

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL COQUE DE PETRÓLEO EN PRESENCIA
DE ESPECIES AZUFRADAS, GENERADAS ELECTROQUÍMICAMENTE, EN MEDIO
ALCALINO”**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Joselin Carolina
Mora Soares, para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, 2016

Yo Dr. José Daniel Martínez Valera, Investigador del Centro de Equilibrios en Solución de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela y el Lic. Erich Gustavo Salazar Cedeño, Investigador del Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización de PDVSA-INTEVEP.

Certificamos que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL COQUE DE PETRÓLEO EN PRESENCIA DE ESPECIES AZUFRADAS, GENERADAS ELECTROQUÍMICAMENTE, EN MEDIO ALCALINO”

Que presenta la Br. Joselin Carolina Mora Soares, para aspirar al título de Licenciada en Química, se realizó en el Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización de PDVSA-INTEVEP, bajo nuestra dirección, durante los años 2015 y 2016, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2016



Dr. José D. Martínez V.



Lic. Erich G. Salazar C.

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL COQUE DE PETRÓLEO EN PRESENCIA DE ESPECIES AZUFRADAS, GENERADAS ELECTROQUÍMICAMENTE, EN MEDIO ALCALINO", presentado por la Br. Joselin Carolina Mora Soares, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.



Dr. José D. Martínez V. (Química – UCV)

(Tutor)



Lic. Erich G. Salazar C. (PDVSA – Intevep)

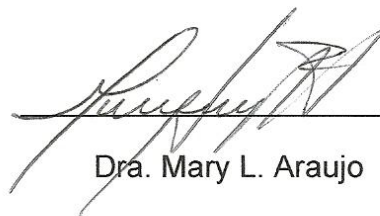
(Tutor)



Prof. Yohar Hernández

(Química – UCV)

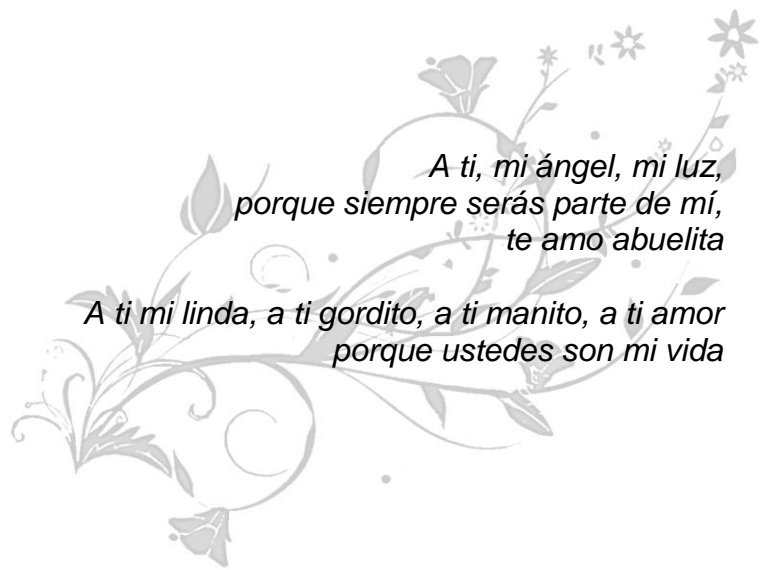
(Jurado)



Dra. Mary L. Araujo

(Química – UCV)

(Jurado)



AGRADECIMIENTOS

No existen palabras que puedan expresar cuan agradecida me siento con cada una de las personas que fueron parte de este camino, sin embargo les escribo un pequeño texto para que quede grabado hasta la posteridad lo importante que son para mí. A Dios agradezco cada día por permitirme vivirlo, es la mayor y la mejor virtud que nos puede brindar. A mis padres, los seres que iluminan mi camino, es indescriptible expresar la felicidad que me da tenerlos, son mi inspiración y mi fortaleza, ustedes son mi mejor ejemplo, no saben cuánto los amo, todo esto es por y para ustedes. Al mejor regalo de la vida, mi hermano, mi fuente de alegría, agradezco tus ocurrencias, tu sentido del humor y la complicidad que solo tengo contigo; espero poder ser un ejemplo para ti, así como tú también lo eres para mí, te amo. A Elder, por siempre creer que yo era capaz de lograrlo aun cuando la duda permanecía en mí, te agradezco por tu apoyo incondicional, por tu disposición en aprender química y por aumentar mi confianza; me hace muy feliz tenerte a mi lado.

A mi amada UCV, mi casa de estudios, la casa que vence y seguirá venciendo las sombras dentro de cada uno de aquellos que quieran aventurarse en el inolvidable camino que es vivir entre tus pasillos, facultades y aulas. En ti viví momentos únicos e inolvidables que jamás podrán borrarse.

A mis profesores, a los que nunca se les debería de olvidar la semilla que dejan en cada uno de nosotros, semilla que nos ayuda a crecer como personas y profesionales, son fuente de inspiración, sin ustedes llegar hasta aquí no sería posible.

Al profesor José Daniel, a quién conocí desde el inicio de mi carrera y lo considero como un excelente ejemplo de profesor universitario, de verdad fue un gran honor para mí compartir con usted durante mi ciclo de tesis, agradezco que siempre podía contar con su apoyo y palabras de aliento.

A mis compañeros Rodrigo, Antonio, Jessica, Melanie, Salvador, Luis Daniel y Víctor, que gran alegría y dicha habérmelos tropezado en este maravilloso viaje de la química, los aprecio tanto por cada momento compartido, y deseo que sean los mejores en el camino de la vida que decidan tomar. Gracias por llenar mis días de risas y por hacer único mi paso por la universidad.

A mis primos, Francesca, Nathaly, Katherine, Alicia, Anyi, Ela, Toia, Marilyn, Andreina, Jonathan, Jenny, y a mi hermanita Rita, gracias por siempre estar presente, por ser mi distracción, apoyo y alegría, por intentar comprender la química conmigo. Mi vida sin ustedes no sería lo mismo, agradezco a Dios por hacerlos parte de mi familia.

A PDVSA-Intevep agradezco por permitirme durante este último año realizar y culminar exitosamente mi trabajo especial de grado. Me siento profundamente agradecida con todas las personas que me ayudaron durante todo mi proceso de tesis, por sus palabras de aliento y sus críticas para hacerme crecer profesionalmente; a mi tutor Erich, por tu dedicación, paciencia y apoyo en todo este tiempo, por enseñarme y ayudarme a obtener el conocimiento necesario para realizar este proyecto, sin ti el resultado alcanzado no hubiera sido el mismo, gracias. De manera muy especial a María Eugenia y Omar, son para mí personas increíbles, los apreció mucho y espero conseguírmelos en el camino de la vida.

Gracias totales, sin ustedes, nada de esto habría sido posible.

**«You got one life to LOVE what you do»
“Tienes una sola vida para AMAR lo que haces”
The Script**

RESUMEN

Se presenta el estudio del comportamiento del coque de petróleo en presencia de especies azufradas en medio alcalino, generadas electroquímicamente mediante electrólisis potencioestáticas, a diferentes potenciales y tiempos de reacción; y a temperatura constante de 23 °C.

Para ello se realizó un estudio electroquímico por voltametría cíclica, de la solución de azufre en hidróxido de potasio, encontrándose tres picos anódicos y dos catódicos, asociados a la formación de iones polisulfuros como intermediarios solubles, y a la formación/redisolución de azufre y de óxido de platino, depositados sobre la superficie del electrodo.

Se llevaron a cabo electrólisis potencioestáticas por dos vías; reacción directa, que consiste en realizar la perturbación electroquímica a la solución de azufre en KOH con el coque de petróleo, y reacción indirecta, donde la perturbación de potencial se realiza solo a la solución de azufre en KOH y al culminar se deja en contacto con el coque a circuito abierto. Las muestras de coque obtenidas fueron caracterizadas por análisis elemental, microscopia electrónica de barrido acoplado un detector de energía dispersiva de rayos X, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, adsorción de CO₂, titulaciones Boehm y análisis termogravimétrico acoplado a un cuadrupolo de masas.

Se determinó que las muestras en contacto con las especies de azufre generadas electroquímicamente, ya sea por vía directa o indirecta, presentaron un incremento del contenido de azufre en su superficie y no en la matriz del coque; el cual se encuentra depositado en los microporos del material como azufre elemental, generando una disminución de su área superficial; se determinó además que el tratamiento electroquímico empleado, otorgó una leve acidez a la superficie de las muestras de coque.

Palabras claves: coque de petróleo, azufre, electroquímica, modificación superficial.

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	XII
LISTA DE ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS	XV
CAPÍTULO I	1
<i>INTRODUCCIÓN</i>	1
<i>OBJETIVOS</i>	3
<i>ANTECEDENTES</i>	4
CAPÍTULO II	8
<i>MARCO TEÓRICO</i>	8
1. COQUE DE PETRÓLEO	8
1.1. Coquización.....	9
1.1.1. Coquización retardada	10
1.1.2. Coquización fluida	10
1.1.3. Flexicoquificación	11
1.2. Clasificación del coque de petróleo	11
1.2.1. Coque aguja	12
1.2.2. Coque esponja	12
1.2.3. Coque perdigón	13
2. AZUFRE	13
2.1. Azufre en fase acuosa	16
3. ELECTROQUÍMICA.....	17
3.1. Celdas Electroquímicas	17

3.2. Electrólisis	19
3.3. Voltametría Cíclica.....	19
4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	21
4.1. Espectrometría de absorción molecular ultravioleta-visible	21
4.2. Análisis elemental.....	21
4.3. Microscopía electrónica de barrido	22
4.4. Análisis textural mediante adsorción por CO ₂ a 273 K	22
4.5. Titulaciones Boehm	23
4.6. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.....	24
4.7. Análisis termogravimétrico.....	25
CAPÍTULO III	27
<i>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</i>	<i>27</i>
1. Reactivos	27
2. Instrumentos	28
3. Procedimiento experimental	29
3.1. Lavado del azufre elemental.....	29
3.2. Preparación de la solución de azufre en hidróxido de potasio.....	30
3.3. Estudio voltamétrico de la solución de azufre en hidróxido de potasio.....	31
3.4. Pretratamiento de la muestra de coque de petróleo	32
3.5. Reacciones directas	33
3.6. Reacciones indirectas.....	34
3.7. Caracterización de las soluciones de azufre en hidróxido de potasio y de las muestras de coque de petróleo.....	35

3.7.1. Espectrometría de absorción molecular UV–Visible.....	35
3.7.2. Análisis elemental	36
3.7.3. Microscopía electrónica de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (SEM–EDS)	36
3.7.4. Análisis textural mediante adsorción por CO ₂ a 273 K.....	36
3.7.5. Titulaciones Boehm.....	37
3.7.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	37
3.7.7. Análisis termogravimétrico acoplado a un cuadrupolo de masas (TGA–MS).....	38
CAPÍTULO IV	39
<i>RESULTADOS Y ANÁLISIS</i>	39
1. Evaluación del comportamiento electroquímico de la solución de azufre en hidróxido de potasio.....	39
2. Modificación de coque de petróleo en presencia de especies de azufre generadas electroquímicamente.....	48
CAPÍTULO V	66
<i>CONCLUSIONES</i>	66
<i>RECOMENDACIONES</i>	67
BIBLIOGRAFÍA	68
ANEXOS	78
A. Evaluación por voltametría cíclica del blanco de KOH.....	78
B. Caracterización por análisis elemental	80
C. Caracterización por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	81

D. Caracterización por análisis termogravimétrico acoplado a un detector de masas (TGA-MS)	84
E. Análisis textural mediante adsorción de CO ₂	85
F. Caracterización por titulaciones Boehm	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular propuesta para el coque retardado.....	8
Figura 2. Clasificación de los tipos de coque de petróleo a partir de sus procesos de producción	12
Figura 3. Clasificación del coque de petróleo según su morfología o forma física. a) coque aguja. b) coque esponja. c) coque perdigón	13
Figura 4. Resumen esquemático de los estados de oxidación y potenciales estándar de especies azufradas en medio básico.....	16
Figura 5. Representación de un voltograma cíclico reversible	20
Figura 6. Fundamento de fotoemisión de la técnica de XPS.....	25
Figura 7. Montaje experimental del lavado de azufre en agitación mecánica	30
Figura 8. Montaje experimental del sistema de calentamiento con reflujo para la preparación de la solución de azufre en KOH	31
Figura 9. Montaje experimental de la celda electroquímica	32
Figura 10. Montaje experimental de la reacción directa	34
Figura 11. Montaje experimental de la reacción indirecta	35
Figura 12. Voltograma cíclico de la solución de azufre 0,01 % en KOH 1 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s y ventana de potencial de -0,90 a 0,70 V	40
Figura 13. Voltograma cíclico de la solución de azufre 0,01 % en KOH 1 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s y ventana de potencial de -0,90 a -0,28 V.....	41
Figura 14. Voltograma cíclico de la solución de azufre 0,01 % en KOH 1 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s y ventana de potencial de -0,90 a 0,0 V	42
Figura 15. a) Capa de azufre depositada sobre el electrodo de platino. b) Espectro de EDS y análisis semi-cuantitativo	43

Figura 16. Gráfico de densidad de corriente vs. la raíz de la velocidad de barrido para el segundo pico de oxidación y el pico de reducción	44
Figura 17. Voltagramas cíclicos (dos ciclos consecutivos) de la solución de azufre 0,01 % en KOH 1 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s	46
Figura 18. Voltagramas cíclicos (dos ciclos consecutivos) de la solución de azufre $0,50 \times 10^{-3}$ % en KOH 1 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s	47
Figura 19. Espectros de UV-Visible del blanco de S + KOH, las soluciones después de las electrólisis a diferentes potenciales y del contacto con el coque.	52
Figura 20. Relaciones de azufre-carbono S/C determinadas por SEM-EDS del coque sin tratar y las muestras de modificadas.....	53
Figura 21. a) Fotografía ampliada de la superficie de la muestra tratada por vía directa con una electrólisis de 22 horas a 0,18 V vs Hg/HgO. b) Distribución de azufre en la superficie. c) Espectro de EDS	53
Figura 22. Relaciones azufre-carbono (S/C) determinadas por XPS del coque sin tratar, blancos químicos y muestras tratadas por: a) vía directa y b) vía indirecta	55
Figura 23. Espectros de azufre obtenidos por XPS, para el coque de petróleo sin tratar, el blanco químico de 22 horas y la muestra tratada por vía directa con una electrólisis de 22 horas a 0,18 V vs Hg/HgO.....	56
Figura 24. Deconvolución del espectro de XPS de azufre, de la muestra tratada por vía directa con electrólisis de 22 horas a 0,18 V vs Hg/HgO	57
Figura 25. Perfiles de evolución del coque sin tratar y muestra tratada por vía directa con electrólisis de 22 horas a 0,18 V vs Hg/HgO: a) CO ₂ . b) SO ₂	60
Figura 26. Perfiles de evolución de O ₂ y SO ₂ de la muestra tratada por vía directa con electrólisis de 22 horas a 0,18 V vs Hg/HgO	61

Figura 27. Deconvolución del perfil de evolución de SO ₂ de la muestra tratada por vía directa con electrólisis de 22 horas a 0,18 V vs Hg/HgO.....	61
Figura 28. Área superficial y tamaño promedio de poro determinados mediante adsorción de CO ₂ a 273 K.....	64
Figura 29. Área superficial y volumen de microporos determinados mediante adsorción de CO ₂ a 273 K.....	65
Figura A-1. Voltagrama cíclico de un electrodo de platino en KOH 1 M, a una velocidad de barrido de 50 mV/s y ventana de potencial de -0,90 a 0,70 V vs Hg/HgO	79
Figura B-1. Relaciones azufre-carbono (S/C) determinadas por análisis elemental del coque sin tratar y las muestras modificadas	80
Figura C-1. Espectro de XPS de la muestra tratada por vía directa con una electrólisis de 22 horas al potencial de 0,18 V vs Hg/HgO.....	81
Figura C-2. Espectros XPS en la zona de azufre del coque sin tratar, los blancos químicos y las muestras tratadas por a) vía directa y b) vía indirecta.....	82
Figura C-3. Relaciones oxígeno-carbono (O/C) determinadas por XPS del coque sin tratar, blancos químicos y muestras tratadas por: a) vía directa y b) vía indirecta	83
Figura D-1. Perfiles de evolución de O ₂ , para el coque sin tratar y la muestra tratada por vía directa con una electrólisis de 22 horas a 0,18 V vs Hg/HgO	84
Figura E-1. Área superficial determinada por adsorción de CO ₂ a 273 K, según el modelo matemático	85
Figura F-1. Acidez Brønsted determinada por titulaciones Boehm.....	86

LISTA DE ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
SEM-EDS	Microscopía electrónica de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X
TGA-MS	Análisis termogravimétrico acoplado a un cuadrupolo de masas
VC	Voltametría cíclica
CP	Coque de petróleo
D	Reacción por vía directa
I	Reacción por vía indirecta
E	Potencial
te	Tiempo de electrólisis
tc	Tiempo de contacto con el coque
BQ	Blanco químico
BE	Blanco electroquímico
J	Densidad de corriente
v	Velocidad de barrido
V	Voltios
K	Kelvin

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El coque de petróleo es un subproducto generado en los procesos de conversión profunda: coquificación retardada, coquificación fluida y flexicoquificación [1], y es definido como un sólido negro, carbonoso y amorfo, cuya composición depende tanto del proceso de conversión del crudo, como de la naturaleza de la alimentación [2].

El coque de petróleo es además, un material poco reactivo, de poca área superficial, con presencia de microporos y estructura micrográfica; lo cual dificulta su empleo, hasta el punto de ser usado como materia prima en la producción de energía y materiales (empleando procesos de gasificación, combustión o calcinación). Sin embargo, el uso del coque de petróleo como fuente de energía podría ser restringido debido a regulaciones ambientales por la generación de gases contaminantes [3].

Hoy en día, el coque de petróleo se utiliza principalmente como combustible para la generación de energía y electricidad, en la industria del cemento, en la fabricación de electrodos de grafito y carbono usados en la industria de aluminio y acero y, como reductor del proceso de fabricación de hierro [2,4].

Se espera un aumento en la producción de coque de petróleo como resultado de la ampliación de la infraestructura para el mejoramiento de crudo pesado a nivel mundial [4]. Venezuela produce actualmente unas 20.000 toneladas diarias de coque de petróleo retardado y se estima un incremento en aproximadamente 30.000 toneladas diarias en el futuro por el mejoramiento y refinación de los crudos [2].

Una forma de aumentar el valor del coque de petróleo puede darse a través de la funcionalización superficial con grupos oxigenados u otros heteroátomos como

nitrógeno, azufre, halógenos, lo que permitiría la modificación y activación del sólido para producir materiales de mayor utilidad [5].

Actualmente PDVSA-Intevep enfoca esfuerzos en el desarrollo de vías químicas para la modificación superficial de coque de petróleo, las cuales generalmente emplean temperaturas y presiones relativamente altas, y medios reactivos de acidez considerable [6]; sin embargo, la funcionalización electroquímica de materiales de carbono ha despertado un gran interés científico ya que pueden ser aplicados in situ, se pueden ejecutar a temperatura ambiente, presión atmosférica y sin el uso de ácidos concentrados, las condiciones de reacción se pueden reproducir con gran precisión y son selectivas [6–8].

Las principales aplicaciones reportadas para materiales carbonosos funcionalizados con azufre son como neutralizador de ácidos en aguas residuales, eliminación de metales pesados [9], captura de vapores de mercurio [10], absorción de fenoles [11], adsorbente de gas natural (metano) [12], catalizador de grafitización [13], electrocatalizadores para celdas de combustible [14], electrodos en condensadores electroquímicos de doble capa [15], entre otros.

Con el objeto de contribuir con el desarrollo científico de nuestro país y darle valor agregado al coque de petróleo venezolano, se realizó el estudio del comportamiento del coque de petróleo en presencia de especies azufradas en medio alcalino, generadas electroquímicamente a potenciales controlados; para promover modificaciones superficiales.

OBJETIVOS

General

Evaluar la reactividad del coque de petróleo con especies de azufre disueltas en medio alcalino, mediante oxidaciones y reducciones controladas, para promover posibles modificaciones superficiales del coque de petróleo con grupos funcionales azufrados.

Específicos

1. Definir el comportamiento electroquímico de una solución de azufre en hidróxido de potasio, mediante voltametría cíclica usando platino como electrodo de trabajo, a temperatura ambiente; con el fin de establecer parámetros característicos de las especies electroactivas de azufre en la solución alcalina.
2. Estudiar la posible modificación superficial, vía directa, de coque de petróleo en presencia de especies azufradas en hidróxido de potasio, mediante electrólisis potencioestática, variando el potencial aplicado y el tiempo de reacción, para proponer esquemas emergentes de tratamiento del coque de petróleo venezolano.
3. Estudiar la posible modificación superficial, vía indirecta, de coque de petróleo en presencia de especies azufradas en hidróxido de potasio, generadas electroquímicamente, mediante electrólisis potencioestática, variando el potencial aplicado y el tiempo de reacción, para proponer esquemas emergentes de tratamiento del coque de petróleo venezolano.
4. Evaluar los coques obtenidos, mediante diferentes técnicas de caracterización como, análisis elemental, área superficial por adsorción de CO₂, microscopia electrónica de barrido, entre otras, para constatar posibles modificaciones superficiales del coque de petróleo con especies azufradas.

ANTECEDENTES

Molina, E. [5] reportó la funcionalización superficial de coque de petróleo empleando oxidantes en fase líquida; para ello, realizó un reflujo del coque de petróleo con ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) a diferentes temperaturas y tiempos de reacción; determinando por titulaciones Boehm un aumento de la funcionalización superficial ácida del coque, a condiciones de reacción de 8 horas y $90\text{ }^\circ\text{C}$. A través de los análisis realizados por espectroscopia de fotoelectroelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), pudo concluir que el tratamiento con H_2SO_4 genera un aumento de la funcionalización superficial oxigenada del coque de petróleo con un incremento de 17 a 26 % de los grupos funcionales respecto al material original; que el H_2SO_4 adiciona grupos SO_x a la superficie del material carbonoso, en forma de ácidos sulfónicos, sulfóxidos y/o sulfonas; y que la funcionalización tipo CO_x se debe a grupos funcionales como ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles, que le confieren naturaleza ácida al coque, además esta funcionalización se encontró en mayor proporción con respecto a las otras especies; debido a que el contenido inicial de carbón en el coque de petróleo es mucho mayor, que el resto de los heteroátomos (S y N).

Talavera, W. [16] evaluó el efecto del material anódico en el electrotratamiento de suspensiones acuosas de coque de petróleo; a través de diferentes técnicas electroquímicas realizadas a una mezcla de coque de petróleo con ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 M, usando como electrodos de trabajo rutenio soportado en platino Pt/Ru, rodio soportado en platino Pt/Rh y platino soportado en platino Pt/Pt, contraelectrodo de Pt y electrodo de calomel saturado como referencia, demostrando por titulaciones Boehm, que es posible alcanzar una funcionalización ácida en muestras de coque de petróleo por vía electroquímica.

Szynkarczuk, J. y col. [17] estudiaron las reacciones redox de iones hidrosulfuro en electrodos de platino; para ello realizaron experimentos de voltametría cíclica de soluciones 1 mM de Na₂S en Na₂B₂O₇ (electrolito de soporte) a pH 9,3; usando platino como electrodo de trabajo y secundario, y electrodo de calomel saturado como referencia. Demostraron que aumentando la ventana de potencial anódica se favorecía la formación de la capa de azufre sobre la superficie del electrodo producto de la oxidación de los iones hidrosulfuros (HS⁻) y polisulfuros (S_n²⁻), que daba como resultado un pico anódico definido y un aumento del pico catódico por reducción de dicha capa; concluyendo que la reacción anódica es complicada y que ocurre en presencia de intermediarios solubles.

En un segundo estudio **Szynkarczuk, J. y col. [18]** utilizando espectroscopia de impedancia electroquímica con electrodos de trabajo y secundario de platino y de calomel saturado como referencia, en una solución 1 M de Na₂S en 1 M de NaOH; y cronocoulombimetría a soluciones de 1 mM de Na₂S en Na₂B₂O₇; determinaron que en la reacción de oxidación del ion hidrosulfuro (HS⁻) para producir azufre elemental (S⁰) (ecuación 1), se forman iones intermediarios solubles de polisulfuros (S_n²⁻), los cuales dependen del pH. Las especies S⁰ y S²⁻ decrecen con el incremento de la basicidad; en el intervalo de pH de 7 a 14 predomina la especie S₄²⁻, a pH 9 y 13 la especie predominante es S₅²⁻, mientras que a pH 6,8 prevalece S₂²⁻. También determinaron que procesos químicos acoplados y un potencial catódico, eliminan la capa de azufre del electrodo de platino; además, que a potenciales anódicos suficientemente altos para producir oxígeno, las burbujas limpian parte de la capa de azufre depositada sobre la superficie del electrodo.



Ahern, A. y col. [19] estudiaron la electroquímica del azufre en sistemas de almacenamiento de energía, utilizando voltametría cíclica para investigar el proceso de deposición del azufre en electrodos de oro en una solución 12 mM de Na_2S en 0,5 M de NaOH + 0,5 M de KOH a 35 °C; obteniendo que los iones polisulfuros se oxidan a azufre elemental, el cual precipita sobre el electrodo. Determinaron que a valores de sobrepotencial anódicos hay dos procesos, el primero involucra las especies polisulfuros en solución, mientras que el segundo se debe a la deposición de azufre que produce pasivación del electrodo; la reacción catódica implica un sobrepotencial considerable para poder reducir la capa pasiva sobre el electrodo.

Puentes, Z. y col. [20] realizaron un estudio sobre la caracterización electroquímica de especies iónicas azufradas disueltas en KOH a concentraciones de 0,1 y 1,0 M, y a varias temperaturas (70, 80 y 90 °C), empleando la técnica de voltametría cíclica. El arreglo experimental empleado estuvo compuesto por una celda de tres electrodos, usando platino como electrodo de trabajo y secundario y un electrodo de mercurio/óxido de mercurio (Hg/HgO) como referencia; obtuvieron que el pico de oxidación es debido a la transformación de especies azufradas que conllevan a la formación de una película delgada sobre la superficie del electrodo y que el pico de reducción está asociado a la redisolución de dicha capa; además que el pico de oxidación es bastante ancho, lo cual indica que existe una mezcla de especies iónicas azufradas o varias de reacciones electroquímicas implicadas, también determinaron que al aumentar la concentración de azufre los valores de densidad de corriente también aumentan, y que al variar la velocidad de barrido, existe un desplazamiento del potencial de los picos anódicos y catódicos, concluyendo que los procesos de transferencia electrónica pueden ser lentos o rápidos según la especie azufrada que se reduce u oxida.

Liang, C. y col. [21] sintetizaron un material de carbono con azufre, para ello realizaron una activación a un carbón mesoporoso con hidróxido de potasio (KOH), otorgándole microporosidad, sin deterioro de la estructura original. El azufre elemental se incorporó en los microporos por infiltración en fase líquida de la solución de disulfuro de carbono (CS_2), esta infiltración se llevó a cabo a través de un procedimiento de impregnación/secado repetitiva. El disulfuro de carbono se evaporó en la campana. Los compuestos resultantes fueron caracterizados por análisis termogravimétrico, área superficial mediante adsorción de N_2 y microscopia electrónica de barrido de alta resolución. Determinaron que el azufre localizado en los microporos se evapora más lento que el azufre presente en los mesoporos del carbón, debido a la fuerte adsorción que ejercen en los microporos; esta inserción de azufre produce una disminución del volumen de poros y del área superficial con respecto al material activado con KOH; y confirmaron que el material modificado no presenta diferencias morfológicas distinguibles con respecto al carbón original.

1. COQUE DE PETRÓLEO

El coque de petróleo es un sólido de color negro, compuesto mayoritariamente por carbono, además de heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno, y de metales como vanadio y níquel, entre otros (Tabla 1), tal y como se ilustra en la Figura 1, para una molécula representativa de coque retardado venezolano. Se caracteriza además por tener un bajo contenido de cenizas, un alto poder calorífico, ser insoluble, poca área superficial, bajo costo y alta disponibilidad. El coque de petróleo verde se produce en las plantas de coquificación, cuyo funcionamiento se basa en el proceso de craqueo térmico de residuos pesados de petróleo [1].

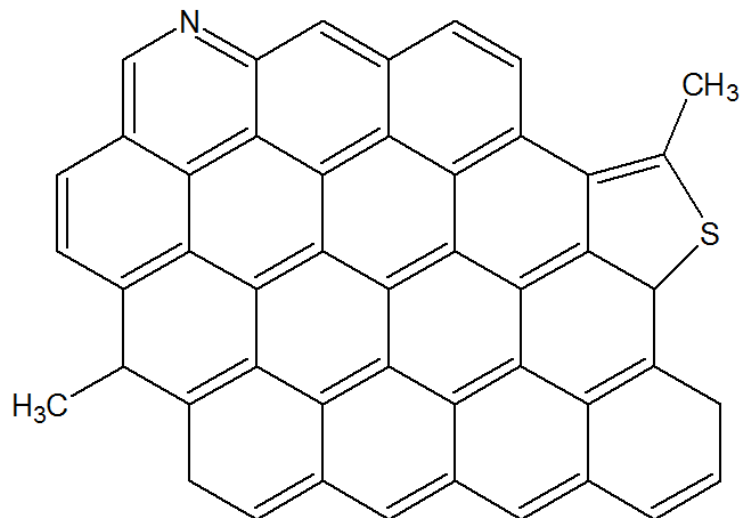


Figura 1. Estructura molecular propuesta para el coque retardado [5]

Tabla 1. Composición química aproximada del coque de petróleo verde [22]

Elemento	% Peso
Carbono	88,7
Hidrógeno	3,4
Nitrógeno	1,2
Oxígeno	1,8
Azufre	4,7
Metales	0,2
Relación S/C	0,021

Existen muchos tipos de coque de petróleo dependiendo del proceso del cual se generan, las condiciones de operación y de las propiedades de la alimentación [23]. Estos factores definen la calidad final del coque de petróleo, influyendo directamente en su composición química, en particular, en los niveles de carbono, azufre, metales y volátiles; así como en sus propiedades estructurales [2].

1.1. Coquización

La coquización es una forma enérgica de craqueo térmico utilizada para obtener gasolina de destilación directa y diversas fracciones de destilación intermedia, que se utilizan como materiales para craqueo catalítico. Por este proceso, el hidrógeno de la molécula de hidrocarburo se reduce de forma tan completa, que el residuo es una forma de carbono casi puro, denominado *coque*. Los procesos de coquización más comunes son la retardada, la fluida y la flexicoquificación; donde más del 90 % de la producción de coque mundial proviene de la coquificación retardada [1,24], y dependiendo del mecanismo de reacción, el tiempo, la temperatura y el crudo de partida, producen tres tipos de coque: coque retardado, coque fluido y flexicoque, respectivamente [25].

1.1.1. Coquización retardada

En la coquización retardada, primero se carga el material en un fraccionador o columna de fraccionamiento, para separar los hidrocarburos más ligeros. El material pesado pasa al calentador u horno de coquización y se calienta a altas temperaturas y a bajas presiones para evitar así la coquización prematura en los tubos del calentador. La mezcla de líquido y vapor se bombea desde el calentador a uno o más tambores de coque, donde el material caliente permanece aproximadamente 24 horas (retardo) a bajas presiones hasta que se descompone en productos más ligeros. Cuando el coque alcanza un nivel predeterminado en un tambor, el flujo se desvía a otro tambor para mantener la continuidad de la operación [25].

1.1.2. Coquización fluida

La coquización fluida es un proceso de lecho móvil que opera a presiones menores y temperaturas más altas que la coquización retardada. En la coquización fluida se efectúa un craqueo térmico utilizando el calor transferido de las partículas de coque calientes recicladas a la carga situada en un reactor. El coque de la reacción entra en un tambor de compensación y se eleva hasta un alimentador y fraccionador, en donde se separan las partículas de coque más grandes. El coque restante cae en el precalentador del reactor para ser reciclado con la carga. El proceso es automático, dado que hay un flujo continuo de coque y carga de residuo de vacío, y la coquización tiene lugar tanto en el reactor como en el tambor de compensación [25].

1.1.3. Flexicoquificación

El proceso de flexicoquificación es una extensión del proceso de coquización fluida, donde se produce sólo el 2 % en peso de coque, por lo tanto la mayor parte del coque se utiliza para calentar la alimentación. Un lecho fluidizado se añade al proceso que actúa como un gasificador en el que se inyectan vapor y aire para producir gas de síntesis. El gasificador que opera a 816 – 982 °C, produce coque caliente que queda después de la combustión. Este coque fluye en el recipiente de medio, que actúa como un intercambiador de calor, para calentar el coque frío procedente del reactor (a 59 °C). El funcionamiento del reactor es el mismo que el de coquización fluida [26].

1.2. Clasificación del coque de petróleo

El coque de petróleo puede clasificarse como coque verde o calcinado. El coque calcinado se produce cuando el coque verde se trata a temperaturas altas (desde 1200 hasta 1350 °C). El coque verde puede ser producido por los tres procesos de coquización: retardado, fluido o flexicoquificación. Dependiendo de su forma física, el coque verde producido por coquización retardada también puede clasificarse como aguja, esponja o perdigón [25,26], representado de manera esquemática en la Figura 2.

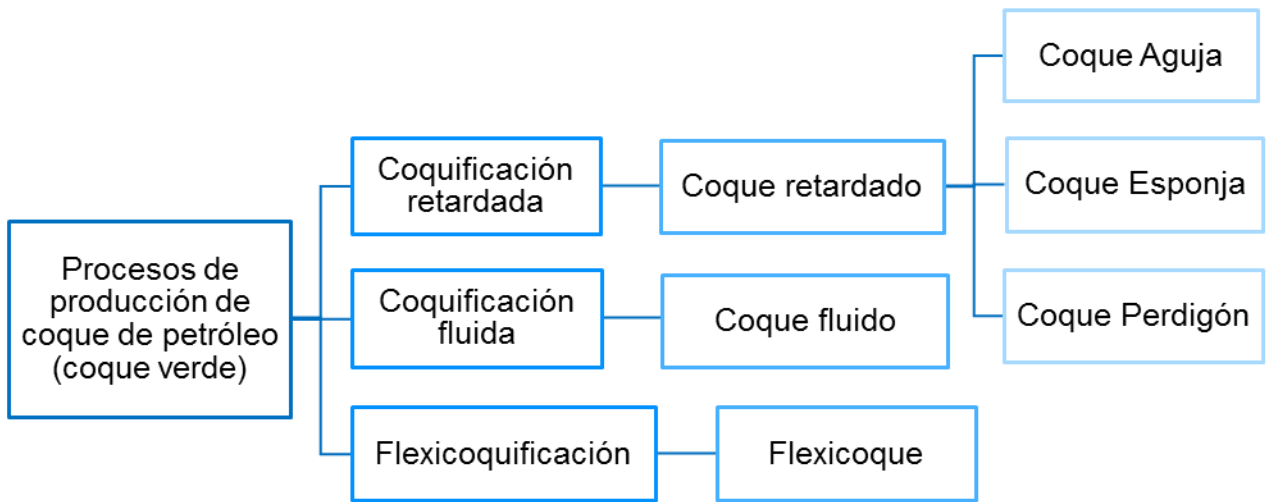


Figura 2. Clasificación de los tipos de coque de petróleo a partir de sus procesos de producción

1.2.1. Coque aguja

El coque aguja aparece como estructuras circulares de color gris plateado (Figura 3a) y se deriva de materiales de alimentación con alto contenido de hidrocarburos aromáticos [26]. Su dureza es debido a su masa densa, formada con una estructura de hilos de carbono o agujas, orientadas en una sola dirección. Se usa principalmente, para la fabricación de electrodos de grafito de gran diámetro utilizados para la producción de acero [1].

1.2.2. Coque esponja

El coque esponja es la forma más común de coque verde y tiene una apariencia macroscópicamente amorfo (Figura 3b). Visiblemente, tiene un color negro mate y una consistencia porosa con paredes y poros que varían en tamaño [26]. Se produce a partir de residuos de vacío de baja a moderada concentración de asfaltenos. El coque producido a partir de una planta de coquización retardada es

conocido como coque verde esponja. Se compone principalmente de carbono, pero también contiene 10 a 15 % de hidrocarburos volátiles [1]. Se utiliza directamente como combustible o puede ser calcinado para la fabricación de ánodos empleados en la industria del aluminio [2].

1.2.3. Coque perdigón

El coque perdigón posee forma de esferas duras y pequeñas (Figura 3c), y se produce cuando el contenido de asfáltenos en el material de alimentación es alto y/o cuando la temperatura del tambor es demasiado alta [24]. La formación de coque perdigón se puede suprimir mediante el aumento de la presión de coquización retardada y/o la relación de reciclado [1]. Su uso principal es como combustible [2].

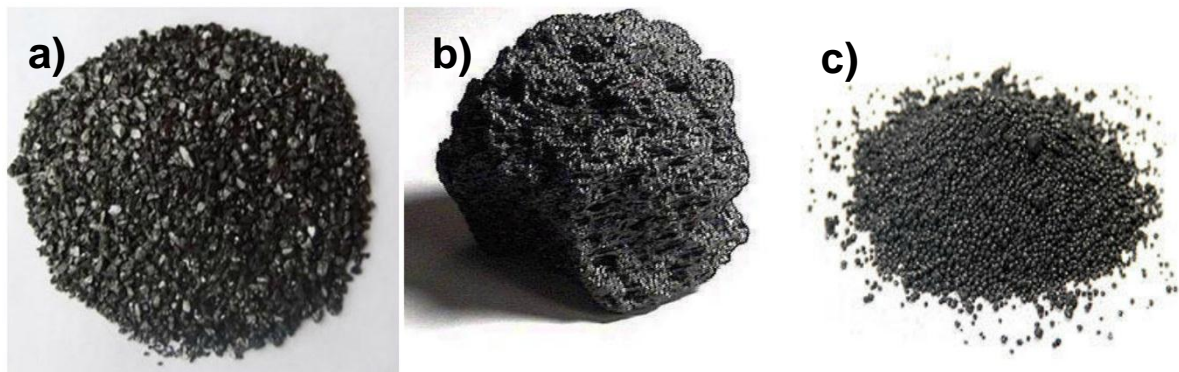


Figura 3. Clasificación del coque de petróleo según su morfología o forma física.

a) coque aguja. **b)** coque esponja. **c)** coque perdigón

2. AZUFRE

El azufre es un elemento no metálico de color amarillo, perteneciente al grupo 16 de la tabla periódica [27]. El azufre elemental puede simbolizarse como S^0 , debido a su

estado de oxidación; sin embargo, su fórmula correcta es S_8 [28]. La tendencia de los átomos de azufre a combinarse con otros átomos de azufre puede atribuirse a la facilidad con que estos comparten electrones para alcanzar la configuración electrónica del argón. Con base a la configuración electrónica de los átomos de azufre ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$) se puede predecir, que éste alcanza fácilmente un estado de oxidación -2 ganando dos electrones por átomo. Lo cual se confirma por la existencia de sulfuros iónicos que contiene iones S^{2-} y por la existencia de compuestos covalentes que contiene azufre con índice de oxidación -2, como el H_2S [29].

El azufre posee diversos usos donde el principal es la fabricación de ácido sulfúrico (que a su vez se usa en la fabricación de fertilizantes, explosivos, detergentes, pinturas, plásticos, en tratamiento de aguas residuales, en baterías de plomo para automóviles, etc.), también puede ser usado como pesticida y fungicidas, en el vulcanizado de caucho, para la fabricación de fósforos, además posee algunas aplicaciones en la industria cosmética y farmacéutica, entre otros [30].

Existen varias formas alotrópicas del azufre, siendo las más importantes las formas, rómbica y la monoclinica. El azufre rómbico es la forma estable hasta $96\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la que el azufre monoclinico pasa a ser el más estable, hasta llegar al punto de fusión a $119\text{ }^\circ\text{C}$. Tanto el azufre rómbico como el azufre monoclinico están formados por unidades S_8 [29]. A temperaturas ligeramente superiores al punto de fusión, el azufre fundido es un líquido amarillo que contiene anillos S_8 (como en la forma sólida). A unos $160\text{ }^\circ\text{C}$, los átomos de azufre forman cadenas y el líquido se vuelve más viscoso y de color marrón oscuro. El vapor de azufre contiene una mezcla de moléculas de S_2 , S_4 , S_6 y S_8 [27].

El comportamiento electroquímico de azufre en los metales es de interés en varias áreas, como por ejemplo, en el procesamiento de petróleo crudo y gas natural, y en el campo de la electrocatálisis. La electroquímica de soluciones de sulfuros y polisulfuros acuosas es bastante compleja debido a: (i) los diferentes equilibrios de

polisulfuros que existen en solución, (ii) la deposición de una capa de pasivación de azufre durante la electro-oxidación y (iii) la sensibilidad de las soluciones a la temperatura y cambios de pH [28].

La complejidad de la química del azufre se origina a partir de los muchos estados de oxidación que el azufre puede asumir. En la Tabla 2, se muestran los nueve estados de oxidación del azufre. La mayoría de ellos juegan un papel importante en sistemas acuosos en el que se producen las reacciones redox [31].

Tabla 2. Estados de oxidación del azufre en compuestos comunes [31]

Estados de oxidación	Compuestos
-2	Sulfuro de hidrógeno (H_2S), ion sulfuro de hidrógeno (HS^-), ion sulfuro (S^{2-})
-1	Disulfuro de hidrógeno (H_2S_2), disulfuro (S_2^{2-})
0	Azufre elemental (S_n), polisulfuros orgánicos ($\text{R-S}_n\text{-R}$)
+1	Diclorodisulfuro (Cl-S-S-Cl)
+2	Dicloro de azufre (SCl_2), sulfoxilato (SO_2^{2-})
+3	Ditionito ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$)
+4	Dióxido de azufre (SO_2), sulfito (SO_3^{2-})
+5	Ditionato ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$), sulfonato (RSO_3^-)
+6	Trióxido de azufre (SO_3), sulfato (SO_4^{2-}), peroxisulfato (SO_5^{2-})

Se muestra a continuación, un resumen esquemático de las especies azufradas generadas electroquímicamente en medio básico (Figura 4) con sus potenciales estándar.

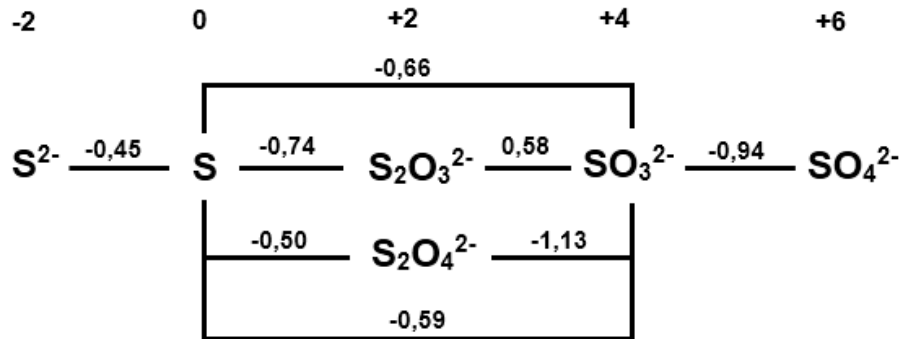
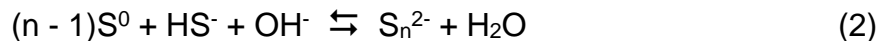


Figura 4. Resumen esquemático de los estados de oxidación y potenciales estándar de especies azufradas en medio básico [32]

2.1. Azufre en fase acuosa

El azufre elemental, en presencia de HS^- disuelto, produce los polisulfuros aniónicos (S_n^{2-}). En soluciones neutras y de mediana alcalinidad se reporta la predominancia de especies S_6^{2-} , S_5^{2-} y S_4^{2-} , en medios extremadamente alcalinos ($pH > 14$) las especies reportadas son S_3^{2-} y S_2^{2-} y, en soluciones ácidas los iones polisulfuros no son estables. La reacción de transformación del azufre sólido se lleva a cabo sobre la superficie de los granos de azufre y se ha reportado que la presencia de los iones polisulfuros autocatalizan la disolución del azufre granular elemental según la reacción química en equilibrio [28]:



La solución que resulta de calentar a temperaturas menores de 150 °C el azufre elemental en medio básico, es de color amarillo, lo que indica la presencia de iones polisulfuros S_n^{2-} ($n = 2-5$, etc.). Con el aumento de la temperatura y el tiempo, la solución pierde su color, por degradación de los polisulfuros, ya que son térmicamente inestables. Cuando el pH es inferior a 7, la reacción redox o desproporción de azufre es

muy lenta. La reacción de azufre en fase acuosa es compleja y de múltiples etapas según la temperatura y el pH de la solución [33].

Los polisulfuros (S_n^{2-}) presentan absorción en el UV entre de 285 y 400 nm. Los iones S_2^{2-} absorben una longitud de onda de 358 nm, S_3^{2-} en un rango entre 423 - 303 nm, S_4^{2-} entre 370 - 302 nm y S_5^{2-} entre 375 - 298 nm [34–35].

3. ELECTROQUÍMICA

La electroquímica es la rama de la química que estudia la interrelación de los fenómenos químicos y eléctricos [36]. La electroquímica es una ciencia interdisciplinaria principalmente con raíces en química y física, sin embargo también está relacionada con la ingeniería y la bioquímica/biología. Una definición muy específica, la cual reduce los aspectos no cubiertos por la química y la física común es, la electroquímica es la ciencia de las estructuras y los procesos en y a través de la interfaz entre un conductor electrónico (electrodo) y un conductor iónico (electrolito) o entre dos conductores iónicos. En principio la electroquímica cubre dos áreas principales; la conversión de la energía de las reacciones químicas en electricidad (fuentes de energía electroquímicas) y las transformaciones de compuestos químicos por el paso de una corriente eléctrica (electrólisis) [37].

3.1. Celdas Electroquímicas

Existen dos tipos de celdas electroquímicas; celdas galvánicas y celdas electrolíticas. En una celda galvánica la reacción ocurre espontáneamente en los electrodos, cuando están conectados externamente por un conductor; mientras que, en una celda electrolítica las reacciones se efectúan por la imposición de una perturbación eléctrica externa [36].

Se denomina cátodo al electrodo en donde ocurre la reducción y ánodo en el electrodo donde se da la oxidación [36]. Para que circule una corriente en una celda es necesario que los electrodos se conecten externamente mediante un conductor metálico, que la solución electrolítica contenga una disolución salina que permita el movimiento de los iones y que haya una transferencia de electrones entre los dos electrodos [38].

La instrumentación electroquímica generalmente consiste en un potencióstato, para controlar el potencial en un electrodo; o un galvanostato, para controlar la corriente a través de la celda [36]. Una celda electroquímica utiliza a menudo un electrodo de trabajo, un electrodo secundario (o contraelectrodo), y un electrodo de referencia [37].

El electrodo de trabajo es el electrodo en el cual se examina la reacción de interés. Su potencial es controlado o medido frente al electrodo de referencia. Los electrodos de trabajo más comunes son de diversos materiales, como metales (oro y platino); y carbono (grafito y carbono vítreo) [38]; además puede ser de varias formas como alambre, esferas y discos [39].

El trabajo del contraelectrodo, también llamado secundario o auxiliar, es proporcionar una corriente de igual magnitud pero de signo opuesto al electrodo de trabajo (si la reacción del electrodo de trabajo es de oxidación, la reducción ocurre en el contraelectrodo y viceversa) sin interferencia en la respuesta del electrodo de trabajo [39]. En una celda electroquímica la corriente fluye a través del electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Este está hecho de un material conductor y generalmente inerte [37].

El tercer electrodo, electrodo de referencia, se usa para controlar el potencial del electrodo de trabajo [37]; un electrodo de referencia ideal debe ser reversible, obedecer la ecuación de Nernst, presentar un potencial constante en el tiempo y que no varíe con los cambios de temperatura [38].

3.2. Electrólisis

La electrólisis es la descomposición de un material mediante la aplicación de una perturbación eléctrica y la evolución de un reactante en función del tiempo [37]. Una electrólisis puede llevarse a cabo por dos métodos generales, potencioestático y galvanostático [38].

El método potencioestático se basa en mantener el potencial del electrodo de trabajo en un valor constante en el que tienen lugar la oxidación o reducción cuantitativa del analito, mientras se mide la corriente como función del tiempo [38]; el método galvanostático, por el contrario, mide el potencial como una función del tiempo, mediante la aplicación de una intensidad de corriente constante, entre el electrodo de trabajo y el secundario [37].

3.3. Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica es la variación del potencial a una velocidad de barrido determinada y la medición de las corrientes generadas debido a las reacciones de transferencia electrónica de las especies [36]. Es una técnica para estudiar la reactividad de nuevos materiales o compuestos, ya que puede proporcionar información sobre (i) el potencial en el cual se producen los procesos de oxidación y de reducción, (ii) el número de electrones involucrados en la reacción (ecuación de Randles–Sevcik), (iii) la reversibilidad del sistema electroquímico, (iv) posibles procesos químicos acoplados y de adsorción, etc. [37].

En la mayoría de los experimentos, el objetivo es identificar las reacciones que se están produciendo, por lo tanto se verifica (i) el número de picos en ambas direcciones de barrido, (ii) las formas de los picos, (iii) los potenciales de pico, (iv) las densidades de corriente de los picos, y (v) las diferencias entre un primer ciclo, un segundo ciclo y múltiples ciclos [39].

Para llevar a cabo la voltametría cíclica, típicamente se utiliza un potenciostato y una celda de tres electrodos, para aplicar primero un barrido de potencial lineal desde un punto E_1 a E_2 , seguido de un barrido de retorno de nuevo a E_1 (Figura 5). Las corrientes generadas por las reacciones de oxidación y reducción en el electrodo de trabajo se miden y se representan frente a un potencial aplicado en un voltograma cíclico. Los voltagramas cíclicos se caracterizan por los potenciales de pico, E_p , en el que la corriente alcanza un máximo, según el sentido de la reacción, y el valor de la corriente de pico, I_p , en estos puntos [40].

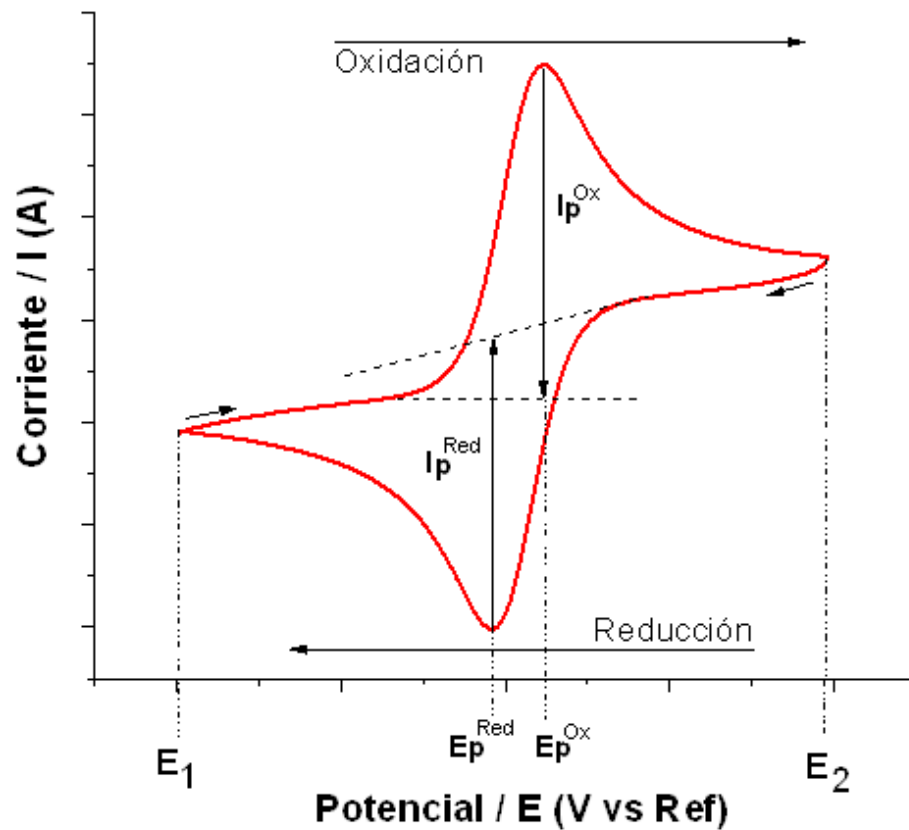


Figura 5. Representación de un voltograma cíclico reversible

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.1. Espectrometría de absorción molecular ultravioleta-visible

La espectroscopia de absorción molecular ultravioleta-visible se basa en la medida de la transmitancia o de la absorbancia en una región de longitud de onda comprendido entre 160 y 780 nm de disoluciones que se encuentran en cubetas transparentes que tienen un mismo camino óptico. Las medidas de absorción de radiación ultravioleta y visible tienen una gran aplicación en la identificación y determinación de una gran cantidad de especies inorgánicas y orgánicas. El instrumento que se usa para medir la absorción de radiación ultravioleta, visible y en el infrarrojo cercano es denominado espectrofotómetro UV-Visible [38].

4.2. Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono (C), oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S) presentes en una muestra sólida o líquida, de naturaleza orgánica o inorgánica. La técnica se basa en la oxidación completa de la muestra, mediante una combustión con oxígeno a una temperatura de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión; dióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O), nitrógeno (N₂) y dióxido de azufre (SO₂), son transportados por el gas helio (He), a través de trampas que separan los gases obtenidos, que son posteriormente analizados por celdas de detección infrarroja, columnas cromatográficas u otros detectores apropiados. Finalmente el resultado que se obtiene representa la cantidad porcentual de cada elemento respecto al peso total de la muestra [41].

4.3. Microscopía electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica que proporciona información sobre la topografía de la superficie, la estructura cristalina y la composición química [42]. Esta técnica consta de un microscopio electrónico de barrido que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz, para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto [43].

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores; el detector de electrones secundarios (SEI, por sus siglas en inglés) que permite obtener imágenes de alta resolución, un detector de electrones retrodispersados (BEI, por sus siglas en inglés) que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie y un detector de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) que permite recolectar los rayos X generados por la muestra (la energía de cada rayo X es característica de cada elemento) y realizar análisis semi-cuantitativo y de distribución de elementos en superficies [43].

4.4. Análisis textural mediante adsorción por CO₂ a 273 K

La adsorción física es una técnica mediante la cual se cubren los sitios activos de un sólido (adsorbente) por medio de una molécula selectiva y específica de un gas adsorbato (N₂, CO₂, Ar, He, CH₄ o benceno), con el fin de determinar y cuantificar la proporción de esos sitios que queda accesible en la superficie del sólido [44].

En la determinación del área superficial mediante dióxido de carbono, el gas usado como adsorbato es el CO₂, el cual se mantiene a una temperatura constante de 273 K (0 °C), de esta manera se obtiene una isoterma de adsorción. La adsorción de CO₂ permite obtener el área de superficie de los microporos, el volumen de microporos y, el tamaño de los poros [44].

La ecuación utilizada para calcular los valores de las propiedades texturales en las muestras analizadas es la que rige el modelo matemático de Dubinin-Astakhov, la cual corresponde a una modificación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich, ya que linealiza las isothermas de adsorción en un amplio rango de presión y corrige el efecto producido por la existencia de microporos muy pequeños [45]; viene expresada de la siguiente manera:

$$a = a_0 * \exp \left(- \frac{R * T * \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right)^n \quad (3)$$

donde a es la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente, a_0 es la capacidad de microporos, R es la constante de los gases, P es la presión de equilibrio y P_0 es la presión de saturación de vapor de adsorbato a la temperatura T en K, E es una constante de la energía característica de adsorción para el sistema dado y n es un número entero o decimal; si $n = 2$, entonces la ecuación es la descrita por Dubinin-Radushkevich [45].

4.5. Titulaciones Boehm

La titulación Boehm es una titulación en retroceso que se ha utilizado tradicionalmente, como un método químico para identificar la presencia de grupos funcionales de acidez Brönsted en la superficie de materiales de carbono. Esta titulación funciona sobre el principio de que los grupos funcionales en la superficie de carbono presentan diferente acidez y pueden ser neutralizados con diferentes bases. La determinación del punto final de estas titulaciones, incluyen comúnmente indicadores de color (como la fenolftaleína, rojo de metilo y azul de metileno), o una medición de pH [46].

A través de la siguiente ecuación se obtiene el número de sitios ácidos de los materiales carbonosos [46]:

$$n_{\text{FSA}} = \left(\frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{NaOH}}} * C_{\text{NaOH}} * V_{\text{NaOH}} \right) - (C_{\text{HCl}} * V_{\text{HCl}} - C_{\text{NaOH}} * V'_{\text{NaOH}}) * \left(\frac{V_{\text{NaOH}}}{V_A} \right) \quad (4)$$

donde:

n_{FSA} : número de moles de funcionalización superficial ácida.

$n_{\text{HCl}}/n_{\text{NaOH}}$: relación entre el número de moles equivalentes de las soluciones de HCl y NaOH.

C : concentración de la solución, HCl o NaOH según sea el caso.

V : volumen de la solución, HCl o NaOH según sea el caso.

V'_{NaOH} : volumen de NaOH gastado en la titulación.

V_A : volumen de la alícuota de NaOH tomada para la titulación.

4.6. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica que se utiliza para el análisis de superficie de materiales sólidos tales como compuestos orgánicos, polímeros y materiales de carbono inorgánicos, y aleaciones de carbono. Esta técnica es capaz de obtener la composición química en la superficie de un material e incluso la presencia de un determinado elemento y su estado de oxidación. La física del XPS se basa en un proceso de fotoemisión, los átomos en la región de la superficie son irradiadas con fotones de una fuente de Rayos X, los electrones internos son emitidos, y luego viajan hacia la superficie y escapan [47], el fundamento se ilustra en la Figura 6.

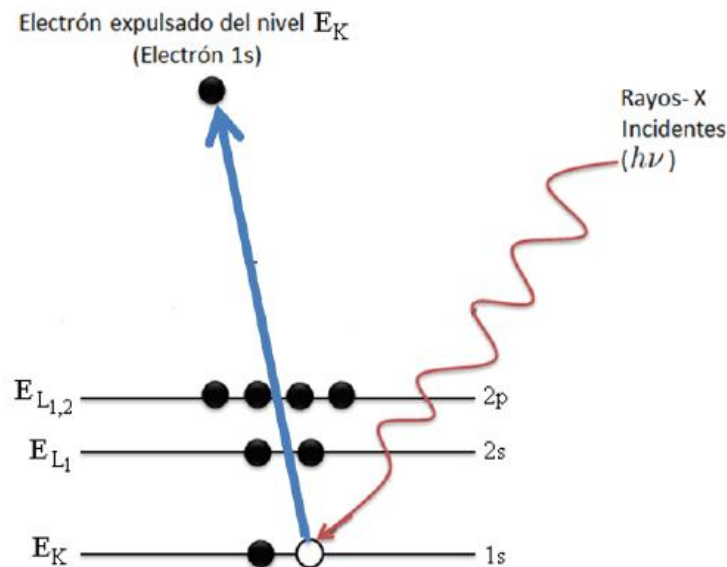


Figura 6. Fundamento de fotoemisión de la técnica de XPS [48]

El montaje experimental de XPS requiere tres componentes básicos: una fuente de rayos X, que irradia la muestra, un analizador de la energía cinética de los electrones y un sistema de vacío, que permita obtener una presión de aproximadamente 10^{-9} Torr para evitar que la superficie a ser analizada se contamine durante el proceso de medición por quimisorción o fisorción de partículas [48].

4.7. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite controlar la masa de una sustancia en función de la temperatura (o tiempo) bajo una atmósfera controlada. Los análisis de TGA son ampliamente utilizados en el estudio de la descomposición térmica de materiales orgánicos, inorgánicos, sustancias poliméricas, crudo, coques, maderas, entre otros [49].

Los experimentos de TGA son llevados a cabo en una balanza térmica, que consiste esencialmente de un horno de alta temperatura y una balanza de precisión

electrónica. La cámara del horno es a prueba de vacío y permite llevar a cabo experimentos en una atmósfera controlada que puede ser reactiva o inerte. A través de esta técnica se mide la variación del peso de la muestra en función de la temperatura, y se representan gráficamente en un termograma [50].

La combinación de un TGA con un detector de masa (MS) permite caracterizar y cuantificar compuestos en el gas de escape, en tiempo real junto con la pérdida de masa. Mediante el calentamiento de una muestra por TGA, se dará a conocer materiales volátiles o generar componentes de combustión mientras se quema. Estos gases son transferidos al detector de masas donde se identifican los componentes. Debido a su capacidad para detectar niveles muy bajos de material, el TGA-MS es una herramienta poderosa para el control de calidad, seguridad, y desarrollo de productos [49].

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este proyecto de investigación fue llevado a cabo en el Laboratorio de Electroquímica Aplicada, de la Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización (RIIE) de PDVSA-INTEVEP ubicado en la ciudad de Los Teques, Edo. Miranda – Venezuela.

1. Reactivos

- Coque de petróleo retardado, proveniente del Complejo Petroquímico José Antonio Anzoátegui.
- Azufre elemental, proveniente del Complejo Petroquímico José Antonio Anzoátegui
- Solventes: agua desionizada (18 MΩ-cm), acetona [CH₃(CO)CH₃, Fluka, 99,5 % pureza], ácido clorhídrico (HCl, Riedel-de Haën, 37 % p/v), hidróxido de potasio (KOH, Emsure, 85 % pureza), hidróxido de sodio (NaOH, Emsure, 99 % pureza) e hidrogenoftalato de potasio (C₈H₅KO₄, Riedel-de Haën, 99,9 % pureza).
- Gases: Argón (Ar, Oxicar, 99,999 % pureza) y nitrógeno (N₂, Oxicar, 99,999 % pureza)

2. Instrumentos

- Balanza analítica OHAUS Adventurer Pro.
- Celda electroquímica, compuesta por: electrodo de trabajo de platino (Área = 0,785 cm²), contraelectrodo de malla de platino, electrodo de referencia de Hg/HgO, burbujeador de vidrio, capilar de Luggin y trampa para gases.
- Potenciostato/galvanostato Gamry 750 PCI4.
- Baño de recirculación Thermoake K20.
- Controlador de temperatura y manta de calentamiento Glas-Col.
- Plancha Corning Stirrer/Hot Plate.
- Agitador mecánico IKA RW 20.
- pHmetro WalkLAB.
- Estufa Precision Gravity Convection Oven.
- Tamizadora analítica Retsch.
- Tamices Cole-Parmer.
- Espectrofotómetro UV-Visible Shimadzu UV-1800.
- Analizador de área y porosidad Micromeritics ASAP 2020, acoplado a un baño termostático de recirculación de agua NesLab RTE-111.
- Equipo de análisis elemental LECO CS600.
- Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6480LV.
- Espectroscopio fotoelectrónico de rayos X SPECS.
- Termobalanza Netzsch STA 409PC Luxx, acoplado a un espectrómetro de masas cuadrupolar Pfeiffer-Vacuum, OmniStar QMS 422.

3. Procedimiento experimental

Se describe a continuación el procedimiento experimental empleado en la presente investigación, que consta de la preparación y el estudio voltamétrico de la solución de azufre en hidróxido de potasio, las reacciones por vía directa e indirecta entre coque y la solución de trabajo, a través de electrólisis potencioestáticas, y finalmente la caracterización.

3.1. Lavado del azufre elemental

El azufre elemental, proveniente del Complejo Petroquímico José Antonio Anzoátegui, fue lavado según el procedimiento descrito por Moncada y col. [51] que consiste en lavar por dos horas continuas y en agitación constante con acetona [$\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$] en un montaje como el mostrado en la Figura 7, para eliminar las impurezas orgánicas presentes, seguidamente se filtró por succión y se lavó con abundante agua para arrastrar la acetona en exceso, luego se repitió el proceso de lavado por dos horas continuas y agitación constante con ácido clorhídrico (HCl) 6 M, para eliminar las impurezas inorgánicas, se filtró por succión y se lavó con agua para arrastrar el HCl, luego se secó la muestra en la estufa a 80 °C por 24 horas, para garantizar que el azufre quede libre de agua, y finalmente se almacenó en envases cerrados, para su posterior uso.



Figura 7. Montaje experimental del lavado de azufre en agitación mecánica

3.2. Preparación de la solución de azufre en hidróxido de potasio

La solución se prepara según el método descrito por Moncada y col. [51]; a una solución de hidróxido de potasio (KOH) 1 M, se le añade azufre en una relación de 100:1, se coloca en un sistema de calentamiento con reflujo por seis (6) horas a 80 °C en un montaje como el que se describe en la Figura 8; una vez transcurrido este tiempo, se filtró por succión para eliminar las partículas de azufre que hayan quedado sin disolver, garantizando así la homogeneidad de la solución, y finalmente se almacenó en envases cerrados y en ausencia de luz

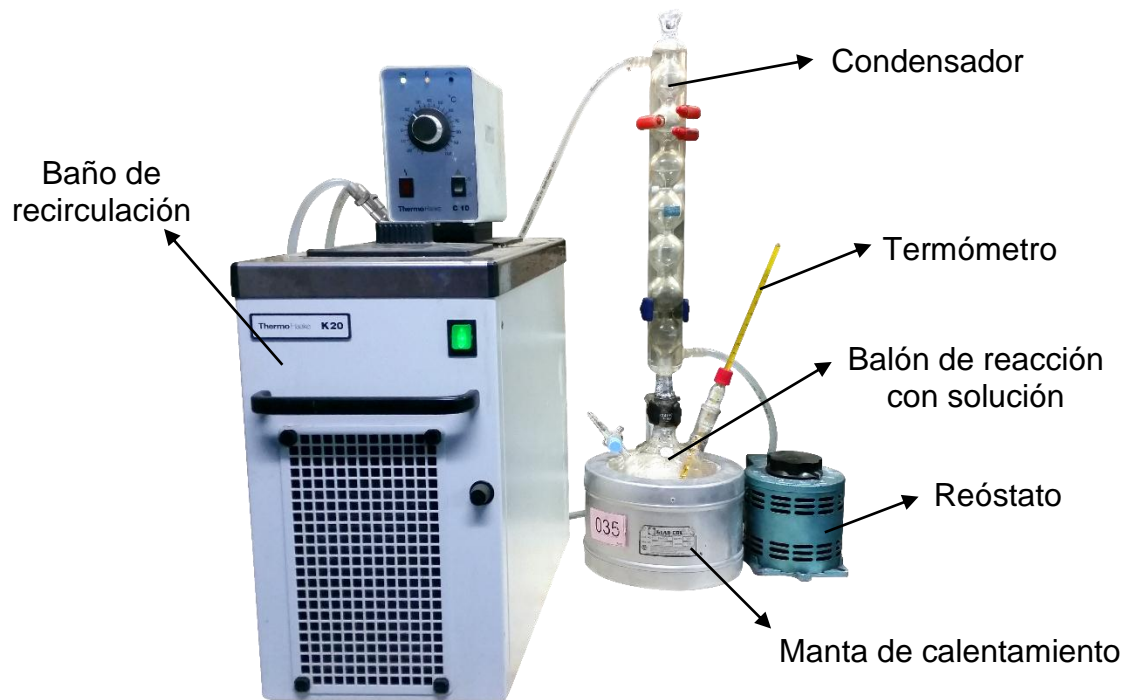


Figura 8. Montaje experimental del sistema de calentamiento con reflujo para la preparación de la solución de azufre en KOH

3.3. Estudio voltamétrico de la solución de azufre en hidróxido de potasio

Se añadieron 100 mL de la solución de azufre en KOH en la celda electroquímica compuesta por tres electrodos y provista de una camisa para el paso del agua, tal y como se evidencia en la Figura 9, que permitió mantener los experimentos a temperatura constante (23 °C, temperatura promedio del laboratorio), evitando así variaciones de los resultados por cambios de temperatura, seguidamente se burbujeó la solución con gas argón, para eliminar el oxígeno presente en la solución, que pueda interferir con la respuesta electroquímica de las especies de interés. Los electrodos de Pt fueron limpiados a la llama en un mechero, y entre cada experimento se verificó la limpieza de los

mismos por voltametría cíclica del blanco de KOH, en otra celda electroquímica. De esta técnica se obtienen los valores de potencial, para realizar las electrólisis potenciostáticas.

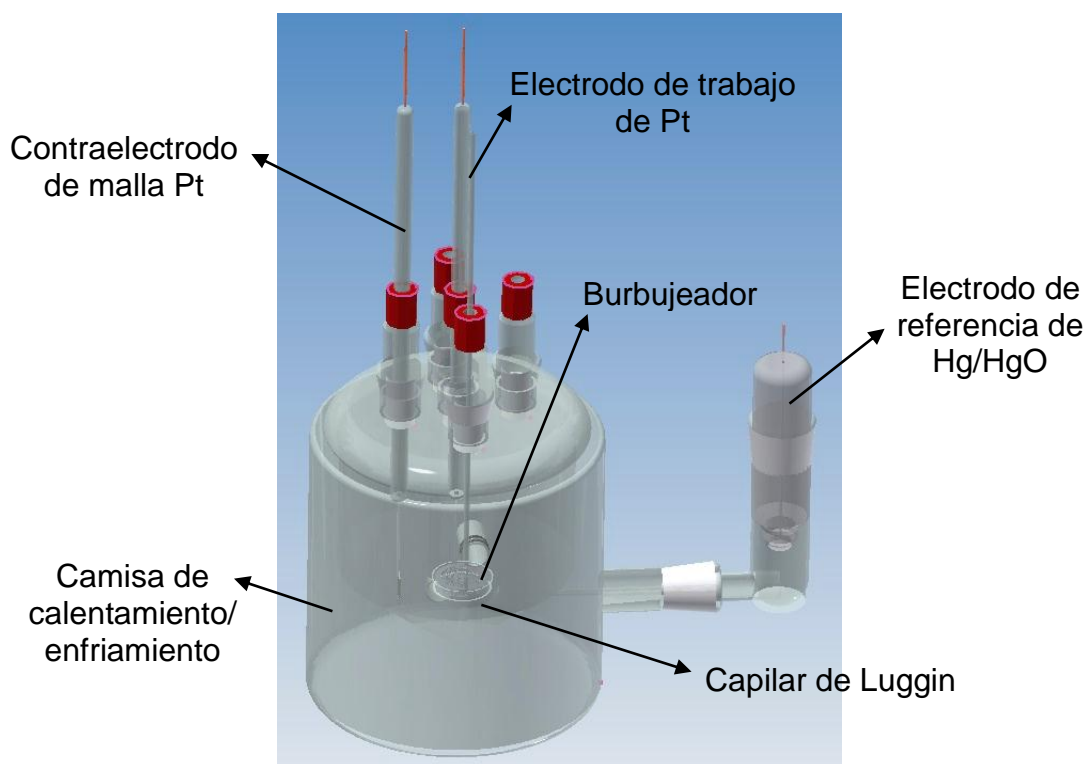


Figura 9. Montaje experimental de la celda electroquímica

3.4. Pretratamiento de la muestra de coque de petróleo

El coque de petróleo retardado, proveniente del Complejo Petroquímico José Antonio Anzoátegui, fue sometido inicialmente a un proceso de molienda en un molino de mandíbula, seguido de un proceso de tamizado en una tamizadora analítica Retsch, en un intervalo de tamaño de partícula de 425 – 600 μm , y finalmente fue colocado en la estufa por 24 horas a 80 $^{\circ}\text{C}$ para eliminar la humedad.

3.5. Reacciones directas

Para llevar a cabo las electrólisis potencioestáticas denominadas reacción directa, se colocan directamente en la celda electroquímica (descrita en la Figura 9), 180 mL de la solución de azufre con KOH con tres (3) gramos de coque de petróleo en agitación constante (agitación magnética) para garantizar la mojabilidad del coque en la solución en un sistema como el que se muestra en la Figura 10.

Los experimentos se llevaron a cabo aplicando los potenciales establecidos en el estudio de voltametría cíclica, a tiempos de reacción de 1, 3 y 22 horas y a temperatura constante y controlada de 23 °C. Una vez culminado el tiempo del experimento, se filtró el coque por succión, se lavó con abundante agua, verificando que las aguas del lavado presentaran un pH neutro (libre de hidróxido) y sin coloración (libre de polisulfuros), se secó en la estufa a 80 °C por 24 horas y finalmente se guardó para su posterior caracterización.

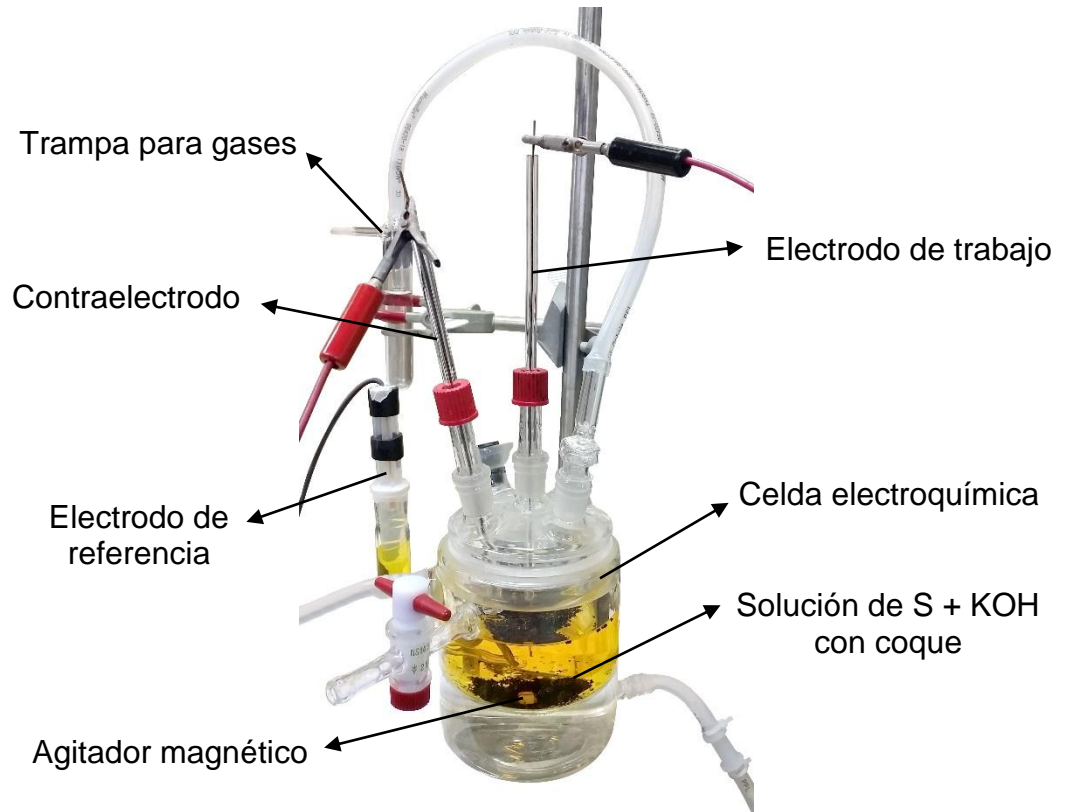


Figura 10. Montaje experimental de la reacción directa

3.6. Reacciones indirectas

En las llamadas reacciones indirectas, primero se realizan las electrólisis de la solución de azufre en KOH (en ausencia de coque) a tiempos de reacción de 1 y 4 horas bajo las mismas condiciones experimentales de volumen y temperatura descritas en las reacciones directas.

Una vez culminado el tiempo de electrólisis se agregaron 3 gramos de coque de petróleo a la solución en agitación constante (agitación magnética) y se dejó en contacto con la solución por 1 y 22 horas en un sistema como el que se muestra en la Figura 11. Al concluir el tiempo de contacto, se realizó el mismo

proceso descrito en la reacción directa de lavado, secado y reserva de la muestra.

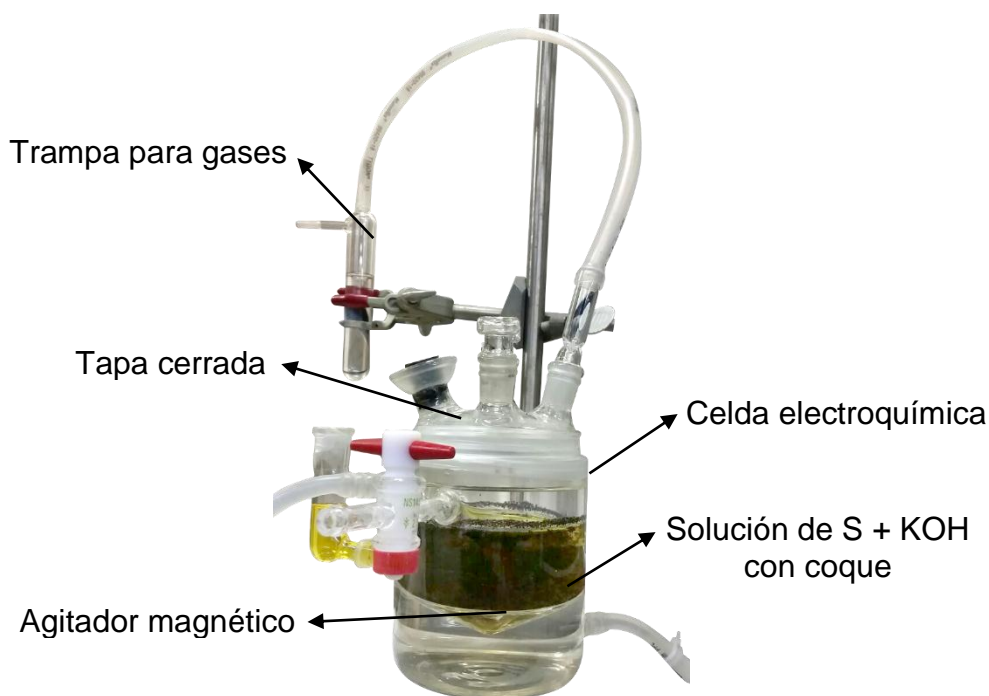


Figura 11. Montaje experimental de la reacción indirecta

3.7. Caracterización de las soluciones de azufre en hidróxido de potasio y de las muestras de coque de petróleo

3.7.1. Espectrometría de absorción molecular UV-Visible

Los espectros de UV-visible fueron medidos en un espectrofotómetro UV-Visible marca Shimadzu, modelo UV-1800; se realizó una dilución de la solución de azufre en KOH de 10 μL en 25 mL, empleando como blanco espectral y diluyente la solución 1 M de KOH, operando en un rango longitud de onda de 500 – 200 nm.

3.7.2. Análisis elemental

La determinación de carbono (C) y azufre (S) se efectuó en un equipo de análisis elemental marca LECOL modelo CS600, se pesó 0,5 g de la muestra de coque y se mezcló en un crisol desechable de cerámica, con dos aceleradores de combustión, iron chip (virutas de hierro) y lecocel II (mezcla de tungsteno y zinc) y se calentó a 1000 °C en presencia de oxígeno. Los gases CO₂ y SO_x que se obtienen de esta combustión son analizados en un detector capaz de suministrar el contenido de C y S de la muestra.

3.7.3. Microscopía electrónica de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS)

Los análisis de superficie de las muestras de coque, fueron realizados en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6480LV, para ello se colocó la muestra sobre una cinta conductora y se usó aire comprimido para asegurar que todas las partículas del coque quedaran fijas en el mismo. Y se registró la imagen superficial por microscopía electrónica y la composición química de una sección específica de la superficie del coque.

3.7.4. Análisis textural mediante adsorción por CO₂ a 273 K

La determinación del área superficial y del volumen de microporos mediante adsorción de CO₂ se llevó a cabo en un equipo Micromeritics marca ASAP modelo 2020, para el cual se pesó 0,1 g de la muestra de coque y se le realizó un pretratamiento a 150 °C por 18 horas en vacío, una vez culminado el pretratamiento se realizó el análisis de la muestra. Los análisis matemáticos se realizaron con los modelos de Dubinin-Radushkevich y Dubinin-Astakhov.

3.7.5. Titulaciones Boehm

Las titulaciones Boehm se llevaron a cabo con soluciones 0,05 M de NaOH (estandarizada con ftalato ácido de potasio 0,05 M) y 0,05 M de HCl (estandarizada con NaOH).

Se añadió 1 g de la muestra de coque en 50 mL de NaOH y se mantuvo en agitación magnética y burbujeo constante con N₂ durante 24 horas, la mezcla se filtró y se tomó una alícuota de 10 mL de la solución remanente y se le añadieron 20 mL del HCl 0,05 M; la solución resultante se tituló con NaOH 0,05 M, hasta pH neutro determinado con el pHmetro marca Walklab.

3.7.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La caracterización por XPS, fue realizada en un espectroscopio fotoelectrónico de rayos X marca SPECS, para lo cual se preparó una pastilla de la muestra que se introdujo en el equipo para llevar a cabo el análisis que se basó en irradiar el sólido con una fuente de rayos X de energía conocida, para medir la energía cinética con que los electrones característicos de cada elemento abandonan la muestra, logrando obtener información cualitativa y semi-cuantitativa de los elementos presentes en la superficie del material. Este análisis se realizó en un ultra alto vacío ($<10^{-9}$ mbar) para garantizar la ausencia de contaminantes que afecten el resultado del estudio.

3.7.7. Análisis termogravimétrico acoplado a un cuadrupolo de masas (TGA-MS)

Para los análisis termogravimétricos se empleó una termobalanza marca Netzsch modelo STA 409PC Luxx acoplada a un espectrómetro de masas marca Pfeiffer-Vacuum modelo Omnistar QMS 422, se colocó una entrada de un flujo constante de argón (Ar) de 65 mL/min y se pesaron aproximadamente 10 mg de muestra. La programación de temperatura empleada fue de 25 a 1100 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Los gases monitoreados a través de los espectros (intensidad en función del tiempo) obtenidos por el espectrómetro de masas fueron CO, CO₂, O₂, SO y SO₂.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación se presentan los resultados y análisis de la investigación, donde a partir de un estudio por voltametría cíclica de la solución de azufre en KOH, se obtuvieron los valores de potencial requeridos para llevar a cabo las electrólisis por vía directa e indirecta de la solución con el coque de petróleo. Se estudió la solución tratada electroquímicamente por espectrometría de UV-Visible, y se caracterizaron las muestras de coque obtenidas por las técnicas de análisis elemental, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, adsorción de CO₂, titulaciones Boehm y análisis termogravimétrico.

1. Evaluación del comportamiento electroquímico de la solución de azufre en hidróxido de potasio

Kleinjan y col. [28] reportaron que el azufre elemental en medio básico produce los iones hidrosulfuros (ecuación 5) que pueden reaccionar químicamente para formar polisulfuros (ecuación 2) que son dependientes del pH. Al pH de la solución de trabajo (pH = 12,7) las especies predominantes son los polisulfuros S₄²⁻ y S₅²⁻; por lo tanto se estima que las especies presentes en cada solución fresca son HS⁻, S₄²⁻ y S₅²⁻.



Todos los voltagramas cíclicos mostrados a continuación fueron iniciados en barridos en sentido anódico, la ventana de potencial de trabajo seleccionada para el estudio es de -0,9 a 0,7 V vs Hg/HgO, en ella se evidenciaron tres picos anódicos y dos catódicos (Figura 12), correspondientes a reacciones electroquímicas de formación de

intermediarios solubles de polisulfuros, formación y redisolución de azufre y óxido de platino sobre el electrodo. Los picos muestran dependencia con la velocidad de barrido, la ventana de potencial, el número de barridos y la concentración de las especies electroactivas, por lo tanto, se hará un análisis detallado e individual para cada uno de ellos, ajustando la ventana de potencial.

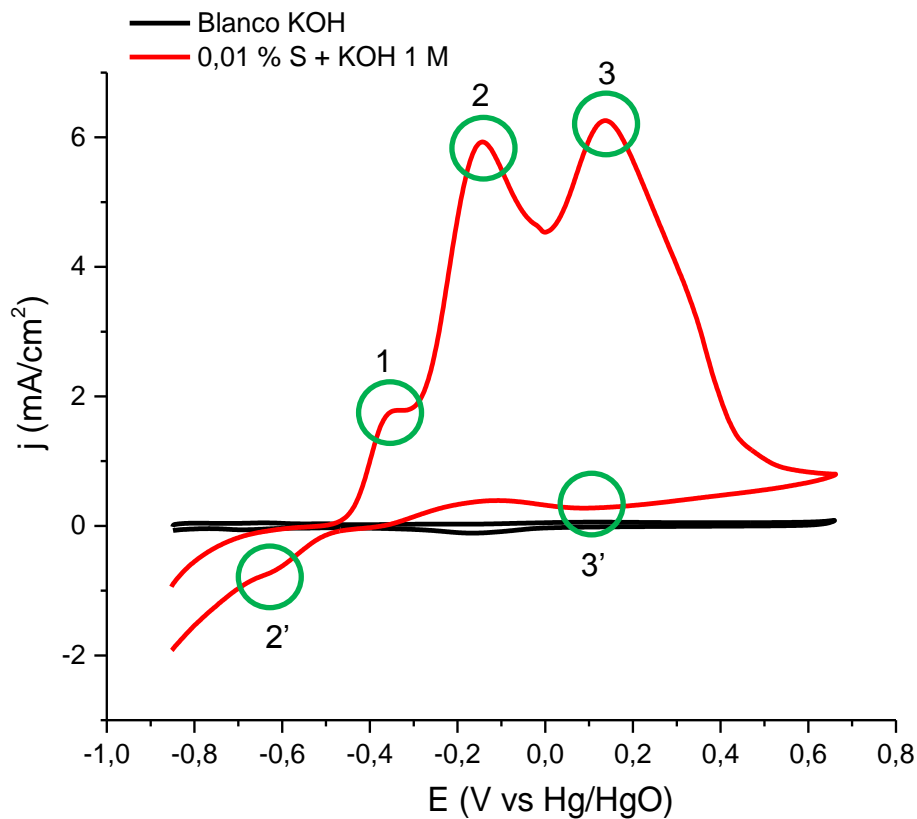


Figura 12. Voltagrama cíclico de la solución de azufre 0,01 % en KOH 1 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s y ventana de potencial de -0,90 a 0,70 V

La primera ventana de potencial estudiada fue de -0,90 a -0,28 V vs Hg/HgO, en ella se observa un pico de formación de intermediarios de polisulfuros, como se describe en las ecuaciones 6 y 7, el pico en -0,35 V es irreversible electroquímicamente a las condiciones de pH y velocidad de barrido posiblemente por la formación de una

capa de sulfuro de platino que inhibe el electrodo, como se verá más adelante, o por los equilibrios en solución de las especies de polisulfuros formadas.

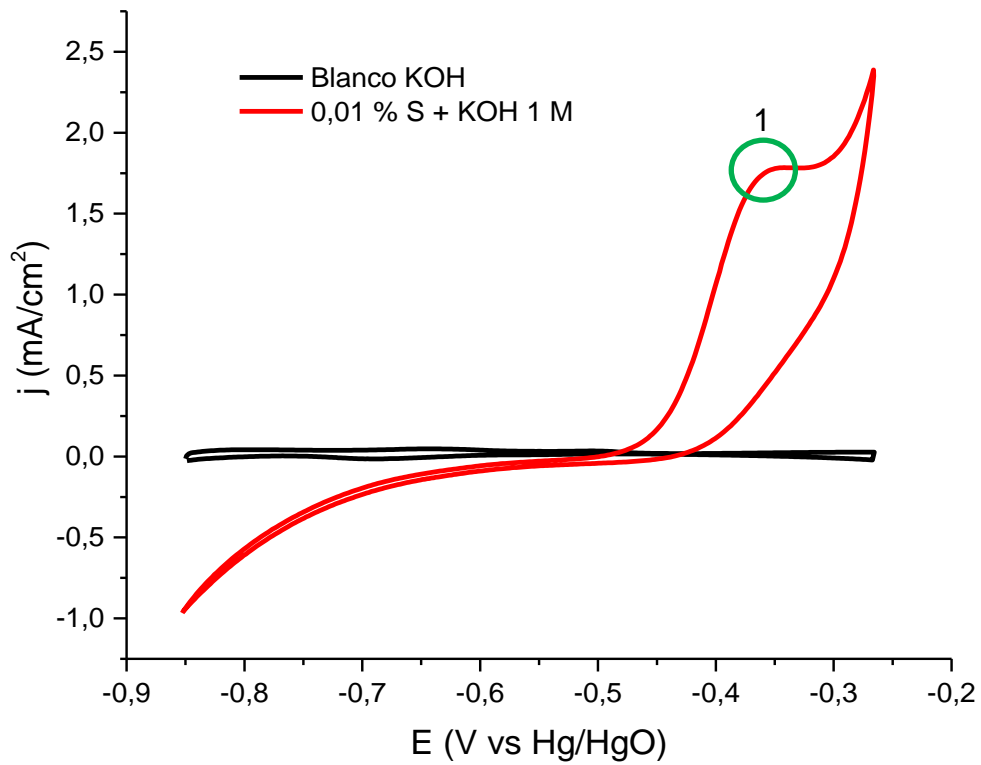
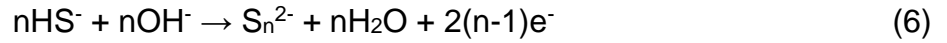


Figura 13. Voltagrama cíclico de la solución de azufre 0,01 % en KOH 1 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s y ventana de potencial de -0,90 a -0,28 V

La ventana de potencial fue ampliada de -0,90 a 0,0 V vs Hg/HgO, en la Figura 14 se observa que el pico asignado anteriormente a la formación de polisulfuros (ecuaciones 6 y 7) se mantiene; y aparecen dos nuevos picos, uno de oxidación (-0,15 V) y otro de reducción (-0,64 V). El pico de oxidación, pico 2 (Figura 14), está asociado

a la formación de una capa fina de sulfuro de platino (ecuaciones 8 y 9) y a la reacción de oxidación de los iones polisulfuros para formar azufre elemental como una capa porosa (ecuación 10) que se deposita sobre el electrodo de platino [52]; y el pico de reducción, pico 2' (Figura 14), es debido a la redisolución de estas capas. El barrido catódico no remueve totalmente las capas depositadas, por lo tanto, la superficie se pasiva y una parte del electrodo permanece bloqueada con azufre [17].

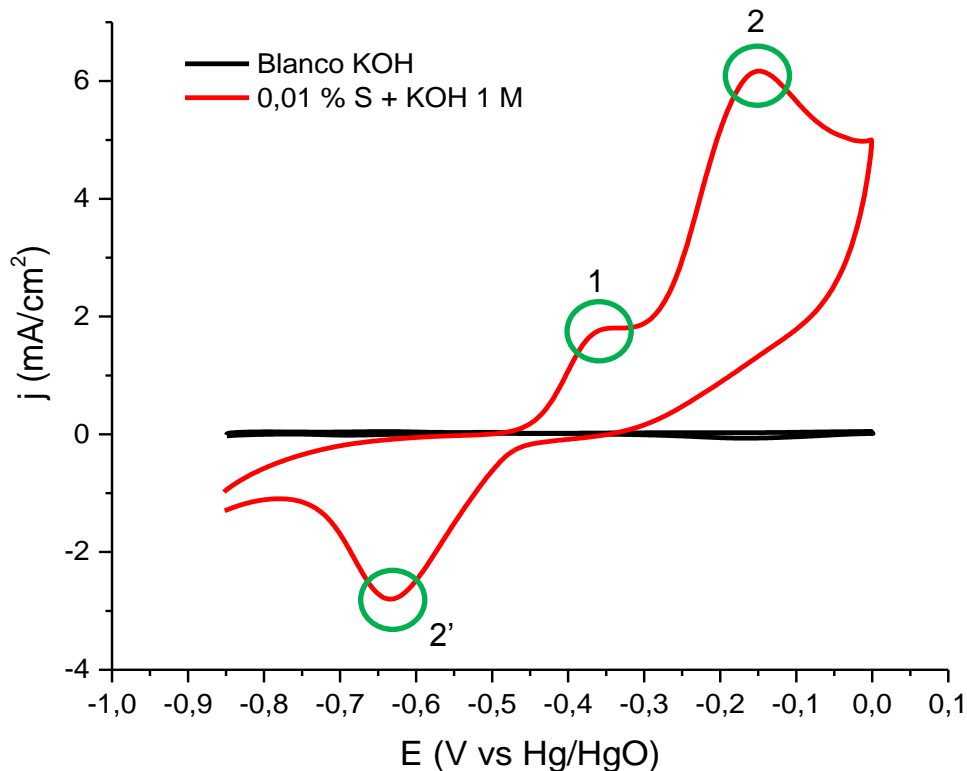


Figura 14. Voltagrama cíclico de la solución de azufre 0,01 % en KOH 1 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s y ventana de potencial de -0,90 a 0,0 V

Para demostrar la formación de la capa de azufre se realizó una electrólisis potencioestática a la solución de trabajo, durante una hora a un potencial de 0,0 V vs Hg/HgO, utilizando en este caso un electrodo de disco de platino. A simple vista se observó la formación de una película amarilla sobre el electrodo (Figura 15a). En la Figura 15b se muestra el análisis superficial realizado por SEM–EDS que comprueba que la capa está compuesta de azufre; se observa además, la presencia platino del material del electrodo y potasio del KOH.

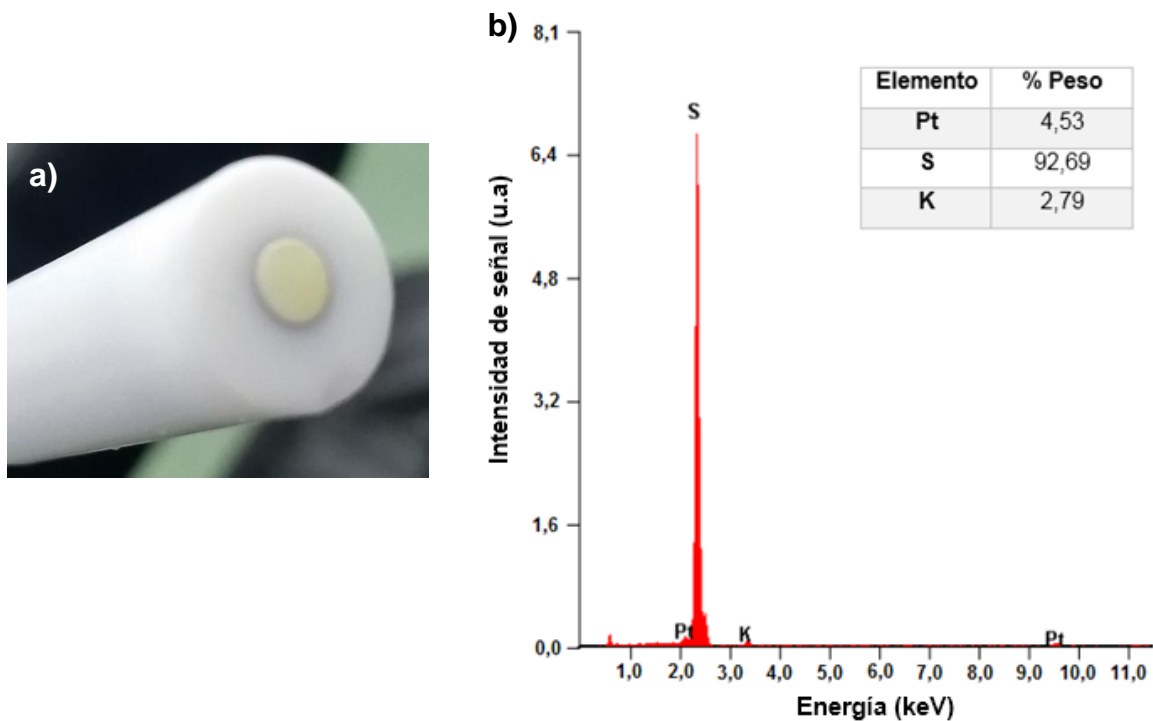


Figura 15. a) Capa de azufre depositada sobre el electrodo de platino. **b)** Espectro de EDS y análisis semi-cuantitativo

La redisolución de la capa de azufre ocurre por dos vías, electroquímica (ecuación 10) y química (ecuación 11 [53]). La presencia de reacciones químicas acopladas se verifica a través del gráfico de la densidad de corriente vs la raíz de la

velocidad de barrido. Como se muestra en la Figura 16, tanto en el barrido anódico como en el catódico se obtiene una recta que no pasa por cero, lo que indica un proceso controlado por difusión con reacciones químicas acopladas [17].

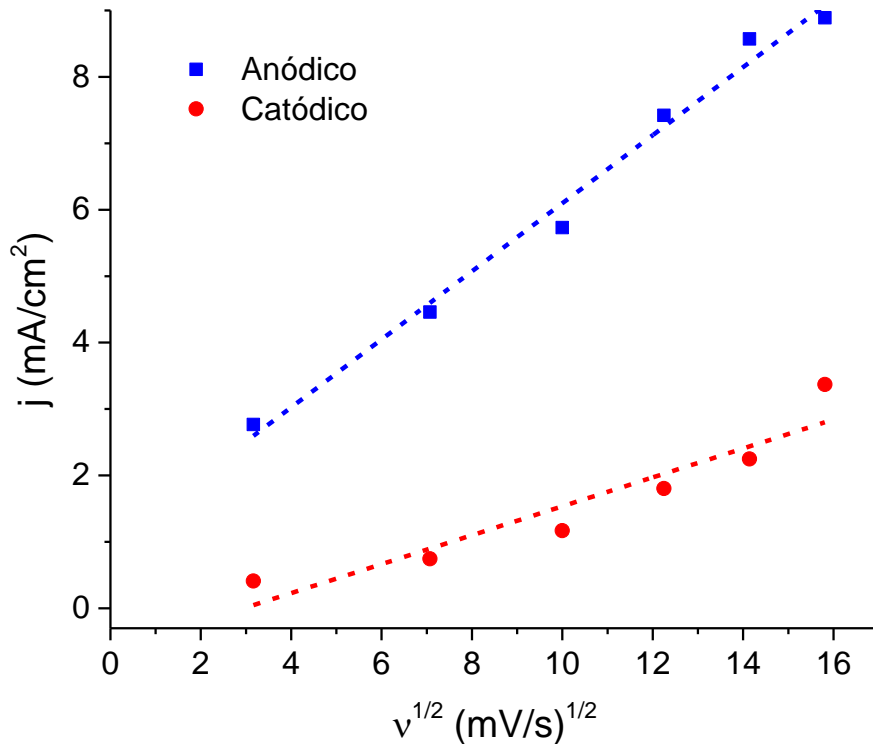
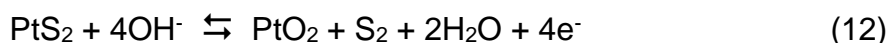


Figura 16. Gráfico de densidad de corriente vs. la raíz de la velocidad de barrido para el segundo pico de oxidación y el pico de reducción

La última ventana de potencial analizada corresponde a -0,90 hasta 0,70 V vs Hg/HgO, ventana en la que se observan más picos de oxidación y reducción, pero que presenta también cambios significativos en los picos ya evaluados y que depende fuertemente del número de ciclos y la concentración de las especies que forman la capa de azufre.

En la Figura 17, se muestran dos barridos consecutivos a 50 mV/s de la solución 0,01 % de azufre en KOH; en el primer barrido se observa un tercer pico de oxidación (0,14 V) que corresponde a la formación de óxido de platino, descrita por la ecuación 12, esta reacción es catalizada por la presencia de la capa de sulfuro de platino (PtS₂). Esta capa de sulfuro de platino (ecuaciones 8 y 9) se ve favorecida termodinámicamente sobre la deposición de azufre (pico 2) y de la formación de óxido de platino (pico 3) [52].



En el barrido inverso, de reducción, se observa un pequeño pico (3') en 0,10 V vs Hg/HgO de la redisolución incompleta del PtO₂ que se ve desplazada a potenciales anódicos (Figura A-1, Anexo A) debido a la presencia de la capa porosa de azufre que no se reduce. El pico 2' se hace menos definido que en la Figura 14, ya que la reducción de la capa de azufre elemental no se da en superficies cubiertas con óxidos de platino [52].

En el segundo barrido, se inhibe la reacción de formación de los intermediarios polisulfuros debido a la presencia de las capas de azufre que bloquean la superficie del electrodo y que no se reducen en el barrido catódico; sin embargo, la formación de las capas de azufre en el electrodo (pico 2) ocurre sobre ellas mismas [52].

Obviamente, al tener la superficie en el segundo barrido recubierta con una capa, cada vez más gruesa de azufre, la reacción de formación de óxido de platino se ve restringida, por lo tanto no se observa el pico de oxidación; aunque en el barrido reverso un entrecruzamiento del voltagrama indica que está ocurriendo la formación del óxido de platino en el sentido catódico, que es posible debido a los sitios activos que quedan disponibles por la redisolución química de parte de la capa de azufre, creando una competencia entre los iones S_n²⁻ y OH⁻ [20,52].

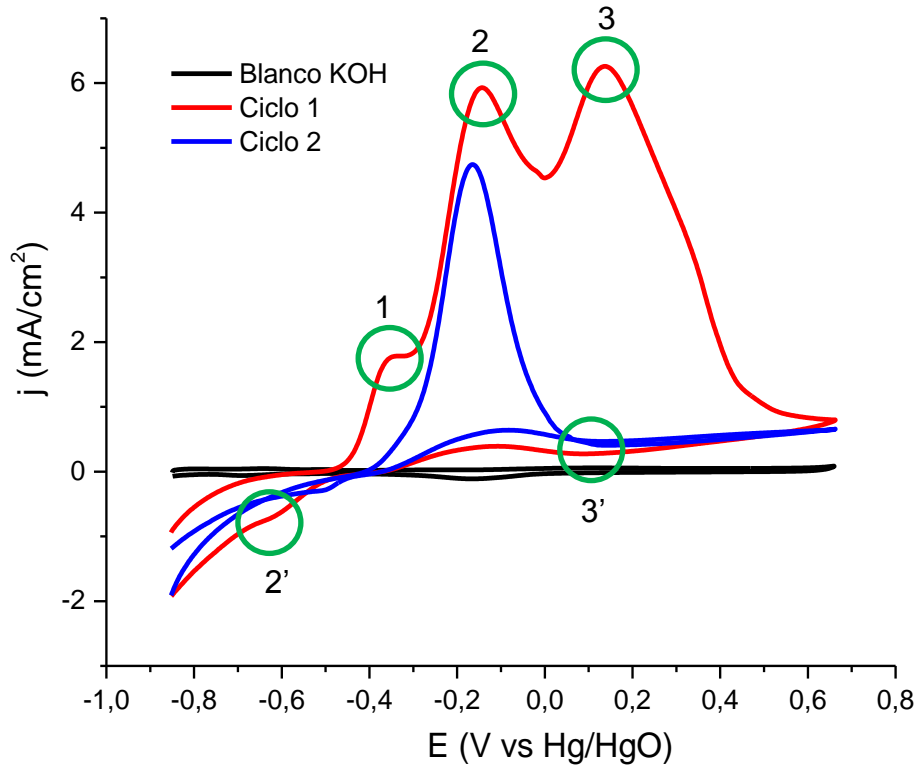


Figura 17. Voltagramas cíclicos (dos ciclos consecutivos) de la solución de azufre 0,01 % en KOH 1 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s

Para estudiar la competencia entre los iones S_n^{2-} y OH^- en la superficie del electrodo de platino en la zona de oxidación, se realizó el estudio de una solución diluida de azufre de $0,5 \times 10^{-3}$ % en KOH; lo primero que se observa comparando las Figuras 17 y 18 es que mientras mayor es la concentración de azufre mejor es la definición de los picos de oxidación, ya que se aumenta la presencia de iones polisulfuros que promueven la formación de las capas de azufre y con ello la formación de PtO_2 catalizado sobre ella; cuando la concentración es 20 veces menor, en la zona anódica hay competencia entre los iones polisulfuros y los hidroxilos, uno para formar las capas de azufre y el otro para formar el PtO_2 no catalizado. En el barrido catódico aparece un pico definido de la redisolución completa del azufre. En el barrido consecutivo no hay casi variación en la respuesta observada, debido a que las especies

se oxidan y se reducen en mayor proporción (casi en su totalidad) que en las soluciones concentradas, notándose solo un ligero incremento en las densidades de corrientes de pico, ya que hay menos PtS_2 , producto de la competencia con el ion OH^- , para catalizar la formación de PtO_2 .

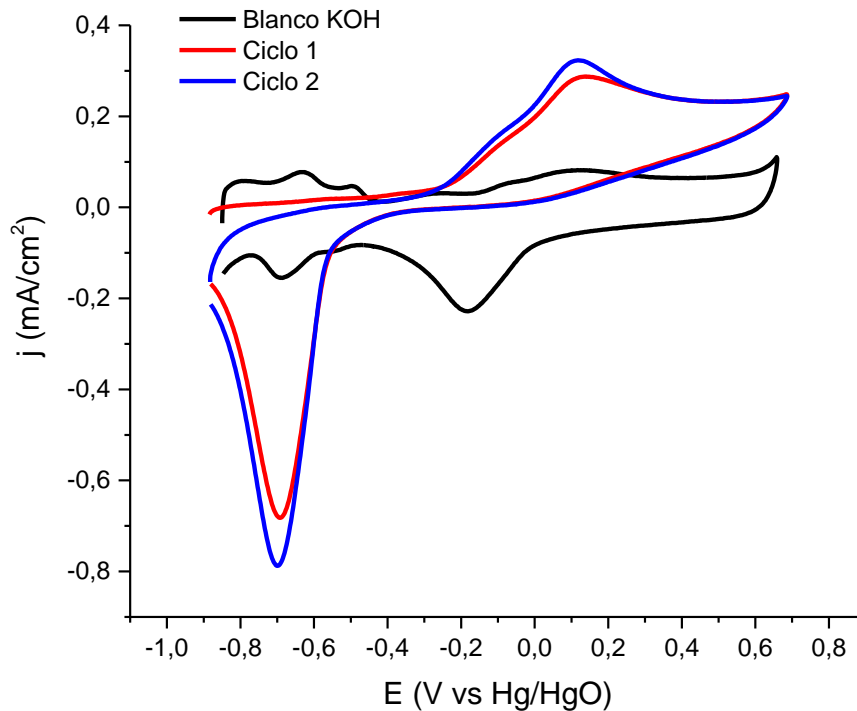


Figura 18. Voltagramas cíclicos (dos ciclos consecutivos) de la solución de azufre $0,50 \times 10^{-3} \%$ en KOH 1 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s

Una vez conocida, estudiada y presentada la respuesta electroquímica de las especies electroactivas de azufre en hidróxido de potasio, se seleccionaron tres potenciales para realizar las electrólisis potencioestáticas, estos valores corresponden a los tres procesos de oxidación identificados, el primer potencial es de $-0,33$ vs Hg/HgO de la formación de iones polisulfuros intermedarios; el segundo potencial de $-0,10$ vs Hg/HgO de la formación de las capas de azufre y $0,18$ V vs Hg/HgO de la formación de óxido de platino catalizado por el PtS_2 .

2. Modificación de coque de petróleo en presencia de especies de azufre generadas electroquímicamente

Para comprender los cambios generados en la solución de azufre tratada electroquímicamente, se hicieron evaluaciones de la solución por espectrometría de UV-Visible; y para determinar el efecto del azufre en el coque, se realizaron caracterizaciones de las muestras por análisis elemental, microscopia electrónica de barrido, titulaciones Boehm, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, adsorción de CO₂ y análisis termogravimétrico.

Para una mejor comprensión de los resultados se estableció una nomenclatura simplificada de los experimentos, que refleja los datos de: Muestra carbonosa, Modo de reacción (Directa o Indirecta), Potencial aplicado, Tiempo de electrólisis y Tiempo de contacto. Cabe destacar que para el modo de reacción directa el Tiempo de electrólisis y el Tiempo de contacto es el mismo. En la Tabla 3 se presenta la nomenclatura designada para las muestras.

Adicional a las electrólisis se realizaron experimentos denominados blancos químicos, que son muestras realizadas a circuito abierto, es decir, el coque en contacto con la solución de azufre sin perturbación de potencial; y un blanco electroquímico que consiste en la aplicación de perturbación de potencial al coque de petróleo en la solución de KOH 1 M sin la presencia de las especies azufradas.

Tabla 3. Nomenclatura de las muestras de coque

N°	Nomenclatura	
1	CP	
2	CP/BQ/tc3	
3	CP/BQ/tc22	
4	CP/D/E1/te1/tc1	
5	CP/D/E2/te1/tc1	
6	CP/D/E1/te3/tc3	
7	CP/D/E2/te3/tc3	
8	CP/D/E3/te3/tc3	
9	CP/D/E1/te22/tc22	
10	CP/D/E2/te22/tc22	
11	CP/D/E3/te22/tc22	
12	CP/I/E1/te1/tc1	
13	CP/I/E2/te1/tc1	
14	CP/I/E3/te1/tc1	
15	CP/I/E1/te1/tc22	
16	CP/I/E2/te1/tc22	
17	CP/I/E3/te1/tc22	
18	CP/I/E1/te4/tc22	
19	CP/I/E2/te4/tc22	
20	CP/I/E3/te4/tc22	
21	CP/BE/E3/te1/tc1	

CP: Coque de Petróleo
BQ: Blanco Químico
BE: Blanco Electroquímico
D: Directo
I: Indirecto
E1: Potencial -0,33 V vs Hg/HgO
E2: Potencial -0,10 V vs Hg/HgO
E3: Potencial 0,18 V vs Hg/HgO
te1: tiempo de electrólisis de 1 h
te3: tiempo de electrólisis de 3 h
te4: tiempo de electrólisis de 4 h
te22: tiempo de electrólisis de 22 h
tc1: tiempo de contacto 1 h
tc3: tiempo de contacto 3 h
tc22: tiempo de contacto 22 h

Para verificar cambios en los estados de oxidación de las especies azufradas inducidas electroquímicamente por las electrólisis potencioestáticas, se realizó un seguimiento por UV-Visible de las soluciones antes, durante y después de la perturbación y/o en contacto con el coque. El análisis no se realizó a todas las muestras, ya que solo se estableció como una referencia de los posibles cambios. Todos los seguimientos se realizaron con las reacciones indirectas. Para un mejor análisis de los datos de UV-Visible y, tomando en cuenta las pequeñas diferencias en la absorbancia entre los polisulfuros [35], se realizaron operaciones matemáticas de sustracción entre el UV inicial (S + KOH) y los subsiguientes espectros (soluciones modificadas), resaltando solo los cambios ocurridos.

Cuando se realizaron electrólisis al potencial E1 (-0,33 V vs Hg/HgO, Muestra 12, Tabla 3), potencial donde ocurre la reacción de formación de polisulfuros intermediarios; se observó una disminución de la absorbancia en 259 y 304 nm (Figura 19a) durante y una vez finalizada la electrólisis, que corresponden a las señales de absorbancia de las especies HS^- y S_4^{2-} , respectivamente [34–35], lo que es consistente con la discusión realizada en la sección IV-1 de la caracterización por voltametría cíclica. Una vez culminada la electrólisis y de haberse añadido el coque y haberlo dejado en contacto por una hora, hubo un ligero aumento en 304 nm de la respuesta de la especie S_4^{2-} , que indica que la solución alcanzó un equilibrio de las especies según el pH de la solución.

Al potencial de electrólisis E2 (-0,10 V vs Hg/HgO, Muestra 13, Tabla 3), potencial al cual se depositan las capas de azufre; desaparece la banda de absorción en aproximadamente 294 nm (Figura 19b), correspondiente nuevamente a la zona de S_4^{2-} , a este potencial de electrólisis se oxidó el HS^- completamente; luego del contacto con el coque aparece una banda en 269 nm de la especie HS^- que se genera de la reacción entre el azufre elemental y el OH^- en solución (ecuación 5). Si el tiempo de contacto con el coque aumenta a 22 horas (Muestra 16, Tabla 3), disminuye esta

absorbancia atribuida a la especie HS^- , por los equilibrios químicos (ecuación 2) descritos en la sección IV-1.

En el último potencial de electrólisis E3 (0,18 V vs Hg/HgO, Muestra 14, Tabla 3), potencial de formación de óxido de platino; aparece una banda de absorción en aproximadamente 298 nm (Figura 19c), correspondiente a la especie de S_5^{2-} , debido a la oxidación de la especie S_4^{2-} ; luego del contacto con coque (por 1 o 22 horas) aparece nuevamente la banda de S_4^{2-} , por equilibrio del pH en la solución.

Para evaluar la modificación del coque de petróleo con las especies de azufre, se realizó una caracterización másica por análisis elemental. En la Figura B-1, Anexo B se muestran las relaciones entre azufre-carbono (S/C) determinadas dividiendo el porcentaje en peso por el peso atómico de cada elemento. Se observó que todas las muestras presentan una relación S/C similar al coque sin modificar (ver Tabla 1). El contenido de azufre en el coque sin tratar es de alrededor del 5 % [22], este valor no permite cuantificar o diferenciar pequeñas modificaciones superficiales generadas con la solución de trabajo de 100 ppm de azufre; por lo tanto, las evaluaciones se continuaron con las técnicas superficiales de microscopía electrónica de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Se determinaron por SEM-EDS las relaciones azufre-carbono (S/C), de la misma manera que en el análisis elemental; los valores de estas relaciones son muy variables, algunas disminuyen su valor con relación al coque sin tratar y en otras aumenta (Figura 20), esta diversidad de valores es atribuida a la dependencia de la zona seleccionada para el análisis, sin embargo, se observa azufre distribuido uniformemente en la superficie del coque; un ejemplo de esta distribución se presenta en la Figura 21 para la muestra tratada por vía directa con una electrólisis de 22 horas al potencial de 0,18 V vs Hg/HgO (Muestra 11, Tabla 3).

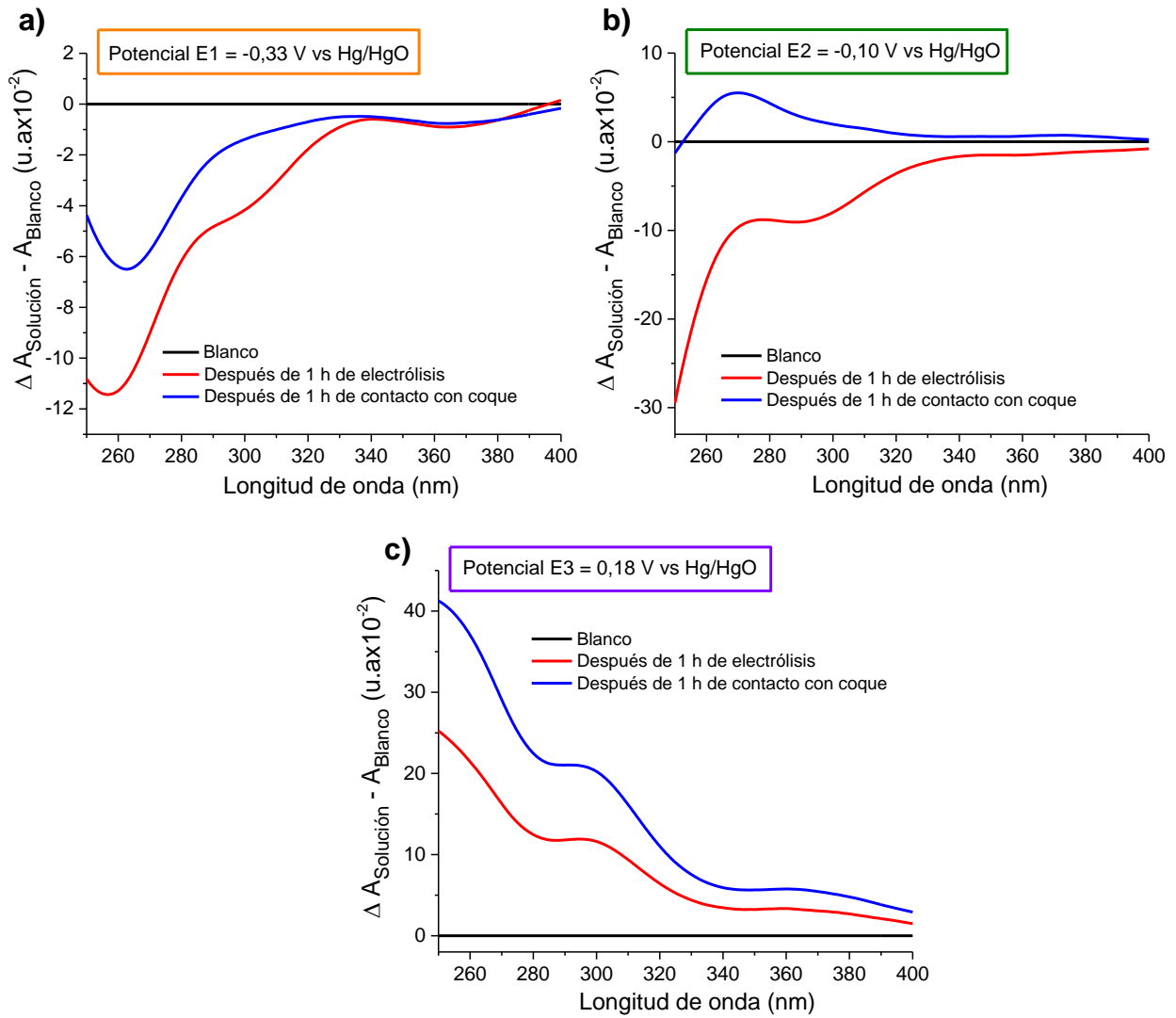


Figura 19. Espectros de UV-Visible del blanco de S + KOH, las soluciones después de las electrólisis a diferentes potenciales y del contacto con el coque.

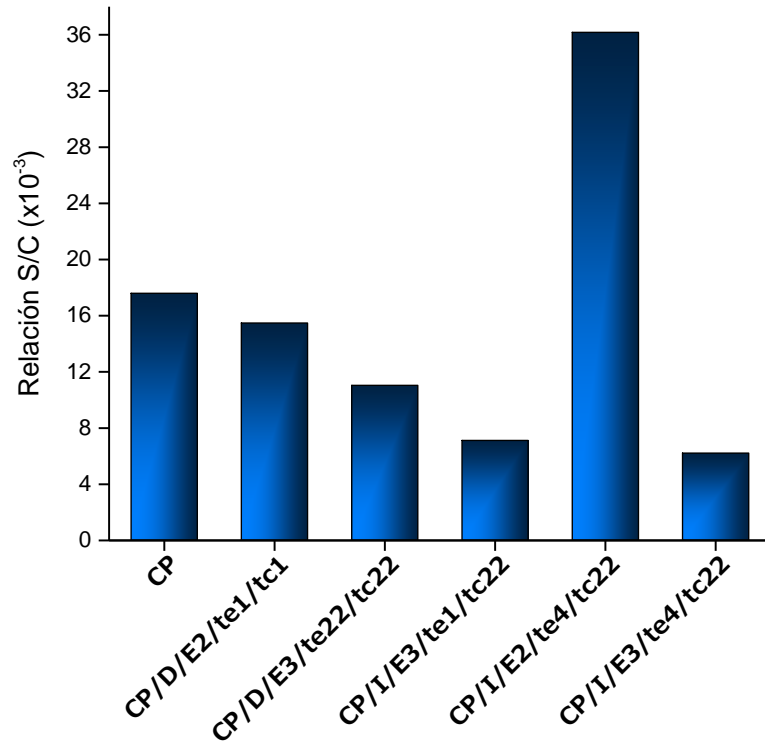


Figura 20. Relaciones de azufre-carbono S/C determinadas por SEM-EDS del coque sin tratar y las muestras de modificadas

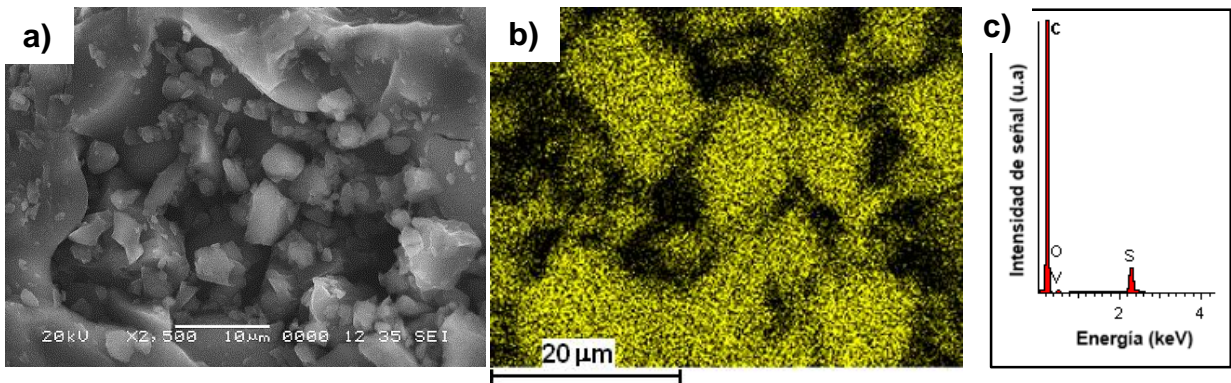


Figura 21. a) Fotografía ampliada de la superficie de la muestra tratada por vía directa con una electrólisis de 22 horas a 0,18 V vs Hg/HgO. **b)** Distribución de azufre en la superficie. **c)** Espectro de EDS

Para determinar cualitativa y cuantitativamente la composición química de la superficie de las muestras de coque, se realizó un análisis por XPS, del cual se obtienen valores promedios de la composición del mismo, a diferencia de la SEM-EDS, que solo evalúa una zona específica de la superficie del material. Las relaciones de S/C de las muestras de coque, determinadas por XPS se muestran en la Figura 22, se observa que los blancos químicos no difieren del material original, mientras que las muestras que estuvieron en contacto con las especies electroactivas de azufre generadas electroquímicamente presentan un aumento en la relación S/C con respecto al coque sin tratar; concluyendo con estos resultados que fue posible modificar la superficie del coque de petróleo con azufre y que para ello es necesaria la perturbación electroquímica. Se muestra a modo referencial el espectro completo, obtenido por XPS, de la muestra realizada por vía directa con una electrólisis de 22 horas al potencial de 0,18 V vs Hg/HgO (Figura C-1, Anexo C).

Para entender la forma química o estado de oxidación como se encuentra el azufre en los coques modificados se analizaron los espectros de XPS y las energías de enlace. En la Figura 23 se presentan las señales de azufre, del coque sin tratar, el blanco químico de 22 horas y la muestra tratada por vía directa con una electrólisis de 22 horas al potencial de 0,18 V vs Hg/HgO que corresponde a la Muestra 11, Tabla 3 (para el resto de las muestras ver Figura C-2, Anexo C); las muestras en contacto con las especies de azufre generadas por la perturbación de potencial, tienen un desplazamiento de aproximadamente 0,4 eV a mayores energías de enlace, lo que indica que el azufre incorporado no tiene el mismo estado de oxidación o ambiente químico al encontrado en los blancos; es complicado asignar un tipo de molécula o estado de oxidación ya que las energías de enlace del azufre en materiales carbonosos están muy cercanas [8]. La señal observada en los blancos químicos, en 163,9 eV, corresponde a la señal de un azufre tipo tiofénico unidos la red de carbono del coque [54–57], la señal detectada para los coques modificados se desliza a 164,3 eV.

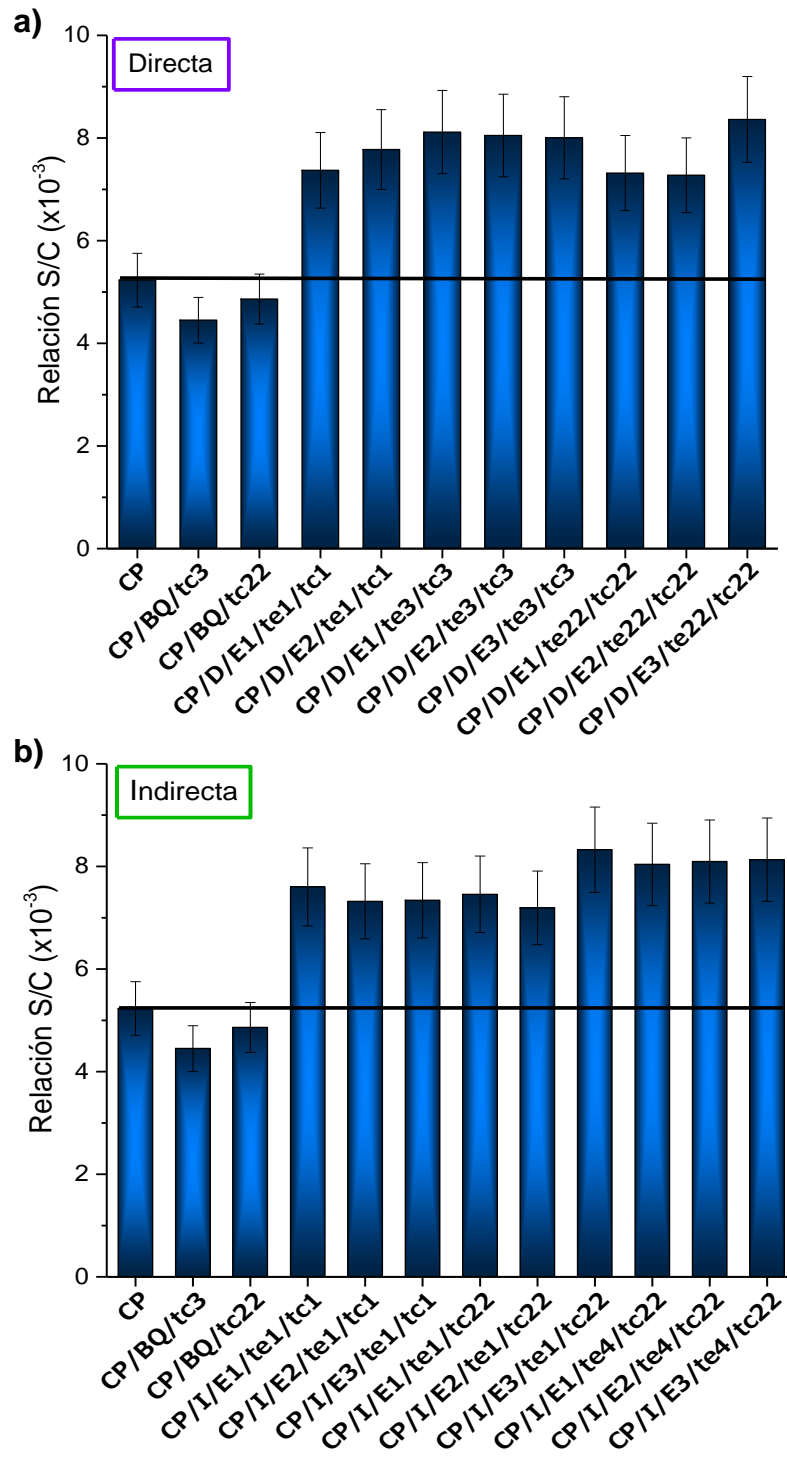


Figura 22. Relaciones azufre-carbono (S/C) determinadas por XPS del coque sin tratar, blancos químicos y muestras tratadas por: **a)** vía directa y **b)** vía indirecta

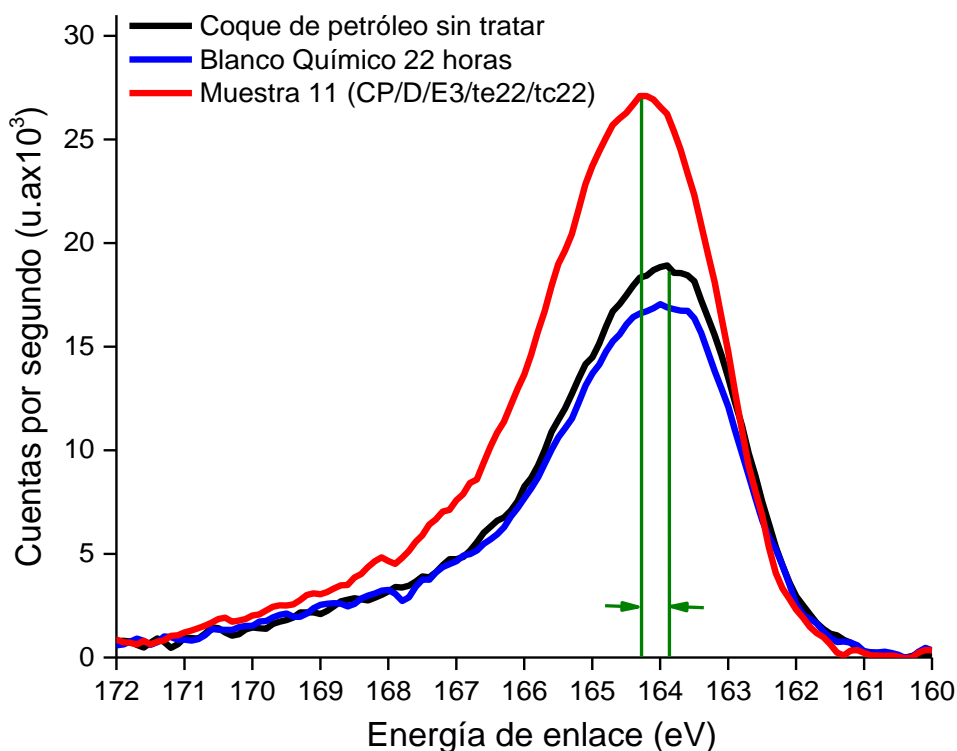


Figura 23. Espectros de azufre obtenidos por XPS, para el coque de petróleo sin tratar, el blanco químico de 22 horas y la muestra tratada por vía directa con una electrólisis de 22 horas a 0,18 V vs Hg/HgO

Para estudiar si existe solapamiento de picos en la señal de azufre que indiquen otro tipo de especie, se realizaron deconvoluciones de los espectros de azufre 2p, mediante el programa XPS_Peaks 4.1 que permite realizar correcciones de la línea base con el método Shirley y optimizar el espectro con operaciones matemáticas de las funciones Lorentzianas y Gaussianas con diferente valor de porcentaje de ellas [58]. En el resultado de las deconvoluciones (Figura 24) se obtuvieron dos picos con señales en 164,0 eV asignadas teóricamente a especies de azufre tipo tiofénicas como se mencionó anteriormente o azufre elemental y 165,3 eV a la zona de sulfóxidos [54,56,59], sin embargo, la señal tipo tiofénica está conformada por dos componentes

$2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ con señales en 164,2 y 165,4 eV, respectivamente [57], lo que no permite asignar los aumentos del contenido de azufre detectados por XPS a la formación de grupos sulfóxidos o azufre elemental de manera directa. Una manera de determinar la presencia de sulfóxidos es hacerlas reaccionar químicamente con peróxido de hidrógeno en ácido acético para formar sulfonas [60], las cuales presentan energías de enlace mayores y diferentes a las encontradas en el solapamiento de las señales [54–57,59], sin embargo, se descarta la presencia de este tipo de especies ya que no se observa un incremento de los porcentajes de oxígeno para estas muestras, en la cuantificación realizada por XPS (Figura C-3, Anexo C).

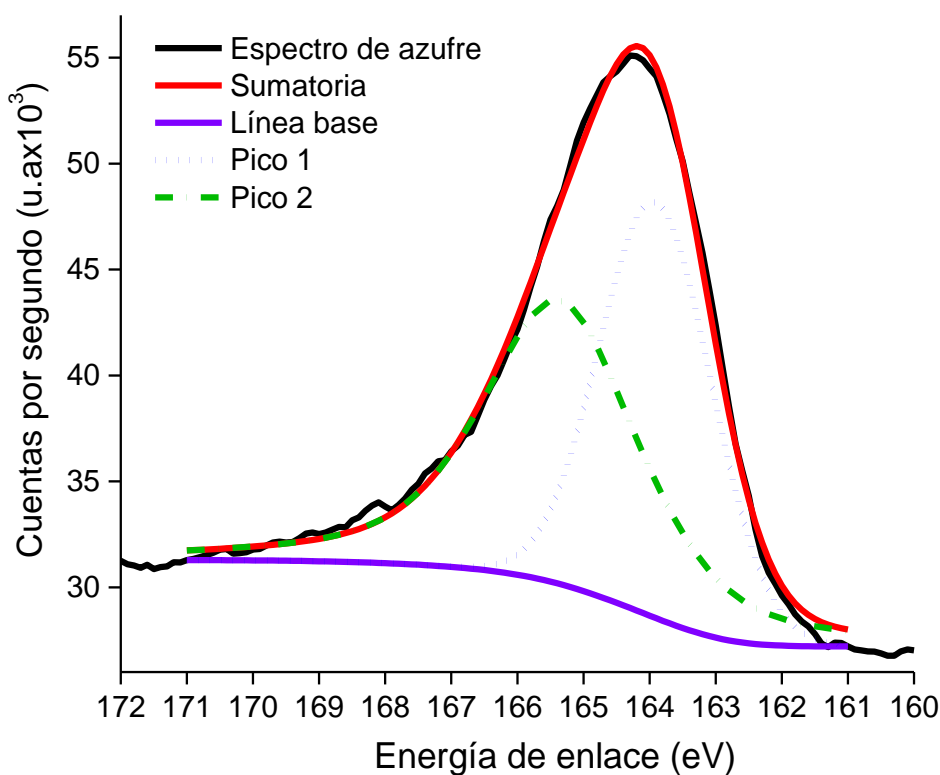
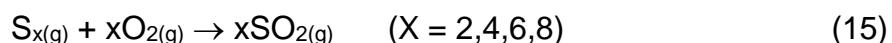
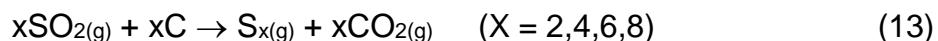


Figura 24. Deconvolución del espectro de XPS de azufre, de la muestra tratada por vía directa con electrólisis de 22 horas a 0,18 V vs Hg/HgO

Según los resultados de XPS y basándonos en las asignaciones de energía de enlace para azufre elemental en 164,05 eV [59,61] y azufre tipo tiofénico en 163,9 eV [54–57] y descartando especies de azufre oxidado que se encuentran en energías de enlaces mayores a 165,9 eV [54–57,59,61] y el azufre quimisorbido (162,6 eV [10]); y combinando todas las observaciones descritas en las técnicas anteriores podemos concluir que el azufre en las muestras de coque de petróleo modificado electroquímicamente está presente principalmente en forma de azufre elemental y azufre tipo tiofénico (nativo del coque de petróleo), resultados similares han sido reportados por Hsi [62] al modificar muestras de carbón activado en contacto con soluciones de polisulfuros a 120 °C.

Para entender como el azufre insertado interacciona con las partículas de coque de petróleo, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) con seguimiento de los gases producidos con un detector de masas (MS), a través de una pirólisis de la muestra. En la Figura 25 se muestra el seguimiento de la evolución de los gases desorbidos para el coque sin tratar y la muestra modificada (Muestra 11, Tabla 3). En el gráfico de seguimiento para el CO₂ (Figura 25a) se observan dos desorciones en 450 y 800 °C, estas desorciones no ocurren en el coque sin tratar. El pico en 450 °C podría estar asociado a la formación de grupos lactonas, por funcionalización del coque de petróleo con especies oxidantes producidas electroquímicamente, que se discutirán más adelante. El pico en 800 °C se puede explicar por la presencia de azufre elemental en la muestra de coque que produce CO₂, como se describe en ecuación 13, este tipo de reacción ocurre en los poros del material carbonoso [63]. Para que pueda darse la ecuación 13 es necesaria la formación de SO₂, el cual se produce por dos fuentes, azufre orgánico (ecuación 14) y azufre inorgánico (ecuación 15) en presencia de oxígeno. Analizando el perfil de evolución del O₂ (Figura D-1, Anexo D), existe un singular consumo entre 550 y 690 °C, que no ocurre en el coque sin tratar, este consumo se atribuye a la reacción del azufre inorgánico para generar SO₂, esta sinergia

se resalta en la Figura 26. Cabe destacar que el oxígeno presente en la termobalanza es un oxígeno residual, que se considera como una interferencia propia del equipo.



Analizando las evoluciones del SO_2 en el coque sin tratar y la muestra modificada, Figura 25b, se observa que esta última tiene un pico ancho que parece estar formado por varios picos, mientras que en el coque sin tratar es definido.

Inicialmente a las condiciones de temperatura de modificación electroquímica, el azufre elemental existe como S_6 y S_8 en forma de anillos, y cuando la temperatura se eleva a aproximadamente $600\text{ }^\circ\text{C}$ los anillos se rompen para formar S_2 y S_4 [62], así que el ensanchamiento indica que existen varias especies de azufre que desorben SO_2 a diferentes temperaturas. Realizando la deconvolución del espectro de desorción de SO_2 , a través del programa OriginPro 2015 (programa especializado para análisis de datos, estadística, procesamiento de señales y elaboración de gráficos [64]) ajustando el perfil de evolución con funciones Lorentzianas, se obtuvieron cuatro picos a distintas temperaturas (Figura 27), además del pico observado de la desorción del azufre orgánico nativo del coque, se observan picos de la descomposición del azufre, que ocurre en los poros y que es posible porque está confinado; al estar restringida la salida de los gases por confinamiento en los poros, da tiempo a la descomposición o fracturamiento de los anillos de azufre S_8 y S_6 , que ocurre a aproximadamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$, para formar moléculas más pequeñas como S_4 y S_2 [62]; si las moléculas de azufre estuviesen en la superficie del coque estas sublimarían entre 180 y $200\text{ }^\circ\text{C}$ [65], lo que indica que el azufre metálico, introducido por la modificación electroquímica de coque de petróleo con polisulfuros disueltos en medio alcalino, se encuentra en los poros del coque.

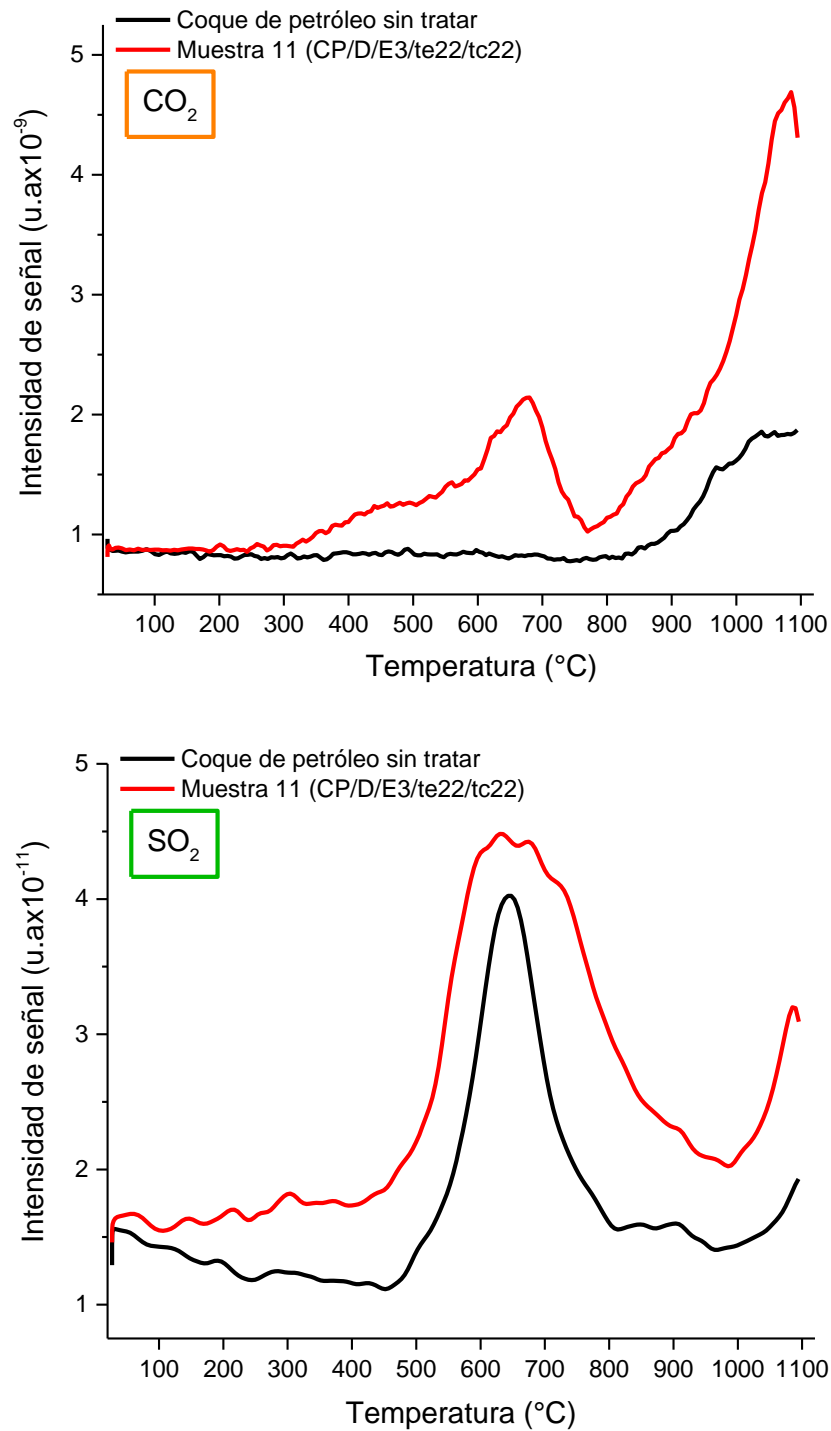


Figura 25. Perfiles de evolución del coque sin tratar y muestra tratada por vía directa con electrólisis de 22 horas a 0,18 V vs Hg/HgO: **a)** CO₂. **b)** SO₂

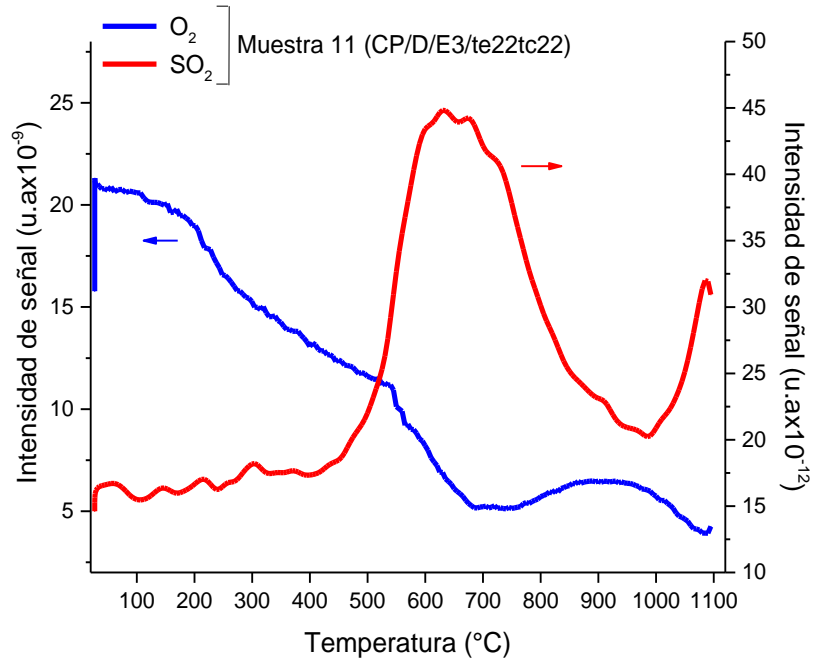


Figura 26. Perfiles de evolución de O_2 y SO_2 de la muestra tratada por vía directa con electrólisis de 22 horas a 0,18 V vs Hg/HgO

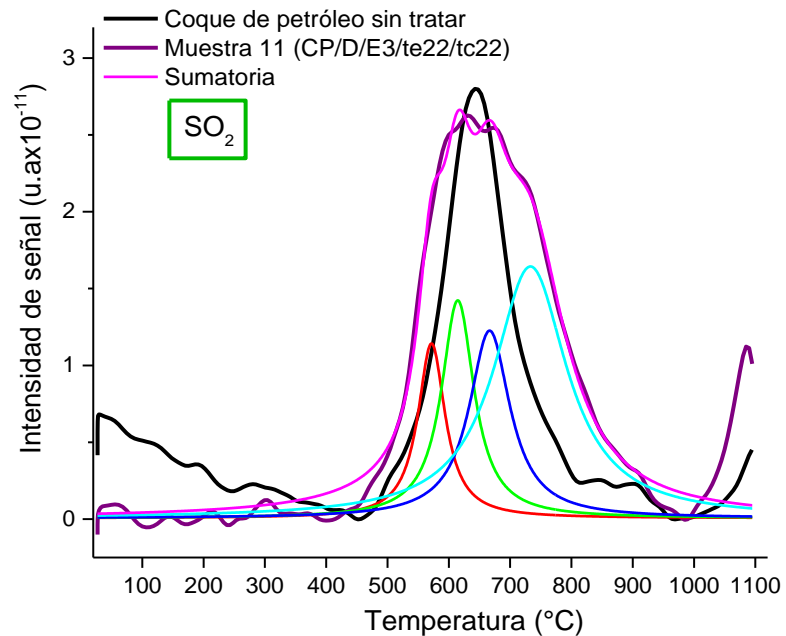


Figura 27. Deconvolución del perfil de evolución de SO_2 de la muestra tratada por vía directa con electrólisis de 22 horas a 0,18 V vs Hg/HgO

Para estudiar el efecto de la introducción del azufre elemental en el área superficial del coque de petróleo se realizaron análisis texturales de los materiales mediante adsorción de CO_2 a 273 K; encontrándose que, independientemente del modelo utilizado, Dubinin- Astakov o Dubinin-Radushkevich ocurre una disminución del área superficial (Figura E-1, Anexo E); sin embargo para el análisis se utiliza el modelo de Dubinin-Astakov porque se adecua mejor para materiales heterogéneos con pequeños poros, ya que linealiza las isothermas corrigiendo el efecto producido por los microporos con un “n” variable [45], el coeficiente utilizado es de 1,56; característico para energías de adsorción de materiales con microporos [66].

En la Figura 28 se muestran los resultados de área superficial y tamaño promedio del poro obtenidos del modelo de Dubinin-Astakov, todas las muestras disminuyen su área superficial sin cambiar o alterar el tamaño del poro que se mantiene en un promedio de 16,53 Å, igual al del material original, sin embargo, la Figura 29 indica que ocurre una disminución del volumen de microporo, producida por la obstrucción con azufre elemental [21,57,65,67–69], la inserción en los poros es posible ya que los anillos de azufre, S_6 y S_8 tienen tamaños de aproximadamente 7,6 y 8,4 Å [62], además la inserción, adhesión y permanencia dentro del poro es posible debido a la “mojabilidad” sólido-sólido, que ocurre porque tanto el azufre como el coque son hidrofóbicos [69].

Es importante destacar que los blancos químicos también presentan una disminución del área superficial y volumen de microporo, sin embargo, esta disminución ocurre por procesos diferentes a los encontrados en las muestras modificadas electroquímicamente. Como lo muestran los análisis de XPS (Figura 22) en los blancos químicos aumenta la cantidad de oxígeno (Figura C-3, Anexo C), lo que puede indicar que existe una oxidación que ocurre por el ion radical superóxido (O_2^-) que se forma de la reacción del ion hidrosulfuro con el oxígeno presente en la solución como se describe

en la ecuación 16 [70], la modificación es leve ya que la concentración es muy baja y las condiciones de funcionalización no son favorables.



Realizando titulaciones Boehm se puede verificar si esta modificación química del $\text{O}_2^{\bullet -}$ es capaz de favorecer una funcionalización ácida de la superficie; y adicionalmente la titulación permite entender el rol de las reacciones electroquímicas secundarias (ecuación 17 [7], ecuaciones 18-22 [71]) que ocurren en la celda cuando se realizan electrólisis potencioestáticas de KOH.

Como se muestra en la Figura F-1, Anexo F, los valores de acidez Brönsted de los blancos químicos no varían significativamente con respecto al coque virgen, lo que indica que la modificación superficial es marginal y que solamente puede ser detectada con técnicas superficiales.

El blanco electroquímico (Muestra 21, Tabla 3), que consistió en realizar electrólisis potencioestáticas del coque de petróleo en KOH 1 M sin la presencia de especies azufradas en solución, presenta una leve funcionalización ácida (Figura F-1, Anexo F) que produce una disminución del área (Figura 29); esta reportada la generación electroquímica de especies oxidantes tales como radical hidroxilo (OH^\bullet), radical superóxido (HO_2^\bullet) e ion radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet -}$) por la reducción del oxígeno, los cuales son formados en condiciones altamente alcalinas [7], sin embargo, la funcionalización superficial ácida es baja porque dicha funcionalización no se favorece en electrodos de platino [16], además que en medios alcalinos se produce menos funcionalización ácida que en medios neutros y ácidos [7,8]; por lo que se concluye que ocurre un fenómeno de funcionalización leve del coque de petróleo que produce la disminución del área en el blanco electroquímico. Para verificar estas hipótesis es necesario utilizar para los experimentos electroquímicos en presencia de coque, una

celda de dos compartimientos separados por una membrana que impida la mezcla de los productos de electrólisis.

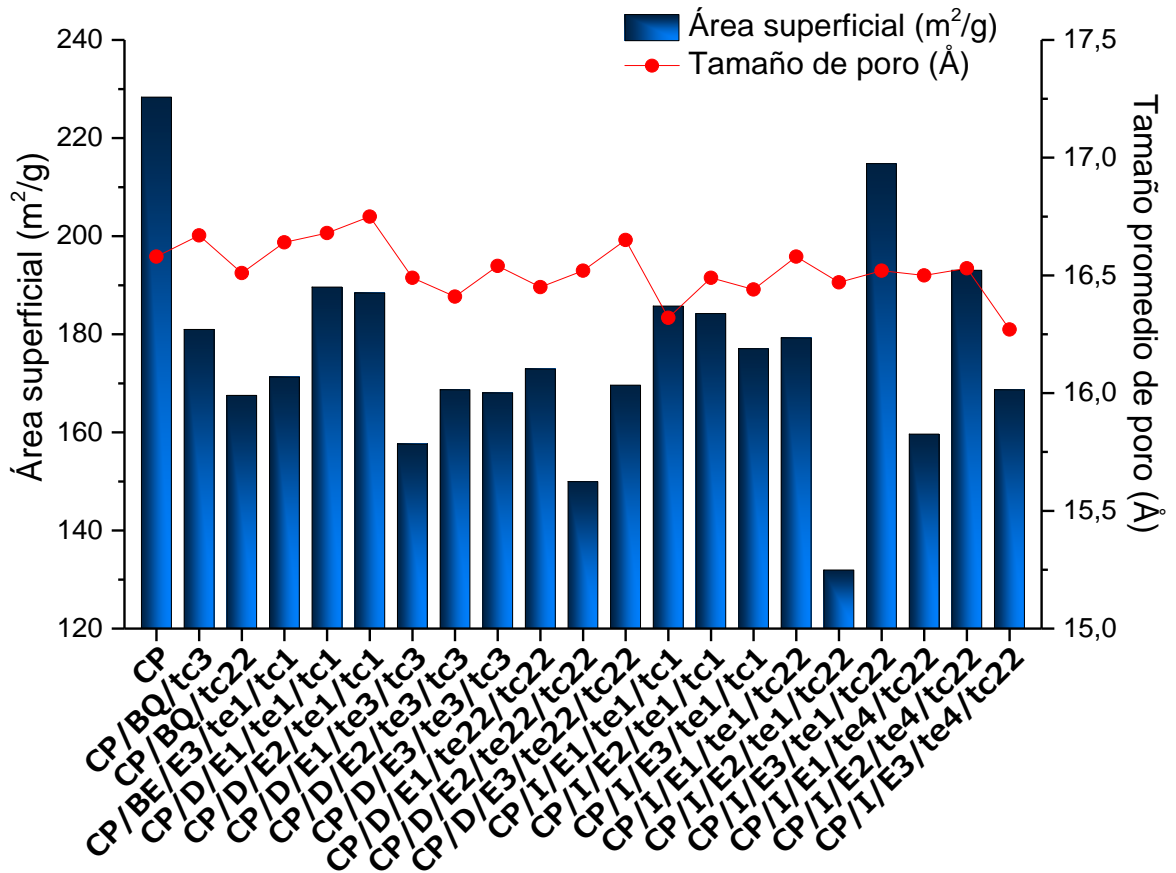
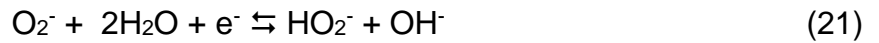


Figura 28. Área superficial y tamaño promedio de poro, determinados mediante adsorción de CO₂ a 273 K

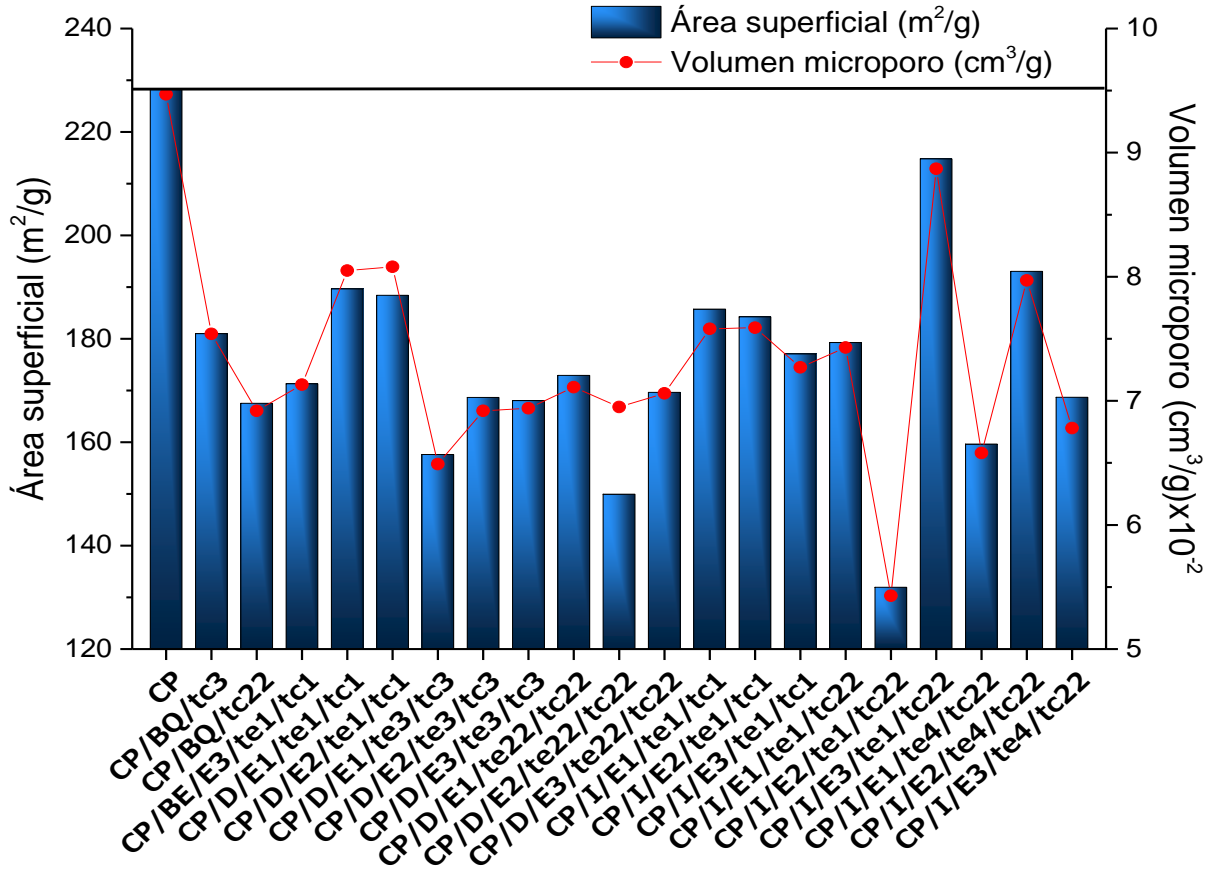


Figura 29. Área superficial y volumen de microporos, determinados mediante adsorción de CO₂ a 273 K

Una vez presentada, estudiada y analizada por las diferentes técnicas de caracterización la modificación del coque con las especies de azufre, se establece que la inserción de azufre en los poros se logra por vía electroquímica, pero a través de las especies de polisulfuros o un efecto de sinergia, ya que independientemente de la vía de reacción (directa o indirecta), y del potencial aplicado, se logra la inserción de azufre en los poros; cuyo fenómeno no se evidencia en el experimento realizado a circuito abierto (blancos químicos).

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- Cuando se realiza la modificación electroquímica del coque de petróleo en presencia de las especies azufradas en KOH, el azufre se inserta en los poros, y su permanencia es posible debido al carácter hidrofóbico de ambos compuestos que permite la mojabilidad sólido-sólido, como se demostró en los análisis de XPS, TGA-MS y adsorción de CO₂.
- Independientemente de la vía utilizada para la modificación electroquímica, directa o indirecta, o del potencial aplicado; se logra la inserción de azufre, por lo que el efecto de la electroquímica es sobre el polisulfuro y no sobre el coque de petróleo, o por un fenómeno sinérgico.
- Se demostró que las especies azufradas en KOH presentan respuesta electroquímica para formar especies de interés en solución y en el electrodo. La respuesta electroquímica es variada por la gran cantidad de especies que se forman al disolver azufre en medios alcalinos, al equilibrio entre ellas y a la participación de la capa de azufre para catalizar la reacción del óxido de platino.
- Las experiencias de termogravimetría demuestran que ocurre la evolución de CO₂ por desorción del azufre inorgánico insertado en la modificación electroquímica del coque de petróleo.
- Es posible obtener una funcionalización química del coque de petróleo al hacer reaccionar el ion hidrosulfuro (HS⁻) con oxígeno, formando el ion radical superóxido (O₂^{-•}).
- La electrólisis potencioestática produce funcionalización del coque de petróleo sin la presencia de especies azufradas, por la generación electroquímica de especies oxidantes como radical hidroxilo (OH[•]), radical superóxido (HO₂[•]) e ion radical superóxido (O₂^{-•}).

RECOMENDACIONES

- Realizar los experimentos electroquímicos en una celda de dos compartimientos separados por una membrana para impedir la mezcla de las especies generadas en el contraelectrodo y así validar la hipótesis de funcionalización por las reacciones electroquímicas del oxígeno.
- Evaluar por difracción de rayos X (DRX) el efecto del azufre insertado en los poros en la estructura del coque de petróleo.
- Realizar un tratamiento de activación del coque para generar una mayor cantidad de poros, previo a las modificaciones electroquímicas con las especies azufradas, para garantizar una mayor inserción de azufre.
- Realizar una derivatización química de las muestras de coque modificadas, para generar diferentes grupos funcionales que puedan ser identificadas por técnicas como XPS.
- Realizar la caracterización de los blancos químicos y electroquímicos, por TGA–MS con seguimiento de la evolución de CO₂, CO y O₂, para validar la hipótesis de la incorporación de grupos oxigenados.
- Realizar un estudio por isotermas de adsorción para entender las características de la mojabilidad entre el azufre inorgánico y el coque de petróleo.
- Realizar el estudio utilizando hidróxido de sodio (NaOH) como medio alcalino ya que este es más accesible y de producción nacional.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Parkash, S. (2009). *Petroleum fuel manufacturing handbook*. Chapter 8 – *Petroleum Coke*. 1era ed. Mc. Graw-Hill.
- [2] Valera, M.; D'Elia, L.; De Jesus; J. (2016). *Una visión emergente y estratégica de utilización de coque de petróleo retardado venezolano*. PDVSA – Intevep. *Visión Tecnológica* 15(1 – 2), 7 – 18.
- [3] D'Elia, L.; Guzmán, H.; González, I.; Cohen, J.; Valera, M.; De Jesus, J. (2016). *Producción de carbón activado a partir de coque de petróleo*. PDVSA – Intevep. *Visión Tecnológica* 15(1 – 2), 39 – 53.
- [4] Mochizuki, T.; Kubota, M.; Matsuda, H.; D'Elia Camacho, L. (2016). *Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation*. *Fuel Processing Technology*, 144, 164 – 169.
- [5] Molina, E. (2012). *Funcionalización superficial, empleando oxidantes en fase líquida, de esferas de carbono, flexicoque desmetalizado y coque de petróleo*. [Trabajo especial de grado para optar por el título de Lic. en Química]. Escuela de Química, Facultad de Ciencias – UCV, Caracas – Venezuela.
- [6] Moncada, J.; D'Elia, L.; Baez, V.; Puentes, Z. (2012). *Electroquímica aplicada al tratamiento de materiales carbonosos. Alternativas emergentes para la valorización de coque de petróleo*. PDVSA – Intevep. [Comunicación Interna].
- [7] Berenguer, R.; Marco-Lozar, J.; Quijada, C.; Cazorla-Amorós, D.; Morallón, E. (2009). *Effect of electrochemical treatments on the surface chemistry of activated carbon*. *Carbon*, 47(4), 1018 – 1027.

- [8] Komarova, N.; Krivenko, A.; Ryabenko, A.; Naumkin, A. (2013). *Active forms of oxygen as agents for electrochemical functionalization of SWCNTs*. Carbon, 53, 188 – 196.
- [9] González, A.; Moreno, N.; Navia, R.; Querol, X. (2011). *Development of a non-conventional sorbent from fly ash and its potential use in acid wastewater neutralization and heavy metal removal*. Chemical Engineering Journal, 166, 896 – 905.
- [10] Feng, W.; Kwon, S.; Feng, X.; Borguet, E.; Vidic, R. (2006). *Sulfur Impregnation on Activated Carbon Fibers through H₂S Oxidation for Vapor Phase Mercury Removal*. Journal of Environmental Engineering, 132, 292 – 300.
- [11] Berenguer, A.; Seredych, M.; Iniesta, J.; Lima, J.; Bandosz, T.; Ania, C. (2016). *Sulfur-mediated photochemical energy harvesting in nanoporous carbons*. Carbon, 104, 253 – 259.
- [12] Zhang, H.; Chen, J.; Guo, S. (2008). *Preparation of natural gas adsorbents from high-sulfur petroleum coke*. Fuel, 87, 304 – 311.
- [13] Brandtzeg, S.; Oye, H. (1988). *A possible mechanism of sulphur-induced graphitization*. Carbon, 26(2), 163 – 168.
- [14] Yang, Z.; Nie, H.; Chen, Xi'an; Chen, X.; Huang, S. (2013). *Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction*. Journal of Power Sources, 236, 238 – 249.
- [15] Zhang, D.; Yuan, H.; Zheng, L.; Ma, Y.; Feng, H.; Luo, H. (2013). *Nitrogen and sulfur co-doped ordered mesoporous carbon with enhanced electrochemical capacitance performance*. Journal of Materials Chemistry A, 1, 7584 – 7591.

- [16] Talavera, W. (2012). *Efecto del material anódico en el electrotratamiento de suspensiones acuosas de coque de petróleo*. [Trabajo especial de grado para optar por el título de Lic. en Química]. Escuela de Química, Facultad de Ciencias – UCV, Caracas – Venezuela.
- [17] Szykarczuk, J.; Komorowski, P.; Donini, J. (1994). *Redox reactions of hydrosulphide ions on the platinum electrode—I. The presence of intermediate polysulphide ions and sulphur layers*. *Electrochimica Acta*, 39(15), 2285 – 2289.
- [18] Szykarczuk, J.; Komorowski, P.; Donini, J. (1995). *Redox reactions of hydrosulphide ions on the platinum electrode—II. An impedance spectroscopy study and identification of the polysulphide intermediates*. *Electrochimica Acta*, 40(4), 487 – 494.
- [19] Ahern, A.; Burke, L.; Casey, D.; Morrissey, P. (2001). *Sulphur electrochemistry and large scale, fuel cell-type energy storage systems*. *Energy and Electrochemical Processes for a Cleaner Environment: Proceedings of the International Symposium*, 23, 174 – 185.
- [20] Puentes, Z.; D'Elia, L. (2011). *Generación y caracterización de especies iónicas azufradas, a partir de azufre sólido, para su uso en baterías RedOx de flujo. Parte II*. PDVSA – Intevep. [Comunicación Interna].
- [21] Liang, C.; Dudney, N.; Howe, J. (2009). *Hierarchically Structured Sulfur/Carbon Nanocomposite Material for High-Energy Lithium Battery*. *Chemistry of Materials*, 21, 4724 – 4730.
- [22] Gazulla, M.; Rodrigo, M.; Orduña, M.; Ventura, M. (2016). *Determination of organic oxygen in petroleum cokes and coals*. *Microchemical Journal*, 126, 538 – 544.

- [23] Dudec, K. (2010). *Desarrollo de adsorbentes de carbón para purificación de corrientes de refinería*. [Trabajo especial de grado para optar por el título de Lic. en Química]. Escuela de Química, Facultad de Ciencias - UCV, Caracas – Venezuela.
- [24] Fahim, M.; Alsahhaf, T.; Elkilani, A. (2010). *Fundamentals of petroleum refining. Chapter 6 - Thermal cracking and coking*. 1era ed. Amsterdam: Elsevier.
- [25] Kraus, R. (2001). Parte XII: Industrias químicas. Capítulo 78: *Petróleo y gas natural*. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. 3era ed.
- [26] The American Petroleum Institute Petroleum HPV Testing Group. (2008). *Petroleum coke category analysis and hazard characterization*. Petroleum Coke CAD. Consortium Registration #1100997.
- [27] Julián, I.; Sáez, R.; Martínez, S. (1999). *Diccionario de química*. 1era ed. Complutense, S.A.
- [28] Kleinjan, W.; de Keizer, A.; Janssen, A. (2005). *Equilibrium of the reaction between dissolved sodium sulfide and biologically produced sulfur*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 43(3 – 4), 228 – 237.
- [29] Hepler, L. (1968). *Principios de química*. Cap. 9. 1era ed. Reverté, S.A.
- [30] Callón, J. (2016). *Elementos. Elementos de la tabla periódica y sus propiedades*. Barcelona – España. <http://elementos.org.es/azufre>. [Consulta: mayo de 2016].
- [31] Lens, P.; Hulshoff, L. (2000). *Environmental technologies to treat sulfur pollution*. Cap. 1. 1st ed. London: IWA Publishing.

- [32] Zhdanov, S. (1985). *Sulfur, selenium, tellurium and polonium*. In Bard, A.; R. Parsons, R.; Jordan, J. (Eds.); Standard potentials in aqueous solution. 1st ed. New York: IUPAC.
- [33] Hongfei, L.; Zhixia, L.; Kazuyuki T.; Noriyoshi T.; Nakamichi, Y. (2005). *Reaction of Sulfur with Water under Hydrothermal Conditions*. 14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto. 365 – 368.
- [34] Giggenbach, W. (1972). *Optical Spectra and Equilibrium Distribution of Polysulfide Ions in Aqueous Solutions at 20°*. Inorganic Chemistry, 11(6), 1201 – 1207.
- [35] Licht, S.; Hodes, G.; Manassen, J. (1985). *Numerical Analysis of Aqueous Polysulfide Solutions and Its Application to Cadmium Chalcogenide/Polysulfide Photoelectrochemical Solar Cells*. Inorganic Chemistry, 25, 2486 – 2489.
- [36] Bard, A.; Faulkner, L. (2000). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. Cap. 1, 6 y 15. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc.
- [37] Bard, A.; Inzelt, G.; Scholz, F. (2008). *Electrochemical dictionary*. 1st ed. Springer - Verlag Berlin Heidelberg.
- [38] Skoog, D.; Holler, J.; Nieman, T. (2001). *Principios de análisis instrumental*. Cap. 13, 14, 22 , 23 y Apéndice 3. 5ta ed. Madrid – España: Mc. Graw-Hill.
- [39] Pletcher, D. (2009). *A first course in electrode processes*. Cap. 7. 2nd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- [40] Teaching Experiment EXP002. *Electrochemical techniques: Cyclic voltammetry. Cyclic Voltammetry of Ferrocene Carboxylic Acid*. eDAQ. https://www.edaq.com/w/images/5/50/EXP002_Cyclic_Voltammetry_of_Ferrocene_Carboxylic_Acid_PDF.pdf. [Consulta: febrero de 2016].

- [41] Universidad de Alicante. (2016). *Análisis elemental*. Servicios Técnicos de Investigación. Valencia – España. <http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/analisis-elemental.html>. [Consulta: febrero de 2016].
- [42] Vernon-Parry, K. (2000). *Scanning electron microscopy: An introduction*. *III-Vs Review*, 13(4), 40 – 44.
- [43] Pineda, N. *Microscopía electrónica de barrido*. Centro de investigación en materiales avanzados, S.C. México. <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>. [Consulta: febrero de 2016].
- [44] Lozano, D.; Cazorla, D.; Linares, A. (2004). *Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons*. *Carbon*, 42(7), 1233 – 1242.
- [45] Burevski, D. (1982). *The application of the Dubinin–Astakhov equation to the characterization of microporous carbons*. *Colloid and Polymer Science*, 260(6), 623 – 627.
- [46] Goertzen, S. Thériault, K.; Oickle, A.; Tarasuk, A.; (2010). *Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination*. *Carbon* 48(4), 1252 – 1261.
- [47] Noboru, S. (2003). Chapter 13: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy and its Application to Carbon*. En Yasuda, E.; Inagaki, M.; Kaneko, K.; Endo, M.; Oya, A.; Tanabe, Y. *Carbon Alloys. Novel concepts to develop carbon science and technology*. 1st ed. Kidlington, Oxford: Elsevier Science Ltd.
- [48] Briceño, B. (2014). *Espectroscopia de fotoelectrones por rayos x en la caracterización de los catalizadores híbridos de clorotris (trifenilfosfina) de rodio (I) y dicarboniltetraquis (piperidina) de molibdeno (0) soportados sobre mcm-48 modificada con n-(2-aminoetil-3-aminopropil) trimetoxi-silano*. [Trabajo especial

de grado para optar por el título de Lic. en Química]. Departamento de Química, Facultad de Ciencias – ULA, Mérida – Venezuela.

- [49] PerkinElmer, Inc.; (2015). *Thermogravimetric analysis, a beginner's guide*. Massachusetts – Usa. <http://www.perkinelmer.com>. [Consulta: junio de 2016].
- [50] Trommer, D.; (2006). *Thermodynamic and kinetic analyses of the solar thermal gasification of petroleum coke*. Swiss Federal Institute of Technology Zurich. Diss. ETH No. 16784.
- [51] Moncada, J.; D'Elia, L.; Olivo, M. (2011). *Estudio preliminar sobre la generación y caracterización de especies iónicas azufradas, a partir de azufre sólido, para su uso en baterías RedOx de flujo. Parte I*. PDVSA – Intevep. [Comunicación Interna].
- [52] Kapusta, S.; Viehbeck, A.; Wilhelm, S. Hackerman, N. (1983). *The anodic oxidation of sulfide on platinum electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 153(1), 157 – 174.
- [53] Kelsall, G.; Thompson, I. (1993). *Redox chemistry of H₂S oxidation in the British Gas Stretford Process Part I: Thermodynamics of sulphur-water systems at 298 K*. Journal of Applied Electrochemistry, 23, 279 – 286.
- [54] Grzybek, T.; Pietrzak, R.; Wachowska, H. (2002). *X-ray photoelectron spectroscopy study of oxidized coals with different sulphur content*. Fuel Processing Technology, 77 – 78, 1 – 7.
- [55] Marinov, S.; Tyuliev, G.; Stefanova, M.; Carleer, R.; Yperman, J. (2004). *Low rank coals sulphur functionality study by AP-TPR/TPO coupled with MS and potentiometric detection and by XPS*. Fuel Processing Technology, 85(4), 267 – 277.

- [56] Pietrzak, R.; Wachowska, H. (2006). *The influence of oxidation with HNO₃ on the surface composition of high-sulphur coals: XPS study*. Fuel Processing Technology, 87, 1021 – 1029.
- [57] Huang, Y.; Candelaria, S.; Li, Y.; Li, Z.; Tian, J.; Zhang, L. (2014). *Sulfurized activated carbon for high energy density supercapacitors*. Journal of Power Sources, 252, 90 – 97.
- [58] Manual de XPS_peaks 4.1. (2000):
https://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/research/condensedmatt/surface/exp/xps/links/xpspeak_manual.doc.
- [59] Kelemen, S.; George, G.; Gorbaty, M. (1990). *Direct determination and quantification of sulphur forms in heavy petroleum and coals*. Fuel, 69(8), 939 – 944.
- [60] Pilawa, B.; Więckowski, A.; Pietrzak, R.; Wachowska, H. (2002). *Oxidation of demineralized coal and coal free of pyrite examined by EPR spectroscopy*. Fuel, 81, 1925 – 1931.
- [61] Wagner, D.; Riggs, W.; Davis, L.; Mouider, J. (1979). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. 1st ed. Cap. II. USA: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division.
- [62] Hsi, H.; Rood, M.; Rostam, M.; Chang, Y. (2013). *Effects of Sulfur, Nitric Acid, and Thermal Treatments on the Properties and Mercury Adsorption of Activated Carbons from Bituminous Coals*. Aerosol and Air Quality Research, 13, 730 – 738.

- [63] Xiao, J.; Deng, S.; Zhong, Q.; Ye, S. (2014). *Effect of sulfur impurity on coke reactivity and its mechanism*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 24, 3702 – 3709.
- [64] Guía de OriginPro 2015: <http://www.originlab.com/doc/User-Guide>.
- [65] Guo, J.; Xu, Y.; Wang, C. (2011). *Sulfur-Impregnated Disordered Carbon Nanotubes Cathode for Lithium-Sulfur Batteries*. Nano Letters, 11, 4288 – 4294.
- [66] Moreno, C.; Ferro, M.; Joly, J.; Bautista, I.; Carrasco, F.; Rivera, J. (1996). *Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments*. Langmuir, 11, 4386 – 4392.
- [67] Shin, Y.; Fryxell, G.; Um, W.; Parker, K.; Mattigod, S.; Skaggs, R. (2007). *Sulfur-Functionalized Mesoporous Carbon*. Advanced Functional Materials, 17, 2897 – 2901.
- [68] Zhang, B.; Quin, X.; Li, G.; Gao, X. (2010). *Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres*. Energy Environ Science, 3, 1531 – 1537.
- [69] Ji, X.; Evers, S.; Tae, K.; Nazar, L. (2010). *Agitation induced loading of sulfur into carbon CMK-3 nanotubes: efficient scavenging of noble metals from aqueous solution*. Chemical Communications, 46, 1658 – 1660.
- [70] Chen, K.; Morris, C. (1972). *Kinetics of Oxidation of Aqueous Sulfide by O₂*. Environmental Science & Technology, 6(6), 529 – 537.
- [71] Jin, W.; Du, H.; Zheng, S.; Xu, H.; Zhang, Y. (2010). *Comparison of the Oxygen Reduction Reaction between NaOH and KOH Solutions on a Pt Electrode: The Electrolyte-Dependent Effect*. Journal of Physical Chemistry B, 114, 6542 – 6548.

- [72] Saurabh, V.; Ilie, F.; Ravindra, D. (2010). *Kinetics of the Hydrogen Electrode Reaction*. Journal of the Electrochemical Society, 157(7), 1040 – 105.
- [73] Daubinger, P.; Kieninger, J.; Unmussig, T.; Urban, G. (2014). *Electrochemical characteristics of nanostructured platinum electrodes - a cyclic voltammetry study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 16(18), 8392 – 8399.

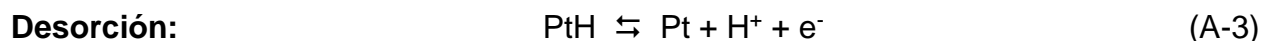
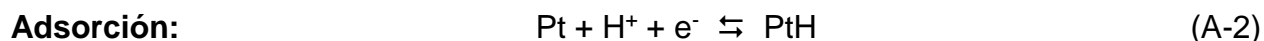
ANEXOS

A. Evaluación por voltametría cíclica del blanco de KOH

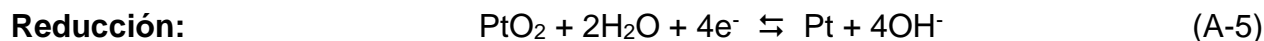
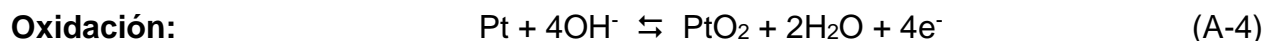
En la Figura A-1, se muestra un voltagrama cíclico a una velocidad de barrido de 50 mV/s de una solución de KOH 1 M. En esta figura existe una zona de oxidación de hidrógeno, aproximadamente -0,82 V vs Hg/HgO (ecuación A-1) que se rige por un mecanismo de reacción que involucra tres etapas, Tafel-Volmer-Heyrovsky [72].



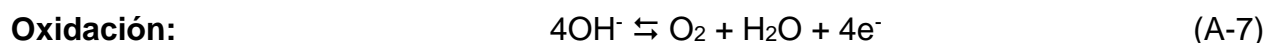
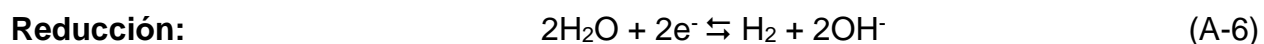
Además se muestra la zona de adsorción de hidrógeno entre -0,60 V y -0,46 V vs Hg/HgO (ecuación A-2) y desorción de hidrógeno entre -0,56 V y -0,69 V vs Hg/HgO (ecuación A-3) [73]:



Y se observa la formación del óxido de platino entre -0,07 V y 0,14 V vs Hg/HgO (ecuaciones A-4), mientras que la reducción del óxido (ecuación A-5), aparece en -0,21 V vs Hg/HgO [73]:



A partir de las reacciones de óxido-reducción del agua (medio acuoso), se da la evolución de H₂ (a potenciales menores de -0,90 V vs Hg/HgO) por reducción (ec. A-6) y, la evolución de O₂ (a potenciales mayores de 0,70 V vs Hg/HgO) por oxidación (ec. A-7); según:



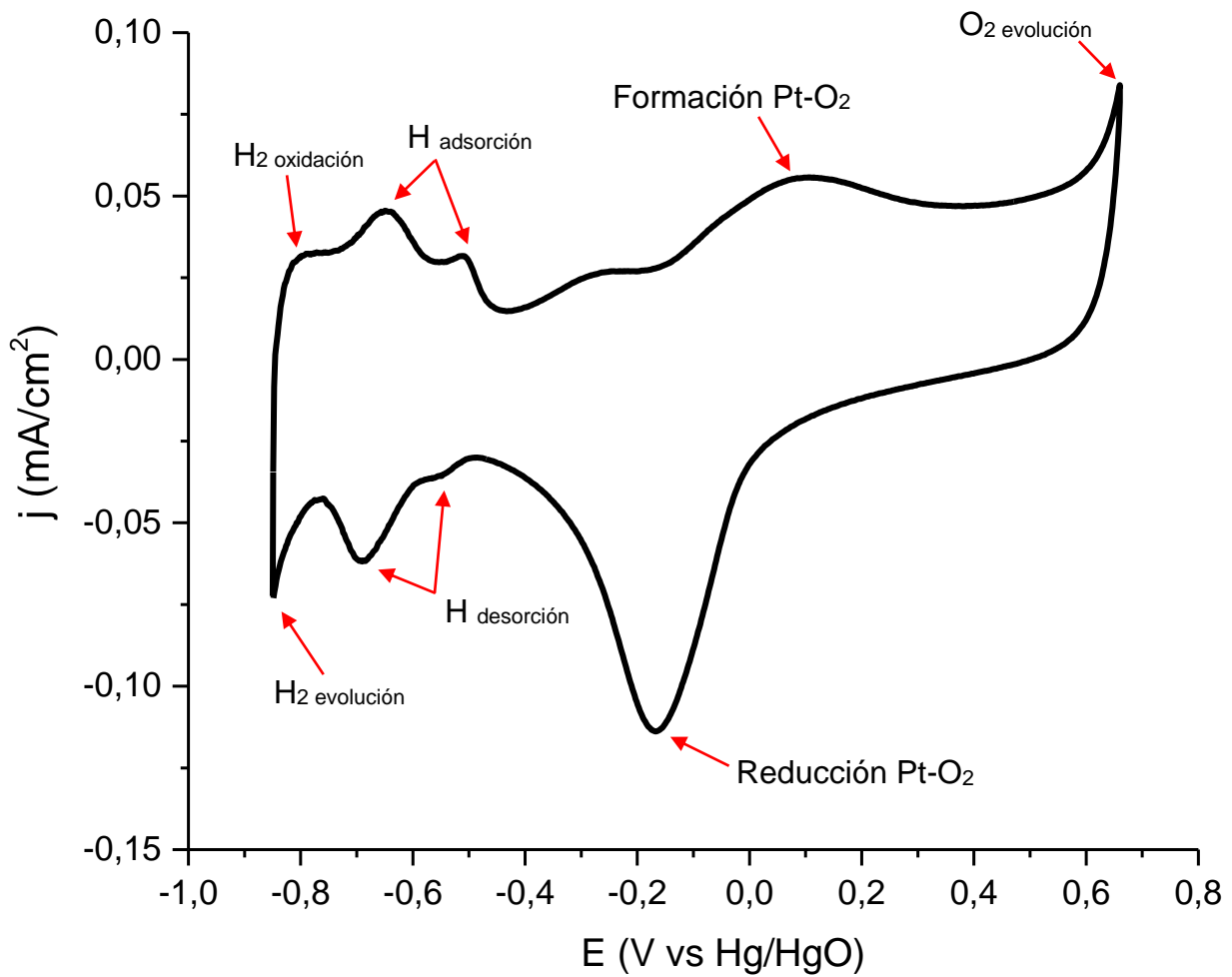


Figura A-1. Voltagrama cíclico de un electrodo de platino en KOH 1 M, a una velocidad de barrido de 50 mV/s y ventana de potencial de -0,90 a 0,70 V vs Hg/HgO

B. Caracterización por análisis elemental

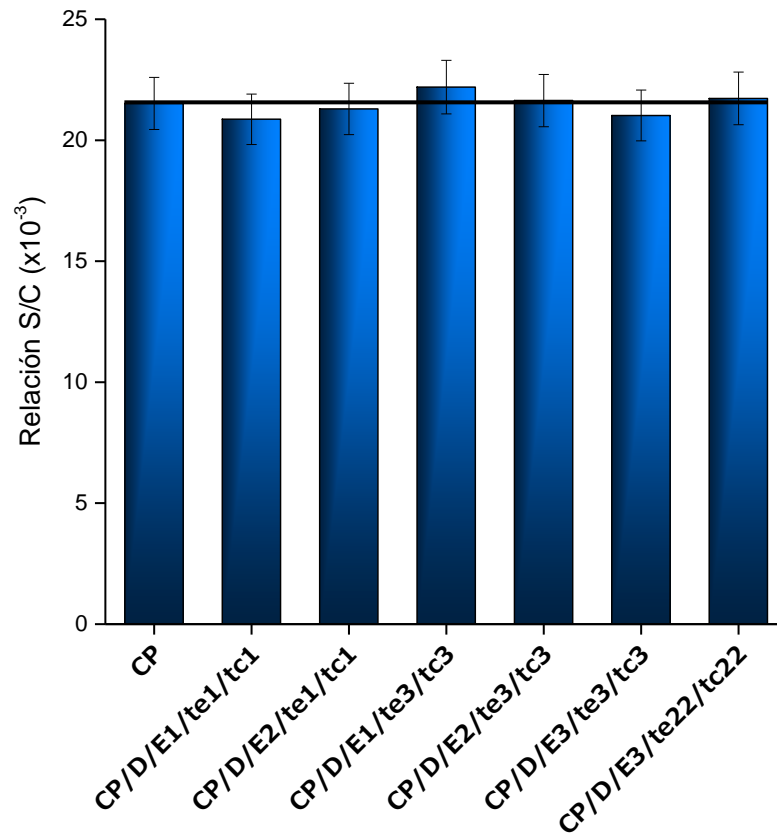


Figura B-1. Relaciones azufre-carbono (S/C) determinadas por análisis elemental del coque sin tratar y las muestras modificadas

C. Caracterización por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

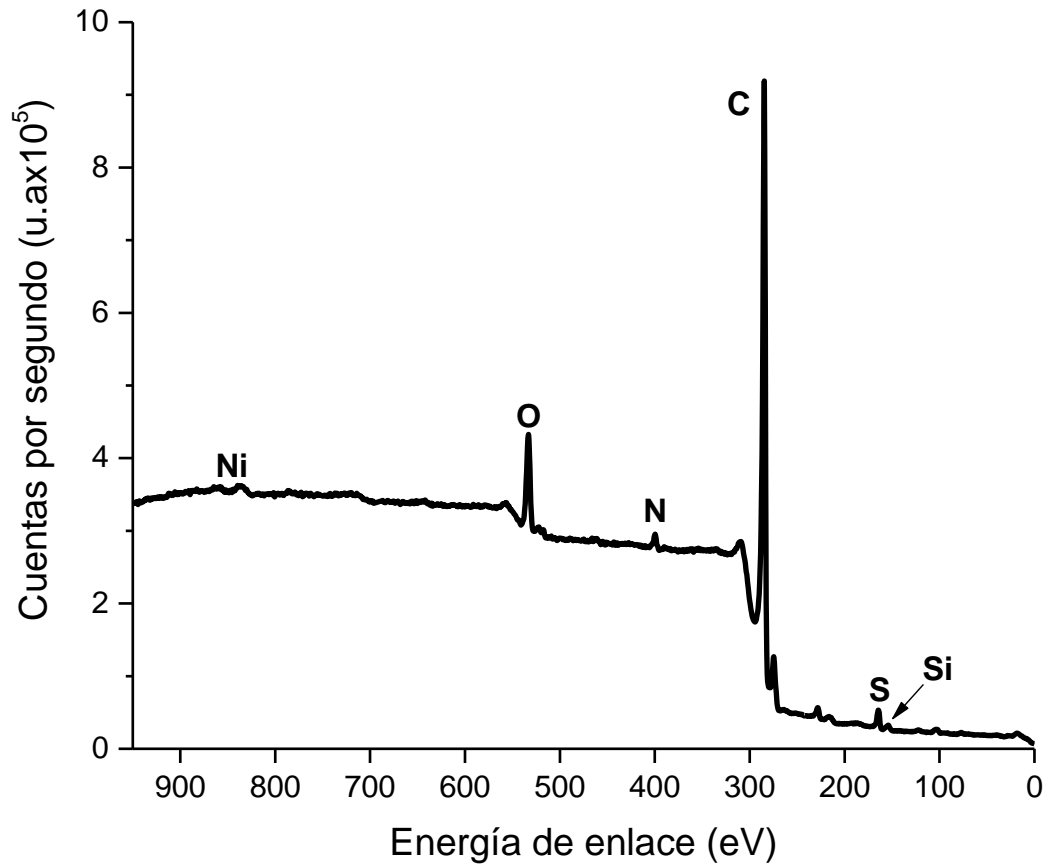


Figura C-1. Espectro de XPS de la muestra tratada por vía directa con una electrólisis de 22 horas al potencial de 0,18 V vs Hg/HgO (Muestra 11)

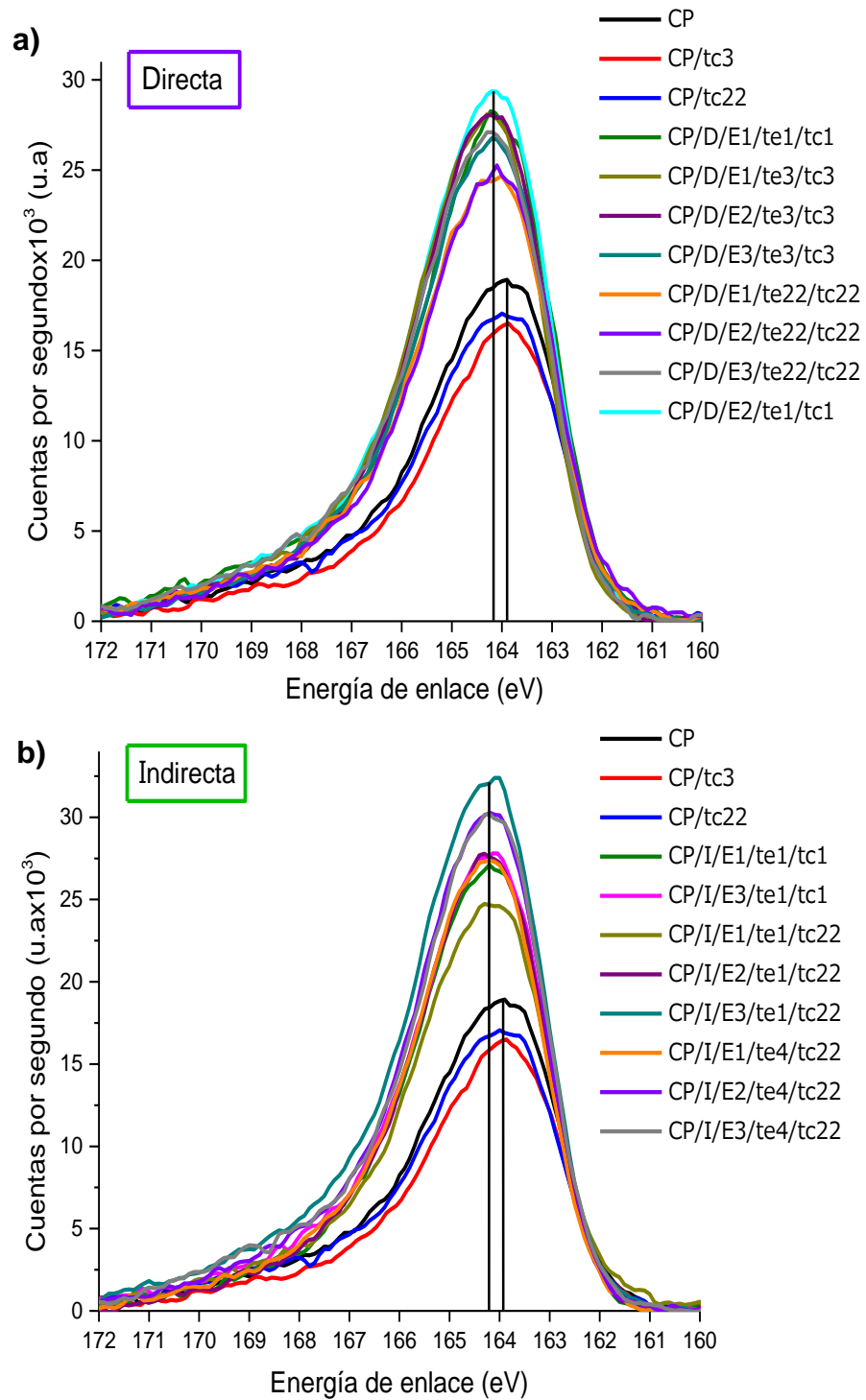


Figura C-2. Espectros XPS en la zona de azufre del coque sin tratar, los blancos químicos y las muestras tratadas por **a)** vía directa y **b)** vía indirecta.

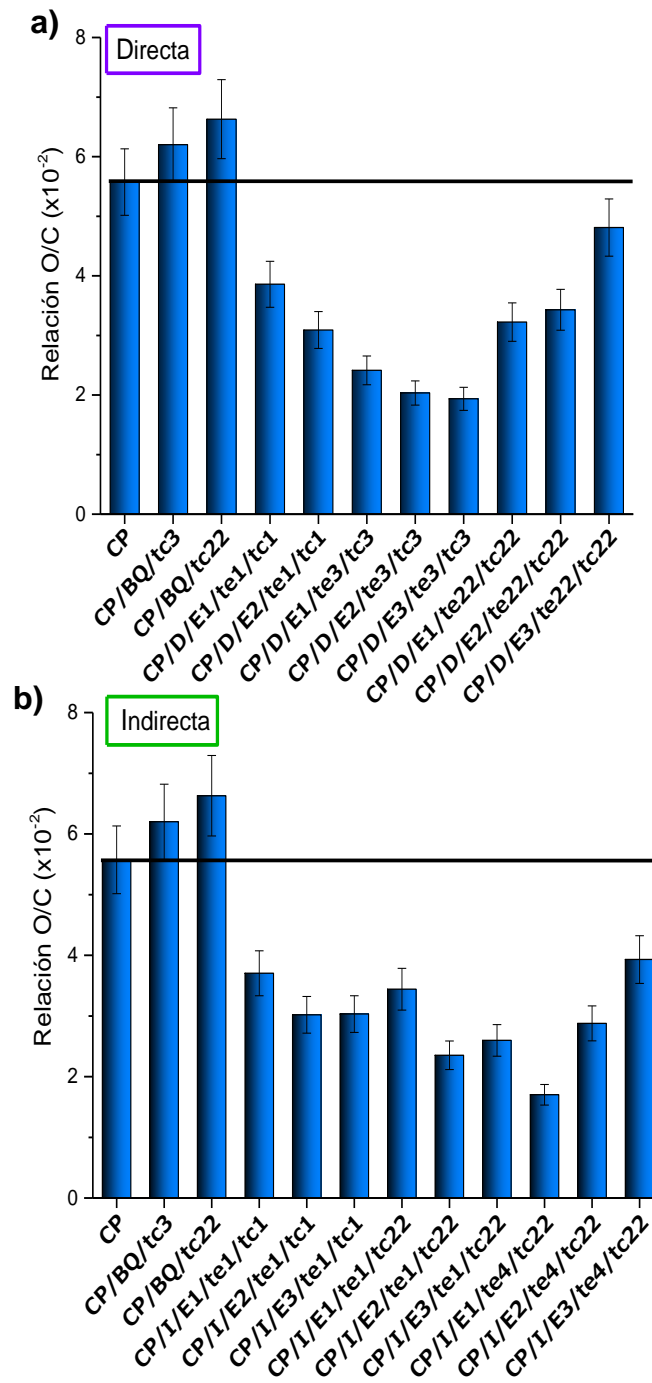


Figura C-3. Relaciones oxígeno-carbono (O/C) determinadas por XPS del coque sin tratar, blancos químicos y muestras tratadas por: **a)** vía directa y **b)** vía indirecta

D. Caracterización por análisis termogravimétrico acoplado a un detector de masas (TGA-MS)

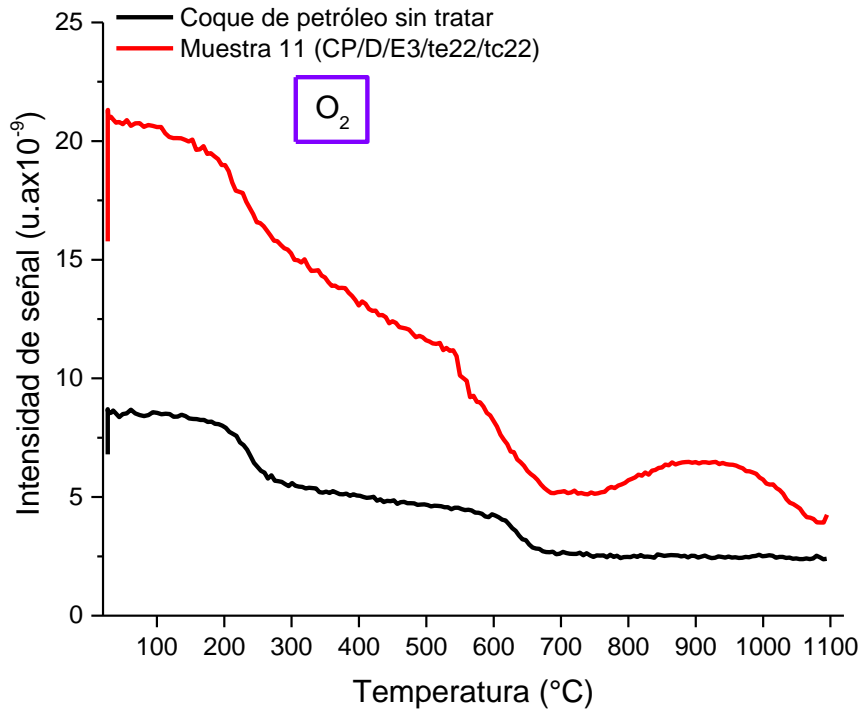


Figura D-1. Perfiles de evolución de O_2 , para el coque sin tratar y la muestra tratada por vía directa con una electrólisis de 22 horas a 0,18 V vs Hg/HgO

E. Análisis textural mediante adsorción de CO₂

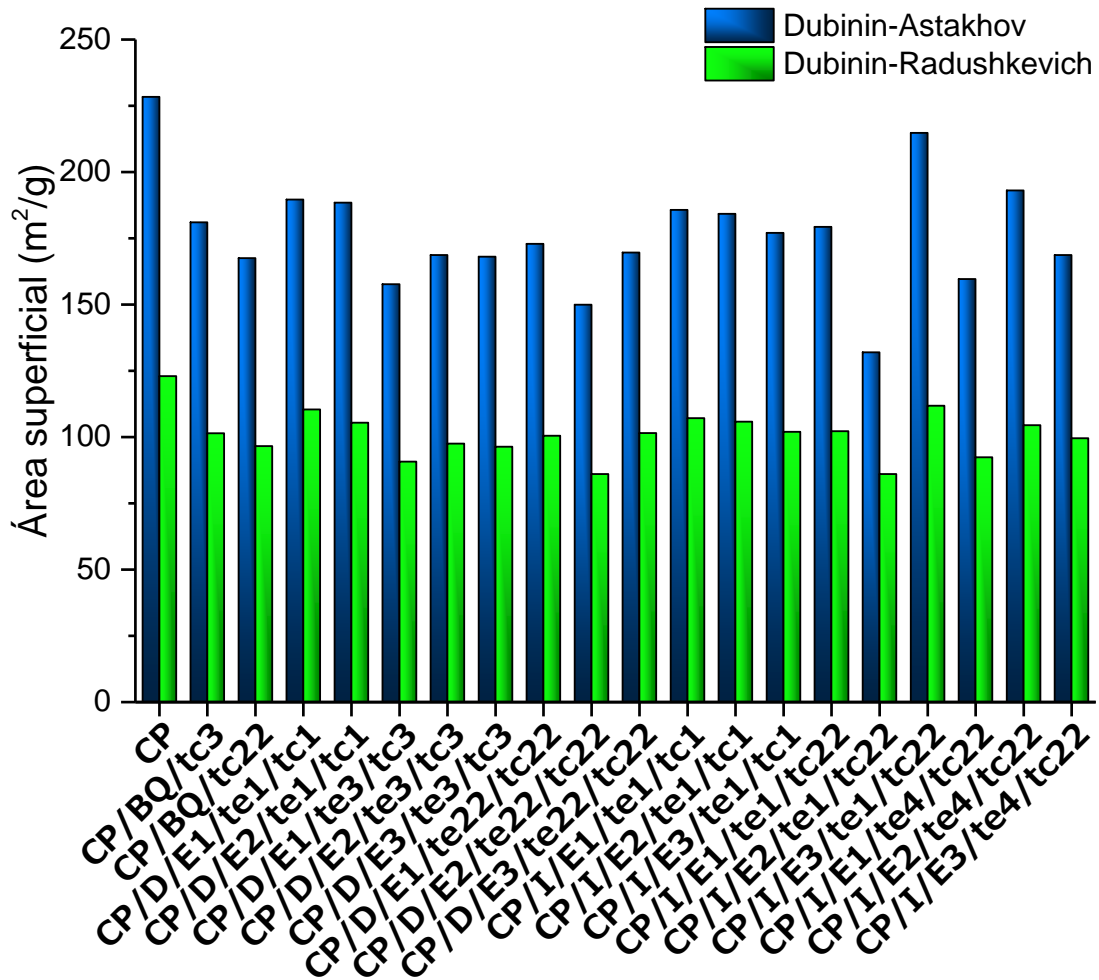


Figura E-1. Área superficial determinada por adsorción de CO₂ a 273 K, según el modelo matemático

F. Caracterización por titulaciones Boehm

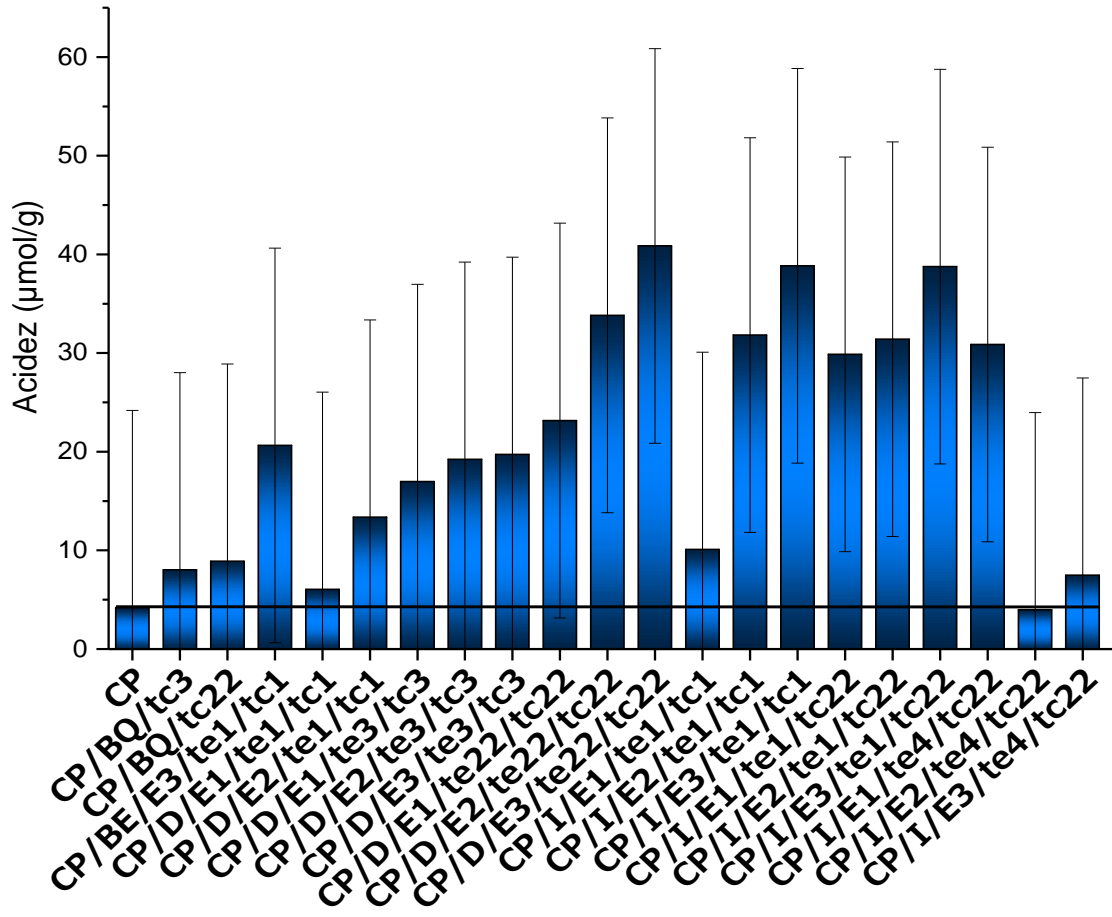


Figura F-1. Acidez Brønsted determinada por titulaciones Boehm