfirínico ejercen una influencia distinta; esto fue traducido en los diferentes valores de HDP reportados para estas reacciones. Según explica Marroquin [56], la matriz de extractos porfirínicos podría estar compuesta por una gran cantidad de metaloporfirinas y compuestos aromáticos funcionalizados de distinta naturaleza, entre ellos se tienen: compuestos azufrados (homólogos del tiofeno, ácido sulfhídrico, disulfuros, tioles, tiofenoles, etc.), nitrogenados básicos (homólogos de la piridina) y no básicos (tipo pirroles, índoles y carbazoles) y compuestos oxigenados (alcoholes, fenoles, naftoles, furanos, éteres, ácidos carboxílicos, etc.).

A diferencia de los medios emulsificados, en el medio simple no se observó cambio alguno con respecto al sustrato de partida o al menos estuvo dentro del error de la medida; esto pudo deberse a que sólo se llevó a cabo la hidrogenación de ciertos compuestos aromáticos [56] sin afectar la estructura de las metaloporfirinas

presentes en la matriz orgánica, siendo los compuestos aromáticos más reactivos que las bastante estables metaloporfirinas. A modo comparativo, para moléculas modelo en medio simple pudieron evidenciarse cambios a través de la conversión del sustrato; siendo esto razonable puesto que el poder reductor del  $H^\bullet$  sólo tuvo acción sobre una sola molécula a diferencia de la acción reductora del  $H^\bullet$  sobre una matriz tan compleja como lo es un extracto porfirínico proveniente del crudo, ocurriendo lo mismo en los medios emulsificados donde los porcentajes reportados fueron menores a los observados en moléculas modelo.

En cuanto a los %HDM para esta carga se muestra que a pesar de la complejidad de la matriz orgánica la reacción de desmetalización ocurre (Figura 48). Se aprecia que los %HDM para el níquel fueron mayores que el vanadio, a diferencia de lo reportado para las moléculas modelo, esto probablemente se deba a que el V contenido en el extracto en forma de complejo se encuentre bajo una forma más estable y/o rígida que el Ni; como se mencionó anteriormente. La estructura del V en la forma de complejo metaloporfirínico [55] hace que posea una mayor polaridad con respecto a la del Ni por lo que las diferentes interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógeno y Van der Waals (dipolo-dipolo, dipolo-inducido, entre otras) con los diferentes compuestos de la matriz son más fuertes [56], haciéndola mucho más refractaria ante la acción reductora del  $H^\bullet$ .



**Figura 48.** Porcentajes de hidrodsmetalización (%HDM) para reacciones a condiciones óptimas a un tiempo de reacción de seis (6) horas de los extractos porfirínicos del crudo en los diferentes medios (Medio A:  $H_2O$ , B:  $HCl$   $1 \times 10^{-5}$  M, C:  $HCl$   $1 \times 10^{-5}$  M+ $EDTA$   $4 \times 10^{-4}$  M y D:  $EDTA$   $4 \times 10^{-4}$  M) a) V y b) Ni

Resulta curioso observar que la HDP en HCl como medio dispersante fue numéricamente mas alta con respecto a las demás (Figura 47) pero su HDM fue la mas baja (Figura 48), esto pudo deberse que al contar con un medio protonante ( $H^+$   $Cl^-$ ) existe la posibilidad que los enlaces insaturados que conforman los enlaces y anillos de las numerosas porfirinas contenidas en la matriz del extracto sientan una interacción positiva en la interfase que de alguna u otra manera favorece a la hidrogenación de esas moléculas ante el  $H^\bullet$ , hasta llegar a ciertos intermediarios hidrogenados sin alcanzar el clivaje del complejo, ya que las cuantificaciones de metal libre en la fase dispersante fueron bajas.

Los valores de conversión alcanzados con moléculas modelos son mayores, comparado con el caso de extractos porfirínicos. La comparación entre la reactividad de moléculas modelos y extractos porfirínicos debe ser cautelosa ya que las matrices que la componen (modelos vs. extractos) son bastante diferentes, en cuanto a su naturaleza química y concentración de sustrato a transformar (se desconoce el contenido porfirínico nominal del extracto).

Se comprueba el poder reductor del  $H^\bullet$  permeado a través de una membrana de Pd/Pd en el desarrollo de nuevas tendencias en el área de hidrotratamiento, encontrando que hubo cambios estructurales al someter a reacción moléculas modelo y extractos porfirínicos contenidos en crudo, lo cual se sustenta en los reportes de conversión y HDP respectivamente. Los mejores resultados obtenidos fueron al someterlos a reacción en un medio emulsificado, comparado con un medio de reacción simple. Además de eso, fue posible establecer los diferentes porcentajes de HDM en cada uno de los sustratos sometidos a reacción en un medio emulsificado.

## 6. CONCLUSIONES

- Se encontró que para la conversión de metaloporfirinas en medios de reacción simples las membranas de Pd/Pd pueden ser reutilizadas puesto que no hay formación de especies que afecten el flujo del  $H^{\bullet}$ ; además se descartaron las posibles reacciones colaterales en el electrodo de trabajo durante los tiempos impuestos para la electrólisis que pudiesen afectar la formación del  $H^{\bullet}$ . En medio simple ( $CHCl_3$ ) las metaloporfirinas modelo de vanadilo y níquel son convertidas gradualmente en el tiempo.
- Las formulaciones encontradas para las diferentes emulsiones mostraron ser estables en el tiempo estudiado, aun considerando la complejidad de la matriz orgánica de los extractos porfirínicos provenientes del crudo y las diferentes fases dispersantes empleadas en todos los casos (Medio A: agua desionizada, Medio B:  $HCl$   $1 \times 10^{-5}$  M (pH=5), Medio C:  $HCl$   $1 \times 10^{-5}$  M (pH=5)+EDTA  $4 \times 10^{-4}$  M y Medio D: EDTA  $4 \times 10^{-4}$  M).
- El emplear un medio emulsificado como medio de reacción generó resultados satisfactorios; la conversión evaluada en la fase orgánica para las moléculas modelo fue hasta seis (6) veces mayor, comparado al medio simple. Los valores máximos de conversión se obtienen para el Medio B en la conversión de la VOTPP (38%) y el Medio D en la conversión de la NiTPP (36%).
- Se cuantificó el porcentaje de desmetalización a cada metaloporfirina modelo en cada medio dispersante (W) evaluado, debido a que, producto del clivaje del complejo, la transferencia de fase ocurre durante la reacción con el  $H^{\bullet}$ . Al evaluar los resultados obtenidos en los diferentes medios empleados para la fase dispersante, los Medios A, B y D arrojaron resultados similares entre sí para los %HDM ( $9 < \%HDM_{VOTPP} < 13$ ;  $3 < \%HDM_{NiTPP} < 6$ ). El Medio C fue el más efectivo en la transferencia de fase

alcanzándose un  $\%HDM_{VOTPP}=71$  y  $\%HDM_{NiTPP}=24$ . La VOTPP arrojó mayores  $\%HDM$  con respecto a la NiTPP en todo momento.

- Los extractos petroporfirínicos sometidos a reacción en un medio de reacción simple no sufrieron ningún cambio, ya que posiblemente reaccionaron de manera competitiva compuestos aromáticos funcionalizados presentes en la matriz orgánica. Al ser sometidos en un medio de reacción emulsificado se observaron porcentajes de HDP de hasta 24% para el tiempo de seis (6) horas, siendo en este caso el Medio B el más efectivo al interaccionar de manera positiva con la carga en la región interfacial durante la reacción con el  $H^+$ .
- A pesar de la complejidad de la matriz de extractos porfirínicos, se reportan valores de  $\%HDM$  para el tiempo de seis (6) horas ( $0,04 < \%HDM_V < 0,10$ ;  $0,6 < \%HDM_{Ni} < 5,0$ ), como consecuencia del clivaje de algunas metaloporfirinas presentes. Siendo en este caso los Medios C y D los más efectivos en la transferencia del V y Ni respectivamente.

## 7. RECOMENDACIONES

- Estudiar el efecto de la variación del tamaño de gota del Medio C (HCl  $1 \times 10^{-5}$  M (pH=5)+EDTA  $4 \times 10^{-4}$  M), en la conversión y desmetalización, asistida electroquímicamente, del complejo metaloporfirínico.
- Para la identificación de los posibles productos de reacción, en la reducción de metaloporfirinas con el  $H^\bullet$ , sería recomendable emplear técnicas de caracterización molecular como cromatografía de líquidos de alta resolución acoplado a un detector de masas (HPLC-MS) o un detector de resonancia magnética nuclear (HPLC-RMN).
- Para el caso de los extractos porfirínicos provenientes del crudo se sugiere realizar una profunda caracterización para comprender con más solidez su reactividad. Adicionalmente, cuantificar la conversión del extracto porfirínico a través de la técnica de HPLC-MS, usando la huella porfirínica característica a dicha carga; esto permitirá conocer qué familias de porfirinas son más reactivas ante el poder reductor del  $H^\bullet$ .
- Evaluar las reacciones asistidas electroquímicamente de moléculas modelos y extractos porfirínicos en un medio bifásico (fases W y O dispersas por acción mecánica), en ausencia de surfactante, para comprender el rol del surfactante en las reacciones.
- Someter a reacción una carga de crudo en un medio emulsificado para evaluar la aplicación y el poder reductor del  $H^\bullet$  en el desarrollo de nuevas tecnologías para la extracción de metales. De esta forma se puede establecer definitivamente las ventajas que brinda la reacción asistida electroquímicamente vía permeación de  $H^\bullet$ .

## 8. REFERENCIAS

---

- [1] L. F. D'Elia, Inventor; V. Báez, Inventor; G. Rodríguez, Inventora; Intevap S.A., beneficiario. *Process for treating hydrocarbon feeds with electrolytic hydrogen*. Estados Unidos, patente sometida No. US 12/142. (2008) 139-150.
- [2] L. F. D'Elia, Inventor; V. Báez, Inventor; G. Rodríguez, Inventora; Y. Gandica, Inventora; Intevap S.A., beneficiario. *Desulphurization of hydrocarbon feeds using electrolytic hydrogen*. Estados Unidos, patente sometida No. US 12/178. (2008) 669-680.
- [3] V. Báez, Inventor; D. Sánchez, Inventor; Intevap S.A., beneficiario. *Desulfurization process of hydrocarbon feeds with electrolytic hydrogen*. Estados Unidos, patente sometida No. US 10/984 (2006) 462-467.
- [4] M. Ali, S. Abbas. A review of methods for demetallization of residuals oils. *Fuels Processing Technology*. 87 (2006) 573-584.
- [5] M. G. La Rosa A. Petroporfirinas y metales en crudos venezolanos: caracterización e hidrotratamiento. [Trabajo de Ascenso para optar a la categoría de Profesor Asistente]. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela; Julio de 1984.
- [6] E. R. Criollo V. Hidrotratamiento de crudos extrapesados con un catalizador de níquel no soportado. [Trabajo Especial de Grado para optar al título de Lic. en Química]. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela; Febrero de 2002.
- [7] C. Ovalles, I. Rojas, S. Acevedo, G. Escobar, G. Jorge, L. Gutiérrez, A. Rincón, B. Scharifker. Upgrading of Orinoco Belt crude oil and its fraction by an electrochemical system in the presence of protonating agents. *Fuel Processing Technology*. 48 (1996) 159-172.
- [8] N. Márquez, F. Ysambert, C. De La Cruz. Three analytical methods to isolate and characterize vanadium and nickel porphyrins from heavy crude oil. *Analytica Chimica Acta*. 395 (1999) 343-349.
- [9] Y. Shiraishi, T. Hirai, and I. Komasa. A novel demetalation process for vanadyl and nickelporphyrins from petroleum residue by photochemical reaction and

---

liquid-liquid extraction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 39 (2000) 1345-1355.

[10] A. C. Jones; M. J. Dale; G. A. Keenan; P. R. R. Langridge-Smith. Photoionization and photodissociation of laser-vaporised metallotetraphenylporphyrins. *Chemical Physics Letters*. 219 (1994) 174-180.

[11] S. Pin Tu y T. Fu Yen. The feasibility studies for radical-induced decomposition and demetalation of metalloporphyrins by ultrasonication. *Energy & Fuels*. 14 (2000) 1168-1175.

[12] J. C. Calderón R. Reducción de especies metálicas de V, Ni, Co y Mo con hidrógeno atómico ( $H^{\bullet}$ ) electroquímicamente adsorbido sobre superficies de Pd y negro de Pd. [Trabajo Especial de Grado para optar al título de Lic. en Química]. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela; Septiembre de 2009.

[13] N. Pentland, J. O'M. Bockris, E. Sheldon. Hydrogen evolution reaction on copper, gold, molybdenum, palladium, rhodium, and iron. *Journal of the Electrochemical Society*. 104 (1957) 182-194.

[14] J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. White. Comprehensive treatise of electrochemistry. *Plenum Press*. 3 (1981) 56-57.

[15] A. L. Myers, Thermodynamics of adsorption. Chemical thermodynamics for industry. *Letcher*. 21 (2004) 243-256.

[16] J. O'M. Bockris, J. McBreen, L. Nanis. The hydrogen evolution kinetics and hydrogen entry into a iron. *Journal of the Electrochemical Society*. 112 (1965) 1025-1031.

[17] A. Lasia, D. Gregoire. General model of electrochemical hydrogen absorption into metals. *Journal of the Electrochemical Society*. 142 (1995) 3393-3399.

[18] M. A. V. Devanathan, L. Stachurski. Closure to "Discussion of a technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths". *Journal of the Electrochemical Society*. 111 (1964) 619-623.

[19] A. N. Frumkin, P. Delahay. Advances in electrochemistry and electrochemical engineering. *Interscience Publishers*. 3 (1963) 287-391.

- 
- [20] G. Zheng, B. N. Popov, R. E. White. Hydrogen-atom direct-entry mechanism into metal membranes. *Journal of the Electrochemical Society*. 142 (1995) 154-156.
- [21] N. Amokrane, C. Gabrielli, E. Ostermann, H. Perrot. Investigation of hydrogen adsorption-absorption on iron by EIS. *Electrochimica Acta*. 53 (2007) 700-709.
- [22] P. W. Atkins, Química Física. 6<sup>ta</sup> edición. Ediciones Omega, S. A. (1999) 726-754.
- [23] C. Brett, A. Oliveira, Electrochemistry: Principles, methods and applications. 1<sup>st</sup> edition. *Oxford University Press*. (1994) 82-85.
- [24] R. Masel, Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. 1<sup>st</sup> edition. *Wiley-Interscience Publication*. (1996) 150-156.
- [25] M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. *Proceedings of the Royal Society*. 270 (1962) 90-110.
- [26] J. Flis, T. Zakrosczymski, V. Kleshnya, T. Kobiela, R. Dus. Changes in hydrogen entry rate and in surface of iron during cathodic polarisation in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 44 (1999) 3989-3997.
- [27] M. H. Abd Elhamid, B. G. Ateya, H. W. Pickering. Effect of benzotriazole on the hydrogen absorption by iron. *Journal of the Electrochemical Society*. 144 (1997) 58-61.
- [28] D. L. Dull, K. Nobe. Hydrogen permeation and its inhibition in iron oxide cleaning solutions. *Corrosion NACE*. 35 (1979) 535-540.
- [29] C. Gabrielli, G. Martin, L. Mirkova, H. Perrot. Transfer function analysis of hydrogen permeation through a metallic membrane in a Devanathan cell II. Experimental approach to Iron. *Journal Electroanalytical Chemistry*. 590 (2006) 15-25.
- [30] P. C. Searson. Hydrogen evolution and entry in palladium at high current density. *Acta Metallurgica et Materialia*. 39 (1991) 2519-2525.

- 
- [31] C. Gabrielli, P. P. Grand, A. Lasia, H. Perrot. Investigation of hydrogen insertion in palladium using permeation transfer function techniques. *Journal Electroanalytical Chemistry*. 532 (2002) 121-131.
- [32] H. Inoue, T. Abe, C. Iwakura. Successive hydrogenation of styrene at a palladium sheet electrode combined with electrochemical supply of hydrogen. *Chemical Communications*. 1 (1996) 55, 56.
- [33] H. Inoue, K. Ueda, Y. Yoshida, S. Ogata, C. Iwakura. Chemical deposition of palladium black and its catalytic effect on hydrogenation of 2-octene. *Denki Kagaku*. 65 (1997) 1061-1065.
- [34] C. Iwakura, Y. Yoshida, H. Inoue. A new hydrogenation system of 4-methylstyrene using a palladinized palladium sheet electrode. *Journal of the Electrochemical Society*. 431 (1997) 43-45.
- [35] L. F. D'Elia C., J. Moncada, E. Lucena, Z. Puentes, K. Saavedra. Assisted electrochemical conversion of nitrogen heterocompounds using active hydrogen passing through a Pd membrane. A non conventional diesel and VGO hydrotreating option. *Fuel*. 90 (2011) 789-794.
- [36] J. Salager. Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y en medios porosos. En español. ULA. Facultad de ingeniería. Escuela de ingeniería química. Mérida-Venezuela. Cuaderno FIRP S122-N. *Versión #05*. (2002) 1-38.
- [37] J. Salager. Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del Arte. Parte A. Introducción y conceptos de formulación fisicoquímica. En español. ULA. Facultad de ingeniería. Escuela de ingeniería química. Mérida-Venezuela. Cuaderno S747-A. *Versión #05*. (2002) 1-19.
- [38] J. Salager. Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del Arte. Parte B. Introducción y conceptos de formulación fisicoquímica. En español. ULA. Facultad de ingeniería. Escuela de ingeniería química. Mérida-Venezuela. Cuaderno S747-B. *Versión #05*. (2002) 1-43.

- 
- [39] J. Salager. Surfactantes en solución acuosa. En español. ULA. Facultad de ingeniería. Escuela de ingeniería química. Mérida-Venezuela. Cuaderno S201-A Versión #05. (2002) 1-28.
- [40] J. Salager. El mundo de los surfactantes. En español. ULA. Facultad de ingeniería. Escuela de ingeniería química. Mérida-Venezuela. Cuaderno FIRP S311-A Versión #05. (2002) 1-37.
- [41] R. A. Flores A. Estudio comparativo del uso de mezcladores estáticos y dinámicos para la formulación de emulsiones W/O. [Informe de Pasantía como requisito parcial para optar al título de Ing. Químico]. Universidad Simón Bolívar. Sartenejas, Venezuela; Septiembre de 2010.
- [42] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman, Principios de análisis instrumental. 5<sup>ta</sup> edición, Editorial Mc. Graw Hill. (2001) 321-357, 409-412, 435, 481-506, 708.
- [43] J. Goldstein, D. Newbrury, P. Echlin, D. Joy, Ch. Fiori, E. Lifshin. Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis. 2<sup>nd</sup> edition. Plenum Press. (2000) 1-34.
- [44] R. Woods, A. J. Bard. Electroanalytical Chemistry. 2<sup>nd</sup> edition. M. Dekker. 9 (1977) 27-90.
- [45] D. A. J. Rand, R. Woods. Study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1 M sulphuric acid by cyclic voltammetry. *Journal Electroanalytical Chemistry*. 35 (1972) 209-218.
- [46] L. H. Dall'Antonia, G. Tremiliosi-Filho, G. Jerkiewicz. Influence of temperature on the growth of surface oxides on palladium electrodes. *Journal Electroanalytical Chemistry*. 502 (2001) 72-81.
- [47] J. P. Hoare. The effect of metal dissolution on the rest potential in the palladium-oxygen-acid system. *Journal of the Electrochemical Society*. 111 (1964) 610-615.
- [48] Fritsch. Analisette 22. Analizador de la distribución de tamaño de partícula. Tüb cert. Din en ISO 9001. Manual. [Página Web en línea]. Dirección: <http://www.fritsch.cn/Download/20059623230131.pdf>. Página web consultada el: 13/09/2010.

- 
- [49] Luis F. D'Elia Camacho, J. Moncada, J. Calderón, Z. Puentes, K. Saavedra. Effect of the chemical nature and concentration of palladium (II) precursors on the palladium deposition by atomic hydrogen electrochemically assisted. *International Journal of Hydrogen Energy*. (2011) doi:10.1016/j.ijhydene.2010.12.119.
- [50] Chemical equilibrium diagrams Medusa, de KTH Royal institute of technology. Reino Unido (UK). [Página Web en línea]. Dirección: <http://www.kemi.kth.se/medusa/>. Página web consultada el: 11/11/2010.
- [51] S. Laplante, S. L. Turgeon, P. Paquin. Effect of pH, ionic strength, and composition on emulsion stabilizing properties of chitosan in a model system containing whey protein isolate. *Food Hydrocolloids*. 19 (2005) 721–729.
- [52] R. García-Sánchez, J. Bettmer, L. Ebdon. Development of a new method for the separation of vanadium species and chloride interference removal using modified silica capillaries-DIN-ICP-MS. *Microchemical Journal*. 76 (2004) 161–171.
- [53] R. L. C. Bonné, P. Van Steenderen, J. A. Moulijn. Hydrogenation of nickel and vanadyl tetraphenylporphyrin in absence of catalyst a kinetic study. *Applied Catalysis A: General*. 206 (2001) 171-181.
- [54] A. J. García-López, R. Cuevas, J. Ramírez, J. Ancheyta, A. A. Vargas-Tah, R. Nares, A. Gutiérrez-Alejandre. Hydrodemetallation (HDM) kinetics of Ni-TPP over Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst. *Catalysis Today*. 107 (2005) 545–550.
- [55] G. P. Dechaine, M. R. Gray. Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen and implications for their selective removal. *Energy Fuels*. 24 (2010) 2795-2808.
- [56] G. J. Marroquin S. Formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados [Trabajo Especial de Grado para optar al título de Doctor en Tecnología Avanzada]. Instituto Politécnico Nacional. D. F., México; Noviembre de 2007.