

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



**“ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE
ELECTROGASIFICACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS DE CARBONO”**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Karely Nohelí Camejo
Sáez, para optar al título de
Licenciada en Química.

Caracas, Octubre, 2009

RESUMEN

Investigaciones previas han reportado la oxidación electroquímica del carbón, ya sea mineral o activado. El objeto de estudio de este trabajo es la electrooxidación de materiales carbonosos más complejos como: flexicoque Amuay con alto contenido de vanadio y coque Petrozuata. Para el primero se consigue la electrogasificación en medio ácido (H_2SO_4 1 M) donde la suspensión es agitada hasta ser obtenido un porcentaje de CO_2 mínimo y constante (0,14 %), al aplicar la perturbación eléctrica (1,87 V vs. SCE o 25 mAcm^{-2}) este porcentaje aumenta hasta aproximadamente 2 % y se detecta la presencia de CO (0,10 %). También es electrooxidado en medio básico (NaOH 1 M) produciéndose 0,06 % de CO con la aplicación de 1,87 V vs. SCE. La presencia de los metales ocluidos en la matriz carbonosa juega un papel importante en la respuesta electroquímica del material, ya que éstos actúan como catalizador en la reacción. Los procesos electroquímicos no ejercen efecto significativo en la remoción de metales del material al contacto con el medio electrolítico.

ÍNDICE GENERAL

1.	Introducción.....	1
2.	Antecedentes	3
2.1.	Coque de Petróleo	3
2.1.1.	Proceso de Coquificación.....	4
2.1.1.1.	Coquificación retardada	4
2.1.1.2.	Flexicoquificación.....	7
2.1.2.	Tipos de Coque de Petróleo.....	9
2.1.2.1	Coque combustible	9
2.1.2.2.	Coque aguja.....	10
2.1.2.3.	Coque esponja o ánodo.....	10
2.1.2.4.	Coque Perdigón	10
2.2.	Gasificación.....	11
2.2.1.	Alimentación del proceso de gasificación.....	12
2.2.2.	Aplicaciones del gas de síntesis.....	13
2.2.3.	Aplicaciones del dióxido de carbono	15
2.3.	Electroquímica.....	16
2.3.1.	Celdas electroquímicas	17
2.3.2.	Procesos Faradaicos y no-Faradaicos	19
2.3.3.	Técnicas electroquímicas	20
2.3.3.1.	Voltametría cíclica.....	21
2.3.3.2.	Cronoamperometría	23
2.3.3.3.	Cronopotenciometría	24
2.3.3.4.	Electrólisis.....	25
2.4.	Gasificación electroquímica o Electrogasificación.....	25
2.4.1.	Influencia del tamaño de partícula.....	28
2.4.2.	Efecto de la concentración de carbón y de la temperatura	31
2.4.3.	Efecto del potencial sobre la corriente de electro-oxidación	33
2.4.4.	Efecto del medio electrolítico	36
2.4.5.	Estudios galvanostáticos: efectos sobre el potencial de la celda	37

2.4.6.	Efecto del material del electrodo de trabajo	39
2.4.7.	Efecto del contenido de hierro en el medio electrolítico	40
3.	Técnicas y metodologías instrumentales	43
3.1.	Cromatografía de gases (CG)	43
3.2.	Plasma inductivamente acoplado-espectrometría de emisión óptica (ICP-OES)	44
3.3.	Difracción de rayos X (DRX)	45
3.4.	Adsorción física o Fisisorción	46
3.5.	Microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energía dispersiva de rayos x (MEB-EDX)	47
4.	Objetivos	49
4.1.	Objetivo general	49
4.2.	Objetivos específicos	49
5.	Metodología Experimental	50
5.1.	Materiales y equipos	50
5.1.1.	Reactivos y materiales	50
5.1.2.	Selección de Muestras	51
5.1.3.	Materiales y Equipos utilizados	51
5.2.	Pre-tratamiento de muestras	52
5.2.1.	Pre-Tratamiento térmico	52
5.2.2.	Molienda y tamizado	52
5.3.	Sistema Electroquímico	53
5.3.1.	Reactor marca Parr	54
5.3.2.	Celda de vidrio de un compartimiento	55
5.3.3.	Celda de vidrio de dos compartimientos	56
5.4.	Cuantificación de productos gaseosos de reacción	57
5.5.	Ensayos electroquímicos preliminares	59
5.6.	Oxidación electroquímica de carbón activado (CA)	60
5.7.	Oxidación electroquímica de Flexicoque Amuay con alto contenido de Vanadio	61

5.7.1.	Oxidación electroquímica de FQACV con 45 minutos de agitación previa	61
5.7.2.	Oxidación electroquímica de flexicoque (FQACV) con 96 horas de agitación previa	62
5.7.3.	Oxidación electroquímica de flexicoque (FQACV) con electrolito básico.....	63
5.7.4.	Oxidación electroquímica de residuos de FQACV lavado.....	64
5.8.	Oxidación electroquímica de coque Petrozuata (CPQTZ).....	65
5.8.1.	Oxidación electroquímica de CQPTZ con 45 minutos de agitación previa	65
5.8.2.	Oxidación electroquímica de CQPTZ con 3 horas y 30 minutos de agitación previa	67
6.	Resultados y Discusión	69
6.1.	Pre-tratamiento de muestras.....	69
6.2.	Carbón ACTivado (CA).....	71
6.2.1.	Oxidación electroquímica de ca con 3 horas y 30 minutos de agitación previa	71
6.3.	Flexicoque con Alto contenido de Vanadio (FQACV).....	74
6.3.1.	comportamiento electroquímico de fqacv en medio ácido.....	74
6.3.2.	Oxidación electroquímica de FQACV con 45 minutos de agitación previa	77
6.3.3.	Oxidación electroquímica de flexicoque (FQACV) con 96 horas de agitación previa	83
6.3.4.	Oxidación electroquímica de FQACV con electrolito básico	94
6.3.5.	Oxidación electroquímica de residuos de FQACV lavado.....	99
6.4.	Coque Petrozuata (CQPTZ).....	103
6.4.1.	Oxidación electroquímica de CQPTZ en medio ácido.....	104
6.4.2.	Oxidación electroquímica de CQPTZ con 45 minutos de agitación previa	106
6.4.3.	Oxidación electroquímica de CQPTZ con 3 horas y 30 minutos de agitación previa	112

7.	Conclusiones.....	115
8.	Recomendaciones.....	116
9.	Glosario.....	117
10.	Referencias	119
11.	Anexos.....	121

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Análisis para coque Amuay y PetroAnzoátegui	7
Tabla 2.	Composición del gas de síntesis en función del agente gasificante empleado y usos	13
Tabla 3.	Reactivos y materiales utilizados.....	50
Tabla 4.	Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica potenciostática de CA agitando previo 3 horas y 30 minutos.....	60
Tabla 5.	Parámetros constantes y los distintos potenciales de oxidación a los que se llevó a cabo la oxidación electroquímica del FQACV.....	62
Tabla 6.	Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica potenciostática del FQACV.	63
Tabla 7.	Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica galvanostática del FQACV.	63
Tabla 8.	Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica potenciostática del FQACV en medio básico	64
Tabla 9.	Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica en medio ácido y básico del flexicoque lavado	65
Tabla 10.	Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica potenciostática del CQPTZ variando el potencial aplicado	66
Tabla 11.	Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica galvanostática del CQPTZ (celda de vidrio y reactor Parr)	66
Tabla 12.	Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica potenciostática del CQPTZ variando la concentración de coque	66
Tabla 13.	Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica potenciostática de CQPTZ y CA agitando previo 3 horas y 30 minutos.....	68
Tabla 14.	Tratamiento de molienda de muestras	69
Tabla 15.	Composición química de muestras carbonosas	70
Tabla 16.	Propiedades texturales del carbón activado y los residuos de reacción.....	74

Tabla 17.	Porcentaje de remoción de metales del material carbonoso de las reacciones electroquímicas aplicando distintos potenciales.....	82
Tabla 18.	Porcentaje del contenido metálico de FQACV, residuos sólidos del blanco y de la reacción aplicando 1,3 V vs. SCE determinado mediante MEB-EDX.....	83
Tabla 19.	Porcentaje de remoción de metales en las reacciones potencioestática, galvanostática (Blanco para el FQACV con 96 horas de agitación previa).....	91
Tabla 20.	Propiedades texturales del FQACV y los residuos de reacción.....	92
Tabla 21.	Porcentaje de recuperación de V y Ni del FQACV tratado en medio básico.....	98
Tabla 22.	Propiedades texturales del FQACV y los residuos de reacción en medio básico.....	98
Tabla 23.	Contenido metálico de las muestras FQACV y FQACV lavado.....	101
Tabla 24.	Concentración calculada de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ antes y después de reacción potencioestática.....	107
Tabla 25.	Porcentaje de remoción de metales de la reacción electroquímica aplicando 1,3 V vs. SCE y su respectivo blanco al CQPTZ.....	109
Tabla 26.	Porcentaje de remoción de metales en la reacción potencioestática aplicando 1,87 V vs SCE y el blanco para el CQPTZ agitado previamente 3 horas y 30 minutos.....	113
Tabla 27.	Propiedades texturales del CQPTZ, el residuo de reacción y su blanco.....	114

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Clasificación de carbones en el coque de petróleo	3
Figura 2.	Esquema del proceso de coquificación retardada. LCGO, gasóleo craqueado liviano; HCGO, gasóleo craqueado pesado	6
Figura 3.	Estructuras propuestas de coque (a) Amuay y (b) PetroAnzoátegui.....	7
Figura 4.	Esquema del proceso de Flexicoquificación	9
Figura 5.	Usos del gas de síntesis	14
Figura 6.	Resumen de algunas síntesis orgánicas partiendo de CO ₂	16
Figura 7.	Celda electroquímica de un compartimiento	18
Figura 8.	Celda electroquímica con arreglo de (a) dos electrodos, WE y RE, (b) tres electrodos, WE, RE y CE.	19
Figura 9.	Representación de la variación del potencial con el tiempo en voltametría cíclica	21
Figura 10.	Voltametría cíclica de Pt en H ₂ SO ₄	22
Figura 11.	Representación gráfica de resultados de cronoamperometría. Corriente en función de tiempo	23
Figura 12.	Cronopotenciometría corriente constante, (a) señal de excitación (b) señal de respuesta	24
Figura 13.	Efecto del tamaño de partículas de carbón sobre la corriente, usando Pt como ánodo. Partículas de (A) ≤44 (B) 105-125 (C) 210-250 μm	29
Figura 14.	Efecto del tamaño de partículas de carbón sobre la corriente, usando grafito como ánodo. Partículas de (A) 73-64 (B) 125-105 (C) 177-210 μm	30
Figura 15.	Cambio de la corriente debido al cambio en la concentración. Electrodo de Pt. ●, 78 °C, ○, 59 °C, 39°C.	31
Figura 16.	Efecto de la concentración de carbón sobre la corriente de oxidación, para un ánodo de Pt	32
Figura 17.	Efecto de la concentración de carbón sobre la corriente de oxidación, para un ánodo de grafito	33

Figura 18. Efecto del potencial sobre la corriente con el pasar de la reacción. Total del carbón consumido: ○, 0,156. ●, 6,35. □, 21,1. ■, 29,2%	35
Figura 19. Efecto del potencial de la celda sobre la corriente de oxidación a diferentes temperaturas	35
Figura 20. Cambio del potencial de la celda durante el estudio galvanostático	38
Figura 21. Cambio del potencial de celda durante la oxidación galvanostática. Comparación de ánodos	39
Figura 22. Representación esquemática del mecanismo de reacción propuesto para la electro-oxidación de carbón en presencia de Fe^{2+}/Fe^{3+} . (1) Oxidación del Fe^{2+} en el ánodo, (2) reducción el Fe^{3+} sobre la superficie del carbón regenerando el Fe^{2+} y (3) combinación de oxidación-reducción de hierro y oxidación del carbón	42
Figura 23. Componentes de un instrumento para espectrometría de emisión óptica.....	44
Figura 24. Equipo usado para análisis de área superficial y porosidad, Marca micromeritics modelo ASAP 2020	46
Figura 25. Molino, marca Retsch, modelo PM100.....	53
Figura 26. Reactor electroquímico marca Parr de capacidad 1000 mL.....	54
Figura 27. Celda electroquímica de vidrio de un compartimiento.....	55
Figura 28. Celda electroquímica de vidrio de dos compartimientos	56
Figura 29. Porcentaje de CO_2 producido para aplicación 1,87 V vs. SCE a la suspensión de CA y el blanco, con 3 horas y 30 minutos de agitación previa	73
Figura 30. Voltagramas cíclicos de Pt en H_2SO_4 1M (blanco) y suspensión de FQACV en H_2SO_4 1M, 475 rpm, 40°C y 50 mVs ⁻¹	75
Figura 31. Cronoamperometrías de H_2SO_4 1M y suspensión de FQACV sobre Pt a 40°C. a) 1,0 b) 1,3 y c) 1,5 V vs. SCE	76
Figura 32. . Cronoamperometrías de suspensión de FQACV sobre Pt a 40°C.....	77

Figura 33. Porcentajes de compuestos detectados por el cromatógrafo para reacción blanco, sin aplicación de potencial (tiempo de reacción 4 horas 45 minutos, 475 rpm).....	79
Figura34. Porcentaje de CO ₂ producido para aplicación de distinto potenciales, 0,8; 1,3 y 1,5 V vs. SCE, a la suspensión de FQACV y el blanco, 4 horas	80
Figura35. Porcentaje de CO producido para aplicación de distinto potenciales, 0,8; 1,3 y 1,5 V vs. SCE, a la suspensión de FQACV y el blanco, 4 horas	81
Figura36. Cromatograma del patrón utilizado para la calibración del cromatógrafo de gases.....	81
Figura 37. Porcentaje de gases detectados para el blanco, 100 horas	85
Figura 38. Porcentaje de CO ₂ detectado para el blanco las últimas 4 horas de agitación.....	85
Figura 39. Porcentaje de gases detectados en la reacción potencioestática aplicando 1,87 V vs. SCE durante 4 horas, 96 horas de agitación previa	86
Figura 40. Porcentajes de óxidos de carbono detectados en la reacción potencioestática aplicando 1,87 V vs. SCE durante 4 horas	87
Figura 41. Comparación de porcentaje de CO ₂ para el blanco y la reacción electroquímica, 1,87 V vs. SCE, 100 horas.....	88
Figura 42. Porcentaje de gases detectados en la reacción galvanostática aplicando 625mA durante 4 horas (96 horas de agitación previa)	89
Figura 43. Porcentaje de óxidos de carbono detectados en la reacción galvanostática aplicando 625 mA durante 4 horas.....	89
Figura 44. Comparación de porcentaje de CO ₂ y CO para las reacciones potencioestática y galvanostática, 100 horas.....	90
Figura 45. Comparación de porcentaje de óxidos de carbono para las reacciones potencioestática y galvanostática durante las 4 horas de reacción.....	90

Figura 46. Comparación de voltametrías cíclicas de suspensión ácida de FQACV y residuo líquido de blanco de reacción, ambos en estático.....	93
Figura 47. Voltagramas cíclicos de Pt en NaOH 1M (blanco) y suspensión de FQACV en NaOH 1M, 475 rpm, 40°C y 50 mVs ⁻¹	94
Figura 48. Porcentaje de CO obtenido detectado en reacción potencioestática en medio básico, aplicando 1,87 V vs. SCE, 4 horas.....	96
Figura 49. Monómero del ácido húmico	96
Figura 50. Comparación de porcentaje de CO ₂ detectado en las reacciones potencioestáticas para el FQACV y FQACV lavado.....	101
Figura 51. Porcentaje de CO de la reacción de FQACV lavado reaccionado nuevamente en NaOH.....	103
Figura 52. Voltagramas cíclicos de Pt en H ₂ SO ₄ 1M (blanco) y suspensión de FQACV en H ₂ SO ₄ 1M, 475 rpm, 40°C y 50 mVs ⁻¹	104
Figura 53. Cronoamperometrías de H ₂ SO ₄ 1M y suspensión de FQACV sobre Pt a 40°C. a) 1,0 b) 1,3 y c) 1,5 V vs. SCE.....	105
Figura 54. Cronoamperometrías de suspensión de FQACV sobre Pt a 40°C. () 1,0 V vs. SCE; () 1,3 V vs. SCE y () 1,5 V vs. SCE.....	106
Figura 55. Porcentaje de CO ₂ producido para aplicación 1,3 V vs. SCE a la suspensión de CQPTZ y el blanco, 4 horas	108
Figura 56. Respuesta de potencial en función del tiempo de reacción, para las distintas corrientes aplicadas.....	110
Figura 57. Respuesta de corriente en función del tiempo de reacción, para las distintas reacciones potencioestáticas, aplicando 1,3 V vs. SCE, para distintas concentraciones de muestra.....	111
Figura 60. Porcentaje de CO ₂ producido para aplicación 1,87 V vs. SCE a la suspensión de CQPTZ y el blanco, con 3 horas y 30 minutos de agitación previa	113

SIMBOLOGÍA

		Unidades
C	Concentración	gcm^{-3}
E	Potencial	Voltios
E°	Potencial estándar	Voltios
e^-	Electrón	-
F	Constante de Faraday	$\text{JV}^{-1}\text{-mol}$
I	Corriente	Amper o Amperios
n	Número de e^- que se transfieren	-
%v/v	% volumen/ volumen	%
ν	Velocidad de barrido	Vs^{-1}
ΔG°	Energía libre de Gibbs estándar	Jmol^{-1}

1. INTRODUCCIÓN

Para Venezuela el petróleo constituye la principal fuente de ingresos; el crudo que se obtiene de los yacimientos es generalmente un crudo pesado por lo que debe ser refinado para obtener productos con mayor valor comercial. En refinación el proceso básico comienza por una desalación del petróleo, luego mediante un horno se calienta y es introducido a una torre de destilación atmosférica, allí se extraen algunos productos combustibles; luego el residuo de la torre se calienta y se pasa a una torre de destilación de vacío. Con el objeto de mejorar y valorizar los residuos de las torres de destilación se integra al proceso de refinación la coquificación, donde se obtienen combustibles líquidos con mayor valor comercial generando a su vez el coque de petróleo.

El coque de petróleo es un sólido carbonoso de estructura porosa que se caracteriza por su alto contenido de carbono, azufre y metales; este sólido es usado como combustible en algunas industrias: combustible usado en la producción de cemento, generación de vapor y energía eléctrica, uso metalúrgico para alimentación de hornos; sin embargo, debido a la contaminación ambiental que produce su combustión, la comercialización del mismo ha disminuido. En Venezuela los mejoradores del Complejo Petroquímico de José Antonio Anzoátegui (PetroCedeño, PetroMonagas, PetroAnzoátegui y PetroPiar) y el Centro de Refinación de Paraguaná (refinerías Amuay y Cardón) producen aproximadamente 22 mil toneladas por día de coque de petróleo. De esta gran cantidad solamente una pequeña parte es comercializada a las empresas cementeras pero la mayoría se acumula, por lo que se requieren procesos que ayuden al manejo eficiente de este pasivo ambiental. Una tecnología muy usada es la gasificación de mezclas de carbón y coque para obtener un producto de mayor valor agregado, el gas de síntesis. Dicho proceso se lleva a cabo a condiciones severas de temperatura y presión, así como los metales ocluidos en el sólido se recuperan mediante procesos adicionales.

Hace tres décadas [1] se desarrolló el concepto de gasificación electroquímica o electrogasificación de carbón, cuyos productos de conversión son hidrógeno y óxidos de carbono puros, a presión atmosférica y bajas temperaturas. Actualmente debido a lo expuesto antes se propone desarrollar dicho proceso aplicado al coque de petróleo donde se espera encontrar un comportamiento similar al mostrado por el carbón. Éste presenta ventajas frente a la gasificación convencional como el hecho de que el proceso se realiza a temperaturas bajas y a presión atmosférica, además no es necesario inyectar oxígeno para que la reacción se lleve a cabo y los metales provenientes de la muestra se recuperan simultáneamente durante el proceso de electrogasificación. Los gases producidos son bastante puros por lo que se disminuyen los pasos de purificación que generalmente se realizan en la planta de gasificación. Con la electrogasificación de coque, además de encontrar una solución para evitar y/o disminuir este pasivo ambiental (coque de petróleo) se plantea la generación de productos con mayor valor agregado.

En esta investigación se estudia la factibilidad del proceso de gasificación electroquímica aplicada a materiales carbonosos de mayor complejidad como coque y flexicoque, para ello este proceso se lleva a cabo variando parámetros como: potenciales o corrientes de oxidación aplicados, medio electrolítico y tiempo de agitación previa para la dispersión del material; monitoreando las reacciones mediante la cuantificación de los productos gaseosos obtenidos, así como el contenido metálico de los sólidos antes y después de reaccionar.

2. ANTECEDENTES

2.1. COQUE DE PETRÓLEO

El coque de petróleo es un material carbonoso sólido que se obtiene del proceso de coquificación de las fracciones pesadas de petróleo, se caracteriza por presentar bajo contenido de cenizas, ser insoluble en agua, quebradizo poroso y de color oscuro (entre gris y negro) [2]. Principalmente se compone de carbono e hidrógeno, además de azufre, nitrógeno y oxígeno.

El coque de petróleo es una mezcla compleja que contiene variedad de carbonos de diferentes estructuras y orígenes, así como compuestos aromáticos condensados de alto peso molecular o alquitrán. Estos carbonos pueden ser clasificados según sus mecanismos de formación desde los hidrocarburos [2]:

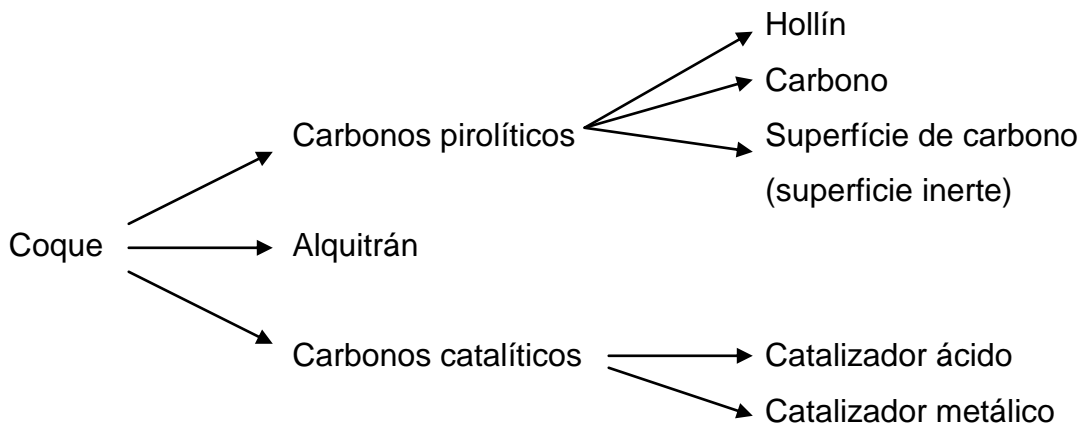


Figura 1. Clasificación de carbonos en el coque de petróleo [2]

Los residuos de destilación atmosférica y de vacío que se obtienen de la refinación de crudo, poseen una relación alta de carbón frente a hidrógeno, C/H, en las fracciones líquidas de hidrocarburos; además un alto contenido de contaminantes tales

como azufre, nitrógeno y metales (principalmente Ni y V). Para convertir los residuos de vacío en productos más livianos de mayor valor comercial, debe disminuirse la relación C/H y reducir su nivel contaminante. Una manera de lograr dicho objetivo es eliminando el carbón mediante procesos de craqueo térmico, el cual consiste en la ruptura de las cadenas de carbono mediante la aplicación de calor.

En Venezuela existen cuatro complejos mejoradores (PetroMonagas, PetroAnzoategui, PetroPiar y PetroCedeño, pertenecientes al Complejo Petroquímico de José Antonio Anzoátegui), y dos refinerías (Amuay y Cardón, pertenecientes al Centro de Refinación de Paraguaná) donde se produce este sólido [3].

2.1.1. PROCESO DE COQUIFICACIÓN

Para lograr el craqueo térmico se lleva a cabo el proceso de coquificación a temperaturas elevadas que convierte los residuos de petróleo en corrientes de productos líquidos y gaseosos dejando atrás material sólido, coque de petróleo. Existen dos principales tipos de procesos, los cuales son realizados en Venezuela, como lo son la flexicoquificación y la coquificación retardada.

2.1.1.1. Coquificación retardada

La coquificación retardada es un proceso en el que se convierte el residuo corto, a gas combustible, destilados y coque. Su principio de operación es craquear térmicamente el residuo corto, al fragmentar sus moléculas convirtiéndolas en destilados de alto valor a 504 °C.

En los tambores se queda el coque formado mientras que los destilados, salen por la línea de tope hasta una fraccionadora, en la cual se obtienen gases, nafta, LPG y gasóleos [4].

En la Figura 2 se puede observar el esquema del proceso de coquificación retardada. Se utilizan tres componentes fundamentales: fraccionadora principal, hornos y tambores de coquificación. El horno se utiliza en el proceso para alcanzar el craqueo térmico a temperaturas entre 485 a 505°C, con tiempos de residencia cortos. En el horno los residuos alimentados ya calentados son pasados a un gran tambor de coquificación donde tienen lugar las reacciones químicas, principalmente el craqueo térmico [5]. Generalmente se emplean dos tambores, los cuales actúan como reactor, por cada horno. Éstos operan de forma alterna en un ciclo de 40 a 48 horas. Mientras un tambor se carga para someterlo al proceso de coquificación que oscila entre 18 y 24 horas, el otro pasa por un proceso de enfriamiento, despojamiento, extracción de coque y precalentamiento durante un lapso similar del ciclo, dando un ciclo completo entre 36 y 48 horas. Los vapores que salen por el tope del tambor van al fraccionador principal para así ser separados en distintos productos como gas combustible, nafta y gasóleo; el coque sólido remanente en los tambores se remueve utilizando agua a alta presión.

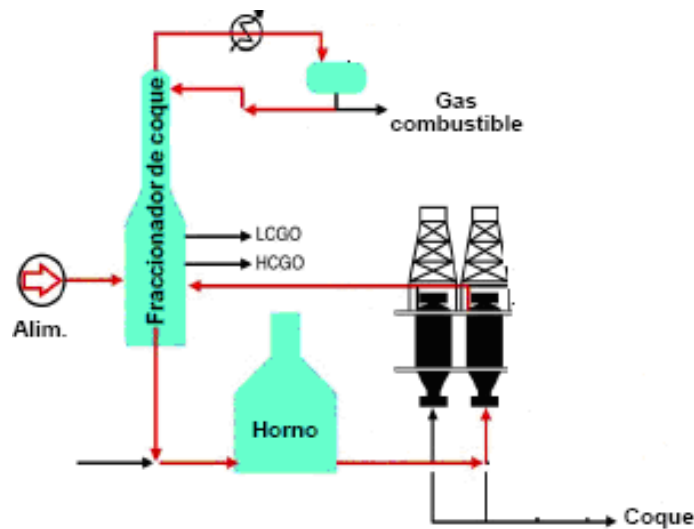


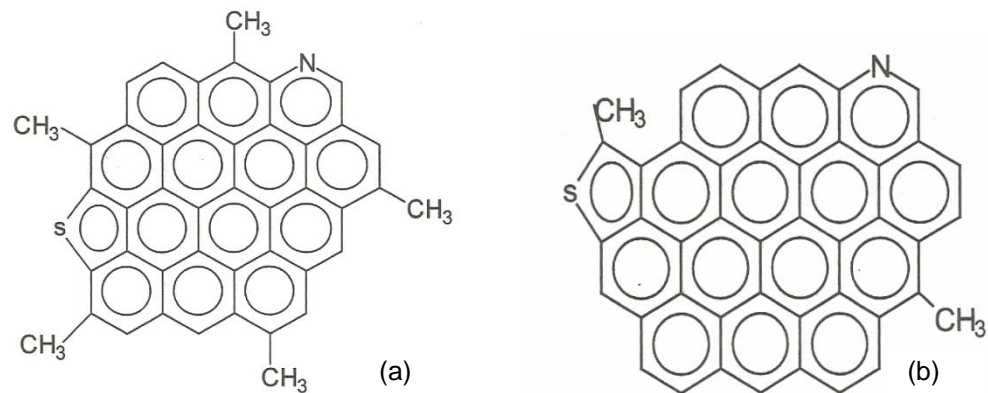
Figura 2. Esquema del proceso de coquificación retardada [3]. LCGO, gasóleo craqueado liviano; HCGO, gasóleo craqueado pesado

En Venezuela existen seis unidades de coquificación retardada en operación, en Oriente se encuentran ubicadas cuatro de ellas, los Complejos Mejoradores PetroMonagas (Cerro Negro), PetroAnzoátegui (Petrozuata), PetroPiar (Ameriven) y PetroCedeño (Sincor) [3]; las otras dos unidades se encuentran en el occidente del país, en las refinerías Amuay y Cardón.

En un estudio termodinámico de gasificación realizado a los coques Amuay y PetroAnzoátegui, sin tomar en cuenta el contenido de metales, se reportan los resultados analíticos mostrados en la Tabla 1, y a su vez se plantean posibles estructuras para cada residuo carbonoso (ver Figura 3).

Tabla 1. Análisis para coque Amuay y PetroAnzoátegui [6]

Elemento	Amuay / % p/p	PetroAnzoátegui / % p/p
Ceniza	0,47	0,33
Azufre	4,38	4,41
Hidrógeno	3,82	2,79
Carbono	88,01	87,35
Nitrógeno	2,28	2,81
Oxígeno	0,95	2,31
Humedad total	0,83	0,96
Materia Volátil	11,98	5,79
Carbón Fijo	86,72	92,92

**Figura 3.** Estructuras propuestas de coque (a) Amuay y (b) PetroAnzoátegui [6]

2.1.1.2. Flexicoquificación

La unidad de flexicoquificación consiste en un proceso continuo de craqueo térmico que tiene lugar en un reactor de lecho fluidizado, el cual tiene integrado un

gasificador de coque. A diferencia de otros procesos de coquificación, el “Flexicoker” gasifica entre 88-92% en peso de coque producto del craqueo térmico obteniéndose el gas de bajo poder calorífico (Flexigas o gas de coque).

Un diagrama de flujo del proceso de flexicoquificación se muestra en la Figura 4, de acuerdo con éste la alimentación (carga) pasa al reactor de lecho fluidizado, allí es térmicamente craqueada a una temperatura entre 500 y 550 °C. En el gasificador tiene lugar la combustión parcial del coque con una mezcla vapor-aire, que produce un gas caliente y disminuye el tamaño de las partículas de coque, (coque tratado). El equipo de enlace entre el reactor y el gasificador es un calentador, en el cual convergen las corrientes de gas caliente, coque tratado y coque frío proveniente del fondo del reactor. En el calentador, el coque frío absorbe parte del calor del coque tratado y del gas, y así es enviado al gasificador, mientras que el coque tratado es enviado al reactor. El gas que sale del tope (flexigas o gas de coque) se usa para generar vapor de alta presión, luego es enviado a la sección de separación para retirar las partículas sólidas remanentes y a la sección de limpieza para remover el sulfuro de hidrógeno, antes de ser usado como combustible en la refinería. Para finalizar, una porción de coque sale del fondo del calentador como una purga que constituye el producto denominado flexicoque [7].

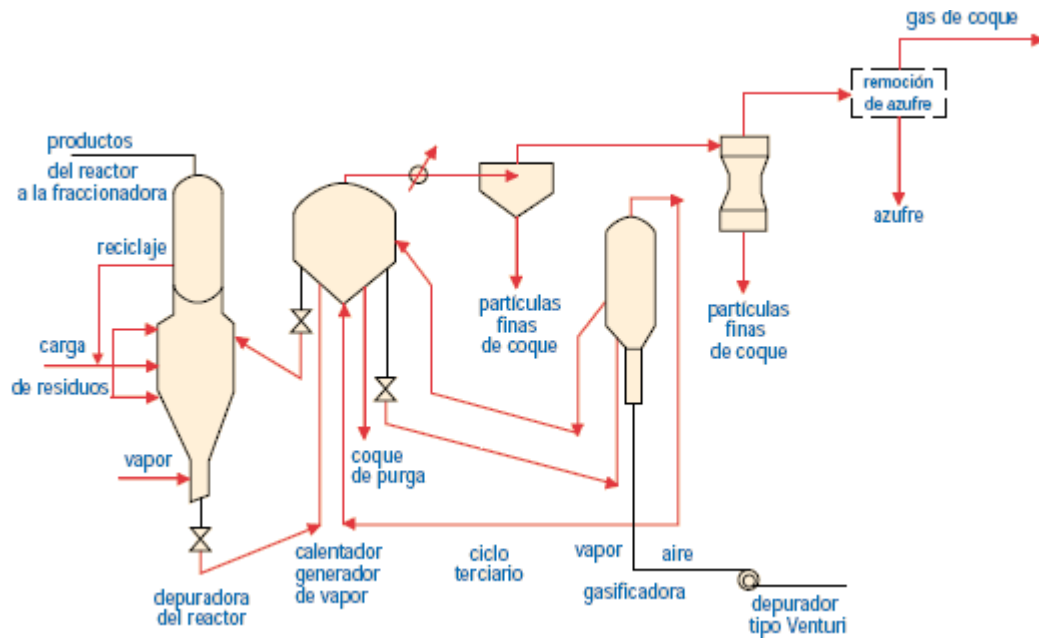


Figura 4. Esquema del proceso de Flexicoquificación [8]

En Venezuela existe sólo una unidad de Flexicoquificación ubicada en la refinería de Amuay, al occidente del país.

2.1.2. TIPOS DE COQUE DE PETRÓLEO

El coque de petróleo se puede clasificar según su aplicación en cuatro tipos o grados:

2.1.2.1 Coque combustible

El coque de combustión es el de mayor producción a nivel mundial, y el de más baja calidad. Se emplea como combustible doméstico e industrial, y es utilizado en centrales térmicas e industrias cementeras; se caracteriza por tener entre 3 a 6% en peso de azufre y entre 300 y 600 ppm de metales [7].

2.1.2.2. Coque aguja

Es un coque con un grado de alta calidad. El nombre aguja se deriva de su estructura cristalina elongada. Se produce a partir de cargas con alto contenido de aromáticos. Se caracteriza por su bajo contenido de azufre y cenizas, así como por poseer una baja expansión térmica y alta densidad [9, 10]. El coque aguja se utiliza para la fabricación de ánodos de grafito, empleados en los hornos de arco eléctrico en la industria del acero, y requiere especiales alimentaciones, condiciones de operación y calcinación para que cumpla con las propiedades óptimas necesarias [11]

2.1.2.3. Coque esponja o ánodo

Se produce a partir de alimentaciones con alto contenido de resino-asfaltenos. Dependiendo del tipo de alimentación usado en su obtención, el contenido de impurezas, azufre y metales puede ser alto (azufre mayor de 3%p y metales mayor de 700ppm) o bajo (azufre menor del 3% p y metales menores a 700ppm). Este coque está formado por poros pequeños y paredes muy gruesas, y como su nombre lo indica, su apariencia es semejante al de una esponja [11]. Sus principales usos son: fabricación de electrodos para uso en hornos eléctricos, manufactura de ánodos para la industria del aluminio y fabricación de grafito [10].

2.1.2.4. Coque Perdigón

Se genera de una alimentación con altas concentraciones de asfaltenos, turbulencia en el tambor de coque y altas temperaturas. Una materia prima con alto contenido de oxígeno también puede producir coque tipo perdigón [11]. Consiste en

pequeñas partículas muy duras en forma de esfera y se utiliza como catalizador en la producción de dióxido de titanio y como relleno en los hornos de lecho de la industria del aluminio y producción de ánodos [7, 9].

2.2. GASIFICACIÓN

La gasificación es un proceso que consiste en obtener un combustible gaseoso, llamado gas de síntesis (“syngas”) compuesto principalmente por monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂) así como dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) y nitrógeno (N₂) en menores cantidades, partiendo de un combustible sólido o líquido mediante un proceso térmico y la utilización de un agente oxidante. La gasificación del carbón ha sido un proceso largamente conocido y empleado a comienzos del siglo XIX ya se utilizaba para la producción de gas de ciudad, empleado para calefacción e iluminación [12]. Este proceso ha sido útil para agregar valor a materiales como carbón, coque de petróleo y otros materiales residuales convirtiéndolos en combustibles limpios y productos con mayor valor en el mercado.

En general, en el proceso de gasificación la alimentación precalentada pasa al gasificador y reacciona con un agente oxidante en condiciones severas (altas temperaturas, >1200°C, y elevadas presiones) dando como productos una corriente gaseosa que contiene principalmente gas de síntesis y pequeñas cantidades de otras sustancias como dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), sulfuro de hidrógeno (H₂S) y amoníaco (NH₃). Por el fondo del reactor se obtiene un residuo sólido cuyas propiedades dependen del tipo de alimentación procesada. A la planta de gasificación se integran etapas de tratamiento posterior del “syngas” relacionadas a la purificación del mismo de posibles contaminantes, ya que todas sus aplicaciones requieren de un

gas con el mínimo de contaminantes posible. Entre los tratamientos más comunes se tiene la remoción de partículas y la eliminación de los compuestos de azufre [7].

2.2.1. ALIMENTACIÓN DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN

En la gasificación, el material carbonoso y el agente oxidante que alimentan el proceso ejercen influencias sobre las propiedades de los productos que se obtienen. El gasificador puede ser alimentado con materiales con alto contenido de carbono, generalmente se alimenta con carbón mineral, biomasa y coque de petróleo. Según el agente gasificante que se emplee, se producen efectos distintos en la gasificación y el “syngas” varía en su composición y poder calorífico. Los agentes oxidantes pueden ser: aire, oxígeno, vapor de agua y mezclas de cualquiera de los anteriores. De este modo, con cada agente gasificante se obtienen productos gaseosos de distintas composiciones.

Si se gasifica directamente con aire, el 50% del gas es nitrógeno siendo el “syngas” apropiado para motores de combustión interna convencionales. Si se utiliza vapor de agua u oxígeno como agentes oxidantes, se mejora el rendimiento global y aumenta la proporción de hidrógeno en el gas de síntesis; éste es apropiado para emplearlo como materia prima para producir metanol o gasolina sintética [13]. La Tabla 2 ilustra la composición del gas de síntesis según el agente gasificante usado.

Tabla 2. Composición del gas de síntesis en función del agente gasificante empleado y usos [14]

Agente gasificante	Composición del gas de síntesis / % v/v					Usos
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	
Aire	16	20	12	2	50	Combustible
Oxígeno	32	48	15	2	3	Combustible Gas de síntesis
Vapor de agua	50	20	22	6	-	Combustible Gas de síntesis

2.2.2. APLICACIONES DEL GAS DE SÍNTESIS

El gas de síntesis es usado en una variedad de procesos de refinación, petroquímicos y metalúrgicos. El “syngas” puede ser empleado como una mezcla de H₂/CO o separadamente en hidrógeno y monóxido de carbono de alta pureza. Este gas contiene elementos bases para la industria petroquímica, como son carbono, hidrógeno y oxígeno. Se han desarrollado muchos procesos que incluyen el gas de síntesis como insumo, ya que es un gas limpio que por su facilidad de transporte, presión composición y contenido energético presenta múltiples aplicaciones.

Una de sus aplicaciones es la generación de electricidad por medio de la gasificación integrada en ciclo combinado (GICC) llamada de esta manera porque se combina el uso de turbinas de gas y turbinas de vapor. Igualmente la producción de hidrógeno resulta otra aplicación, ya que es un importante gas utilizado en las refinerías de petróleo.

Por otra parte se obtienen productos químicos debido a que el gas de síntesis se emplea para la obtención de amoníaco (producto base para la fabricación de fertilizantes), urea, metanol y, a través del proceso Fischer-Tropsch el cual convierte el “syngas” en una mezcla de parafinas de cadena lineal y olefinas, usando un catalizador de cobalto soportado en hierro, para la obtención directa de gasolinas [12]. Algunos de sus usos se resumen en la Figura 5.



Figura 5. Usos del gas de síntesis [15]

Si el gas de síntesis se separa en sus componentes, H_2 y CO , estos igualmente presentan utilidad industrial. Del monóxido de carbono se puede producir ácido acético, anhídrido acético, cloruro de carbonilo, metano, vinil-acetato. Para el caso de hidrógeno puro, se utiliza como insumo en la producción de amoníaco, gas para el proceso de hidrotratamiento, y se usa además como combustible en forma gaseosa y líquida.

2.2.3. APLICACIONES DEL DIÓXIDO DE CARBONO

Uno de los componentes del gas de síntesis además del CO y el H₂, es el dióxido de carbono (CO₂) el cual también posee algunas aplicaciones. El CO₂ es utilizado en las síntesis industriales de compuestos orgánicos, como la úrea y el ácido salicílico, y componentes inorgánicos (pigmentos). Más recientemente está siendo utilizado además como un fluido en refrigeradores, aires acondicionados, extinguidores de fuego, técnicas de separación, tratamientos de agua y en industrias agro-químicas o alimenticias [16].

El dióxido de carbono se utiliza en los pozos de petróleo para la extracción del crudo, el gas es bombeado al pozo, es parcialmente disuelto en el aceite, reduciendo la viscosidad, permitiendo así que el crudo se extraiga más fácil del lecho rocoso, de esta manera se extrae mayor cantidad de petróleo. Como se comentó antes, el CO₂ también es utilizado en la industria de alimentos, en bebidas enlatadas o embotelladas para evitar el crecimiento de hongos y bacterias.

Este gas es utilizado en otras síntesis, además de la úrea y el metanol. Al hacerlo reaccionar con una olefina, un diol o un oxirano se obtienen carbonatos cíclicos; si reacciona con el butadieno o con acetileno resulta una lactona, con el diacetileno se tiene una polimerización cíclica, entre otras reacciones (Figura 6) [17].

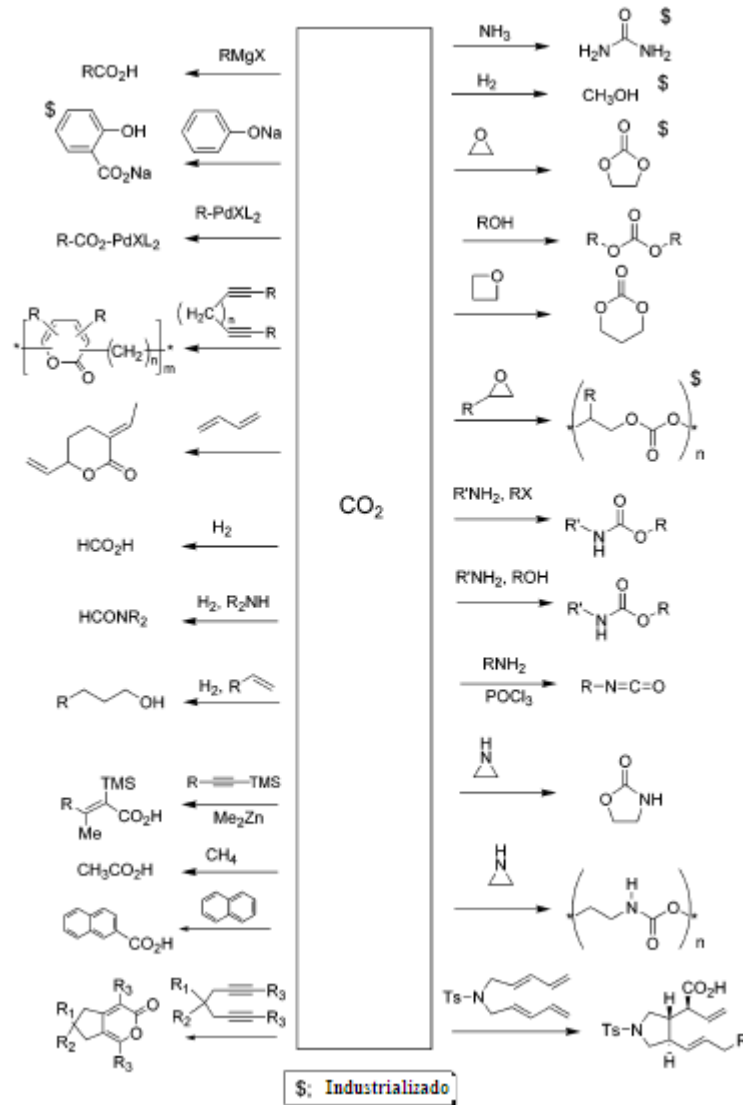


Figura 6. Resumen de algunas síntesis orgánicas partiendo de CO₂ [17]

2.3. ELECTROQUÍMICA

El fin de esta investigación requiere introducir algunos conceptos necesarios para el entendimiento del proceso que investigaremos, la electrogasificación.

2.3.1. CELDAS ELECTROQUÍMICAS

En contraste con muchas mediciones químicas que envuelven sistemas homogéneos, los procesos electroquímicos toman lugar en la interfaz electrodo-solución. Éstos requieren al menos de dos electrodos (conductores) y una solución que los coloque en contacto (electrolito), lo cual constituye la celda electroquímica, y se clasifican como electrolíticas (cuando consumen electricidad desde una fuente externa, reacciones no espontáneas) o galvánicas (si éstas son usadas para producir energía eléctrica y reaccionan espontáneamente) [18].

Los sistemas electroquímicos están relacionados con los procesos y los factores que afectan la transferencia de carga a través de la interfaz entre las fases, por ejemplo, entre un conductor electrónico (llamado electrodo) y un conductor iónico (llamado electrolito), la carga es transferida a través del electrodo por el movimiento de electrones. Típicamente los materiales del electrodo incluyen metales sólidos (Ej. Pt, Au), metales líquidos (Hg, amalgamas), carbono (grafito), y semiconductores (Si). En la fase electrolito, la carga es transportada debido al movimiento de iones, los electrolitos usados más frecuentemente son soluciones líquidas que contienen especies iónicas, tales como, H^+ , Na^+ , Cl^- , en agua o en un solvente acuoso [18]. En general, una celda electroquímica es un dispositivo que implica la presencia de corrientes eléctricas como resultado de una reacción química redox, reacción de óxido-reducción.

Como ya se explicó anteriormente, una celda electroquímica consiste en al menos dos electrodos y una solución electrolito; uno de los electrodos se le llama ánodo y al otro cátodo (Figura 7). El ánodo es el electrodo donde ocurre la oxidación (pierde electrones), y el electrodo donde toma lugar la reducción (gana electrones) se le llama cátodo.

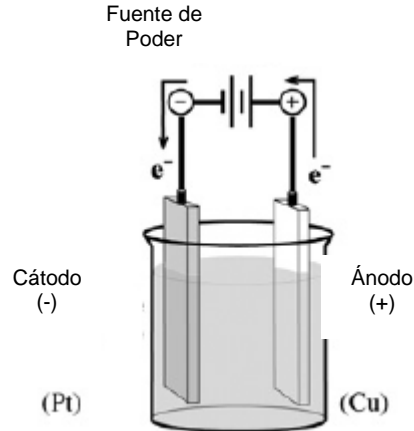


Figura 7. Celda electroquímica de un compartimiento [19]

En general, una diferencia de potencial eléctrico puede ser medida entre los electrodos en una celda electroquímica, el potencial se mide en voltios (V), y es una medida de la capacidad de la energía para el paso externo de carga entre los electrodos.

En el electrodo de trabajo WE, algunas veces llamado electrodo indicador, es donde se lleva a cabo la reacción redox que se estudia. El electrodo de referencia RE, es un electrodo que mantiene un potencial constante a medida que las condiciones experimentales varían, el potencial del WE es referido en función del potencial del RE. El contraelectrodo CE, también llamado electrodo auxiliar o secundario, es el que ayuda a que la corriente que pasa fluya a través de la celda, la corriente viaja entre el WE y el CE; típicamente no ocurren procesos de interés en la superficie del CE.

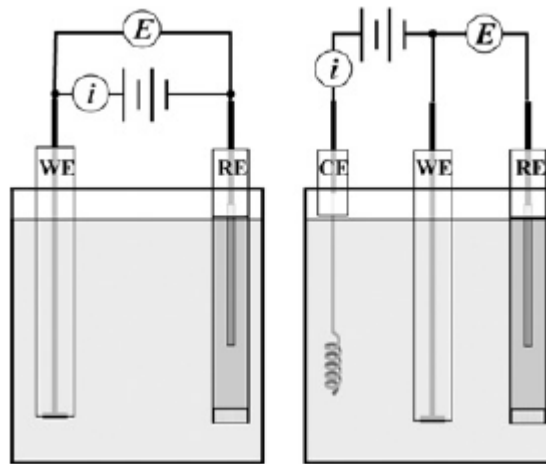


Figura 8. Celda electroquímica con arreglo de (a) dos electrodos, WE y RE, (b) tres electrodos, WE, RE y CE. [19]

2.3.2. PROCESOS FARADAICOS Y NO-FARADAICOS

Ocurren dos tipos de procesos en la interfaz electrodo-solución, en uno de ellos los electrones son transferidos a través del metal-solución en la interfaz, los electrones transferidos causan que la oxidación o reducción ocurra. Dichas reacciones están gobernadas por la ley de Faraday (el cambio químico producido por el flujo de corriente es proporcional a la carga de electricidad que pasa por la celda), y son llamadas por lo tanto procesos faradaicos. Bajo algunas condiciones, la interfaz electrodo-solución mostrará un rango de potencial donde las reacciones de transferencia de carga no ocurren. Sin embargo, procesos como la adsorción y desorción pueden ocurrir, y la estructura de la interfaz electrodo-solución puede cambiar con la variación de potencial o la composición de la solución. Estos procesos son llamados procesos no-faradaicos. Aunque la carga no cruce la interfaz, corrientes externas pueden fluir cuando el potencial, área del electrodo, o composición de la solución cambian; el comportamiento de la interfaz electrodo-solución es análogo al de un capacitor. Un capacitor es un

circuito eléctrico compuesto de dos hojas metálicas separadas por un material dieléctrico. Este comportamiento está gobernado por la siguiente ecuación:

$$C = \frac{q}{E} \quad (1)$$

Donde q es la carga almacenada en el capacitor, E es el potencial a través del capacitor, y C es la capacitancia. Cuando el potencial es aplicado a través del capacitor, la carga se acumula en la lámina metálica hasta que q satisface la ecuación (1). Durante el proceso de carga, una corriente fluye. La carga sobre el capacitor consiste en un exceso de electrones en una de las hojas metálicas y la deficiencia de electrones en la otra.

Tanto los procesos faradaicos como los no-faradaicos ocurren cuando las reacciones electródicas se llevan a cabo [20].

2.3.3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Existe una gran variedad de métodos electroquímicos, pero esta investigación se basará en algunos en específico. Los métodos que se estudiarán son clasificados en métodos dinámicos donde las celdas operan en presencia de corriente, éstos a su vez se dividen en métodos potencioestáticos, en los cuales el potencial de un electrodo es controlado (variable independiente) mientras que la corriente (variable dependiente) es determinada como una función del tiempo; y métodos galvanostáticos, donde es aplicada una corriente controlada (frecuentemente se mantiene constante) y se obtiene el potencial (variable dependiente) como una función del tiempo.

2.3.3.1. Voltametría cíclica

Consiste en la aplicación de un potencial variante en el tiempo (barrido de potencial) al electrodo de trabajo. Esto trae como resultado reacciones de oxidación o reducción de especies electroactivas en solución, y posiblemente adsorción de especies de acuerdo al potencial [21]. Un espectro electroquímico que indica los potenciales en los cuales el proceso ocurre puede ser rápidamente obtenido, mientras que la velocidad de barrido dependiente de la relación de la reacción de la cupla es rápidamente identificada, y otras aplicaciones tales como la adsorción pueden ser reconocidas. En vista de estas capacidades, la voltametría cíclica es casi siempre usada como técnica diagnóstico, aunque existan mejores técnicas para la determinación de los datos cinéticos. [22]

En la voltametría cíclica la variación de corriente en un electrodo en disolución es generalmente producida por una señal de potencial de forma triangular, como se observa en la Figura 9.

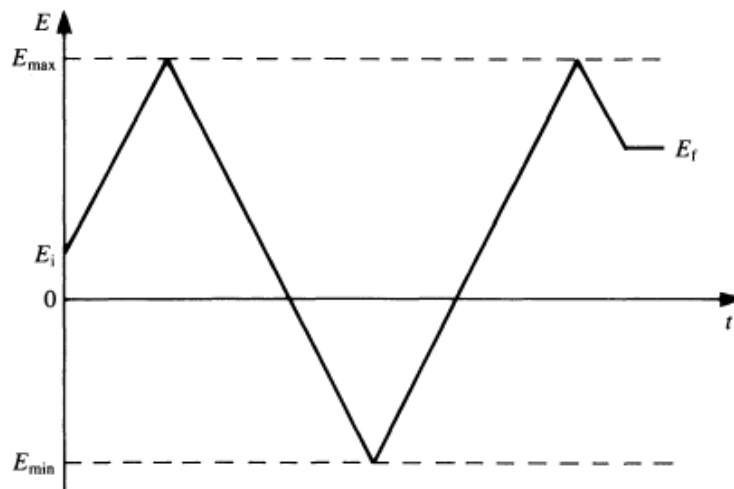


Figura 9. Representación de la variación del potencial con el tiempo en voltametría cíclica [21]

La corriente de la celda es una función del potencial aplicado y la velocidad de barrido usada en experimentos convencionales va en un rango desde unos pocos mVs^{-1} hasta unos cientos de Vs^{-1} [22].

En la voltametría cíclica se toma un rango de potencial para ser estudiado, el cual se aplica a una celda electroquímica, y se obtiene la respuesta de corriente en función del potencial. Esta voltametría es particular para las reacciones que ocurran en el electrodo y la corriente varía según las condiciones que se tomen. Por ejemplo, si la velocidad de barrido para una misma celda es diferente, las respuestas de la corriente no será la misma, a velocidades mayores la corriente aumentará, y la forma del voltograma podría cambiar.

Como ejemplo se muestra la voltametría cíclica del platino en ácido sulfúrico, Figura 10, la cual es representativa de los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno y formación de óxidos de platino.

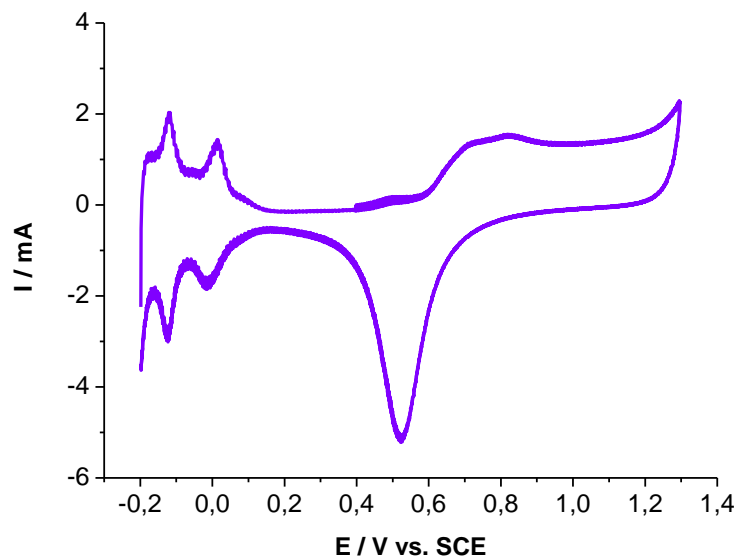


Figura 10. Voltametría cíclica de Pt en H_2SO_4

2.3.3.2. Cronoamperometría

La cronoamperometría es un método electroquímico potencioestático, en el cual se aplica un determinado potencial constante, para que la reacción electroquímica se pueda llevar a cabo, obteniéndose una respuesta de la intensidad de corriente en función del tiempo. La intensidad de corriente debe disminuir a medida que transcurre el tiempo, debido a que aparece la polarización de concentración por lo que la corriente disminuye de forma exponencial [23] (Figura 11).

Esta técnica supone el cambio del potencial del electrodo de trabajo partiendo de un valor en el cual la reacción faradaica no ocurre a un potencial donde la concentración superficial de la especie electroactiva es efectivamente cero (u ocurre reacción faradaica). Es usado un electrodo de trabajo estacionario [18].

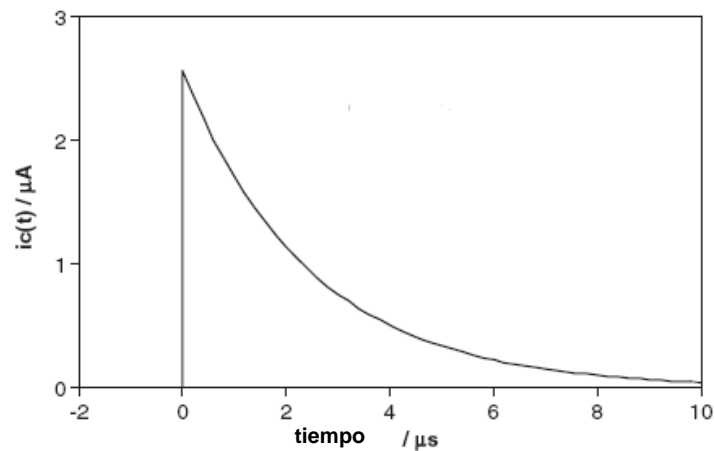


Figura 11. Representación gráfica de resultados de cronoamperometría. Corriente en función de tiempo [19]

2.3.3.3. Cronopotenciometría

La cronopotenciometría es un método electroquímico galvanostático, en el cual se aplica una corriente controlada entre los electrodos de trabajo y auxiliar empleando una fuente de corriente (llamada galvanostato); así registra el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia siguiendo entonces la variación del potencial como una función de tiempo [20].

La corriente es aplicada al electrodo y el potencial cambia a valores en los cuales el flujo de las especies electroactivas es suficiente para suplir la corriente aplicada. Después de cierto tiempo, el flujo de especies redox en la superficie no pueden mantener esta corriente y el potencial cambia rápidamente a un nuevo valor en el cual otra especie (solventes o electrolitos) es reducida u oxidada [19].

Inicialmente como ya se indicó, para que se lleve a cabo la reacción debe aplicarse una corriente, la cual se observa como una señal de excitación y corresponde a la Figura 12a. Al aplicar esta señal se obtiene como respuesta el comportamiento del potencial en función del tiempo, lo que se observa en la Figura 12b.

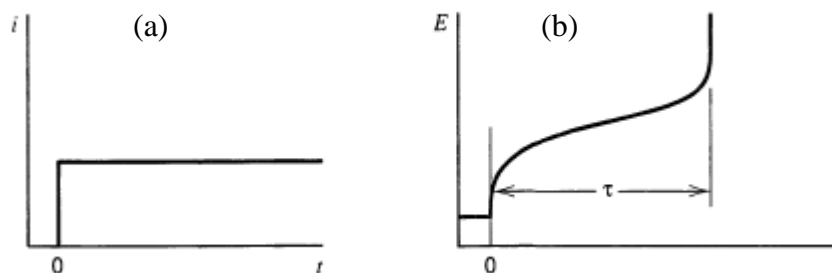


Figura 12. Cronopotenciometría corriente constante, (a) señal de excitación (b) señal de respuesta [20]

2.3.3.4. Electrólisis

Los métodos ya descritos, generalmente se emplean con condiciones a pequeñas proporciones de área del electrodo, A , en un volumen de solución, v . Hay circunstancias donde se desea cambiar la composición de la solución apreciablemente por electrólisis; esto incluye medidas analíticas, técnicas para remover o separar los componentes de la solución. Estos métodos exhaustivos de electrólisis son caracterizados por grandes condiciones A/v eliminando cualquier limitante debida a fenómenos de transferencia de masa [20].

2.4. GASIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA O ELECTROGASIFICACIÓN

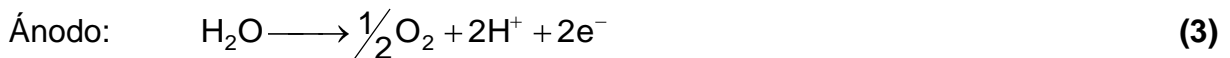
La gasificación posee algunas desventajas, tales como elevadas temperaturas y presiones de operación, además de la emisión de gases tóxicos-cenizas que demandan la purificación de los productos en unidades de separación, por lo que se hace necesaria la búsqueda de nuevas vías de conversión eficiente bajo condiciones menos severas. Un proceso alternativo bajo condiciones moderadas se basa en la conversión vía electroquímica [24, 25].

El hidrógeno es un compuesto clave en la purificación de petróleo de componentes contaminantes para el ambiente, por ejemplo, se utiliza en el proceso de hidrotratamiento en el cual se hace reaccionar hidrógeno con hidrocarburos insaturados (olefinas y aromáticos) transformándolos en saturados (parafínicos y nafténicos) además de la eliminación de los heteroátomos (azufre, nitrógeno, oxígeno) y los metales. El proceso se lleva a cabo en dos etapas, la primera la hidrogenación de la molécula y la segunda el rompimiento del enlace carbono-heteroátomo, éste opera a presiones elevadas de hidrógeno y a altas temperaturas; también es importante para convertir combustibles fósiles sólidos, carbón, en combustibles limpios [1].

El hidrógeno no existe en forma libre sobre la tierra, pero puede ser encontrado en el agua y varios compuestos químicos de los cuales tiene que ser separado antes de ser usado. Los combustibles fósiles y agua son la mayor fuente para obtener hidrógeno [26].

Generalmente el hidrógeno es producido a partir de la electrólisis del agua, gas natural, o gasificación del carbón. Sin embargo, cada uno de estos métodos tienen sus desventajas, el suministro de gas natural es limitado, la gasificación de carbón, como ya se comentó, usa presiones y temperaturas elevadas y el gas obtenido debe ser purificado. Por otro lado, la electrólisis del agua requiere un potencial significativamente alto [27].

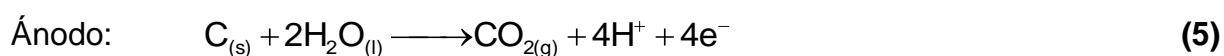
La electrólisis del agua está representada por las siguientes semi-reacciones anódicas y catódicas [28]:



Para que el proceso se lleve a cabo, se requiere una energía libre de Gibbs teórica [$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$] de 56,7 kcal por mol de hidrógeno y un correspondiente potencial de 1,23V vs. SHE (electrodo estándar de hidrógeno) [25].

Coughlin y Farooque [1, 28] desarrollaron, hace tres décadas, un proceso electroquímico que convierte carbón y agua en dos productos gaseosos separados, uno comprende esencialmente óxidos de carbono gaseosos y el otro es hidrógeno puro.

En el proceso, llamado gasificación electroquímica o electrogasificación de carbón, las partículas sólidas de carbón suspendidas en un electrolito acuoso (“slurry”) son oxidadas en el ánodo de una celda electroquímica. En el cátodo ocurre la reducción de protones para liberar hidrógeno. Las reacciones correspondientes se representan de la siguiente manera [1, 25, 26-28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35]:



El proceso de electrogasificación de carbón requiere, de acuerdo a los principios termodinámicos, sólo cerca de 9,5 kcal de energía y un potencial reversible de apenas 0,21V vs. SHE para producir un mol de hidrógeno [1, 25, 28, 29]. Sin embargo, experimentalmente se ha encontrado que es necesaria la aplicación de un potencial superior al valor teórico, entre 0,8 y 1,0 V vs. SHE, para que el proceso de electrogasificación proceda a temperatura ambiente [31, 32]. Por ende la gasificación electroquímica es termodinámicamente más favorable que la electrólisis del agua, si se desea establecer una vía de producción de hidrógeno.

Luego de casi tres décadas, aún es llevado a cabo el proceso de electrogasificación, también llamado electrólisis de agua asistida con carbón, por Seehra y col. [25] trabajo en el cual se encontró que la electrólisis ahora de carbón activado puede proceder a un potencial de 0,54 V vs. SHE menor al referenciado por Coughlin y Farooque (0,8 y 1,0 V vs. SHE) para carbón mineral.

La gasificación electroquímica de carbón produce óxidos gaseosos de carbono en el ánodo e hidrógeno puro separadamente en el cátodo. Debido a que cada producto

gaseoso se forma por separado y esencialmente libre de impurezas tales como sulfuro, alquitrán, y cenizas, los posteriores pasos de limpieza, separación y purificación son minimizados [29, 32]. Además de que el proceso se lleva a cabo a bajas temperaturas, podría ser a temperatura ambiente, y a presión atmosférica. Ésta es una notable diferencia al compararlo con la gasificación convencional, la cual procede a temperaturas ($>1200^{\circ}\text{C}$) y presiones elevadas. Igualmente la gasificación electroquímica no requiere oxígeno como reactivo.

Es importante destacar que la gasificación convencional desde hace algunos años se realiza a materiales carbonosos como la mezcla de carbón con coque de petróleo, por lo que el proceso de electrogasificación de igual manera se podría llevar a cabo convirtiendo coque (sin mezclar con carbón) para obtener productos de mayor valor, para la industria petrolera esto es favorable debido a que el coque es un residuo de la refinación de petróleo contaminante para el medio ambiente.

Se presenta a continuación un estado del arte sobre el proceso de electrogasificación de materiales carbonosos, haciendo énfasis en el efecto de la influencia de ciertos parámetros de estudio.

2.4.1. INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

Coughlin y Farooque [28, 29, 32] estudiaron el efecto del tamaño de partícula para una muestra de carbón utilizando electrodos de platino y de grafito. Los resultados para dichas investigaciones fueron similares. Se obtienen comportamientos como el observado en la Figura 13, donde a menor tamaño de partícula la corriente de oxidación, I , obtenida es mayor.

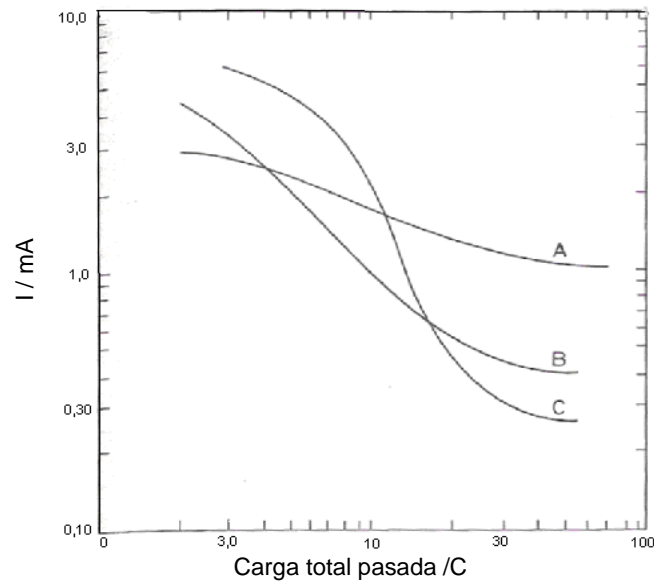


Figura 13. Efecto del tamaño de partículas de carbón sobre la corriente, usando Pt como ánodo. Partículas de (A) ≤ 44 (B) 105-125 (C) 210-250 μm [29]

Los investigadores atribuyen este comportamiento a:

- (i). Si el sitio de reacción es la superficie de las partículas, las pequeñas partículas con grandes áreas superficiales deberían reaccionar más rápidamente.
- (ii). Debido a la naturaleza mineral del carbón y la inherente heterogeneidad asociada con su estructura, es probable que la tamización del carbón pulverizado en varias fracciones, basadas en el tamaño de las partículas, pueda producir una clasificación correspondiente de reactividad química de acuerdo al tamaño de partículas.

Aunque la relación entre estas hipótesis es compleja, se puede concluir que partículas pequeñas eventualmente proveen altas corrientes de oxidación durante largos períodos de electro-oxidación y este efecto está en general de acuerdo con la gasificación convencional de carbón y las nociones generales de reactividad química de

partículas sólidas, es decir, pequeñas partículas son más reactivas [26, 29]. Cuando la malla de platino es usada como ánodo, un efecto del tamaño de partículas más complejo fue observado en la corriente de la oxidación electroquímica. La distinta naturaleza de la superficie de los diferentes electrodos probablemente causa dicho efecto [32]. En la Figura 14 se observa el efecto de tamaño de partículas con electrodo de grafito.

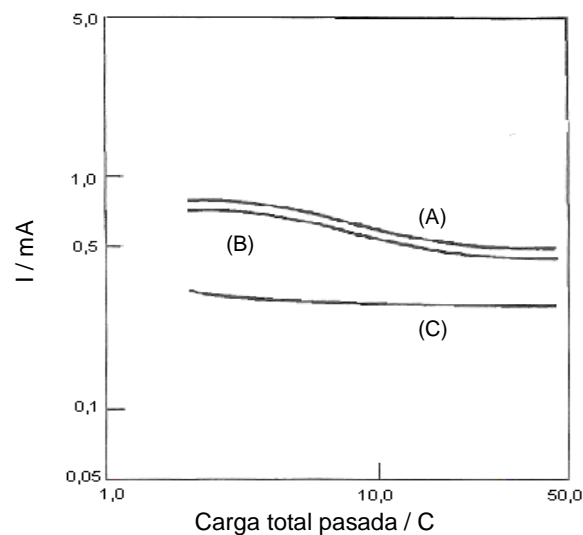


Figura 14. Efecto del tamaño de partículas de carbón sobre la corriente, usando grafito como ánodo. Partículas de (A) 73-64 (B) 125-105 (C) 177-210 μm [32]

Okada y col. [36] realizaron experimentos para confirmar los resultados obtenidos por Coughlin y Farooque, de esta manera estudiaron este efecto resultando en la confirmación de lo hallado por estos investigadores; donde pequeñas partículas generan mayores corrientes.

2.4.2. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CARBÓN Y DE LA TEMPERATURA

Coughlin y Farooque [29], estudiaron la variación de la corriente de oxidación, I , con respecto al cambio de la concentración de carbón, C , dI/dC . En la Figura 15 se observa que la influencia de la concentración sobre la corriente de oxidación es grande para concentraciones pequeñas pero, cuando la concentración incrementa, dI/dC decrece a valores que no son sensibles a más incrementos de la concentración.

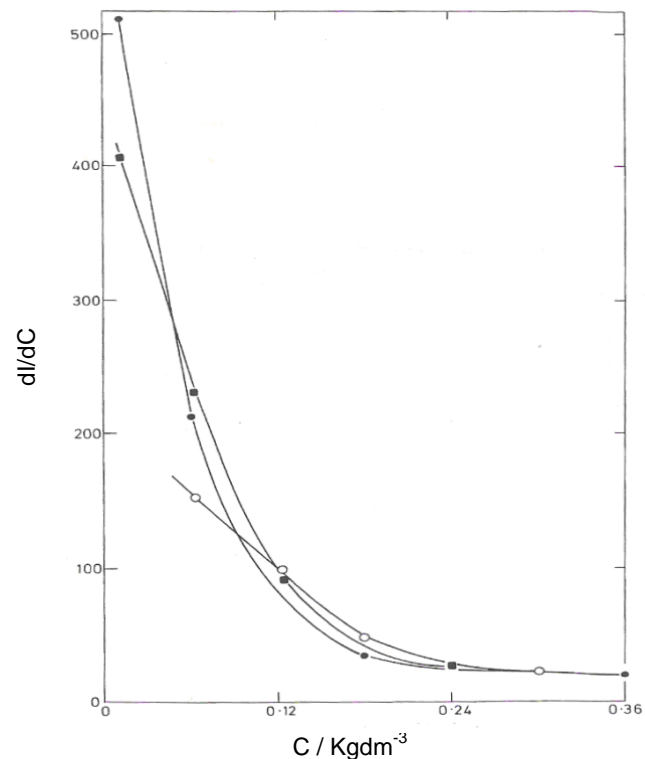


Figura 15. Cambio de la corriente debido al cambio en la concentración. Electrodo de Pt. ●, 78 °, 59 °, ○, 39°C. [29]

En estudios posteriores, para un ánodo de Pt [28], Figura 16, y para uno de grafito [32], Figura 17; se muestra la relación de la corriente de oxidación, temperatura y concentración de carbón en el electrolito. Los resultados obtenidos por Coughlin y

Farooque permitieron concluir que el incremento de la temperatura causa que la corriente aumente, e igualmente se muestra, que el incremento de la concentración de carbón genera un aumento de la corriente de oxidación. El cambio de la corriente, I , debido a la variación de la concentración, C , presenta un comportamiento similar para ambos tipos de ánodos, tanto platino como grafito.

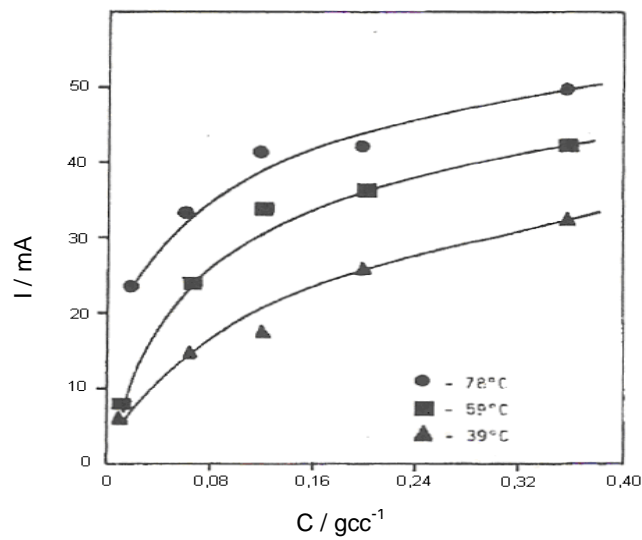


Figura 16. Efecto de la concentración de carbón sobre la corriente de oxidación, para un ánodo de Pt [28].

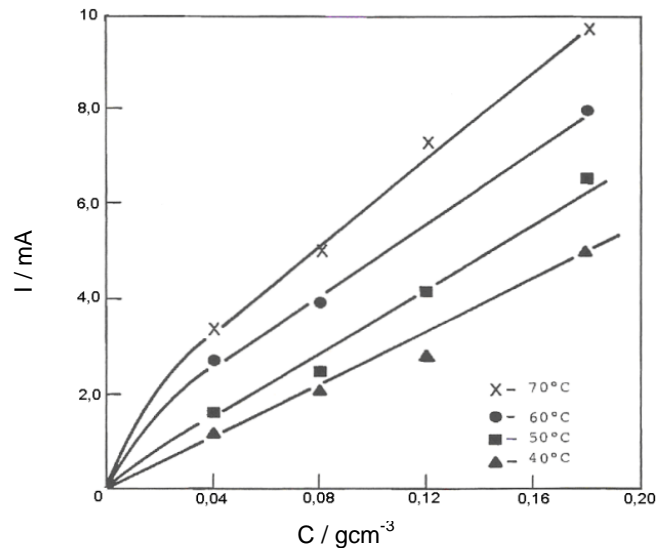


Figura 17. Efecto de la concentración de carbón sobre la corriente de oxidación, para un ánodo de grafito [32].

Okada y col. [36] confirmaron que el efecto de la temperatura en la electrogasificación es directamente proporcional a la corriente de oxidación, en cuanto a la concentración de carbón encontraron el mismo efecto, con la diferencia de que la tendencia encontrada fue lineal. Posteriormente Jin X, Botte G y De Abreu y col.[27, 34] reportan estudios tomando en cuenta la concentración de hierro en solución, lo cual se discutirá posteriormente. Reportan resultados similares a los observados por Coughlin y Farooque en cuanto al parámetro de temperatura.

2.4.3. EFECTO DEL POTENCIAL SOBRE LA CORRIENTE DE ELECTRO-OXIDACIÓN

El efecto del potencial sobre la reacción de electrogasificación fue estudiado igualmente por Coughlin y Farooque [28, 32]. La Figura 18 muestra el potencial para distintas cantidades de carbón consumido en función de la corriente de oxidación, en

este gráfico al observar una de las líneas correspondientes a la cantidad de carbón consumido se refleja que a medida que aumenta el potencial de oxidación aplicado, la corriente generada igualmente va aumentando, este efecto ocurre en todos los casos, y a su vez a medida que la cantidad de carbón consumido es mayor, la respuesta en corriente va disminuyendo.

La oxidación controlada de carbón puro resulta en la formación de grupos funcionales superficiales tales como hidroxilo, carbonilo o grupos carboxílicos. Se encuentra que tales especies superficiales también se forman durante la oxidación anódica del carbón y, como éstos incrementan en concentración en la superficie de las partículas de carbón, el potencial requerido para la oxidación adicional incrementa. Estos grupos funcionales superficiales se descomponen a óxidos de carbono gaseosos debido al calentamiento, lo cual es consistente con la observación experimental, al incrementar la temperatura, son requeridos bajos potenciales para producir la misma corriente de oxidación [28]. El efecto del potencial (E) se observa en la Figura 19, para un ánodo de grafito, ya se ha explicado que el comportamiento es el mismo que para un ánodo de Pt, donde a mayor potencial mayor es la corriente de oxidación, efecto que es similar a distintas temperaturas de trabajo.

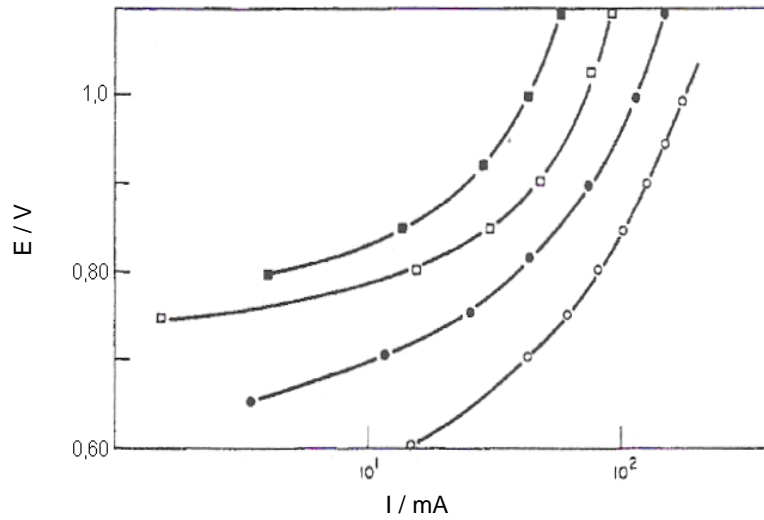


Figura 18. Efecto del potencial sobre la corriente con el pasar de la reacción. Total del carbón consumido: \circ , 0,156. \bullet , 6,35. \square , 21,1. \blacksquare , 29,2% [28]

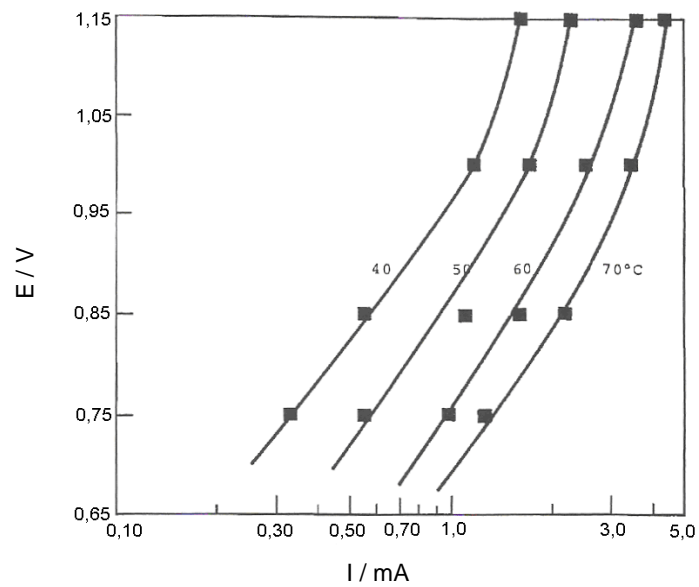


Figura 19. Efecto del potencial de la celda sobre la corriente de oxidación a diferentes temperaturas [32]

2.4.4. EFECTO DEL MEDIO ELECTROLÍTICO

Algunos investigadores como Lalvani y col. [37], Bartle y col. [38], Wapner y col. [39] y Berenguer y col. [40] realizaron algunos estudios llevando a cabo la electrólisis de suspensiones de carbón en medio básico. El mecanismo de oxidación es complejo y no es comprendido del todo, la oxidación en medio alcalino genera productos solubles en este medio, como son los llamados ácidos húmicos, los cuales son similares al carbón pero contienen mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados. Al acidificar el residuo líquido de la oxidación estos ácidos precipitan. Durante la electrólisis también se obtiene CO_2 como producto de reacción, el cual aumenta su generación cuando trabajan a potenciales mayores a 2,3 V vs. SCE (electrodo de referencia de las siglas en inglés Saturated Calomel Electrode), mientras que la producción de ácidos húmicos disminuye [37]. Además encuentran que la producción de H_2 es máxima aplicando un potencial de oxidación de 1,6 V vs. SCE [39].

Al analizar el tipo de electrolito soporte para ser usado en el proceso de electrogasificación, Coughlin y Farooque encontraron que la gasificación electroquímica del carbón procede fácilmente tanto en electrolitos alcalinos como en electrolitos ácidos, pero la alta solubilidad del CO_2 en electrolitos básicos podría ser problemática. El ácido sulfúrico, H_2SO_4 , es el electrolito más usado en la electrogasificación de carbón debido a que es estable en el rango de potencial al cual se trabaja, una alternativa a este electrolito es el H_3PO_4 el cual puede ser utilizado a temperaturas mucho más altas, sin embargo, se encontró que su rendimiento es menor que el del H_2SO_4 . Cuando fue utilizado el ácido fosfórico como electrolito para la oxidación del carbón Pittsburgh las corrientes de oxidación generadas fueron un décimo parte de las obtenidas con el ácido sulfúrico usado como electrolito bajo condiciones comparables [32]. También se estudió el efecto al utilizar ácido sulfúrico a diferentes concentraciones, encontrando que dicha variación no ejerce un efecto notable sobre la reacción de electrogasificación, se

produjeron resultados similares al usar distintas concentraciones de HCl y KOH como electrolito soporte [29].

Murphy y Bockris en 1985 [41] comparan distintos pH de electrolitos, encontrando en sus estudios que la corriente de oxidación es favorablemente afectada con el decrecimiento del pH de la solución electrolítica.

2.4.5. ESTUDIOS GALVANOSTÁTICOS: EFECTOS SOBRE EL POTENCIAL DE LA CELDA

Se ha estudiado la gasificación electroquímica del carbón bajo condiciones galvanostáticas [29, 32]. Inicialmente las muestras de carbón fueron oxidadas con una corriente de oxidación constante de 150mA, monitoreando el potencial de la celda en función del carbón consumido. Los resultados indicaron que para mantener una corriente constante en la reacción, el potencial de la celda debe aumentar gradualmente debido a que las partículas de carbón se hacen menos reactivas con el progreso de la reacción (puede ser también algún efecto debido al decrecimiento de la concentración) [29, 32]. Esta pérdida de reactividad es probablemente debido a la formación de grupos funcionales que contienen oxígeno durante la oxidación anódica del carbón. Es también posible que durante el curso de la reacción estos óxidos incrementen su concentración sobre la superficie de las partículas de carbón hacia un estado estable por lo tanto el intercambio de electrones progresivamente será más difícil, como consecuencia aumenta el potencial de oxidación [32].

El potencial requerido para mantener una corriente constante de 150mA aumenta hasta cerca de 1,2V vs. SHE (cerca del 20% del carbón se ha consumido), luego aumenta abruptamente cerca de 1,7V vs. SHE [32]. Este comportamiento es reproducible ya que los investigadores observaron el mismo comportamiento a dos

corrientes diferentes y dos estados distintos de consumo de carbón [29], ver Figura 20. En el análisis de productos provenientes del ánodo encontraron sólo CO_2 y CO , no hubo trazas de O_2 hasta un potencial alcanzado de 1,98V vs. SHE. Por lo tanto, la discontinuidad a 1,2 V puede corresponder a la aparición de un mecanismo diferente de la electrogasificación [29, 32]. Si observamos la Figura 21 nos indica que el curso de la reacción es similar usando un ánodo de grafito o uno de Pt [32].

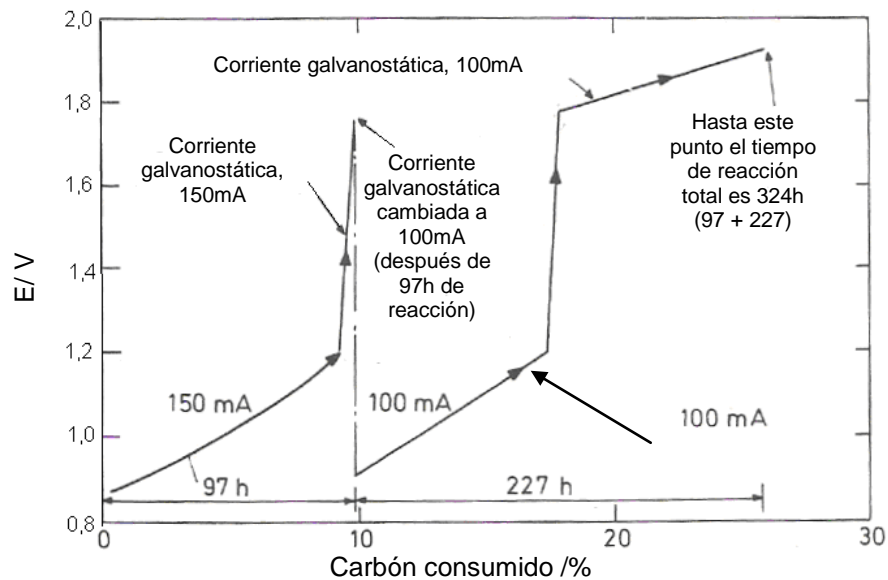


Figura 20. Cambio del potencial de la celda durante el estudio galvanostático [29]

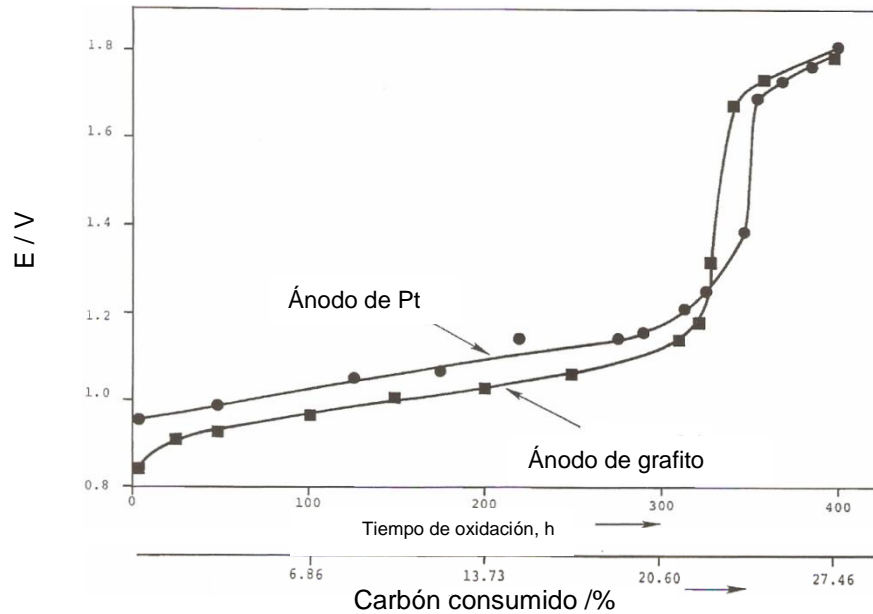


Figura 21. Cambio del potencial de celda durante la oxidación galvanostática. Comparación de ánodos [32]

2.4.6. EFECTO DEL MATERIAL DEL ELECTRODO DE TRABAJO

Coughlin y Farooque [32] evaluaron el efecto de dos electrodos de diferente material, (electrodos de Pt y grafito) en la oxidación electroquímica de carbón, encontrando que no existen diferencias significativas en las medidas de densidad de corriente usando uno u otro electrodo. Más recientemente Patil y col. y Sathe y col. [26, 33], realizaron estudios similares, ahora galvanostáticamente, con la intención de identificar materiales que tengan un efecto significativamente positivo sobre la densidad de corriente durante dicho proceso, los materiales estudiados fueron Pt, Pt-Rh, Pt-Ru, Pt-Ir. Como resultado obtuvieron que el Pt-Ir y el Pt superan a los demás electrodos en cuanto a eficiencia Faradaica de CO_2 , sin embargo, el electrodo de Pt-Ir mostró ser superior al de Pt, por lo que se concluyó que este es el mejor electrodo para la

conversión de carbón a CO_2 . En cuanto a densidad de corriente igualmente el Pt-Ir mostró un mayor efecto positivo.

2.4.7. EFECTO DEL CONTENIDO DE HIERRO EN EL MEDIO ELECTROLITICO

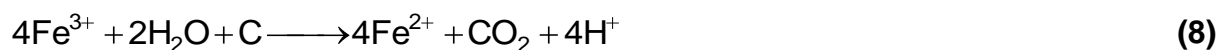
Baldwin y col. [31], realizaron voltametrías y electrólisis a muestras de carbón en ácido sulfúrico, al analizar el filtrado resultante de aquellas reacciones, encontraron la presencia de una concentración de hierro relativamente alta. De esta manera realizaron otros experimentos, en los cuales se obtuvieron los voltagramas del filtrado resultante de la reacción de electrogasificación, se analizó inmediatamente después del filtrado, una hora luego de filtrar, y se observa una disminución drástica de la corriente. Por último se añadió FeSO_4 a esta solución y se observó que la corriente se restaura hasta su nivel original. Okada y col. [36] y Dhooge y col. [42] confirmaron estos resultados, ya que el Fe(II) es electro-oxidado a Fe(III) en el ánodo, el cual oxida al carbón a varios productos, incluyendo CO_2 .

En estudios más recientes se evalúa el efecto del hierro sobre la electrólisis de carbón y grafito [26], además estudian la morfología de carbón Pittsburgh No.8 después de la electrólisis en soluciones de ácido sulfúrico y cierta concentración de Fe(II) y Fe(III) [34]; adicionalmente, se evalúa la producción de H_2 vía electrólisis en términos de la eficiencia Faradaica en soluciones que contenían iones hierro [27]. Esto lo realizaron tomando en cuenta los estudios anteriores donde se concluyó que los iones hierro juegan un papel importante en el proceso de oxidación, mostrando que la corriente generada por la electrólisis de carbón fue atribuida principalmente a los iones Fe(II) provenientes residuo sólido de carbono. Seehra y Bollineni en el año 2009 [43] reportan la producción de hidrógeno en la electrólisis del agua asistida con carbón activado, donde llevaron a cabo la reacción por dos mecanismos, la oxidación directa del carbón y la oxidación catalizada con FeSO_4 , basándose en la velocidad de generación de H_2 .

Para el primer mecanismo es necesario aplicar un potencial de 1,12V mientras que para el segundo mecanismo sólo se necesita un potencial de 0,95-0,72 V para obtener la misma velocidad de generación, lo que indica que la reacción catalizada con sulfato de hierro es más favorable ya que requiere la aplicación de menor energía para llevarse a cabo.

El proceso puede ser representado por las siguientes reacciones [26, 42,35, 43]:

En la solución:



En el ánodo:



En el cátodo:



Las ecuaciones (7) y (8) solo describen la reducción de Fe(III) en solución y no consideran la electro-oxidación de carbón en el ánodo. De acuerdo a los resultados obtenidos [26] se postula el siguiente mecanismo de reacción para la electrólisis de carbón en presencia de hierro: Fe^{3+} es reducido en la superficie del carbón (oxidación del carbón a intermediarios químicos y CO_2) a Fe^{2+} , y el Fe^{2+} se oxida en la superficie del electrodo a Fe^{3+} . Estos investigadores especulan que el contacto de carbón con la superficie del ánodo es muy importante, es decir, la colisión de las partículas de carbón en la superficie del ánodo causa que el Fe^{2+} se aproxime al electrodo. El mecanismo propuesto se observa en la Figura 22.

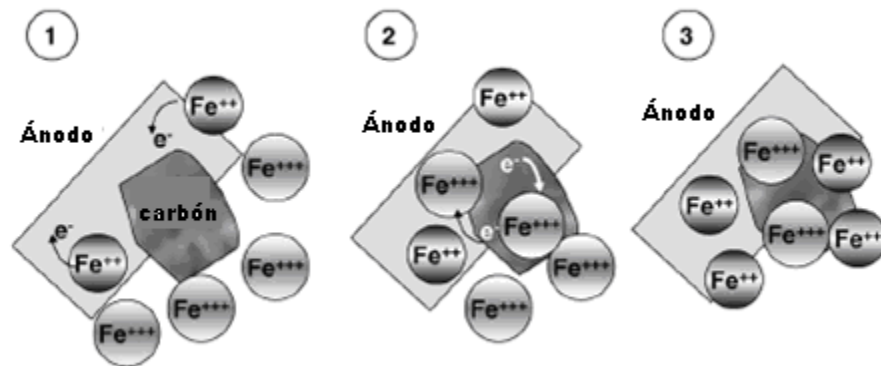


Figura 22 : Representación esquemática del mecanismo de reacción propuesto para la electro-oxidación de carbón en presencia de Fe^{2+}/Fe^{3+} . (1) Oxidación del Fe^{2+} en el ánodo, (2) reducción el Fe^{3+} sobre la superficie del carbón regenerando el Fe^{2+} y (3) combinación de oxidación-reducción de hierro y oxidación del carbón [26].

3. TÉCNICAS Y METODOLOGÍAS INSTRUMENTALES

3.1. CROMATOGRAFÍA DE GASES (CG)

La cromatografía se ha definido como un método de separación. Consiste en introducir una muestra a una columna cromatográfica en la cual el gas se separa en sus varios componentes mediante una elución que se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte. La fase móvil no interacciona con las moléculas de analito, su única función es transportarlo a través de la columna. Al pasar el analito por la columna cromatográfica éstos eluyen y se separan, así se obtiene un cromatograma en el cual se observan los picos atribuidos a cada uno de los compuestos presentes y el porcentaje al que se encuentran. Este porcentaje es obtenido mediante la relación del área bajo la curva de cada pico y su correspondiente porcentaje de los compuestos en una mezcla patrón de gases conocido en la calibración [23].

El detector de conductividad térmica (TCD) empleado en el análisis cromatográfico se basa en los cambios en la conductividad térmica de las corrientes de gas portador ocasionado por la presencia de las moléculas de analito que abandonan la columna, posee algunas ventajas como su sencillez, su amplio intervalo dinámico lineal ($\sim 10^5$), su respuesta universal tanto a especies orgánicas como a inorgánicas, y su carácter no destructivo. El gas portador utilizado fue helio el cual posee una conductividad térmica elevada.

Esta técnica se usó con la finalidad de determinar y cuantificar los productos gaseosos generados por algunas de las reacciones.

3.2. PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO-ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA (ICP-OES)

Los métodos espectrométricos se basan en las interacciones de la radiación con la materia. La emisión de radiación electromagnética se origina cuando las partículas son excitadas (átomos, iones o moléculas) y éstas se relajan a niveles de menor energía cediendo su exceso de energía en forma de fotones. La radiación emitida por una fuente excitada se caracteriza adecuadamente por medio de un espectro de emisión, para determinar así la concentración de la sustancia analizable. Los componentes del instrumento de espectrometría emisión óptica se observan en la Figura 23.

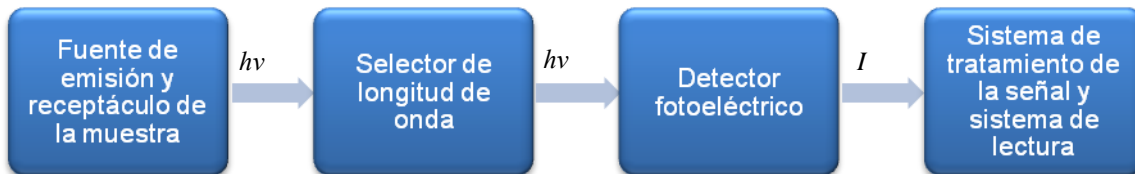


Figura 23. Componentes de un instrumento para espectrometría de emisión óptica [23].

La espectrometría de emisión de plasma ofrece varias ventajas, menor interferencia entre los elementos, que es consecuencia de las temperaturas elevadas; además se obtienen buenos espectros de emisión para la mayoría de los elementos, por lo que se puede registrar simultáneamente espectros para docenas de elementos. El plasma es una mezcla gaseosa conductora de electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones (la concentración de ambos es tal que la carga neta se aproxima a cero) [23].

Esta técnica principalmente permite cuantificar alguno de los metales presentes en los residuos carbonosos analizados antes y después de cada reacción.

3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentran en el trayecto. Sin embargo, el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg. Ésta relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad. Esta ley viene dada por la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (11),$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda, d es la distancia interplanar del cristal y θ el ángulo que forma el haz con la superficie del cristal [23].

Esta técnica se usa con la finalidad de identificar compuestos que estén presente en los sólidos obtenidos de la evaporación de los residuos líquidos provenientes de algunas reacciones en medio alcalino.

3.4. ADSORCIÓN FÍSICA O FISISORCIÓN

Es una técnica mediante la cual se cubren los sitios activos de un sólido (adsorbente) por medio de una moléculas sonda, selectiva y específica, de un gas (adsorbato), con el fin de determinar y cuantificar la proporción de esos sitios que queda accesible en la superficie del sólido después que éste haya transitado por diferentes etapas durante su preparación. En otros términos, la determinación y cuantificación de la monocapa de adsorción.

La adsorción física es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo, el gas usado como adsorbato en este caso es el CO_2 , el cual se mantiene a una temperatura constante de 273K (0°C), de esta manera se obtiene la isoterma de adsorción, esto se realiza para las muestras de coque y flexicoque; para las muestras de carbón activado se usó como adsorbato el N_2 a 77K. En la Figura 24 se observa el equipo utilizado para este análisis.

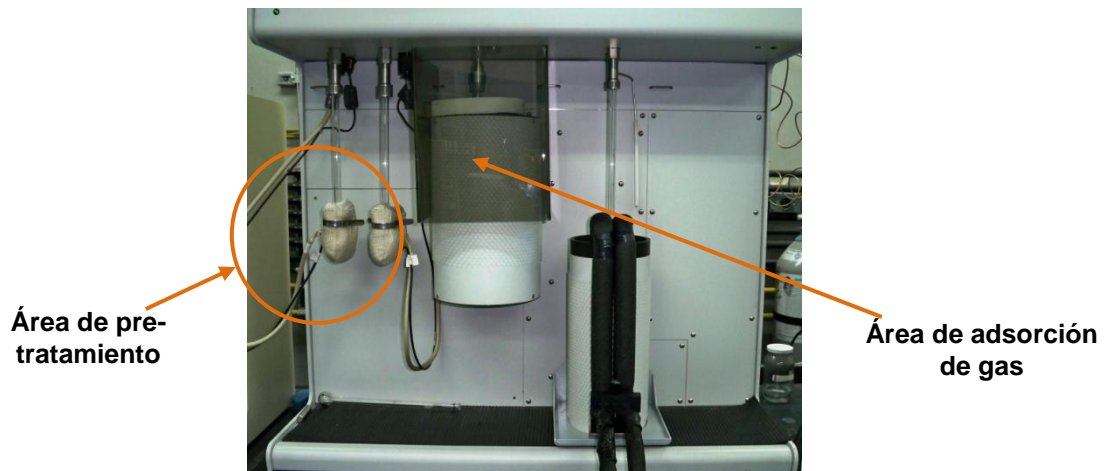


Figura 24. Equipo usado para análisis de área superficial y porosidad, Marca micromeritics modelo ASAP 2020

La fisisorción nos proporciona información sobre las propiedades texturales como el área superficial, volumen de poro y tamaño promedio de poro [44]. Con esta técnica se compararán las características texturales del coque de petróleo antes y después de reaccionar.

3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE ENERGÍA DE RAYOS X (MEB-EDX)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) permite observar la topología de una muestra usando los electrones secundarios producidos por la interacción de un haz de electrones de alta energía con la muestra, ya que debido a esta interacción se producen señales que llevan información de sus características; de esta forma se obtiene una imagen ampliada, como una fotografía, de la superficie del material carbonoso, en este caso. Cuando el haz de electrones incide sobre una superficie, se generan diferentes señales como: electrones secundarios, electrones Auger, fotones de rayos X característicos, etc. En un microscopio electrónico de barrido los electrones secundarios son utilizados para formar la imagen en una pantalla (tubo de rayos catódicos). La microscopía electrónica de barrido explora la superficie de la imagen punto por punto; a medida que el haz barre la muestra se presenta toda la imagen de la misma. Estos microscopios pueden tener una resolución del orden de los nanómetros (nm); y producir imágenes tridimensionales de la superficie estudiada [45].

Cuando un haz de electrones del microscopio electrónico recorre la superficie de la muestra genera rayos X característicos 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. Para los análisis, se requiere que la muestra sea conductora, de no ser así la misma es pre-tratada para aumentar la producción de electrones secundarios, cubriéndola con un material conductor como oro para su observación por microscopía electrónica de barrido (MEB) o carbón para el análisis elemental mediante EDX.

Esta técnica se realizó con el fin de conocer semi-cuantitativamente los metales que se encuentran en su superficie de los materiales carbonosos, y así comparar dichas muestras después de realizarles el proceso de gasificación electroquímica para observar si existen algunas diferencias [45].

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar los procesos fisicoquímicos involucrados en la electrogasificación de residuos sólidos de carbono, mediante la variación de los parámetros de reacción y posterior identificación y cuantificación de productos.

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar los parámetros que influyen en el proceso de electrogasificación de residuos sólidos de carbono.
- Diseñar un sistema que permita la captura y cuantificación de los productos gaseosos en el proceso de electrogasificación de residuos de carbono.
- Caracterizar los productos obtenidos en la reacción, tanto líquidos, sólidos y gases; a fin de evaluar la influencia de cada parámetro en el proceso de electrogasificación de residuos de carbono.
- Establecer los parámetros que tienen una mayor influencia en el proceso de electrogasificación de residuos sólidos de carbono permitiendo su optimización.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1. MATERIALES Y EQUIPOS

5.1.1. REACTIVOS Y MATERIALES

Los reactivos empleados fueron de grado analítico y se usaron sin previa purificación. En la Tabla 3 se presentan las características de los reactivos y materiales utilizados.

Tabla 3. Reactivos y materiales utilizados

Nombre	Fórmula química	Marca	Pureza (%)
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Riedel de Haën	95,00-97,00
Hidróxido de sodio	NaOH	Sigma-Aldrich	98,60
Hidróxido de bario octahidratado	Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	Alfa AESAR	98,00
Ftalato ácido de potasio	C ₈ H ₁₁ O ₄ K	Fisher Scientific Company	100,00
Argón (AP)	Ar	AGA Gas, C.A.	99,99
Mezcla patrón de gases especiales	CO ₂	Praxair	10,10
	H ₂		24,40
	Ar		6,81
	N ₂		29,03
	CH ₄		15,21
	CO		14,45

5.1.2. SELECCIÓN DE MUESTRAS

El presente trabajo de investigación se llevó a cabo empleando:

- Carbón activado decolorante marca Aldrich (CA).
- Flexicoque con alto contenido de vanadio (FQACV) proveniente de la Refinería Amuay perteneciente al Complejo Refinador de Paraguaná.
- Coque retardado proveniente del Mejorador PetroAnzoátegui (CQPTZ) perteneciente al Complejo Petroquímico de José Antonio Anzoátegui.

5.1.3. MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS

- Potenciostato-Galvanostato, marca Gamry instruments, modelo DHC2
- Potenciostato-Galvanostato, marca EG & G Princeton Applied Research, modelo 362
- Cromatógrafo de gases, marca Agilent Technologies, modelo 6890N
- Fuente de corriente, marca Keithley, modelo 2400
- Multímetro, marca Keithley, modelo 2000
- Horno, marca Naber, modelo N161
- Molino, marca Retsch, modelo PM100
- Balanza, marca Mettler Toledo, modelo AG204. Máx 210g, d=0.1mg
- Reactor marca Parr, capacidad 1L, material Hastelloy C
- Manto de calentamiento para reactor modelo Parr
- Regulador de temperatura del reactor modelo Parr 4843
- Baño termostático, marca Neslab, modelo ERT-111
- pHmetro, marca Thermo, modelo Orion 4-star

- Sonda de electrones microanalizadora de rayos X, marca Jeol, modelo JXA-8900R
- Tamices, 140 y 270 Mesh
- Lámina de Pt 99,5%, Goodfellow, de área geométrica de 25cm²
- Malla de Pt 99,9%, Goodfellow
- Electrodo de referencia de Calomel saturado, SCE (de las siglas en inglés Saturated Calomel Electrode), Accumet

5.2. PRE-TRATAMIENTO DE MUESTRAS

Previo al montaje experimental, las muestras fueron sometidas a un proceso de pre-tratamiento térmico, molienda y tamizado.

5.2.1. PRE-TRATAMIENTO TÉRMICO

El pre-tratamiento térmico se realizó en un horno, en el cual se aumenta la temperatura desde 25 a 250 °C en 1 hora (rampa de calentamiento de 3,75 °C min⁻¹) y las muestras son calcinadas a 250 °C durante 6 horas en presencia de aire. Luego de este procedimiento, las mismas fueron molidas y tamizadas.

5.2.2. MOLIENDA Y TAMIZADO

La molienda se llevó a cabo en un molino marca Retsch, Figura 25, en el cual se inserta un pequeño reactor donde se coloca la muestra y se adicionan 25 esferas metálicas. Los materiales se tratan de la manera más conveniente para cada uno, observándose que tiempo y a qué velocidad se tratan para que el proceso sea óptimo.

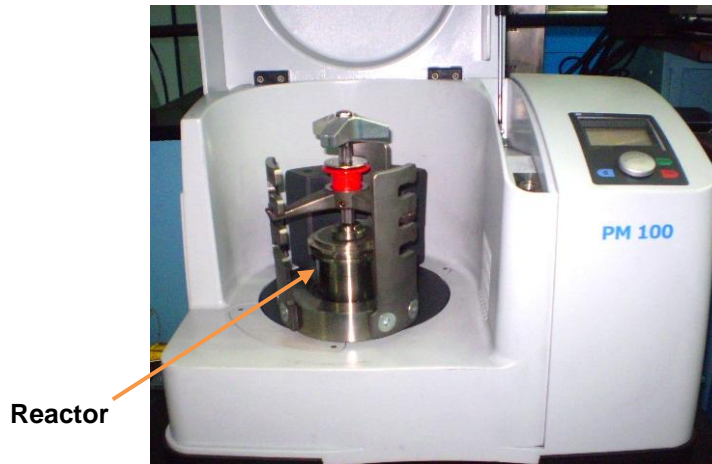


Figura 25. Molino, marca Retsch, modelo PM100.

5.3. SISTEMA ELECTROQUÍMICO

En este trabajo se utilizaron básicamente 3 diseños de celda, de acuerdo al tipo de experimento a realizar. Cada uno de los arreglos del sistema electroquímico posee los siguientes componentes:

- Electrodo de trabajo (lámina de Pt 99,5%, Goodfellow, de área geométrica de 25cm²)
- Electrodo secundario (malla de Pt 99,9%, Goodfellow)
- Propela
- Burbujeador (entrada y salida de gas)

Para los sistemas utilizados potencioestáticamente se añade otro accesorio:

- Capilar de Luggin con electrodo de referencia de calomel saturado. SCE (de las siglas en inglés Saturated Calomel Electrode), Accumet

5.3.1. REACTOR MARCA PARR

Para algunas experiencias se utilizó un reactor Parr, Figura 26, adaptado como celda electroquímica. Debido a que el reactor es metálico se requirió realizar algunas modificaciones y adaptaciones al mismo: en primer lugar se colocó un vaso de vidrio en el fondo del reactor, además todas las piezas a adaptar en la tapa fueron fabricadas desde plexiglás (burbujeador, propela y compartimiento para la termocupla). Para ajustar los electrodos de trabajo y secundario se fabricaron conectores de teflón, todo esto con la finalidad de que el sistema fuera lo más hermético posible.

Las reacciones a llevar a cabo en este sistema fueron experiencias de tipo galvanostáticas, ya que en este arreglo no es posible la utilización de electrodo de referencia, por no poseer un orificio de más en la tapa, además de que sería aún más difícil mantener la hermeticidad del sistema.



Figura 26. Reactor electroquímico marca Parr de capacidad 1000 mL.

5.3.2. CELDA DE VIDRIO DE UN COMPARTIMIENTO

Por otra parte, también se empleó una celda electroquímica de vidrio, de un compartimiento, Figura 27. Ésta posee una camisa de temperatura, además la tapa consta de 5 orificios en los cuales se acoplan todos los componentes: los electrodos de trabajo, secundario y de referencia, además una propela de vidrio y un burbujeador. El electrodo de referencia se coloca en la tapa de la celda utilizando un capilar de Luggin y para la propela se fabricó un dispositivo de teflón el cual permite que el sistema esté cerrado aún cuando ésta gire.

Cada uno de los componentes se acopló a la tapa y ésta a su vez a la celda electroquímica utilizando grasa de vacío y papel parafina con la finalidad de lograr que el sistema sea lo más hermético posible. La celda es conectada a un baño termostático para mantener una temperatura constante igual a $(40,0 \pm 0,1)$ °C y la propela a un rotor para mantenerse a (475 ± 1) rpm.

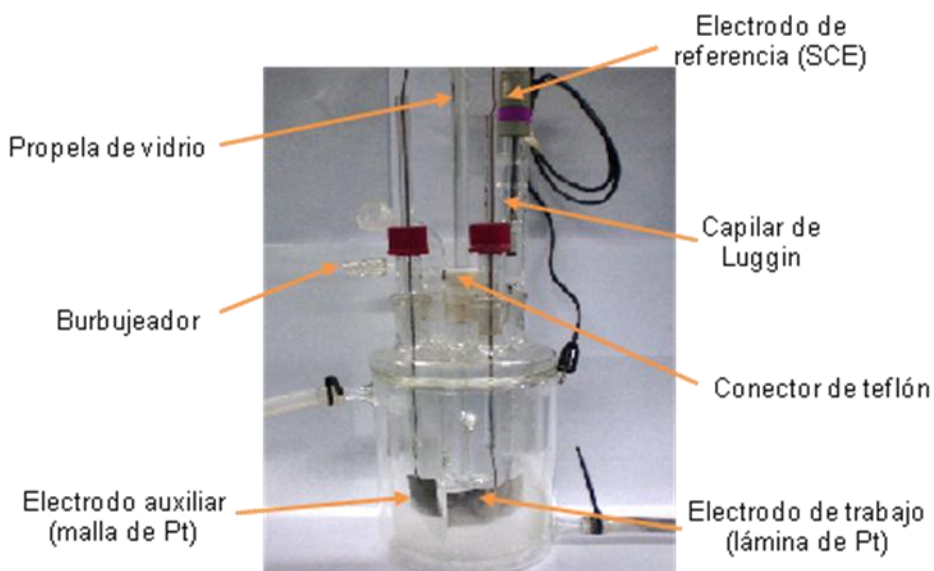


Figura 27. Celda electroquímica de vidrio de un compartimiento.

5.3.3. CELDA DE VIDRIO DE DOS COMPARTIMIENTOS

Se diseñó una celda de vidrio de dos compartimientos, Figura 28, con la finalidad de asegurarnos de que no ocurran reacciones simultáneas de oxido-reducción de los productos obtenidos en el ánodo y/o en el cátodo; en otras palabras, evitando la mezcla de productos generados en el ánodo y cátodo.

Igualmente se diseñó una pieza para el compartimiento del cátodo (electrodo secundario) en la cual se utiliza una frita porosa de vidrio (valor nominal de diámetro de poro de 16 hasta 40 μ m) para evitar que la matriz carbonosa esté en contacto con el cátodo, pero permitiendo a su vez el contacto eléctrico.

Igualmente que en el caso de la celda de un compartimiento, se utilizó un conector de teflón para ajustar la propela, así como grasa de vacío y papel parafina para mantener el sistema hermético.

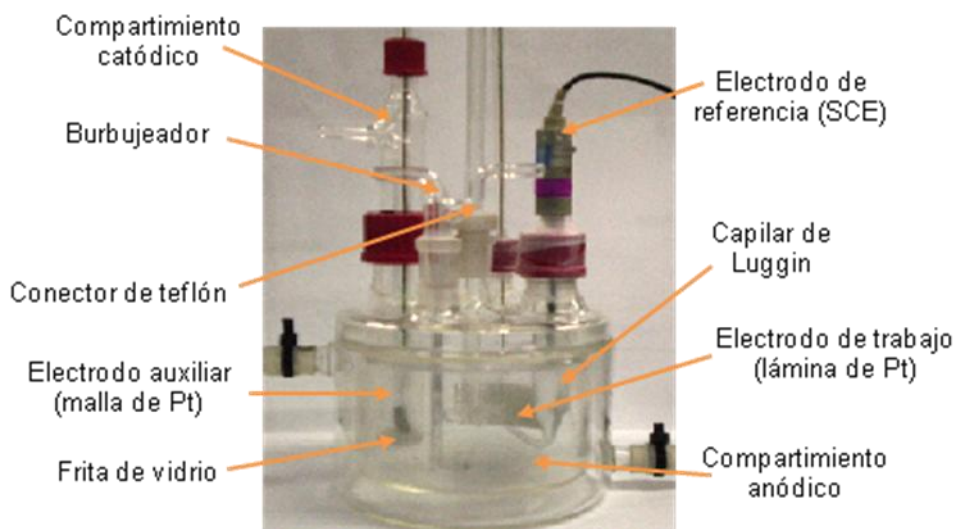


Figura 28. Celda electroquímica de vidrio de dos compartimientos

A los sistemas de reacción se evalúa su hermeticidad. Para evaluar los sistemas de reacción de vidrio, se toma como posible generador de fuga el conector de teflón utilizado para hacer girar la propela. Para ello se añade el electrolito soporte a la celda de un compartimiento la cual es cerrada con ayuda de grasa de vacío y papel parafina, colocando en el orificio correspondiente a la propela un tapón de vidrio, y el sistema es conectado en línea al cromatógrafo de gases, de esta manera se hace pasar el gas de arrastre (Ar) con un flujo de $\sim 2\text{mLmin}^{-1}$ y se analiza el gas de salida. Luego, se realiza el mismo procedimiento descrito anteriormente pero ahora adaptando el conector de teflón y la propela de vidrio a la tapa de la celda.

La evaluación de la hermeticidad del reactor Parr fue realizada igualmente añadiendo H_2SO_4 1M en el mismo y cerrando el sistema con todos los accesorios acoplados, se hace pasar $\sim 2\text{mLmin}^{-1}$ de Ar y el gas de salida es analizado en el cromatógrafo.

5.4. CUANTIFICACIÓN DE PRODUCTOS GASEOSOS DE REACCIÓN

La cuantificación de los productos gaseosos de reacción fue realizada por cromatografía de gases (CG). El sistema cromatográfico utilizado consta de dos columnas capilares PLOT-Q (0,53 mm x 15 m) y Mol Sieve (0,53 mm x 30 m); la primera columna posee una fase estacionaria de poliestireno-divinilbenceno (DVB) que separa compuestos polares y apolares, hidrocarburos, dióxido de carbono, metano, entre otros. La segunda columna se usa para el análisis de gases permanentes como oxígeno, nitrógeno, monóxido de carbono y metano.

En la realización de las reacciones, para arrastrar y así analizar los productos gaseosos desde el sistema de reacción hasta el cromatógrafo se utilizó como gas de

arrastre Argón (Ar). Para la calibración se usó una mezcla patrón de gases de composición porcentual conocida, conteniendo una mezcla de los posibles gases a ser producidos durante la reacción; una vez inyectado éste en el CG, una relación entre las áreas obtenidas para cada uno de los gases con su respectivo porcentaje y las áreas de pico de los analitos permite la cuantificación de los productos de reacción. Este patrón contiene cinco especies, como lo son (en su respectivo orden de elución):

- CO₂: 10,10%
- H₂: 24,40%
- Ar: 6,81%
- N₂: 29,03%
- CH₄: 15,21%
- CO: 14,45%

Debido a la adsorción irreversible del CO₂ en la columna Mol-Sieve se empleo un sistema de dos válvulas para sincronizar el paso de este gas a través del sistema cromatográfico. Las condiciones empleadas para el análisis son las siguientes:

- Gas de arastre: Ar.
- Flujo: 2 mLmin⁻¹.
- Temperatura del horno: (i) 40 °C x 5,5 min, (ii) 40 °Cmin⁻¹ hasta 100°C

El análisis del gas de salida del sistema se analizó de dos maneras, en línea y fuera de línea. Para la recolección del gas fuera de línea se empleó una bolsa especial para gases, las muestras se tomaron de la siguiente manera: (i) al cumplirse dos horas de reacción se comenzó a pasar un flujo de gas de arrastre no mayor a 5 mLmin⁻¹ (Ar), momento en el que se conecta la bolsa y se recolecta la muestra por 5 minutos, (ii) se realiza de nuevo éste procedimiento pero durante los últimos 15 minutos de reacción (a

un tiempo de reacción de 3 horas 45 minutos) y (iii) finalmente la bolsa es conectada al cromatógrafo de gases, al hacerle presión los gases entran al cromatógrafo donde son separados, identificados y cuantificados.

Para el análisis en línea se procedió a conectar el sistema al cromatógrafo, CG, haciendo pasar Ar (~2mL/min) por la celda continuamente; el gas de salida se caracterizó cada 10 minutos durante los 45 minutos de agitación (previos a la reacción) y las 4 horas de reacción.

5.5. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS PRELIMINARES

En la celda electroquímica de vidrio de un compartimiento se añadió cada uno de los electrolitos utilizados para las experiencias, los cuales son ácido sulfúrico e hidróxido de sodio ambos con molaridad igual a uno.

Para el electrolito ácido (H_2SO_4) se realizaron voltametrías cíclicas con barridos de potencial de 0,0 a 1,5V vs. SCE; así como cronoamperometrías de 220 segundos aplicando potenciales de 1,0; 1,3 y 1,5V vs. SCE. En el caso del electrolito básico (NaOH) las voltametrías se realizaron desde 0,0 a 1,3V vs. SCE. Esto con la finalidad de utilizar la respuesta de cada electrolito como referencia para la reacción con los materiales carbonosos.

Seguidamente se pesó 25,5 gramos del material carbonoso y se colocó en contacto con 300mL de la solución del electrolito soporte, de esta manera se forma una suspensión, a la cual se le realizaron igualmente voltametrías cíclicas, con barrido de potencial desde 0,0 a 1,5V vs. SCE; y cronoamperometrías de 220 segundos (aplicando potenciales de 1,0; 1,3 y 1,5V vs. SCE). De esta manera se podrá determinar si existe alguna respuesta electroquímica distinta al añadir el material carbonoso.

Estos ensayos preliminares se realizaron para cada una de las muestras y para llevarlas a cabo se utilizó un potenciostato-galvanostato, marca Gamry instruments, modelo DHC2.

5.6. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CARBÓN ACTIVADO (CA)

La oxidación electroquímica de carbón activado se realizó en la celda de vidrio de dos compartimientos, empleando una concentración de carbón de $0,085 \text{ gmL}^{-1}$. La agitación previa fue de 3 horas con 30 minutos, para ello se usó un agitador magnético durante aproximadamente 2 horas y media, luego se extrae el mismo y se comienza a agitar con la propela de vidrio a 475 rpm el tiempo restante. Las próximas cuatro horas para la reacción blanco se sigue agitando sin aplicar alguna señal electroquímica, y para la reacción de oxidación electroquímica, la cual es potencioestática, se aplica un potencial de oxidación, esto se puede observar más claramente en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica potencioestática de CA agitando previo 3 horas y 30 minutos

[H ₂ SO ₄] /molL ⁻¹	[CA] /gmL ⁻¹	Temperatura /°C	Tamaño de partícula /μm	Agitación previa /h	Tiempo /h	Potencial / V vs. SCE
1	0,085	40	(53-106)	3,5	4	1,87

Estas reacciones se llevaron a cabo conectando el sistema en línea al cromatógrafo de gases y así fue monitoreada cada cierto tiempo durante las 7 horas y 30 minutos de duración de cada experimento.

5.7. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FLEXICOQUE AMUAY CON ALTO CONTENIDO DE VANADIO

5.7.1. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FQACV CON 45 MINUTOS DE AGITACIÓN PREVIA

Para llevar a cabo dichas experiencias se utilizó la celda de vidrio de un compartimiento provista de electrodo de referencia, de trabajo y auxiliar, propela y burbujeador de vidrio; se cierra la celda de forma hermética, usando grasa de vacío y papel parafina. En primer lugar se realiza el blanco de la reacción, es decir, se pesan 25,5 gramos del material carbonoso, los cuales se colocan en contacto con 300 mL de H_2SO_4 1M, lo que equivale a $0,085 \text{ gmL}^{-1}$, se agita 4 horas y 45 minutos a una temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, y a 475 rpm, sin aplicación de alguna señal electroquímica (potencial o corriente).

Luego teniendo el flexicoque disperso en ácido a la misma concentración del electrolito mencionada anteriormente, temperatura y velocidad de agitación, se agita durante 45 minutos para asegurar la dispersión del material y seguidamente se aplica un potencial durante 4 horas, los parámetros ya mencionados son resumidos en la Tabla 5, donde se observa también los distintos potenciales de oxidación aplicados.

Al realizar estas reacciones los productos gaseosos fueron monitoreados con el cromatógrafo de gases con detector TCD, y los residuos de cada una de las experiencias se caracterizaron mediante la técnica de espectroscopía de absorción atómica con plasma inductivamente acoplado para determinar la concentración de metales presentes antes y después de cada reacción.

Tabla 5. Parámetros constantes y los distintos potenciales de oxidación a los que se llevó a cabo la oxidación electroquímica del FQACV.

[H ₂ SO ₄] /molL ⁻¹	[FQACV] /gmL ⁻¹	Temperatura /°C	Tamaño de partícula /µm	Agitación previa /min	Tiempo /h	Potencial / V vs. SCE
						-
						0,8
1	0,085	40	(53-106)	45	4	1,3
						1,5

5.7.2. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FLEXICOQUE (FQACV) CON 96 HORAS DE AGITACIÓN PREVIA

Este tipo de experiencias se realizó en la celda de vidrio de dos compartimientos conectada directamente al cromatógrafo de gases, en ella se acoplan los accesorios herméticamente, en el compartimiento anódico se colocan los electrodos de referencia y de trabajo además del burbujeador y la propela o agitador magnético según sea el caso; en el compartimiento catódico solo se coloca el electrodo auxiliar, y éste último se acopla en el compartimiento anódico quedando separados por la placa porosa de vidrio.

Los parámetros utilizados para las mismas se encuentran en la Tabla 6 en el caso de aplicación de potencial, y en la Tabla 7 para la aplicación de corriente, en la cual se puede observar que al comparar con las experiencias anteriores se varía el tiempo de agitación previo, el cual fue ahora de 94 horas utilizando un agitador magnético, luego se realiza el cambio a la propela de vidrio agitando dos horas más hasta completar las 96 horas de agitación previa; a partir de este punto, para realizar la experiencia que sirve de blanco a esta reacción se sigue agitando con la propela durante 4 horas más, en el caso de la reacción de electrooxidación, se aplica una señal electroquímica, ya sea potencial o corriente, por 4 horas.

Tabla 6. Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica potenciostática del FQACV.

[H ₂ SO ₄] /molL ⁻¹	[FQACV] /gmL ⁻¹	Temperatura /°C	Tamaño de partícula /μm	Agitación previa /min	Tiempo /h	Potencial / V vs. SCE
1	0,085	40	(53-106)	96	4	- 1,87

Tabla 7. Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica galvanostática del FQACV.

[H ₂ SO ₄] /molL ⁻¹	[FQACV] /gmL ⁻¹	Temperatura /°C	Tamaño de partícula /μm	Agitación previa /min	Tiempo /h	Corriente /mA
1	0,085	40	(53-106)	96	4	625

5.7.3. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FLEXICOQUE (FQACV) CON ELECTROLITO BÁSICO

Se realiza el cambio de medio electrolítico a un medio básico, hidróxido de sodio (NaOH) con molaridad igual a 1 molL⁻¹, para este medio, los parámetros para llevar a cabo la reacción son iguales a los antes descritos para la reacción potenciostática, y son mostrados en la Tabla 8. En este caso la agitación previa es de 45 minutos, y las próximas 4 horas se aplica un potencial (reacción electroquímica) o se agita sin aplicar alguna señal electroquímica (reacción blanco), todo esto se realiza agitando con la propela de vidrio a 475 rpm. Las reacciones llevadas a cabo en este medio se realizaron en la celda de vidrio de dos compartimientos, conectada en línea al cromatógrafo.

Tabla 8. Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica potenciostática del FQACV en medio básico

[NaOH] /molL ⁻¹	[FQACV] /gmL ⁻¹	Temperatura /°C	Tamaño de partícula /μm	Agitación previa /min	Tiempo /h	Potencial /V vs. SCE
1	0,085	40	(53-106)	45	4	1,87

5.7.4. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RESIDUOS DE FQACV LAVADO

Se llama flexicoque lavado al material previamente colocado en contacto con el electrolito ácido agitando durante 96 horas y luego es filtrada para separarse, de esta manera el residuo sólido es secado y utilizado nuevamente, colocándolo en contacto de nuevo con el electrolito, agitando y aplicando un potencial de oxidación.

El residuo de flexicoque lavado se coloca en contacto con los dos medios, es decir, se realiza una primera experiencia colocándolo en contacto con el ácido sulfúrico y así se aplica el potencial, y una segunda experiencia se dispersa con hidróxido de sodio, de esta manera comparar así las diferencias entre un medio y otro, lo antes explicado se observa en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica en medio ácido y básico del flexicoque lavado

Electrolito /1 molL ⁻¹	[FQ lavado] /gmL ⁻¹	Temperatura /°C	Tamaño de partícula /μm	Tiempo /h	Potencial / V vs. SCE
H ₂ SO ₄	0,085	40	(53-106)	4	1,86
NaOH	0,085	40	(53-106)	4	1,55

5.8. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COQUE PETROZUATA (CPQTZ)

5.8.1. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CQPTZ CON 45 MINUTOS DE AGITACIÓN PREVIA

Para estos experimentos se emplearon los tres sistemas de reacción, la celda de vidrio de un compartimiento, la de dos compartimientos y el reactor Parr, acoplado en cada uno de estos sistemas los accesorios y cerrándolos de forma hermética. Se pesan 25,5 gramos de CQPTZ y se colocan en contacto con 300 mL de H₂SO₄ 1M, 0,085 gmL⁻¹.

En este caso se realizan distintas experiencias, en la primera se agita 45 minutos previos a la aplicación de alguna señal electroquímica, la cual luego es aplicada durante 4 horas a una temperatura de 40 ° C y a 475 rpm; el blanco de este experimento se trata de una agitación de la dispersión de coque en ácido a las mismas condiciones agitando durante 4 horas y 45 minutos sin aplicación de potencial o corriente.

Se variaron algunos parámetros como el potencial y la corriente de oxidación aplicados y la concentración de la dispersión de coque, esta información se puede ver en las tablas siguientes (Tablas 10-12)

Tabla 10. Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica potencioestática del CQPTZ variando el potencial aplicado

[H ₂ SO ₄] /molL ⁻¹	[CQPTZ] /gmL ⁻¹	Temperatura /°C	Tamaño de partícula /μm	Agitación previa /min	Tiempo /h	Potencial / V vs. SCE
						-
1	0,085	40	(53-106)	45	4	0,8
						1,0
						1,3
						1,5

Tabla 11. Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica galvanostática del CQPTZ (celda de vidrio y reactor Parr)

[H ₂ SO ₄] molL ⁻¹	[CQPTZ] /gmL ⁻¹	Temperatura /°C	Tamaño de partícula /μm	Agitación previa /min	Tiempo /h	Corriente /mA
						-
1	0,085	40	(53-106)	45	4	1,0
						3,0
						3,8
						6,0
						100,0

Tabla 12. Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica potencioestática del CQPTZ variando la concentración de coque

[H ₂ SO ₄] molL ⁻¹	Temperatura /°C	Tamaño de partícula /μm	Agitación previa /min	Tiempo /h	Potencial / V vs. SCE	[CQPTZ] /gmL ⁻¹
1	40	(53-106)	45	4	1,3	0,017
						0,042
						0,085

Algunas de estas experiencias no presentan cuantificación de productos gaseosos, otras presentan la cuantificación de gases utilizando una bolsa aluminizada para su captura durante la reacción y luego ésta se conecta al cromatógrafo de gases para cuantificar productos, y por último, una pequeña parte de estos experimentos se realizó conectando directamente en línea el sistema de reacción al cromatógrafo.

Se realizó una experiencia potencioestática aplicando 1,3 V vs. SCE en la celda de un compartimiento acoplando la salida de gas a una trampa de $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ la cual a su vez esta acoplada a una trampa con glicerina, la solución alcalina es titulada antes y después de la reacción con ftalato ácido de potasio ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{K}_2$) para conocer la concentración de hidróxido de bario. La solución de $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se realiza pesando 4,5036 gramos de reactivo se disuelven en 250 mL de agua desionizada previamente hervida, la misma se deja reposar durante dos días, inmediatamente antes de utilizarla es filtrada para eliminar el sólido que precipite, la solución es titulada para obtener así la concentración.

5.8.2. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CQPTZ CON 3 HORAS Y 30 MINUTOS DE AGITACIÓN PREVIA

La oxidación electroquímica de coque se realizó en la celda de vidrio de dos compartimientos, empleando una concentración de material de $0,085 \text{ gmL}^{-1}$. La agitación previa fue de 3 horas con 30 minutos, para ello se usó un agitador magnético durante aproximadamente 2 horas y media, luego se extrae el mismo y se comienza a agitar con la propela de vidrio a 475 rpm el tiempo restante. Las siguientes cuatro horas para la reacción blanco se continúa agitando sin aplicar alguna señal electroquímica, y para la reacción de oxidación electroquímica se aplica un potencial de oxidación, los parámetros de reacción se aprecian en la Tabla 13.

Tabla 13. Parámetros a los que se lleva a cabo la oxidación electroquímica potencioestática de CQPTZ y CA agitando previo 3 horas y 30 minutos

[H ₂ SO ₄] /molL ⁻¹	[CQPTZ] /gmL ⁻¹	Temperatura /°C	Tamaño de partícula /μm	Agitación previa /h	Tiempo /h	Potencial / V vs. SCE
1	0,085	40	(53-106)	3,5	4	1,86

Estas reacciones se llevaron a cabo conectando el sistema en línea al cromatógrafo de gases y así fue monitoreada cada cierto tiempo durante las 7 horas y 30 minutos de duración de cada experimento.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. PRE-TRATAMIENTO DE MUESTRAS

El tratamiento térmico se realiza a las tres muestras a estudiar, calcinando a 250 °C durante 6 horas en atmósfera de aire. Luego de calcinar se procede a moler y tamizar las muestras.

El carbón activado utilizado no requiere ningún tratamiento ya que presenta un tamaño de partícula menor a 106 μm

Para el caso del coque retardado, sólido granulado, el procedimiento a seguir para la molienda fue: aplicar 350 rpm (revoluciones por minuto) durante un tiempo de 15 minutos, al finalizar se pasa por tamices (140 y 270 Mesh) para obtener así un rango de tamaño de partícula entre 106-53 μm .

El flexicoque por tratarse de una muestra que presenta un tamaño bastante grande, requirió inicialmente ser triturado en un mortero, luego se muele mecánicamente durante 30 minutos a 475 rpm e igualmente se tamiza hasta un rango de tamaño de partícula entre 106-53 μm . En la Tabla 14 se muestran detalles sobre dichos procedimientos.

Tabla 14. Tratamiento de molienda de muestras

Muestra	Molienda manual	Molienda mecánica / rpm	Tiempo _{molienda mecánica} /min	Tamaño de partícula / μm
Flexicoque	Si	425	30	106-53
Coque	No	350	15	106-53
Carbón activado	-	-	-	<106

Luego de llevar a cabo la calcinación, molienda y tamizado, cada una de las muestras se homogenizan y se almacenan para su posterior uso. A estas muestras ya pre-tratadas se determina el contenido de cenizas, su contenido metálico mediante ICP-OES, el azufre utilizando la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), y con ayuda del análisis elemental se obtiene el contenido de carbono e hidrógeno en las muestras. La composición química de las mismas se presenta en la Tabla 15, donde se puede apreciar que el contenido metálico es mayor para el FQACV que para las demás muestras, el metal presente en mayor proporción es el vanadio seguido del níquel. El contenido de cenizas es también mayor para el caso del flexicoque donde se reporta un porcentaje de 19,6898, mientras para el carbón activado y el coque presentan 2,4364 y 0,9285 % de cenizas, respectivamente.

Tabla 15. Composición química de muestras carbonosas

Contenido	Carbón Activado	Coque Retardado	Flexicoque
C / %p/p	80,6700	80,3300	66,4600
H / %p/p	2,6300	3,6200	2,2300
S / %p/p	0,7400	4,8000	2,6000
V / %p/p	0,0152	0,3622	12,1600
Ni / %p/p	<0,0005	0,0410	0,6218
Fe / %p/p	0,0105	0,0997	0,1749
Mo / %p/p	0,0028	0,0019	0,0051
Na / %p/p	0,0361	0,0304	0,1056
Mg / %p/p	0,033	<0,0050	0,0359
Mn / %p/p	<0,0050	<0,0050	<0,0050
Ca / %p/p	0,0343	0,0094	0,2272
Cu / %p/p	0,0045	0,0031	<0,0005
Cenizas / %p/p	2,4364	0,9285	19,6898

6.2. CARBÓN ACTIVADO (CA)

6.2.1. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CA CON 3 HORAS Y 30 MINUTOS DE AGITACIÓN PREVIA

Antes de realizar algún experimento se evalúa la hermeticidad de los sistemas electroquímicos a utilizar conectándolos al cromatógrafo de gases y evaluando el porcentaje obtenido de Ar y N₂. Para el sistema de vidrio (celda electroquímica de uno y de dos compartimientos) se supone como posible fuga el conector de teflón utilizado para acoplar la propela de vidrio. Al analizar los gases con y sin el conector se obtuvo como resultado que el conector hace que el sistema no sea totalmente hermético, aunque se decide utilizar este dispositivo debido a que es necesario que haya una agitación en el sistema ya que el material carbonoso no es soluble en medio acuoso, por lo que es importante dispersarlo. Para el reactor electroquímico se supone como posible fuga los conectores de teflón usados para acoplar al sistema los electrodos de trabajo y secundario, resultando el sistema no hermético totalmente. De esta evaluación de hermeticidad se obtuvo una observación importante para este trabajo, aunque el sistema no sea totalmente hermético, los gases que se determinan en el cromatógrafo son sólo Ar y N₂, es decir que hay ausencia de otros gases como CO₂. Lo que atribuye la aparición de gases distintos a argón y nitrógeno a productos de las reacciones llevadas a cabo.

Se realiza esta experiencia con el objetivo de observar si se lleva a cabo la oxidación electroquímica de carbón tal y como lo han concluido algunos investigadores anteriormente. Seehra y Bollineni [43] recientemente utilizan muestras de carbones activados ya que comparando con los carbones minerales, utilizados por Coughlin y Farooque en sus investigaciones, donde la producción de H₂ fue observada a potenciales entre 0,8 y 1,0 V mientras que para el carbón activado la producción de este gas se dio a potenciales de 0,54 V. Esto indica que la utilización de carbón

activado es más favorable para la reacción, ya que la energía requerida para la oxidación es menor que para un carbón mineral.

Al colocar el CA en contacto con el H_2SO_4 1M, con y sin aplicación de potencial, 1,87 V vs. SCE, y monitorear los gases producidos en el compartimiento anódico, se detecta Ar , N_2 y CO_2 para ambas experiencias. El porcentaje de dióxido de carbono para la reacción potencioestática y el blanco son representados en la Figura 29 la cual nos indica a simple vista que para el blanco el % de CO_2 llega a un máximo y luego disminuye hasta un valor más o menos constante durante las 7 horas y media de duración de la experiencia, para el caso donde hay aplicación de potencial de oxidación la figura muestra que a las 3 horas y media de reacción, que es cuando se comienza a aplicar el potencial, hay un aumento del CO_2 producido, es decir, que además de la oxidación química que le ocurre al CA sin aplicar alguna perturbación eléctrica, también ocurre la oxidación electroquímica del material carbonoso. El porcentaje obtenido de CO_2 durante la reacción electroquímica es de 0,44% y se puede atribuir al muy bajo contenido metálico que posee esta muestra carbonosa.

Este resultado confirma lo antes descrito en los antecedentes de este trabajo donde las investigaciones realizadas se han enfocado en la electrogasificación de carbón, y aún cuando los porcentajes obtenidos de dióxido de carbono son bajos, se puede concluir que en efecto si se produce la oxidación electroquímica de carbón activado.

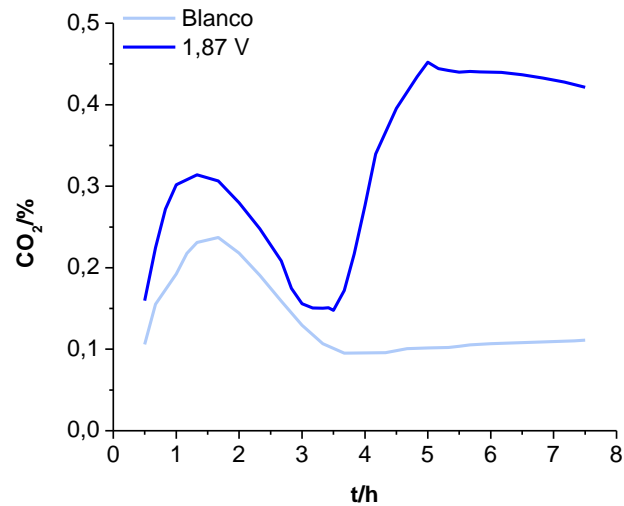


Figura 29. Porcentaje de CO_2 producido para aplicación 1,87 V vs. SCE a la suspensión de CA y el blanco, con 3 horas y 30 minutos de agitación previa

La Tabla 16 muestra las propiedades texturales del carbón activado, los residuos de la reacción realizada y su respectivo blanco, allí se aprecia el área superficial (S), el volumen (V) y el tamaño (L) de poro. Los cuales fueron analizados mediante la adsorción física de N_2 a 77 K.

Los poros son clasificados en diferentes clases dependiendo de su tamaño [44, 46]:

- Microporos (< 2 nm), ultramicroporos (< 0,7 nm)
- Mesoporos (entre 2 y 50nm)
- Macroporo (> 50 nm)

Tabla 16. Propiedades texturales del carbón activado y los residuos de reacción

Muestra	Tratamiento	S (m ² g ⁻¹)	V (cm ³ g ⁻¹)	L (nm)
CA	-	1064,92	0,39	2,68
CA/H ₂ SO ₄	Agitado 7 horas y 30 minutos	1028,62	0,35	2,61
CA/H ₂ SO ₄	Agitado 3 horas y 30 + 4 horas E= 1,87 V	997,64	0,34	2,58

Observando el tamaño de poros de las muestras en la Tabla 16 y la clasificación anterior, nos lleva a que este material es mesoporoso. Se observa también una muy mínima disminución del área y del volumen, pero se podría decir que en general este tratamiento no modifica significativamente las propiedades texturales del carbón activado, tal y como lo concluyen Berenguer y col. en su investigación [40].

6.3. FLEXICOQUE CON ALTO CONTENIDO DE VANADIO (FQACV)

6.3.1. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE FQACV EN MEDIO ÁCIDO

Las voltametrías cíclicas (VC) de Pt en H₂SO₄ 1M (blanco) y la suspensión de FQACV en H₂SO₄ 1M, con una concentración de la suspensión de 0,085 gL⁻¹ y una agitación constante de 475 rpm, son mostradas en la Figura 30. Se observa el incremento significativo de la respuesta en corriente de la suspensión frente al blanco, lo que podría indicar que el flexicoque es transformado o electroxidado de manera significativa. Adicionalmente, se muestra que existen corrientes de oxidación y de reducción, esto se basa en la presencia de altas cantidades de metales presentes, como se muestra en la Tabla 15 la composición de este material.

Debido a que el material carbonoso es insoluble en el medio electrolítico es necesario agitar para formar la suspensión e incrementar la dispersión de las partículas de carbono en el medio, y además ya que el electrodo sólo puede interactuar con una capa muy delgada de la dispersión de FQACV en contacto con la superficie del electrodo, requiere la transferencia de masa de las especies reactivas desde el seno de la dispersión hasta la superficie del electrodo mediante el mecanismo de transferencia de masa llamado convección forzada [20].

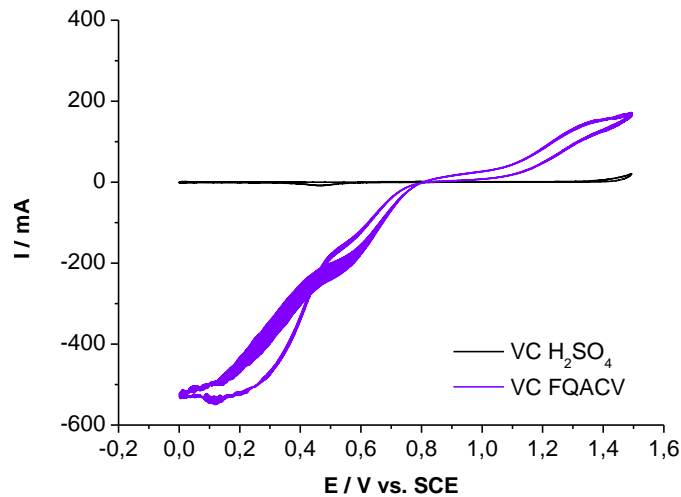


Figura 30. Voltagramas cíclicos de Pt en H_2SO_4 1M (blanco) y suspensión de FQACV en H_2SO_4 1M, 475 rpm, 40°C y 50 mVs^{-1} .

El comportamiento voltamétrico define los potenciales a los cuales se llevará a cabo la electrólisis a potencial controlado, de esta forma los establecidos fueron: 1,0; 1,3 y 1,5 V vs. SCE. Se realizan cronoamperometrías de cada potencial por 220 segundos para cada uno el resultado se muestra en la Figura 31, donde se comparan las señales de respuesta de corriente de la dispersión de coque con respecto al blanco (H_2SO_4 1M). Observando dicha figura, se refleja lo antes descrito para la VC; las corrientes generadas por el FQACV son mayores que las generadas por el electrolito soporte. Si comparamos las señales para el flexicoque entre ellas, Figura 32,

normalizándolas restándole a cada una la señal de su respectivo blanco, se puede establecer que la respuesta en corriente aumenta con el potencial de oxidación aplicado. Con la aplicación de estos potenciales se lleva a cabo la oxidación del material, la cual es más favorable a medida que se aumenta el potencial aplicado.

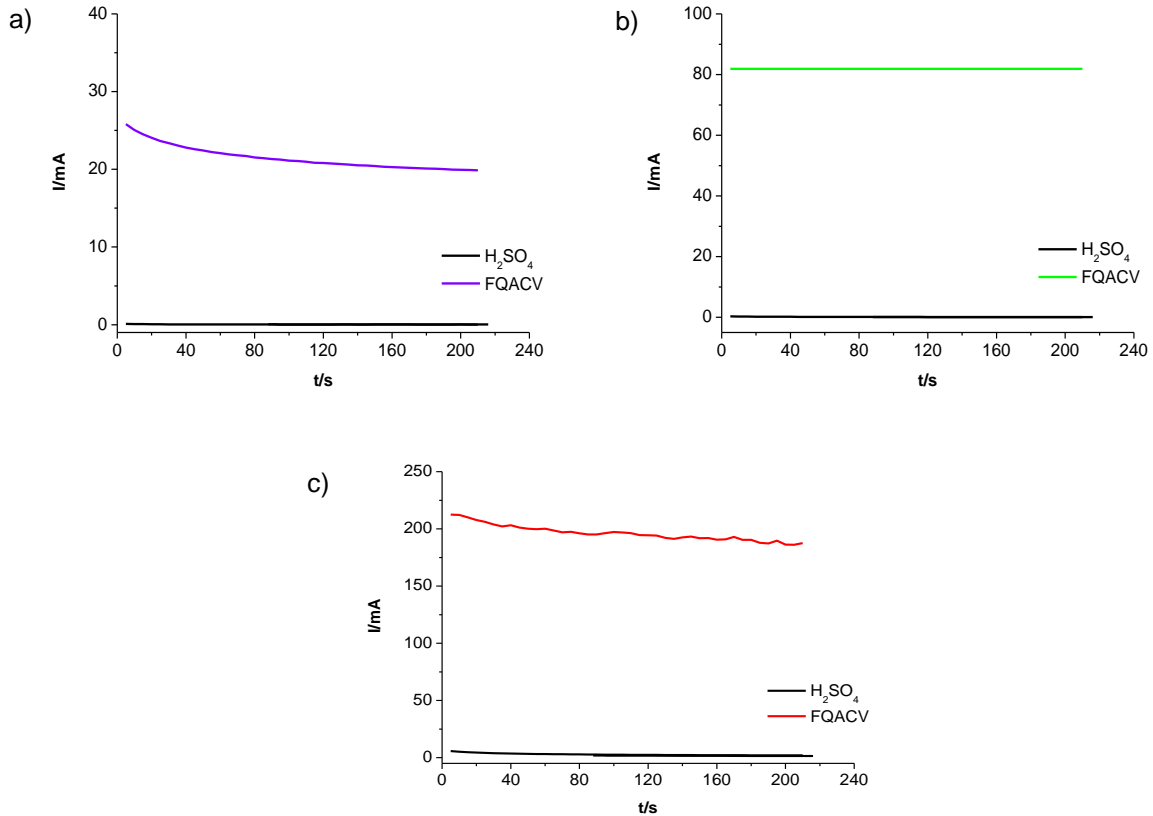


Figura 31. Cronoamperometrías de H₂SO₄ 1M y suspensión de FQACV sobre Pt a 40°C. a) 1,0 b) 1,3 y c) 1,5 V vs. SCE

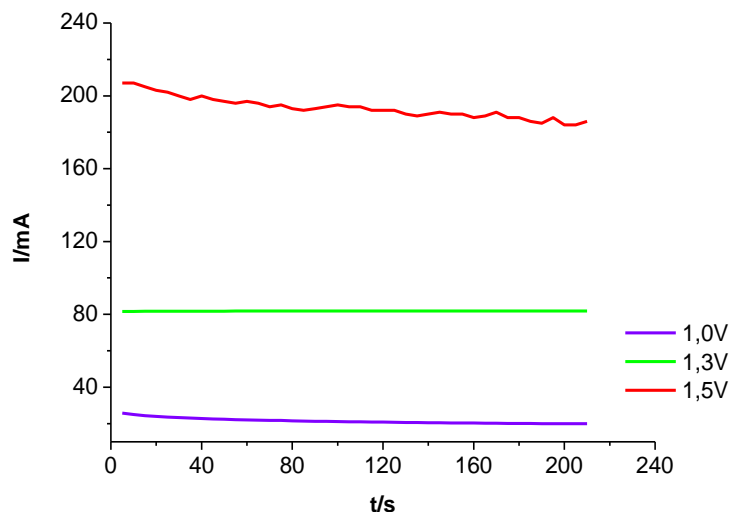


Figura 32. . Cronoamperométricas de suspensión de FQACV sobre Pt a 40°C .
 (—) 1,0 V vs. SCE; (—) 1,3 V vs. SCE y (—) 1,5 V vs. SCE.

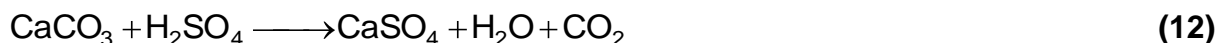
6.3.2. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FQACV CON 45 MINUTOS DE AGITACIÓN PREVIA

Los materiales carbonosos, como ya se explicó anteriormente, no son solubles en medio acuoso, por lo que al colocar en contacto el material con el medio electrolítico es necesario agitar para formar una dispersión del material, y así llevar a cabo la reacción electroquímica, por lo que se estableció un tiempo de agitación mínima de 45 minutos antes de la reacción para lograr una buena dispersión del material.

El flexicoque Amuay utilizado como ya se explicó anteriormente, posee un alto contenido de vanadio y otros metales, principalmente níquel, en la Tabla 15 se mostró el contenido de este material carbonoso.

Para las experiencias a realizar en esta sección se utilizó la celda electroquímica de vidrio de un compartimiento. Inicialmente se realizó la reacción blanco, es decir la

referencia para comparar las reacciones electroquímicas potencioestáticas realizadas en este apartado, la cual fue monitoreada conectando el sistema en línea con el cromatógrafo de gases; para ello la suspensión ácida se agitó durante 4 horas 45 minutos a 475 rpm. Se observa la presencia de óxidos de carbono, CO₂ y CO, sin aplicar una perturbación electroquímica al sistema; esto se aprecia en la Figura 33, en la cual no se muestra el % de Ar debido a que es el gas de arrastre y está alrededor de 130% lo cual no permite apreciar claramente las curvas de los demás compuestos de interés. Esta presencia de óxidos de carbono se atribuye al ataque del electrolito ácido sobre los carbonatos minerales que se suponen presentes en la superficie de la muestra principalmente en la cenizas del mismo, este resultado fue obtenido igualmente por Taylor y col. [47] y por Lalvani y Col. [37] donde suponen la presencia de CaCO₃ y MgCO₃. Mediante la técnica de ICP-OES se determinó que la muestra de FQACV contiene 2.272 ppm y 359 ppm de calcio y magnesio respectivamente, por lo que es bastante probable que estos metales se encuentren como carbonatos en el sólido. En la ecuación (12) se muestra la reacción que se llevaría a cabo para la obtención de CO₂ partiendo de carbonato de calcio.



Los óxidos de carbono también se podrían atribuir en parte a la oxidación del carbono que causa el ácido sulfúrico, por tratarse de un ácido fuerte, la ecuación se representa de la siguiente manera:



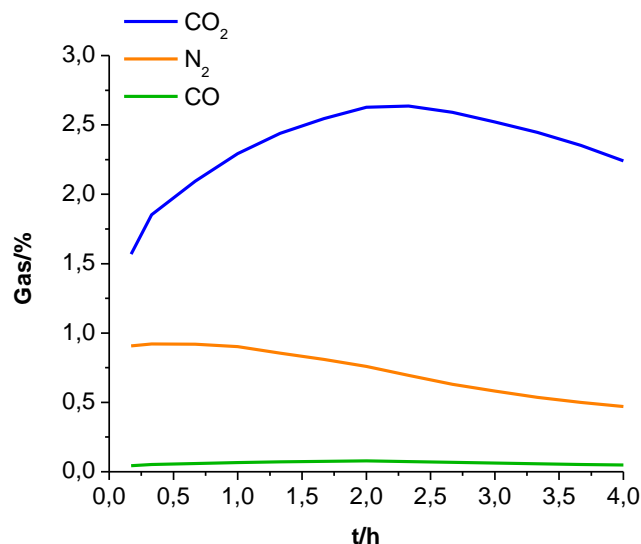


Figura 33. Porcentajes de compuestos detectados por el cromatógrafo para reacción blanco, sin aplicación de potencial (tiempo de reacción 4 horas 45 minutos, 475 rpm)

A la suspensión de FQACV en H_2SO_4 1M, luego de 45 minutos de agitación (475 rpm), le fueron aplicados distintos potenciales de oxidación, 0,8; 1,3 y 1,5 V vs. SCE, a cada una de estas reacciones le fueron monitoreados los productos gaseosos con el cromatógrafo de gases. Igualmente se analizaron los residuos sólidos para la determinación de los metales antes y después de cada una de las reacciones y así obtener el porcentaje de remoción de metales.

En la Figura 34 y 35 se muestra el porcentaje de CO_2 y de CO respectivamente, para cada una de las reacciones incluyendo el blanco, se observa que la cantidad de dióxido de carbono obtenida es mayor que la de monóxido de carbono, aunque la tendencia de ambos compuestos es la misma. A medida que se aumenta el potencial de oxidación aplicado aumenta el porcentaje de los productos gaseosos, para los potenciales de 1,3 y 1,5 V vs. SCE la respuesta de ambos gases es muy parecida, es decir, prácticamente se producen las mismas cantidades de óxidos de carbono para

ambos potenciales. Se podría inferir de ello que si nos basamos en los producción de gases el potencial óptimo es el de 1,3 V vs. SCE para este tiempo de reacción.

En ninguna de las reacciones se detecta hidrógeno, ya que éste debería estar presente en pequeñas cantidades como en el caso de los óxidos, y debido a que aún cuando el patrón de gases posee un 24,40% de este gas la señal obtenida es muy pequeña, observar la Figura 36, por lo que se supone que tratándose de un porcentaje tan bajo no puede ser detectada la señal por el equipo. Además, para estas experiencias se utilizó la celda electroquímica de un compartimiento, por lo que el hidrógeno que se produce en el cátodo puede ser a su vez oxidado en el ánodo.

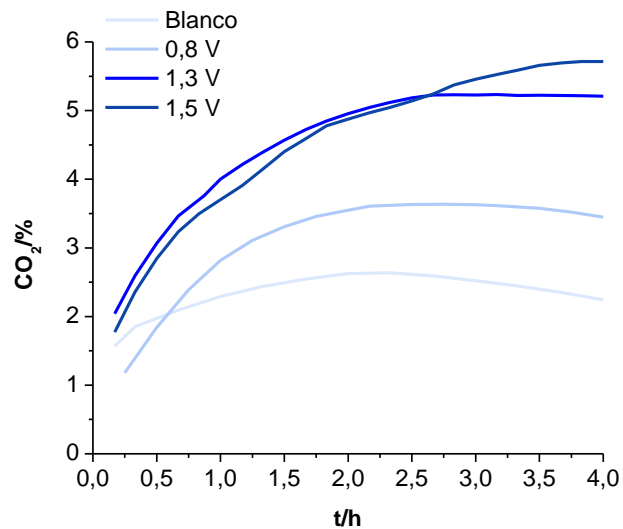


Figura 34. Porcentaje de CO_2 producido para aplicación de distinto potenciales, 0,8; 1,3 y 1,5 V vs. SCE, a la suspensión de FQACV y el blanco, 4 horas

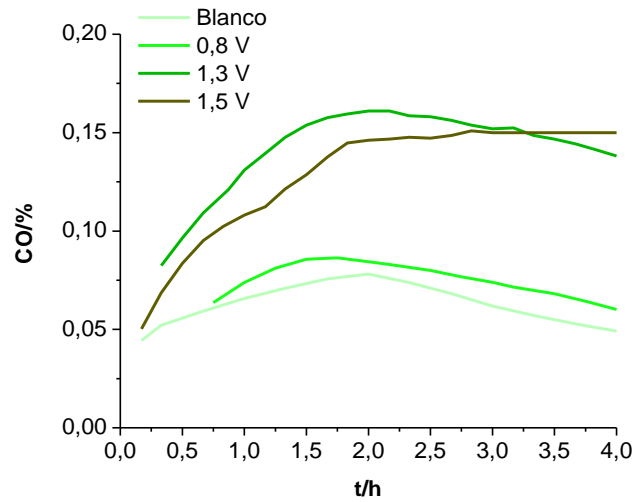


Figura 35. Porcentaje de CO producido para aplicación de distinto potenciales, 0,8; 1,3 y 1,5 V vs. SCE, a la suspensión de FQACV y el blanco, 4 horas

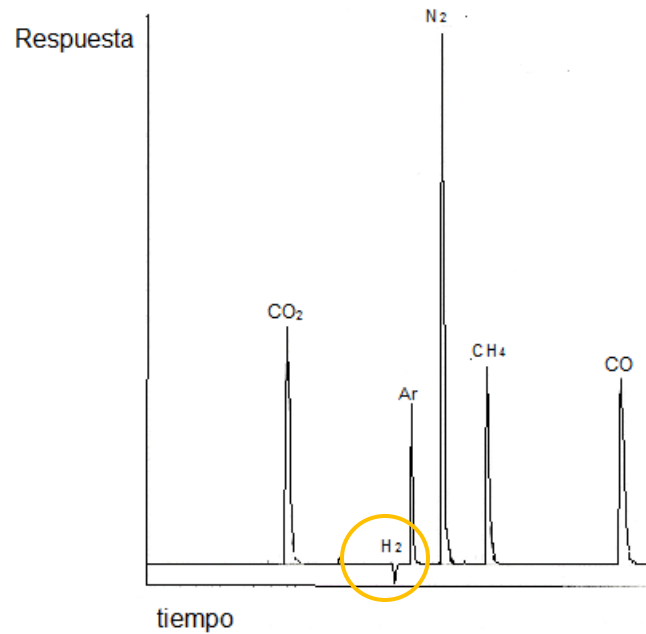


Figura 36. Cromatograma del patrón utilizado para la calibración del cromatógrafo de gases

En principio para la realización de este trabajo uno de los puntos clave a estudiar es la desmetalización de las muestras, por ello las muestras sólidas antes y después de reacción se analizaron mediante la técnica de ICP-OES. En la Tabla 17 se puede apreciar los porcentajes de remoción calculados mediante las concentraciones metálicas de los residuos sólidos comparándolas con la muestra de FQACV, los cuales indican que la reacción potencioestática no ejerce efecto alguno en la desmetalización de la muestra, es decir, con el solo hecho de realizar un lavado con ácido a la muestra se remueve prácticamente la misma cantidad de metales que al aplicar además un potencial de oxidación.

Tabla 17. Porcentaje de remoción de metales del material carbonoso de las reacciones electroquímicas aplicando distintos potenciales.

Elemento	% Remoción a E = 0,8 V vs. SCE	% Remoción a E = 1,3 V vs. SCE	% Remoción a E = 1,5 V vs. SCE	% Remoción Blanco
V	94,22	95,32	94,40	94,19
Ni	85,39	87,20	86,43	85,47
Fe	88,87	89,96	83,13	89,41
Mo	55,39	57,55	37,10	53,99

Mediante la técnica de MEB-EDX se analizaron tres muestras cada una por triplicado, las cuales para hacerlas conductoras se cubren con carbono. Las muestras analizadas fueron:

- FQACV
- Blanco (residuo sólido de suspensión ácida de FQACV)
- Reacción 1,3 V vs. SCE (residuo sólido de aplicación de 1,3 V vs. SCE a suspensión ácida de FQACV)

Estos análisis arrojaron los resultados mostrados en la Tabla 18, la cual indica que la muestra es desmetalizada al contacto con el ácido, resultado que presenta la misma

tendencia a la obtenida mediante ICP-OES, donde en este caso se observa sólo para el V que la aplicación de 1,3 V vs. SCE no ejerce efecto alguno en la remoción de metales del material carbonoso.

Tabla 18. Porcentaje en peso del contenido metálico de FQACV, residuos sólidos del blanco y de la reacción aplicando 1,3 V vs. SCE determinado mediante MEB-EDX

Metal	FQACV			Blanco			E=1,3V		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
V	66,7	65,3	63,5	12,3	10,0	9,2	9,0	8,4	10,8
Ni	4,4	5,0	4,0	-	-	-	-	-	-
Ca	-	6,4	-	-	-	-	-	-	-

El flexicoque evaluado a ciertas condiciones en esta sección, resulta que a distintos potenciales de oxidación aplicados, el óptimo valor es 1,3 V vs. SCE generando aproximadamente 5 y 0,15 % de CO₂ y CO, respectivamente. Además de que estos procesos electroquímicos no ejercen efectos en la desmetalización del material.

6.3.3. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FLEXICOQUE (FQACV) CON 96 HORAS DE AGITACIÓN PREVIA

Con base en lo que se encontró en la sección anterior en este trabajo y en otras investigaciones, se realiza la experiencia como lo recomienda Taylor y Col.[47], agitando la suspensión hasta dejar de detectar alguna señal cuantificable de los óxidos de carbono y luego aplicar un potencial de oxidación mayor a 1,3 V vs. SCE, ya que las corrientes generadas a este potencial (1,3 V) la atribuyen principalmente a la oxidación de iones inorgánicos, como Fe⁺². A potenciales entre 1,4-1,7 V vs. SCE las corrientes

generadas son originadas aparentemente por el material orgánico superficial. Los autores sugieren que la macromolécula de carbón presenta sólo una pequeña actividad electroquímica en el ánodo a potenciales por debajo de 2,5 V vs. SCE.

Por lo discutido anteriormente se procede a colocar la suspensión en la celda de dos compartimientos con un agitador magnético, ya que el conector de teflón se desgasta y por tratarse de una reacción de algunos días se quiere evitar el desgaste del mismo. Luego de 4 días (96 horas) agitando en la suspensión aún se detecta aproximadamente 0,14 % de CO₂, debido a que se llega a un potencial relativamente bajo y a su vez este valor permanece casi constante, se decide aplicar el potencial en ese punto de la agitación, para ello a las 94 horas se abre el sistema, se saca el agitador magnético, se cierra nuevamente y se comienza a agitar con la propela a 475 rpm hasta completar las 96 horas y por las 4 horas posteriores de aplicación de potencial. Este procedimiento de extracción del agitador magnético se realiza para evitar cualquier tipo de interferencias o de resistencia por el imán al aplicar la señal electroquímica al sistema.

El sistema se conectó en línea al cromatógrafo por lo que los productos gaseosos fueron cuantificados, la Figura 37 representa los compuestos detectados, excepto el Ar, para el blanco de la reacción, es decir, sin aplicar potencial. La Figura 38 muestra más claramente los porcentajes de CO₂ detectado las últimas 4 horas de agitación. Las primeras 96 horas la cuantificación se realizó a intervalos amplios, es decir, las primeras dos o tres horas se cuantifica regularmente cada 15 o 30 minutos y las horas posteriores cada 10 o 12 horas aproximadamente, luego de cambiar el agitador magnético por la propela de vidrio la cuantificación se realiza nuevamente a intervalos cortos de 10 o 15 minutos. El CO se deja de detectar completamente, ya que al cuantificar luego de las 20 horas aproximadamente no se observa alguna señal correspondiente al mismo, comportamiento que no ocurre para el CO₂ ya que luego de llegar a un máximo comienza a disminuir pero muy levemente. Hay que acotar que al

abrir el sistema el porcentaje de dióxido de carbono no se afecta de forma significativa, caso contrario para el N_2 el cual por estar en 78,084% en la atmósfera hace que el porcentaje de este gas aumente, al cerrar el sistema comienza a disminuir nuevamente. Hecho por el cual no existe preocupación alguna ya que entre los compuestos de interés no se encuentra el N_2 .

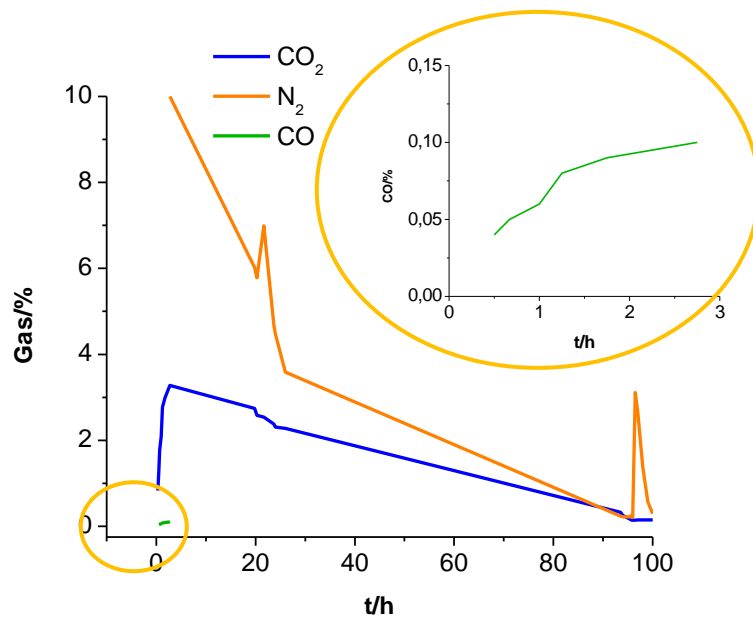


Figura 37. Porcentaje de gases detectados para el blanco, 100 horas

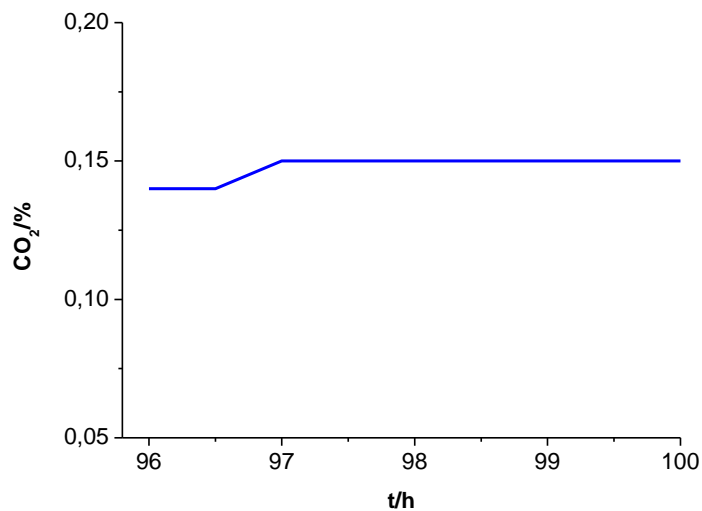


Figura 38. Porcentaje de CO₂ detectado para el blanco las últimas 4 horas de agitación

Los porcentajes de los gases detectados por el cromatógrafo durante la reacción potencioestática con 96 horas de agitación previa se muestran en la Figura 39. La cual muestra que el contenido porcentual de CO máximo analizado fue de 0,08 % a las 3,5 horas, el siguiente análisis de los productos gaseosos fue realizado a las 66,25 horas de agitación a las cuales ya no se detectó este gas. Por otra parte en lo referente al CO₂, luego de las 66,25 horas el porcentaje va disminuyendo ligeramente. A las 94 horas de agitación el sistema se abre para retirar el agitador magnético y la gráfica nos indica que esto no influye en el porcentaje de dióxido de carbono. Cuando se cumplen las 96 horas de agitación se comienza a aplicar durante 4 horas un potencial de oxidación de 1,87 V vs. SCE, debido a que es el mayor que permite aplicar el potencioestato utilizado; en este tiempo se observa que el porcentaje de CO₂ aumenta así como se comienza a detectar nuevamente el CO, ésto se refleja más claramente en la Figura 40, en la cual se muestran los porcentajes de óxidos de carbono durante el tiempo de reacción electroquímica.

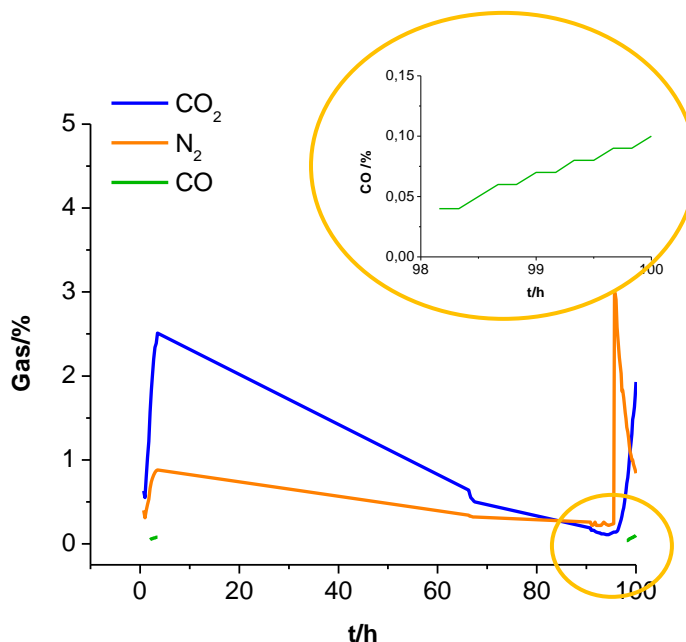


Figura 39. Porcentaje de gases detectados en la reacción potencioestática aplicando 1,87 V vs. SCE durante 4 horas, 96 horas de agitación previa

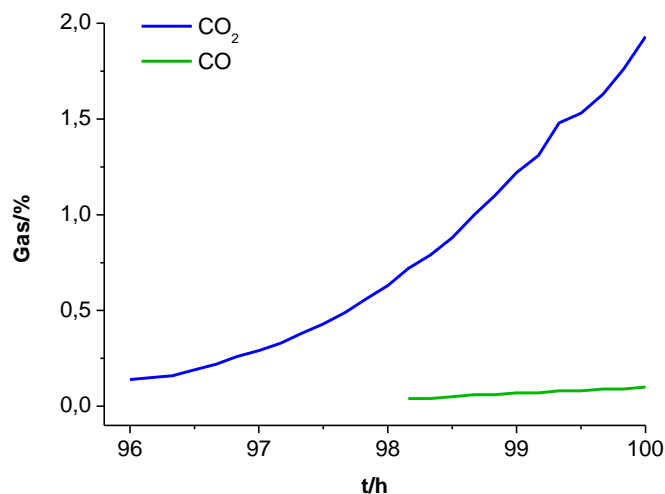


Figura 40. Porcentajes de óxidos de carbono detectados en la reacción potenciostática aplicando 1,87 V vs. SCE durante 4 horas

En la Figura 41 se comparan los porcentajes de CO₂ para el blanco (agitación durante 100 horas sin aplicación de potencial) y la reacción electroquímica de 4 horas (con 96 horas de agitación previa) aplicando un potencial de 1,87 V vs. SCE. Esta figura muestra claramente que en las últimas 4 horas para la reacción potenciostática el aumento de la cantidad de dióxido de carbono, situación que no ocurre en el caso del blanco. Este resultado afirma que existe una oxidación electroquímica del material carbonoso; aunque se dé en poca proporción, debido a los bajos porcentajes de óxidos obtenidos.

En la sección 6.2.2. se comentó la presencia de carbonatos en la superficie del material los cuales se suponen presentes en el contenido de cenizas. Se mostró en la Tabla 15 que el FQACV posee 19,6898% de cenizas, por lo cual se necesitan varios días para que el CO₂ deje de detectarse como sucede en el caso de la lignita Tuncbilek con 16,4% de cenizas [47].

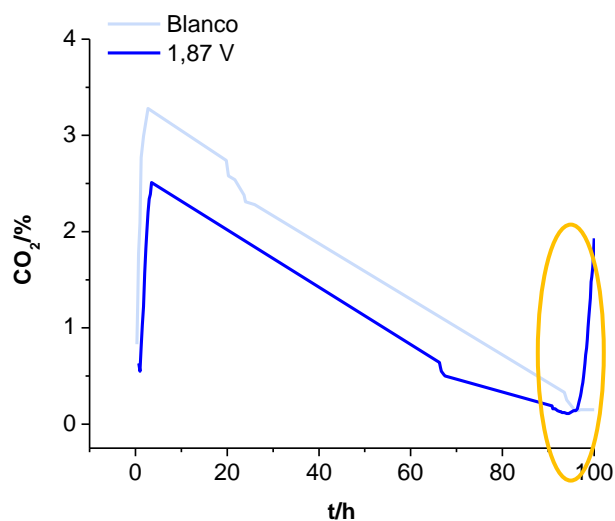


Figura 41. Comparación de porcentaje de CO₂ para el blanco y la reacción electroquímica, 1,87 V vs. SCE, 100 horas

Se realiza el mismo procedimiento para llevar a cabo la reacción electroquímica pero ahora de tipo galvanostática aplicando 25 mAcm^{-2} (625 mA), como lo realizaron Sathe y Botte [33]. Aplicando esta corriente anódica resulta un comportamiento similar a lo obtenido para la reacción potencioestática (ver Figura 42), teniendo un aumento del % de CO₂ al aplicar la perturbación electroquímica, observándose igualmente la aparición del CO luego de 2 horas y media de aplicación de la corriente, este comportamiento se muestra más claramente en la Figura 43 donde sólo se grafica las 4 horas de aplicación de la corriente anódica. Al comparar la señal correspondiente a los óxidos de carbono para las reacciones potencioestática y galvanostática, observar la Figura 44, se nota que no existen diferencias significativas entre las curvas, las pequeñas diferencias que se pueden observar en la Figura 45, se pueden atribuir a los errores asociados al método de análisis.

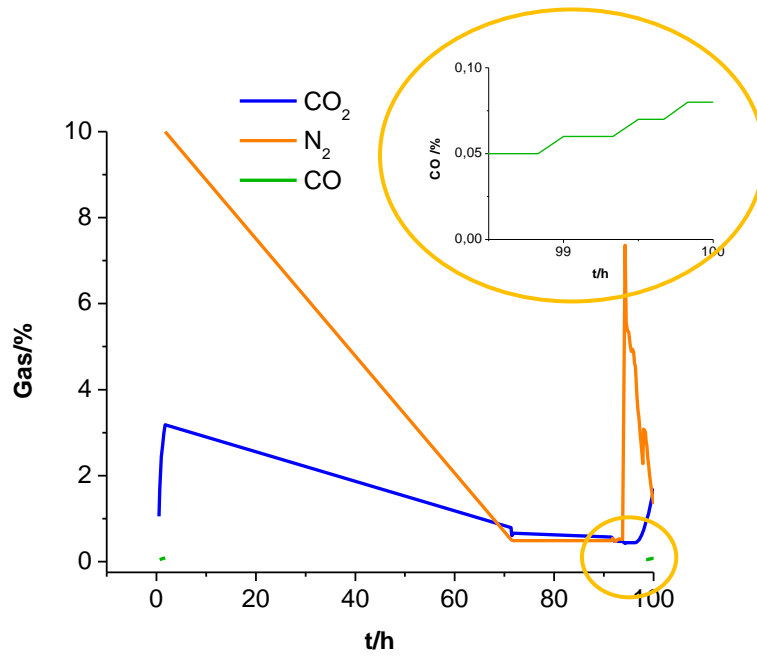


Figura 42. Porcentaje de gases detectados en la reacción galvanostática aplicando 625mA durante 4 horas (96 horas de agitación previa)

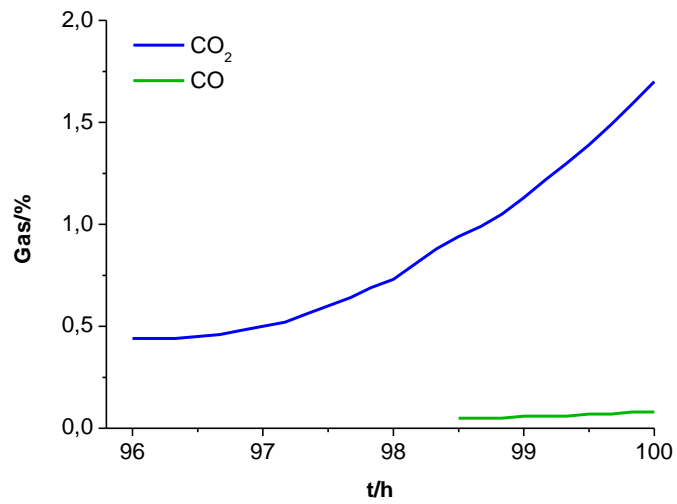


Figura 43. Porcentaje de óxidos de carbono detectados en la reacción galvanostática aplicando 625 mA durante 4 horas

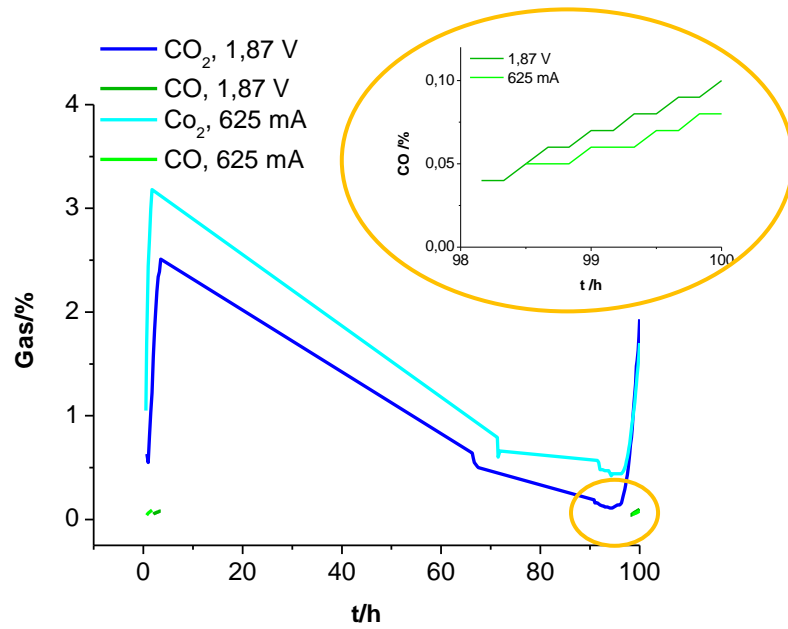


Figura 44. Comparación de porcentaje de CO₂ y CO para las reacciones potencioestática y galvanostática, 100 horas

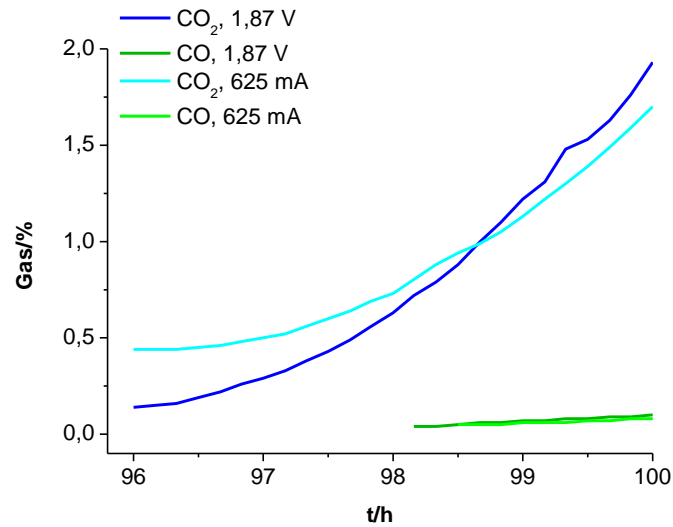


Figura 45. Comparación de porcentaje de óxidos de carbono para las reacciones potencioestática y galvanostática durante las 4 horas de reacción

Observando la Tabla 19 se llega a la misma conclusión de la sección anterior donde la aplicación de una perturbación eléctrica (potencial o corriente) en general no ejerce un efecto significativo sobre el contenido de metales recuperados del material carbonoso, ya que estos elementos varían en no más de 5 % de remoción entre ambas reacciones, e incluso entre cada una de ellas y el blanco.

Tabla 19. Porcentaje de remoción de metales en las reacciones potencioestática, galvanostática (Blanco para el FQACV con 96 horas de agitación previa)

Elemento	% Remoción, E = 1,87 V vs. SCE	% Remoción, I = 625 mA	% Remoción Blanco
V	96,36	95,93	96,68
Ni	84,85	89,22	85,12
Fe	86,34	90,89	86,55
Ca	97,53	96,22	97,46

La Tabla 20 muestra las propiedades texturales del flexicoque y los residuos de las reacciones realizadas y su respectivo blanco, allí se aprecia el área superficial (S), el volumen (V) y el tamaño (L) de poro.

Teniendo en cuenta la clasificación de tamaño poros y los resultados de la Tabla 20, se obtiene que éstas son muestras microporosas ya que su tamaño es menor a 2 nm. El análisis superficial realizado al flexicoque y sus residuos se llevó a cabo mediante la caracterización textural (fisisorción) usando CO₂ a 273K. Esto debido a que la adsorción de N₂ tiene como principal desventaja que cuando es usada para caracterizar sólidos microporosos se presentan problemas difusionales de las moléculas en los poros [46].

Tabla 20. Propiedades texturales del FQACV y los residuos de reacción

Muestra	Tratamiento	S (m ² g ⁻¹)	V (cm ³ g ⁻¹)	L (nm)
FQACV	-	34,98	0,01	1,17
FQACV/H ₂ SO ₄	Agitado 100 horas	53,93	0,02	1,16
FQACV/H ₂ SO ₄	Agitado 96 horas + 4 horas E= 1,87 V	40,08	0,02	1,16
FQACV/H ₂ SO ₄	Agitado 96 horas + 4 horas I= 625 mA	60,71	0,02	1,17

Para estas reacciones se obtiene que al someter las muestras a un tratamiento ácido sin aplicación de una señal de perturbación electroquímica, resulta en un aumento del área y el volumen superficial de los poros pero al aplicar un potencial o una corriente el aumento es mayor, mientras que el tamaño del poro disminuye. Estos resultados se podrían explicar mediante el rompimiento de las moléculas de la matriz carbonosa a moléculas más pequeñas, situación que pasa posiblemente por la oxidación de las moléculas en el ácido y en el tratamiento electroquímico, así como también es posible que se remuevan algunos compuestos que se encuentren en la superficie del material, como las cenizas y todos los grupos funcionales oxigenados que posiblemente se encuentran allí, y así el área y por lo tanto el volumen aumenten, y el tamaño del poro disminuye con el rompimiento de las moléculas.

El residuo líquido del blanco de la reacción, FQACV agitado 96+4 horas, se filtra y se procede a realizar una voltametría cíclica de Pt en esta solución en una ventana de potencial de 0,0 a 1,5 V vs. SCE. El líquido es de color verde intenso, ésto se compara con la voltametría realizada para el Pt en la suspensión de FQACV en H₂SO₄ 1 M en estático (0 rpm), esta comparación se muestra en la Figura 46, la cual como se discutió en la sección 6.3.1. al mostrar la voltametría de la suspensión de flexicoque a 475 rpm, que las corrientes de oxidación y reducción se atribuyeron principalmente a la presencia de altas cantidades de metales como V y Ni, por lo que se confirma mediante la Figura

46 que este comportamiento es en gran parte atribuido a estos metales, principalmente para las corrientes de oxidación las cuales llegan prácticamente al mismo valor máximo de aproximadamente 230 mA.

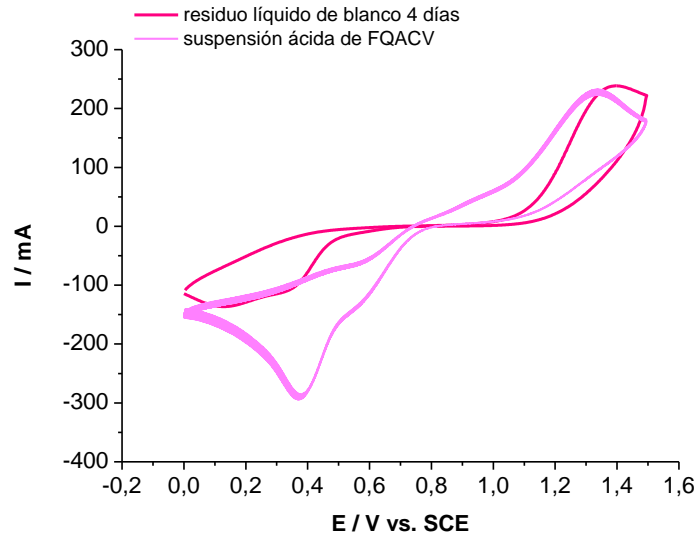


Figura 46. Comparación de voltametrías cíclicas de suspensión ácida de FQACV y residuo líquido de blanco de reacción, ambos en estático

Con todos los resultados mostrados en esta sección, se resume lo siguientes: (1) el flexicoque Amuay con alto contenido de vanadio presenta una oxidación química en contacto con ácido sulfúrico, lo que genera la producción de óxidos de carbono (CO_2 y CO) sin la aplicación de una perturbación electroquímica. (2) El FQACV luego de dejar de detectarse o de mantenerse constante los porcentajes de productos gaseosos presenta ahora la oxidación electroquímica, generando nuevamente CO y aumentando el porcentaje de CO_2 , lo que indica que el flexicoque es electrogasificado. (3) La respuesta en corriente generada al aplicar un potencial de oxidación se atribuye principalmente a los metales que se encuentran ocluidos en el material sólido y que al colocarse en contacto con el electrolito ácido pasan a solución. (4) La aplicación de una señal electroquímica (E o I) no ejerce algún efecto en la desmetalización del FQACV, ya

que se remueve prácticamente la misma cantidad de metales que con el simple hecho de agitar el material en el electrolito.

6.3.4. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FQACV CON ELECTROLITO BÁSICO

Se realizaron inicialmente las voltametría del NaOH 1M, blanco, con un barrido de potencial de 0,0 a 1,3 V vs. SCE, no se pudo realizar hasta 1,5 V debido que la corriente máxima que puede registrar el potencióstato es 750 mA y la generada sobrepasaba este valor, luego se realizó la misma experiencia para la dispersión de FQACV en el electrolito básico. En esta experiencia, como nos indica la Figura 47, al añadir el material carbonoso al electrolito básico, se produce un efecto tal que la corriente generada es menor. Este comportamiento se observa a potenciales mayores a 1,0 V vs. SCE, y se podría atribuir a que la señal del blanco corresponde a la descomposición del agua generando oxígeno en el medio, y al añadir FQACV y aplicar el barrido de potencial la descomposición del agua es inhibida.

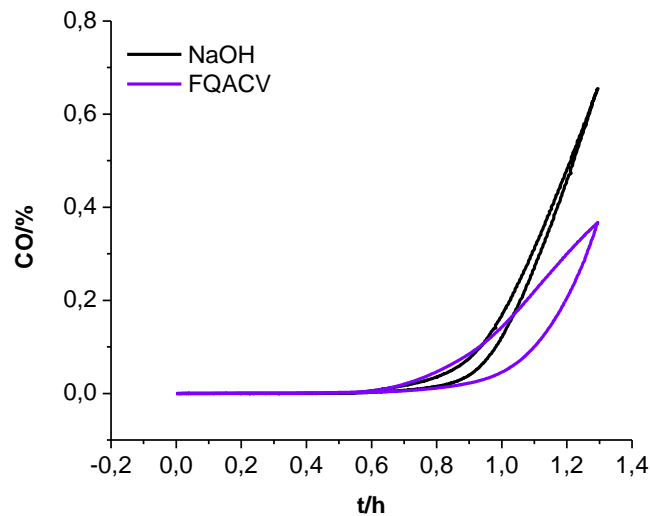


Figura 47. Voltagramas cíclicos de Pt en NaOH 1M (blanco) y suspensión de FQACV en NaOH 1M, 475 rpm, 40°C y 50 mVs⁻¹.

El dióxido de carbono presenta una alta solubilidad en medio básico [32] formándose así compuestos carbonatados, para el caso del electrolito básico usado, hidróxido de sodio, se espera la formación de Na_2CO_3 , como se observa en la ecuación (14), por lo tanto al llevar a cabo las reacciones, tanto en el blanco como en la aplicación de potencial de oxidación, y analizar el gas de salida del sistema no se debería detectar alguna señal correspondiente al CO_2 .



Experimentalmente este resultado fue comprobado ya que al llevar a cabo el blanco de la reacción (agitación a 475 rpm durante 4 horas 45 minutos sin aplicación de potencial) sólo se detectó Ar y N_2 . Estas experiencias se realizaron en la celda electroquímica de dos compartimientos. Al realizar la experiencia potencioestática aplicando 1,87 V vs. SCE se detectaron igualmente estos gases además de CO, como indica la Figura 48. La presencia del monóxido de carbono puede indicar que efectivamente si ocurre la reducción electroquímica de la matriz carbonosa, aunque el hidrógeno no se puede detectar, mediante las ecuaciones (5)-(7) se podría suponer que si se llevara a cabo dichas reacciones este también se produce. El H_2 no se detecta en el cromatógrafo debido a que los compartimientos, anódico y catódico, se encuentran separados y solo se analiza el anódico, como indican la ecuación (7) éste se produce en el cátodo.

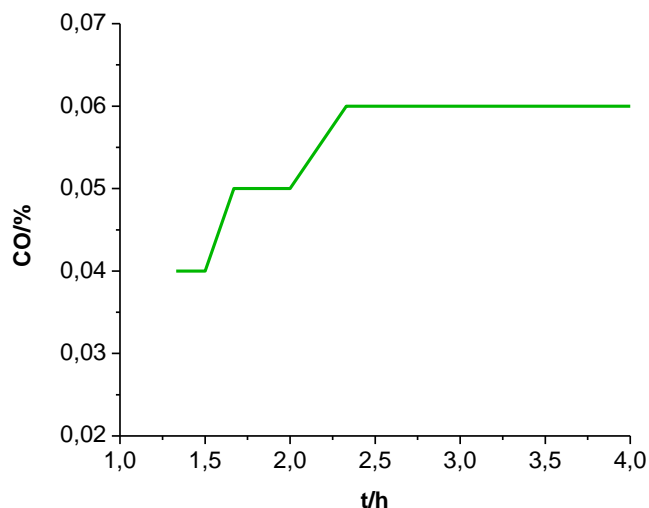


Figura 48. Porcentaje de CO obtenido detectado en reacción potencioestática en medio básico, aplicando 1,87 V vs. SCE, 4 horas

Al aplicar el potencial a la suspensión alcalina, según Lalvani y Col. [37] [48] se producen compuestos solubles, además del CO_2 , como son los llamados ácidos húmicos. Éstos son similares a la matriz del carbón pero contiene mayor cantidad de oxígeno presente como grupos funcionales, tales como fenólico $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ y $-\text{CO}$ (cetona y/o quinona). Éstos pueden precipitar por acidificación y consisten en macromoléculas de peso molecular entre 20.000-50.000 daltons [37]. En la Figura 49 se muestra un monómero de la estructura del ácido húmico.

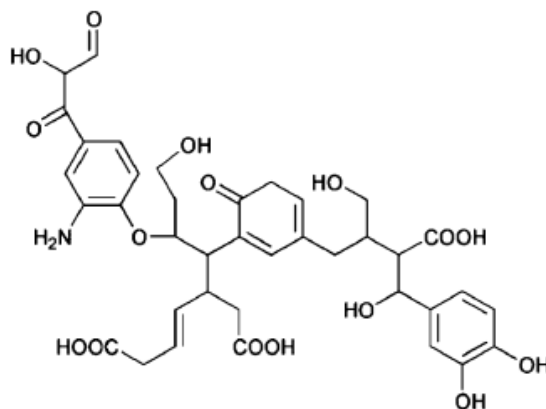
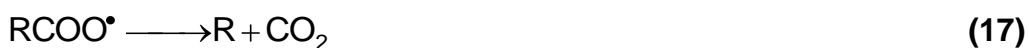


Figura 49. Monómero del ácido húmico [49]

La posible aparición de CO_2 en la reacción se podría explicar por dos vías, una de ellas es la saturación de la solución alcalina obteniéndose así que el gas comience a evolucionar, y otra ruta para su obtención es mediante la aplicación de potenciales más altos ($>2,3 \text{ V vs. SCE}$) donde se genera la destrucción de los ácidos húmicos de acuerdo a la reacción de Kolbe, la cual envuelve la destrucción de grupos carboxílicos. El mecanismo de reacción de Kolbe es mostrado en las siguientes ecuaciones [37]:



Del residuo líquido de la reacción electroquímica se tomó una alícuota la cual se evaporó y se obtuvo un sólido color crema, el cual mediante la técnica de DRX se conoció que contenía algunos compuestos, tales como: carbonato de sodio (Na_2CO_3), carbonato de sodio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), además de pirovanadato, metavanadato y ortovanadato de sodio ($\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_{18}$, NaVO_3 y Na_3VO_4), observar Anexo 4. De esta manera se podría confirmar que el CO_2 que se produce de la oxidación del material carbonoso se convierte en carbonato de sodio el cual es soluble en medio alcalino. También se forman compuestos con vanadio ya que este es el metal que se extrae con este electrolito, como se explica a continuación.

Para la recuperación segregada de vanadio y níquel de algunos materiales, como el coque o flexicoque, se han realizado algunos ensayos, obteniendo porcentajes de recuperación de V superiores a 90% cuando se coloca el material en contacto con soda cáustica (NaOH), mientras que el porcentaje de recuperación de Ni tratado en

este medio no es significativo, éste se recupera mediante un posterior lavado con ácido [50]. Esto concuerda con el resultado obtenido para la recuperación de metales del flexicoque en medio alcalino, en el cual los resultados arrojados por la técnica de ICP-OES indicaron que la desmetalización del material carbonoso se da principalmente para el vanadio tanto para el blanco (sin aplicación de señal electroquímica) como para la reacción electroquímica donde se obtiene un 92,48% y 93,85% de remoción de V respectivamente. En el caso de los demás elementos metálicos como el Ni, Fe, Ca, Mn y Mg la concentración es <10 ppm, excepto para el níquel el cual cuando se lleva a cabo la reacción potencioestática resulta un 9,75% de remoción, lo que puede indicar que existe una pequeña desmetalización debido a la aplicación del potencial de oxidación al sistema, estos resultados son mostrados en la Tabla 21. Los porcentajes de remoción de vanadio en medio alcalino al compararlos con el medio ácido (con agitación previa de 45 minutos y de 96 horas) no se encuentran grandes diferencias entre ellos ya que los porcentajes de remoción oscilan entre 93 y 96 %.

Tabla 21. Porcentaje de recuperación de V y Ni del FQACV tratado en medio básico

Reacción	% Remoción	% Remoción
	E = 1,87 V vs. SCE	Blanco
V	93,85	92,48
Ni	9,75	-

El flexicoque y las reacciones en medio alcalino son analizadas mediante la técnica de fisisorción o adsorción física, con CO₂ como adsorbato a 273 K, debido a que como ya se explicó anteriormente, la adsorción de N₂ presentan problemas difusionales de las moléculas (microporosas) en los poros. La Tabla 22 muestra las propiedades texturales de estas muestras.

Tabla 22. Propiedades texturales del FQACV y los residuos de reacción en medio básico

Muestra	Tratamiento	S (m ² g ⁻¹)	V (cm ³ g ⁻¹)	L (nm)
FQACV	-	34,98	0,01	1,17
FQACV/NaOH	Agitado 4 horas 45 minutos	46,47	0,02	1,15
FQACV/NaOH	Agitado 45 min + 4 horas E=1,87 V	48,60	0,02	1,14

Los resultados son similares a los obtenidos con el tratamiento en medio ácido, donde al someter el flexicoque a un tratamiento en medio básico sin aplicación de una perturbación electroquímica y otro aplicando un potencial de oxidación, resulta en un aumento del área y el volumen superficial de los poros, mientras que el tamaño del poro disminuye. Esto nuevamente se atribuye a la ruptura de las moléculas de la matriz carbonosa debido a la oxidación del material, así como también a la remoción de posibles compuestos superficiales como las cenizas y los grupos funcionales oxigenados que probablemente se encuentran en el material.

El flexicoque Amuay con alto contenido de vanadio es oxidado electroquímicamente en medio alcalino (NaOH), resultando en la producción de CO, ya que el CO₂ producido reacciona y se convierte en carbonato de sodio el cual es soluble en este medio por lo que no se detecta en el cromatógrafo de gases. El medio básico remueve principalmente el vanadio del material carbonoso, esta remoción la realiza el tratamiento en el medio ya que la reacción electroquímica no ejerce un efecto en la desmetalización de éste.

6.3.5. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RESIDUOS DE FQACV LAVADO

El lavado se realiza durante 4 días (96 horas) en medio ácido para extraer la mayor parte de los metales ocluidos en el sólido, para así establecer si los metales contenidos actúan como catalizador de la reacción electroquímica.

Luego de los procesos de lavado y secado el material está listo para ser utilizado nuevamente. El FQACV lavado es suspendido primeramente en el electrolito ácido en la celda de vidrio de dos compartimientos, el sistema es acoplado directamente al cromatógrafo de gases, y se aplica un potencial de 1,87V vs. SCE mientras que se hace pasar Ar a aproximadamente 2 mLmin^{-1} , el gas de salida analizado durante las 4 horas de reacción está constituido por Ar, N_2 y CO_2 , es decir, hay ausencia de CO. En la Figura 50 se observa la comparación de los porcentajes de dióxido de carbono para la suspensión de FQACV lavado con la suspensión de FQACV, discutida en la sección 6.3.3. donde la muestra es agitada 4 días y se aplica el potencial directamente sin filtrar, es decir, sin retirar los metales presentes en la solución electrolítica. En las curvas se observa que la suspensión de FQACV presenta un mayor % de CO_2 , así como una mayor velocidad de aumento, que la de FQACV lavado.

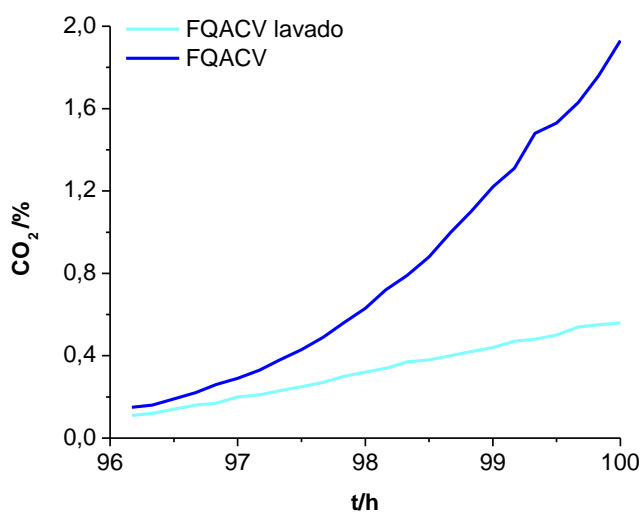


Figura 50. Comparación de porcentaje de CO₂ detectado en las reacciones potencioestáticas para el FQACV y FQACV lavado

Con este resultado y apoyándonos en el contenido metálico de las muestras al inicio de cada reacción (la cual es expresada en miligramos de la muestra total como se observa en la Tabla 23), se calcula así el porcentaje de disminución del contenido metálico en la muestra lavada y se encuentra que es bastante alto, es decir, el flexicoque lavado posee una cantidad mucho menor de metales ocluidos en él. Por lo tanto se confirma de nuevo que el contenido metálico es de importancia para la reacción.

Tabla 23. Contenido metálico de las muestras FQACV y FQACV lavado

Elemento	Masa del elemento en FQACV (mg)	Masa del elemento en FQACV lavado (mg)	% de disminución
V	2703,00	78,65	97,09
Ni	179,16	23,36	86,96
Fe	40,95	4,83	88,21
Mo	1,38	0,72	47,97
Ca	57,94	1,29	97,78
Na	26,93	4,31	83,99
Mg	9,15	<0,86	>90,62

Este comportamiento nos indica que los metales actúan como una especie de catalizador en la reacción, algunos investigadores como Baldwin y col [31], Okada y col. [36] y Dhooge y col. [42] suponen que el principal metal que interviene en el proceso es el hierro, y supone que el Fe(II) es electroxidado a Fe(III) en el ánodo. Patil y col. [26] confirmaron lo antes descrito y además propusieron un mecanismo de reacción donde el Fe(III) es reducido en la superficie del material carbonoso a Fe(II) y el Fe(II) se oxida en la superficie del electrodo a Fe(III) y así se genera la combinación de oxido-reducción de hierro y la producción de CO₂ por vía oxidación de carbón.

Ahora, el FQACV lavado es colocado en contacto con el electrolito básico, NaOH 1 M, al mismo se le comienza aplicando 1,55 V vs. SCE, pero a medida que se lleva a cabo la corriente generada va aumentando lo que hace que el potencial disminuya constantemente, debido a que el potencióstato utilizado soporta un máximo de corriente de 1 A y al sobrepasar este límite el equipo disminuye automáticamente el potencial aplicado, por lo tanto el experimento no se puede comparar con el realizado en medio ácido ya que el potencial aplicado no fue el mismo, de esta reacción se obtuvo la ausencia de CO₂ y la generación de CO, Ar y N₂, el porcentaje de CO es mostrado en la Figura 51 como función del tiempo de reacción, de este resultado igualmente no se puede discutir de manera correcta por la misma razón ya comentada en líneas anteriores.

El residuo líquido de esta reacción es evaporado, de esta manera se obtiene un sólido color amarillo pálido, el cual mediante el análisis de DRX se encuentra que contiene sólo carbonato de sodio (Na₂CO₃) y carbonato de sodio hidratado (Na₂CO₃·H₂O) (ver Anexo 5), esto nos podría indicar que en efecto el CO₂ que se produce de la electrogasificación se convierte en un compuesto soluble en este medio como lo son los carbonatos. En este caso no se encuentran compuestos de vanadio, esto se puede atribuir a que el lavado ácido realizado antes remueve gran parte de los metales en especial de éste.

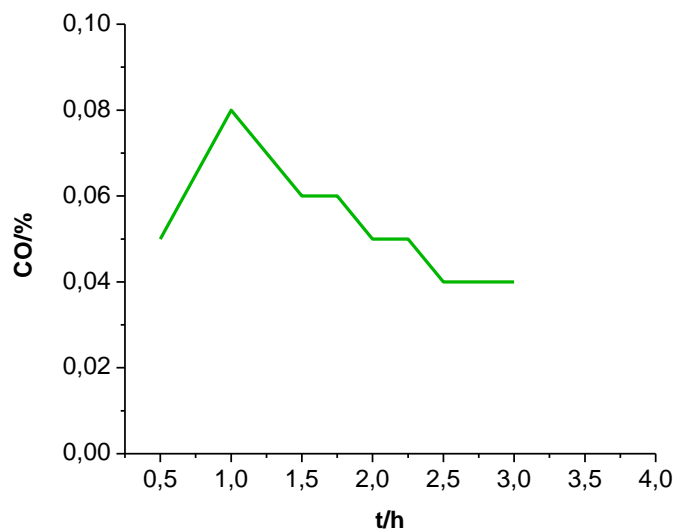


Figura 51. Porcentaje de CO de la reacción de FQACV lavado reaccionado nuevamente en NaOH

Al realizar el lavado con ácido al FQACV se extrae la mayor parte de los metales contenidos en este material, por lo que al filtrarlo, secarlo y colocarlo nuevamente en contacto con el medio ácido el porcentaje obtenido de CO_2 es menor que el encontrado sin filtrar el material. Encontrando así que los metales presentes en la muestra juegan un papel importante al llevar a cabo la reacción de electrogasificación, ya que actúan como un catalizador de la misma. Para el caso de colocar el flexicoque lavado en medio ácido, filtrado y secado en contacto con el electrolito básico no se puede realizar comparaciones algunas con las demás reacciones ya que el potencial aplicado no permaneció constante, aunque sin poder comparar se puede decir que se produjo CO ya que se detectó en el cromatógrafo y de CO_2 el cual se disolvió en el medio como carbonatos.

6.4. COQUE PETROZUATA (CQPTZ)

6.4.1. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CQPTZ EN MEDIO ÁCIDO

Se realizaron las voltametrías cíclicas (VC) correspondientes en este caso a la suspensión de CQPTZ en H_2SO_4 1M, con una concentración de $0,085\text{g mL}^{-1}$, la cuales fueron comparadas con la VC del electrolito ácido en ausencia de coque, blanco, como se muestra en la Figura 52, donde se puede apreciar que a potenciales de alrededor de 1,0; 1,3 y 1,5 V vs. SCE existe un pequeño aumento en la corriente generada, hay que hacer notar que el aumento en corriente es mucho menor al generado por el FQACV, (la corriente generada a 1,5 V vs. SCE para el coque es de 33 mA y para el flexicoque de 165 mA), esto se debe principalmente a que este sólido presenta un contenido metálico mucho menor como se observó en la Tabla 15, este contenido metálico puede ser la causa del desplazamiento del pico catódico cerca de 0,5 V y la aparición de un nuevo pico anódico cerca de 0,4 V vs. SCE.

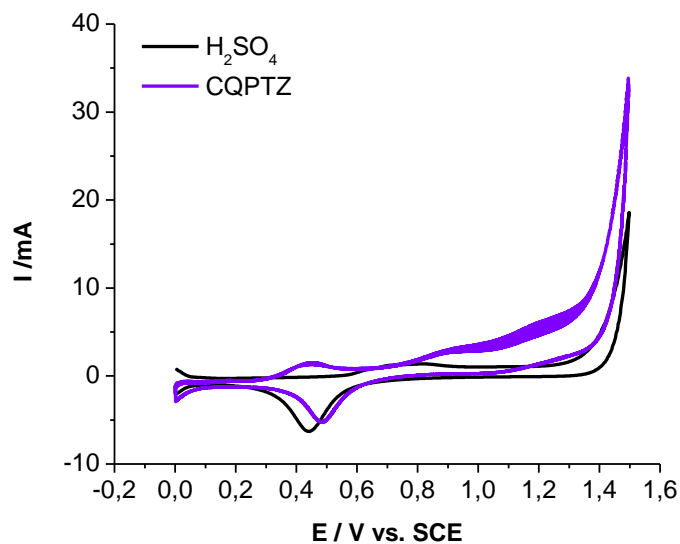


Figura 52. Voltagramas cíclicos de Pt en H_2SO_4 1M (blanco) y suspensión de FQACV en H_2SO_4 1M, 475 rpm, 40°C y 50 mVs^{-1} .

Tomando en cuenta los potenciales de oxidación mencionados, se realizan las cronoamperometrías de la suspensión y el blanco para así comparar, y reafirmar que el coque presenta una corriente generada mayor que el electrolito. En la Figura 53 se muestran las respuestas de corriente en función del tiempo al aplicar un potencial constante, y en la Figura 54 se muestran las respuestas de corriente vs. tiempo para la suspensión de coque, allí se normalizan las curvas, restándole a cada una su respectivo blanco y así compararlas. Allí se observa que al aumentar el potencial de oxidación aplicado aumenta también la corriente generada.

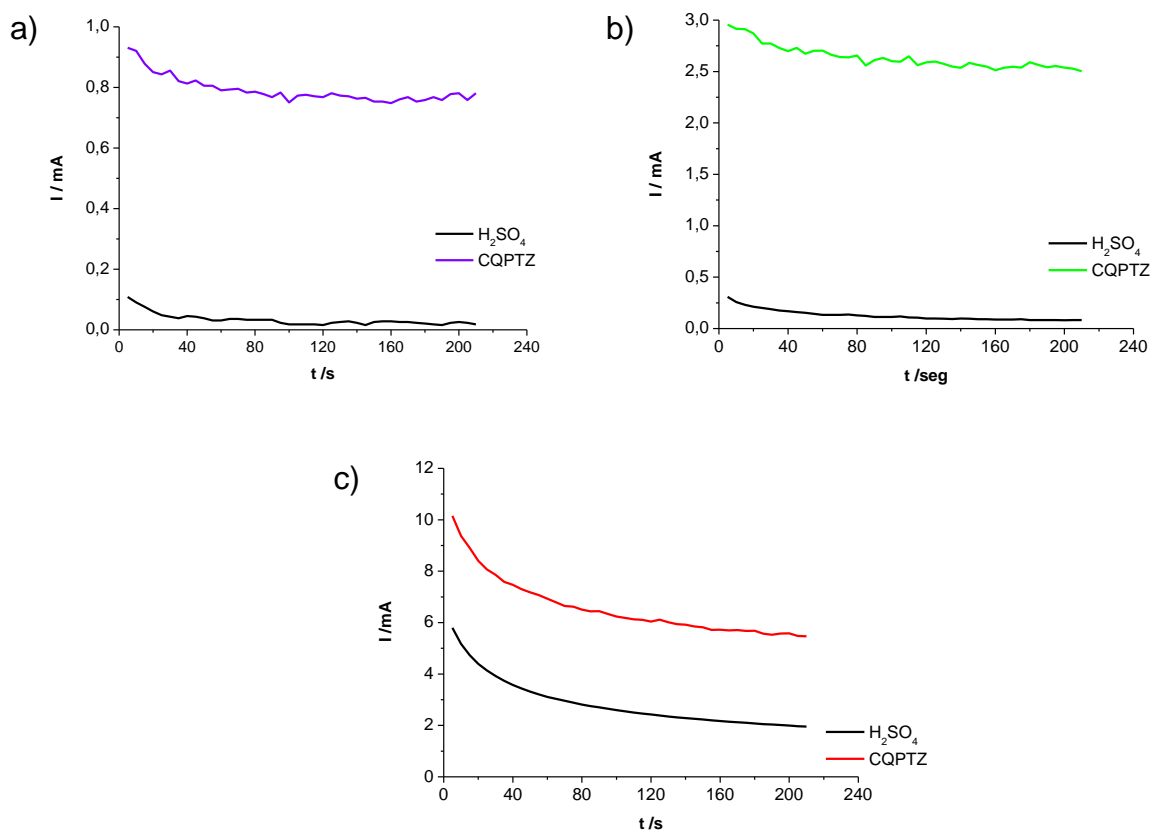


Figura 53. Cronoamperometrías de H_2SO_4 1M y suspensión de FQACV sobre Pt a 40°C . a) 1,0 b) 1,3 y c) 1,5 V vs. SCE

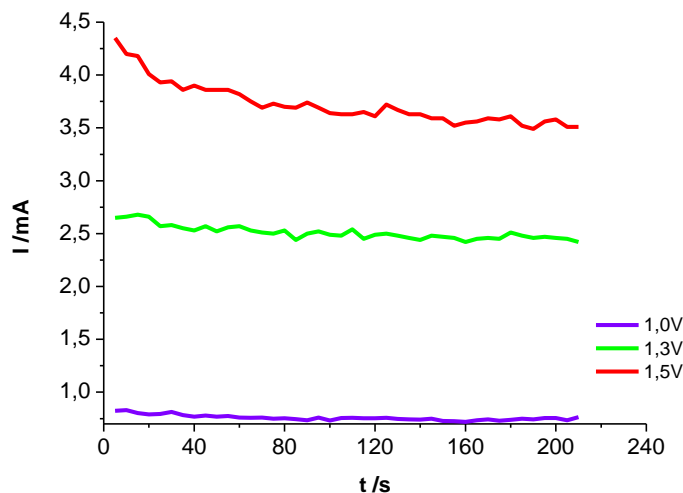


Figura 54. Cronoamperométricas de suspensión de FQACV sobre Pt a 40°C. (—) 1,0 V vs. SCE; (—) 1,3 V vs. SCE y (—) 1,5 V vs. SCE.

6.4.2. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CQPTZ CON 45 MINUTOS DE AGITACIÓN PREVIA

El coque Petrozuata resultó un material un poco más complicado para dispersar, éste requería un tiempo mínimo de agitación de 45 minutos para incrementar la dispersión de las partículas, por este motivo se agitaba previamente a la reacción por 45 minutos. El blanco y la reacción electroquímica aplicando 1,3 V vs. SCE se realizaron en la celda de dos compartimientos, antes de realizar estas experiencias, se llevó a cabo una reacción electroquímica aplicando igualmente 1,3 V vs. SCE en la celda de un compartimiento, el sistema se cierra herméticamente y se acopla la salida de gas a una trampa que contiene hidróxido de bario octahidratado ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) y esta misma a su vez conectada a una trampa con glicerina para evitar así el contacto de la solución con el CO_2 del ambiente, esto se lleva a cabo con la intención de que el CO_2 que se formase por la reacción potencioestática se arrastre hacia la trampa para

que ocurra la formación de carbonato de bario, el cual precipita en la solución como un sólido de color blanco, según la ecuación (19):



La solución alcalina es titulada con ftalato ácido de potasio antes y después de la reacción, y se calcula la respectiva concentración de hidróxido de bario, lo cual se expresa en la Tabla 24. Luego de la reacción se observa que en la solución se forma un sólido blanco pero es bastante escaso y como muestra la Tabla 23, el cambio en concentración es tan pequeño que mediante la titulación no se puede detectar esta variación.

Tabla 24. Concentración calculada de $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ antes y después de reacción potencioestática

Réplica	Concentración inicial $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (molL^{-1})	Concentración final $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (molL^{-1})
1	0,0500	0,0466
2	0,0499	0,0499
3	0,0509	0,0505
Promedio	0.0499	0,0487

Para las experiencias realizadas en la celda de dos compartimientos la salida de gas fue conectada directamente al cromatógrafo de gases resultando para ambos casos, blanco y reacción potencioestática, la presencia de Ar, N_2 y CO_2 , con ausencia de CO, en la Figura 55 se representan las curvas correspondientes a porcentaje de dióxido de carbono en función del tiempo de oxidación, al considerar las curvas, se encuentra que no hay diferencias significativas entre el blanco y la reacción potencioestática ya que difieren en aproximadamente 0,04% lo cual se encuentra dentro del error de la medida que es 0,05%, de esta manera se considera que no ocurre una oxidación

electroquímica del material carbonoso, probablemente sucede la oxidación química de los carbonatos que se encuentren en la superficie de coque como cenizas.

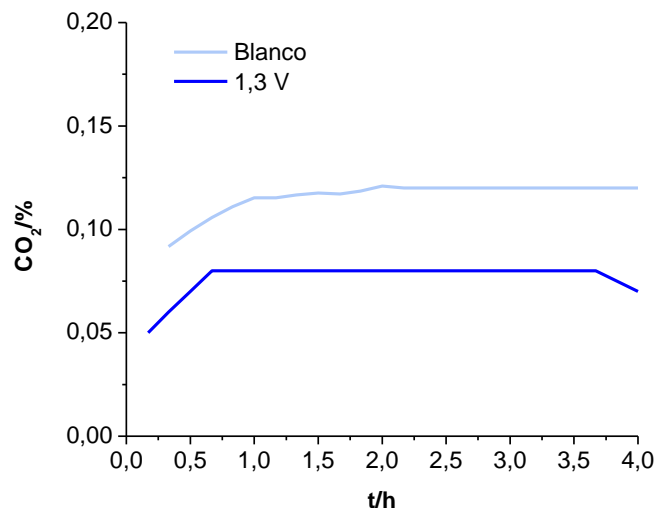


Figura 55. Porcentaje de CO₂ producido para aplicación 1,3 V vs. SCE a la suspensión de CQPTZ y el blanco, 4 horas

La Tabla 15 muestra el bajo contenido de metales presente en el CQPTZ, como se explicó para el FQACV los metales posiblemente actúan como catalizador de la reacción, por esta razón además del bajo contenido de cenizas que posee el coque (0,9285%), el porcentaje de CO₂ obtenido es más bajo en comparación con el resultante para el flexicoque Amuay, presentando un máximo de 0,12% como se observa claramente en la Figura 51. En cuanto el comportamiento atribuido al contenido de cenizas se confirma mediante los estudios realizados por Taylor y col. [47] donde estudian carbones que presentan distintos contenidos de cenizas y hay algunos que no poseen cenizas en los cuales no se detecta dióxido de carbono cuando estos se colocan en contacto con el ácido.

En la tabla 25 se muestran los porcentajes de remoción de metales para estas experiencias, a simple vista se observa que la reacción electroquímica no ejerce

influencia alguna en la desmetalización de la muestra carbonosa, ya que los porcentajes de cada metal difieren muy poco; para otros metales como Ca, Mn y Mg no se calculan los porcentajes de remoción debido a que las concentraciones determinadas son de <50 ppm. Por lo tanto el proceso a estas condiciones no representa ningún cambio, la reacción electroquímica no oxida la matriz orgánica y mucho menos acelera la desmetalización de la muestra.

Tabla 25. Porcentaje de remoción de metales de la reacción electroquímica aplicando 1,3 V vs. SCE y su respectivo blanco al CQPTZ

Elemento	% Remoción E = 1,3 V vs. SCE	% Remoción Blanco
V	25,43	24,97
Ni	18,72	18,37
Fe	49,05	49,17
Mo	33,56	36,92

Las reacciones galvanostáticas a llevar a cabo, se realizaron utilizando el reactor Parr, ya que como se explicó anteriormente este se utiliza para las reacciones galvanostáticas que no ameritan de la utilización de un electrodo de referencia. Se observa en la Figura 56 las respuestas del potencial en función del tiempo de reacción de las reacciones galvanostáticas aplicando distintos valores de corriente, y se observa que a mayor corriente aplicada el potencial se vuelve más catódico. De estas experiencias sólo se cuantificaron los productos gaseosos con el cromatógrafo fuera de línea para la reacción donde se aplica 3,0 mA. Esta cuantificación se realizó conectando el sistema a una bolsa para gases y capturando los gases generados allí. Al finalizar la reacción, la bolsa se conecta al cromatógrafo y se hace pasar estos productos obteniendo así su cuantificación que arrojó un 0,12% de CO₂, y la ausencia de CO. Resultado que va acorde con las respuestas de los porcentajes de CO₂ para las reacciones discutidas anteriormente.

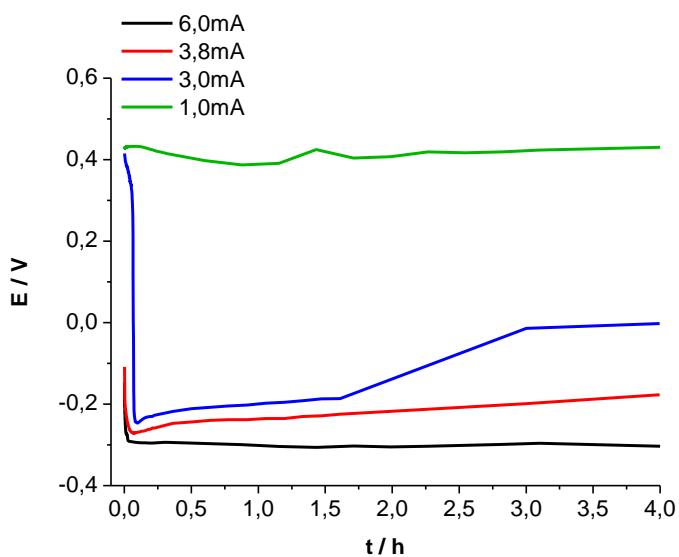


Figura 56. Respuesta de potencial en función del tiempo de reacción, para las distintas corrientes aplicadas

La Figura 57 muestra la respuesta de la corriente generada durante la reacción potencioestática aplicando 1,3 V vs. SCE para diferentes concentraciones de coque, reacciones que se llevaron a cabo en la celda electroquímica de un compartimiento. Resultando, como se aprecia en la figura, que a mayor concentración mayor es la corriente generada.

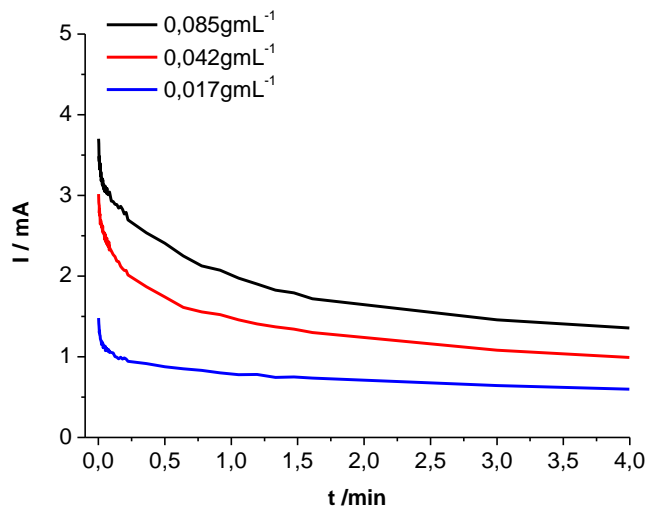


Figura 57. Respuesta de corriente en función del tiempo de reacción, para las distintas reacciones potencioestáticas, aplicando 1,3 V vs. SCE, para distintas concentraciones de muestra

El coque Petrozuata presenta oxidación química produciéndose CO_2 aunque en cantidades más pequeñas (aproximadamente 0,12%) que el caso del FQACV (aproximadamente 2 %). Al aplicar un potencial de 1,3 V vs. SCE se observa que el coque no se oxida electroquímicamente a las condiciones de reacción ya que el porcentaje de dióxido de carbono es igual e incluso un poco menor que para el blanco, aunque esa diferencia se atribuye a el error del método de análisis. En la realización de las experiencias galvanostáticas se analizaron los productos gaseosos para la aplicación de 3,0 mA lo cual igualmente arrojó el mismo porcentaje de CO_2 de 0,12, lo que indica nuevamente que el material no se oxida electroquímicamente.

6.4.3. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CQPTZ CON 3 HORAS Y 30 MINUTOS DE AGITACIÓN PREVIA

Debido a que en la sección anterior, el CQPTZ no se ve influenciado de manera alguna mediante la aplicación de un potencial de oxidación de 1,3 V vs. SCE, se plantea la realización de esta experiencia en la cual se agita previamente a la aplicación de potencial durante 3 horas y 30 minutos, esto con el objetivo de obtener el menor contenido de dióxido de carbono y tratar de que el mismo sea constante, además se decide aplicar un potencial de oxidación mayor, 1,87 V vs. SCE, para así ver si este material responde al potencial y se oxida electroquímicamente.

Al llevar a cabo el procedimiento experimental y aplicar el potencial de oxidación resulta tanto para el blanco como para la reacción electroquímica la determinación de gases tales como Ar, N₂ y CO₂. En la Figura 60 se presenta las curvas de los porcentajes de CO₂ detectados a medida que ocurre la reacción y el blanco, se puede apreciar que no existen diferencias significativas entre ambas curvas, ya que su diferencia entra en el rango del error de la medida de porcentaje (0,05%) por lo tanto aun cuando se aplica un potencial bastante alto no se consigue oxidar electroquímicamente al coque Petrozuata. Como ya se explicó anteriormente se atribuye este comportamiento al bajo contenido metálico de la muestra y el porcentaje demostrado se debe a la oxidación química del material en el ácido, este porcentaje es bajo y una de las razones para ello podría ser debido a los carbonatos que se pueden estar contenidos en las cenizas las cuales están en baja proporción con respecto al flexicoque.

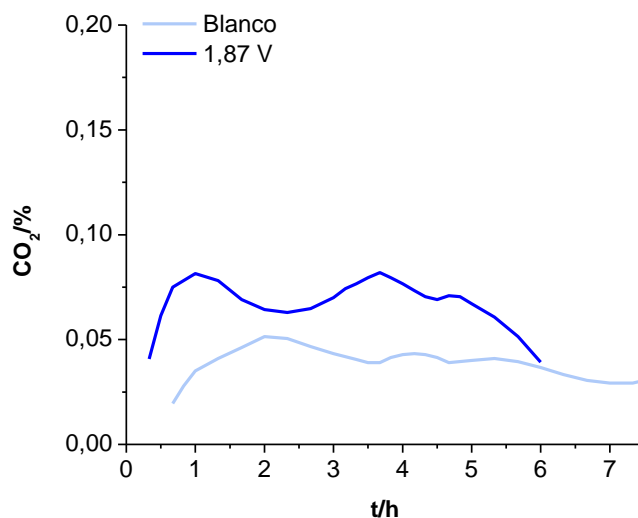


Figura 58. Porcentaje de CO₂ producido para aplicación 1,87 V vs. SCE a la suspensión de CQPTZ y el blanco, con 3 horas y 30 minutos de agitación previa

La Tabla 26 muestra los porcentajes de remoción de metales en las reacciones, donde nuevamente se concluye que el proceso no ejerce un efecto marcado en la desmetalización del material carbonoso, para el hierro se observó un aumento de cerca del 5 % al aplicar potencial con respecto al blanco de la reacción, a otros elementos no se calcula este porcentaje de remoción ya que en el análisis de ICP-OES arroja que para Mo el contenido es <10 ppm, para otros metales como el Mg, Mn y Ca presentan <50 ppm.

Tabla 26. Porcentaje de remoción de metales en la reacción potencioestática aplicando 1,87 V vs SCE y el blanco para el CQPTZ agitado previamente 3 horas y 30 minutos

Elemento	% Remoción E = 1,87 V vs. SCE	% Remoción Blanco
V	97,15	97,54
Ni	95,64	96,07
Fe	81,09	76,51

La Tabla 27 muestra las propiedades texturales del coque, el residuo de reacción y su respectivo blanco (sin aplicación de perturbación eléctrica). Este análisis se realizó mediante la técnica de fisisorción usando como adsorbato el CO_2 a 273 K ya que la utilización de N_2 trae consigo problemas difusionales [46].

Tabla 27. Propiedades texturales del CQPTZ, el residuo de reacción y su blanco

Muestra	Tratamiento	S (m^2g^{-1})	V (cm^3g^{-1})	L (nm)
CQPTZ	-	112,58	0,04	1,19
CQPTZ/ H_2SO_4	Agitado 7 horas y 30 minutos	145,61	0,06	1,19
CQPTZ/ H_2SO_4	Agitado 3 horas y 30 + 4 horas E= 1,87 V	133,75	0,05	1,18

Las muestras con microporos ya que presentan un tamaño de poro < 2 nm. Se presenta un aumento en el área superficial y el volumen y una pequeña disminución del tamaño de poros cuando se realiza el tratamiento en medio ácido. En este caso se atribuye este comportamiento a la ruptura de las moléculas de la matriz carbonosa a moléculas de menor tamaño debido a la oxidación química que presenta el material al colocarse en contacto con el ácido sulfúrico.

A las condiciones a las que se llevó a cabo la reacción potencioestática en esta sección, no ocurre oxidación electroquímica del coque, ya que los porcentajes de CO_2 de la reacción y su respectivo blanco son prácticamente iguales, las diferencias que presentan se atribuyen al error del método de análisis; así como tampoco se observa un aumento de este porcentaje cuando se comienza a aplicar la perturbación electroquímica. La aplicación del potencial de oxidación no afecta la desmetalización de la muestra.

7. CONCLUSIONES

- La mayor producción de CO_2 y CO en medio ácido para electrogasificación de flexicoque Amuay con alto contenido de vanadio se obtuvo a 1,3 V vs. SCE.
- La oxidación química del material carbonoso juega un papel importante en la producción de óxidos de carbono, por lo tanto es necesaria la agitación del FQACV antes aplicar la perturbación eléctrica.
- En medio ácido es mayor la producción de CO para la electrooxidación de flexicoque con alto contenido de vanadio que en medio básico.
- El coque Petrozuata a las condiciones estudiadas en este trabajo no fue electrooxidado.
- Los metales que se encuentran en la matriz carbonosa en el proceso de electrogasificación actúan como catalizadores de la reacción.
- En general la remoción de metales en el coque y flexicoque no depende del proceso electroquímico. Excepto el Ni el cual se remueve en aproximadamente 10 % al llevar a cabo la reacción potenciostática en medio alcalino, y el Fe con aproximadamente 5 % en medio ácido.
- La celda electroquímica de dos compartimientos es el sistema más efectivo para llevar a cabo la reacción de electrogasificación de los materiales sólidos de carbono.

8. RECOMENDACIONES

- Mejorar el sistema de reacción para lograr la hermeticidad total del mismo aún cuando sea necesario la agitación con la finalidad de cuantificar exactamente los productos gaseosos. Además se recomienda acoplar el sistema de celda de dos compartimientos de manera que el posible H₂ que se genera en el lado catódico, pueda ser monitoreado.
- Considerar el estudio de otros parámetros de reacción como aumento de temperatura, cambio de medio electrolítico, valores de potencial o corriente mayores a los aplicados; principalmente en el coque Petrozuata para así observar si se logra la oxidación electroquímica de este material.
- Profundizar la investigación en medio electrolítico alcalino para así estudiar el efecto que puedan ejercer algunos parámetros de reacción, como la aplicación de señal electroquímica, además de estudiar la posible formación de ácidos húmicos y precipitación mediante acidificación para recuperarlos ya que los mismos son usados como agentes emulsificantes. Así como considerar la utilización de un medio electrolítico con pH neutro en las reacciones de electrogasificación.
- Llevar a cabo la determinación de los residuos líquidos mediante un técnica que presente resultados confiables para así comparar con los resultados obtenidos con los residuos sólidos de carbono.

9. GLOSARIO

Agente oxidante: compuesto químico que oxida a otras sustancias en reacciones electroquímicas o redox, mientras que éste se reduce.

Agente reductor: compuesto químico que reduce a otras sustancias en reacciones electroquímicas o redox, mientras que éste se oxida.

Ánodo: electrodo de una celda electroquímica donde se produce la reacción de oxidación.

Biomasa: materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía.

Cátodo: electrodo de una celda electroquímica donde se produce la reacción de reducción.

Celdas electrolíticas: celda que consume energía de una fuente externa para generar una reacción química, la reacción es no espontánea.

Celdas galvánicas: celda que genera energía eléctrica por medio de una reacción química, reacción espontánea.

Char: residuo carbonoso rico en combustible, co-producto de la conversión de carbón en combustibles líquidos o gaseosos.

Craqueo térmico: consiste en la ruptura de cadenas carbonadas mediante la acción del calor.

Electrodo: representa un conductor/semiconductor eléctrico en una celda electroquímica; en electroquímica, es la fase conductora donde la transferencia de electrones ocurre; puede ser un ánodo o un cátodo.

Electrodo auxiliar (CE): también llamado contra electrodo, electrodo que ayuda al paso de la corriente a través de la celda; la corriente viaja entre el WE y el CE.

Electrodo de referencia (RE): electrodo que puede mantener un potencial constante bajo cambios de condiciones experimentales; el potencial del WE es referenciado vs. el potencial RE.

Electrodo de trabajo (WE): o electrodo indicador, electrodo donde el proceso redox bajo estudio ocurre.

Electrolito soporte: una sustancia iónica (típicamente una sal) que está presente en una solución para asegurar la conductividad. Se le llama algunas veces simplemente como electrolito.

Electrones secundarios: para la microscopía electrónica se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía promedio a 3eV (electronvoltios).

Voltograma: representación gráfica de los resultados arrojados por una voltametría, ya sea cíclica, lineal, etc.

10. REFERENCIAS

[1] Coughlin R, Farooque M. Hydrogen production from coal, water and electrons. Nature. 1979 May. Vol 279: 301-303.

[2] Figueredo, José L. Gasification of carbon deposits on catalysts and metal surfaces. Fuel. 1986. Vol 65, N°10: 1377-1382.

[3] Páez Raúl J. Proyectos de mejoramiento de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco, diferencias y similitudes. 1^{er} Congreso Internacional de Crudos Pesados. Baker Energy de Venezuela. Monagas-Venezuela. 2008.

[4] www.sincor.com/instalaciones-mejorador-petrocedeno.aspx -

[5] Ellis Paul J, Paul Christopher A. Delayed coking fundamentals. Great Lakes Carbon Corporation. New Orleans. Año 1998.

[6] Rojas, Thaimar. Estudio termodinámico de la gasificación de coque. Informe de pasantías UNEXPO, PDVSA-INTEVEP. Los Teques-Venezuela 2004.

[7] Patete G, Marian J. Desarrollo de un modelo cinético para la gasificación de coque con vapor usando una molécula modelo representativa de un coque retardado venezolano. Trabajo especial de grado UCV, PDVSA-INTEVEP. Los Teques-Venezuela. 2005.

[8] Bookaman V, De Abreu C. El pozo ilustrado. Primera edición en CD-ROM. Fondo editorial de centro internacional de educación y desarrollo (FONCIED). Caracas-Venezuela. 1998.

[9] Becerra S. Jorge E. Estudio de las propiedades del coque obtenido a partir de brea de hulla y brea de petróleo. II Congreso Internacional colombiano de proyectos mineros e industriales, Carbón: el nuevo oro. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja-Boyacá-Colombia. 2005.

http://www.congresominerocolombiano.com/congreso_img/breas2.pdf

[10] Gary J, Handwerk G. Refino de petróleo: Tecnología y economía. Editorial Reverté. 1980.

[11] Linares C. Alejandra C. Estudio de la naturaleza química de la carga al coquificador retardado y su relación con el lecho de coque formado en el tambor. Trabajo especial de grado UCV, PDVSA-INTEVEP. Los Teques-Venezuela. 2003.

[12] Treviño, Manuel. Tecnología de Gasificación Integrada en ciclo combinado. ELCOGAS. España. 2004.

[13] Biomasa, Gasificación. Energías Renovables. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. Instituto para la diversificación y ahorro de energía IDEA.

http://www.idae.es/uploads/documentos_gasificacion_a921a850.pdf

[14] <http://www.cps.unizar.es/~proter/Gasificaci%F3n.htm>

[15] Gasification, redefining clean energy. Gasification Technologies Council.

<http://www.gasification.org>

-
- [16] Aresta M, Dibenedetto A. Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges. The Royal Society of Chemistry, Dalton transactions. 2007. 2975-2992.
- [17] Sakakura T, Choi J, Yasuda H. Transformation of carbon dioxide. Chemical Reviews. 2007. Vol. 107: 2365-2387.
- [18] Wang, Joseph. Analytical Electrochemistry. Segunda Edición. John Wiley & sons. INC. New York. 2001.
- [19] Zoski G. Cynthia (editora). Handbook of electrochemistry. Primera Edición. Elsevier. USA. 2007.
- [20] Bard, A y Faulkner, L. Electrochemical methods, Fundamentals and applications. Segunda Edición. John Wiley & sons. INC. New York. 2001.
- [21] Brett C, Oliveira A. Electrochemistry. Principles, methods and applicatons. Segunda edición. Oxford University Press Inc. New York.1994.
- [22] Southampton Electrochemistry Soc. Instrumental methods in electrochemistry. Ellis Horwood Series in Physical Chemistry. Gran Bretaña. 1990.
- [23] Skoog D, Holler F, Nieman T. Principios de análisis instrumental. Quinta edición. Editorial McGraw-Hill. España. 2001.
- [24] D'Elia L.F. Inventor; López A. Inventora; Noguera, G. Inventora; Intevap S.A., beneficiário. Improved electro gasification process using pre treated pet coke. Estados Unidos, patente sometida N° US 12/122,766.2008.

[25] Seehra M, Ranganathan A, Manivannan A. Carbon-assisted water electrolysis; An energy-efficient process to produce pure H₂ at room temperature. Applied Physics Letters. 2007. Vol. 90: 044104 (3 páginas).

Seehra M, Ranganathan A, Manivannan A. Carbon-assisted water electrolysis; An energy-efficient process to produce pure H₂ at room temperature. Applied Physics Letters. 2008. Vol. 92: 239902 (errata, 1 página).

[26] Patil P, De Abreu Y, Botte G. Electrooxidation of coal slurries on different electrode materials. Journal of power sources. 2006. Vol 158: 368-377.

[27] Jin X, Botte G. Feasibility of hydrogen production from coal electrolysis at intermediate temperatures. Journal of power sources. 2007. Vol 171: 826-834.

[28] Coughlin R, Farooque M. Electrochemical gasification of coal – Simultaneous production of hydrogen and carbon dioxide by a single reaction involving coal, water and electrons. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1980. Vol 19:211-219.

[29] Coughlin R, Farooque M. Electrochemical gasification of coal (investigation of operating conditions and variables). Fuel. Octubre 1979. Vol 58: 705-712.

[30] Coughlin R, Farooque M. Thermodynamic, kinetic, and mass balance aspects of coal-depolarized water electrolysis. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1982. Vol 21: 559-564.

[31] Baldwin R, Jones K, Joseph T, Wong J. Voltammetry and electrolysis of coal slurries and H-coal liquids. Fuel. Agosto 1981. Vol 60: 739-743.

[32] Coughlin R, Farooque M. Consideration of electrodes and electrolytes for electrochemical gasification of coal by anodic oxidation. J. Appl. Electrochem. 1980. Vol 10: 729-740.

[33] Sathe N, Botte G. Assessment of coal electrolysis on carbon fiber electrodes. Journal of Power Sources. 2006. Vol 161: 513-523.

[34] De Abreu Y, Patil P, Marquez A, Botte G. Characterization of electrooxidized Pittsburgh No. 8 Coal. Fuel. 2007. Vol 86: 573-584.

[35] Park S. Electrochemistry of carbonaceous materials and coal. Journal of the Electrochemical Society. 1984. Vol. 131 (9): 363c-373c.

[36] Okada G, Guruswamy V, Bockris J. On the electrolysis of coal slurries. J. Electrochem. Soc.: Electrochemical science and technology. 1981. Vol 28 (10): 2097-2102.

[37] Lalvani S, Pata M, Coughlin W. Electrochemical oxidation of lignite in basic media. Fuel. 1986. Vol. 65: 122-128.

[38] Bartle K, Pappin A, Taylor N, Mills D. Defining the parameters of coal beneficiation by chemical and electrochemical oxidation. Fuel Processing Technology. 1986. Vol. 14: 183-192.

[39] Wapner P, Lalvani S, Awad G. Organic removal sulfur removal from coal by electrolysis in alkaline media. Fuel Processing Technology. 1988. Vol. 18: 25-36.

[40] Berenguer R, Marco-Lozar J, Quijada C, Cazorla-Amorós D, Murallón E. Effect of electrochemical treatments on the surface chemistry of activated carbon. Carbon. 2009. Vol. 47: 1018-1027.

[41] Murphy O, Bockris J. Products found in the anodic oxidation of coal. Int. J. Hydrogen Energy. 1985. Vol 10 (7/8): 453-474.

[42] Dhooge P, Stiwell D, Park S. Electrochemical studies of coal slurry oxidation mechanisms. J. Electrochem. Soc.: Electrochemical science and technology. 1982. Vol 129 (8): 1719-1724.

[43] Seehra M, Bollineni S. Nanocarbon boosts energy-efficient hydrogen production in carbon-assisted water electrolysis. International Journal of Hydrogen energy. 2009. Vol XXX: 1-7.

[44] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. Surface area and pore texture of catalysts. Catalysis today. 1998. Vol 41: 207-219.

[45] Goldstein J. et al. Scanning electron microscopy and X-Ray microanálisis. Segunda edición. Editorial Plenus. New York. 1992.

[46] Rodríguez-Reinoso F, Linares-Solano A. Chemistry and physics of carbon. Editorial Marcell Dekker, INC. New York. 1989.

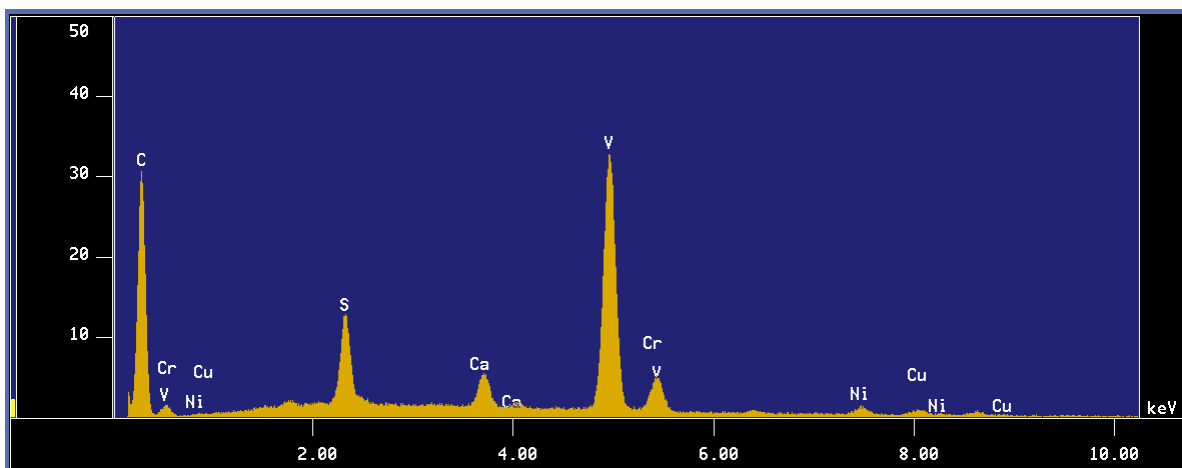
[47] Taylor N, Gibson C, Bartke K, Mills D, Gareth D. Electrochemical oxidation of coals: voltammetry and mass spectrometry. Fuel. 1985. Vol. 64: 415-419.

[48] Lalvani S, Coughlin R. Solubility enhancement of electrolyzed coal residues. Fuel Processing Technology. 1985. Vol. 11: 37-46.

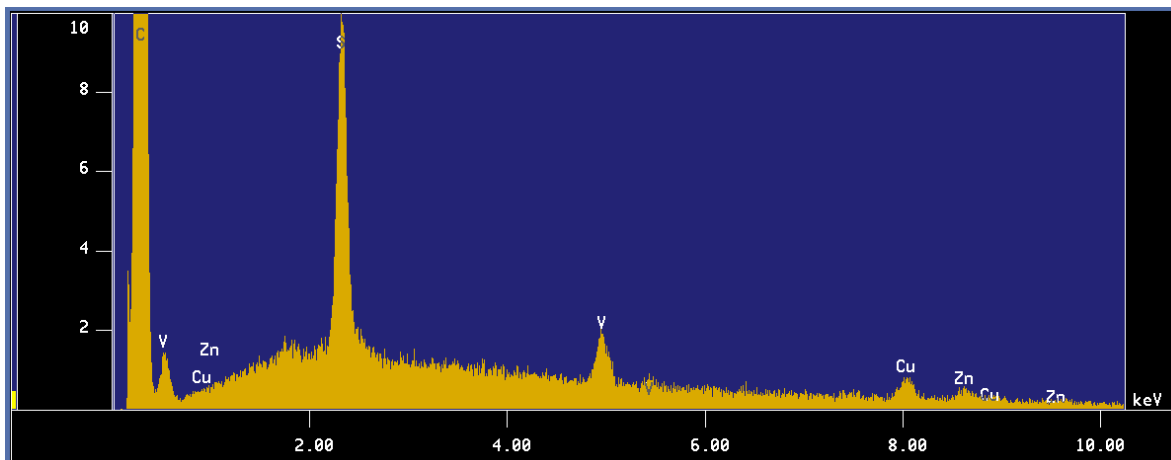
[49] Qi S, den Hartog G, Bast A. Damage to lung epithelial cells and lining fluid antioxidant defense by acid humic. Environmental Toxicology and Pharmacology. 2008. Vol. 26: 96-101.

[50] Barros D. Recuperación de metales de residuos carbonosos. Refinando Ideas PDVSA. Boletín de Refinación e Industrialización N° 2/ 03-2008.

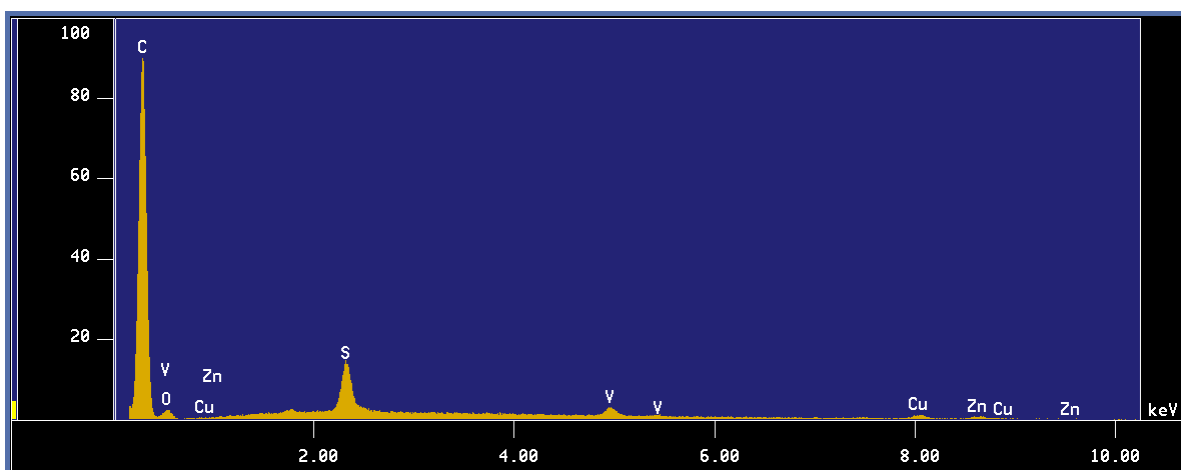
12. ANEXOS



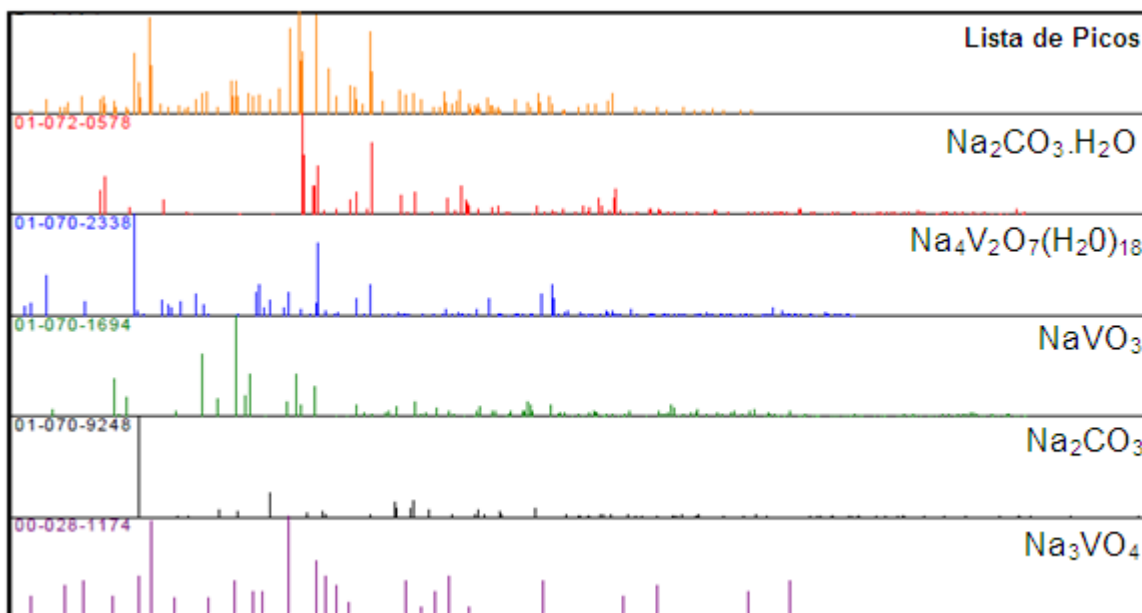
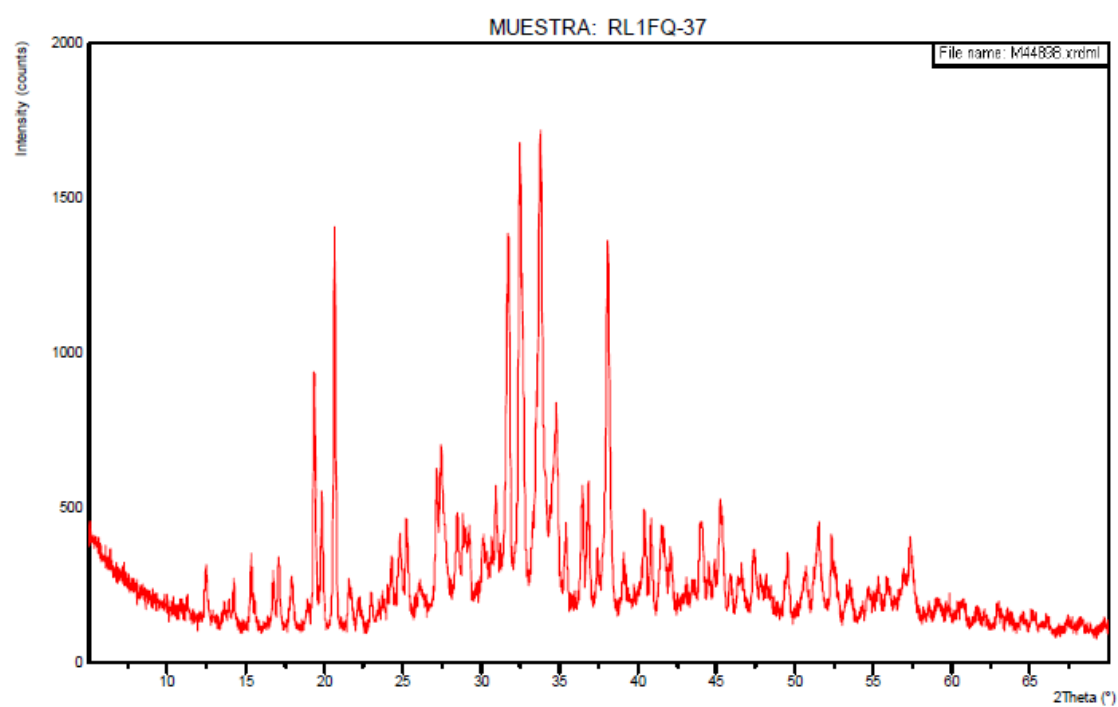
Anexo 1. Espectro de análisis por MEB-EDX para FQACV



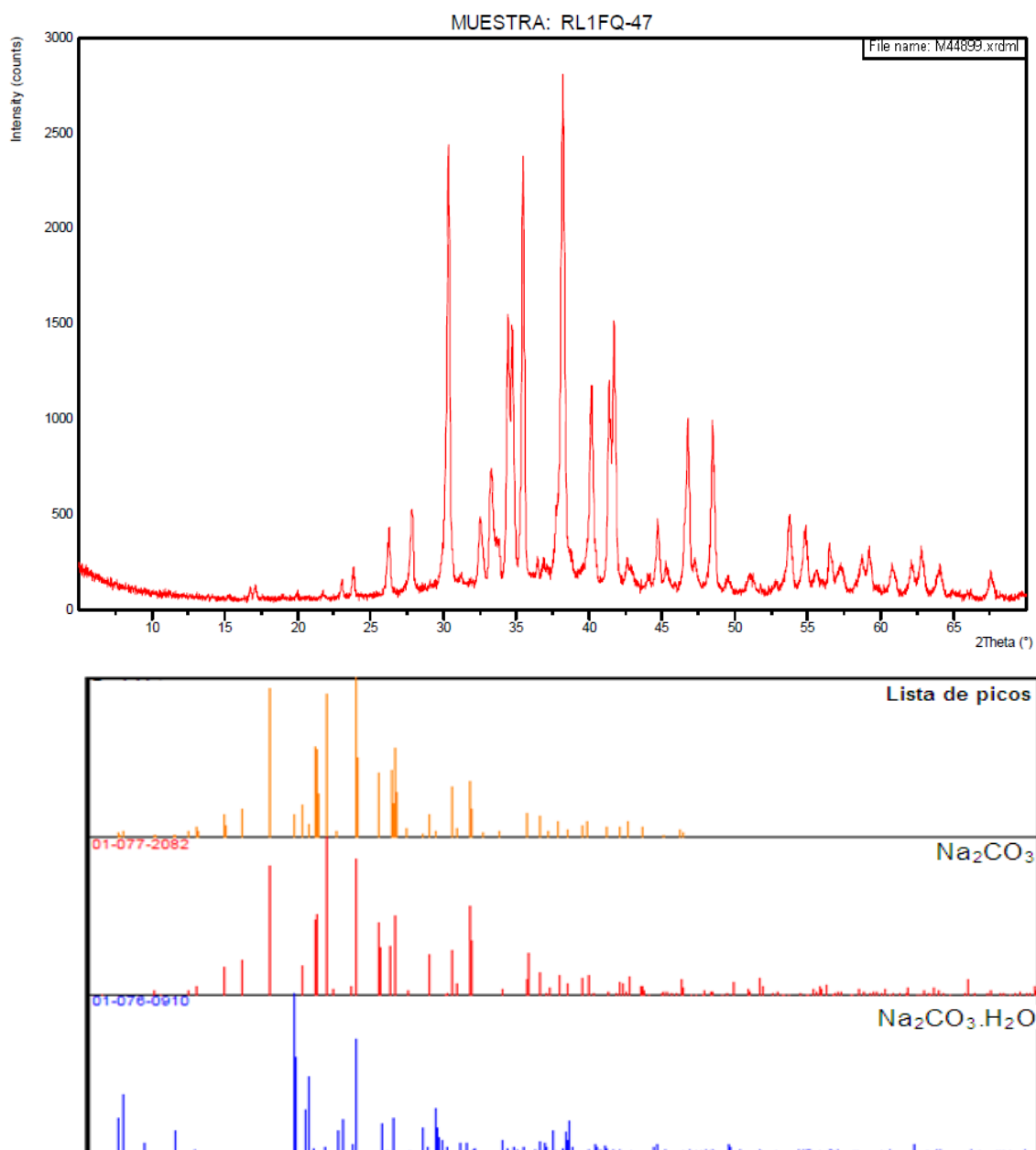
Anexo 2. Espectro de análisis por MEB-EDX para residuo sólido de reacción blanco (suspensión ácida de FQACV agitado 4 horas 45 minutos)



Anexo 3. Espectro de análisis por MEB-EDX para residuo sólido de reacción potencioestática (suspensión ácida de FQACV aplicando 1,3 V vs. SCE durante 4 horas agitando previamente 45 minutos)



Anexo 4. Difractograma obtenido mediante el análisis por DRX a sólido obtenido por evaporación de residuo líquido de aplicación de 1,87 V vs. SCE a FQACV en medio básico (NaOH 1M) y los compuestos identificados



Anexo 5. Difractograma obtenido mediante el análisis por DRX a sólido obtenido por evaporación de residuo líquido de aplicación de potencial de oxidación a FQACV lavado en ácido y colocado nuevamente a reaccionar en medio básico (NaOH 1M) y los compuestos identificados