

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**“REDUCCIÓN DE ESPECIES METÁLICAS DE V, Ni, Co y Mo CON HIDRÓGENO
ATÓMICO (H[•]) ELECTROQUÍMICAMENTE ADSORBIDO SOBRE SUPERFICIES DE
Pd Y NEGRO DE Pd”**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela por la Br. Jacqueline
Carolina Calderón Reyes, para optar al
título de Licenciada en Química.

Caracas, septiembre 2009

Yo Profesora Caribay Urbina, Investigadora del Centro de Microscopía Electrónica “Dr Mitsuo Ogura” 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:

“REDUCCIÓN DE ESPECIES METÁLICAS DE V, Ni, Co y Mo CON HIDRÓGENO ATÓMICO (H[•]) ELECTROQUÍMICAMENTE ADSORBIDO SOBRE SUPERFICIES DE Pd Y NEGRO DE Pd”.

Que presenta el Br. Jacqueline Carolina Calderón Reyes, 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 2008 y 2009, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 9 de octubre de 2009

Dra. Caribay Urbina

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: “REDUCCIÓN DE ESPECIES METÁLICAS DE V, Ni, Co Y Mo CON HIDRÓGENO ATÓMICO (H*) ELECTROQUÍMICAMENTE ADSORBIDO SOBRE SUPERFICIES DE Pd Y NEGRO DE Pd”. Presentado por la Br. Jacqueline Carolina Calderón Reyes, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dra. Caribay Urbina (Fac. Ciencias UCV)

Luis F. D’Elia Camacho (PDVSA Intevep)

Prof. Mary Lorena Araujo
(Jurado)

Prof. Edgardo Leal
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela y muy especialmente a la Facultad de Ciencias por haberme ofrecido la oportunidad de experimentar momentos enriquecedores durante mis años de carrera.

A PDVSA-Intevep por permitirme la realización de mi tesis en sus instalaciones y por los innumerables beneficios brindados.

A mi madre, María Reyes, por ser pilar fundamental en mi vida, quien con su grandísimo esfuerzo, dedicación e integridad ha forjado en mí valores humanos que me han convertido en el individuo que soy.

A Alberto Herrera por brindarme su calor humano y llenar mi universo de hermosas melodías, plasmando sonrisas y alegrías a todo mí ser. Gracias por todo tu apoyo.

Al Prof. Hugo Espaillat por ser mi tutor de vida, quien con su valiosa amistad y sabios consejos ha sabido guiarme a lo largo de mi carrera.

A mis tutores: Dr. Luis Felipe D'Elia y Prof. Caribay Urbina por formar en mí un pensamiento crítico, buscando la excelencia, apoyándome y retándome instructivamente en este largo y hermoso camino.

Al Lic. Jorge Moncada, Msc. Karolly Saavedra y a Msc Zogehil por ser generadores de discusiones valiosas en el área cuya meta general era la ampliación del conocimiento alentando al trabajo de calidad.

A mis amigos por los invaluable momentos de alegría, especialmente a Miguelangel León por su hermandad y verdadera amistad incondicional. A Jesús Romero, Jessica Nava, Eloy Zancudo, María Camero, Fabiola Gil, Janeth Mendoza, Julián Rueda, Irving Marquéz, ustedes fueron complemento indispensable en mi vida universitaria.

A mis compañeros tesistas de PDVSA-Intevep por ser parte del día a día, haciendo de esta experiencia un aprendizaje fundamentado en el compañerismo. Especialmente a Anita Javier, Karely Camejo, Eva Lucena, Daynellys Rodríguez, Rosant Rojas y Reinaldo Henríquez.

A todos lo que de uno u otra forma colaboraron con la realización de este gran sueño, un millón de gracias!!!

Jacqueline Calderón Reyes

Resumen

Se estudió la reactividad del hidrógeno atómico ($H^\bullet$) electroquímicamente adsorbido sobre superficies de paladio y negro de Pd en la reducción de especies metálicas de níquel, cobalto, molibdeno y vanadio. El $H^\bullet$ generado electroquímicamente permea a través de la membrana de paladio y reacciona con el precursor metálico. Fue demostrado la alta capacidad catalítica del negro de Pd respecto al Pd. El negro de Pd fue preparado por reducción química con $H^\bullet$ de una solución $PdCl_2$ 0,02 M en HCl 0,1 M. En las reacciones de reducción vía permeación de hidrógeno, se realizó una serie de experimentos con el fin de establecer las condiciones experimentales que permitan optimizar el proceso de reducción asistida electroquímicamente con $H^\bullet$. En estos ensayos fue observado que las reacciones de reducción con $H^\bullet$ se ven fuertemente influenciadas por la densidad de corriente aplicada, la temperatura, el tiempo de descarga de $H^\bullet$ y el flujo de reactivos, ya que estos parámetros podrían estar determinando la cantidad de hidrógeno atómico disponible para la reacción. La potencialidad del $H^\bullet$ ha sido evidenciada tanto en la reducción de especies metálicas sencillas, así como también en la reducción de sistemas más complejos como lo son las metaloporfirinas, en este caso la meso-tetrafenilporfirina de vanadilo (VOTPP) y meso-tetrafenilporfirina de níquel (NiTPP). Puesto que se ha comprobado la reactividad de $H^\bullet$ para la reducción de metales, su aplicación se enfoca al desarrollo de nuevas tecnologías destinadas a la extracción de metales contenidos en fracciones de crudos, permitiendo el mejoramiento de los mismos de manera eficiente, sencilla, rentable y amigable al ambiente (comparado con los esquemas convencionales de refinación). Adicionalmente, la modificación de membranas de permeación con depósitos metálicos que presentan actividad catalítica es de interés en reacciones fundamentadas en el uso de hidrógeno atómico.

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	ANTECEDENTES	3
2.1	Metales en el crudo	3
2.2	Deposición de metales	6
2.3	Generación electroquímica de hidrógeno.....	11
2.4	Difusión o permeación de hidrógeno.....	18
2.5	Reactividad de $H^{\bullet}$ permeado a través de la membrana de Pd	27
3.	TÉCNICAS Y MÉTODOLÓGÍAS INSTRUMENTALES	33
3.1	Espectroscopía de absorción molecular UV-Visible	33
3.2	Espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado.....	34
3.3	Cromatografía de líquidos de alta resolución	35
3.4	Microscopía electrónica de barrido acoplado a espectroscopía de energía dispersiva de rayos X	36
3.5	Determinación electroquímica de área superficial.....	37
4.	OBJETIVOS	40
4.1	Objetivo general	40
4.2	Objetivos específicos.....	41
5.	PARTE EXPERIMENTAL.....	42
5.1	Preparación del negro de paladio.....	42
5.2	Evaluación electroquímica del área superficial efectiva de paladio	43
5.3	Reducción de especies metálicas con hidrógeno atómico ($H^{\bullet}$)	44
5.3.1	Reducción de especies metálicas de níquel y cobalto con $H^{\bullet}$	44
5.3.2	Reducción de especies metálicas de vanadio y molibdeno con $H^{\bullet}$	45
5.3.3	Reducción de metaloporfirinas de níquel y vanadio con $H^{\bullet}$	45
5.4	Carga-permeación-descarga de $H^{\bullet}$ en membranas de Pd	47

6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
6.1	Reducción de especies metálicas de níquel con $H^{\bullet}$ permeado a través de superficies de Pd	49
6.1.1	Efecto del área superficial efectiva de Pd.....	49
6.1.1.1	Carga-permeación-descarga de $H^{\bullet}$ en membranas de Pd y sus modificaciones.....	56
6.1.2	Efecto de la densidad de corriente catódica ($-j_c$) aplicada en la generación de $H^{\bullet}$ para la reducción del ión complejo $[NiCl_4]^{2-}$	61
6.1.3	Efecto de la concentración de níquel en la reducción del complejo precursor con $H^{\bullet}$ permeado a través de superficies de negro de Pd.....	65
6.1.4	Efecto de la temperatura en la reducción de $[NiCl_4]^{2-}$ con $H^{\bullet}$	67
6.1.5	Efecto del tiempo de reacción en la reducción de $[NiCl_4]^{2-}$ con $H^{\bullet}$	69
6.1.6	Efecto del flujo de reactivos en la reducción de $[NiCl_4]^{2-}$ con $H^{\bullet}$	72
6.1.7	Efecto del medio de reacción en la reducción de especies metálicas de níquel con $H^{\bullet}$ permeado a través de superficies de negro de Pd	73
6.2	Reducción de especies metálicas de cobalto con $H^{\bullet}$ permeado a través de superficies de Pd y negro de Pd	75
6.2.1	Efecto del área superficial efectiva	75
6.2.2	Efecto de la densidad de corriente catódica ($-j_c$) aplicada para la generación de $H^{\bullet}$ en la reducción de $[CoCl_4]^{2-}$	78
6.2.3	Efecto de la concentración de cobalto en la reducción del complejo precursor con $H^{\bullet}$ permeado a través de superficies de negro de Pd.....	80
6.2.4	Efecto de la temperatura en la reducción $[CoCl_4]^{2-}$ con $H^{\bullet}$	82
6.2.5	Efecto del tiempo de reacción en la reducción $[CoCl_4]^{2-}$ con $H^{\bullet}$	83
6.2.6	Efecto del flujo de reactivos en la reducción de $[CoCl_4]^{2-}$ con $H^{\bullet}$	84
6.2.7	Efecto del medio de reacción en la reducción de especies metálicas de cobalto con $H^{\bullet}$	85

6.3	Reducción de especies metálicas de molibdeno con $H^{\bullet}$ permeado a través de superficies de negro de Pd	87
6.4	Reducción de especies metálicas de vanadio con $H^{\bullet}$ permeado a través de superficies de negro de Pd	90
6.5	Estudio comparativo de la reducción de especies metálicas de níquel, cobalto, molibdeno y vanadio con $H^{\bullet}$	94
6.6	Reducción de metaloporfirinas con $H^{\bullet}$ permeado a través de negro de Pd	98
7.	CONCLUSIONES	106
8.	RECOMENDACIONES	108
9.	REFERENCIAS	110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Ejemplo de un complejo tetrafenilporfirínico (M=especie metálica).....	3
Figura 2.	Complejos metálicos tetradentados no porfirínicos presentes en el crudo	5
Figura 3.	Estructura de una molécula de porfina	9
Figura 4.	Formación del grupo de coordinación ecuatorial de una porfirina monometálica. a) Metalización, b) Desmetalización.....	10
Figura 5.	Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido y su equivalente en un sólido con especies adsorbidas.....	13
Figura 6.	Representación esquemática general del proceso de adsorción- absorción del $H^{\bullet}$ en membrana metálica en medio ácido	15
Figura 7.	Sitios de adsorción para superficies de Pd: (a) (111), (b) (100) y (c) (110).....	17
Figura 8.	Mecanismos de difusión de especies en redes cristalinas. a) Difusión sustitucional y b) Difusión intersticial	20
Figura 9.	Representación de la celda Devanathan-Stachursky para la permeación de hidrógeno a través de una membrana de Pd.....	23
Figura 10.	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 μm de grosor	24
Figura 11.	Curva de permeación y descarga para un membrana de Pd	25
Figura 12.	Depósitos de negro de Pd obtenidos a diferentes tiempos de polarización a) 0 min, b) 10 min, c) 20 min, d) 40 min, e) 60 min. Densidad de corriente 10 mA. cm^{-2}	28
Figura 13.	Perfil de producción de etiltolueno empleando membranas de Pd con diferentes cantidades de depósitos de negro de Pd.....	29

Figura 14. Ilustración esquemática para la hidrogenación de 4-metilestireno sobre una membrana de negro de Pd	29
Figura 15. Corriente de oxidación de $H^{\bullet}$ permeado como función de la cantidad de depósitos de Pt, Au y negro Pd	31
Figura 16. Eficiencia de corriente para la producción de 4-etiltolueno como función de la cantidad de Pt, Au y negro Pd depositado.	32
Figura 17. Perfil de voltametría cíclica para un electrodo de Pd en H_2SO_4 0,5 M entre 0,4-0,8 V vs EEH a 25 °C y $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	39
Figura 18. Sistema empleado para la preparación de negro de Pd.....	42
Figura 19. Celda electroquímica empleada para la determinación de área superficial efectiva del electrodo de Pd	43
Figura 20. Sistema empleado para la reducción de metaloporfirinas con $H^{\bullet}$	46
Figura 21. Celda electroquímica y montaje experimental usado para la carga-permeación-descarga de $H^{\bullet}$	48
Figura 22. Espectros UV-Visible del $NiCl_2\cdot 6H_2O$ disuelto en solución acuosa y en HCl	50
Figura 23. Voltagramas cíclico de Pd (antes y después de reacción de $[NiCl_4]^{2-}$ con $H^{\bullet}$, $(5,29\pm 0,01)\text{ mM}$, $-1,92\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y 25 °C) en H_2SO_4 0,5 M, $25\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	51
Figura 24. Voltagramas cíclicos de negro de Pd y negro de Pd modificado con Ni (reacción llevada a cabo a $(5,29\pm 0,01)\text{ mM}$, $-1,92\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y 25 °C) en H_2SO_4 0,5 M, $25\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	52
Figura 25. a) Lámina de Pd b) Lámina de Pd con depósito de negro de Pd (Pd/Pd)	54
Figura 26. Voltagramas cíclicos de: a) Negro de Pd modificado con Ni, en NaOH 0,1 M, 2 mVs^{-1} y b) Reportado para Pd-Ni para una concentración de Ni de 30% en LiOH 0,1 M a 20 mVs^{-1}	55

Figura 27. a) Región de la superficie de negro de Pd empleada para el análisis elemental por EDX b) Espectro de EDX obtenido para la superficie de negro de Pd luego de reacción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$, sólo fue posible detectar la presencia de Pd.	56
Figura 28. Perfiles de carga-permeación-descarga de $\text{H}^\bullet$ en membranas de Pd, Pd/Pd y Pd/Pd modificado con Ni a $-1,92\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	57
Figura 29. Perfiles de carga-permeación-descarga a $-1,92\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en membranas de Pd con y sin modificaciones a tiempos cortos a) Carga b) Descarga	59
Figura 30. Perfiles de carga-permeación-descarga de $\text{H}^\bullet$ a través de superficies de negro de Pd modificadas con Ni. a) altas densidades de corriente y b) bajas densidades de corriente	60
Figura 31. Moles de $\text{H}^\bullet_{\text{generado}}$, calculados a partir de la ley de Faraday, y $\text{H}^\bullet_{\text{disponible}}$ a diferentes $-j_c$ para una membrana de Pd con depósito de negro de Pd	63
Figura 32. Efecto de $-j_c$ para la generación de $\text{H}^\bullet$ en la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ y disminución del área efectiva de Pd para la reacción llevada a cabo a $(5,29\pm0,01)\text{mM}$, 90 min y 25°C	64
Figura 33. Efecto de la concentración de níquel en la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ y disminución de área del negro de Pd para la reacción llevada a cabo a $-1,92\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 90 min y 25°C	66
Figura 34. Efecto del tiempo de reacción en la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ $(5,29\pm0,01)\text{mM}$ con $\text{H}^\bullet$ para la reacción llevada a cabo a $-1,92\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y 25°C	70
Figura 35. Depósitos de negro de Pd a 10000x luego de la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ a tiempos de reacción de a) 30min b) 90 min c) 180 min y d) 360 min	71

Figura 36. EDX realizado a la superficie de negro de Pd modificada con Ni para la reacción por 360 minutos	71
Figura 37. Espectros UV-Visible del $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disuelto en solución acuosa y en HCl	76
Figura 38. Voltagramas cíclico de Pd (antes y después de reacción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ a $(4,97 \pm 0,01)$ mM, $-1,92 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y 25°C) en H_2SO_4 0,5 M, $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	77
Figura 39. Voltagramas cíclicos de negro de Pd y negro de Pd modificado con Co $((4,97 \pm 0,01)$ mM, $-1,92 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y 25°C) en H_2SO_4 0,5 M y $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	78
Figura 40. Efecto de la corriente aplicada para la generación de $\text{H}^\bullet$ en la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ $(4,97 \pm 0,01)$ mM llevada a cabo a, 90 min y 25°C	79
Figura 41. Efecto de la concentración de cobalto en la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ para la reacción llevada a cabo a $-1,92 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 90 min y 25°C	81
Figura 42. Efecto del tiempo de reacción en la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ $(4,97 \pm 0,01)$ mM con $\text{H}^\bullet$ para la reacción llevada a cabo a $-1,92 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y 25°C	84
Figura 43. Espectros UV-visible del CoCl_2 disuelto en soluciones de HCl, NH_3 y EDTA.....	86
Figura 44. Espectros UV-Visible de las especies de molibdeno en soluciones de HCl, NH_3 y EDTA.....	88
Figura 45. Espectros UV-Visible de las especies de vanadio en soluciones de HCl, NH_3 y EDTA.....	91
Figura 46. a y b) Negro de Pd. c y d) Negro de Pd modificado con vanadio en medio ácido a $-1,92 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 360 min y 25°C	93

Figura 47. Espectro de EDX realizado a los depósitos superficiales obtenidos sobre el negro de Pd después de la reacción de $H^\bullet$ con especies de vanadio en medio ácido a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 360 min y 25°C	93
Figura 48. Negro de Pd a 10000x luego de reacción de $H^\bullet$ con las especies metálicas en medio ácido de a) Ni, b) Co, c) Mo y d) V . Reacciones llevadas a cabo a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 360 min y 25°C	95
Figura 49. Perfiles de permeación de $H^\bullet$ a través de membranas de negro de Pd modificadas con a) Ni, b) Co, c) Mo y d) V obtenido para reacciones a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 360 min, 25°C	97
Figura 50. Voltragramas cíclicos de Pd antes y después de reacción de $H^\bullet$ con metaloporfirinas a) VOTPP y b) NiTPP	100
Figura 51. a, b, c) Superficie de negro de Pd para aumentos de 1000x, 10000x y 20000x antes de reacción. d, e, f) Después de reacción de $H^\bullet$ con VOTPP. g, h, i) Después de reacción de $H^\bullet$ con NiTPP	101
Figura 52. Espectros de EDX obtenidos al analizar la superficie de negro de Pd luego de reacción de $H^\bullet$ con metaloporfirinas. a) VOTPP b) NiTPP.....	101
Figura 53. Macrociclos porfirinicos reducidos. a) Clorina b) Florina	102
Figura 54. Espectros UV-Visible de NiTPP antes y después reacción con $H^\bullet$	104
Figura 55. Espectros UV-Visible de VOTPP antes y después reacción con $H^\bullet$	105

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Bandas de absorción UV-visible del $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{NiCl}_4]^{2-}$	50
Tabla 2.	Áreas y factores de rugosidad de superficies de Pd y negro de Pd	54
Tabla 3.	Eficiencias de permeación de $\text{H}^\bullet$ para membranas de Pd, Pd/Pd y Ni/Pd/Pd a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$	58
Tabla 4.	Eficiencia de permeación de $\text{H}^\bullet$ a través de depósitos de negro de Pd modificado con Ni a diferentes densidades de corriente.	61
Tabla 5.	Efecto de la densidad de corriente catódica aplicada para la generación de $\text{H}^\bullet$ en la reducción del complejo precursor de Ni ($[\text{NiCl}_4]^{2-}$) ($5,29 \pm 0,01$) mM, 90 min y 25°C	62
Tabla 6.	Efecto de la concentración del complejo precursor frente a la reducción con $\text{H}^\bullet$. $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 90 min y 25°C	65
Tabla 7.	Efecto de la temperatura en la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$. ($5,29 \pm 0,01$) mM, $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ y 90 min.	68
Tabla 8.	Efecto del tiempo de reacción en la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ($5,29 \pm 0,01$) mM con $\text{H}^\bullet$, a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$	70
Tabla 9.	Efecto del flujo de reactivos en la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$. ($5,29 \pm 0,01$) mM, $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 25°C	72
Tabla 10.	Reducción de los complejos precursores de Ni con $\text{H}^\bullet$ a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 90 min y 25°C	74
Tabla 11.	Bandas de absorción UV-visible del $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{CoCl}_4]^{2-}$	76
Tabla 12.	Efecto de la densidad de corriente aplicada en la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ sobre superficies de negro de Pd. ($4,97 \pm 0,01$) mM, 90 min y 25°C	79
Tabla 13.	Efecto de la concentración de CoCl_2 en la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ sobre superficies de negro de Pd	81

Tabla 14. Efecto de la temperatura en la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$. (4,97 $\pm$ 0,01) mM, -1,92mA.cm ⁻² y 90 min.....	82
Tabla 15. Efecto del tiempo de reacción en la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$. (4,97 $\pm$ 0,01) mM, -1,92mA.cm ⁻² y 25 °C	83
Tabla 16. Efecto del flujo de reactivos en la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$. (4,97 $\pm$ 0,01) mM, -1,92 mA.cm ⁻² , 25 °C	85
Tabla 17. Efecto del ambiente químico en la reducción de especies de cobalto con $\text{H}^\bullet$	87
Tabla 18. Efecto del ambiente químico en la reducción de especies de molibdeno con $\text{H}^\bullet$	89
Tabla 19. Efecto del ambiente químico en la reducción de especies de vanadio con $\text{H}^\bullet$	92
Tabla 20. Reducción de especies de Ni, Co, Mo y V con $\text{H}^\bullet$ para la reacción llevada a cabo a -1,92 mA.cm ⁻² , 25 °C y 360 min.....	94
Tabla 21. Eficiencias de permeación de $\text{H}^\bullet$ en superficies de negro de Pd modificadas en reacciones a -1,92 mA.cm ⁻² , 360 min, 25 °C	96
Tabla 22. Permeabilidad de $\text{H}^\bullet$ en níquel, cobalto, molibdeno y vanadio.	97
Tabla 23. Reducción de NiTPP y VOTPP con $\text{H}^\bullet$ en CH_2Cl_2 . -1,92mA.cm ⁻² , 25 °C, 24 horas y 0,9 mL.min ⁻¹	98
Tabla 24. Reducción de NiTPP y VOTPP con $\text{H}^\bullet$ en CHCl_3 . -1,92mA.cm ⁻² , 25 °C, 48 horas y 0,9 mL.min ⁻¹	99

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Absorbancia/u.a
A_{ef}	Área superficial efectiva/cm ²
A_{ef}^*	Área superficial efectiva final/cm ²
A_g	Área geométrica/cm ²
b	Camino óptico/cm
c	Concentración/mol.L ⁻¹
[C]	Concentración de metaloporfirina
C_0	Concentración de hidrógeno absorbido
C_{max}	Concentración máxima de hidrógeno
C_H	Concentración de hidrógeno
Δc	Diferencia de concentración molar
Co/Pd/Pd	Negro de Pd modificado con Co
D	Coeficiente de difusión /cm ² .s ⁻¹
D_0	Factor de frecuencia
D_H	Coeficiente de difusión de hidrógeno/cm ² .s ⁻¹
D_{H-Ni}	Coeficiente de difusión de H [•] en Pd/cm ² .s ⁻¹
D_{H-Pd}	Coeficiente de difusión de H [•] en Pd/cm ² .s ⁻¹
E	Potencial/V
E_a	Energía de activación/Jmol
E_φ	Energía de activación para la permeación J.mol
ECS	Electrodo de Calomel Saturado
EDX	Espectroscopía de Dispersión de Rayos X
EEH	Electrodo Estándar de Hidrógeno
ΔG	Cambio de energía libre de Gibbs
ΔH	Cambio de entalpía
H [•]	Hidrógeno atómico

$H^{\bullet}_{abs}$	Hidrógeno atómico absorbido
$H^{\bullet}_{ads}$	Hidrógeno atómico adsorbido
$H^{\bullet}_{disponible}$	Hidrógeno atómico disponible
$H^{\bullet}_{generado}$	Hidrógeno atómico generado
$H^{\bullet}_{seno}$	Hidrógeno atómico entrante
HDM	Hidrodesmetalización
HDS	Hidrodesulfuración
$H_2(P)$	Porfina
H_2TPP	Meso-tetrafenilporfirina
i_p	Corriente de permeación/mA
i_p^0	Corriente de permeación inicial/mA
i_p^{∞}	Corriente de permeación en el estado estacionario/mA
J	Flujo de especies
j	Densidad de corriente/mA.cm ⁻²
$-j_c$	Densidad de corriente anódica/mA.cm ⁻²
$-j_p^{\infty}$	Densidad de corriente estacionaria/mA.cm ⁻²
L	Ligando
ℓ	Longitud de la membrana
M	Metal
[M]	Concentración de especie metálica
M^{Z+}	Ión metálico
ML_n	Complejo metálico
MEB	Microscopía electrónica de barrido
[Mo]	Concentración de molibdeno
Mo/Pd/Pd	Negro de Pd modificado con Mo
NiTPP	Meso-tetrafenilporforina de níquel
Ni/Pd/Pd	Negro de Pd modificado con Ni
P	Haz resultante

P_0	Haz incidente
$(P)^{-2}$	Dianión porfirínico
P_H	Presión parcial de hidrógeno
Pd/Pd	Negro de Pd
Q	Energía de activación para la difusión/J.mol ⁻¹
Q_{pc}	Carga asociada al pico de reducción/C
Q_{PdO}	Carga asociada al pico de reducción de PdO/mC
R	Constante de gases/J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
S	Factor de rugosidad
ΔS	Cambio de entropía
S_H	Constante de Sievert
T	Temperatura
t	Tiempo
T	Tramitancia
$[V]$	Concentración de vanadio
VC	Voltametría Cíclica
VOTPP	Meso-tetrafenilporfirina de vanadilo

Símbolos griegos

β	Constante de formación
δ	Espesor de la membrana
ε	Coeficiente de absortividad molar
θ	Fracción de superficie cubierta
ρ	Eficiencia de permeación de H [•]
φ	Permeabilidad/mol. m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ^{-1/2}

1. INTRODUCCIÓN

Existe un gran número de investigaciones sobre las reacciones de hidrogenación asistidas electroquímicamente de varios compuestos orgánicos insaturados empleando membranas de paladio (Pd) como superficies activas [1,2,3,4,5]. El concepto, a grosso modo, involucra la reacción entre el hidrógeno atómico generado electroquímicamente (a partir de la electrólisis del agua) y el compuesto orgánico a transformar. El paladio, al igual que otros metales pertenecientes al grupo de platino, exhibe alta actividad catalítica ante varios procesos electroquímicos, tales como: reacción de evolución de hidrógeno [6], adsorción-absorción de hidrógeno [7] y reducción de compuestos orgánicos simples o especies metálicas [5]. En general, dichas reacciones son favorablemente influenciadas por la modificación de la superficie de la membrana de Pd con un depósito de alta área superficial, llamado negro de Pd [1,2,3,4,5]. Las siguientes reacciones resumen los procesos anteriormente mencionados:

- Generación electroquímica de hidrogeno atómico ($H^\bullet$)



- Permeación o difusión de $H^\bullet$ en el electrodo o membrana de Pd



- Reacción del $H^\bullet$ con una especie metálica



Basado en la reactividad de $H^{\bullet}$ para la reducción o deposición química de metales, se ha reportado un concepto que enfoca su aplicación en la extracción de metales contenidos en fracciones de crudo: desmetalización de cargas de hidrocarburos asistida por la permeación de hidrógeno atómico generado electroquímicamente [8]. Este nuevo concepto ofrece una alternativa tecnológica no convencional para el mejoramiento de crudos de manera eficiente, sencilla, rentable y amigable al ambiente, comparado con los esquemas convencionales de refinación: destilación atmosférica, destilación al vacío e hidrotratamiento. Los procesos de hidrotratamiento se aplican para la hidrodeshmetalización (HDM), hidrogenación de olefinas y eliminación de azufre-nitrógeno-oxígeno. Dichas reacciones se ven negativamente influenciadas por el envenenamiento de los catalizadores provocado, entre otros factores, por la deposición de metales presentes en la carga, además involucran altas temperaturas y presiones elevadas de hidrógeno, lo que se traduce en complicaciones operacionales y altos costos [9].

La potencialidad de la reducción de especies metálicas con hidrógeno atómico sobre superficies de Pd ha sido probada [5,8], siendo imprescindible la generación de conocimiento básico y fundamental sobre las variables que afectan el proceso para ajustar y optimizar sus aplicaciones potenciales en procesos de HDM no convencionales. Específicamente, se pretende establecer el comportamiento de V, Ni, Co y Mo según el ambiente químico que los rodea, en otras palabras definir la reactividad del hidrógeno atómico según la naturaleza de la especie metálica acomplejada presente en solución. Por otra parte, la información fundamental será el pilar primordial que sustente la metodología de preparación de membranas de Pd modificadas con metales, las cuales podrían usarse en reacciones asistidas por la permeación de hidrógeno atómico generado electroquímicamente. Todo esto con la finalidad de modificar la naturaleza química de la superficie de la membrana de Pd y por ende su reactividad.

2. ANTECEDENTES

2.1 Metales en el crudo

El crudo contiene ciertos metales, cuya cantidad varía según el yacimiento de algunas partes por millón a más de 1000 ppm, encontrándose generalmente sodio, potasio, litio, calcio, estroncio, cobre, plata, vanadio, manganeso, plomo, estaño, cobalto, titanio, oro, cromo y níquel; entre estos metales los más abundantes e indeseables (desde el punto de vista catalítico) son vanadio y níquel ya que fomentan reacciones de deshidrogenación en las cargas de hidrocarburos. Con algunas excepciones el contenido de vanadio es mucho mayor que el de níquel, dependiendo del origen del petróleo la concentración de vanadio varía entre 0,1 ppm y 1200 ppm, mientras que el níquel comúnmente varía de trazas a 150 ppm [10]. Los metales se encuentran en el petróleo en dos importantes grupos, las metaloporfirinas (Figura 1) y los metales no porfirínicos.

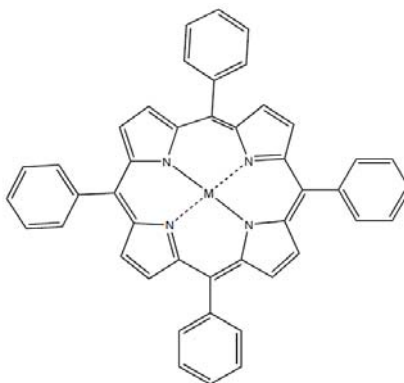


Figura 1. *Ejemplo de un complejo tetrafenilporfirínico (M=especie metálica)*

El macrociclo del anillo porfirínico, que conforma las metaloporfirinas, está compuesto por cuatro anillos de pirrol intercalados por un metileno, y en el centro de este anillo se sitúa el átomo metálico. En toda la estructura porfirínica se encuentra un sistema de

enlaces conjugados, aspecto que la hace rígida y le confiere alta estabilidad; esta conjugación macrocíclica es la responsable de la banda intensa de absorción (característica de estas moléculas) en el UV-Visible cerca de 400 nm seguida por otras bandas de absorción más débiles entre 450 nm y 700 nm.

Las metaloporfirinas presentes en el crudo, se originaron de las clorofilas y la hemoglobina [10]. Las reacciones de transformación de las clorofilas se pueden explicar tomando en consideración que el ambiente en los depósitos marinos es reductor, y que las condiciones de presión y temperatura en la prehistoria eran severas. La presencia de níquel y vanadio se explica, teniendo en cuenta que los metales que se encuentran en las aguas marinas son producto de la acumulación de organismos marinos que contienen estos metales.

Por otra parte, las estructuras no porfirínicas incluyen modificaciones o alteraciones de la estructura porfirínica y productos de degradación de porfirinas. La otra clase mayor de metales no porfirínicos la constituyen los complejos tetradentados con ligandos múltiples (Figura 2), estos ligandos pueden ser la combinación de cuatro átomos de N, S y O. Esta clase de complejos están constituidos por moléculas de resina polares y se forman de láminas asfálticas asociados con enlaces π - π . El origen de estos compuestos no porfirínicos de Ni y V es desconocido, se cree que se incorporaron en la estructura asfáltica de fuentes de materia orgánica, reemplazando otros cationes metálicos en los asfaltenos o que se incorporaron por complejación en fase sólida o líquida durante la maduración del petróleo. Los compuestos no porfirínicos comprenden del 50 al 80 % del total de vanadio presente, habitualmente en las fracciones asfálticas [11].

Generalmente, los productos del petróleo obtenidos en el proceso de extracción no son suficientes en calidad ni en cantidad para los requerimientos actuales (depende de la

naturaleza fisicoquímica del crudo). Los metales en el crudo limitan su comercialización y pueden causar problemas en la refinación; por ello el crudo es tratado frecuentemente para remover la gran cantidad de metales que contiene, comprendiendo dicho tratamiento procesos que esencialmente se basan en fenómenos catalíticos.

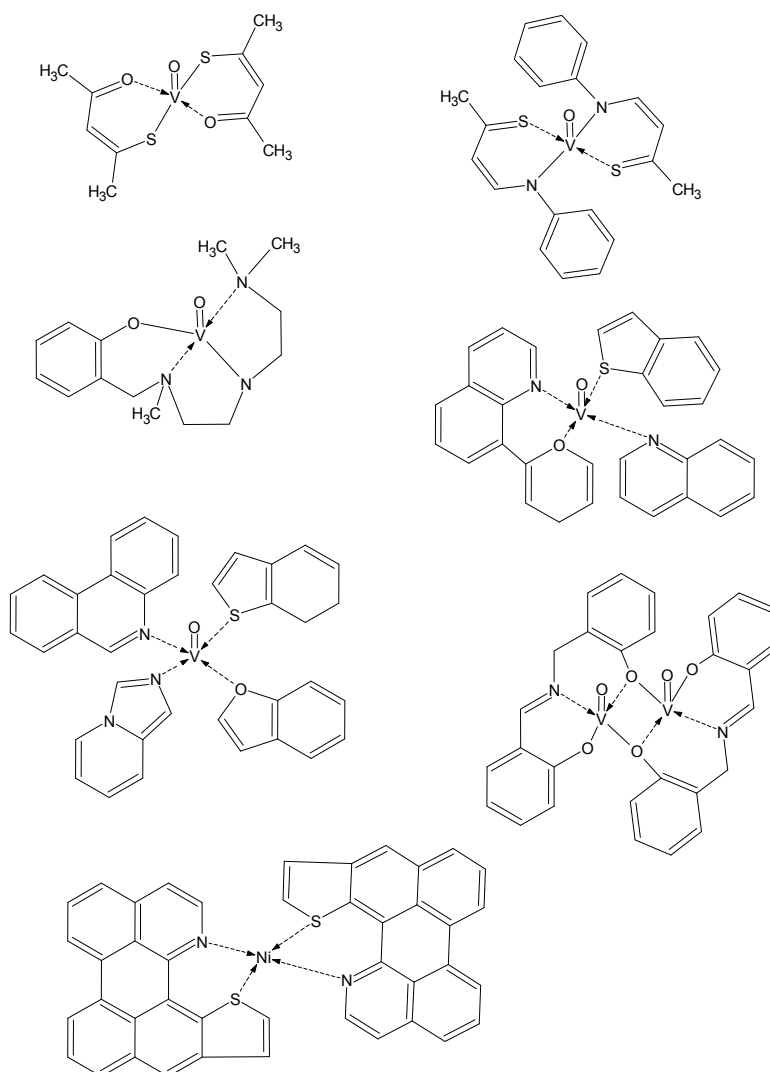


Figura 2. *Complejos metálicos tetradentados no porfirínicos presentes en el crudo*

El hidrotratamiento catalítico es un proceso de hidrogenación usado para remover compuestos que contienen nitrógeno, azufre, oxígeno o metales que acompañan a las

moléculas de hidrocarburos. Estos compuestos influyen desfavorablemente en equipos y catalizadores empleados en las refinerías, así una reducción en la cantidad de metales en el petróleo es llevado a cabo por los procesos de hidrodesmetalización (HDM); donde las moléculas que contienen los metales pierden estos átomos por reacciones de hidrogenación. Sin embargo, los productos de HDM pueden acumularse en los poros del catalizador causando la formación de depósitos que bloquean el acceso a los sitios catalíticos y como consecuencia una pérdida progresiva de la actividad catalítica [12]. En general, los procesos de hidrotratamiento catalítico involucran altas temperaturas y presiones elevadas de hidrógeno, lo que en algunas ocasiones pueden representar problemas operacionales y altos costos [9].

2.2 Deposición de metales

La deposición de metales tiene una gran importancia práctica en tecnologías modernas, especialmente en la producción de nuevos materiales para aplicaciones electrónicas, recubrimiento, materiales resistentes a la corrosión, aplicaciones médicas, entre otras. La deposición juega un papel importante en el desarrollo de tecnologías, particularmente esto es cierto en áreas donde se emplean métodos con diferentes parámetros de operación tales como temperatura, pH y densidad de corriente; los cuales influyen en la estructura de los diferentes depósitos. Los metales del grupo de platino, en el que se puede destacar el paladio, son conocidos como buenos catalizadores para varias reacciones químicas y electroquímicas; así la producción de tales catalizadores con intervalo de tamaño de partículas y características superficiales específicas es de gran importancia. La reducción de sales de metales preciosos al estado metálico es un tópico de interés en el área de nanopartículas, las cuales son usadas como electrocatalizadores en ciertas reacciones químicas, por ejemplo nanopartículas de platino son empleadas como electrocatalizador para la oxidación de

una gran variedad de moléculas utilizadas como combustibles en las celdas de combustibles.

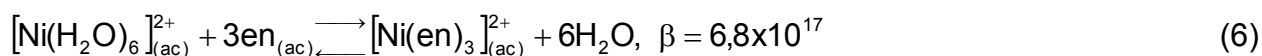
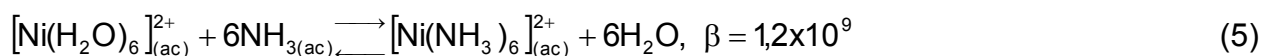
La deposición de metales puede realizarse química o electroquímicamente, claramente dichos procesos difieren en las vías de reducción del metal. La electrodeposición es una metodología versátil en la cual un recubrimiento metálico de grosor deseado puede ser obtenido sobre la superficie de otro material por la aplicación de un potencial o corriente eléctrica adecuada una solución que contenga un determinado ión metálico o su complejo. Por el contrario, la deposición química está definida como un proceso autocatalítico de deposición de un metal en la ausencia de una fuente de corriente externa, los depósitos se obtienen por la reducción química del ión metálico o su complejo por los electrones suministrados por un agente reductor.

La deposición de metales no es un simple proceso químico o electroquímico aislado, sino que está íntimamente relacionado con la química de coordinación del ión metálico; así la reducción de especies metálicas está influenciada por el ambiente químico que lo rodea. En presencia de ligandos con una fuerte tendencia a formar complejos, la concentración del ión libre en solución es baja, por lo que la reducción del metal compite con la afinidad del ión metálico (M^{z+}) por el ligando (L), lo cual viene determinado por la constante de formación β_n del complejo:



Dependiendo del tipo de ligando, la estabilidad de un complejo metálico vendrá determinada por la interacción metal-ligando y reflejada en su constante de formación. Ligandos como el NH_3 y H_2O conocidos como ligandos monodentados, pueden ocupar un sólo sitio en la esfera de coordinación; ciertos ligandos denominados polidentados

tienen dos o más átomos donadores capaces de coordinarse simultáneamente a un ión metálico. Estos ligandos se conocen también como agentes quelatantes; un ligando de este tipo es la etilendiamina (en, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) el cual tiene dos átomos de nitrógeno con pares de electrones no compartidos. Estos átomos donadores están lo suficientemente separados como para que el ligando pueda envolver el ión metálico y los dos átomos de nitrógeno se enlacen simultáneamente al metal en posiciones adyacentes. El ión EDTA^{4-} etilendiaminotetraacetato, es un importante ligando polidentado con seis átomos donadores, este ión puede envolver el ión metálico usando sus átomos donadores. En general, los ligandos quelatantes forman complejos más estables que los ligandos monodentados afines; por ejemplo las constantes de formación de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ y de $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ que se muestran en las ecuaciones, ilustran esta observación [13].



Aunque el átomo donador es nitrógeno en ambos casos, el $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ tiene una constante de formación de 10^8 veces más grande que la del $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; la magnitud generalmente mayor de las constantes de formación de los ligandos polidentados, en comparación con los ligandos monodentados correspondientes, se conoce como efecto quelato. El valor de la constante de formación para complejos quelatados indica su alta estabilidad y el potencial de reducción de estas especies de complejos es más negativo que el necesario para la evolución de hidrógeno, en otras palabras más difíciles de reducir o depositar. El efecto estabilizante es el resultado de varios factores como el incremento en la rigidez de la molécula, probabilidad de unión del ligando, entre otros factores.

Sin embargo, hay ciertas condiciones que se deben de cubrir para que el efecto estabilizante sea apreciable, de no cumplirse el compuesto quelato podría ser muy inestable o no existir. El requisito más evidente es que los anillos que se formen no deben estar muy tensionados, un anillo con muy pocos átomos producirá una gran tensión y por lo tanto una ruptura muy fácil. Para compuestos de coordinación de la primera serie de transición (del Sc al Zn), con ligandos de átomos relativamente pequeños, los anillos más estables son los de cinco átomos (incluyendo al metal); sin embargo, hay numerosos casos de anillos de cuatro y seis átomos que forman compuestos muy estables.

Entre los agentes quelatantes más importantes de la naturaleza se encuentran los derivados de la molécula de porfina (Figura 3). Las porfirinas se derivan formalmente de la sustitución de la porfina en algunas o todas las posiciones periféricas con diversos grupos sustituyentes. Estos ligandos son especialmente importantes porque se encuentran en la naturaleza, conteniendo componentes metálicos, ejemplos de estos macrociclos son la clorofila, hemoglobina, citocromos, etc [14]. Casi todos los metales pueden ser coordinados con porfirinas, los complejos usualmente se hacen por interacción del ligando con una sal del metal en un solvente como dimetil sulfóxido; otras vías incluyen la interacción de la porfirina con carbonil, alquil, hidruros o acetilacetatonatos del metal.

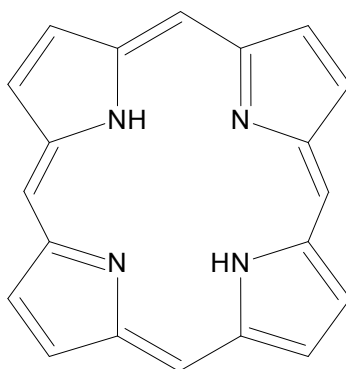


Figura 3. Estructura de una molécula de porfina

Las metaloporfirinas son derivados de las porfirinas en los cuales al menos uno de los pares electrónicos que se encuentran en los átomos de nitrógeno son compartidos con un ión metálico que actúa como un ácido de Lewis. En los casos normales el ión metálico no sólo se coordina con los dos pares de átomos de nitrógenos pirrólicos libres del ácido libre porfirínico, sino que además los otros dos pares libres son donados desde el ligando porfinato al ión metálico, el cual ahora ocupa casi o completamente el centro de la cavidad de la porfirina (Figura 4).

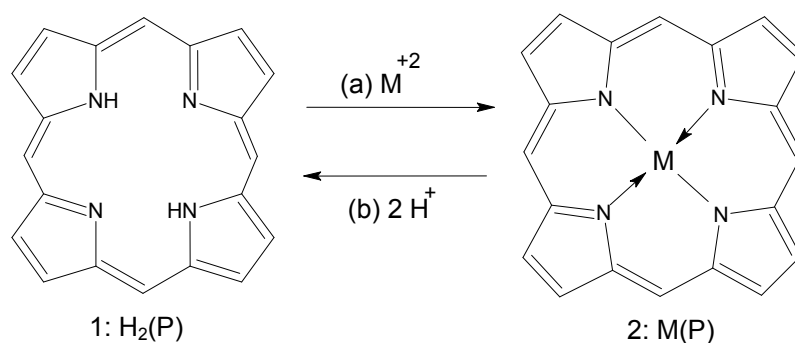


Figura 4. Formación del grupo de coordinación ecuatorial de una porfirina monometálica. a) Metalización, b) Desmetalización

La formación de una porfirina metálica puede ser considerada, en términos generales, como la combinación de un dianión porfirínico $(\text{P})^{-2}$, resultante de la desprotonación de $\text{H}_2(\text{P})$ con un dicatión metálico, asumiendo una geometría plana cuadrada o pseudo octaédrica (dependiendo de un ligando adicional en el metal) la carga negativa del $(\text{P})^{-2}$ se encuentra deslocalizada a lo largo del sistema π electrónico sobre los cuatro átomos de nitrógeno. El sistema $(\text{P})^{-2}$ encontrado en la mayoría de las porfirinas metálicas, representa un ligando quelante macrocíclico tetradentado dianiónico, rígido y cerrado [14].

Para la deposición de metales, la selección del ligando debe ser tal que las interacciones metal-ligando no sean tan fuertes, sino sólo lo suficiente como para

permitir la descarga o deposición del ión metálico. Por ejemplo, el paladio es depositado a partir de diferentes baños y composiciones: sales simples de PdCl_2 y también de complejos tales como $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$, H_2PdCl_4 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ [15]. El paladio forma rápidamente complejos de geometría planar cuadrada con amonio o aminas, los cuales muestran un grado intermedio de estabilidad; así como también forma un complejo aniónico en presencia de HCl con moderada estabilidad ($\beta_4 = 10^{11}$) y es fácilmente susceptible a la reducción; esto es el fundamento de las deposiciones de paladio basados en baños de $\text{PdCl}_2\text{-HCl}$ [15].

Las soluciones para la deposición química de metales generalmente contienen hipofosfito (H_2PO_2^-), borohidruro (BH_4^-) o hidrazina (N_2H_4) como agentes reductores y la especie metálica [15] como fuente del metal a ser depositado; adicionalmente, también ha sido reportado el alto potencial del hidrógeno atómico generado electrolíticamente, $\text{H}^\bullet$, para la reducción de especies metálicas y de compuestos orgánicos simples [1,2,3,4,5].

2.3 Generación electroquímica de hidrógeno

La reacción de evolución de hidrógeno es una de las más estudiadas debido a que el hidrógeno es utilizado, entre otras aplicaciones, para la hidrogenación de moléculas orgánicas, fabricación de semiconductores y producción-refinación de metales de alta pureza. El hidrógeno puede ser producido electrolíticamente a partir del 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 [16] reportaron que el paso determinante es la descarga o generación del hidrógeno atómico:



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 adsorbidos [17].

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 éste. La superficie de los sólidos es una región singular, que es 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 5). La superficie de un sólido puede estar llena de defectos debido al proceso de crecimiento del cristal o procesos sufridos una vez 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.

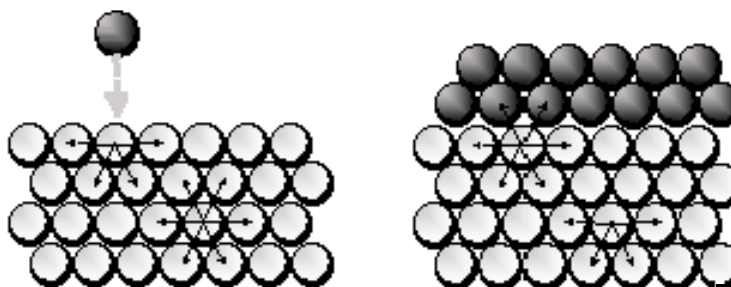


Figura 5. Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido y su equivalente en un sólido con especies adsorbidas

Se puede distinguir dos comportamientos límites: la fisisorción y quimisorción, aunque es frecuente observar comportamientos mixtos. La diferencia fundamental entre ambas es que en el caso de la fisisorción la especie adsorbida o fisisorbida conserva su naturaleza química mientras que durante la quimisorción la especie sufre una transformación para dar lugar a una especie distinta. La fisisorción es un proceso rápido que requiere baja energía de activación (E_a), generalmente entre 10 y 20 KJ.mol^{-1} , mientras que la quimisorción puede ser rápida o lenta si E_a es pequeña o grande respectivamente, y en el caso específico de la quimisorción de $\text{H}^\bullet$ se encuentran valores de E_a entre 80 y 120 KJ.mol^{-1} [18]. Adicionalmente, la quimisorción se caracteriza por la generación de una monocapa y la fisisorción multicapas.

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 Pd, el cual es conocido por poseer una gran habilidad para adsorber y absorber hidrógeno en

su interior. Usualmente, los átomos de hidrógeno entran al metal por dos mecanismos de absorción que ocurren en paralelo:

a. Absorción indirecta [19,20], donde el hidrógeno es inicialmente adsorbido en la superficie del metal para luego ingresar a su interior. El hidrógeno adsorbido es generado por la reacción de Volmer en medio ácido o alcalino, según:

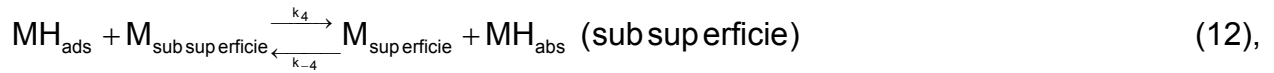


Por otro lado, este hidrógeno adsorbido puede ser transformado en hidrógeno gaseoso por una reacción electroquímica (reacción de Heyrovsky) o una simple recombinación química (reacción de Tafel):



Ha sido estudiado que en medio ácido [21], la reacción de Volmer es el paso determinante, seguido por la reacción de recombinación de Tafel a bajo sobrepotencial, o por la desorción electroquímica a alto sobrepotencial; mientras que en soluciones alcalinas [19] prevalece la desorción electroquímica.

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



b. Absorción directa [22,23,24], en donde el hidrógeno es absorbido directamente de la solución a sub superficie metálica.



El análisis de la cinética de evolución de hidrógeno en electrodos de paladio es 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 6 representa las posibles reacciones involucradas en el proceso de generación, adsorción y absorción de hidrógeno.

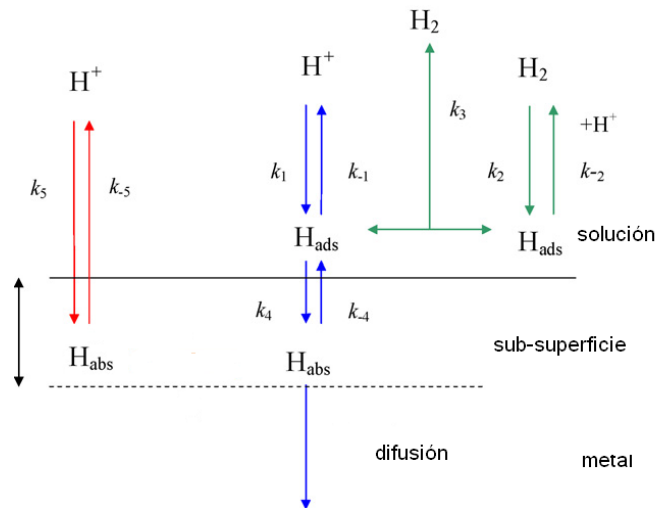


Figura 6. Representación esquemática general del proceso de adsorción-absorción del H^+ en membrana metálica en medio ácido [25]

La adsorción de hidrógeno puede darse en las diferentes caras superficiales del Pd, cuya estructura cristalina es cúbica centrada en la cara (ccc). Diferentes caras del cristal

de paladio han sido consideradas en estudios computacionales: la (110) y (100) [26,27], aunque la mayoría se han enfocado en el plano (111) [28, 29, 30], el cual es la estructura más compacta (Figura 7). Hay cuatro sitios posibles de adsorción de átomos de hidrógeno sobre la superficie de paladio (111): un puente entre dos átomos de paladio, en el tope de un átomo de paladio, en un vacío entre tres átomos de paladio o sitio hexagonal empaquetado (he) donde hay átomos de paladio en la capa sub-superficial y en el sitio ccc donde existe un hoyo en la capa sub superficial [31].

Para la superficie de paladio (100) hay tres posibles sitios de adsorción: un vacío entre cuatro átomos de paladio, un puente entre dos átomos superficiales y en el tope de un átomo de paladio, siendo el lugar vacío entre cuatro átomos de paladio el sitio de adsorción más favorable [26,27]. Para paladio (110), la situación es más compleja ya que el lugar sobre el cual el hidrógeno se adsorbe preferiblemente es un sitio de tres pseudo dobleces [31]. Este sitio es asimétrico y los requerimientos computacionales son muy elevados [26], como resultado no se han realizado cálculos de energías de adsorción para el mismo, aunque se piensa que puede ser similar a los sitios vacíos y de puente [26].

No hay una tendencia definida acerca de los calores de adsorción, relacionada a los cambios en la fracción de superficie cubierta (θ) de hidrógeno; sin embargo, algunos estudios muestran un incremento en los calores de adsorción (haciéndose menos negativos) con aumentos en el recubrimiento superficial [32,33]. Las energías de adsorción calculadas por Dong y colaboradores [27] para los sitios más favorables de adsorción a $\theta=1$, fueron encontradas -98, -100, -97 kJ.mol⁻¹ para las superficies (111), (100) y (110) respectivamente; lo cual indica que los calores de adsorción podrían no ser afectados por las caras superficiales donde se adsorbe el hidrógeno.

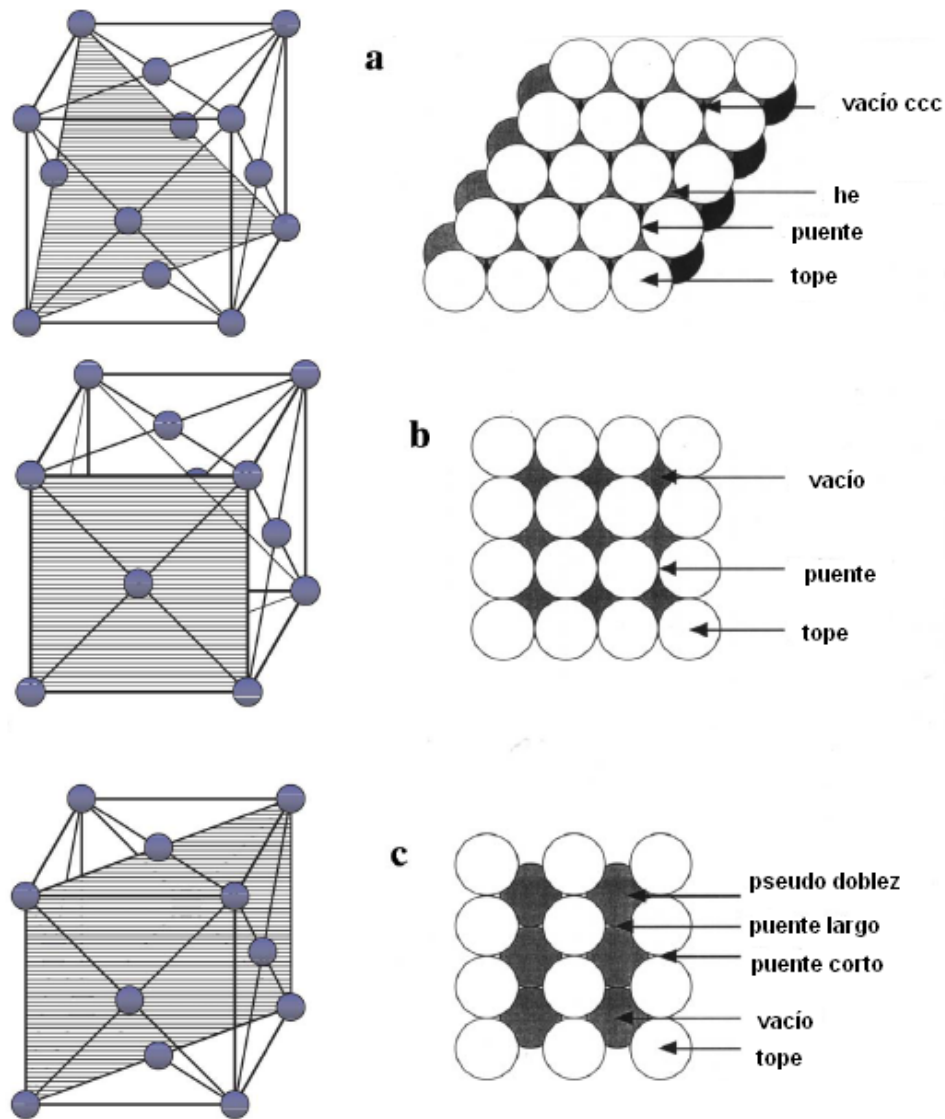


Figura 7. Sitios de adsorción para superficies de Pd: (a) (111), (b) (100) y (c) (110) [34,27]

Los átomos de hidrógeno ocupan los lugares intersticiales octaédricos de la red metálica del Pd, como se observa en la Figura 7. En estos lugares octaédricos, el hidrógeno atómico ocupa una posición similar a la ocupada por los átomos de hidrógeno en la superficie (111) de paladio. Cuando se da la disolución del hidrógeno

en el paladio se presenta la formación de dos fases en el sistema paladio-hidrógeno: la fase α , la cual a temperatura ambiente almacena 0,03 átomos de hidrógeno por cada átomo de paladio y la fase β que aparece con un aumento de la cantidad de hidrógeno disuelto (0,06 átomos de hidrógeno por cada átomo de paladio) [35,36]. A diferencia de otros hidruros, tanto la fase α como la fase β tienen la misma estructura de red cristalina y consiste en átomos octaédricamente coordinados [37]. Tal y fue mencionado previamente, los átomos de hidrógenos una vez absorbidos pueden difundir o permear a través de la membrana metálica mediante la siguiente reacción:



2.4 Difusión o permeación de hidrógeno

La difusión es el movimiento natural de especies sin el efecto de una fuerza externa convectiva que lo impulse, la cual depende del gradiente de concentración como lo expresa la primera ley de Fick:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (15),$$

donde J es el flujo de especies, $\partial c / \partial x$ es el gradiente de concentración en dirección x y D es la constante de proporcionalidad conocida como coeficiente de difusión; para especies en soluciones acuosas su valor se encuentra entre 10^{-5} y $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y puede expresarse según:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (16),$$

siendo D_0 el factor de frecuencia independiente de la temperatura ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), Q la energía de activación para la difusión ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), R la constante de los gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) y T la temperatura absoluta (K). 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 dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (17)$$

Las leyes de Fick describen un sistema que inicialmente no está en equilibrio químico y se aplica a situaciones en las que existen gradientes de concentración de una sustancia, en donde se produce 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 el flujo difusivo que atraviesa una superficie viene dada por la siguiente expresión:

$$J = D \frac{\Delta c}{\delta} \quad (18),$$

donde Δc es la diferencia de concentraciones molares y δ es el espesor de la membrana [38]. La difusión de hidrógeno en la mayoría de los metales es un proceso físico irreversible (a excepción de Pd) 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 debe existir un espacio libre adyacente o que el átomo que difunda posea la suficiente energía como para romper los enlaces químicos y causar una distorsión en el reticulado cristalino, así dos mecanismos se pueden distinguir:

Difusión sustitucional. Llamada también difusión por mecanismo de vacantes que consiste en el movimiento de los átomos en estructuras cristalinas generado principalmente por 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 (Figura 8a).

Difusión intersticial. Este tipo de difusión se produce cuando los átomos entrantes son más pequeños que los existentes en la red cristalina, en este caso los átomos intersticiales se desplazan hacia posiciones intersticiales adyacentes no ocupadas en el reticulado (Figura 8b).

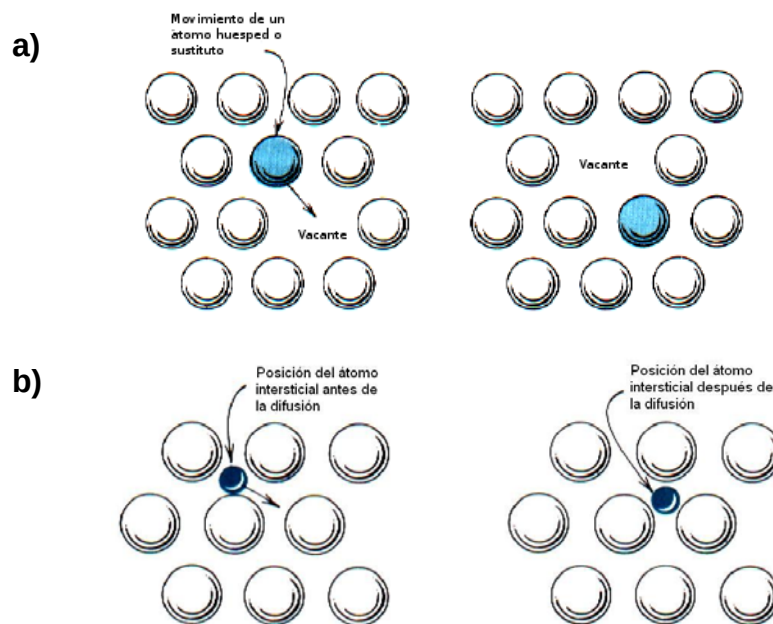


Figura 8. Mecanismos de difusión de especies en redes cristalinas. a) Difusión sustitucional y b) Difusión intersticial [39]

El parámetro que gobierna el proceso de difusión de hidrógeno en el metal es la concentración de hidrógeno atómico absorbido H_{abs}^* en la sub capa del metal (C_o) justo en la superficie y no θ . La relación entre C_o y θ depende de la naturaleza del material,

su estado superficial y la concentración máxima ($C_{\max}$) de hidrógeno en el interior del metal. Una alteración en el enlace hidrógeno-metal afecta θ y por ende la transferencia de $H^{\bullet}_{\text{ads}} \rightleftharpoons H^{\bullet}_{\text{abs}}$ [40,41,42], el debilitamiento del enlace hidrógeno metal puede ser causado por la adsorción de especies que contienen oxígeno u óxidos [42]. En el caso del paladio, $C_{\max}$ es bastante grande y todo el hidrógeno adsorbido es absorbido dentro del metal, por tanto la tasa de penetración es muy alta [7,43].

Cuando la concentración del hidrógeno cercana a la superficie no es conocida, en estos casos es usada la Ley de Sieverts:

$$S_H = \frac{C_H}{P_H^{1/2}} \quad (19)$$

en donde S_H es la constante de Sievert, que relaciona la presión parcial de hidrógeno y su concentración en el seno de un fluido, en magnitud es igual a la solubilidad de $H^{\bullet}$ en un metal. C_H y $P_H^{1/2}$ son las concentraciones y las presiones parciales de hidrógeno respectivamente. Esta ley relaciona la solubilidad de $H^{\bullet}$ en metales a la presión de H_2 en el ambiente [44]. La ley de Sieverts es usada para convertir la ley de Fick en una expresión conveniente:

$$J_H = \frac{-D_H \partial C_H}{\partial \ell} = \frac{-D_H S_H \partial P_H^{1/2}}{\partial \ell} \quad (20)$$

El producto de D_H y S_H , el cual generalmente es llamado ϕ , es definido como la permeabilidad, en unidades de $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$. La permeabilidad es la capacidad de un material para que un fluido lo atravesase sin alterar su estructura interna. Se afirma que un material es *permeable* si deja pasar a través de él una cantidad apreciable de fluido en un tiempo dado, e *impermeable* si la cantidad de fluido es despreciable.

La velocidad con la que el fluido atraviesa el material depende de tres factores básicos: porosidad del material, densidad del fluido considerando la temperatura y presión a que está sometido el fluido. La permeabilidad, al igual que la difusividad o coeficiente de difusión, es dependiente de la temperatura y puede ser representada de la siguiente forma:

$$\varphi = \varphi_0 \exp\left(\frac{-E\varphi}{RT}\right), \text{ donde } \varphi_0 = D_0 S_0 \quad (21)$$

El estudio del comportamiento de permeación o difusión de hidrógeno en una amplia variedad de metales se ha llevado satisfactoriamente haciendo uso de la Celda Devanathan-Stachursky (Figura 9) [45]. 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 con el almacenamiento de hidrógeno.

La cinética de permeación de hidrógeno a través de metales depende de muchos factores, tales como: la 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 aplicado, especies extrañas adsorbidas, entre otros [42,46]; por ejemplo, es bien conocido que varios compuestos químicos, tales como los benzotriazoles, son capaces de perturbar el proceso de evolución-permeación de hidrógeno [47,48].

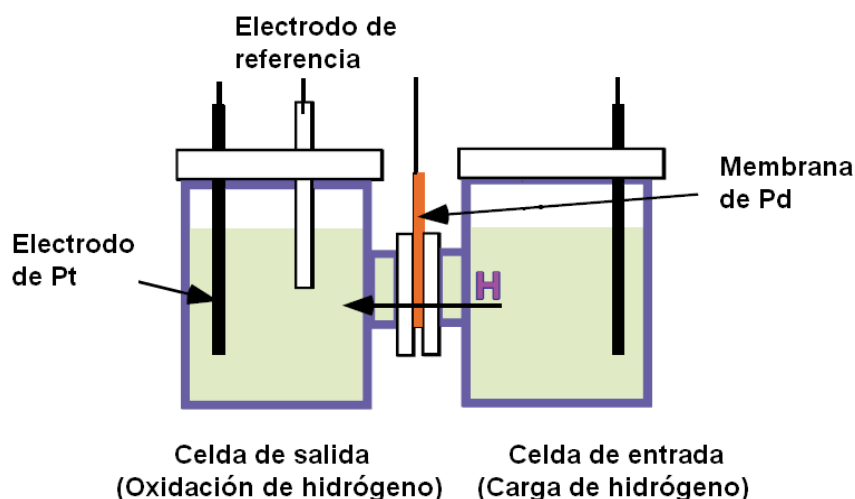


Figura 9. Representación de la celda Devanathan-Stachursky para la permeación de hidrógeno a través de una membrana de Pd [49]

El efecto de la densidad de corriente aplicada para la generación de hidrógeno fue evaluado por Searson [6], resultando que la corriente aplicada determina el proceso de difusión de hidrógeno. La Figura 10 muestra esta dependencia con la corriente aplicada en la permeación de hidrógeno para el caso de membranas de paladio, en donde se observa que a bajas densidades de corriente la corriente de oxidación que se genera es prácticamente igual a la corriente aplicada para la producción de H^+ ; mientras que a densidades de corrientes altas la corriente de oxidación es menor que la corriente aplicada. De esto resulta que la eficiencia de permeación es cercana al 100 % a bajas densidades de corriente ($\leq 2 \text{ mA.cm}^{-2}$) 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 (11) evoluciona en forma gaseosa (vía mecanismo recombinación de Tafel) y por tanto el flujo de hidrógeno disminuye.

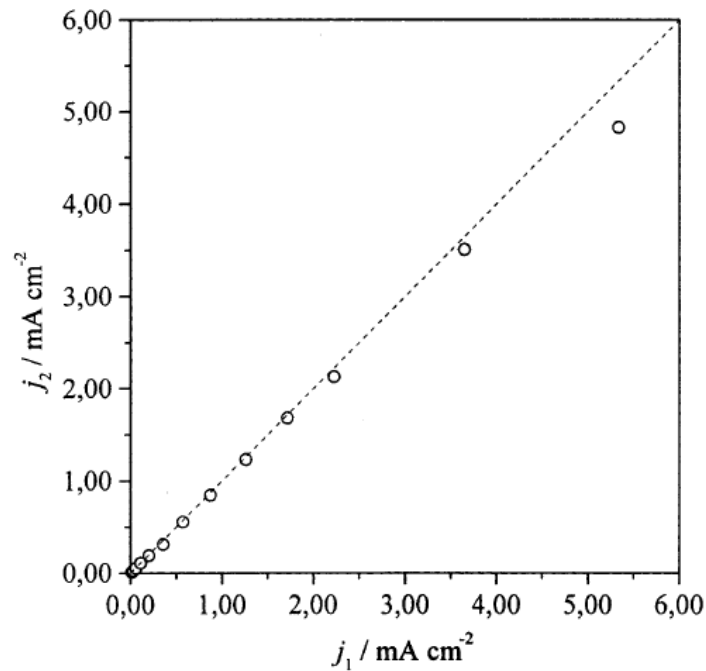


Figura 10. Densidad de corriente de permeación (j_2) en estado estacionario respecto a la densidad de corriente aplicada (j_1), para una membrana de Pd de 50 μm de grosor [7]

La Figura 11 muestra un perfil típico de permeación de $\text{H}^\bullet$ para membranas de Pd o perfil de carga-permeación-descarga de $\text{H}^\bullet$. En el gráfico se relaciona la densidad de corriente de oxidación en función del tiempo, observándose dos (2) zonas: (A) *zona de carga*, donde la densidad de corriente aumenta considerablemente con el tiempo hasta llegar a estabilizarse debido a que la velocidad de generación de $\text{H}^\bullet_{\text{ads}}$ en el cátodo es igual a la velocidad de oxidación en el ánodo del $\text{H}^\bullet_{\text{ads}}$ permeado y (B) *zona de descarga*, en donde la densidad de corriente de oxidación del $\text{H}^\bullet_{\text{ads}}$ permeado decae drásticamente debido a que cesa la aplicación de la densidad de corriente en el cátodo para la generación $\text{H}^\bullet_{\text{ads}}$; en otras palabras, se oxida todo el $\text{H}^\bullet_{\text{ads}}$ contenido en la membrana.

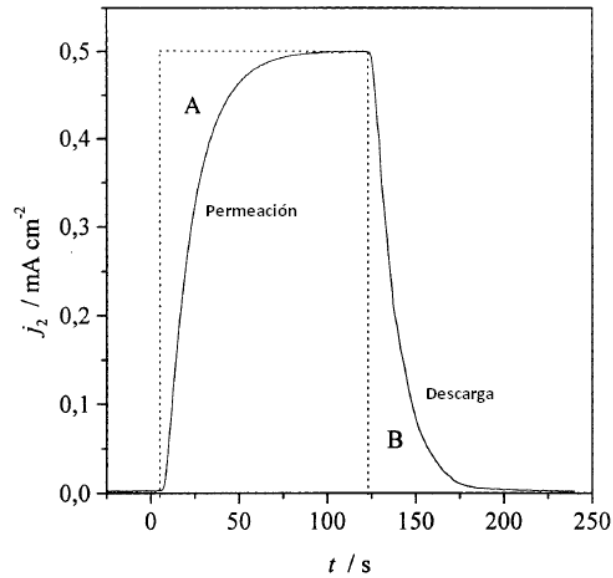


Figura 11. Curva de permeación y descarga para un membrana de Pd [7]

La velocidad de permeación de H^* es controlada por la difusión en el material de la membrana, las ecuaciones que describen la relación teórica existente entre las corrientes medidas en función del tiempo para las zonas de carga y descarga [50], son las siguientes:

$$\frac{i_p - i_p^0}{i_p^\infty - i_p^0} = \frac{2\ell}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \ell^2}{4Dt}\right), \text{ carga} \quad (22)$$

$$\frac{i_p - i_p^\infty}{i_p^0 - i_p^\infty} = 1 - \frac{2\ell}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \ell^2}{4Dt}\right), \text{ descarga} \quad (23),$$

en donde D es el coeficiente de difusión de H^* en una membrana de espesor ℓ , i_p es la corriente de permeación a un tiempo t , i_p^0 es la corriente de permeación inicial, i_p^∞ es la corriente de permeación en el estado estacionario a $t \rightarrow \infty$. Para la primera carga de la

membrana con H^* $i_p^0=0$ y para la descarga completa de la membrana $i_p^\infty=0$, las ecuaciones (22) y (23) se simplifican en:

$$i_p = i_p^\infty \left(\frac{2\ell}{\sqrt{\pi Dt}} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left(- \frac{(2n+1)^2 \ell^2}{4Dt} \right), \text{ carga} \quad (24)$$

$$i_p = i_p^0 \left(1 - \frac{2\ell}{\sqrt{\pi Dt}} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left(- \frac{(2n+1)^2 \ell^2}{4Dt} \right), \text{ descarga} \quad (25)$$

La permeación de hidrógeno en membranas de hierro con depósitos de paladio y en ausencia de estos, fue estudiada por Gabrielli y colaboradores [49]. Se demostró que la presencia de paladio en membranas de hierro influye en los procesos electroquímicos, debido a que fue observado un aumento de la corriente de oxidación para los casos en que las membranas de Fe que se encontraban paladizadas, lo cual es debido a que la reacción de oxidación o detección de hidrógeno es cinéticamente favorecida sobre Pd. En ausencia de Pd, la concentración de hidrógeno cercana a la superficie de salida difiere de cero, lo que se traduce en una disminución de la tasa de permeación de hidrógeno. En presencia de capas de negro paladio y debido a la disminución del grosor de las membranas de Fe, no sólo se incrementa la eficiencia de permeación por aumento del gradiente de concentración, sino también se modifica los procesos de evolución de hidrógeno por consumo de una gran parte del hidrógeno adsorbido en la entrada de la superficie. Por otra parte, ha sido encontrado que la modificación de membranas de Pd con depósitos de Ag, muestran alta permeabilidad de hidrógeno para temperaturas superiores a 200 °C [51]. Estas investigaciones establecen el hecho de que depósitos metálicos de naturaleza diferente a la membrana de Pd, influyen drásticamente sobre el fenómeno de permeación de H^* .

2.5 Reactividad de $H^{\bullet}$ permeado a través de la membrana de Pd

El paladio es un efectivo catalizador para la hidrogenación de varios compuestos orgánicos insaturados. Inoue y colaboradores [1] emplearon electrodos de Pd en la hidrogenación sucesiva de estireno; en este caso el Pd no sólo actúa como catalizador sino también como suministro de hidrógeno activo generado electroquímicamente, el cual permea a través de la membrana y reacciona con el estireno. La cantidad de etilbenceno producido se incrementó linealmente con el tiempo de suministro de $H^{\bullet}$, lo cual depende de la magnitud de corriente aplicada y resulta en una eficiencia de corriente en la hidrogenación del estireno mayor al 93 %.

También ha sido revelado un aumento de la cantidad de producto de hidrogenación al emplear membranas de negro de Pd en estudios sobre hidrogenación de compuestos orgánicos [2,3,4]. Los resultados obtenidos mostraron que depósitos de negro de Pd en el electrodo de Pd, aumentan la cantidad y velocidad de productos de hidrogenación, por lo que dichas modificaciones superficiales mejoraron notablemente la actividad catalítica. El paladizado fue preparado por reducción química del metal con hidrógeno activo a partir de una solución de $PdCl_2$ en HCl, el hidrógeno fue producido electroquímicamente y permeó a través de la membrana de Pd.

La Figura 12 muestra la evolución de depósitos de negro de Pd para diferentes tiempos de polarización; al inicio del proceso dendritas de negro de Pd fueron depositadas sobre la superficie de Pd (Figura 12b), con el aumento del tiempo las dendritas crecieron esféricamente (Figura 12c) seguido de la acumulación sucesiva y tridimensional que da paso al depósito en forma de coliflor (Figuras 12d y 12e).

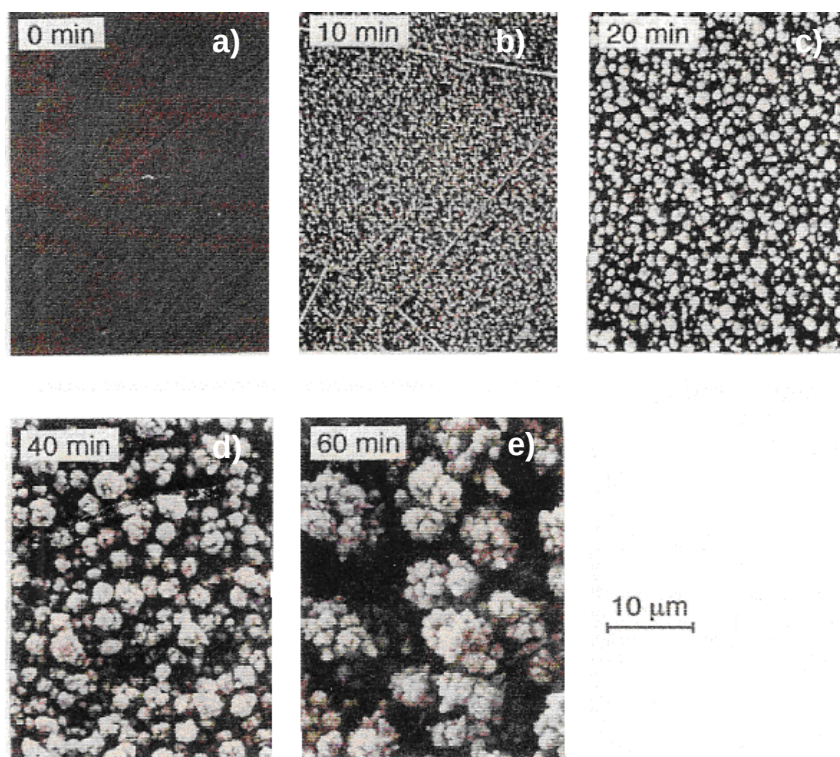


Figura 12. Depósitos de negro de Pd obtenidos a diferentes tiempos de polarización a) 0 min, b) 10 min, c) 20 min, d) 40 min, e) 60 min. Densidad de corriente $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [3].

El efecto de la cantidad de negro de Pd depositado fue evaluado en la hidrogenación de 4-metilestireno [3], obteniéndose que la velocidad de producción de etiltolueno se incrementa con el aumento de la cantidad de depósito de Pd. En la Figura 13 queda evidenciado que la velocidad de hidrogenación de 4-metilestireno para depósitos de Pd de $45 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ es 40 veces mayor que en electrodos no paladizados, con una eficiencia de corriente para la producción de 4-etiltolueno cercana al 100 %. Estos resultados indican que la hidrogenación se desarrolla principalmente sobre los depósitos tridimensionales de negro de Pd, tal como es representando en el sistema de reacción (Figura 14), y el marcado incremento de la velocidad de hidrogenación es debido al aumento de las zonas de reacción y a la presencia de nuevos sitios activos.

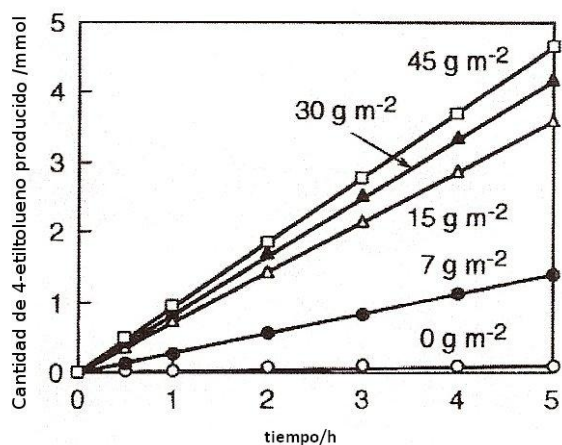


Figura 13. Perfil de producción de etiltolueno empleando membranas de Pd con diferentes cantidades de depósitos de negro de Pd [3]

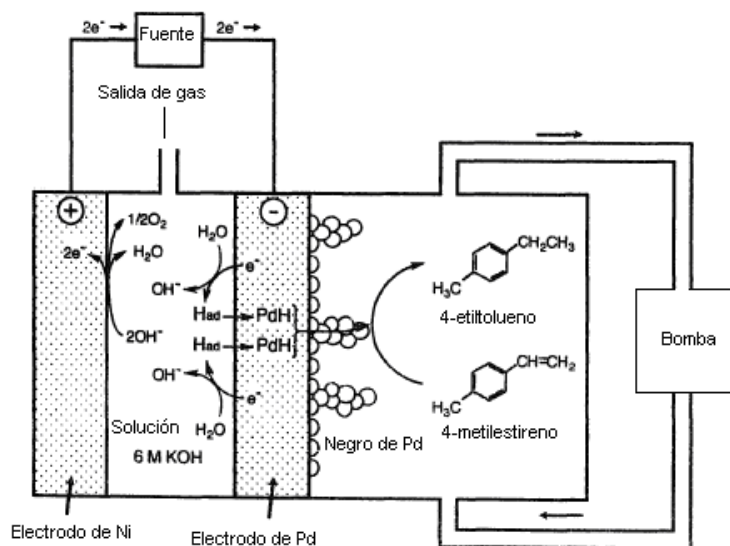


Figura 14. Ilustración esquemática para la hidrogenación de 4-metilestireno sobre una membrana de negro de Pd [2]

De igual forma, la deposición de Pt, Au, Cu y Zn sobre electrodos de Pd fue llevada a cabo usando hidrógeno atómico permeado sobre el electrodo de Pd [5]. La cantidad de Pt y Au depositado se incrementó con el tiempo de electrólisis, mientras que Cu y Zn

fueron escasamente depositados. La reducción de Pt, Au, Cu y Zn con átomos de hidrógeno permeado procede de acuerdo ecuación 3. La morfología de los depósitos depende de la clase de metal; así depósitos de Pt muestran una superficie relativamente poco rugosa con grietas debido al estrés por hidrógeno durante la deposición. Grietas similares fueron observadas en la superficie de Au; sin embargo, el Au presentó mayor rugosidad superficial que Pt, mientras que los depósitos de Cu y Zn presentaron un crecimiento en forma de dendritas. La deposición de metales nobles tales como Pt y Au sobre superficies de Pd mejora significativamente la velocidad de hidrogenación de compuestos orgánicos, mientras los depósitos de Cu y Zn presentan muy poca actividad catalítica y disminuyen la difusión de hidrógeno a través de electrodos de Pd [5].

La permeación de hidrógeno a través de los depósitos de Pt y Au sobre electrodos de Pd, así como en negro de Pd fue igualmente evaluada. Para el caso depósitos de negro de Pd, la velocidad de permeación fue constante e independientemente de la cantidad de negro de Pd depositado. Por el contrario, para depósitos de Pt mayores a $1,0 \text{ mg.cm}^{-2}$ se observó un descenso en la velocidad de permeación de hidrógeno, mientras que para el Au el decaimiento fue mucho más importante (Figura 15). Estos resultados sugieren que los depósitos de Pt y Au actúan como barrera en la permeación de $\text{H}^\bullet$ a ciertas cantidades de los metales depositados sobre la membrana de Pd.

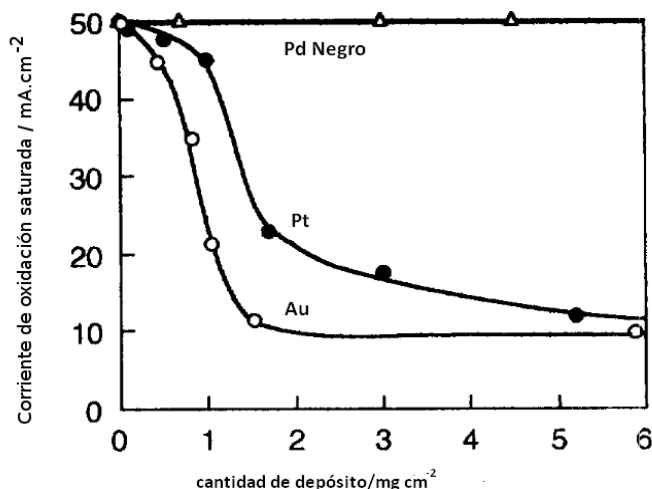


Figura 15. Corriente de oxidación de H^* permeado como función de la cantidad de depósitos de Pt, Au y negro Pd [5]

Los depósitos de Pt y Au preparados presentaron actividad catalítica en la hidrogenación de 4-metilestireno, así la velocidad de producción de 4-etiltolueno empleando electrodos de Pd con depósitos de Pt es 40 veces mayor que la obtenida sólo con electrodos de Pd. A diferencia de las membranas con depósitos de negro de Pd, existe un máximo en la eficiencia de corriente para la hidrogenación de 4-metilestireno, relacionado a una cantidad óptima de Pt y Au depositado. Un incremento en la cantidad de estos depósitos conlleva a la disminución de la eficiencia de corriente para producción de 4-etiltolueno (Figura 16), debido a la formación de H_2 . Estas investigaciones demuestran el efecto catalítico que presenta la modificación de electrodos de Pd por deposición de metales de diferente naturaleza química.

Basado en el principio de permeación de H^* , la modificación de membranas de Pd con metales de naturaleza química diferente, por reducción con H^* , ha sido evaluada en metodologías patentadas recientemente para la desulfuración de crudos [52]. El estudio de la reducción de especies metálicas con H^* , no sólo propone una alternativa no convencional para la extracción de metales en el crudo, sino que la modificación de

membranas con níquel, cobalto, molibdeno o vanadio, producto de la reducción del metal, podría ser de interés en reacciones fundamentadas en el uso de hidrógeno atómico.

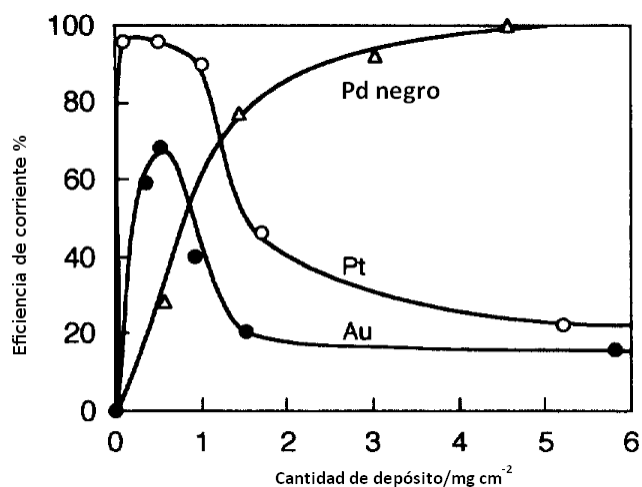


Figura 16. Eficiencia de corriente para la producción de 4-etiltolueno como función de la cantidad de Pt, Au y negro Pd depositado [5].

3. TÉCNICAS Y METODOLOGÍAS INSTRUMENTALES

3.1 Espectroscopía de absorción molecular UV-Visible

Cuando una molécula absorbe ciertas longitudes de onda de luz visible y transmite o refleja la radiación, tiene un color asociado; la luz visible que es absorbida por el cromóforo provoca la excitación de un electrón a partir de su estado de reposo. Un cromóforo es la parte o conjunto de átomos de una molécula responsable de su color, donde la diferencia de energía entre dos orbitales atómicos o moleculares cae dentro del rango del espectro visible. La espectroscopía de absorción molecular se basa en la medida de la atenuación de un haz de luz incidente, debido a la absorción de radiación por una especie. Esto es representado por la ley de Beer [53]:

$$A = \log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (26)$$

En donde A es la absorbancia, T es la transmitancia, P_0 y P son los haces incidentes y emergentes respectivamente, ϵ es el coeficiente de absortividad molar, b es el camino óptico de la cubeta y c es la concentración del analito.

Las características espectrales de los metales de transición suponen transiciones entre los distintos niveles de energía de los orbitales d. Las medidas de absorción de radiación UV-visible proporcionarán información sobre las especies metálicas simples de níquel, cobalto, molibdeno y vanadio, presentes en solución al llevarse a cabo las reacciones de reducción con $H^{\bullet}$. Por otro lado, UV-visible es una herramienta indispensable en análisis de mezclas de crudos, en el monitoreo de separaciones y en la detección de la presencia de bases libres y metaloporfirinas. Las porfirinas son muy coloreadas y ellas presentan una banda de absorción intensa con un coeficiente de extinción muy alto (del orden de 10^5), conocida como banda “Soret”, que se encuentra

alrededor de los 400 nm y es característica de la conjugación macrocíclica. La banda Soret es la banda a emplear en las determinaciones espectrofotométricas y puede ser fácilmente medida en celdas de 10 mm y a concentraciones de 10^{-6} M. A esta banda le siguen una serie de bandas satélite entre 500 - 650 nm, con coeficientes de extinción del orden de 10^4 [14].

3.2 Espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado

La espectrometría atómica, en términos generales, está basada en la absorción, emisión o fluorescencia por átomos o iones elementales. Hay dos regiones del espectro que dan información atómica: la ultravioleta-visible y la de rayos X. En la primera región tienen su fundamento los instrumentos empleados en espectrometría de emisión y absorción atómica.

Los espectros atómicos ultravioleta y visible se obtienen mediante un tratamiento térmico adecuado que convierte los componentes de una muestra en átomos o iones elementales gaseosos. El ICP (del inglés Inductive Coupled Plasma) permite analizar por efectos de ionización en elevadas temperaturas de plasma (8.000 °C) inducido en campo magnético de argón casi todo el sistema periódico exceptuando sodio, potasio y gases nobles. El plasma es generado por el gas argón que es el comburente y el gas nitrógeno, adicionalmente es asistido por un gas de corte como el aire. La emisión, de la mezcla gaseosa resultante sirve para la determinación cualitativa y cuantitativa de uno o varios de los elementos presentes en la muestra a niveles traza (ppm, ppb). Las curvas de calibrado en espectrometría de emisión atómica de plasma consisten, la mayoría de las veces, en una representación gráfica de la intensidad de corriente o de la tensión de salida del detector en función de la concentración del analito.

Los cambios de concentración en las soluciones de las especies metálicas antes y después de la reducción de los complejos metálicos con $H^{\bullet}$. De esta manera se determinan los moles del metal que se consumen en fase acuosa como consecuencia de la reducción química.

3.3 Cromatografía de líquidos de alta resolución

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 físicoquímicas 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/o 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. La posición de los picos en el eje del tiempo puede servir para identificar los componentes de la muestra; las áreas bajo los picos proporcionan una medida cuantitativa de la cantidad de cada componente en la muestra [53].

La cromatografía de HPLC en fase reversa permite separar moléculas en base a su 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 RMe_2SiCl , donde R es una cadena alquil tal como $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ o C_8H_{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 más rápidamente.

3.4 Microscopía electrónica de barrido acoplado a espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

La 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, con aumentos que van de 10x a 100000x, utilizando la señal de los electrones secundarios producidos por la interacción inelástica de un haz de electrones de alta energía con la muestra.

Cuando un haz de electrones del microscopio electrónico recorre la superficie de la muestra, genera fluorescencia de rayos X en los átomos por donde pasa, siendo la energía de cada fotón característica de cada elemento que lo produce. El sistema de microanálisis de EDX recoge los rayos X, los clasifica por su energía, identifica y define los elementos responsables de los picos observados en la distribución de energía. Esto permite un análisis cualitativo de la muestra y también cuantitativo si se compara con estándares conocidos.

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 [54].

La observación de la superficie del electrodo de Pd, mediante microscopía electrónica de barrido proporciona información sobre los posibles cambios morfológicos que se generen al negro de Pd debido a las reacciones de reducción de las especies metálicas de Ni, Co, Mo y V con H^+ .

3.5 Determinación electroquímica de área superficial

Los cambios en las señales de los perfiles voltamétricos de Pd al determinar su área superficial proporcionará información relacionada a la modificación de su superficie por la reducción de especies metálicas de Ni, Co, Mo y V con H^+ ; para dicha medición se emplea la técnica de voltametría cíclica (VC).

La voltametría es una técnica electroquímica de diagnóstico en donde la información sobre la especie de interés se obtiene 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 en el estudio de procesos de oxidación y reducción, procesos de adsorción sobre superficies y mecanismos de transferencia de electrones en superficies de electrodos químicamente modificadas [53].

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 a la formación o reducción de óxidos superficiales constituyen su huella electroquímica [55,56].

El método más común y el que más se acerca a 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. Esta aproximación utiliza el valor de $424 \mu A \cdot cm^{-2}$ como la densidad de carga asociada a la reducción de una monocapa de PdO [57]. Sin embargo, para aplicar esta metodología es necesario conocer el rango de potencial que corresponde a la formación de una monocapa de PdO.

La Figura 17 muestra un perfil de VC para un electrodo de Pd en H_2SO_4 0,5 M, en donde se observa: (a) aumento de la corriente anódica, debido a la oxidación inicial de Pd con la formación de O quimisorbido (0,75-1,30 V); (b) estabilización de la corriente anódica por el desarrollo de una superficie de PdO (1,30-1,55 V) y (c) un aumento de la corriente anódica por la oxidación de Pd debido a la formación de multicapas de PdO_2 sobre monocapas de PdO. Las capas de óxidos sobre Pd comprenden capas de PdO compactadas entre Pd y PdO_2 , las cuales pueden ser reducidas hacia valores menos positivos de potencial, esto revela dos características voltamétricas: la primera correspondiente a la reducción de PdO_2 y la segunda a la reducción de PdO [58]. Estos mecanismos son soportados por los resultados de Hoare [59], quien reportó que los óxidos superficiales que se desarrollan 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_2 (sobre la capa de PdO) tiene un potencial redox de 1,47 V vs EEH, según las reacciones:

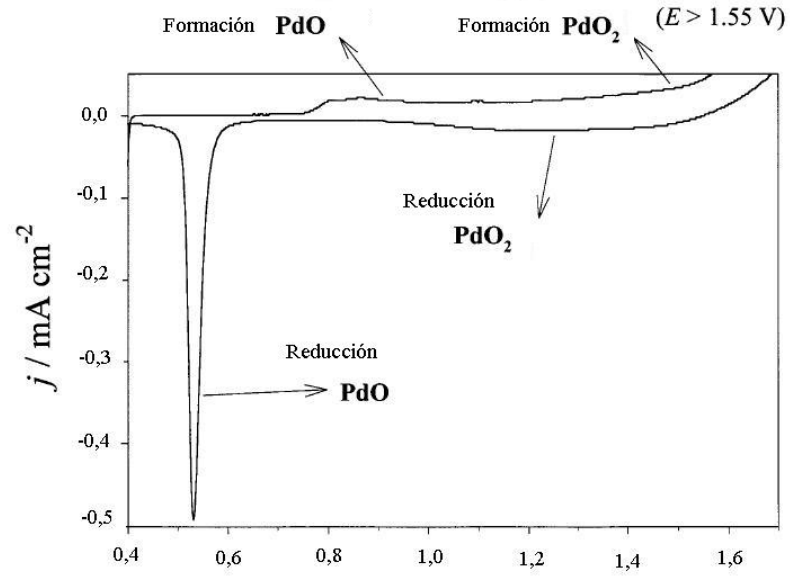
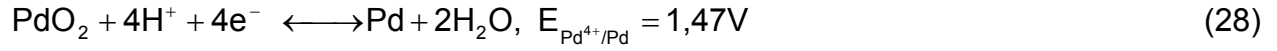
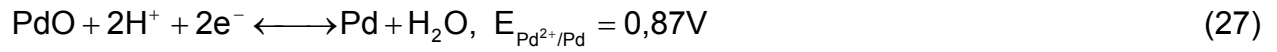


Figura 17. Perfil de voltametría cíclica para un electrodo de Pd en H_2SO_4 0,5 M entre 0,4-0,8 V vs EEH a 25 °C y $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ [58]

4. OBJETIVOS

Debido a que los metales presentes en el crudo causan severos problemas en los procesos catalíticos de refinación del petróleo, la reducción de especies metálicas por hidrógeno electrolíticamente adsorbido sobre superficies de paladio podría constituir una forma no convencional del tratamiento de fracciones de crudo, contribuyendo a la disminución de los residuos contaminantes provenientes de los procesos de refinación del petróleo. El interés de realizar un estudio detallado sobre las variables que pueden influir en la reducción de especies metálicas con H^* y su comportamiento químico, viene estimulado por el hecho de desarrollar tecnologías no convencionales ecológicas y rentables que sean aplicadas a los procesos de refinación de crudos.

Adicionalmente, debido a que los metales como Pd, Pt y Ni son conocidos por su gran actividad catalítica, la fabricación de superficies de Pd con depósitos metálicos de V, Ni, Mo o Co con determinadas características superficiales podría significar de gran utilidad en el área, especialmente para las reacciones fundamentadas en el uso de hidrógeno atómico generado electroquímicamente el cual permea a través de la membrana metálica. El proponer metodologías de preparación de depósitos modificados con otros metales diferentes al Pd para su uso en reacciones de hidrodeshidrosulfuración (HDS) e hidrodeshidrometalización (HDM) asistidas con H^* atómico es sin duda de gran interés estratégico.

4.1 Objetivo general

Estudiar el comportamiento de especies metálicas de V, Ni, Mo y Co con diferentes entornos químicos frente a la reducción con hidrógeno atómico electrolíticamente adsorbido sobre superficies de Pd y negro de Pd.

4.2 Objetivos específicos

- Estudiar la reactividad de especies metálicas sobre superficies de Pd y negro de Pd, aplicando diferentes densidades de corriente para la generación electrolítica de hidrógeno atómico, evaluando el efecto de: concentración, temperatura, tiempo de reacción y flujo de reactantes.
- Determinar eficiencias de conversión de reactantes, basadas en las mediciones experimentales.
- Evaluar las variaciones de áreas superficiales, morfología y análisis elemental de las membranas de Pd modificadas.
- Evaluar eficiencias de permeación de las membranas de Pd modificadas con metales a diferentes densidades de corriente.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Preparación del negro de paladio

Antes de cada reacción, la superficie de paladio fue sometida a una limpieza mecánica con papel lija (N° 1500, 3M) y posteriormente a un tratamiento químico de decapado con agua regia. Para la reacción de preparación del negro de paladio se empleó una celda de vidrio, termostatzada a 25 °C, de dos compartimentos separados por una membrana de paladio (Figura 18). En el compartimento de generación del $H^{\bullet}$ (compartimento electroquímico) se aplicó una densidad de corriente de $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ durante 3 horas [60], para lo cual se empleó una fuente de poder/multímetro Keithley 2400 y como medio electrolítico una solución 0,1 M de NaOH (98,6%, Sigma). La reacción de paladizado o preparación del negro de paladio se llevó a cabo por reducción química de una solución 0,02 M de $PdCl_2$ (99,999%, Sigma-Aldrich) en HCl 1 M (37%, Riedel-de Haën) con $H^{\bullet}$, en el compartimento de reacción química. Una vez depositado el negro de paladio se determinó el área superficial efectiva a través de la medición electroquímica de la reducción de una monocapa de PdO [60].

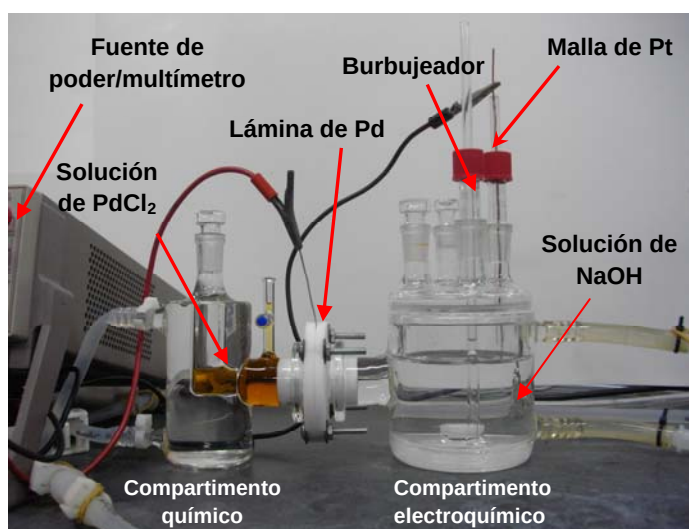


Figura 18. Sistema empleado para la preparación de negro de Pd

5.2 Evaluación electroquímica del área superficial efectiva de paladio

Las voltametrías cíclicas (VC), a partir de las cuales se determinó la carga asociada al pico de reducción del PdO a Pd (requerida para el cálculo del área superficial efectiva (A_{ef})), se realizaron 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 19. Una lámina de paladio (0,125 mm espesor; 99,99%; GoodFellow) fue usada como electrodo de trabajo, una malla de platino (52 mesh; 99,9%; Alfa-Aesar) como electrodo secundario y un electrodo de calomel saturado (ECS, Accumet) como referencia. Como medio electrolítico se empleó una solución 0,5 M de H_2SO_4 (95-97%, Riedel-de Haën), la cual fue burbujeada antes de cada medición por 15 min con argón para eliminar el oxígeno disuelto. El potencial se varió entre 200 y 1100 mV vs. ECS a una velocidad de barrido de 25 mV.s^{-1} hasta estabilizarse la respuesta.

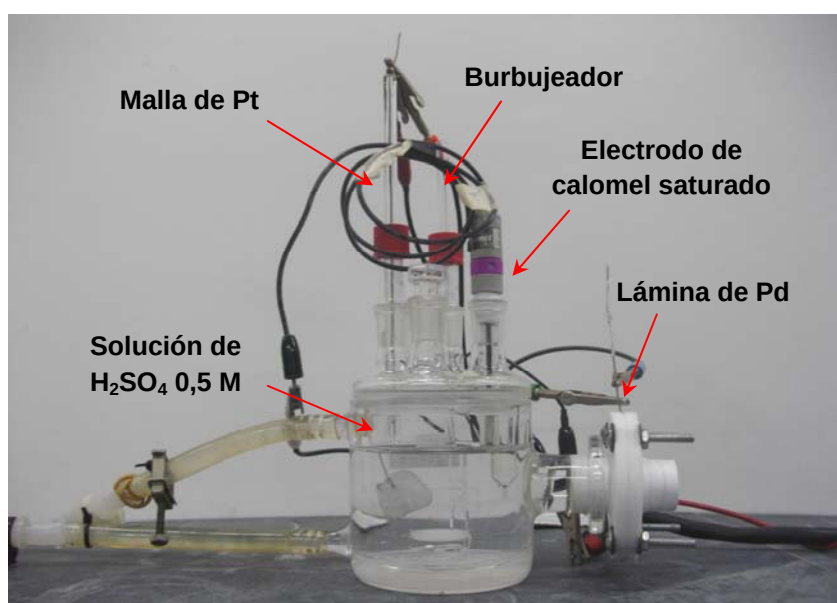


Figura 19. Celda electroquímica empleada para la determinación de área superficial efectiva del electrodo de Pd

5.3 Reducción de especies metálicas con hidrógeno atómico ($H^{\bullet}$)

Los experimentos se llevaron a cabo empleando reactivos de alta pureza, sin previa purificación, las soluciones se preparon empleando agua desionizada. El sistema de reacción empleado es similar al mostrado en la Figura 18. En el compartimento químico del sistema de reacción se encuentran contenidas las soluciones de las especies metálicas de Ni, Co, V y Mo a estudiar.

5.3.1 Reducción de especies metálicas de níquel y cobalto con $H^{\bullet}$

En los ensayos realizados para la reducción de especies metálicas de níquel y cobalto se emplearon las siguientes sales: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (99,999%, Sigma-Aldrich) y $CoCl_2 \cdot H_2O$ (99,999%, Sigma-Aldrich) disueltas en HCl (37%, Riedel-de Haën). Las soluciones, antes y después de reacción, se analizaron por espectrometría de absorción molecular ultravioleta-visible (UV-visible) para conocer la identidad de las especies involucradas y por espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP) para determinar el contenido inicial y final de níquel y cobalto en cada una de las soluciones.

Los parámetros experimentales evaluados son los siguientes: (i) efecto de la rugosidad de superficie de Pd, (ii) densidad de corriente catódica aplicada ($-j_c$) entre 0,63 y 3,18 $mA \cdot cm^{-2}$, (iii) concentración inicial del metal entre 5 y 200 mM, (iv) temperatura de 25 y 30 °C, (v) velocidad de flujo de reactantes de 0 y 2,8 $mL \cdot min^{-1}$, para lo cual fue empleada una bomba peristáltica (Masterflex modelo 77800-62), (vi) tiempo de reacción entre 30 y 360 minutos y (vii) efecto del medio de reacción empleando soluciones preparadas a partir de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ y $CoCl_2 \cdot H_2O$ en HCl, NH_3 (25%, Riedel-de Haën) y EDTA (99%, Industrias Químicas Erba C.A).

La morfología de los depósitos se evaluó por microscopía electrónica de barrido (MEB) con detector de rayos X característico(EDX) empleando un equipo marca JEOL JSM-6490, así como también se estimó el valor de A_{ef} empleando la metodología anteriormente descrita.

5.3.2 Reducción de especies metálicas de vanadio y molibdeno con $H^{\bullet}$

Las reacciones de reducción de especie metálicas de vanadio y molibdeno con $H^{\bullet}$ permeado a través de superficies de negro de Pd se llevaron a cabo aplicando $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ como densidad de corriente catódica para la generación de $H^{\bullet}$ por 360 minutos, a temperatura constante de 25°C , empleando soluciones 5 mM de la especie metálica, preparadas a partir de V_2O_5 (99,9%, Fisher Scientific) y MoO_3 (99%, Sigma-Aldrich) disueltos en HCl, NH_3 y EDTA. Las soluciones, antes y después de reacción, se analizaron por ICP para determinar el contenido inicial y final de vanadio y molibdeno. En los casos necesarios se empleó UV-visible para identificar las especies involucradas en las reacciones. La morfología de los depósitos fue evaluada por MEB.

5.3.3 Reducción de metaloporfirinas de níquel y vanadio con $H^{\bullet}$

La reacción de metaloporfirinas se llevó a cabo por reducción química con $H^{\bullet}$ empleando soluciones que contenían 81 ± 1 ppm de meso-tetrafenilporfirina de níquel (NiTPP) (95%, Sigma-Aldrich) y $88,2 \pm 0,2$ ppm de meso-tetrafenilporfirina de vanadilo (VOTPP) (88%, Sigma-Aldrich) en diclorometano (HPLC, Sigma-Aldrich) y 729 ± 1 ppm de NiTPP y 567 ± 2 ppm de VOTPP en cloroformo (HPLC, Burdick & Jackson). La densidad de corriente aplicada fue $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ durante 24 y 48 horas en el compartimiento electroquímico. La recirculación de reactivos en el compartimiento de

reacción química fue promovida empleando una bomba peristáltica y fijando el flujo a $0,9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. El sistema utilizado se muestra en la Figura 20. Las soluciones obtenidas antes y después de reacción fueron analizadas por UV-visible y HPLC

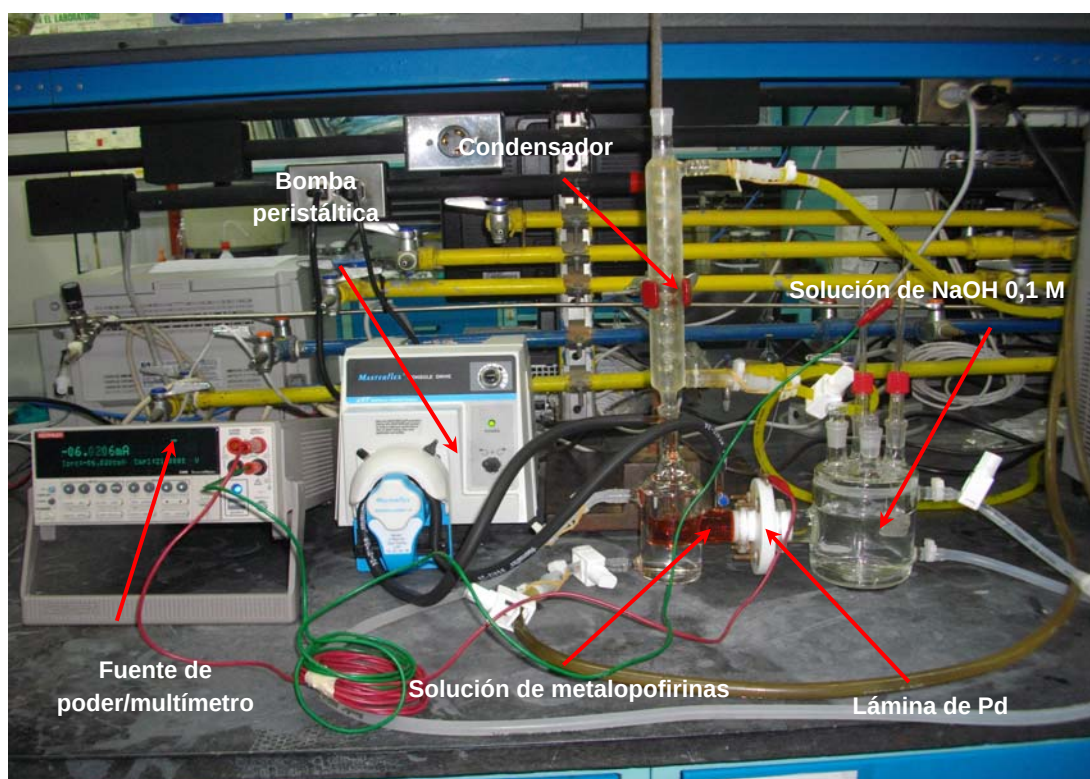


Figura 20. Sistema empleado para la reducción de metaloporfirinas con H^+

Para el análisis cuantitativo de las metaloporfirinas, se empleó un equipo cromatográfico constituido por una bomba marca Waters modelo 590 y un detector de absorbancia UV marca Waters modelo 2487. La columna empleada fue Hypersil GOLD 100x4,6 mm, tamaño de partícula $5\mu\text{m}$, Marca Thermo. Los datos se procesaron mediante el software ChemStation de AgilentTechnologies. La fase móvil estuvo constituida por acetonitrilo:diclorometano:agua, en proporciones 8:1:1; todos solventes empleados fueron de pureza grado HPLC. El flujo fue constante y de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y el volumen de

inyección de 10 μL . La longitud de onda empleada para realizar el análisis fue de 408 nm.

La curva de calibración fue realizada a partir de soluciones patrón de meso-tetrafenilporfirina de vanadilo junto con meso-tetrafenilporfirina de níquel en el rango de 1,21 y 121,0 ppm.

Finalmente, después de la reacción, la superficie de negro de Pd fue sometida a lavados sucesivos con cloroformo, con la finalidad de remover restos del sustrato y de esta manera inspeccionar por microscopía electrónica de barrido y voltametría cíclica los cambios producidos a la superficie de negro de Pd.

5.4 Carga-permeación-descarga de $\text{H}^\bullet$ en membranas de Pd

Las mediciones experimentales relacionadas a la carga-permeación-descarga de $\text{H}^\bullet$ en membranas de Pd se realizaron empleando la celda Devanathan-Stachursky. La celda electroquímica y el montaje experimental empleado se muestra en la Figura 21. Para la carga de las membranas, en el compartimiento catódico se aplicaron diferentes densidades de corriente catódica ($-j_c$): 30,8; 7,90; 3,18; 1,92; 0,63; 0,31 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ por 2.300 segundos; mientras se registraba la corriente de oxidación del $\text{H}^\bullet$ por la aplicación de +200 mV vs. ECS en el compartimiento anódico de la celda, para lo cual fue empleado un potencióstato/galvanostato y como medio electrolítico una solución 0,1 M de NaOH. Para la descarga, en el compartimiento catódico la densidad de corriente aplicada para la generación de $\text{H}^\bullet$ es suspendida después de 2.300 segundos, mientras se la oxidación de $\text{H}^\bullet$ en el compartimiento anódico sigue siendo monitoreada hasta la descarga total (4.900 segundos); excepto para las densidades de corriente superiores a $-3,18 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ donde la descarga total se llevó a cabo a tiempos más largos.

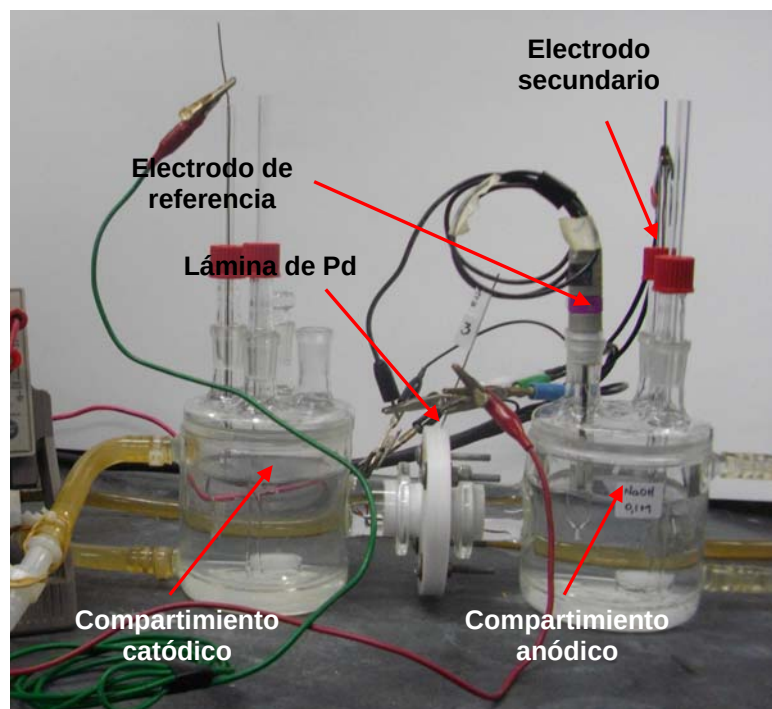


Figura 21. Celda electroquímica y montaje experimental usado para la carga-permeación-descarga de H^+

Luego de haberse establecido la densidad de corriente óptima en la que se alcanza la mayor eficiencia de permeación de H^+ , se estudió la carga-permeación-descarga de H^+ de las membranas de Pd modificadas con níquel, cobalto, vanadio y molibdeno, exponiendo la superficie modificada con los metales a la solución en el compartimiento anódico de la celda, es decir en el compartimiento de oxidación del H^+ permeado.

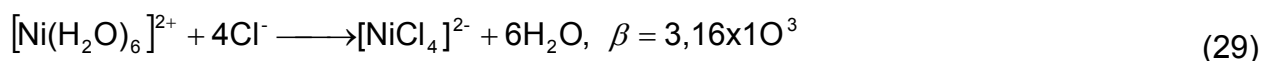
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Reducción de especies metálicas de níquel con H[•] permeado a través de superficies de Pd

6.1.1 Efecto del área superficial efectiva de Pd

El níquel, pertenece a los metales de transición contenidos en el cuarto período de la tabla periódica, en el cual diez (10) electrones han sido añadidos al núcleo electrónico del argón de acuerdo a la siguiente configuración electrónica [Ar]4s²3d⁸. La baja energía relativa de los electrones presentes en los niveles s y d permite al níquel formar compuestos con estados de oxidación entre 0 y 4+. La química del níquel en solución acuosa es principalmente la del Ni²⁺ y sus compuestos relacionados, el ión Ni²⁺ en solución puede ser tanto oxidado a Ni³⁺ o reducido a Ni⁺ o Ni⁰ en presencia de agentes acomplexantes adecuados.

El catión Ni²⁺ es coordinado por seis moléculas de agua y el complejo octaédrico [Ni(H₂O)₆]²⁺ es formado en soluciones diluidas. Sin embargo, en soluciones concentradas de HCl ocurre la rápida deshidratación del complejo y los iones Cl⁻ se coordinan al metal para formar el complejo tetraédrico [NiCl₄]²⁻.



En la Figura 22 se muestran los espectros UV-Visible del complejo [Ni(H₂O)₆]²⁺ y [NiCl₄]²⁻. Las bandas de absorción que se observan son asignadas a las transiciones *d-d* por Low y Sutton [61,62] (Tabla 1).

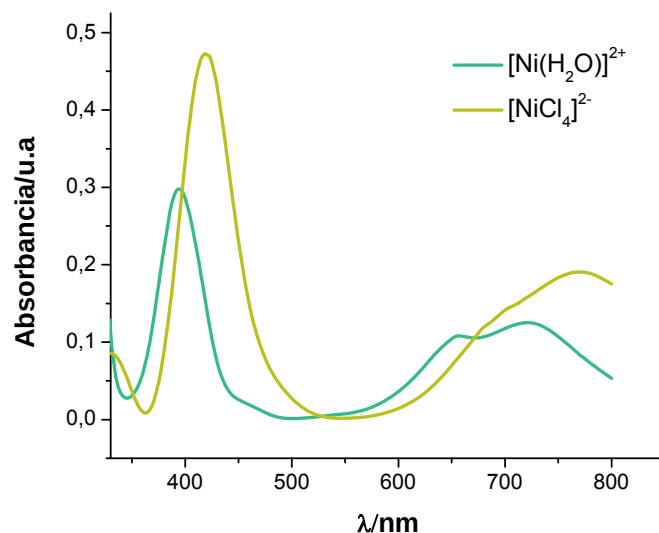


Figura 22. Espectros UV-Visible del $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disuelto en solución acuosa y en HCl

Tabla 1. Bandas de absorción UV-visible del $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{NiCl}_4]^{2-}$

Longitud de onda/nm	Asignación
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} (\text{O}_h)$	
740	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$
657	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$
395	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{P})$
$[\text{NiCl}_4]^{2-} (\text{T}_d)$	
704-770	${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P})$

El ión complejo $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ fue sometido a la reducción química con $\text{H}^\bullet$ permeado a través de superficies de Pd y negro de Pd, aplicando $-1,92 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (como densidad de corriente catódica para la generación de $\text{H}^\bullet$) por 90 minutos en el compartimiento electroquímico; puesto que ha sido reportado que la máxima eficiencia de permeación de $\text{H}^\bullet$ en Pd se alcanza a este valor de densidad de corriente [6,60], sin embargo posteriormente será evaluado el efecto de la densidad de corriente aplicada. La

reacción se llevo a cabo empleando una solución del complejo precursor que contenía $(5,29 \pm 0,01)$ mM de níquel, manteniendo la temperatura constante a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Al realizar la reacción de reducción sobre Pd no se observó a simple vista la formación de depósitos sobre el electrodo; adicionalmente los voltagramas obtenidos antes y después de reacción fueron los mismos (Figura 23), esto inequívocamente confirma que la superficie de Pd no sufre modificaciones superficiales, y por ende la reacción de reducción no se llevó a cabo.

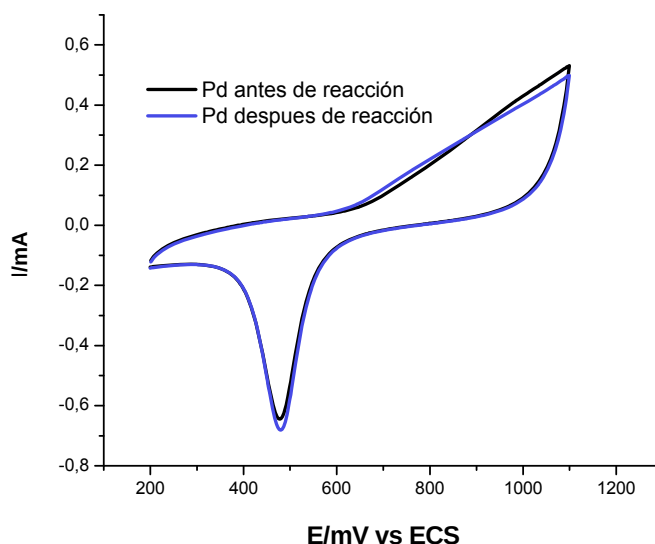


Figura 23. Voltagramas cíclico de Pd (antes y después de reacción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con H^+ , $(5,29 \pm 0,01)$ mM, $-1,92\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) en H_2SO_4 $0,5\text{ M}$, $25\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Bajo las mismas condiciones de reacción, se realizó la reducción del ión tetracloroniquelato ($[\text{NiCl}_4]^{2-}$) con H^+ permeado sobre el negro de Pd preparado (Pd/Pd) el cual, como ya ha sido mencionado, es un depósito poroso de paladio que se caracteriza por presentar alta rugosidad o área superficial. De la reacción se obtuvo, tal como se observa en los voltagramas cíclicos mostrados en la Figura 24, que el negro

de Pd sufre modificaciones superficiales como consecuencia de la reducción del complejo de níquel con H^+ .

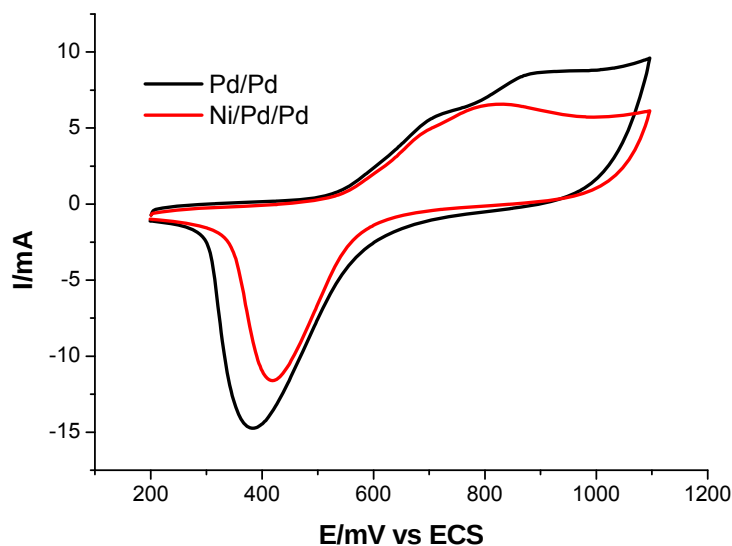


Figura 24. *Votagramas cíclicos de negro de Pd y negro de Pd modificado con Ni (reacción llevada a cabo a $(5,29 \pm 0,01)$ mM, $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ y 25°C en H_2SO_4 0,5 M, 25 mV.s^{-1})*

En el voltagrama cíclico obtenido después de la reducción de $[NiCl_4]^{2-}$ con H^+ (Ni/Pd/Pd) se observa que existe una disminución en las corrientes de formación y reducción de PdO. La carga relacionada con la reducción de PdO permite determinar el área superficial efectiva de la superficie de negro de Pd, utilizando $424 \mu\text{C.cm}^{-2}$ como la densidad de carga asociada con la reducción de una monocapa de PdO [57]. 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:

$$A_{ef} = \frac{Q_{pc}}{424 \times 10^{-6} \text{ C.cm}^{-2}} \quad (30)$$

La disminución en las corrientes que se generan por la formación y reducción de PdO para la superficie de negro de paladio modificado con níquel (Ni/Pd/Pd) se traduce en un decaimiento del área superficial efectiva del depósito de negro de Pd como consecuencia de la posible reducción del complejo metálico de níquel con $H^\bullet$ según la siguiente reacción:



La razón por la que posiblemente se podría estar efectuando la reducción del ión $[NiCl_4]^{2-}$ con $H^\bullet$ permeado a través de superficies de negro de Pd, y no en superficies de Pd, es debido al incremento significativo de la reactividad del negro de Pd respecto al Pd, lo cual se atribuye al aumento del factor de rugosidad asociado a las superficies de negro de paladio y a la aparición de nuevos sitios activos [2,3].

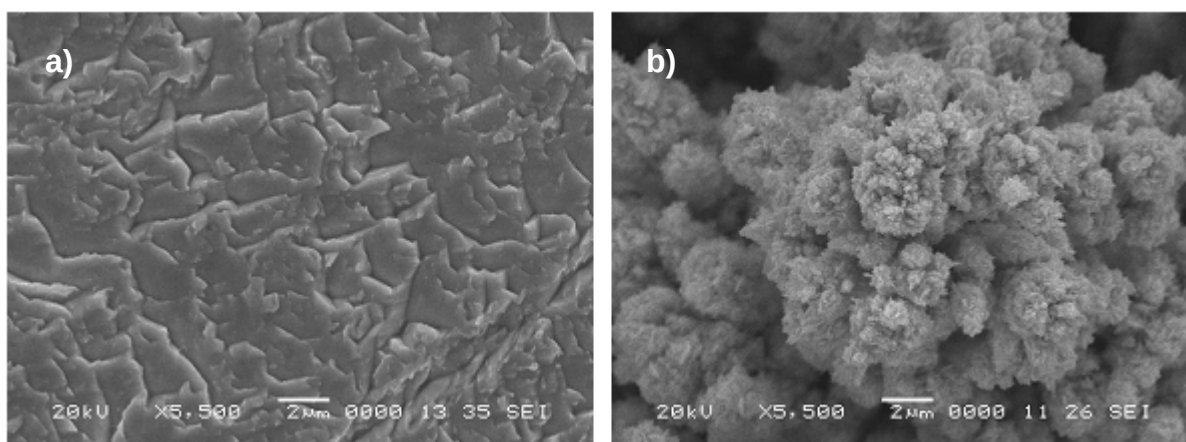
A partir del área superficial efectiva determinada para superficies de Pd y negro de Pd, y conociendo el área geométrica (A_g), se procedió a calcular el factor de rugosidad (S) según la ecuación (32):

$$S = \frac{A_{ef}}{A_g} \quad (32)$$

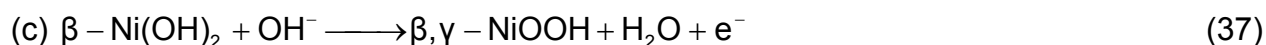
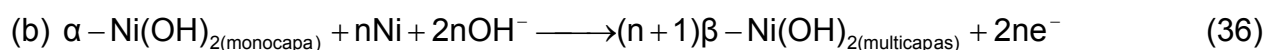
Las áreas efectivas de superficies de Pd y negro de Pd y sus respectivos factores de rugosidad son comparadas en la Tabla 2, en donde se aprecia un aumento significativo en A_{ef} y S del negro de Pd respecto al Pd. Las superficies de la lámina de Pd y la lámina de Pd con depósitos de negro de Pd que sustentan lo anteriormente discutido, en relación al cambio morfológico, son mostradas en la Figura 25. Es posible observar como la superficie original de Pd se encuentra recubierta con microcristales del depósito de negro de Pd; lo cual debe traducirse en un aumento en el área superficial.

Tabla 2. Áreas y factores de rugosidad de superficies de Pd y negro de Pd

Superficie	Q_{PdO}/mC	A_{ef}/cm^2	A_g/cm^2	S
Pd	$4,08 \pm 0,03$	$9,62 \pm 0,07$	3,14	$3,06 \pm 0,02$
Pd/Pd	183 ± 3	432 ± 3		138 ± 1

**Figura 25.** a) Lámina de Pd b) Lámina de Pd con depósito de negro de Pd (Pd/Pd) [60]

Con la finalidad de identificar la presencia de níquel sobre superficies de negro de Pd, se empleó la técnica de voltametría cíclica, cambiando la ventana de potencial entre -1200 a 800mV vs ECS. El voltagrama obtenido se muestra en la Figura 26a y es comparado con el reportado por Grdeñ y colaboradores [63], (Figura 26b). Las reacciones que ocurren sobre las superficies de ambos electrodos se identifican por letras sobre los voltagramas cíclicos y son las siguientes:



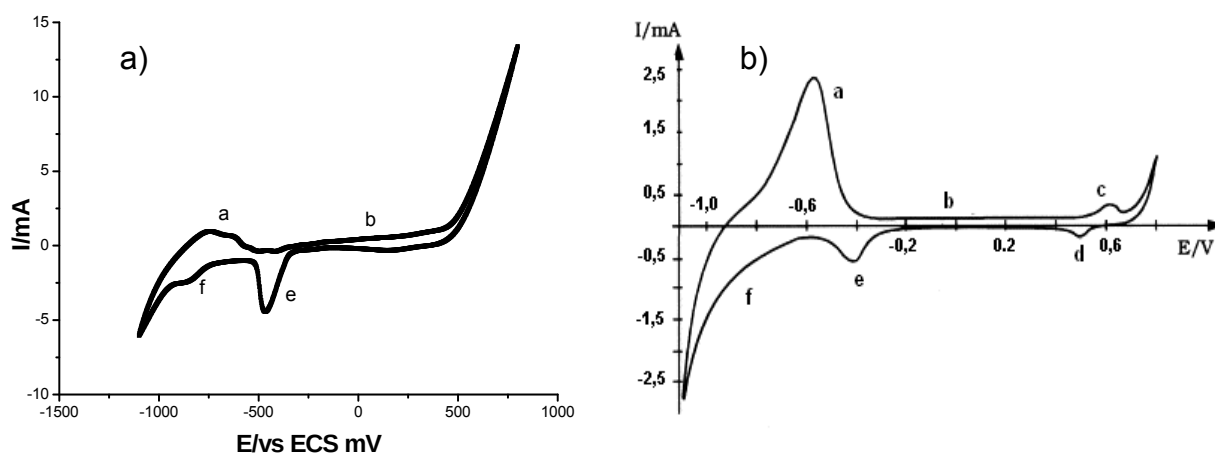
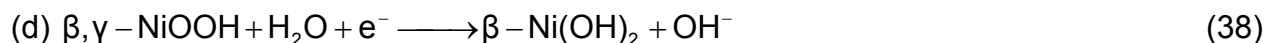


Figura 26. Voltagramas cíclicos de: a) Negro de Pd modificado con Ni, en NaOH 0,1 M, 2 mVs^{-1} y b) Reportado para Pd-Ni para una concentración de Ni de 30% en LiOH 0,1 M a 20 mVs^{-1} [63]

A diferencia del voltagrama reportado en la literatura (Figura 26b), en la Figura 26a no se observan las ondas correspondientes a la formación y reducción de los β, γ -NiOOH (reacciones c y d), lo cual es característico para el níquel. Este hecho sugiere que la cantidad de níquel que pudiera haberse depositado sobre la superficie de negro de Pd es relativamente baja, y que las altas corrientes generadas por la formación y reducción de PdO solapan las corrientes de formación y reducción de β, γ -NiOOH.

Al realizar análisis elemental por EDX a la superficie de negro de Pd luego de la reducción química con $\text{H}^{\bullet}$, no se obtuvieron señales que confirmaran la presencia de níquel sobre los depósitos de Pd, tal como lo se observa en la Figura 27. Dado que este

análisis tiene un límite de detección elemental de 0,1%, este resultado puede indicar que el níquel se encuentra sobre la superficie de negro de Pd en cantidades muy bajas o no estar presente, sin embargo, resultados que serán mostrados posteriormente confirman la reducción de la especie metálica y sugieren la formación de posibles depósitos metálicos sobre la superficie de negro de Pd.

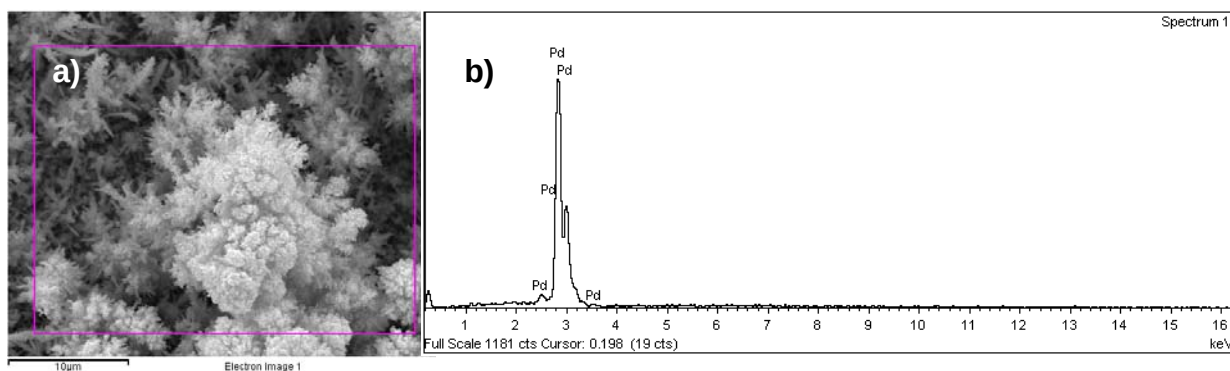


Figura 27. a) Región de la superficie de negro de Pd empleada para el análisis elemental por EDX b) Espectro de EDX obtenido para la superficie de negro de Pd luego de reacción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$, sólo fue posible detectar la presencia de Pd.

6.1.1.1 Carga-permeación-descarga de $\text{H}^\bullet$ en membranas de Pd y sus modificaciones

Para comprender el comportamiento de la carga-permeación-descarga de $\text{H}^\bullet$ en función de la membrana por la cual difunde y de la corriente catódica aplicada, se estudió la permeación de $\text{H}^\bullet$ a través de superficies de negro de Pd modificadas con níquel. Los resultados obtenidos fueron comparados con la permeación de $\text{H}^\bullet$ en membranas de Pd y negro de Pd. Los perfiles de carga-permeación-descarga de hidrógeno obtenidos a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ son mostrados en la Figura 28, en donde puede apreciarse una disminución de la densidad de corriente estacionaria ($-j_p^\infty$) para los casos en que la

membrana presenta depósitos de negro de Pd (Pd/Pd) y negro de Pd modificado con níquel (Ni/Pd/Pd), en comparación con la membrana de Pd sin depósitos.

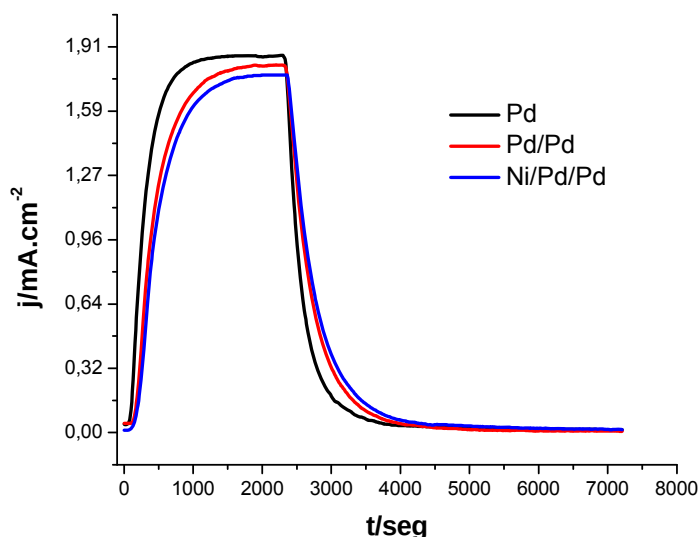


Figura 28. *Perfiles de carga-permeación-descarga de H^+ en membranas de Pd, Pd/Pd y Pd/Pd modificado con Ni a $-1,92mA.cm^{-2}$*

El cociente entre la corriente estacionaria y la corriente aplicada indica indirectamente cuanto H^+ del generado en el compartimiento catódico llega como H^+ al compartimiento anódico, y es expresando como eficiencia de permeación de H^+ (ρ). Las eficiencias de permeación de H^+ para membranas de Pd sin modificar y modificadas con Pd (Pd/Pd) y Ni (Ni/Pd/Pd) se muestran en la Tabla 3. De aquí se observa una disminución de ρ para el caso de membranas de Pd modificadas, respecto a la membrana de Pd sin modificar, puesto que estas membranas presentan una interfaz adicional debido al depósito, siendo éste significativamente diferente en cuanto a porosidad de la membrana metálica sobre la cual se deposita la capa porosa.

Tabla 3. Eficiencias de permeación de H[•] para membranas de Pd, Pd/Pd y Ni/Pd/Pd a -1,92 mA.cm⁻²

Superficie	$-j_c \pm 0,001/\text{mA.cm}^{-2}$	$j_p^\infty \pm 0,001/\text{mA.cm}^{-2}$	$\rho \pm 0,07/\%$
Pd	1,920	1,881	97,96
Pd/Pd	1,920	1,822	94,46
Ni/Pd/Pd	1,920	1,770	92,35

Por otro lado, en los perfiles de permeación se aprecia una ligera disminución de ρ cuando el H[•] permea a través de negro de Pd modificado con Ni en comparación con la permeación de H[•] en negro de Pd. Estas pequeñas diferencias pueden atribuirse al hecho de que el coeficiente de difusión de H[•] en Pd es alrededor de tres órdenes de magnitud mayor que el coeficiente de difusión de H[•] en Ni ($D_{\text{H-Pd}} = 3,97 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y $D_{\text{H-Ni}} = 10\text{-}5 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [64], por lo que la permeabilidad de H[•] en el posible depósito generado podría verse disminuida. Los resultados anteriormente discutidos sobre permeación de H[•] a través de superficies de negro Pd modificadas con Ni están en concordancia con los reportes de Lee y colaboradores [65], quienes investigaron la difusión de H[•] en una aleación de Pd-Ni y encontraron que generalmente el coeficiente de difusión de H[•] en aleaciones Pd-Ni es menor que el determinado para Pd.

Las ecuaciones (24) y (25) expresan de forma directa la dependencia de las corrientes con el coeficiente de difusión, para un tiempo de permeación dado. Esto es mostrado en los perfiles de permeación de H[•] a tiempos cortos, presentado en la Figura 29, en donde puede observarse que para un tiempo t_1 cuando apenas las láminas de Pd modificadas con Pd (Pd/Pd) y Ni (Ni/Pd/Pd) empiezan a cargarse, la lámina de Pd sin depósitos presenta una densidad de corriente de $0,38 \text{mA.cm}^{-2}$, lo que implica que para dicho tiempo ésta ya se encuentra parcialmente cargada con H[•], mientras que las láminas modificadas con Pd y Ni alcanzan ese valor de densidad de corriente a tiempos superiores (t_2 y t_3 respectivamente). Por otra parte puede observarse en la Figura 29b

que en el tiempo t_d , el cual corresponde al instante en que deja de aplicarse densidad de corriente para la producción de $H^\bullet$, la corriente de oxidación generada empieza a decaer debido al consumo de hidrógeno atómico producto de su oxidación. Se observa que las láminas alcanzan un mismo valor de densidad de corriente de oxidación de $H^\bullet$ a tiempos diferentes (t_4 , t_5 y t_6). En resumen, la lámina de Pd se carga y descarga con $H^\bullet$ más rápidamente en comparación con las láminas modificadas, y entre ellas la lámina modificada con Ni es la que se carga y descarga más lentamente.

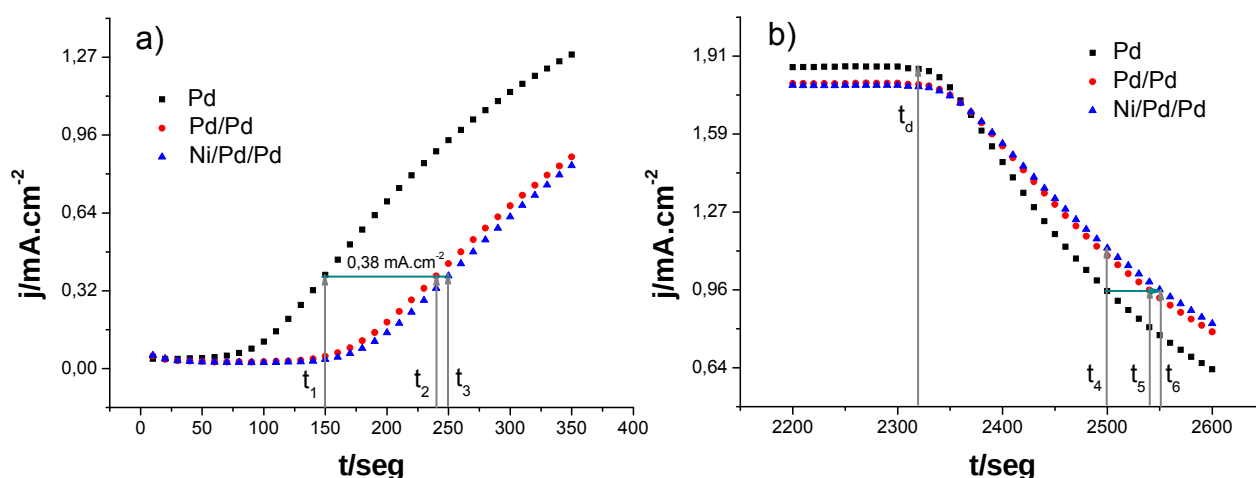


Figura 29. Perfiles de carga-permeación-descarga a $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en membranas de Pd con y sin modificaciones a tiempos cortos a) Carga b) Descarga

Por otra parte, también se estudió el comportamiento de $H^\bullet$ permeado a través de superficies de negro de Pd modificada con Ni evaluando diferentes densidades de corrientes catódica ($-j_c$) para la generación de $H^\bullet$. Los perfiles obtenidos a diferentes densidades de corriente $-j_c$ se muestran en la Figura 30 en la cual se aprecian varios aspectos: (i) en la medida en que $-j_c$ es mayor, la densidad de corriente de permeación en el estado estacionario (j_p^∞) se hace numéricamente más diferente respecto a $-j_c$; (ii) el perfil de descarga del $H^\bullet$ no sigue la misma tendencia de decaimiento a medida que $-j_c$ se hace mayor; (iii) la descarga total del $H^\bullet$ en la lámina toma un tiempo más largo

cuando $-j_c$ incrementa; (iv) a medida que $-j_c$ disminuye la diferencia entre $-j_c$ y j_p^∞ se hace más pequeña y (v) la descarga del $H^\bullet$ es más rápida en la escala de tiempo evaluada, a menores $-j_c$

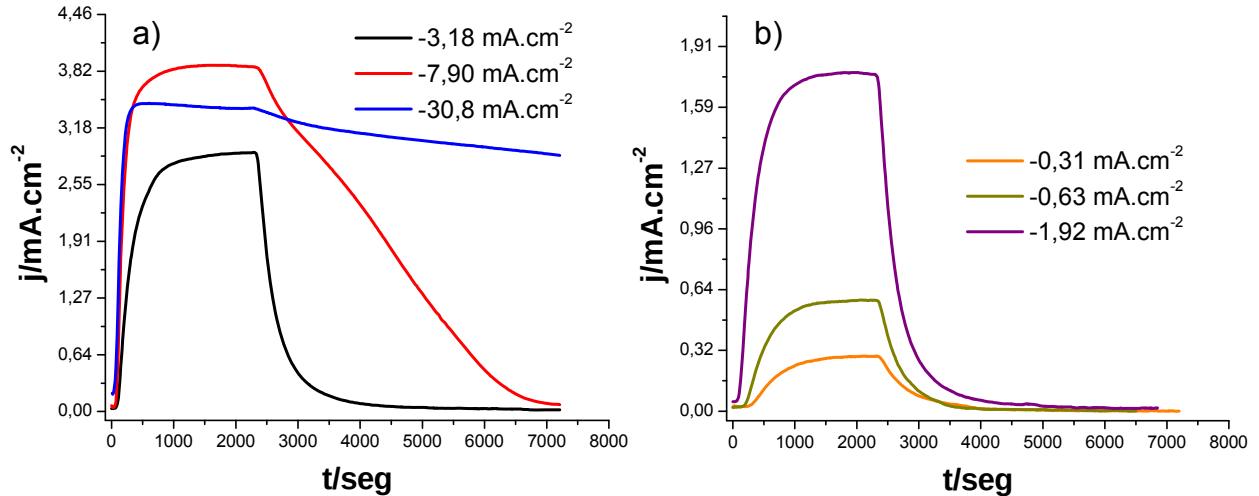


Figura 30. Perfiles de carga-permeación-descarga de $H^\bullet$ a través de superficies de negro de Pd modificadas con Ni. a) altas densidades de corriente y b) bajas densidades de corriente

Los perfiles de permeación de $H^\bullet$ a altas y bajas $-j_c$ no presentan el mismo comportamiento debido a que a altas densidades de corriente, la concentración de hidrógeno se incrementa, hasta que toda la superficie es convertida en la fase β del hidruro de Pd. El mecanismo de reacción en la superficie paladio es dominado por la recombinación de $H^\bullet$ con una atenuación de la absorción de hidrógeno y la expansión reticular asociada con la formación de la fase β en la entrada de la superficie, lo que resulta en una considerable deformación de la membrana de paladio [6].

Las eficiencias de permeación obtenidas para las diferentes densidades de corriente catódica aplicadas para la generación de $H^\bullet$ permeado en superficies de negro de Pd modificadas con Ni son mostradas en la Tabla 4. De los resultados reportados se

observa que existe un valor óptimo de $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ donde la permeación de $\text{H}^\bullet$ es máxima, tal cual como lo había demostrado Searson para el Pd [6]. A densidades de corriente superiores a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ la eficiencia de permeación decae drásticamente, posiblemente debido a reacciones colaterales que favorecen la recombinación de $\text{H}^\bullet$ (evolución de H_2), tanto en la superficie catódica de la membrana de Pd como en su estructura interna.

Tabla 4. Eficiencia de permeación de $\text{H}^\bullet$ a través de membrana de negro de Pd modificada con Ni a diferentes densidades de corriente

$-j_c / \text{mA.cm}^{-2}$	$j_p^\infty / \text{mA.cm}^{-2}$	$\rho / \%$
0,3101±0,0001	0,2826±0,0001	90,89±0,04
0,631±0,001	0,579±0,001	91,8±0,2
1,920±0,001	1,770±0,001	92,35±0,07
3,180±0,001	2,823±0,001	88,77±0,04
7,90±0,01	3,90±0,01	- *
30,8±0,1	3,42±0,01	- *

*No se reporta valor de ρ , pues la j_p^∞ no llegó a estabilizarse en la escala de tiempo evaluada.

6.1.2 Efecto de la densidad de corriente catódica ($-j_c$) aplicada en la generación de $\text{H}^\bullet$ para la reducción del ión complejo $[\text{NiCl}_4]^{2-}$

Al estudiar el efecto de la densidad de corriente catódica aplicada en la generación de $\text{H}^\bullet$ para la reducción del ión complejo $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, se realizaron experimentos empleando soluciones que contenían $(5,29 \pm 0,01) \text{ mM}$ de níquel y evaluando $-j_c$ de 0,31 a $3,18 \text{ mA.cm}^{-2}$. Los ensayos previos de permeación de $\text{H}^\bullet$ muestran que la eficiencia de permeación decae incluso para $-j_c = 3,18 \text{ mA.cm}^{-2}$ y a densidades de corriente superiores se producen daños en la lámina Pd. Los resultados obtenidos se muestran

en la Tabla 5, en donde se representan las áreas iniciales del negro de Pd (A_{ef}) y sus respectivas modificaciones expresadas en % de disminución de área, el cual se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\%Dismin = \frac{A_{ef} - A_{ef}^*}{A_{ef}} \times 100 \quad (42),$$

en donde A_{ef} es el área inicial de negro de Pd y A_{ef}^* es el área final del negro de Pd, luego de reducción química del complejo metálico con H^* .

De los resultados se observa un mayor consumo de moles de Ni a medida que se incrementa $-j_c$ hasta un valor óptimo de $1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$. Mientras que a valores superiores de $-j_c$, es decir $3,18 \text{ mA.cm}^{-2}$, se obtiene un decaimiento apreciable en el consumo de moles de Ni. Similarmente se observa dicha tendencia en relación a la modificación del área superficial efectiva del negro de Pd, para la cual existe una menor disminución a $-j_c$ inferiores a $3,18 \text{ mA.cm}^{-2}$. Estos resultados sugieren que al llevar a cabo la reducción del complejo empleando una concentración fija del metal, aumentando progresivamente la densidad de corriente catódica hasta su valor óptimo, se obtiene mayor consumo de moles de níquel y por ende mayor modificación del negro de Pd como consecuencia de la reducción química del metal.

Tabla 5. Efecto de la densidad de corriente catódica aplicada para la generación de H^* en la reducción del complejo precursor de Ni, $[NiCl_4]^{2-}$ ($5,29 \pm 0,01$) mM, 90 min y $25^\circ C$

$-j_c / \text{mA.cm}^{-2}$	A_{ef}/cm^2	$Ni^{2+}_{\text{consumido}}/\text{mmol}$	% Disminución de A_{ef}
$0,3101 \pm 0,0001$	314 ± 5	$0,0276 \pm 0,0009$	$24,8 \pm 0,6$
$0,631 \pm 0,001$	345 ± 2	$0,029 \pm 0,001$	$25,5 \pm 0,3$
$1,920 \pm 0,001$	356 ± 2	$0,048 \pm 0,002$	$45,5 \pm 0,6$
$3,180 \pm 0,001$	302 ± 5	$0,0143 \pm 0,0005$	41 ± 1

Para explicar este comportamiento es necesario suponer que las eficiencias de permeación de $H^{\bullet}$ en negro de Pd son similares a las eficiencias de permeación de $H^{\bullet}$ en negro de Pd modificadas con Ni encontradas en esta investigación (Tabla 4) (Esto fue corroborado previamente donde se establece que si existe una diferencia pero es mínima, lo cual valida la suposición). Es posible conocer los moles de hidrógeno generados ($H^{\bullet}_{\text{generado}}$) y los moles de hidrógeno disponibles para reaccionar ($H^{\bullet}_{\text{disponible}}$) a diferentes densidades de corriente aplicada (Figura 31). El $H^{\bullet}_{\text{generado}}$ se calcula a partir de la ley de Faraday (para la reacción de descarga de agua, ecuación (1)) y $H^{\bullet}_{\text{disponible}}$ a partir de la normalización de los moles de $H^{\bullet}_{\text{generado}}$ por las eficiencia de permeación de la Tabla 4.

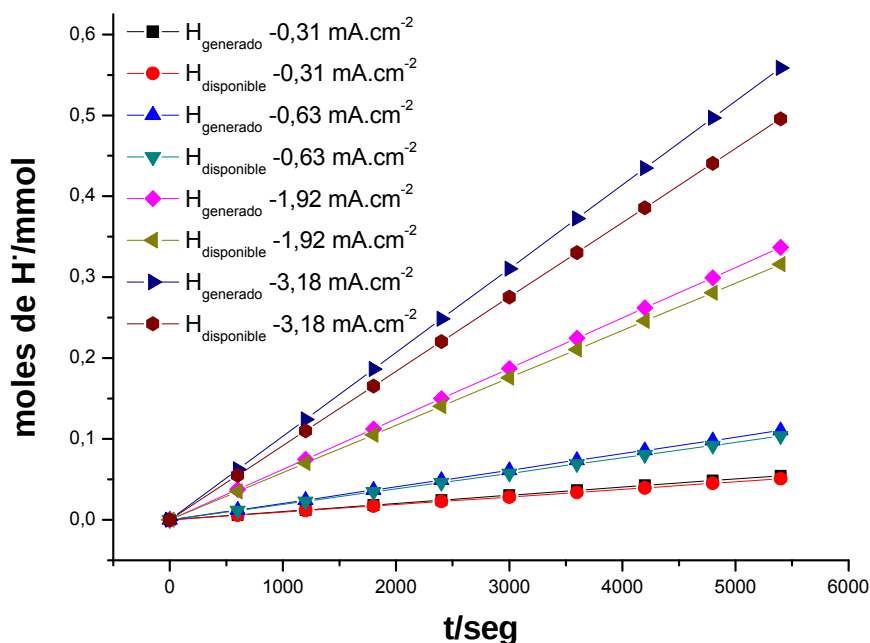


Figura 31. Moles de $H^{\bullet}_{\text{generado}}$, calculados a partir de la ley de Faraday, y $H^{\bullet}_{\text{disponible}}$ a diferentes $-j_c$ para una membrana de Pd con depósito de negro de Pd

Los moles de $H^{\bullet}_{\text{generado}}$ y $H^{\bullet}_{\text{disponible}}$ calculados a $-3,18 \text{ mA.cm}^{-2}$ son superiores a los calculados a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ (Figura 31), por tal razón los moles de $H^{\bullet}_{\text{ads}}$ por unidad de área que se encuentra en el compartimiento de reacción química son mayores a $-3,18 \text{ mA.cm}^{-2}$ existiendo así mayor probabilidad de que $H^{\bullet}$ se recombine para formar H_2 . Este hecho se ve reflejado en el bajo consumo de moles de Ni de la solución (Figura 32) y en la diferencia entre $H^{\bullet}_{\text{generado}}$ y $H^{\bullet}_{\text{disponible}}$ para esta densidad de corriente (Figura 31); la variación es menor en la medida que la corriente aplicada es cercana a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$. Lo anterior sugiere que en realidad los moles de $H^{\bullet}$ que reaccionan con el ión tetracloroniquelato a $-3,18 \text{ mA.cm}^{-2}$ son menores incluso que para una densidad de corriente de $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$. Estos resultados indican que a densidades de corrientes mayores a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, la cantidad de $H^{\bullet}$ disponible para reaccionar con el complejo precursor se ve disminuida, y por ende la cantidad de $[NiCl_4]^{2-}$ que se reduce químicamente también, produciéndose menor modificación de la superficie de negro de Pd, tal y como se muestra en la Figura 32.

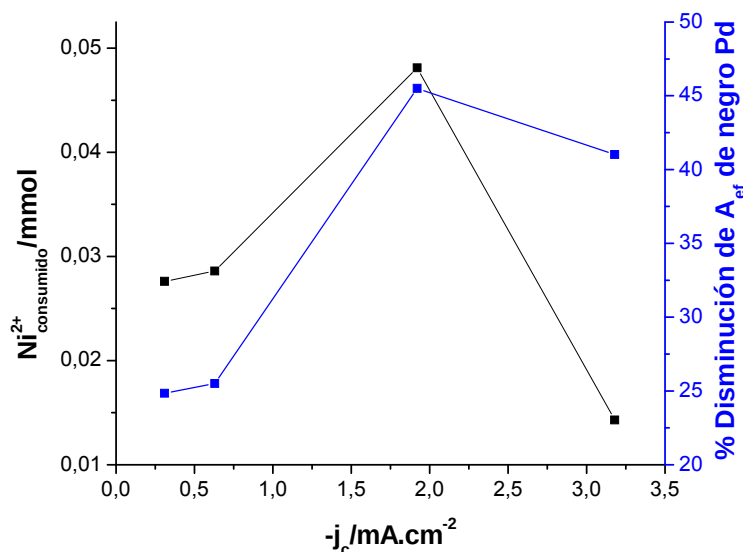


Figura 32. Efecto de $-j_c$ para la generación de $H^{\bullet}$ en la reducción de $[NiCl_4]^{2-}$ y disminución del área efectiva de Pd para la reacción llevada a cabo a $(5,29 \pm 0,01) \text{ mM}$, 90 min y 25°C

6.1.3 Efecto de la concentración de níquel en la reducción del complejo precursor con H^+ permeado a través de superficies de negro de Pd

Para estudiar el efecto de la concentración del complejo precursor de níquel, se realizaron experimentos variando la concentración de $[Ni^{2+}]$ entre 5 mM y 200 mM, aplicando por 90 minutos la densidad de corriente óptima de $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ y manteniendo constante la temperatura de reacción a 25°C .

Las áreas iniciales del negro de Pd, sus respectivas modificaciones expresadas en % de disminución de área, como consecuencia de la reducción del ión complejo $[NiCl_4]^{2-}$ con H^+ , y los moles de Ni que se consumen después de cada reacción se reportan en la Tabla 6.

Tabla 6. Efecto de la concentración del complejo precursor de Ni frente a la reducción con H^+ . $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 90 min y 25°C

$[Ni^{2+}]/\text{mM}$	$A_{\text{ef}}/\text{cm}^2$	$Ni_{\text{consumido}}/\text{mmol}$	%Disminución de A_{ef}
$5,29 \pm 0,01$	432 ± 7	$0,009 \pm 0,001$	61 ± 1
$59,83 \pm 0,06$	356 ± 2	$0,020 \pm 0,001$	$46,3 \pm 0,8$
$130,1 \pm 0,1$	483 ± 2	$0,077 \pm 0,003$	$38,5 \pm 0,4$
$200,0 \pm 0,2$	316 ± 2	$0,256 \pm 0,009$	$32,9 \pm 0,3$

Para comprender la relación que existe entre la cantidad de Ni consumido de la solución y la modificación del área efectiva de negro de Pd en función de la concentración de Ni que se encuentra como $[NiCl_4]^{2-}$, se realizó el gráfico mostrado en la Figura 33. Se observa una mayor disminución del área superficial efectiva de negro de Pd a medida que se reduce la concentración de níquel. Existe mayor consumo de níquel en las reacciones llevadas a cabo a altas concentraciones y menores modificaciones del negro de Pd a medida que se aumenta la concentración de la especie.

Al incrementar la concentración de la especie metálica, se produce un aumento en la densidad superficial del ión $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ y como consecuencia el $\text{H}^\bullet$ reacciona con más cantidad del complejo en la escala de tiempo evaluada, es por ello que se obtiene mayor consumo de moles de níquel de la solución a medida que se aumenta la concentración de la especie; sin embargo se obtiene menor modificación del área superficial efectiva del negro de Pd respecto a cuándo se emplean soluciones diluidas del complejo precursor. Es posible que a bajas concentraciones de la especie metálica se esté favoreciendo el crecimiento tridimensional de depósitos de níquel muy voluminosos, que modifiquen en gran medida el área superficial del negro de Pd, en comparación con los que podrían estarse generando a altas concentraciones, por ello la caída de área. Lo anterior se sustenta considerando que es ampliamente conocido que cuando las deposiciones se hacen en soluciones diluidas del precursor metálicos se favorece el crecimiento tridimensional, y por ende depósitos voluminosos y de alta área superficial [66, 60].

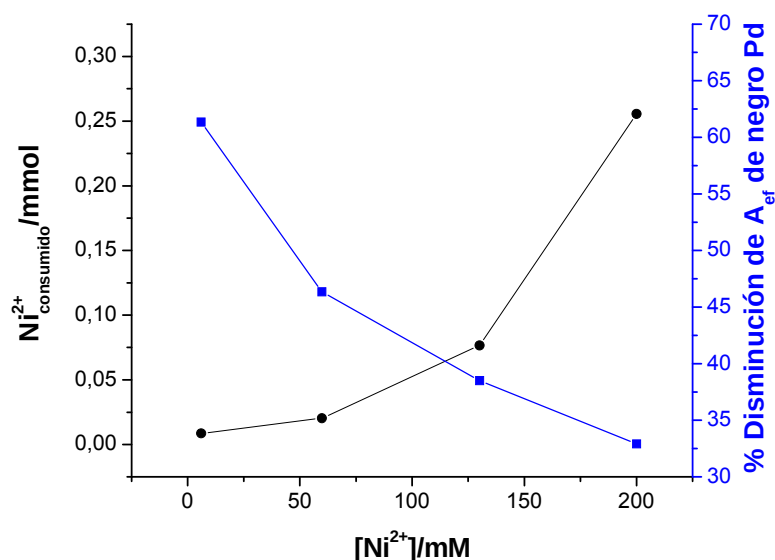


Figura 33. Efecto de la concentración de níquel en la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ y disminución de área del negro de Pd para la reacción llevada a cabo a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 90 min y 25°C

6.1.4 Efecto de la temperatura en la reducción la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$

El efecto de la temperatura en la reactividad de $\text{H}^\bullet$ con el complejo de níquel se evaluó a 25 °C y 35 °C aplicando la densidad de corriente óptima de $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ por 90 minutos y empleando una solución de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ que contenía $(5,29 \pm 0,01) \text{ mM}$ de níquel, ya que fue observada mayor modificación del área superficial efectiva de negro de Pd cuando se llevó a cabo la reducción del ión complejo $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ empleando la solución más diluida del complejo precursor.

La estabilidad de un ión complejo en disolución acuosa se puede juzgar en función de la magnitud de la constante de equilibrio para su formación a partir del ión metálico hidratado. La energía libre es una propiedad termodinámica relacionada de modo directo con la energía química total del sistema y por lo tanto, con la estabilidad química del sistema. El cambio de energía libre (ΔG) de una reacción química tiene en cuenta los cambios de entalpía (ΔH) y entropía (ΔS), e indica si el proceso está termodinámicamente favorecido a una temperatura dada. Puesto que no se dispone de los datos termodinámicos y la constante de formación del $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ a 35 °C, no es posible comparar la estabilidad del complejo a las temperaturas evaluadas y relacionarlo con los resultados obtenidos.

Por otro lado, la permeación de $\text{H}^\bullet$, y por ende la cantidad de $\text{H}^\bullet_{\text{disponible}}$ para reaccionar, depende de: (i) cinética de generación y consumo de $\text{H}^\bullet$ en las superficies de la membrana; (ii) coeficiente de difusión de $\text{H}^\bullet$ a través de la membrana y (iii) reacciones colaterales como la recombinación de $\text{H}^\bullet$ para formar H_2 que es un proceso que refleja la probabilidad de que dos $\text{H}^\bullet$ se encuentren en la superficie o en la estructura interna de la membrana. El coeficiente de difusión del $\text{H}^\bullet$ en Pd depende de la temperatura, tal como lo muestra la siguiente ecuación [67]:

$$D_H = 2,48 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{5210}{RT}\right) \quad (43),$$

donde: R es la constante universal de los gases ideales ($1,9872 \text{ cal.k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) y T la temperatura (K)

Con el incremento de la temperatura el coeficiente de difusión de $H^\bullet$ aumenta (Tabla 7); sin embargo, el factor entrópico (agitación o excitación térmica) también lo hace considerablemente, favoreciendo la recombinación y disminuyendo así la eficiencia de permeación de $H^\bullet$, por lo que la cantidad de $H^\bullet$ disponible para reaccionar con la especie metálica es menor. Es por ello que en la reacción de reducción del ión tetracloroniquelato con $H^\bullet$ llevada a cabo a 35°C se obtuvo, tal como se muestra en la Tabla 7, menor consumo de moles de Ni y menor modificación de la superficie de negro de Pd, en comparación con la reacción efectuada a 25°C . Si bien la velocidad con la que permea $H^\bullet$ aumenta con la temperatura, el $H^\bullet$ disponible se ve disminuido por la evolución de H_2 y sin duda este es el paso limitante de la reacción.

Tabla 7. Efecto de la temperatura en la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $H^\bullet$. ($5,29 \pm 0,01$) mM, $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ y 90 min

T/ $^\circ\text{C}$	$A_{\text{ef}}/\text{cm}^2$	$D_H^a/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{Ni}^{2+}_{\text{consumido}}/\text{mmol}$	% Disminución de A_{ef}
25	432 ± 7	$3,75 \times 10^{-7}$	$0,0184 \pm 0,0006$	61 ± 1
35	439 ± 2	$4,98 \times 10^{-7}$	$0,0158 \pm 0,0005$	$52,8 \pm 0,6$

^aCalculado a partir de la ecuación 43

6.1.5 Efecto del tiempo de reacción en la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$

De igual forma fue evaluada la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ a tiempos de reacción de 30, 90, 180 y 360 minutos aplicando la densidad de corriente óptima, empleando una solución de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ que contenía $(5,29 \pm 0,01)$ mM de níquel, y manteniendo constante la temperatura de reacción a 25 °C. Los resultados obtenidos para los tiempos de reacción evaluados se muestran en la Tabla 8. Los moles de Ni que se consumen por la reducción química de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ y los moles de $\text{H}^\bullet_{\text{disponible}}$ en función del tiempo son representados en la Figura 34, en donde se observa que los moles de Ni se consumen progresivamente a medida que transcurre el tiempo de reacción; esto se manifiesta en conjunto con un aumento continuo en los moles de hidrógeno atómico disponibles, los cuales siempre se encuentran en exceso respecto a los moles de Ni^{2+} que forman el ión complejo $[\text{NiCl}_4]^{2-}$.

También se aprecia que la disminución del área superficial efectiva del negro de Pd se encuentra alrededor del 60% para tiempos de reacción entre 90 y 360 minutos (Figura 34). A pesar de que los posibles depósitos que se generan, debido a la reducción del metal, crecen en el tiempo, ya que se obtuvo mayor consumo de moles de níquel a medida que transcurre el tiempo de reacción, según el perfil mostrado en la Figura 34 después de 90 minutos no existe un aumento en la modificación del área superficial del negro de Pd como consecuencia de la reacción de reducción del níquel. Es importante aclarar que la señal que se obtiene por voltametría cíclica es este caso específico es una respuesta en función del Pd, por lo que no es posible tener certeza de la evolución de los posibles depósitos de níquel generados en función del tiempo.

Tabla 8. Efecto del tiempo de reacción en la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ($5,29 \pm 0,01$) mM con $\text{H}^\bullet$ a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 25°C

t/min	$A_{\text{ef}}/\text{cm}^2$	$\text{Ni}^{2+}_{\text{consumido}}/\text{mmol}$	%Disminución de A_{ef}
30	403 ± 5	$0,00204 \pm 0,00008$	$44,7 \pm 0,9$
90	486 ± 2	$0,0066 \pm 0,0002$	$60,1 \pm 0,7$
180	597 ± 7	$0,0107 \pm 0,0004$	58 ± 1
360	521 ± 7	$0,0215 \pm 0,0007$	60 ± 1

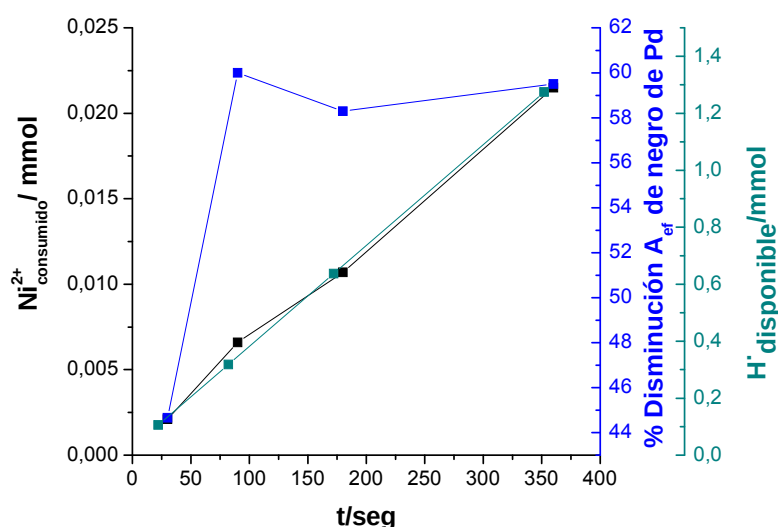


Figura 34. Efecto del tiempo de reacción en la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ($5,29 \pm 0,01$) mM con $\text{H}^\bullet$ para la reacción llevada a cabo a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ y 25°C

La Figura 35 muestra los depósitos de negro de Pd modificados con Ni, por la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ llevada a cabo a diferentes tiempos de reacción. Se observa que la morfología resultante a 90, 180 y 360 minutos (Figuras 35b, 35c y 36d) son relativamente similares entre sí, sin embargo difieren respecto a la obtenida a 30 min por presentar esta última depósitos en forma de agujas (Figura 35a). Este hecho coincide con las modificaciones del área superficial de negro de Pd mostradas en la Figura 34, ya que se obtuvo una disminución del área de negro de Pd relativamente

constante, alrededor de 60%, para tiempos de reacción de 90, 180 y 360 minutos. Por otro lado, el espectro de EDX mostrado en la Figura 35 no registra ninguna señal que confirme la presencia de Ni en depósitos de negro de Pd, lo cual puede justificarse tomando en cuenta que el límite de detección elemental en un análisis por EDX se encuentra alrededor de 0,1%.

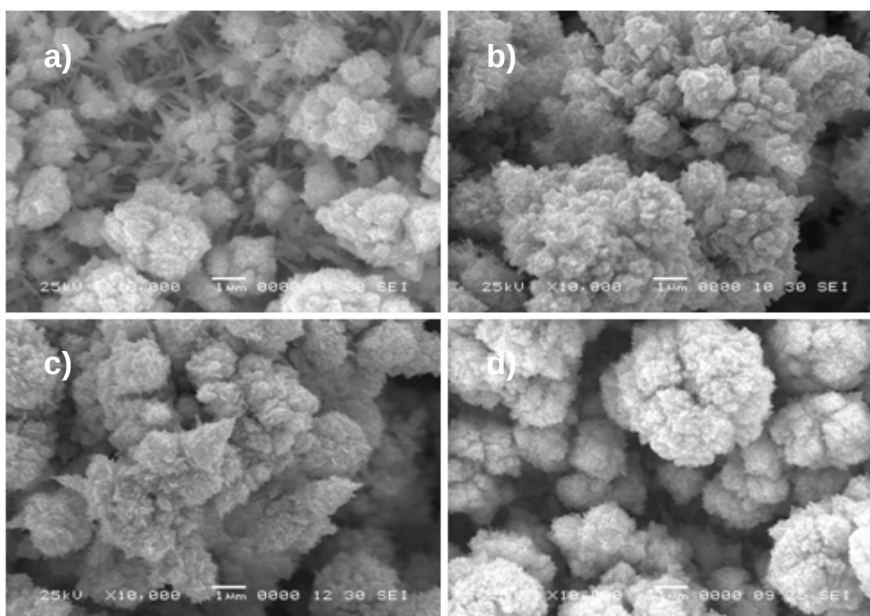


Figura 35. Depósitos de negro de Pd a 10000x luego de la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ a tiempos de reacción de a) 30min b) 90 min c) 180 min y d) 360 min

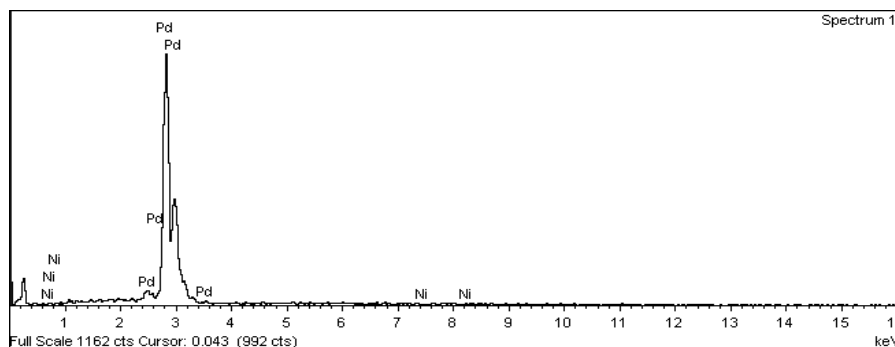


Figura 36. EDX realizado a la superficie de negro de Pd modificada con Ni para la reacción por 360 minutos

6.1.6 Efecto del flujo de reactivos en la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$

La reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ se llevó a cabo variando el flujo de recirculación de reactivos, para ello fue empleada una bomba peristáltica. Se aplicó por 90 minutos en el compartimiento electroquímico la densidad de corriente óptima para la descarga de $\text{H}^\bullet$, y en el compartimiento de reacción química se utilizó una solución de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ que contenía $(5,29 \pm 0,01)$ mM de níquel, la cual se encontraba a una temperatura constante de 25 °C.

De los resultados se observa un mayor consumo de moles de níquel de la solución empleando un sistema sin recirculación de reactivos, respecto a otro en el que la velocidad de recirculación fue fijado en $2,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (Tabla 9). Esto podría explicarse tomando en cuenta que bajo condición de agitación es posible que se esté promoviendo la recombinación de $\text{H}^\bullet$ por aumento de la entropía del sistema, y por ende la cantidad de $\text{H}^\bullet$ disponible para reaccionar se vea disminuida, lo que ocasiona que la reducción del ion complejo $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ se de en menor proporción.

Tabla 9. Efecto del flujo de reactivos en la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$.
($5,29 \pm 0,01$) mM, $-1,92 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y 25 °C

Flujo/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	$A_{\text{ef}}/\text{cm}^2$	$\text{Ni}^{2+}_{\text{consumido}}/\text{mmol}$	%Disminución de A_{ef}
0	432 ± 7	$0,0184 \pm 0,0006$	61 ± 1
2,8	412 ± 5	$0,0091 \pm 0,0002$	46 ± 1

6.1.7 Efecto del medio de reacción en la reducción de especies metálicas de níquel con $H^{\bullet}$ permeado a través de superficies de negro de Pd

El $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ al ser disuelto en soluciones de HCl , NH_3 y $EDTA$ genera los precursores o complejos inorgánicos $[NiCl_4]^{2-}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ y $[NiEDTA]^{2-}$ respectivamente (ver ecuaciones). La Figura 33 muestra los espectros UV-visible obtenidos para cada especie.

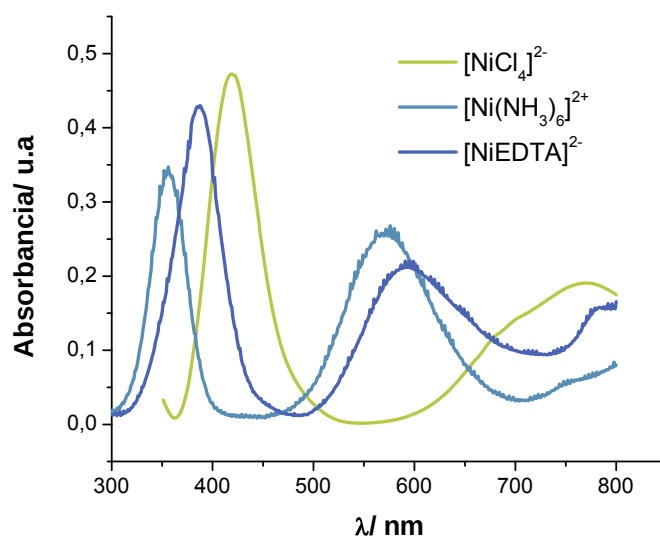
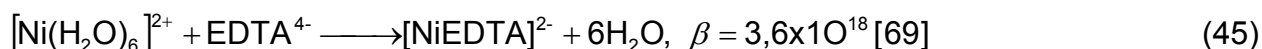
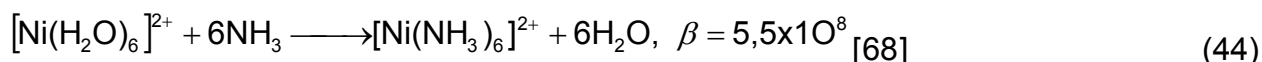
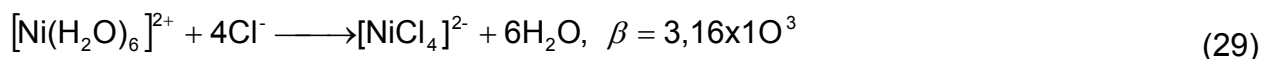
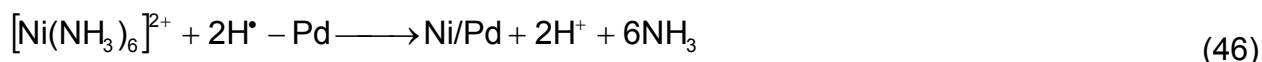


Figura 33. Espectros UV-visible del $NiCl_2$ disuelto en soluciones de HCl , NH_3 y $EDTA$

Estos complejos iónicos fueron sometidos a la reducción con $H^{\bullet}$, aplicando $-1,92 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ por 90 minutos en el compartimiento electroquímico. En todos los casos

el $H^\bullet$ generado electroquímicamente permea a través del depósito de negro de Pd y reaccionaría químicamente según las siguientes reacciones:



De los resultados obtenidos para cada una de las reacciones estudiadas, fue observado que el ión complejo $[NiCl_4]^{2-}$ es el más reactivo frente a la reducción con $H^\bullet$ y el $[NiEDTA]^{2-}$ el menos reactivo en la escala de tiempo evaluada; todo esto basado en el consumo de moles de Ni^{2+} de la solución y porcentaje de disminución del área efectiva (Tabla 10).

Tabla 10. Reducción de los complejos precursores de Ni con $H^\bullet$ a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 90 min y 25°C

Complejo	A_{ef}/cm^2	$Ni^{2+}_{\text{consumido}}/\text{mmol}$	%Disminución de A_{ef}
$[NiCl_4]^{2-}$	432 ± 7	$0,0184 \pm 0,0006$	61 ± 1
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	351 ± 5	$0,0087 \pm 0,0003$	42 ± 2
$[NiEDTA]^{2-}$	452 ± 2	$0,0041 \pm 0,0001$	43 ± 1

Estos resultados pueden ser explicados considerando la estabilidad relativa de los complejos evaluados, expresados en función de sus constantes de formación. Se observa en las reacciones (29) y (44) que la constante de formación del ión $[NiEDTA]^{2-}$ es casi 15 órdenes de magnitud mayor que la constante de formación del ión $[NiCl_4]^{2-}$, lo que implica que gran parte del Ni^{2+} está acomplejado en solución y poco queda disponible para reaccionar con $H^\bullet$. Adicionalmente, al observar los espectros UV-Visibles de cada especie, se puede inferir que el ión $[NiCl_4]^{2-}$ es el más susceptible a la

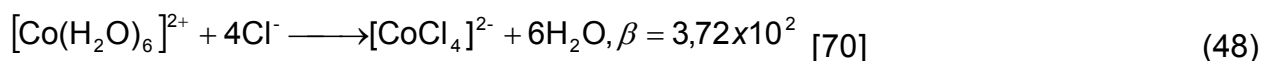
reducción química con $H^\bullet$, puesto que absorbe a mayores longitudes de onda, lo que indica que la fuerza campo ligando es menor, y por consiguiente se sugiere que es la especie más lábil.

A pesar de que se obtiene mayor consumo de moles de Ni^{2+} en la reducción de $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ en comparación con la reducción de $[NiEDTA]^{2-}$, puede apreciarse que se alcanzan modificaciones del negro de Pd relativamente similares en la reducción de ambos iones complejos. Lo que sugiere que la reducción de $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ con $H^\bullet$ podría estar generando depósitos de Ni sobre el negro de Pd menos voluminosos, afectando así en menor proporción el área superficial efectiva del negro de Pd.

6.2 Reducción de especies metálicas de cobalto con $H^\bullet$ permeado a través de superficies de Pd y negro de Pd

6.2.1 Efecto del área superficial efectiva

En soluciones diluidas el $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ es coordinado por seis moléculas de agua y se forma el complejo octaédrico $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ el cual presenta una coloración rosa claro. En presencia de HCl concentrado la solución cambia a azul profundo debido a la formación del ión complejo $[CoCl_4]^{2-}$ según la siguiente ecuación:



Los espectros correspondientes al clorocomplejo y al acuocomplejo de Co^{2+} se muestran en la Figura 37. La banda de absorción observada alrededor de 690 nm para el complejo tetraédrico $[CoCl_4]^{2-}$ es asignada a la transición d-d ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$. Las transiciones asociadas al $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ se representan en la Tabla 11.

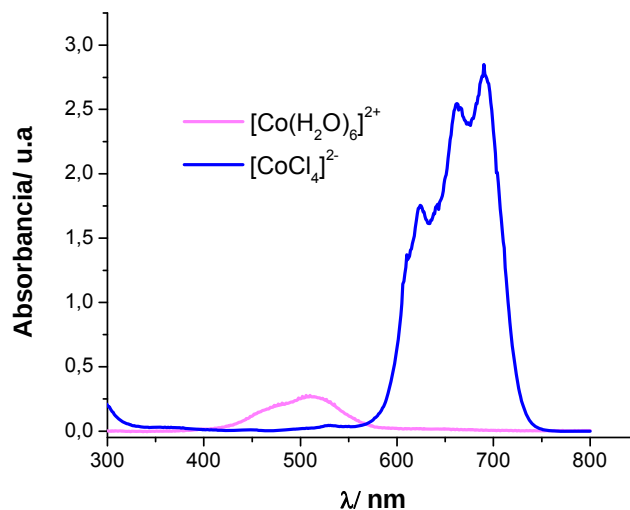


Figura 37. Espectros UV-Visible del $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disuelto en solución acuosa y en HCl

Tabla 11. Bandas de absorción UV-visible del $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{CoCl}_4]^{2-}$

Longitud de onda/ nm	Asignación
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} (\text{O}_h)$	
625	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$
515	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$
465	
$[\text{CoCl}_4]^{2-} (\text{T}_d)$	
610-690	${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$

Luego de realizarse la reacción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$, no se observó depósitos de Co en la lámina de Pd, ni diferencias en los voltagramas cíclicos de Pd antes y después de reacción (Figura 38). Este resultado coincide con lo observado al llevar a cabo la reducción de del $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ permeado a través de superficies de Pd.

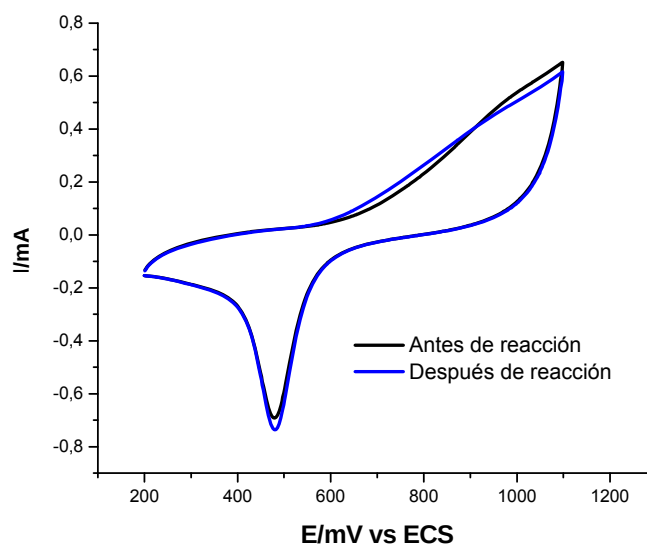
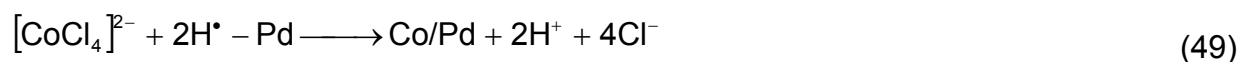


Figura 38 Voltagramas cíclico de Pd (antes y después de reacción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ a $(4,97 \pm 0,01) \text{ mM}$, $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ y 25°C) en H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$, 25 mV.s^{-1}

Al realizarse la reacción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ permeado a través de superficies de negro de Pd (el cual se caracteriza por presentar mayor rugosidad y por ende más actividad catalítica) se observó diferencias en los voltagramas cíclicos de negro de Pd obtenidos antes (Pd/Pd) y después de la reacción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ (Co/Pd/Pd), tal como se muestra en la Figura 39. Estas diferencias proponen que las modificaciones de la superficie de negro son debido a la reducción del clorocomplejo de cobalto con $\text{H}^\bullet$ según la siguiente reacción:



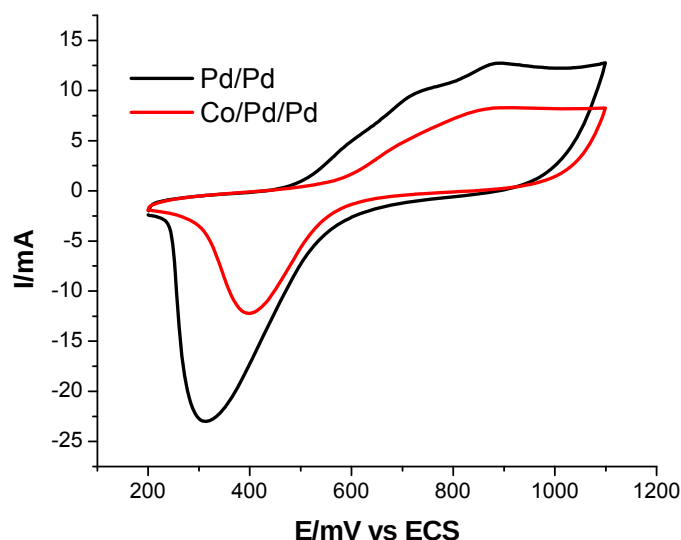


Figura 39. Votagramas cíclicos de negro de Pd y negro de Pd modificado con Co ((4,97±0,01) mM, -1,92mA.cm⁻² y 25 °C) en H₂SO₄ 0,5 M y 25 mV.s⁻¹

La permeación de H[•] a través de la superficie de negro de Pd modificada con cobalto por reducción de la especie precursora en medio ácido, [CoCl₄]²⁻, también fue evaluada. El perfil obtenido será mostrado posteriormente y comparado con los obtenidos para las superficies de negro de Pd modificadas los demás metales estudiados.

6.2.2 Efecto de la densidad de corriente catódica (-j_c) aplicada para la generación de H[•] en la reducción de [CoCl₄]²⁻

El efecto de la densidad de corriente aplicada para la generación de H[•] en la reducción del ión complejo [CoCl₄]²⁻, se evaluó bajo condiciones experimentales similares a las usadas para la reducción de [NiCl₄]²⁻ con H[•]. Los resultados expresados como moles de Co²⁺ consumidos de la solución y las modificaciones de área efectiva de negro de Pd como consecuencia de la reducción de [CoCl₄]²⁻ con H[•] son mostrados en la Tabla 12.

Tabla 12. Efecto de la densidad de corriente aplicada en la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ sobre superficies de negro de Pd ($4,97 \pm 0,01$) mM, 90 min y 25 °C

$-j_c/\text{mA.cm}^{-2}$	$A_{\text{ef}}/\text{cm}^2$	$\text{Co}^{2+}_{\text{consumido}}/\text{mmol}$	%Disminución de A_{ef}
$0,3101 \pm 0,0001$	219 ± 2	$0,0061 \pm 0,0002$	$31,1 \pm 0,7$
$0,631 \pm 0,001$	309 ± 1	$0,0072 \pm 0,0002$	$36,2 \pm 0,4$
$1,920 \pm 0,001$	297 ± 5	$0,0138 \pm 0,0005$	$49,1 \pm 0,8$
$3,180 \pm 0,001$	262 ± 2	$0,0077 \pm 0,0003$	$32,8 \pm 0,5$

De manera similar a los resultados obtenidos para la reacción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$, existe una densidad de corriente óptima de $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, con la que se obtiene mayor consumo de moles de Co^{2+} por reducción del ión complejo $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ (Figura 40), ya que a densidades de corriente superiores se favorece la formación de H_2 por recombinación química de $\text{H}^\bullet$. Esto ocasiona que la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ se de en menor proporción, debido a la disminución de los moles de $\text{H}^\bullet$ disponibles para reaccionar.

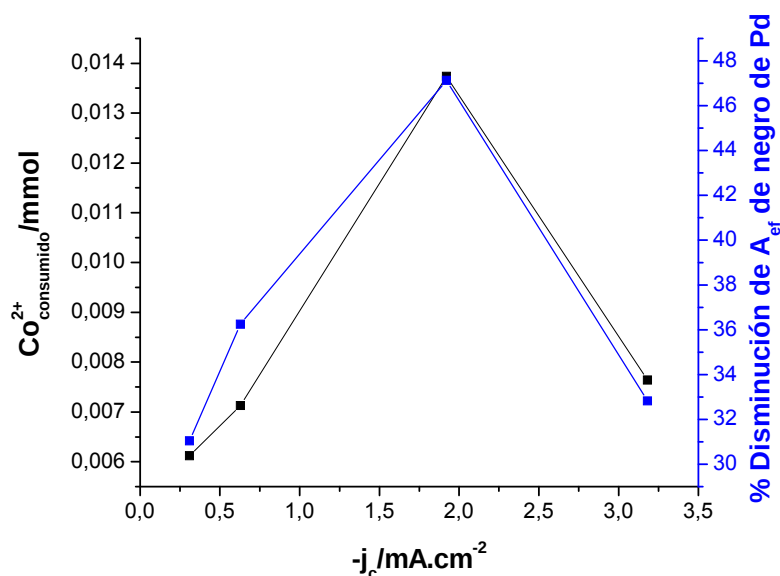


Figura 40. Efecto de la corriente aplicada para la generación de $\text{H}^\bullet$ en la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ($4,97 \pm 0,01$) mM llevada a cabo a, 90 min y 25 °C

6.2.3 Efecto de la concentración de cobalto en la reducción del complejo precursor con $H^\bullet$ permeado a través de superficies de negro de Pd

En el estudio del efecto de la concentración de cobalto en la reducción del complejo precursor con $H^\bullet$ se realizaron experimentos variando la concentración del metal entre 5 mM y 200 mM, aplicando por 90 minutos la densidad de corriente óptima de $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ para la generación de $H^\bullet$, y manteniendo constante la temperatura de reacción a 25°C .

Los moles de Co^{2+} que se consumen en cada una de las soluciones de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ estudiadas, las áreas iniciales del negro de Pd y sus respectivas modificaciones expresadas en % de disminución de área, como consecuencia de la reducción del ión complejo $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $H^\bullet$ se muestran en la Tabla 13. El menor consumo de moles de Co^{2+} y la mayor modificación del área superficial efectiva del negro de Pd se obtuvo en la reacción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $H^\bullet$ empleando la solución más diluida del complejo precursor, es decir $(4,97 \pm 0,01) \text{ mM}$. De forma contraria, se observa mayor consumo de moles de Co^{2+} y menor modificación del área superficial efectiva del negro de Pd a medida que se aumenta la concentración del complejo $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (Figura 41). Como ya ha sido discutido, la relación inversa que se obtiene entre el consumo de moles del metal y la modificación de la superficie del negro de Pd, es posiblemente debido a la reactividad de $H^\bullet$ y a las diferentes formas de crecimiento de los depósitos metálicos que podrían estarse originando, como consecuencia de la reducción del complejo cuando se varía la concentración de la especie metálica. A altas concentraciones de la especie metálica, aumenta la densidad superficial del complejo y $H^\bullet$ reacciona con más cantidad del complejo en la escala de tiempo evaluada. Sin embargo, es probable que a concentraciones diluidas de la especie metálica se favorezca la formación de depósitos muy voluminosos que modifiquen en gran proporción el área superficial del negro de

Pd, tal como se obtuvo al evaluar el efecto de la concentración de níquel en la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$.

Tabla 13. Efecto de la concentración de CoCl_2 en la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ sobre superficies de negro de Pd. $-1,92\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 90 min y 25°C

CoCl_2/mM	$A_{\text{ef}}/\text{cm}^2$	$\text{Co}^{2+}_{\text{consumido}}/\text{mmol}$	%Disminución de A_{ef}
$4,97\pm0,01$	370 ± 2	$0,0072\pm0,0002$	$60,5\pm0,9$
$60,08\pm0,06$	323 ± 1	$0,199\pm0,007$	$46,7\pm0,6$
$130,4\pm0,1$	238 ± 2	$0,32\pm0,01$	$34,9\pm0,6$
$199,5\pm0,2$	335 ± 2	$0,36\pm0,01$	$27,5\pm0,6$

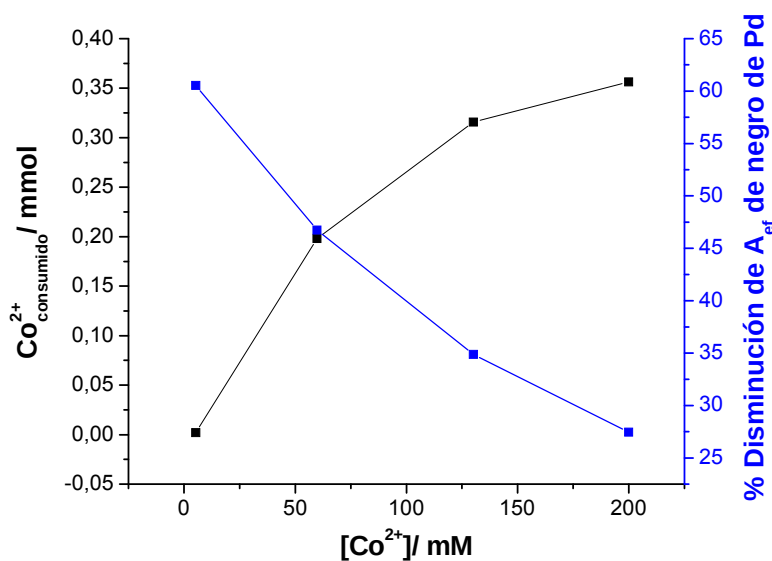


Figura 41. Efecto de la concentración de cobalto en la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ para la reacción llevada a cabo a $-1,92\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 90 min y 25°C

6.2.4 Efecto de la temperatura en la reducción $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$

El efecto de la temperatura en la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ se evaluó empleando una solución de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ que contenía $(4,97 \pm 0,01)$ mM de cobalto, aplicando la densidad de corriente óptima por un tiempo de reacción de 90 minutos.

La formación de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ a partir de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ es un proceso endotérmico ($\Delta H > 0$) [71]. En una reacción endotérmica, se absorbe calor conforme los reactivos se transforman en productos, por tanto, un incremento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia la formación del ión $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, resultando en el aumento de la constante de formación y de la estabilidad de dicho complejo ($\Delta G < 0$).

Tal y como era de esperarse, los moles de Co^{2+} que se consumen de la solución por la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$, disminuyen con el incremento de la temperatura (Tabla 14), debido al aumento en conjunto de la estabilidad del complejo y de la entropía del sistema, lo cual favorece la recombinación de $\text{H}^\bullet$ para formar H_2 y ocasiona una pérdida en la eficiencia de permeación de $\text{H}^\bullet$, produciéndose así una disminución en la cantidad de $\text{H}^\bullet$ disponible para reaccionar.

Tabla 14. Efecto de la temperatura en la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$. $(4,97 \pm 0,01)$ mM, $-1,92 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y 90 min

Temp/ $^\circ\text{C}$	$A_{\text{ef}}/\text{cm}^2$	$D_{\text{H}}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{Co}^{2+}_{\text{consumido}}/\text{mmol}$	%Disminución de A_{ef}
25	297 ± 5	$3,75 \times 10^{-7}$	$0,0138 \pm 0,0005$	$49,1 \pm 0,8$
35	347 ± 2	$4,98 \times 10^{-7}$	$0,0066 \pm 0,0002$	$36,0 \pm 0,4$

6.2.5 Efecto del tiempo de reacción en la reducción $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$

La reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ fue evaluada aplicando la densidad de corriente óptima por tiempos de 30, 90, 180 y 360 minutos empleando una solución $(4,97 \pm 0,01)$ mM de la especie metálica, manteniendo constante la temperatura de reacción a 25°C . Los resultados obtenidos para los tiempos de reacción ensayados son representados en la Tabla 15. Debido a que los moles de $\text{H}^\bullet$ disponibles aumentan en función del tiempo, se observa un incremento progresivo en el consumo de moles de cobalto de la solución, y de manera conjunta se intensifica la modificación del área superficial efectiva del negro de Pd (Figura 42). Estos resultados sugieren que la cantidad de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ reducida químicamente se extiende en función del tiempo de descarga de $\text{H}^\bullet$, al igual que sucedió para el Ni.

Tabla 15. Efecto del tiempo de reacción en la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ $(4,97 \pm 0,01)$ mM con $\text{H}^\bullet$, $-1,92\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y 25°C

t/min	$A_{\text{ef}}/\text{cm}^2$	$\text{Co}^{2+}_{\text{consumido}}/\text{mmol}$	%Disminución de A_{ef}
30	271 ± 2	$0,0143 \pm 0,0005$	$25,5 \pm 0,4$
90	248 ± 3	$0,0164 \pm 0,0005$	$39,5 \pm 0,9$
180	238 ± 2	$0,0210 \pm 0,0007$	$45,0 \pm 0,6$
360	333 ± 5	$0,0240 \pm 0,0008$	$59,5 \pm 0,9$

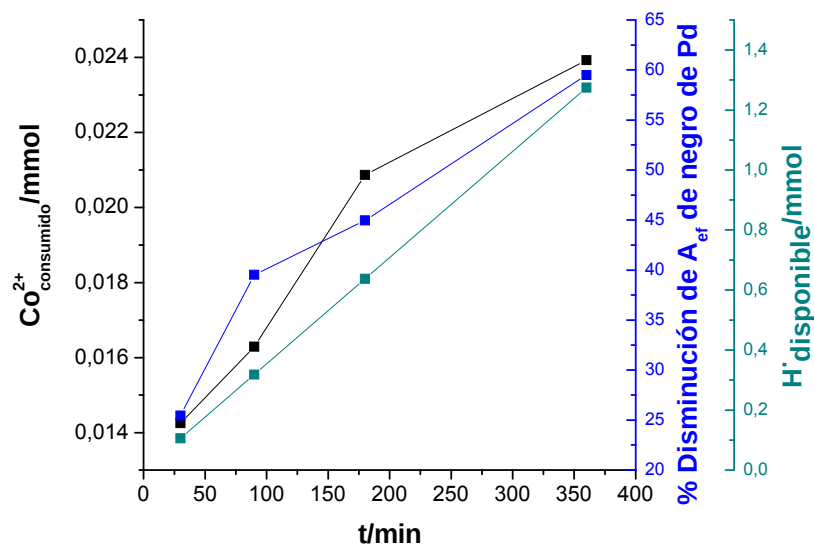


Figura 42. Efecto del tiempo de reacción en la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ($4,97 \pm 0,01$) mM con H^+ para la reacción llevada a cabo a $-1,92 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y 25°C

6.2.6 Efecto del flujo de reactivos en la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con H^+

La reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ con H^+ se llevó a cabo variando la velocidad de flujo de recirculación de reactivos, para ello se aplicó por 90 minutos en el compartimiento electroquímico la densidad de corriente óptima para la descarga de H^+ . En el compartimiento de reacción química se empleó una solución de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ que contenía ($4,97 \pm 0,01$) mM de cobalto, la cual se encontraba a una temperatura constante de 25°C .

Similar a los resultados reportados en la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ con H^+ , se observa una atenuación en el consumo de los moles de cobalto al emplear un sistema de reacción con recirculación de reactivos. Puede apreciarse en la Tabla 16 que se obtiene un mayor consumo de moles de Co al llevar a cabo la reacción sin recirculación. Como ya ha sido mencionado para el caso de la reducción de $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, es posible que bajo

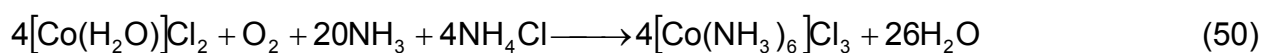
condición de agitación se esté promoviendo la recombinación de $H^\bullet$ por aumento de la entropía del sistema, y de esta manera disminuya la cantidad de $H^\bullet$ disponible para reaccionar ocasionando así que la reducción del ion complejo $[CoCl_4]^{2-}$ se de en menor proporción.

Tabla 16. Efecto del flujo de reactivos en la reducción de $[CoCl_4]^{2-}$ ($4,97 \pm 0,01$) mM con $H^\bullet$. $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 25°C

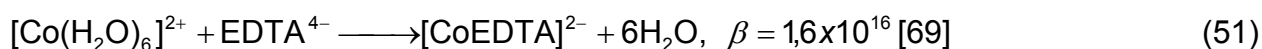
Flujo/ mL.min^{-1}	$A_{\text{ef}}/\text{cm}^2$	$Co^{2+}_{\text{consumido}}/\text{mmol}$	%Disminución de A_{ef}
0	297 ± 5	$0,0138 \pm 0,0005$	$49,1 \pm 0,8$
2,8	281 ± 2	$0,0061 \pm 0,0002$	47 ± 1

6.2.7 Efecto del medio de reacción en la reducción de especies metálicas de cobalto con $H^\bullet$

El Co^{2+} en NH_3 es fácilmente oxidado por el aire al complejo $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$, el cual es de color rojo y con exceso de NH_3 forma el ión complejo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ($\beta = 1,6 \times 10^{35}$ [68]) de coloración amarillo-naranja, según la reacción (50).



El Co^{2+} forma un complejo de color rosa profundo con el EDTA según la siguiente reacción:



Los espectros UV-Visible de los diferentes complejos de cobalto son mostrados en la Figura 43. De aquí puede inferirse que el ión $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, es el más lábil ya que absorbe a mayores longitudes de onda, y la fuerza del campo ligando es menor. Por otra parte, éste podría ser el más susceptible a la reducción con $\text{H}^\bullet$, puesto que posee la constante de estabilidad más baja (ver ecuación 49) respecto a la que presentan los complejos formados en solución amoniacal y de EDTA.

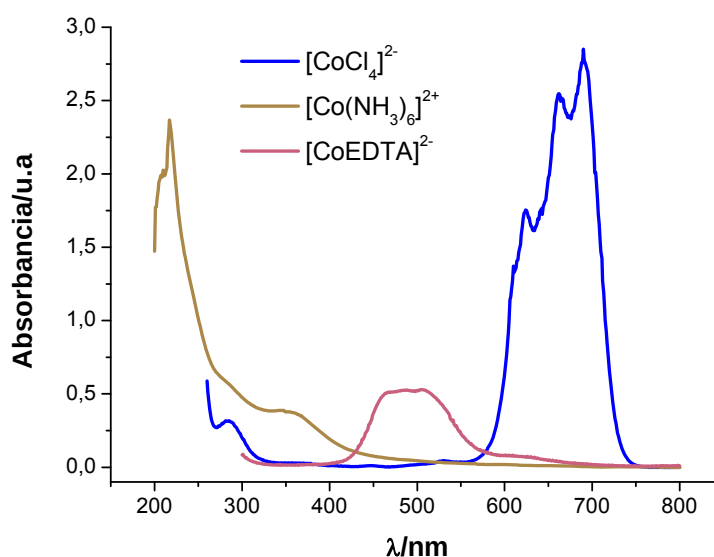


Figura 43. Espectros UV-visible del CoCl_2 disuelto en soluciones de HCl , NH_3 y EDTA

Para entender el efecto de ambiente químico que rodea al cobalto frente a la reducción con $\text{H}^\bullet$ permeado a través de superficies de negro de Pd, se llevó a cabo la reacción de los complejos $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{CoEDTA}]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$, bajo las siguientes condiciones: $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ como densidad de corriente catódica, concentración de cobalto $(5,00 \pm 0,01) \text{ mM}$, temperatura constante a 25°C , 90 minutos de reacción y sin recirculación de reactantes.

El mayor y menor consumo de moles de Co^{2+} se alcanzó a partir de la reducción de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ y $[\text{CoEDTA}]^{2-}$ con $\text{H}^\bullet$ respectivamente. Sin embargo, fue observado menor

modificación del área superficial efectiva del negro de Pd al realizarse la reducción de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ con $\text{H}^\bullet$ (Tabla 18). Es posible que en medios amoniacales los depósitos que podrían generarse por la reducción del metal sean poco voluminoso, modificando así en menor proporción el área superficial del negro de Pd, ya que resultados similares fueron encontrados para la reducción de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ bajo las mismas condiciones experimentales.

Tabla 17. Efecto del ambiente químico en la reducción de especies de cobalto con $\text{H}^\bullet$

Complejo	$A_{\text{ef}}/\text{cm}^2$	$\text{Co}^{2+}_{\text{consumido}}/\text{mmol}$	%Disminución de A_{ef}
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	370 ± 2	$0,0072 \pm 0,0002$	$60,5 \pm 0,9$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	422 ± 2	$0,0066 \pm 0,0002$	$22,7 \pm 0,3$
$[\text{CoEDTA}]^{2-}$	469 ± 2	$0,00102 \pm 0,00005$	45 ± 1

6.3 Reducción de especies metálicas de molibdeno con $\text{H}^\bullet$ permeado a través de superficies de negro de Pd

La característica más notable del molibdeno es su versatilidad química, ya que posee estados de oxidación que varían de 2– a 6+, números de coordinación de 4 a 8 y una habilidad para formar compuestos con muchos ligandos orgánicos e inorgánicos.

El estado de oxidación +6 es el más importante y la química de este estado de oxidación es en gran medida la del MoO_3 y sus compuestos, tales como molibdatos y dimolibdatos. En solución acuosa el $\text{Mo}(6+)$ es encontrado como la especie incolora MoO_4^{2-} a $\text{pH} > 6$, aunque existen molibdatos $[\text{MoO}_4]^{2-}$ simples en soluciones básicas; a pH inferiores polimerizan y forman una gran variedad de homopolianiones y heteropolianiones. Por ejemplo, la hidrólisis ácida da $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ en el rango de

pH de 6 a 1 [72]. A valores de pH menores que 1 se forman las siguientes especies: $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$, $[\text{HMoO}_3]^+$, $[\text{H}_2\text{MoO}_6]^{2+}$ y $[\text{H}_3\text{MoO}_6]^{3+}$ [73].

El molibdeno tiene poca afinidad por el amonio y los complejos más conocidos con ligandos inorgánicos donadores de nitrógeno son los tiosanatos [74]. El óxido MoO_3 forma complejos solubles en agua con EDTA [72], mientras que en HCl se obtienen los complejos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ y $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ con predominancia del primer complejo en HCl 12 M y del segundo en HCl 6M [75]. En la Figura 44 se muestran los espectros UV-Visible de las especies de molibdeno obtenidas en soluciones de HCl, NH_3 y EDTA, puede observarse que no se exhiben bandas de absorción relacionadas a transiciones electrónicas d-d en la región visible del espectro, lo cual es atribuido al hecho de que Mo (6+) presenta una configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^0$.

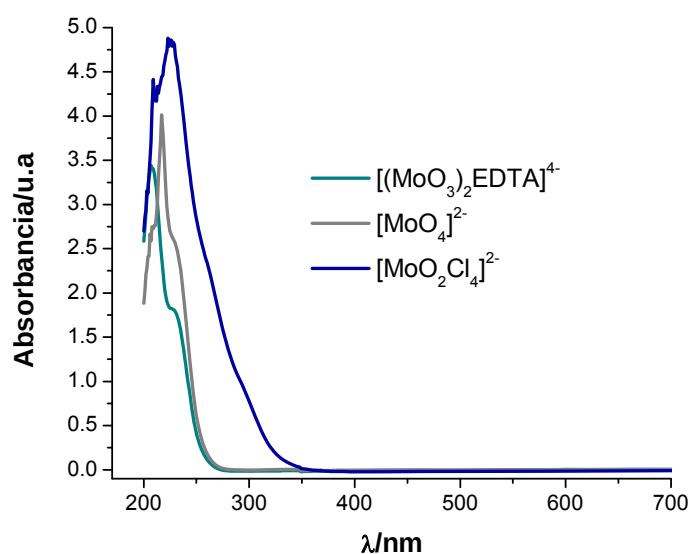


Figura 44. Espectros UV-Visible de las especies de molibdeno en soluciones de HCl, NH_3 y EDTA

La reacción de reducción de especies de molibdeno con $\text{H}^\bullet$ permeado a través de negro de Pd se estudió en diferentes entornos químicos, para esto se emplearon soluciones

diluidas de las especies, aplicando $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ para la generación de $\text{H}^\bullet$ por un tiempo de 360 minutos a temperatura constante de 25°C , ya que se encontró que éstas eran las condiciones óptimas y con tendencia definida al llevar a cabo las reacciones de reducción con $\text{H}^\bullet$ de las especies metálicas de Ni y Co.

De los resultados obtenidos se observa que la especie $[\text{MoO}_4]^{2-}$ es más reactiva frente a la reducción con $\text{H}^\bullet$ en comparación con las demás especies estudiadas (Tabla 18), ya que existe mayor consumo de moles de molibdeno. No fue posible hacer comparaciones de la reactividad de cada especie frente a la reducción con $\text{H}^\bullet$, en función de las constantes de formación, puesto que no se logró recopilar los valores correspondientes a las especies involucradas. Por otra parte, se obtiene (al igual que para los otros metales estudiados), una menor modificación del área superficial de negro de Pd al llevar a cabo las reacciones en medio amoniacal, lo que sugiere que bajo la influencia de este ambiente químico, posiblemente se podrían generar depósitos menos voluminosos respecto a los que pudiesen formarse en medio ácido.

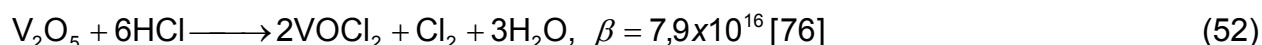
Tabla 18. Efecto del ambiente químico en la reducción de especies de molibdeno con $\text{H}^\bullet$. $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 90 min y 25°C

Especie	$[\text{Mo}] \pm 0,02/\text{mM}$	$A_{\text{ef}}/\text{cm}^2$	$\text{Mo}_{\text{consumido}}/\text{mmol}$	% Disminución de A_{ef}
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$	4,74	290 ± 5	$0,00147 \pm 0,00005$	53 ± 2
$[\text{MoO}_4]^{2-}$	4,18	384 ± 7	$0,0159 \pm 0,0005$	29 ± 1
$[(\text{MoO}_3)_2\text{EDTA}]^{4-}$	4,60	271 ± 2	$0,0026 \pm 0,0001$	37 ± 1

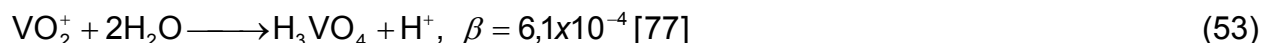
De igual forma fue evaluada la permeación de $\text{H}^\bullet$ a través de la superficie de negro de Pd modificada con molibdeno. El perfil resultante es mostrado posteriormente y comparado con los obtenidos para las superficies de negro de Pd modificadas con los metales estudiados.

6.4 Reducción de especies metálicas de vanadio con H^+ permeado a través de superficies de negro de Pd

La complejidad relativa de la química del vanadio surge de la existencia de los comúnmente conocidos estados de oxidación 2+, 3+, 4+ y 5+, y del comportamiento de sus especies iónicas y moleculares en solución. En solución acuosa muchos de sus iones y compuestos son sometidos a constantes hidrólisis y asociaciones, formando especies poliméricas, particularmente para los estados de oxidación más altos. El pentóxido de vanadio V_2O_5 es uno de los compuestos más comunes de vanadio (5+). Es anfótero y se disuelve en soluciones fuertemente ácidas y alcalinas para producir diversos aniones de polivanadatos con puentes de hidrógeno. El poder oxidante relativamente fuerte de las especies de V(5+) se ilustra en la liberación de Cl_2 al disolver V_2O_5 en HCl concentrado para formar el ión vanadilo de color azul [75]:



La química de los oxoaniones de vanadio es bastante diversa, y las soluciones acuosas del V(5+) contienen muchas especies cuyas concentraciones varían enormemente con el pH y con la concentración total de vanadio. En solución muy alcalina la especie dominante es el ión tetraédrico ortovanadato $[VO_4]^{3-}$, el cual no presenta coloración. La formación del ión ortovanadato es descrita por la siguiente ecuación:



Según se aumenta la concentración y se disminuye el pH, tiene lugar una serie de reacciones complicadas de polimerización. En el rango de pH 2-6, la especie más importante es el ión decavanadato de color anaranjado $[V_{10}O_{28}]^{6-}$. El vanadio (5+) forma complejos octaédricos con ácidos aminopolicarboxílicos según la siguiente ecuación:



Donde L^{n-} representa el ligando anión del ácido aminopolicarboxílico, en soluciones que contienen V(5+) y EDTA ha sido reportado que el complejo VO_2EDTA^- ($\beta=1,1 \times 10^{18}$ [68]) es estable a pH 6.

Los espectros UV-Visible obtenidos para las especies de vanadio resultantes en medio ácido, alcalino y en solución de EDTA son mostrados en la Figura 45. La reacción de reducción de las diferentes especies de vanadio con $\text{H}^\bullet$ permeado a través de superficies de Pd fue llevada a cabo bajo las mismas condiciones experimentales empleadas en la reducción de especies de Mo con $\text{H}^\bullet$.

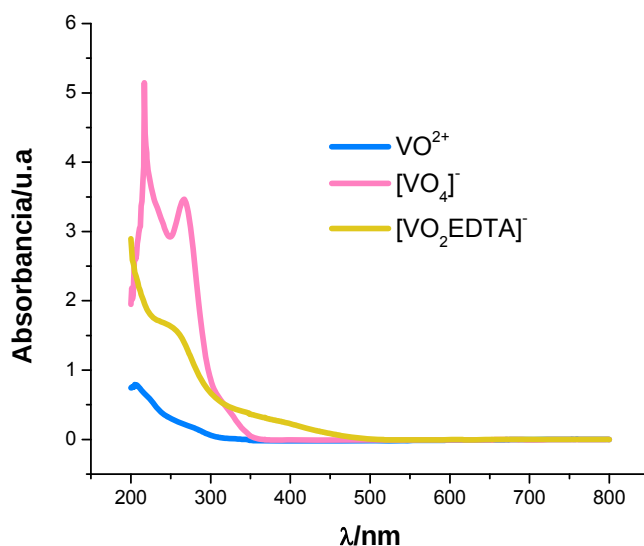


Figura 45. Espectros UV-Visible de las especies de vanadio en soluciones de HCl , NH_3 y EDTA

Similarmente a lo encontrado al realizar las reacciones de las especies de Mo con $\text{H}^\bullet$, se observa que la especie de vanadio en medio amoniacal es más susceptible a la reducción química con $\text{H}^\bullet$, lo cual pudiera ser atribuido a la baja estabilidad de la

especie de acuerdo a su constante de formación ($\beta=6,1 \times 10^{-4}$). Adicionalmente, la mayor modificación del área superficial efectiva de negro de Pd se obtuvo al realizar la reducción de la especie de vanadio con $H^{\bullet}$ en medio ácido (Tabla 19). Estos resultados son respaldados a través de micrografías obtenidas por MEB (Figura 46), donde se aprecia la formación de depósitos sobre la superficie de negro de Pd, con morfología claramente diferente a la característica del negro de Pd. Sin embargo, en el espectro de EDX mostrado en la Figura 47 no se observan señales que confirmen la presencia de vanadio en los depósitos formados sobre la superficie del negro de Pd. Como ya ha sido discutido, esto podría atribuirse al hecho de que las especies que alcanzarían estarse depositando se encuentran en bajas concentraciones, viéndose limitado el análisis por la sensibilidad de la técnica.

Tabla 19. Efecto del ambiente químico en la reducción de especies de vanadio con $H^{\bullet}$

Especie	[V] $\pm 0,01$ /mM	A_{ef}/cm^2	$V_{consumido}/mmol$	%Disminución de A_{ef}
VO^{2+}	5,04	370 ± 2	$0,0127 \pm 0,0002$	$60,5 \pm 0,9$
$[VO_4]^{3-}$	5,80	422 ± 2	$0,055 \pm 0,002$	$22,7 \pm 0,3$
$[VO_2EDTA]^{3-}$	5,20	469 ± 2	$0,0147 \pm 0,0005$	45 ± 1

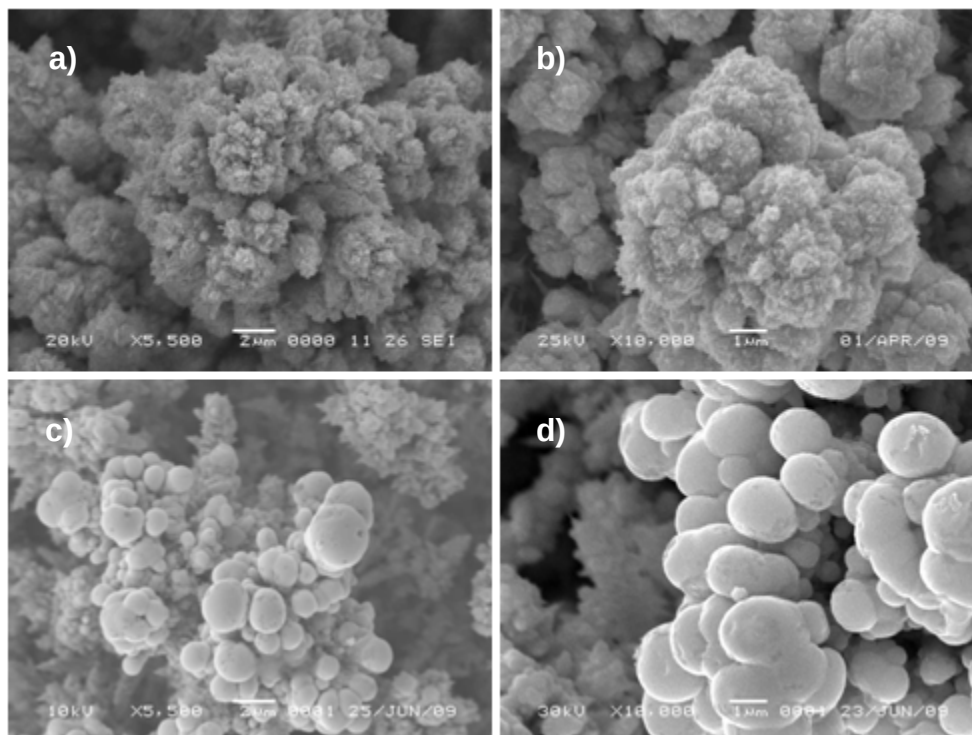


Figura 46. a y b) Negro de Pd. c y d) Negro de Pd modificado con vanadio en medio ácido a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 360 min y 25°C

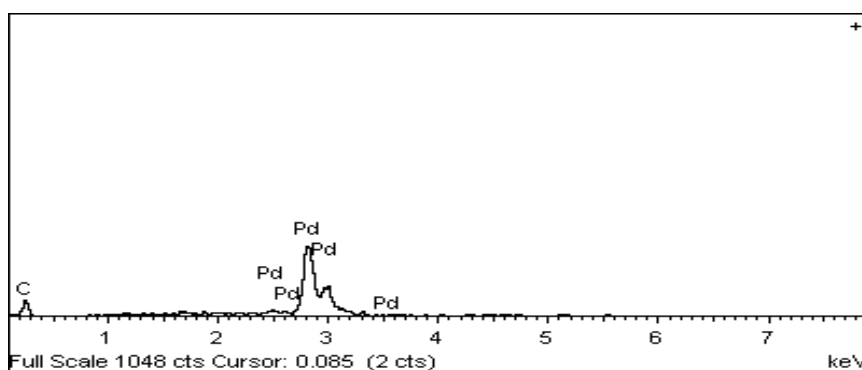


Figura 47. Espectro de EDX realizado a los depósitos superficiales obtenidos sobre el negro de Pd después de la reacción de H^+ con especies de vanadio en medio ácido a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 360 min y 25°C

6.5 Estudio comparativo de la reducción de especies metálicas de níquel, cobalto, molibdeno y vanadio con $H^\bullet$

La reducción de especies metálicas de níquel, cobalto, molibdeno y vanadio con $H^\bullet$ se demuestra con los resultados expuestos previamente, estableciéndose que la especie más reactiva bajo las mismas condiciones experimentales fue el ión complejo $[CoCl_4]^{2-}$, debido al mayor consumo de moles de cobalto. Por otra parte, se obtuvo una notable modificación de la superficie de negro de Pd cuando se llevó a cabo la reducción del ión vanadilo (VO^{2+}) con $H^\bullet$ (Tabla 20), hecho que se confirma con un cambio apreciable en la morfología característica del negro de Pd tal como se observa en la Figura 48. Sin embargo, como ya ha sido mencionado los resultados de análisis elemental por EDX no confirmaron la presencia de vanadio en estos depósitos formados. La gran modificación que sufre el área superficial efectiva del negro de Pd pudiera atribuirse a la formación de depósitos más voluminosos respecto a los que podrían generarse en la reducción de $[NiCl_4]^{2-}$, $[CoCl_4]^{2-}$ y $[MoO_2Cl_4]^{2-}$.

Tabla 20. Reducción de especies de Ni, Co, Mo y V con $H^\bullet$ para la reacción llevada a cabo a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 25°C y 360 min

Especie	$[M] \pm 0,01/\text{mM}$	$A_{\text{ef}}/\text{cm}^2$	mmoles consumidos	% Disminución de A_{ef}
$[NiCl_4]^{2-}$	$5,29 \pm 0,01$	521 ± 7	$0,0215 \pm 0,0007$	60 ± 1
$[CoCl_4]^{2-}$	$4,97 \pm 0,01$	333 ± 5	$0,0240 \pm 0,0008$	$59,5 \pm 0,9$
$[MoO_2Cl_4]^{2-}$	$4,74 \pm 0,02$	271 ± 2	$0,0026 \pm 0,0001$	37 ± 1
VO^{2+}	$5,04 \pm 0,01$	370 ± 2	$0,0127 \pm 0,0002$	$60,5 \pm 0,9$

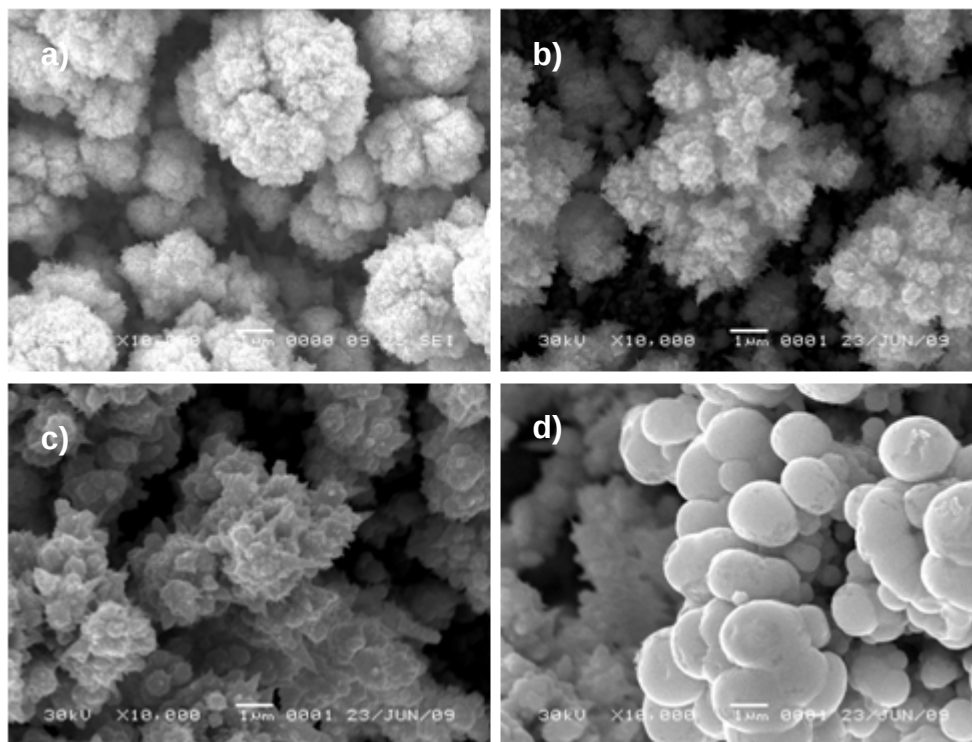


Figura 48. Negro de Pd a 10000x luego de reacción de H^+ con las especies metálicas en medio ácido de a) Ni, b) Co, c) Mo y d) V. Reacciones llevadas a cabo a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 360 min y 25°C

La permeación de H^+ a través de las diferentes superficies de negro de Pd modificadas con níquel, cobalto, molibdeno y vanadio fue también evaluada, los perfiles mostrados en la Figura 49 revelan comportamientos similares para la carga y descarga de H^+ en las superficies estudiadas. Por otro lado, se observa que las eficiencias de permeación de H^+ a través de estas superficies de negro de Pd modificadas con los metales disminuyen ligeramente en comparación con las superficies sin modificar (Tabla 21 y Figura 49). Esto es un punto importante puesto que permeabilidad de H^+ no se ve negativamente influenciada por la presencia de los posibles depósitos generados. Vale la pena aclarar que los perfiles de permeación para las membranas de negro de Pd (Pd/Pd) mostradas en la Figura 49b, 49c y 49d presentan menor eficiencia de

permeación, ya que alcanzan menores valores de corriente estacionaria, respecto a la membrana de negro de Pd mostrada en la Figura 49a. Esto es consecuencia de los daños producidos al aplicar altas densidades de corriente al evaluar el efecto de $-j_c$ en la permeación de H^* para las primeras experiencias realizadas, por esta razón no se continuó el estudio a altas densidades de corriente ($\geq 3,18 \text{ mA.cm}^{-2}$)

Tabla 21. Eficiencias de permeación de H^* en superficies de negro de Pd modificadas en reacciones a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 360 min, 25 °C

Superficie	$-j_c \pm 0,001/\text{mA.cm}^{-2}$	$j_p^\infty \pm 0,001/\text{mA.cm}^{-2}$	$\rho \pm 0,07/\%$
Ni/Pd/Pd	1,920	1,770	92,35
Co/Pd/Pd	1,920	1,323	68,90
Mo/Pd/Pd	1,920	1,301	67,76
V/Pd/Pd	1,920	1,392	72,50

La permeabilidad de hidrógeno a través de membranas metálicas es una función de la estructura reticular subyacente y varios tipos de defectos reticulares; por ejemplo, vacancias, átomos contaminantes o dislocaciones. Estructuras cúbicas centradas en el cuerpo de Fe, V, Nb y Ta, comúnmente exhiben alta permeabilidad de hidrógeno. Estructuras cúbicas centrada en las caras de metales como Ni y Pd también muestran permeabilidad favorable de hidrógeno [78].

La permeabilidad de H^* en los metales estudiados (Ni, Co, Mo y V) han sido reportados en un amplio rango de temperatura y presión de hidrógeno [79]. Estos metales se caracterizan por presentar permeabilidad de H^* favorable y alta selectividad, por lo que son ampliamente utilizados como membranas de separación de H_2 [78]. En la Tabla 22 se representa la permeabilidad de H^* (ϕ) calculada a partir de los valores de ϕ_0 y E_ϕ reportados en la literatura. Puede observarse que níquel y vanadio presentan mayores valores de ϕ , respecto a cobalto y molibdeno, lo que podría explicar las eficiencias de

permeación de H^+ obtenidas para las membranas modificadas con metales (Figura 49 y Tabla 21).

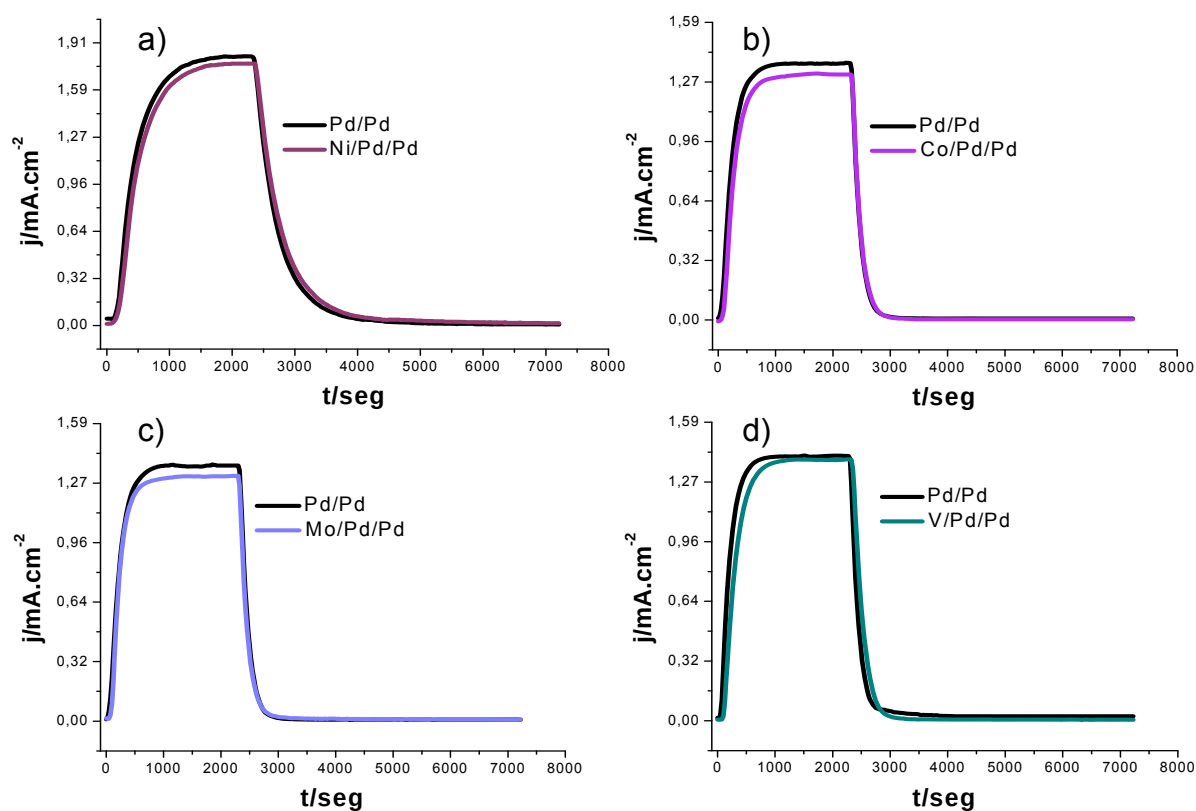


Figura 49. Perfiles de permeación de H^+ a través de membranas de negro de Pd modificadas con a) Ni, b) Co, c) Mo y d) V obtenido para reacciones a $-1,92 mA.cm^{-2}$, 360 min, 25 °C

Tabla 22. Permeabilidad de H^+ en níquel, cobalto, molibdeno y vanadio

Metal	$\phi_0/ mol. m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1/2}$	E_ϕ	$\phi mol. m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1/2}$
Níquel	$4,0 \times 10^{-7}$	6600	$3,48 \times 10^{-9}$
Cobalto	$3,8 \times 10^{-8}$	7750	$1,44 \times 10^{-10}$
Molibdeno	$2,3 \times 10^{-7}$	9710	$2,14 \times 10^{-10}$
Vanadio	$4,0 \times 10^{-9}$	-2990	$3,43 \times 10^{-8}$

6.6 Reducción de metaloporfirinas con $H^\bullet$ permeado a través de negro de Pd

Se realizó la reducción de meso-tetrafenilporfirina de níquel (NiTPP) y meso-tetrafenilporfirina de vanadilo (VOTPP) con $H^\bullet$ permeado a través de superficies de negro de Pd, empleando soluciones que contenían 81 ± 1 ppm de NiTPP y $88,2 \pm 0,2$ ppm de VOTPP en diclorometano (máxima solubilidad alcanzada de las metaloporfirinas en el solvente utilizado), aplicando $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ como densidad de corriente para la generación de $H^\bullet$ por 24 horas. La temperatura de reacción se mantuvo constante a 25°C y el flujo de reactivos fue $0,9 \text{ mL.min}^{-1}$. Los resultados obtenidos, como % de conversión de NiTPP y VOTPP, se muestran en la Tabla 23

Tabla 23. Reducción de NiTPP y VOTPP con $H^\bullet$ en CH_2Cl_2 $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, 25°C , 24 horas y $0,9 \text{ mL.min}^{-1}$

Especie	$A_{\text{ef}}/\text{cm}^2$	$[\text{C}]/\text{ppm}$	% Conversión
NiTPP	475 ± 1	81 ± 1	1,23
VOTPP	464 ± 2	$88,2 \pm 0,2$	13,04

Debido a la baja conversión obtenida para la reacción de NiTPP con $H^\bullet$, y habiendo investigado luego que las metaloporfirinas estudiadas presentan mayor solubilidad en cloroformo (CHCl_3), se consideró realizar reacciones de reducción con $H^\bullet$ partiendo de soluciones más concentradas de NiTPP y VOTPP, extendiendo el tiempo de reacción a 48 horas. Lo anterior con el fin de aumentar la conversión de estas moléculas, ya que fue obtenido en las evaluaciones realizadas previamente, que $H^\bullet$ reacciona más eficientemente al aumentar la concentración del sustrato.

Por lo antes expuesto, se llevó a cabo la reacción empleando soluciones que contenían 729 ± 1 ppm meso-tetrafenilporfirina de níquel (NiTPP) y 567 ± 2 ppm de meso-tetrafenilporfirina de vanadilo (VOTPP) en cloroformo, aplicando $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$ durante

48 horas. La temperatura de reacción se mantuvo constante a 25 °C y el flujo de reactivos fue fijado a 0,9 mL.min⁻¹. Los resultados obtenidos, en % de conversión de NiTPP y VOTPP, para estas reacciones se representan en la Tabla 24

Tabla 24. Reducción de NiTPP y VOTPP con H[•] en CHCl₃. -1,92mA.cm⁻², 25 °C, 48 horas y 0,9 mL.min⁻¹

Especie	A _{ef} /cm ²	[C]/ppm	% Conversión
NiTPP	481±1	729±1	24,69
VOTPP	460±2	567±2	28,92

No se reportan valores de la modificación del área superficial efectiva, ya que al realizar las voltametrías a la superficie de negro de Pd luego de la reducción de las metaloporfirinas con H[•], se obtuvieron voltagramas que no son característicos del Pd (Figura 50). Estas anomalías observadas en las corrientes de formación y reducción de PdO en los voltagramas resultantes, pueden estar indicando la presencia de algún material de naturaleza diferente al Pd, lo cual es confirmado al efectuar análisis por MEB a la superficie de negro de Pd luego de reacción. En las micrografías obtenidas (Figura 51) puede identificarse claramente la formación de depósitos como consecuencia de la reducción de VOTPP y NiTPP con H[•], con características muy diferentes a la morfología que presenta el negro de Pd.

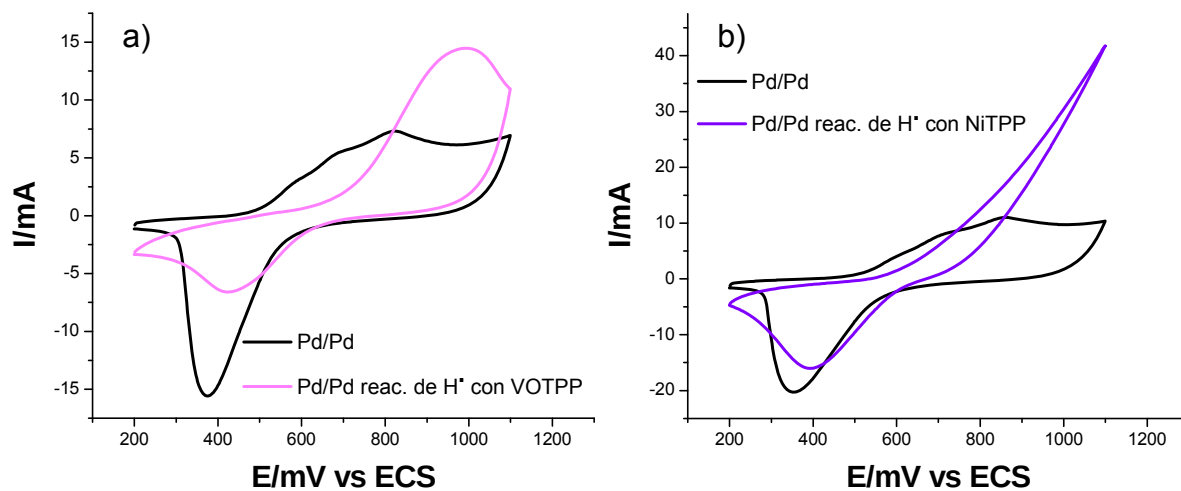


Figura 50. Voltragramas cíclicos de Pd antes y después de reacción de $H^{\bullet}$ con metaloporfirinas a) VOTPP y b) NiTPP

Al realizar análisis elemental por espectroscopia dispersiva de rayos X, fue confirmada la presencia de carbono en los depósitos formados sobre la superficie de negro de Pd, tal como lo demuestran los espectros de EDX de la Figura 52. Sin embargo, no se observan señales que confirmen la presencia de vanadio o níquel en los nuevos depósitos generados. Esto podría ser explicado tomando en cuenta que la relación carbono:metal en las metaloporfirinas estudiadas es 44:1, y la sensibilidad de la técnica es baja para los análisis requeridos.

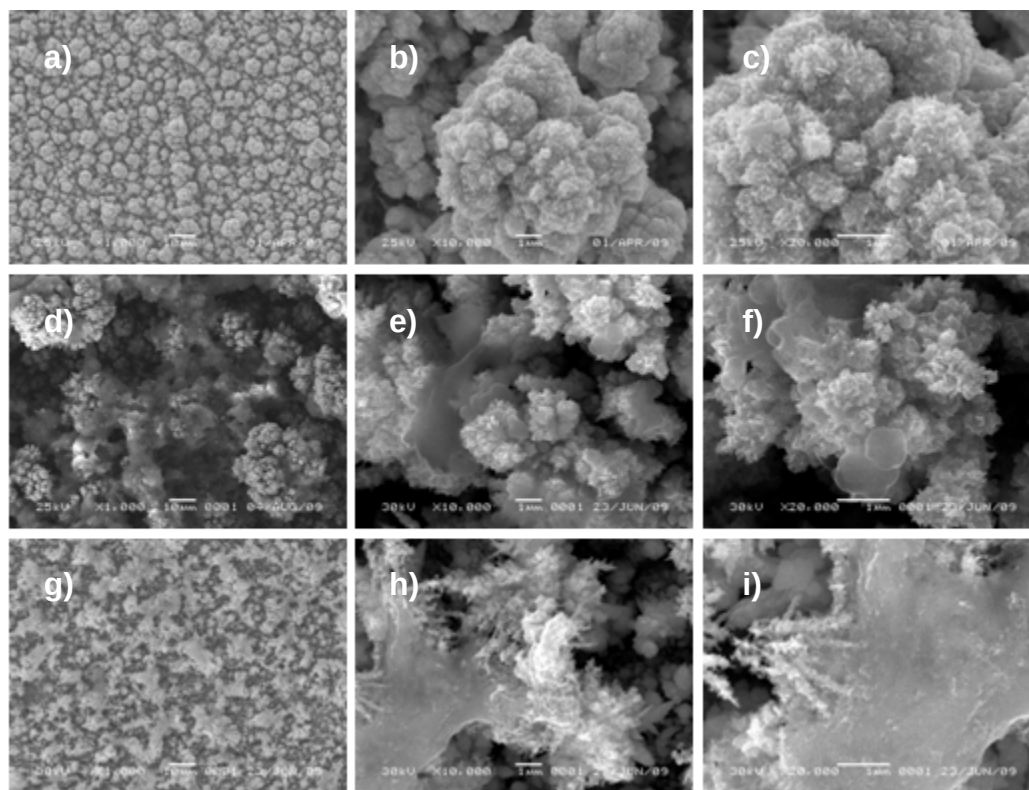


Figura 51. a, b, c) Superficie de negro de Pd para aumentos de 1000x, 10000x y 20000x antes de reacción. d, e, f) Después de reacción de $H^{\bullet}$ con VOTPP. g, h, i) Después de reacción de $H^{\bullet}$ con NiTPP

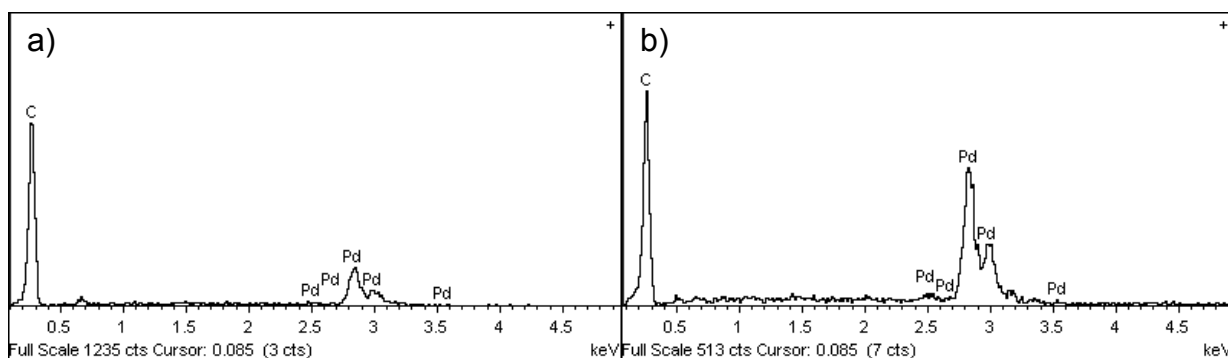


Figura 52. Espectros de EDX obtenidos al analizar la superficie de negro de Pd luego de reacción de $H^{\bullet}$ con metaloporfirinas. a) VOTPP b) NiTPP

De los resultados reportados en la Tabla 24, se observa que VOTPP reacciona más eficientemente con H^* que NiTPP, ya que se obtuvo 28,92 y 24,69 % de conversión respectivamente. Estos resultados están en concordancia con estudios previos sobre la hidrogenación catalítica de porfirinas realizados por Rankel [80], quien estudió la degradación térmica de meso-tetrafenilporfirina (H_2 TPP), meso-tetrafenilporfirina de níquel (NiTPP) y meso-tetrafenilporfirina de vanadilo (VOTPP) a 240 °C en presencia de H_2 y H_2S , reportando que la reactividad es dada por el siguiente orden H_2 TPP>VOTPP>NiTPP. Por otra lado, Bonn   y colaboradores hallaron el mismo orden de reactividad al realizar un estudio comparativo de la hidrogenación de H_2 TPP, NiTPP y VOTPP en ausencia de catalizador [81]. La alta hidrogenación de H_2 TPP en comparación con NiTPP y VOTPP 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 π -d, es decir la donación de electrones de orbitales d desde grupo metálico al sistema π de la conjugación macroc  lica de la porfirina contribuye a preservar el carácter aromático sobre la hidrogenación de la porfirina [14].

La hidrogenación de las porfirinas produce macrociclos porfirínicos reducidos, dando lugar a las clorinas, que son 7,8-dihidroporfirinas (Figura 53a), y a las florinas (Figura 53b) que son también dihidroporfirinas. La conjugación macroc  lica en las clorinas se mantiene, pero en las florinas la adición de un hidrógeno al carbono meso causa una interrupción de la conjugación, lo que es observado claramente en su espectro de UV-Visible [14].

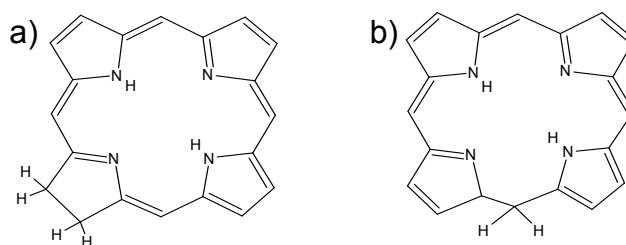


Figura 53. Macrociclos porfirínicos reducidos. a) Clorina b) Florina

Según investigaciones anteriores sobre hidrogenación porfirinas, la hidrogenación de VOTPP y NiTPP tiene lugar en los dobles enlaces periféricos de los grupos pirrólicos y la principal diferencia en la reactividad de hidrodeshidrogenación (HDM) de NiTPP y VOTPP es encontrada en el número de especies intermediarias y sus niveles de concentración en el curso de la reacción. Mientras que con NiTPP al menos dos y posiblemente cuatro intermediarios son encontrados (tetrafenilclorina de níquel, tetrafenilisobacterioclorina de níquel, tetrafenilhexahidroporfirina de níquel y tetrafenilbacterioclorina de níquel) sólo dos compuestos intermediarios son observados durante la reacción VOTPP (tetrafenilisobacterioclorina de vanadilo y tetrafenilclorina de vanadilo) [81]. En experimentos catalíticos de HDM con VOTPP, la concentración de intermediarios en algunos casos es mayor en comparación a experimentos con NiTPP [82]. Esto es explicado por una combinación de factores, uno de ellos es que el grupo VO^{2+} tiene mayor capacidad para atraer electrones en comparación con el Ni^{2+} , y como consecuencia la reducción del macrociclo porfirínico se da más fácilmente [83].

Algunos de los métodos analíticos comúnmente aplicados al análisis moderno de las porfirinas es espectroscopia de ultravioleta visible (UV-Visible). El espectro típico de las porfirinas muestra una banda intensa alrededor de los 400 nm y cuatro bandas de menor intensidad, conocidas como bandas satélites. En general la parte central del anillo de las metaloporfirina es ocupado por un ión metálico enlazado a un anillo pirrólico. El ión metálico acepta el par de electrones de los átomos de nitrógeno pirrólicos, mientras que los electrones del ión metálico son donados al núcleo porfirínico, formando enlaces π deslocalizados, el cual permite fácilmente el flujo de electrones dentro del sistema π deslocalizado. El espectro UV-visible de las metaloporfirinas exhibe la banda Soret y una o dos bandas satélites. Cuando el ión metálico se coordina con los átomos de nitrógeno, la simetría de la molécula se incrementa y por lo tanto el número de bandas satélites disminuye en comparación con las porfirinas [84].

Los espectros UV-Visible característicos de NiTPP y VOTPP, obtenidos para la reacción con $H^\bullet$ a tiempos de 0 y 48 horas son mostrados en la Figura 54 y 55 respectivamente. Alrededor de 400 nm puede apreciarse la banda Soret, característica de las porfirinas, correspondiente a la transición $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ [84], así como también una disminución del máximo de absorción, por caída de la concentración a medida que transcurre el tiempo de reacción. También se observan las bandas satélites correspondientes a transiciones $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$. Al igual que en la banda Soret existe una disminución del máximo de absorbancia por caída de la concentración.

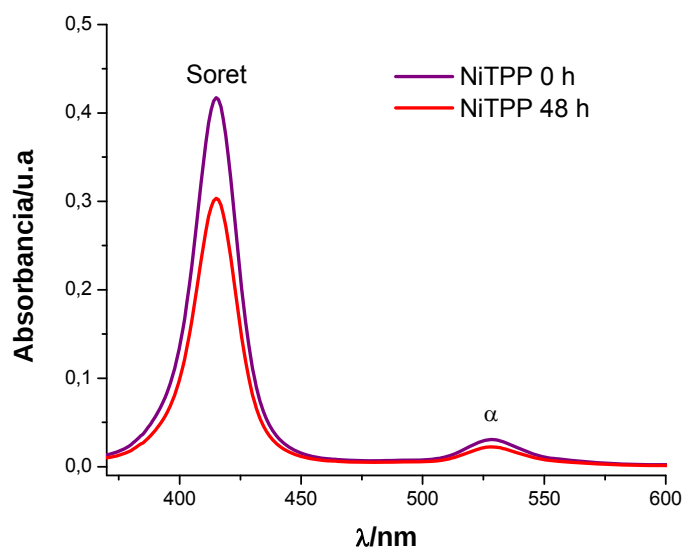


Figura 54. Espectros UV-Visible de NiTPP antes y después reacción con $H^\bullet$

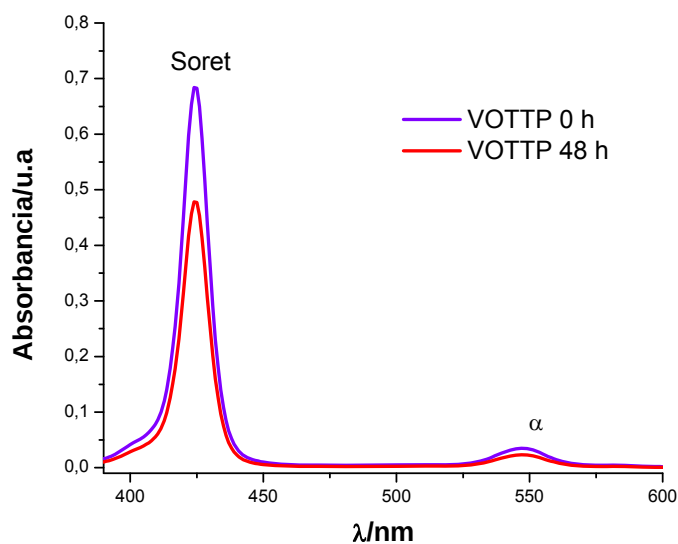


Figura 55. Espectros UV-Visible de VOTPP antes y después reacción con $H^\bullet$

Puesto que los productos de reacción reportados para la hidrogenación de NiTPP y VOTPP muestran señales características en los espectros de UV-Visible [81], no se logró identificar los posibles productos generados por la reducción química con $H^\bullet$, ya que los espectros obtenidos a tiempos de 48 horas no muestran la aparición de nuevas bandas que sean asignadas a los productos de reacción.

7. CONCLUSIONES

- Las reacciones son favorecidas a $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, y a bajas velocidades de flujo de reactivos; bajo estas condiciones se minimiza la presencia de reacciones colaterales como la recombinación de $\text{H}^{\bullet}$.
- El medio químico y la concentración del precursor influyen en la forma de crecimiento de los depósitos que pueden generarse por la reducción química de la especie metálica con $\text{H}^{\bullet}$. Se producen mayores modificaciones del negro de Pd por reducción del metal cuando éste se encuentra acomplejado en medio ácido y a bajas concentraciones, y menor modificación del negro de Pd cuando el metal se encuentra en medio amoniacal y altas concentraciones.
- En la reducción de especies metálicas de Ni, Co, Mo y V con $\text{H}^{\bullet}$, la especie más reactiva bajo las mismas condiciones experimentales fue el ión complejo $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.
- La mayor modificación de la superficie de negro de Pd se produce en la reducción del ión vanadilo (VO^{2+}) con $\text{H}^{\bullet}$, hecho que se confirma con un cambio apreciable en la morfología característica del negro de Pd
- La permeación de $\text{H}^{\bullet}$ a través de superficies de Pd no se vio fuertemente afectada por la modificación de la membrana de Pd con níquel, cobalto, molibdeno y vanadio.
- Las membranas modificadas con níquel y vanadio presentaron mayores valores de ρ , respecto a las modificadas con cobalto y molibdeno; hecho que refleja la alta movilidad de $\text{H}^{\bullet}$ en estos metales.

- Al aplicar altas densidades corriente ($\geq 3,18 \text{ mA.cm}^{-2}$) se obtiene una disminución importante en la eficiencia de permeación de $\text{H}^\bullet$ como consecuencia de los daños producidos en las membranas de negro de Pd.
- La meso-tetrafenilporfirina de vanadilo reacciona más eficientemente con $\text{H}^\bullet$, en comparación con la meso-tetrafenilporfirina de níquel, 28,92 y 24,69 % de conversión respectivamente.
- Ha sido evidenciada la reactividad del hidrógeno atómico ($\text{H}^\bullet$) en la reducción de complejos inorgánicos simples de Ni, Co, Mo y V, así como también en la reducción de sistemas más complejos como lo son las metaloporfirinas; VOTPP y NiTPP.
- Se demuestra la potencialidad de $\text{H}^\bullet$ en el desarrollo de nuevas tecnologías destinadas a la extracción de metales contenidos en el crudo, y se establece metodologías de preparación de membranas de Pd modificadas con metales, para mejorar la actividad catalítica en reacciones asistidas vía permeación de hidrógeno.

8. RECOMENDACIONES

- Se recomienda ampliar el rango de concentración de la especie metálica a reducir con $H^\bullet$, específicamente en su límite máximo ($> 0,2 \text{ M}$). De esta forma se obtendría un panorama completo para así explicar, de manera más contundente, el efecto de la variación de área del negro de Pd debido a los nuevos depósitos metálicos.
- Utilizar los resultados obtenidos en esta investigación como base para enfrentar un estudio similar empleando un sistema bifásico, es decir un sistema emulsificado, que permita el análisis del centro metálico de las metaloporfirinas por determinación cuantitativa en fase acuosa del elemento (producto de la desmetalización), valiéndose de la técnica de espectrometría de emisión de plasma de acoplamiento inductivo con detector de masas (ICP-MS).
- Se recomienda emplear la técnica de cromatografía de líquidos de alta eficacia acoplado a un detector de masas (HPLC-MS) y resonancia magnética nuclear (RMN), para la identificación de los posibles productos de reacción, en la reducción de metaloporfirinas con $H^\bullet$.
- La potencialidad del uso de hidrógeno atómico permeado a través de membranas radica en la ventaja que las reacciones asistidas vía permeación de $H^\bullet$ se dan favorablemente a bajas densidades de corriente y a condiciones ambientales (25°C y presión atmosférica), lo que implica el consumo de menor potencia eléctrica y por ende economía del proceso. ($\text{kW}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{Bs}^{-1}$). Es por ello que se sugiere modificar el esquema experimental empleado, y diseñar un sistema de reacción que simule a escala de laboratorio un reactor catalítico a base de membranas permeables, que permitan el estudio cinético y mecanístico,

haciendo énfasis en el tratamiento de cargas de metaloporfirinas extraídas del crudo.

- Para obtener un balance global del proceso asistido con hidrógeno atómico, se recomienda acoplar el sistema de reacción a un cromatógrafo de gases (CG) para cuantificar la producción de H_2 que se genera por recombinación de $H^\bullet$; siendo ésta una reacción competitiva que afecta la eficiencia del proceso.

9. REFERENCIAS

- [1] H. Inoue, T. Abe, C. Iwakura, Chem. Commun. (1996) 55
- [2] C. Iwakura, Y. Yoshida, H. Inoue, J. Electroanal. Chem. 431 (1997) 43
- [3] H. Inoue, Y. Yoshida, S. Ogata, T. Shimamune, C. Iwakura, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 138
- [4] H. Inoue, K. Ueda, Y. Yoshida, S. Ogata, C. Iwakura, Denki Kagaku 65 (1997) 1061
- [5] Y. Yoshida, S. Ogata, S. Nakamatsu, T. Shimamune, J. Electroanal. Chem. 444 (1998) 203
- [6] P.C. Searson, Acta metall. Mater. 39 (1991) 2519
- [7] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, J. Electroanal. Chem. 532 (2002) 121
- [8] L.F. D'Elia, Inventor; V. Báez, Inventor; G. Rodríguez, Inventora; Intevep S.A., beneficiario. *Process for treating hydrocarbon feeds with electrolytic hydrogen*. Estados Unidos, patente sometida No. US 12/142,139. 2008
- [9] P. Wuither, *Generalidades Sobre el Refino del Petróleo Crudo*. Vol. 1, Ediciones CEPESA S. A. España, Madrid. 1963 p 819-833
- [10] M. F. Ali, S. Abbas, Fuel Proc. Tech. 87 (2006) 573
- [11] S.M. El-Sabagh, Fuel Proc. Tech. 57 (1998) 65
- [12] J. Wei, Oil and Gas Science and Technology- Rev. IFP.46 (1991) 529
- [13] I.S. Butler, J.F. Harrod, *Química Inorgánica, Principios y Aplicaciones*. 1^{era} edición. Addison Wesley Longman. México, D. F. 1998 p 364-366
- [14] K.M. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins*. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam.1975 p 6-7, 20, 157-158
- [15] C.R.K. Rao, D. C. Trivedi, Coordin. Chem. Rev. 249 (2005) 613
- [16] N. Pentland, J. O'M. Bockris, E. Sheldon, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 182

-
- [17] J. O'M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, R. White, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Vol. 3, Plenum Press. New York. 1981 p 56-57
- [18] P. Zoltan, P.G. Menon, *Hydrogen Effects in Catalysis: Fundamental and Practical Applications*. M. Dekker. New York. 1988 p 4-5
- [19] J. O'M. Bockris, J. McBreen, L. Nanis, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 1025.
- [20] A. Lasia, D. Gregoire, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 3393
- [21] M.A.V. Devathan, L. Stachurski, J. Electrochem. Soc 111. (1964) 619
- [22] I.A. Bagotskaya, Zh. Fiz.Khim. 36 (1962) 2667
- [23] A.N. Frumkin, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Vol. 3, P. Delahay, editor, Interscience Pub., Inc. New York. 1963 p 287
- [24] G. Zheng, B. N. Popov, R. E. White, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 154
- [25] N. Amokrane, C. Gabrielli, E. Ostermann, H. Perrot, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 700
- [26] D. Tománek, Z. Sun, S.G. Louie, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 4699
- [27] W. Dong, V. Ledentu, Ph. Sautet, A. Eichler, J. Hafner, *Surf. Sci.* 411 (1998) 123
- [28] G.W. Watson, R.P.K. Wells, D.J. Willock, G.J. Hutchings, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4889
- [29] J. Roques, C. Lacaze-Defaure, C. Mijoule, *Surf. Sci.* 479 (2001) 231
- [30] R.A. Olsen, P.H.T. Philipsen, E. J. Baerends, G. J. Kroes, O. M. Løvkv, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 9286
- [31] J.-F. Paul, P. Sautet, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 8015
- [32] W. Dong, G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 2157
- [33] W. Dong, G. Kresse, J. Hafner, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 119 (1997) 69
- [34] L.L. Jewell, B.H. Davis, *Appl. Catalysis A: General* 310 (2006) 1
- [35] E.A. Owen, E.St.J. Williams, *Proc. Phys. Soc. Lond.* 56 (1944) 52
- [36] W.M. Mueller, J.P. Blackledge, G.G. Libowitz, *Metal Hydrides*. Academic Press. New York. 1968 p 91

-
- [37] K.M. Mackay, *Hydrogen Compounds of the Metallic Elements*. 1st edition. E. and F.N. Spon Ltd. London. 1966 p 86–90
- [38] C. Brett, A. Oliveira, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. 1st edition. Oxford University Press. U.E. 1994 p 82-85
- [39] R. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. Wiley-Interscience Publication. U.E, New York. 1996 p 150
- [40] T. Zakroczymski, V. Kleshnya, J. Flis, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 1142
- [41] I. Epelboin, P. Morel, H. Takenouti, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1982
- [42] Th. C. Franklin, Plat. Surf. Finish. 4 (1994) 62
- [43] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, Electrochim. Acta 47 (2002) 2199
- [44] J. O'M. Bockris, B.E. Conway. E. Yeager, R. White, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Vol. 4, Plenum Press. New York. 1981 pp 422-423
- [45] M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski, Proc. Roy. Soc. A270 (1962)
- [46] J. Flis, T. Zakroczymski, V. Kleshnya, T. Kobiela, R. Dus, Electrochim. Acta 44 (1999) 3989
- [47] M.H. Abd Elhamid, B.G. Ateya, H.W. Pickering, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) L58
- [48] D.L. Dull, K. Nobe, Corrosion – NACE 35 (1979) 535
- [49] C. Gabrielli, G. Maurin, L. Mirkova, H. Perrot. J. Electroanal. Chem. 590 (2006) 15
- [50] T. Zakroczymski, Electrochim. Acta 51 (2006) 2261
- [51] H. Amandusson, L.G. Ekedahl, H. Dannetun, J. Membr. Sci. 193 (2001) 35
- [52] L.F. D'Elia, Inventor; G. Rodríguez, Inventora; Y. Gandica, Inventora; V. Báez Inventor; Intevep S.A., beneficiario *Improved desulphurization of hydrocarbon feeds using electrolytic hydrogen*. Estados Unidos, patente sometida No. US 12/178,669. 2008
- [53] D. Skoog. F. Holler. T. Nieman, *Principios de análisis instrumental*. 5^{ta} edición. Editorial Mc. Graw Hill. España, Madrid. 2001 p 321-357, 708

-
- [54] J. Goldstein, D. Newbrury, P. Echlin, D. Joy, Ch. Fiori, E. Lifshin. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 2nd edition. Plenum Press. New York & London. 2000
- [55] R. Woods, *Electroanalytical Chemistry*. Vol. 9, A.J. Bard, editor. Marcel Dekker. New York. 1977 p 27-90
- [56] D.A.J. Rand, R. J. Woods, J. Electroanal. Chem. 35 (1972) 209
- [57] D.A.J. Rand, R. J. Woods, J. Electroanal. Chem. 31 (1970) 29
- [58] L.H. Dall'Antonia, G. Tremiliosi-Filho, G. Jerkiewicz, J. Electroanal. Chem. 502 (2001) 72
- [59] J.P. Hoare, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 610
- [60] J. Moncada, L. F. D'Elia, Z. Puentes, K. Saavedra, "Propiedades texturales de depósitos de negro de Pd preparados por la reducción de tetracloropaladato ($[\text{PdCl}_4]^{2-}$) con hidrógeno atómico". En: Memorias del IX Congreso Venezolano de Química y I Congreso Internacional, Cumaná, 2009
- [61] W. Low, Phys. Rev. 109 (1958) 247
- [62] D. Sutton, *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*. McGraw-Hill. 1968
- [63] M. Grdeń, A. Czerwiński, J. Golimowski, E. Bulska, B. Kransodebska-Ostrega, R. Marassi, S. Zamponi, J. Electroanal. Chem. 460 (1999) 30
- [64] M.D. Archer, N.C. Grant, Proc. Soc. Lond. A 395 (1984) 165
- [65] S.I. Lee, S.I. Pyun, T.H. Yang, J.D. Kim, Y.H. Baek, H.G. Kim, J. Solid State Electrochem. 1 (1997) 120
- [66] A. Milchev. *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth*. Kluwer Academic Publishers. New York. 2002 p 25-46
- [67] R.V. Buccur, Int. J. Hydrogen Energy, 10 (1985) 399
- [68] J.G. Speigth, *Lange's Handbook of Chemistry*. 16th edition. McGraw-Hill. 2005 p 1342-1343
- [69] F. Basolo, R. Jhonson, *Química de los Compuestos de Coordinación. La Química de los Complejos Metálicos*. Editorial Reverté. S. A. España. 1980 p 134

-
- [70] L.H. Skibsted, J. Bjerrum, *Acta Chem. Scand A* 32 (1978) 429
- [71] T.L. Brown, H.E. LeMay, B.E. Bursten, J.R. Burdge, *Química la Ciencia Central*. 9^{na} edición. Person Education. México. 2004 p 598-599
- [72] G.P. Haight, D.R. Boston, *J. Less-Common Metals* 36 (1974) 96
- [73] M. Ardon, A. Pernick, *J. Less-Common Metals* 54 (1977) 233
- [74] P.C.H. Mitchell, *Coord. Chem. Rev.* 1 (1966) 315
- [75] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. 3rd edition. Wiley-Interscience. New York. 1972 p 1051
- [76] L.G. Sillén, A.E. Martell, *Stability Constants of Metal Ion-complexes*. Spec. Publ. 17. Chemical Society. Wiley. London. 1964 p 4
- [77] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Marcell Dekker. New York. 1985 p 516
- [78] N.W. Ockwing, T.M. Nenoff, *Chem. Rev.* 107 (2007) 4078
- [79] S.A. Steward, *Review of Hydrogen Isotope Permeability through Materials*. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-53441 (1983) p 21
- [80] L.A. Rankel, *ACS Prepr. Div. Petr. Chem.* 26 (1981) 689
- [81] R.L.C. Bonné, P. van Steenderen, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. A: Gen* 206 (2001) 171
- [82] R.L.C. Bonné, P. Van Steenderen, J.A. Moulijn, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 100 (1991) 877
- [83] R.J. Quann, R.A. Ware, C.W. Hung, J. Wei, *Adv. Chem. Eng.* 14 (1988) 95
- [84] W. Zheng, N. Shan, L. Yu, X. Wang, *Dyes Pigments* 77 (2008) 153