



**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**  
**Facultad de Ciencias Químicas**



**Licenciatura en Químico Farmacobiólogo**

**TESIS**

*“Análisis del proceso de oxidación de compuestos derivados del tiofeno sobre electrodos de Pt. Efectos de adsorción y reacciones acopladas”*

**Que presenta:**

Uriel Bruno Mota

**Para obtener el título de:**

**Licenciado en Químico Farmacobiólogo**

**Asesor de tesis:**

Dra. Erika Méndez Albores

**Co-asesor:**

Dr. Miguel Ángel González Fuentes

**H. Puebla de Z. Abril de 2018**



**BUAP**

**DR. JORGE RAÚL CERNA CORTEZ**  
**DIRECTOR DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**PRESENTE**

Los que suscriben, integrantes de la Comisión Revisora de la Tesis del alumno de la carrera de QUÍMICO FARMACOBIOLOGO  
**BRUNO MOTA URIEL**

realizada en el área de Química General, comunican a Ud. la aprobación de la misma con la siguiente redacción:

**"Análisis del proceso de oxidación de compuestos derivados del tiofeno sobre electrodos de Pt. Efectos de adsorción y reacciones acopladas"**

Se extiende la presente para los usos que al interesado convengan, a los 24 días del mes de Octubre de 2017

Atentamente

"Pensar bien para vivir mejor"

DR. JOSE ALBINO MORENO RODRIGUEZ

MC. JOSE GENARO CARMONA GUTIERREZ

MC. ANA MARÍA CERVANTES TAVERA



C.c.p. Archivo

*Uo.Bo.*

Facultad de Ciencias Químicas

San Claudio No. 1, Edificio FCQ B  
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel  
Puebla, Pue., C.P. 72560  
Tel. (0221) 221 65 00 Ext. 7 221 y 01 2221 44 31 45

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres Marina y Mauro, que durante todo mi desempeño académico, han representado los pilares fundamentales para mantenerme en pie y salir adelante en todos los proyectos que tengo en mente. Por sus regaños, por su paciencia y por siempre expresarme su apoyo en cada proyecto que pasa por mi mente. Sin ustedes, no habría sido posible para mí, terminar de manera satisfactoria mi educación superior, ni la elaboración del presente trabajo que con todo mi cariño dedico a ustedes.

A mis hermanos Ricardo y Mauricio, que de igual manera representaron un apoyo fundamental durante el desarrollo del presente trabajo, por acompañarme en noches de desvelo, por sus bromas, su comprensión y por aguantar mi mal genio cuando tenía trabajo en exceso.

A mis asesores, la Dra. Erika Méndez Albores y al Dr. Miguel Ángel González Fuentes, por ser mis principales guías en el desarrollo del presente trabajo de investigación, por su confianza, sus observaciones, sugerencias y sobre todo por transmitirme el gusto por la electroquímica y la investigación científica.

A los integrantes de la comisión revisora del presente trabajo: D. en C. José Albino Moreno Rodríguez, M. en C. José Genaro Carmona Gutiérrez y M. en C. Ana María Cervantes Tavera, por sus observaciones y aportaciones para el desarrollo del presente trabajo.

Al Laboratorio de Química Biofísica, por el apoyo y espacio brindado para la realización de los experimentos propios del desarrollo de éste trabajo de investigación.

Al proyecto CONACYT con número 221548 por el apoyo económico recibido para la realización del presente trabajo de investigación.

Finalmente, y no menos importante, a todos mis amigos, que siempre estuvieron ahí para darme un empujón extra cuando fue necesario, por sus bromas, su apoyo incondicional y por su compañía durante todo este proceso de formación, que nos ha llevado a ser mejores personas y ahora profesionistas. A todos ustedes, gracias.

## PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN DERIVADOS DE LA TESIS

### CONGRESOS

- **XXXII congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, celebrado en la ciudad de Guanajuato, del 5 a 8 de Junio de 2017.**

U. **Bruno Mota**, M.A. González Fuentes, A.A. Hernández Santiago, A. Méndez Albores, Y. Pérez Ruiz, F. González Bravo, E. Méndez Albores, “*Efecto del material de electrodo sobre la oxidación electroquímica del dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno*”, XXXII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 05- 08 de Junio de 2017, Guanajuato, México.

- **XXVI International Materials Research Congress - Mexican Society of Materials, celebrado en la ciudad de Cancún del 20 al 25 de Agosto de 2017.**

U. **Bruno-Mota**, D. Sánchez-Santacruz, E. Morales-López, M.M.M Teutli-León, M.P. Gonzalez-Aráoz, R. Agustín-Serrano, M.A. González-Fuentes, A. Méndez-Albores, F.J. González-Bravo, J.L. Arjona-Román, R. Feria-Reyes, E. Méndez-Albores, “*Electrochemical and Physicochemical Characterization of Electrodes of  $Ti/IrO_2-SnO_2-Sb_2O_3$  Prepared Without Chloride Precursors, for Wastewater Treatment*”, XXVI International Materials Research Congress - Mexican Society of Materials, 20 - 25 Agosto de 2017, Cancún, Mexico.

## PUBLICACIONES

**U. Bruno Mota**, M.A. González Fuentes, A.A. Hernández Santiago, A. Méndez Albores, Y. Pérez Ruiz, F. González Bravo, E. Méndez Albores, “*Efecto del material de electrodo sobre la oxidación electroquímica del dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno*”, Memorias del Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Editado por la Sociedad Mexicana de Electroquímica A. C., ISSN: 2448-6191, pp. 1840-1847, 5-8 de Junio 2017, Guanajuato, México.

## SOLICITUD DE PATENTE

Solicitud de patente al IMPI (Instituto Mexicano de la Propiedad Intelectual) el 17 de Noviembre de 2017 con número de referencia MX/a/2017/015208. **Bruno-Mota, U.**, Méndez-Albores, E., González-Fuentes, M. A., Méndez-Albores, A., Agustín-Serrano, R., Feria-Reyes, R., & Teutli-Leon, M. M. “*Método para la elaboración de electrodos dimensionalmente estables a partir de  $TiIrO_2-SnO_2-Sb_2O_3$  empleando precursores orgánicos libres de cloruros*”.

## RECONOCIMIENTOS

Segundo lugar en el concurso de carteles del XXXII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, celebrado en la ciudad de Guanajuato del 5 al 8 de Junio de 2017 con el trabajo titulado “*Efecto el material de electrodo sobre la oxidación electroquímica del dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno*”.

## RESUMEN

Se estudió la oxidación electroquímica de compuestos azufrados modelo como lo son el dibenzotiofeno y sus derivados alquilados 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, sobre electrodos de platino en acetonitrilo en presencia de 87 mM y 7 M de agua en el sistema, con el fin de obtener información básica acerca del mecanismo de oxidación de cada uno de los compuestos y de los efectos de adsorción que presentan los mismos sobre la superficie del electrodo. Las técnicas electroquímicas utilizadas para el desarrollo del presente trabajo fueron voltamperometría cíclica, cronoamperometría y coulombimetría. Los productos de oxidación correspondientes fueron caracterizados mediante HPLC-MS.

Mediante voltamperometría se determinó que la presencia de un exceso de agua en el sistema favorece la transferencia electrónica debido al desplazamiento del potencial de pico hacia valores más catódicos en comparación a cuando se realizan las voltamperometrías en medio anhidro.

Mediante voltamperometría cíclica, cronoamperometría y coulombimetría se observó que existen procesos de adsorción de los compuestos azufrados a la superficie de platino, que si bien pueden limitar el proceso electrolítico, pueden ser utilizados como una ventaja para la remoción de compuestos azufrados de los combustibles líquidos derivados del petróleo. Además, se determinó que entre mayor sea la cantidad de agua presente en el sistema, mayor es la adsorción a la superficie.

Al estudiar la oxidación completa de cada uno de los compuestos azufrados, se determinó que el mecanismo de reacción sigue un comportamiento Electroquímico irreversible-químico bajo control parcial de una transferencia electrónica y una reacción química acoplada, y que independientemente de la diferencia de potencial aplicada, se obtienen únicamente los correspondientes sulfóxidos de los compuestos azufrados y no se logra llegar hasta las sulfona como en el caso de otros materiales estudiados previamente como el carbón. De igual manera se observó que la cantidad de agua presente en el sistema no juega un papel determinante en los productos obtenidos después de la electrólisis exhaustiva.

## LISTA DE ABREVIATURAS

°C	Grados Celcius
Bar	Unidades de presión
BT	Benzotiofeno
DBT	Dibenzotiofeno
DBTO	Dibenzotiofeno sulfóxido
DBTO <sub>2</sub>	Dibenzotiofeno sulfona
DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
FMNH <sub>2</sub>	Flavina mononucleótido
HDS	Hidrodesulfuración
HF	Ácido fluorhídrico
HPLC-MS	Cromatografía líquida de alta resolución acoplado a espectrometría de masas
I	Corriente
J	Densidad de corriente
M	Molar
MDBT	4-metildibenzotiofeno
NADH	Nicotinamida adenina dinucleótido
SCE	Electrodo estándar de calomelanos
SH	Grupo tiol
SO <sub>x</sub>	Óxidos de azufre
T	Temperatura
V	Velocidad de barrido

## CONTENIDO GENERAL

RESUMEN.....	i
LISTA DE ABREVIATURAS .....	ii
CONTENIDO GENERAL.....	iii
INDICE DE FIGURAS.....	vi
INDICE DE TABLAS .....	ix
1. Introducción.....	1
2. Planteamiento del problema.....	2
3. Justificación .....	3
4. Objetivos .....	4
4.1. Objetivo general .....	4
4.2. Objetivos particulares .....	4
5. Hipótesis .....	5
6. Marco teórico.....	5
6.1. Uso de combustibles y sus implicaciones ambientales .....	5
6.1.1. Gasolina y diésel .....	7
6.1.2. Reactividad de los compuestos azufrados en los combustibles líquidos .....	9
6.2. Desulfuración de combustibles líquidos.....	12
6.2.1. Desulfuración electroquímica .....	16
6.3. Catálisis .....	19
6.3.1. Catálisis homogénea.....	21
6.3.2. Catálisis heterogénea.....	21
6.4. Electrocatalisis en reacciones químicas.....	23
6.4.1. Electrocatalizadores .....	25

6.5.	Adsorción.....	28
6.5.1.	Adsorción en reacciones electroquímicas .....	30
6.5.2.	Adsorción de compuestos azufrados .....	32
6.6.	Mecanismos de reacción electroquímica.....	33
6.6.1.	Reacciones acopladas a la electrólisis del DBT .....	36
7.	Metodología .....	38
7.1.	Materiales y reactivos.....	38
7.2.	Caracterización electroquímica de los compuestos azufrados .....	40
7.3.	Estudio de adsorción de los compuestos azufrados.....	40
7.4.	Estudios mecanísticos.....	42
7.4.1.	Determinación del tipo de mecanismo .....	43
7.4.2.	Cálculo del número de electrones transferidos .....	44
8.	RESULTADOS.....	46
8.1.	Caracterización electroquímica del DBT, MDBT y DMDBT en acetonitrilo/agua (87mM).....	46
8.1.1.	Caracterización sobre electrodos de carbón vítreo.....	46
8.1.2.	Caracterización sobre electrodos de Pt.....	49
8.2.	Caracterización electroquímica del DBT, MDBT y DMDBT en acetonitrilo/agua (7.0 M) .....	51
8.2.1.	Caracterización sobre electrodos de carbón vítreo con 7 M de agua .....	52
8.2.2.	Caracterización sobre electrodos de Pt con 7 M de agua.....	54
8.3.	Estudios de adsorción .....	55
8.3.1.	Estudio de adsorción por voltamperometría cíclica en acetonitrilo/agua (87mM).....	55
8.3.2.	Estudio por cronoamperometría.....	58
8.3.3.	Estudio de adsorción por electrólisis exhaustiva en acetonitrilo/agua (7.0 M).....	59

8.4.	Estudios mecanísticos para los compuestos azufrados DBT, MDBT y DMDBT en acetonitrilo/agua (87 mM).....	61
8.4.1.	Efecto de la concentración en el transporte de masa.....	61
8.4.2.	Efecto de la velocidad de barrido.....	64
8.5.	Determinación del número de electrones .....	69
8.5.1.	Por voltamperometría cíclica en acetonitrilo/agua (87mM) .....	69
8.5.2.	Por cronoamperometría en acetonitrilo/agua (87μM).....	72
8.5.3.	Por coulombimetría en acetonitrilo/agua (87 mM).....	75
8.5.4.	Por coulombimetría en acetonitrilo/agua (7.0 M).....	79
8.6.	Caracterización de los productos de oxidación .....	84
8.6.1.	Productos generados a nivel del pico I en acetonitrilo/agua (87 mM).....	84
8.6.2.	Productos generados a nivel de pico II en acetonitrilo/agua (87 mM).....	85
8.7.1.	Productos generados a nivel del pico I y II en acetonitrilo/agua (7.0 M).....	86
8.7.	Propuesta de mecanismo de oxidación.....	89
9.	Conclusiones.....	90
10.	ANEXOS.....	93
10.1.	Anexo 1. Voltamperometria cíclica .....	93
10.2.	Anexo 2. Cronoamperometría.....	94
10.3.	Anexo 3. Curvas de polarización .....	95
10.4.	Anexo 4. HPLC-MS.....	97
10.5.	Anexo 5. Extracción líquido-líquido.....	98
11.	BIBLIOGRAFIA.....	99

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Principales fuentes de energía a nivel mundial.....	5
<b>Figura 2.</b> Estructura química de algunos de los hidrocarburos que componen la gasolina. ....	8
<b>Figura 3.</b> Composición química de los gases de escape en motores de diésel.....	10
<b>Figura 4.</b> Principales compuestos azufrados presentes en los combustibles líquidos derivados del petróleo.....	10
<b>Figura 5.</b> Estructura química de los principales compuestos derivados del tiofeno presentes en la gasolina y el diésel a) benzotiofeno, b) dibenzotiofeno y c) 4,6-dimetildibenzotiofeno. ....	11
<b>Figura 6.</b> Estructura química de a) dibenzotiofeno, b) 4-metildibenzotiofeno y c) 4,6-dimetildibenzotiofeno.....	12
<b>Figura 7.</b> Clasificación general de los métodos de desulfuración según la naturaleza del proceso utilizado [1, 4]. ....	14
<b>Figura 8.</b> Grupos funcionales a) Sulfóxido y b) Sulfona donde R y R' indican la presencia de cadenas hidrocarbonadas.....	15
<b>Figura 9.</b> Perfiles energéticos para una reacción química a) catalizada y b) no catalizada. ....	21
<b>Figura 10.</b> Mecanismo general de una reacción electrocatalítica, donde O representa una especie oxidada y R una especie reducida. ....	24
<b>Figura 11.</b> Malla de platino .....	27
<b>Figura 12.</b> Representación esquemática de la adsorción física. ....	29
<b>Figura 13.</b> Representación esquemática de la adsorción química.....	30
<b>Figura 14.</b> Representación esquemática de los posibles mecanismos de reacción para la formación de especies reducidas (izquierda) u oxidadas (derecha). ....	34
<b>Figura 15.</b> Mecanismo de oxidación del DBT para la formación de dibenzotiofeno sulfóxido en presencia de a) 87 mM y b) 7 M de agua. ....	37
<b>Figura 16.</b> Metodología general considerada para el desarrollo del trabajo de investigación .....	38
<b>Figura 17.</b> (A) Celda electroquímica empleada en este trabajo de tesis donde se observa el electrodo de trabajo (a), electrodo auxiliar (b), electrodo de referencia de calomelanos (c) y el burbujeador de N <sub>2</sub> (d). (B) Potenciostato AUTOLAB PGSTAT-302N.....	39

<b>Figura 18.</b> Esquema general de la metodología seguida para el estudio del mecanismo de oxidación del DBT, MDBT y DMDBT, donde [S] representa la concentración de los compuestos azufrados .....	43
<b>Figura 19.</b> Voltamperometría cíclica sobre carbón vítreo de 6mM de (a) DBT, (b) MDBT, (c) DMDBT + 0.2 M n-Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> en CH <sub>3</sub> CN anhidro a 0.1 V s <sup>-1</sup> .....	47
<b>Figura 20.</b> Voltamperometría cíclica sobre platino de 6mM de (a) DBT, (b) MDBT, (c) DMDBT + 0.2 M n-Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> en CH <sub>3</sub> CN anhidro a 0.1 V s <sup>-1</sup> .....	49
<b>Figura 21.</b> Comportamiento de la normalización de la corriente de pico I del DBT en función de la concentración de agua .....	51
<b>Figura 22.</b> Voltamperometría cíclica sobre carbón vítreo de 6mM de (a) DBT, (b) MDBT, (c) DMDBT + 0.2 M n-Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> en CH <sub>3</sub> CN con 7 M de agua a 0.1 V s <sup>-1</sup> .....	52
<b>Figura 23.</b> Voltamperometría cíclica sobre Platino de 6mM de (a) DBT, (b) MDBT, (c) DMDBT + 0.2 M n-Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> en CH <sub>3</sub> CN con 7 M de agua a 0.1 V s <sup>-1</sup> .....	54
<b>Figura 24.</b> Ciclado de 2 mM de DBT en CH <sub>3</sub> CN anhidro + 0.2 M n-Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> sobre platino a 0.1 Vs <sup>-1</sup> a nivel del pico I (a), II (b) y III (c). .....	56
<b>Figura 25.</b> Barrido en reducción del electrodo de Pt en 0.2 M n-Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> + CH <sub>3</sub> CN anhidro antes (curvas rojas) y después (curvas negras) del ciclado de DBT a nivel del pico a) I, b) II y c) III. .	57
<b>Figura 26.</b> Voltamperometría cíclica de 0.2 M de n-Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> en CH <sub>3</sub> CN anhidro sobre un electrodo de Pt después de oxidar una solución 2 mM de DBT mediante pulsos de potencial a) 1.7 V vs SCE y b) 2.04 V vs SCE. ....	58
<b>Figura 27.</b> Monitoreo por voltamperometría cíclica sobre carbón vítreo durante la electrólisis de soluciones de 6 mM DBT + 0.2 M n-Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> + 7.0 M de H <sub>2</sub> O sobre Pt cada a) 100 segundos hasta 900 segundos, b) 250 segundos hasta 1800 segundos, c) 500, 600 y 700 segundos y d) después de 1800 segundos de electrólisis. ....	60
<b>Figura 28.</b> Voltamperogramas cíclicos a 100 mV s <sup>-1</sup> para el (a) DBT, (c) MDBT y (e) DMDBT y sus respectivas curvas de corriente de pico vs concentración (b, d y f) a concentraciones entre 2 a 10 mM + 0.2 M de n-Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> disueltos en CH <sub>3</sub> CN anhidro. ....	62
<b>Figura 29.</b> Gráficos de potencial de pico (E <sub>p</sub> ) vs concentración para a) DBT, b) MDBT y c) DMDBT (valores tomados de la Figura 28).....	63
<b>Figura 30.</b> Voltamperogramas cíclicos de 2mM de a) DBT, b) MDBT y c) DMDBT + 0.2 M disuelto en acetonitrilo anhidro sobre Pt a 20, 50, 100, 200, 500, 1000 y 2000 mV s <sup>-1</sup> .....	65

<b>Figura 31.</b> Curvas de corriente de pico I vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para a) DBT, b) MDBT y c) DMDBT (valores tomados de la Figura 30).....	66
<b>Figura 32.</b> Curvas de potencial de pico I vs logaritmo de la velocidad de barrido para 2 mM de (a) DBT, (c) MDBT y (e) DMDBT con su respectiva amplitud de pico a media altura ( $E_p - E_{p/2}$ ) vs logaritmo de la velocidad de barrido (b, d y f) + 0.2 M n-C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NPF <sub>6</sub> en CH <sub>3</sub> CN anhidro. (valores tomados de la Figura 30).....	67
<b>Figura 33.</b> Estructura química del antraceno.....	69
<b>Figura 34.</b> Voltamperogramas cíclicos correspondientes a soluciones de 2mM de A) antraceno. y B) DBT, ambos disueltos de manera individual en acetonitrilo anhidro + 0.2 M de n-C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NPF <sub>6</sub> . La velocidad de barrido fue de 100 mV s <sup>-1</sup> y en todo momento se mantuvo una atmósfera de N <sub>2</sub> . .....	70
<b>Figura 35.</b> Voltamperogramas de 6 mM de antraceno (curvas rosas) comparados con 6 mM de a) DBT b) MDBT y c) DMDBT (Curvas azules) en acetonitrilo anhidro. ....	71
<b>Figura 36.</b> Cronoamperometría para 2 mM de DBT + 0.2 M n-C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NPF <sub>6</sub> en acetonitrilo con pulsos de potencial de 1.78 y 2.11 V vs SCE sobre un electrodo de Pt.....	73
<b>Figura 37.</b> Voltamperogramas de 6mM de cada compuesto azufrado + 0.2 M n-Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> en CH <sub>3</sub> CN anhidro antes y después de la electrólisis a nivel del pico I (a, c y e). Coulombimetría sobre malla de platino de cada uno de los compuestos (b, d y f).....	76
<b>Figura 38.</b> Voltamperogramas de 6mM de cada compuesto azufrado + 0.2 M n-Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> en CH <sub>3</sub> CN anhidro antes y después de la electrólisis a nivel del pico II (a ,c y e). Coulombimetría sobre malla de platino de cada uno de los compuestos (b, d y f).....	78
<b>Figura 39.</b> Voltamperogramas de 6mM de a) DBT, c) MDBT y e)DMDBT + 0.2 M n-Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> en CH <sub>3</sub> CN anhidro antes y después de la electrólisis a nivel del pico I. Coulombimetría sobre malla de platino de cada uno de los compuestos (b, d y f).....	80
<b>Figura 40.</b> Voltamperogramas de 6mM de cada compuesto azufrado + 0.2 M n-Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> en CH <sub>3</sub> CN + 7.0 M de agua antes y después de la electrólisis a nivel del pico II (a ,c y e). Coulombimetría sobre malla de platino de cada uno de los compuestos (b, d y f).....	82
<b>Figura 41.</b> Cromatogramas obtenidos después de la electrólisis sobre Pt de 6 mM de a) DBT, b) MDBT y c) DMDBT disueltas en acetonitrilo de 0.1M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> + a nivel del pico I (1.7 V vs SCE). El eluyente utilizado fue acetonitrilo-agua 50-50 con 0.05% de ácido fórmico. ....	84

**Figura 42.** Cromatogramas obtenidos después de la electrólisis sobre Pt de 6 mM de a) DBT, b) MDBT y c) DMDBT disueltas en acetonitrilo anhidro + 0.1M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> a nivel del pico II (2.04 V vs SCE). El eluyente utilizado fue acetonitrilo-agua 50-50 con 0.05% de ácido fórmico.....86

**Figura 43.** Cromatogramas obtenidos después de la electrólisis sobre Pt de 6 mM de a) DBT, b) MDBT y c) DMDBT disueltas en acetonitrilo + 7.0 M de agua + 0.1M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> a nivel del pico I (1.7 V vs SCE). El eluyente utilizado fue acetonitrilo-agua 50-50 con 0.05% de ácido fórmico..87

**Figura 44.** Cromatogramas obtenidos después de la electrólisis sobre Pt de 6 mM de a) DBT, b) MDBT y c) DMDBT disueltas en acetonitrilo + 7.0 M de agua + 0.1M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> a nivel del pico II (2.04 V vs SCE). El eluyente utilizado fue acetonitrilo-agua 50-50 con 0.05% de ácido fórmico. ....88

## INDICE DE TABLAS

**Tabla 1.** Propiedades físicas y químicas del platino.....26

**Tabla 2.** Tipos de mecanismo de reacción electroquímica.....35

**Tabla 3.** Valores de potencial de pico de cada uno de los compuestos azufrados evaluados sobre carbón vítreo tomados de la Figura 24. ....48

**Tabla 4.** Valores de potencial de pico de cada uno de los compuestos azufrados evaluados sobre platino tomados a partir de la Figura 25.....50

**Tabla 5.** Valores de potencial de pico de cada uno de los compuestos azufrados evaluados sobre carbón vítreo tomados de la Figura 22. ....53

**Tabla 6.** Valores de potencial de pico de cada uno de los compuestos azufrados evaluados sobre platino tomados a partir de la Figura 23.....55

**Tabla 7.** Valores obtenidos experimentalmente para los parámetros mecanísticos. ....68

**Tabla 8.** Valores característicos para ( $E_p$  vs  $\log v$ ) y ( $E_p$  vs  $(E_p - E_{p/2})$ ) definidos para los mecanismos electroquímicos.....68

**Tabla 9.** Comparación de las propiedades fisicoquímicas del antraceno y el DBT. ....70

<b>Tabla 10.</b> Número de electrones transferidos para cada compuesto azufrado calculados de la Figura 35 .....	72
<b>Tabla 11.</b> Número de electrones calculados por cronoamperometría para la oxidación del DBT a nivel del pico I y II sobre Pt .....	73
<b>Tabla 12.</b> Número de electrones calculados por cronoamperometría para la oxidación del MDBT y DMDBT a nivel del pico I y II sobre Pt .....	74
<b>Tabla 13.</b> Número aproximado de electrones transferidos durante la electrólisis de DBT, MDBT y DMDBT sobre platino al nivel del pico I.....	77
<b>Tabla 14.</b> Electrones transferidos en la oxidación de DBT, MDBT y DMBT a nivel del pico II en acetonitrilo anhidro .....	79
<b>Tabla 15.</b> Electrones transferidos en la oxidación de DBT, MDBT y DMBT en presencia de 7.0 M de agua.....	81

## 1. Introducción

En las últimas décadas, el constante aumento de los problemas ambientales generados por la actividad humana ha provocado que nos encontremos expuestos a más de 500,000 sustancias contaminantes que son ajenas al ambiente natural. La mayor parte de los contaminantes son generados por la actividad industrial así como el uso de automóviles como medio de transporte los cuales emplean combustibles derivados del petróleo como materia prima para la generación de energía [1]. Los combustibles, además de contener hidrocarburos, están compuestos por otros elementos como azufre, oxígeno, nitrógeno y algunos elementos metálicos que al llevarse a cabo la combustión emiten a la atmósfera gases como  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e hidrocarburos no quemados [2].

Los óxidos de azufre son de especial interés en el ámbito ambiental debido a que se ha demostrado que son los principales responsables de la generación de lluvia ácida [2]. Es por ello que, en las últimas décadas, la desulfuración de combustibles derivados del petróleo se ha convertido en una necesidad y cada vez existen más legislaciones que regulan el contenido de azufre en dichos combustibles [3, 4, 5].

Durante los últimos años la desulfuración electroquímica ha sido explorada para la remoción del azufre de los combustibles líquidos mediante la oxidación o reducción de los compuestos azufrados y se ha demostrado su utilidad a bajas temperaturas y presiones. Por lo anterior, los procesos electroquímicos representan una alternativa para la degradación de los compuestos azufrados de manera eficiente y con un menor gasto energético [6, 7, 8, 9].

En los procesos donde se lleva a cabo la transformación electroquímica de una especie reactiva sobre un sustrato se ven involucrados diversos fenómenos fisicoquímicos. Primero, las moléculas reactivas deben ser transportadas hasta la superficie del electrodo, enseguida deben adsorberse para poder reaccionar de acuerdo a su mecanismo de transferencia electrónica, la diferencia de potencial aplicada y su afinidad química con el sustrato y posteriormente los productos de reacción deben desorberse para ser transportados al seno de la solución [10]. Es importante conocer cada uno de los pasos del mecanismo de reacción

electroquímico involucrados para determinar si el paso determinante en el proceso es la cinética de transferencia electrónica y los procesos de adsorción involucrados o el transporte de materia determinado por los fenómenos de difusión convección y migración [10, 11]. En el caso del estudio de los compuestos azufrados sobre superficies de platino, se ha observado que puede haber procesos de adsorción sobre la superficie que limitan el proceso electrolítico [12, 13, 14, 15, 16].

Debido a lo anterior, en el presente trabajo se pretende llevar a cabo el estudio electroquímico del dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados metilados: 4-metildibenzotiofeno (MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT) como compuestos azufrados modelo sobre una superficie de platino, observando los efectos de adsorción y las reacciones químicas acopladas que se puedan llevar a cabo durante la oxidación electroquímica de dichas moléculas.

## **2. Planteamiento del problema**

Debido a la situación actual en materia de contaminación atmosférica de nuestro país y a la cantidad de azufre contenida en los combustibles producidos en territorio nacional, la desulfuración de combustibles se ha convertido en una necesidad imperativa para la sociedad. En la industria petroquímica el método más utilizado para reducir el contenido de azufre en los combustibles es la hidrodesulfuración catalítica [2], pero se ha demostrado que algunas moléculas aromáticas muy estables como el dibenzotiofeno y sus derivados alquilados son muy difíciles de remover por éste método [17]; además, de que se requiere una inversión energética muy alta y equipos muy sofisticados.

El desarrollo de técnicas de oxidación electroquímica ofrece una alternativa para la desulfuración de combustibles líquidos con un menor uso de recursos y quizá con una mejor eficiencia que la hidrodesulfuración catalítica. Por lo que, en el presente trabajo, se estudiará el comportamiento electrocatalítico del platino durante la oxidación de compuestos azufrados derivados del tiofeno como el DBT, MDBT y DMDBT de manera individual. Primeramente, se caracterizará la respuesta electroquímica de estos compuestos sobre electrodos de Pt en

medio orgánico, se estudiarán los posibles efectos de adsorción y se analizarán las reacciones acopladas con la finalidad de proponer el mecanismo de oxidación involucrado.

Debido a la poca información acerca de la adsorción electroquímica de los compuestos derivados del tiofeno como el DBT, MDBT y DMDBT, con la realización del presente trabajo se pretende dar respuesta a los siguientes interrogantes: ¿Cuáles son los efectos fisicoquímicos generados por la adsorción de cada uno de los compuestos a la superficie de Pt, sobre el proceso electrolítico?, ¿Cuáles son las implicaciones del efecto estérico de los derivados alquilados del DBT sobre el proceso de oxidación electroquímica?, ¿Cuál es el mecanismo de oxidación de los compuestos azufrados sobre la superficie de Pt? y ¿Cuáles son los productos de la degradación electroquímica de los compuestos estudiados?.

### **3. Justificación**

Durante las últimas décadas se ha demostrado que la oxidación electroquímica representa una alternativa viable para llevar a cabo la desulfuración de compuestos recalcitrantes que no pueden ser eliminados por las técnicas convencionales. Ello queda de manifiesto con los estudios donde se ha demostrado que algunos compuestos hetero-aromáticos como el tiofeno y algunos derivados pueden ser oxidados electroquímicamente utilizando metales nobles como ánodo [13, 14, 15].

Hubbard y colaboradores estudiaron el comportamiento electroquímico del tiofeno sobre Pt y concluyeron que la oxidación de dicho compuesto en una solución amortiguada con HF y KF lleva a la formación de  $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{CO}_2$  como productos finales [15]. En trabajos más recientes se ha reportado que dependiendo de la naturaleza de los compuestos azufrados y las condiciones de oxidación los productos de oxidación que se generan a partir de los compuestos azufrados, pueden ser los respectivos sulfóxidos y sulfonas [2, 18, 19]. El caso de los productos inorgánicos formados ( $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{CO}_2$ ) son menos dañinos para el ambiente y las moléculas que poseen grupos funcionales sulfóxidos y sulfonas son más polares y por lo tanto pueden ser removidos del combustible usando métodos físicos como la extracción con solventes. Además, se llegó a la conclusión de que la adsorción de las moléculas de tiofeno sobre platino

policristalino se da vía el átomo de azufre, lo cual indica una posible oxidación selectiva de compuestos azufrados sobre superficies de platino [13, 15, 16].

De este modo, con la realización del presente trabajo de investigación se espera proporcionar información básica sobre la oxidación electroquímica del dibenzotiofeno y sus derivados alquilados sobre Pt con la finalidad de ofrecer alternativas de desulfuración que permitan eliminar el azufre de los combustibles líquidos de manera eficaz y eficiente, para hacer frente al reto que representa reducir las emisiones de  $\text{SO}_x$  al aire, así como evitar daños a los ecosistemas.

## **4. Objetivos**

### **4.1. Objetivo general**

Proponer un mecanismo de oxidación electroquímica sobre platino, del dibenzotiofeno y sus derivados alquilados como el 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, analizando los fenómenos de adsorción y las reacciones químicas acopladas que se lleven a cabo durante el proceso.

### **4.2. Objetivos particulares**

- Caracterizar electroquímicamente la respuesta del DBT, MDBT y DMDBT de manera individual sobre una superficie de platino en acetonitrilo/agua (87 mM y 7.0 M).
- Estudiar los efectos de adsorción de los compuestos azufrados durante el proceso de oxidación por técnicas electroquímicas en acetonitrilo/agua (87 mM y 7.0 M).
- Llevar a cabo electrólisis exhaustiva de cada uno de los compuestos azufrados y analizar los productos de oxidación por HPLC-MS
- Analizar las posibles reacciones acopladas que se llevan a cabo durante la oxidación electroquímica de los compuestos azufrados modelo para proponer un mecanismo de oxidación en presencia de poca y exceso de agua

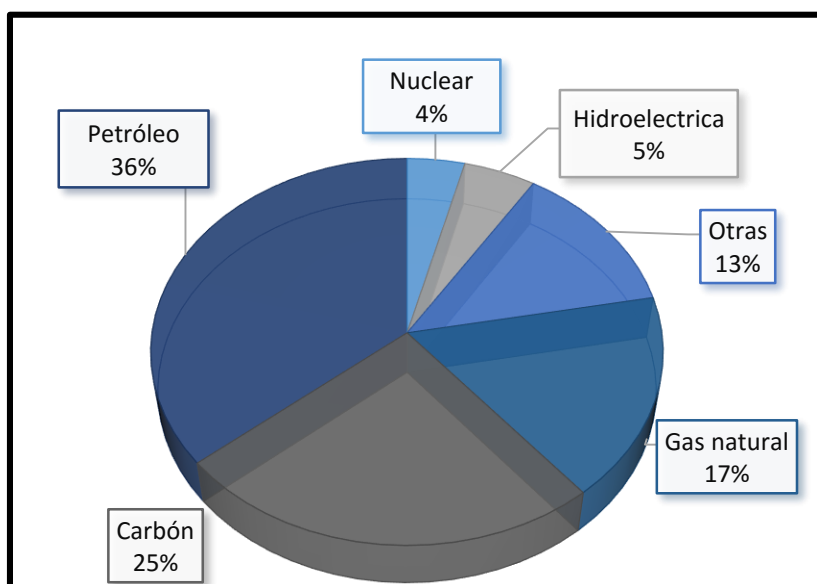
## 5. Hipótesis

Los productos de oxidación electroquímica del dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno se adsorben sobre Pt y originan reacciones acopladas al proceso electroquímico.

## 6. Marco teórico

### 6.1. Uso de combustibles y sus implicaciones ambientales

Por muchos años el petróleo ha sido un recurso natural muy importante para la generación de energía en nuestro planeta, pues constituye el 36% de la energía total que se consume, tal como se muestra en la Figura 1. Este recurso natural está constituido principalmente por una mezcla de hidrocarburos: carbono (85%) e hidrógeno (12%) mayoritariamente. Sin embargo, en el 3% restante, se encuentran elementos como azufre, nitrógeno oxígeno y elementos metálicos [2].



*Figura 1. Principales fuentes de energía a nivel mundial.*

La razón por la cual el petróleo representa la principal fuente de energía a nivel mundial es la producción de combustibles líquidos, los cuales comenzaron a ser explotados y utilizados a partir de la revolución industrial (aproximadamente en el año de 1775) cuando fue inventada la máquina de vapor [20]. Desde entonces, su explotación en conjunto con la de otros combustibles fósiles como el carbón y el gas natural, dieron comienzo a una inminente y actualmente preocupante contaminación del medio ambiente debido a los productos de la combustión.

La contaminación causada por la presencia de hidrocarburos puede involucrar todas las operaciones relacionadas con su explotación y transporte ya que casi todas ellas conducen inevitablemente al deterioro gradual del ambiente, afectando directamente al suelo, agua, aire, fauna y flora [20].

En lo que concierne al suelo, una gran superficie de terreno resulta contaminada en las zonas ocupadas por pozos, playas de maniobra, piletas de purga y ductos. Esto debido al desmalezado, alisado de terreno, al desplazamiento y operación de equipos pesados. Además, de que los derrames de petróleo y los desechos producen una alteración al sustrato original en que se implantan las especies vegetales dejando suelos inutilizables durante años [20].

Para el caso del agua, el vertido de petróleo y otros desechos provoca la disminución del contenido de oxígeno, aporte de sólidos y de sustancias orgánicas e inorgánicas. En aguas subterráneas el mayor deterioro se manifiesta en un aumento de la salinidad por contaminación de las *napas* (capas de agua subterráneas) con el agua de producción de petróleo que poseen alto contenido salino [20].

En cuanto a la contaminación del aire, también conocida como contaminación atmosférica, se sabe que, de manera conjunta con el petróleo y sus derivados, se encuentra el gas natural. Estos combustibles tienen en su composición la presencia de hidrocarburos de diverso peso molecular que después de su combustión generan principalmente monóxido y dióxido de carbono, compuestos causantes del sobrecalentamiento global debido al efecto invernadero; además, de que se ha demostrado su toxicidad para especies animales [20, 21]. Se sabe que dentro de su composición química también se encuentran moléculas con átomos como azufre

o nitrógeno que dan lugar a la formación de óxidos que al reaccionar con el agua del ambiente generan lo que se conoce como lluvia ácida. Si bien existen reglamentaciones que controlan éstos parámetros, el venteo y la quema de gases contaminan extensas zonas de la atmósfera en la dirección de los vientos.

Además de todo lo anterior, el uso de los combustibles tiene efectos directos sobre la flora y la fauna debido al contacto que tienen con el suelo, vegetación y cuerpos de agua durante su explotación, producción y refinamiento. Cabe mencionar que cuando las zonas de explotación son costeras o mar adentro, el daño sobre la fauna marina es irreversible.

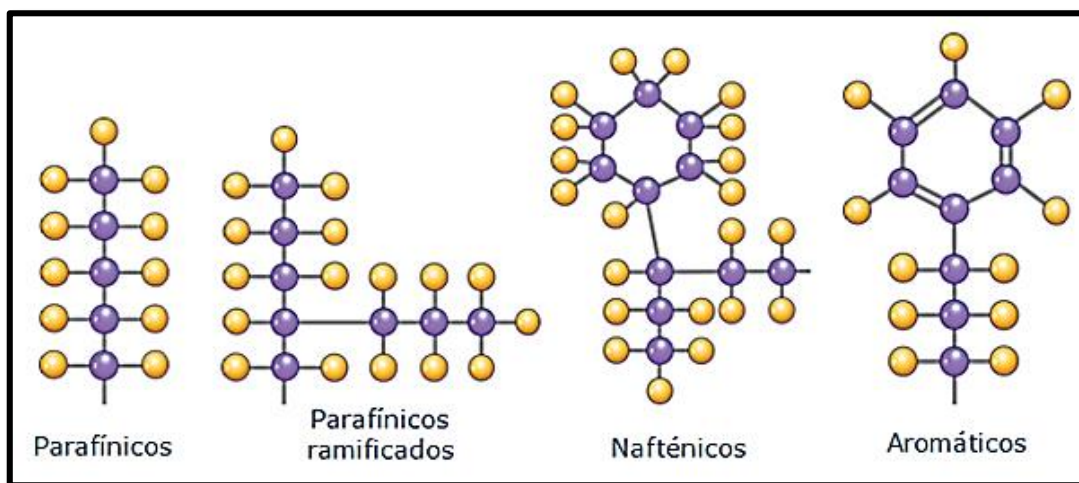
### **6.1.1. Gasolina y diésel**

En la refinación del petróleo se producen diferentes combustibles con características fisicoquímicas propias. Entre los combustibles más utilizados a nivel mundial se encuentra el diésel y la gasolina [2, 7].

La gasolina y el diésel producidas en nuestro país, son empleadas primordialmente como carburantes para motores de combustión interna. Cada una de ellas posee propiedades físicas y composición química distintas a lo largo del país, debido al tipo y concentración de los hidrocarburos presentes. De este modo, su composición química depende en gran medida del origen o tipo de petróleo procesado en cada refinería, de la cantidad y complejidad de los procesos involucrados en su producción, de la disponibilidad de las distintas corrientes que se utilizan para formularlos, de las especificaciones que deban cumplir en una determinada región y periodo del año, así como a su importación a otros países [22].

En México se producen gasolinas con un contenido típico de hidrocarburos de entre 4 y 12 átomos de carbono con temperaturas de ebullición que van desde los 30 hasta los 200 °C, formando una mezcla compuesta de cientos de ellos [22].

Debido a la complejidad para identificar toda la gama de componentes químicos que pueden encontrarse en las gasolinas, la industria petrolera agrupa en familias a los hidrocarburos presentes en la gasolina. En los hidrocarburos presentes en la gasolina predominan las parafinas, las isoparafinas o parafinas ramificadas, las olefinas, los naftenos y los aromáticos [22]. En la Figura 2 se muestran algunos ejemplos.



**Figura 2.** Estructura química de algunos hidrocarburos que están presentes en la gasolina.

Además de los compuestos anteriormente mencionados, la gasolina contiene, en cantidades muy pequeñas, otros compuestos que poseen heteroátomos en su estructura como azufre, nitrógeno y oxígeno. Dichos compuestos, aunque se encuentran en cantidades minúsculas, han demostrado tener un impacto ambiental muy significativo debido a los productos de combustión.

A diferencia de la gasolina, la producción de diésel es más simple debido que se requieren menos pasos en el proceso para su obtención. Sin embargo, este combustible también consiste en una mezcla de hidrocarburos con una composición no definida en su totalidad. Debido a que los procesos empleados para la obtención del diésel son menores, su composición básicamente depende del tipo de crudo procesado. El diésel se obtiene principalmente de procesos de fraccionamiento y destilación separando hidrocarburos con puntos de ebullición de entre 175 y 370 °C [22]

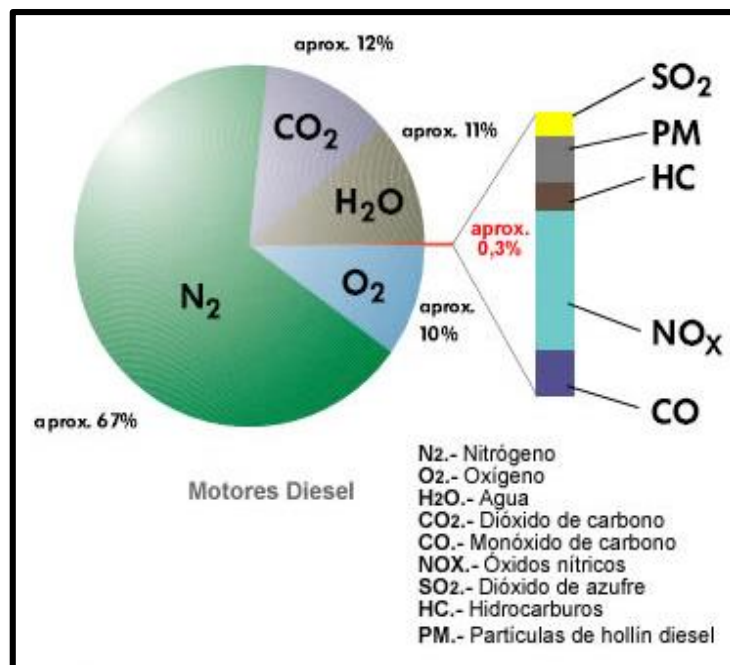
Para el caso particular del diésel producido en México, ya sea de tipo automotriz, industrial o marino, predominan hidrocarburos no volátiles de tipo parafínico con cadenas lineales de entre 11 y 22 átomos de carbono; además, de algunos compuestos aromáticos que no pueden exceder el 30 % de concentración en volumen. Debido a ello no es posible hablar de una composición definida y generalizada para los hidrocarburos presentes en el diésel que se produce en nuestro país [22].

Dentro de las sustancias que se encuentran en los combustibles derivados del petróleo, se tienen a los compuestos azufrados que, aunque representan una pequeña parte de la composición total (0.02%), los productos generados durante su combustión tienen efectos muy nocivos para el ambiente y para la salud.

#### **6.1.2. Reactividad de los compuestos azufrados en los combustibles líquidos**

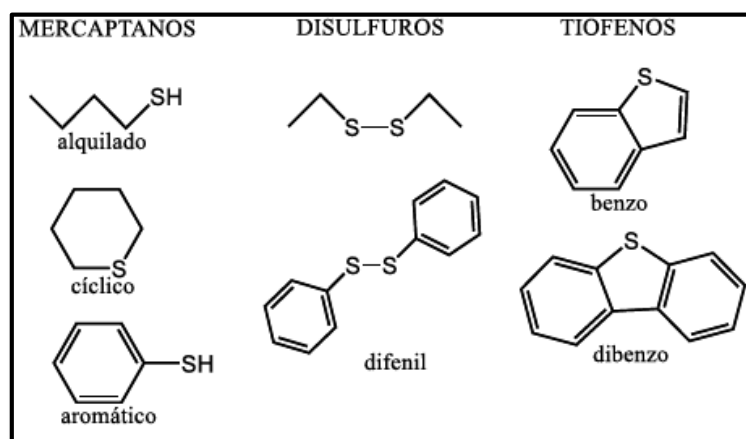
Los problemas ambientales causados por el uso de combustibles líquidos derivados del petróleo se deben a las emisiones de productos de combustión, que en función de sus características fisicoquímicas pueden tener efectos adversos en los diferentes compartimentos ambientales (aire, agua y suelo).

Se sabe que los principales productos de la combustión de la gasolina y el diésel son  $N_2$  (67 %),  $CO_2$  (12 %),  $H_2O$  (11 %) y  $O_2$  (10%), principalmente. Sin embargo, hay otras sustancias como  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $CO$ , hidrocarburos no quemados y partículas sólidas que constituyen apenas el 0.3 % de la composición de los gases generados por la combustión de la gasolina y el diésel (Figura 3 [23]). Todos ellos conllevan a la modificación de los compartimentos ambientales debido a que tienen efectos que influyen directamente en la generación de problemas de salud (problemas cardiopulmonares y cáncer) y problemas ambientales (calentamiento global y generación de lluvia ácida) [24]. La lluvia ácida es un problema ambiental generado cuando los óxidos de azufre producidos durante la combustión reaccionan con el agua presente en la atmósfera para dar lugar a la formación de ácido sulfúrico.



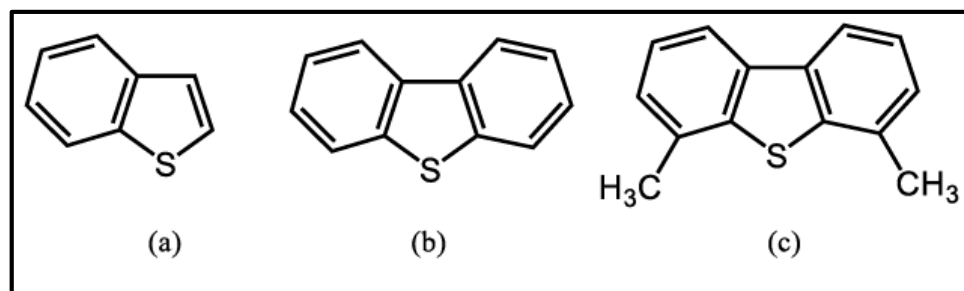
**Figura 3.** Composición química de los gases de escape en motores de diésel.

El contenido de azufre en los combustibles líquidos como la gasolina y el diésel puede estar presente en compuestos como mercaptanos, disulfuros, tiofenos y sus derivados alquilados como se muestran en la Figura 4.



**Figura 4.** Principales compuestos azufrados presentes en los combustibles líquidos derivados del petróleo.

De todos ellos, los compuestos que contienen al átomo de azufre formando parte de un anillo aromático, conocidos como tiofenos, tienen una especial importancia debido a su gran estabilidad y dificultad para ser removidos de los combustibles empleando tecnologías convencionales para la desulfuración. Además, se ha demostrado que, aunado a la generación de lluvia ácida por la producción de  $\text{SO}_x$ , son nocivos para la salud, presentan olores muy desagradables y tienen la enorme desventaja de envenenar catalizadores en los procesos de desulfuración convencionales, siendo considerados como “compuestos recalcitrantes” [2, 18, 25]. En la Figura 5 se muestra la estructura química de los principales compuestos tiofénicos presentes en los combustibles líquidos.

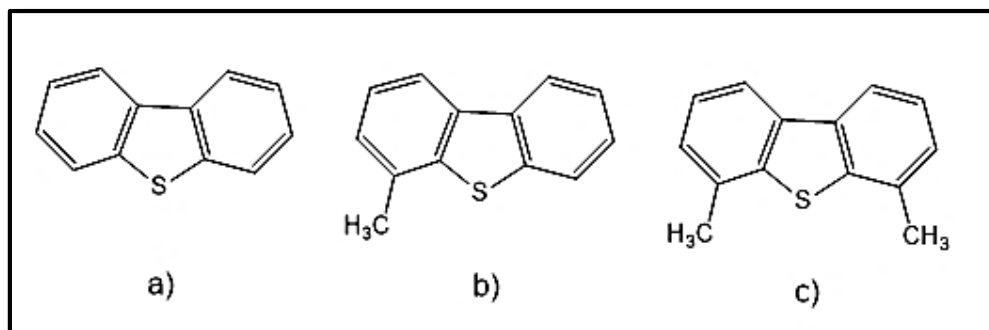


**Figura 5.** Estructura química de los principales compuestos derivados del tiofeno presentes en la gasolina y el diésel a) benzotiofeno, b) dibenzotiofeno y c) 4,6-dimetildibenzotiofeno.

En la industria petroquímica, el principal método utilizado para la desulfuración de combustibles es la hidrosulfuración catalítica (HDS), la cual ha demostrado ser eficiente para la eliminación de mercaptanos y tioles (Figura 4), pero presenta ciertas dificultades para eliminar a los derivados del tiofeno [17].

Se sabe que la reactividad de un compuesto durante el proceso de hidrosulfuración depende enormemente en la estructura química de la molécula a desulfurar. Por lo anterior, bajo las condiciones típicas utilizadas durante la HDS a nivel industrial, la reactividad de los tioles, sulfuros y disulfuros son considerablemente mayores que la de los compuestos tiofénicos [17]. Es importante mencionar que la reactividad de los compuestos aromáticos depende del número de anillos que conforman la molécula, siendo así el tiofeno el compuesto azufrado aromático más reactivo y el dibenzotiofeno (DBT) el menos reactivo. Sin embargo, en lo referente a la

familia del dibenzotiofeno, se sabe que la presencia de grupos metilo en las posiciones 4 y 6 ocasiona que el compuesto posea una menor reactividad durante el proceso de HDS [17]. En la Figura 6 se muestra la estructura química del DBT y sus derivados metilados en las posiciones 4 y 6.



**Figura 6.** Estructura química de a) dibenzotiofeno, b) 4-metildibenzotiofeno y c) 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Las implicaciones directas de esta diferencia de reactividades en las moléculas de la Figura 6 radican en el hecho de que durante la desulfuración casi todos los compuestos azufrados son removidos por completo excepto los derivados del tiofeno. Por ello las predicciones sobre el proceso de remoción de azufre de los combustibles líquidos podría basarse directamente en la remoción de alguno de los derivados del tiofeno como los mostrados en la Figura 6 [17].

## 6.2. Desulfuración de combustibles líquidos

Como ya se mencionó antes, el contenido de azufre en los combustibles líquidos derivados del petróleo puede producir varios daños ambientales debido a la producción de lluvia ácida como [1]:

- Alteraciones en las membranas celulares, afectando así la diversidad de ecosistemas de distintos tipos.
- Daño a cutículas de las células vegetales, teniendo implicaciones directas sobre la agricultura.

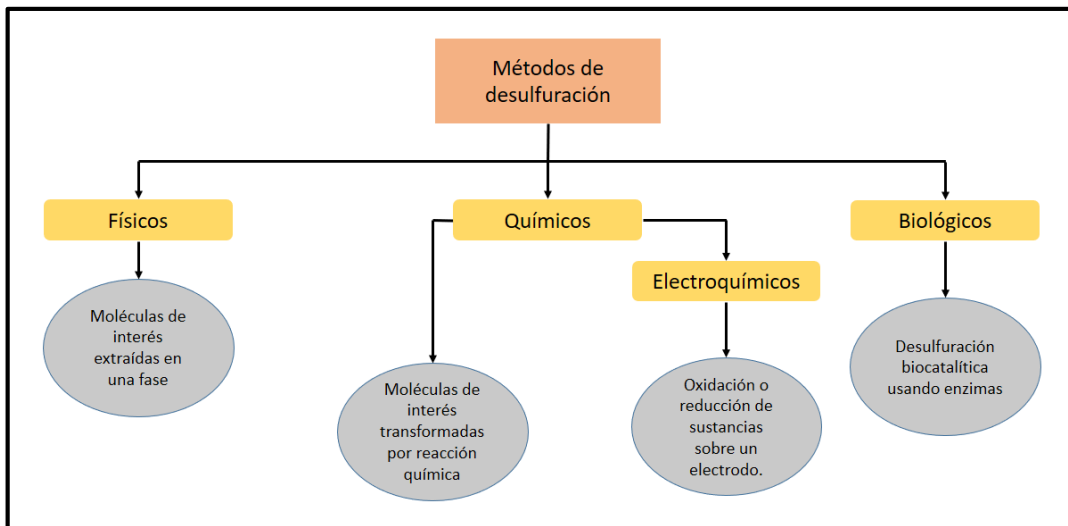
- Desgaste e irritación de mucosas, dando pie a la aparición de enfermedades con mayor facilidad y gravedad.
- Deterioro de materiales, monumentos y equipos electrónicos expuestos, incidiendo directamente en la economía y el patrimonio cultural del país.

No obstante, los efectos de la lluvia ácida no son las únicas implicaciones de la presencia de azufre en los combustibles líquidos. Se ha demostrado que los óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) en su forma gaseosa tienen repercusiones directas sobre la salud, pues se relacionan con la presencia de asma, severidad en el deterioro pulmonar y gravedad en las enfermedades respiratorias en niños y adolescentes [1].

Debido a todo lo anterior, en las últimas décadas se ha prestado cada vez más atención a la desulfuración de los combustibles líquidos derivados del petróleo y se han establecido regulaciones nacionales e internacionales cada vez más estrictas que norman el contenido de azufre en los combustibles derivados del petróleo [2, 3, 4, 5].

La problemática surge en el hecho de que cada vez las regulaciones se van haciendo más estrictas y reducen los niveles de azufre en los combustibles a los niveles establecidos en las normas. Para ello emplean tecnologías convencionales, como lo es la hidrosulfuración la cual resulta una tarea muy difícil de llevar a cabo debido a la enorme inversión tanto energética como en infraestructura, necesarias para poder cumplir con el objetivo final. Es por ello que los investigadores dedican sus esfuerzos a hallar métodos más rentables y eficientes que permitan disminuir los niveles de azufre en los combustibles derivados del petróleo [8].

Como resultado de todas las investigaciones realizadas, actualmente existen muchos métodos empleados para la desulfuración de combustibles. No existe una aproximación universal para clasificar los métodos, por lo que pueden ser categorizados dependiendo del destino que van a tener los compuestos azufrados durante la desulfuración, de la intervención del uso del hidrógeno durante el proceso, o bien de la naturaleza del proceso utilizado [2, 7] (Figura 7).



**Figura 7.** Clasificación general de los métodos de desulfuración según la naturaleza del proceso utilizado [2, 7].

Como se puede observar, en la Figura 7 se consideran los tipos de procesos de desulfuración como químicos, físicos o biológicos en función de las estrategias que se emplean. Además, están los métodos electroquímicos, que de acuerdo a la estrategia utilizada para la eliminación de las moléculas azufradas, pueden estar considerados dentro de los métodos químicos.

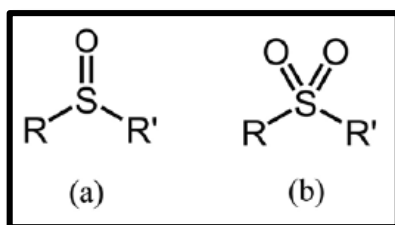
Los métodos físicos tienen como característica principal la separación de los componentes en una fase y no se lleva a cabo modificación química de los mismos. Dentro de éstos métodos podemos hablar principalmente de dos técnicas:

- Extracción líquido-líquido: utilizada cuando los componentes a separar son solubles en un solvente diferente a la matriz en la que originalmente se encontraban.
- Adsorción: Es utilizado cuando el componente a extraer se puede retener en una matriz porosa. Los métodos de adsorción son muy prometedores debido a que, si se eligen de manera adecuada los adsorbentes, se pueden eliminar casi por completo los compuestos azufrados del combustible. Es importante mencionar que la porosidad de las superficies juega un papel importante en los procesos de adsorción, especialmente cuando los poros son menores a un nanómetro pues son similares en tamaño a una molécula de DBT. Debido a ello pueden existir interacciones fuertes de tipo adsorbato-

adsorbente, impulsando el proceso de eliminación de los compuestos azufrados. Esta fuerte atracción puede resultar adicionalmente en una posterior transformación química a otras especies. Dicho proceso es conocido como adsorción reactiva donde las moléculas primero son adsorbidas en la superficie y luego debido a la interacción química con la misma, dan lugar a la formación de otras especies.

En los métodos químicos se ven involucradas diferentes reacciones en donde se transforma la estructura de las moléculas o componentes no deseados en el sistema. Dentro de éstos métodos se pueden mencionar un gran número de procesos, sin embargo, el más recurrido es la desulfuración oxidativa que resulta atractiva en el ámbito industrial debido a que puede realizarse bajo condiciones suaves de temperatura y presión, lo cual involucra menores costos comparado con el proceso de hidrodesulfuración. Entre los principales agentes oxidantes utilizados se encuentran el reactivo de Fenton, el ozono, oxígeno, hidroperóxido, peróxidos orgánicos y oxidante inorgánicos como el peróxido de hidrógeno [2].

Los principales productos de oxidación obtenidos mediante la desulfuración oxidativa son los sulfóxidos y sulfonas (Figura 8). Dichos grupos funcionales, dan polaridad a las moléculas y pueden ser extraídos de manera eficiente con algunos disolventes polares como acetonitrilo y alcohol. De éste modo, lo que se busca con la desulfuración oxidativa es convertir los sulfuros a sulfonas para posteriormente extraerlos por métodos físicos [2, 18].



**Figura 8.** Grupos funcionales a) Sulfóxido y b) Sulfona donde R y R' indican la presencia de cadenas hidrocarbonadas.

Otras dos alternativas de métodos químicos son la utilización de líquidos iónicos o solventes verdes que ha demostrados ser el más efectivo, pero demasiado lento, o bien la eliminación de

azufre con agua supercrítica, que es un solvente capaz de eliminar heteroátomos con enlaces carbono-oxígeno y carbono-azufre, sin embargo, debido a que el agua supercrítica es un solvente no polar, es capaz de disolver prácticamente todos los componentes del petróleo, habiendo así discrepancias en cuanto a su eficiencia [2].

En cuanto a los procesos de desulfuración biológicos, se emplean microorganismos para remover compuestos azufrados del medio. Dichos métodos se basan en la capacidad que tienen ciertos microorganismos para producir enzimas que pueden oxidar compuestos azufrados y de éste modo transformarlos en otros compuestos de fácil eliminación [2, 18]. El mecanismo mejor conocido por el cual se lleva a cabo la transformación de compuestos azufrados se denomina 4S y en él son empleadas tres enzimas llamadas DszA, DszB y DszC, respectivamente. En dicho mecanismo lo que sucede es la remoción de moléculas recalcitrantes bajo condiciones suaves de presión y temperatura. Debido a ello una gran variedad de microorganismos tanto aerobios, anaerobios y anaerobios facultativos han sido efectivos en la degradación del DBT, eliminando el azufre de la molécula de manera selectiva, dejando intacto el esqueleto de carbono. La única desventaja de dicho proceso es que requiere de prolongados tiempos de reacción y los requerimientos nutricionales y de agua de los microorganismos limitan el proceso como para ser considerado nivel industrial [2, 18].

Existen muchos estudios acerca de la biodesulfuración y se han empleado una gran variedad de microorganismos para ello como *Pantoea agglomerans* D23W3, *Pseudomonas putida* CECT5279 y *Desulfovibrio desulfuricans* M6, entre otros [25, 26, 27].

### **6.2.1. Desulfuración electroquímica**

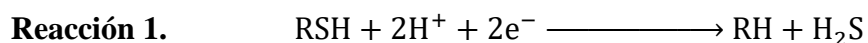
La desulfuración electroquímica ha sido explorada durante las últimas décadas para la remoción de los compuestos azufrados mediante la oxidación o reducción electroquímica en los combustibles fósiles [7, 13, 14, 15]. Dichas tecnologías tienen la capacidad de remover los compuestos azufrados de los combustibles utilizando temperaturas y presiones relativamente bajas, lo cual hace que éstos métodos utilicen una cantidad potencialmente menor de energía haciéndolos más económicos que los métodos convencionales. Una de las principales ventajas

de los métodos electroquímicos, en comparación con otros, es el hecho de que se pueden controlar los productos de reacción, mediante la aplicación de potenciales específicos durante el proceso [7, 28].

Muchos resultados prometedores han sido obtenidos mediante el uso de las técnicas de desulfuración electroquímicas; sin embargo, la investigación en ese ámbito aún se encuentra en una etapa temprana y se requiere llevar a cabo más estudios que permitan lanzar esta alternativa a un nivel industrial. El inconveniente que se presenta es que durante el proceso se pueden generar reacciones no deseadas como la evolución de hidrógeno u oxígeno, que consumen energía y disminuyen la eficiencia del proceso. Además, de que algunos contaminantes pueden depositarse sobre los materiales electródicos disminuyendo la actividad electrocatalítica. Otro punto importante es que mediante los procesos de desulfuración electroquímica se pueden llegar a formar oligómeros de azufre o polímeros de hidrocarburos, que disminuyen la calidad del combustible.

#### **6.2.1.1. Principios de la desulfuración electroquímica**

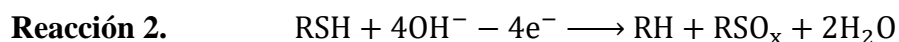
Como ya se ha mencionado con anterioridad, la desulfuración electroquímica se basa en la oxidación o reducción de los compuestos azufrados presentes en combustibles fósiles. Así la reducción catódica de los compuestos azufrados lleva a la formación de H<sub>2</sub>S (Reacción 1, donde R representa cadenas hidrocarbonadas) que puede ser removido mediante separación gas-líquido.



Utilizando compuestos modelo como tiofeno o dibenzotiofeno, el concepto de desulfuración electro-reductiva parece ser factible. Sin embargo, aunque la desulfuración electro-reductiva promueve la fácil separación del azufre gracias a la producción de H<sub>2</sub>S en estado gaseoso, se ha visto que los hidrocarburos también pueden polimerizarse formando oligómeros azufrados que permanecen en los combustibles [7]

Aunado a lo anterior, se ha observado que las condiciones de reducción electroquímica fuertes pueden llevar a la deposición de contaminantes sobre la superficie de los electrodos utilizados, desactivando su actividad de manera considerable con el paso del tiempo durante el proceso. Se ha visto que en medio acuoso bajo las mismas condiciones fuertes de reducción, la reacción de reducción del hidrógeno toma lugar y ayuda a limpiar la superficie del electrodo, sin embargo, ésta misma reacción puede producir interferencia en el proceso de reducción de las moléculas azufradas [7]. Un ejemplo de ello es el estudio llevado a cabo por Viera y colaboradores donde se observó que los derivados azufrados requieren potenciales de reducción más catódicos que la evolución del hidrógeno sobre platino, resultando en eficiencias mucho más bajas de desulfuración debido a la competencia entre los derivados azufrados y la evolución del hidrógeno [29].

Por otra parte, la oxidación de los compuestos organosulfurados puede ser representada como se observa en la Reacción 2, donde  $RSO_x$  representa los productos de oxidación del compuesto RSH, pudiendo ser compuestos derivados que contienen oxígeno [7]. Es importante mencionar que en este caso, la adición de oxígeno a las moléculas azufradas aumenta la polaridad de las moléculas pudiendo ser fácilmente extraídas con la ayuda de solventes polares o por adsorción en matrices porosas específicas.



La desulfuración electro-oxidativa tiene la ventaja de no formar  $H_2S$ , un gas muy tóxico y difícil de eliminar. Sin embargo, al igual que la electro-reducción, puede resultar en la formación de oligómeros azufrados que pueden ser separados utilizando técnicas físicas; sin embargo, también pueden contaminar al ánodo durante el proceso disminuyendo su actividad [7].

Específicamente han sido estudiados los mecanismos de oxidación electroquímica de compuestos azufrados derivados del tiofeno y tiofenol [29, 16] sobre electrodos de platino y se ha observado que el primer paso es su adsorción química sobre la superficie de platino, con un potencial óptimo para una máxima adsorción del tiofeno sobre el electrodo. El análisis final de

los productos de oxidación reveló que el tiofeno puede ser convertido en sustancias inorgánicas menos dañinas para el ambiente como  $\text{SO}_4$  y  $\text{CO}_2$  [16].

Entonces, la desulfuración puede ser llevada a cabo mediante oxidación y reducción. Sin embargo, muchos investigadores han tratado de encontrar cuál de los dos métodos es el mejor para llevar a cabo dicho proceso. Hourani [16] encontró que la reacción del tiofeno en medio ácido sobre platino ocurre preferentemente bajo potenciales de reducción en la zona de evolución del hidrógeno, mientras que la oxidación fue observada dentro del rango de potencial estudiado solo después de que el compuesto se redujo. Viera y colaboradores [29] encontraron el mismo comportamiento para derivados del tiofenol sobre platino. Sternberg y colaboradores [30] reportaron que la desulfuración del DBT en combustible solamente ocurre una vez que el compuesto ha sido parcialmente hidrogenado.

De este modo la elección del proceso de reducción u oxidación para la desulfuración electroquímica de combustibles fósiles depende principalmente de las características propias del combustible a tratar.

### **6.3. Catálisis**

En muchas reacciones químicas existen etapas que tienen una velocidad menor que el resto, limitando la velocidad global de la reacción. Debido a ello se puede recurrir a modificar ciertas propiedades del sistema en cuestión. Un claro ejemplo de ello es el aumento de la temperatura, sin embargo, puede dar lugar a reacciones secundarias que consumen al producto de reacción deseado o que generan impurezas que contaminan al producto o hacen muy difícil su purificación. Con la finalidad de evitar dichos inconvenientes y al mismo tiempo aumentar la velocidad de reacción sin modificar los productos y el rendimiento de la reacción, se utilizan sustancias conocidas como catalizadores [31].

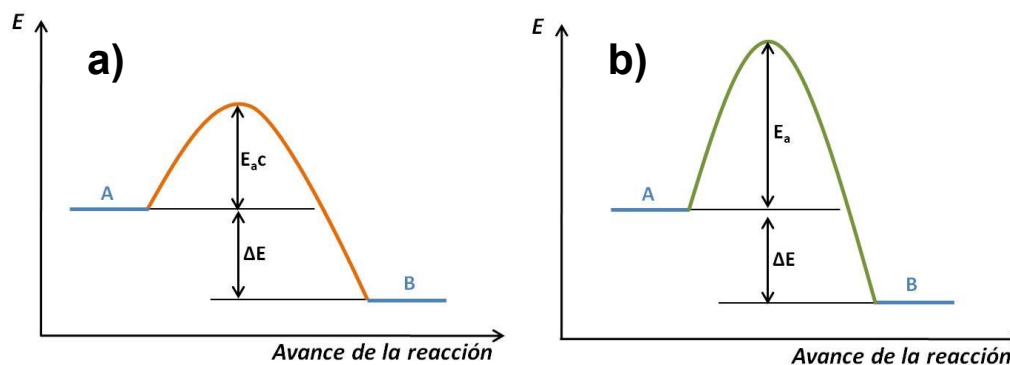
Un catalizador está definido según la IUPAC como toda aquella sustancia que incrementa la velocidad de una reacción sin alterar la energía libre de Gibbs estándar de la misma; el proceso se denomina catálisis y toda reacción donde se ve involucrado un catalizador se denomina

reacción catalizada [31]. Existen ciertas reacciones catalizadas en las cuales el catalizador sufre algún tipo de transformación o descomposición de manera independiente a la reacción que está siendo catalizada, sin embargo, en éstos casos la reacción se considera promovida y por lo tanto el catalizador se denomina promotor [31].

Las principales características que debe cumplir una sustancia para ser considerada como un buen catalizador son las siguientes:

- Intervienen en el mecanismo de reacción, pero no se consumen. Esto quiere decir que el catalizador participa en alguna etapa de la reacción, pero luego se regenera. Por lo tanto, cuando en una reacción determinada se añade cierta cantidad de catalizador, al final del proceso se debería poder recuperar exactamente la misma cantidad, en condiciones ideales.
- Se usan en cantidades muy pequeñas. Normalmente se requiere un mínimo porcentaje de catalizador con respecto a los reactivos para poder observar un aumento considerable en la velocidad de reacción.
- No altera el rendimiento de la reacción. El rendimiento de cualquier reacción química permanecerá igual si se lleva a cabo con o sin catalizador, es decir, lo único que se logra con el uso de los catalizadores es aumentar la velocidad de la reacción mas no aumentar la cantidad de producto deseado al final de la misma.
- Un catalizador aumenta la velocidad de reacción al disminuir la energía de activación de la reacción.

En la Figura 9 se muestran los perfiles energéticos de una reacción catalizada y una no catalizada. En ella puede apreciarse que la diferencia de energía interna del sistema ( $\Delta E$ ) antes y después de la reacción, no se modifica por la presencia de un catalizador en el sistema; lo único que ocurre es una disminución en la energía de activación de la reacción ( $E_a$ ), aumentando así la velocidad de la misma [32]. Algo importante es mencionar que el catalizador no figura entre los productos de la reacción, debido a que no ha sido modificado.



**Figura 9.** Perfiles energéticos para una reacción química a) catalizada y b) no catalizada.

De manera general, los procesos catalíticos pueden clasificarse como homogéneos y heterogéneos como se explica a continuación.

### 6.3.1. Catálisis homogénea

La catálisis homogénea es aquella que se lleva a cabo en una misma fase, que generalmente es una disolución. Es decir, en este tipo de procesos tanto los reactivos como los catalizadores se disuelven, de tal forma que con el paso del tiempo se obtiene una disolución de los productos con el catalizador [31].

Este tipo de catálisis es muy eficaz debido a que el contacto del catalizador con las sustancias químicas se encuentra asegurado, pues las moléculas en disolución se mueven con libertad. Sin embargo, la principal desventaja de éste tipo de proceso es la dificultad que existe para recuperar el catalizador, que además de ser caro la mayoría de las veces puede resultar muy tóxico para el ambiente.

### 6.3.2. Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea se caracteriza por llevarse a cabo en sistemas polifásicos, en donde los reactivos se encuentran disueltos y el catalizador usualmente se sumerge en dicha solución [31].

A diferencia de la catálisis homogénea, la heterogénea tiene la gran ventaja de ser más utilizada a nivel industrial debido a que la separación del catalizador es muy sencilla. Sin embargo, la principal desventaja de este tipo de procesos es que el contacto entre los reactivos y el catalizadores no siempre está asegurado y para evitar dicho inconveniente es necesario utilizar catalizadores con un área superficial grande.

De manera general, los mecanismos de reacción involucrados en procesos catalíticos heterogéneos consisten en cinco fases fundamentales que son:

- ✓ Difusión de los reactivos hacia la superficie del catalizador
- ✓ Adsorción de los reactivos sobre la superficie
- ✓ Reacción química entre los reactivos adsorbidos o entre un reactivo adsorbido y las moléculas que se encuentran en la fase fluida del sistema, al chocar sobre la superficie.
- ✓ Desorción de los productos de la reacción
- ✓ Difusión de los productos generados al seno de la solución

Por lo anterior, se puede deducir que la afinidad de la superficie por los reactivos que se desea hacer reaccionar, juega un papel fundamental. Es decir, los reactivos y los intermediarios formados durante la reacción, deben unirse a la superficie con la suficiente fuerza para evitar su desorción sin llevar a cabo la reacción química deseada. Sin embargo, también es importante que la fuerza de adsorción sobre la superficie no sea demasiado grande como para producir la inmovilización de las moléculas y por lo tanto dar lugar a formas no reactivas de las mismas. Entonces si la energía de adsorción es demasiado pequeña se produce poca adsorción de los reactivos sobre la superficie y por ende una reacción más lenta, pero si es muy grande, los reactivos se mantendrán unidos tan firmemente a los centros de adsorción del catalizador que tendrán poca tendencia a reaccionar. Por ello es que una característica muy importante a tomar en cuenta al elegir un catalizador es una energía moderada de adsorción con los reactivos [31].

#### 6.4. Electrocatalisis en reacciones químicas

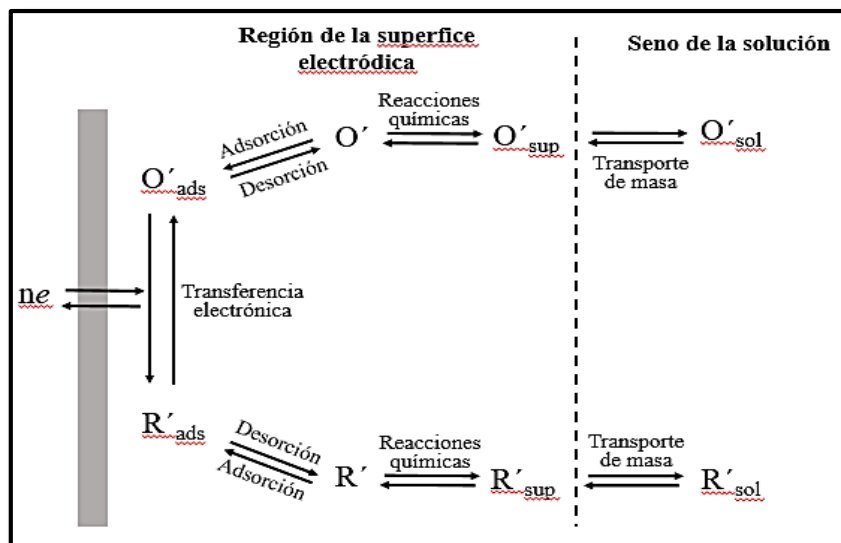
Electrocatalisis es una extensión de la palabra catalisis que involucra procesos que se llevan a cabo en sistemas sólido/líquido, tipo de interface donde ocurren reacciones electroquímicas [33]. De este modo, la electrocatalisis se puede definir como el estudio o la determinación de la cinética de una reacción en función de parámetros macroscópicos como: el potencial aplicado al electrodo, concentración y temperatura. La electrocatalisis constituye una fuente de información de las reacciones heterogéneas multielectrónicas que implican especies reactivas y productos que transfieren sus electrones a la interface electrodo/disolución electrolítica. Por lo que la electroquímica es un componente importante en la tecnología de muchas industrias [33].

En una reacción electrocatalítica se ve involucrada la transformación de una especie reactiva sobre un sustrato que sirve como electrocatalizador debido a que aporta una vía de transferencia de electrones para lograr que ocurran diversas reacciones de oxidación o reducción. Así, la electrocatalisis es un tipo de catalisis heterogénea que involucra procesos de transferencia de carga, además de procesos de adsorción y desorción sobre el electrodo [10]. Por lo que el papel que juega la superficie electrocatalítica es proveer un camino energético para la reacción que se está llevando a cabo.

Con la finalidad de encontrar una explicación acerca de la actividad catalítica, es esencial examinar las propiedades de la superficie del material más que el seno del mismo. La característica de un átomo en la superficie es que éste tiene menos átomos vecinos que el átomo en el interior o el seno del material. Esta coordinación no saturada es la razón por la cual las propiedades electrónicas y vibracionales, y a veces las posiciones cristalográficas de los átomos en la superficie difieren de la de los átomos en el seno del material

Como se observa en la Figura 10, durante un proceso electrocatalítico, primero, las moléculas electroactivas deben ser transportadas hacia la superficie del electrodo para interactuar con la interface, posteriormente deben adsorberse a la superficie para poder reaccionar en función de la transferencia electrónica, la diferencia de potencial y la afinidad química. Después de haber

En algunos casos, las especies formadas después de la transferencia electrónica en la superficie pueden quedarse adsorbidas dependiendo de su afinidad química e ir pasivando el electrodo gradualmente disminuyendo así la velocidad de la reacción electrocatalítica deseada [10, 34].



**Figura 10.** Mecanismo general de una reacción electrocatalítica, donde  $O$  representa una especie oxidada y  $R$  una especie reducida.

En los estudios electroquímicos es necesario llevar a cabo una discriminación cinética de los procesos involucrados, es decir, se debe determinar cuál de los pasos involucrados en el proceso es el factor limitante de la reacción electroquímica y cuales no son significativos. Cuando el factor determinante es la transferencia electrónica, el control sobre la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y auxiliar tendrá un efecto sobre la barrera energética de activación de la reacción y los fenómenos de adsorción y desorción. Cuando el paso determinante es el transporte de masa, la velocidad de la reacción electroquímica estará gobernada por los fenómenos de difusión, es decir, la reacción dependerá de las condiciones hidrodinámicas a las que se encuentra sometida y al coeficiente de transporte del compuesto de interés en el medio de reacción.

### 6.4.1. Electrocatalizadores

En los procesos de catálisis heterogénea (incluyendo la electrocatálisis), el uso de metales y óxidos metálicos como catalizadores es muy común. Dicho proceso se basa en el empleo de especies metálicas en cualquiera de sus formas químicas (elemental, sales o compuestos organometálicos) en pequeñas cantidades [31, 33]. Los principales puntos para diseñar un sistema catalítico que sea efectivo son:

- Costos del metal
- Condiciones y tiempo de reacción
- Reciclaje del catalizador y contaminación del producto con metal

El uso de metales preciosos en conjunto con ligandos de difícil síntesis, conduce normalmente a sistemas con mucho mayor efectividad para catalizar reacciones que cuando se utilizan otros metales más comunes. Incluso, cuando se emplean metales preciosos se puede conducir una reacción a la obtención de productos que de otra manera sería imposible sintetizar. Sin embargo, usualmente los metales preciosos tienen costos demasiado elevados y suelen ser altamente contaminantes y tóxicos para el ambiente.

Dentro de los catalizadores metálicos más utilizados se encuentran elementos como: hierro, cobalto, níquel, platino, cromo, manganeso, tungsteno, plata y cobre. Como podemos observar se trata de metales de transición con orbitales *d* parcialmente desocupados [33].

En cuanto a los óxidos metálicos que se usan normalmente como catalizadores tenemos los siguientes:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_2$ . Debido a que los análisis que se llevan a cabo tienen lugar sobre la superficie del catalizador, para aumentar dicha superficie, se utiliza el catalizador finamente dividido o extendido a menudo sobre una superficie o soporte poroso, también denominado propagador [33].

Algo que no se debe perder de vista dentro de los procesos electrocatalíticos es el hecho de que existen sustancias que tienden a enlazarse fuertemente con el catalizador envenenándolo o disminuyendo su actividad. Dichas sustancias pueden ser impurezas presentes en los reactivos

o bien ser formados durante la reacción. Los venenos más comunes son compuestos en cuya estructura contienen átomos con pares solitarios de electrones como azufre, nitrógeno y fósforo [31].

#### 6.4.1.1. Platino

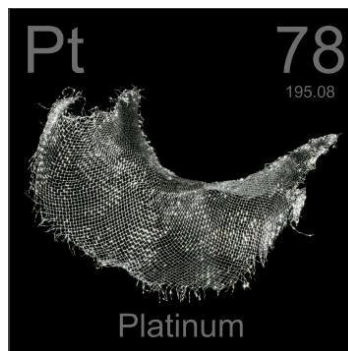
El platino es un elemento metálico perteneciente al grupo de los metales nobles (también conocido como el grupo del platino) como el paladio, iridio, rodio, osmio y rutenio. Dichos materiales se encuentran ampliamente distribuidos sobre la tierra pero su dilución extrema hace que su recuperación sea sumamente difícil y costosa [35]. El platino es ampliamente utilizado como catalizador en las reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, ciclación, deshidratación, deshalogenación y oxidación [35].

El platino es un material sumamente resistente a las condiciones ambientales industriales conservando su brillantez y sin exhibir capas de óxido cuando se eleva su temperatura. El hidrógeno y otras atmósferas reductoras no son peligrosas para el platino a elevadas temperaturas [35]. En la Tabla 1 se muestran las propiedades físicas y químicas del platino.

**Tabla 1.** *Propiedades físicas y químicas del platino.*

Nombre	<b>Platino (Pt)</b>
Peso y número atómico	Peso = 195.078 Número atómico: 78
Punto de fusión	1768.4 °C
Punto de ebullición	3825 °C
Sistema cristalino	Cúbico
Dureza	4.3 en la escala de Mohs
Peso específico	21.45 g/cm <sup>3</sup>
Color	Blanco grisáceo
Brillo	Brillo metálico muy parecido al de la plata

Una enorme ventaja del platino es que puede ser maquinado en diversas presentaciones como alambres y láminas delgadas o mallas (Figura 11), además de que utilizando procesos especiales de producción pueden obtenerse alambres sumamente finos [35].



**Figura 11.** Malla de platino

El platino ha sido ampliamente utilizado para elucidar mecanismos de reacción electroquímicas debido a que al ser un metal noble, presenta homogeneidad en su superficie y por lo tanto la distribución de carga sobre la misma es igualmente homogénea, proporcionando datos precisos en los experimentos que se llevan a cabo [13, 14, 15]. Otra ventaja de este material es el hecho de que se puede manipular su estructura cristalina y se ha demostrado que ésta tiene una influencia directa sobre los mecanismos de reacción que se llevan a cabo sobre éste material debido a que el comportamiento adsorptivo de ciertas moléculas varía en función de la orientación de los planos cristalinos del material [14, 15].

Para el caso específico de los compuestos azufrados, varios estudios han sido realizados utilizando platino como ánodo y se ha observado que este material presenta potencial para la desulfuración de combustibles líquidos debido que presenta cierto grado de selectividad para la oxidación electroquímica de moléculas aromáticas azufradas como el tiofeno y sus derivados [13, 12]. Además de que el empleo de dicho material como ánodo en un sistema electroquímico ha logrado llevar a cabo la completa mineralización de compuestos azufrados como el tiofeno dando lugar a  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Sumado a ello, se ha observado también una enorme selectividad en los productos de oxidación obtenidos después de realizar electrólisis lo cual es excelente pues además de generar compuestos más polares, ésta técnica puede ser

utilizada como una propuesta para la síntesis de grupos funcionales que son muy difíciles de obtener por técnicas convencionales en el área de química orgánica [13, 15, 16, 12, 19, 36].

Por otra parte, en el ámbito ambiental, se sabe que las concentraciones de platino en el suelo, agua y aire son mínimas y sus efectos sobre la salud en su estado elemental (como se utiliza en las reacciones electroquímicas) son mínimas, sin embargo, las sales de éste metal resultan peligrosas al causar alteraciones en el DNA, cáncer, reacciones alérgicas a la piel y mucosas, daño en órganos como intestino, riñones y médula, además de daños directos en la audición [35].

Los efectos del platino sobre los animales y el ambiente no han sido estudiados de manera profunda; sin embargo, se sabe que se acumula en las raíces de las plantas y al ser consumidas pueden causar daño en animales y humanos además de que los microorganismos pueden convertir los compuestos de platino en sustancias peligrosas y tóxicas en el suelo [35].

## **6.5. Adsorción**

La adsorción se puede definir como la tendencia de un componente del sistema en estudio a concentrarse en la interfase, donde la composición del sistema es diferente a la correspondiente al seno de las fases [37].

Los fenómenos de adsorción son de particular interés en la ciencia de los coloides y en todos aquellos campos donde se ven involucradas reacciones sobre superficies catalíticas como en la electroquímica. Es importante mencionar que la adsorción es una forma muy eficiente para disminuir la energía total de sistemas con interfaces de alta energía [37].

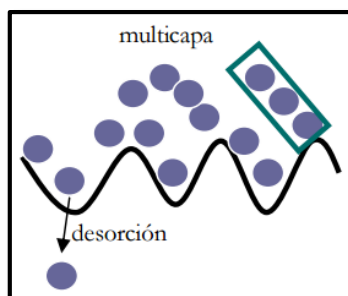
En las reacciones catalíticas se ve implicada de manera fundamental la adsorción de alguno de los reactivos a la superficie del catalizador, por lo cual en todas las expresiones que busquen representar la velocidad de la reacción deben tomar en cuenta la concentración superficial de las especies adsorbidas a través de una relación termodinámica de equilibrio de fases entre la fase fluida y la fase adsorbida [11]. Estas relaciones han sido ampliamente estudiadas a lo

largo del tiempo y son conocidas como isothermas de adsorción, de las cuales algunas de ellas no consideran las interacciones adsorbato-adsorbato y otras sí lo hacen.

En los procesos de adsorción existen dos aspectos fundamentales que deben ser considerados, que son el efecto de la adsorción sobre la energía interfacial del sistema (termodinámica) y la rapidez del proceso de adsorción (cinética). Para ello es que se han desarrollado modelos matemáticos llamados isothermas de adsorción, que describen los sistemas [10].

Existen principalmente dos tipos de adsorción: la fisisorción (adsorción física) y la quimisorción (adsorción química) [37].

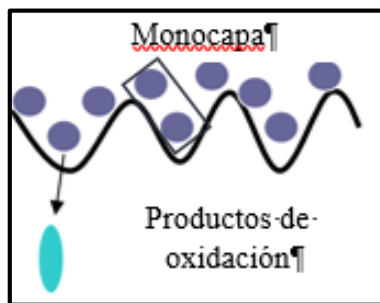
En la adsorción física o fisisorción (Figura 12), las fuerzas presentes entre el adsorbato y el adsorbente son las de van der Waals por lo tanto el proceso de adsorción es reversible con perturbaciones mínimas como un aumento leve en la temperatura o una disminución en la presión. En este tipo de adsorción se presentan fenómenos de formación de multicapas y es de remarcar que el adsorbato conserva su identidad química en todo el proceso [37].



**Figura 12.** Representación esquemática de la adsorción física.

En el caso de la adsorción química o quimisorción (Figura 13) las interacciones que se presentan son análogas al enlace químico como la atracción entre iones opuestos, interacciones coordinadas o incluso covalentes. En este tipo de adsorción, el proceso de desorción no se lleva a cabo a menos que haya aumentos drásticos de temperatura o disminución súbita de la presión del sistema. En éste tipo de adsorción únicamente se da lugar a la formación de monocapas y la interacción del adsorbato se da en sitios específicos del

adsorbente, conocidos como sitios activos. En estos procesos el adsorbato puede llegar a perder su identidad química, dando lugar a productos de oxidación [37].



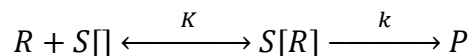
*Figura 13. Representación esquemática de la adsorción química.*

Entre los factores que afectan la cantidad adsorbida de una sustancia a una superficie se encuentran la cantidad de adsorbente, la concentración del adsorbato en la disolución, la temperatura y la naturaleza del adsorbato, del adsorbente y del solvente utilizado.

### **6.5.1. Adsorción en reacciones electroquímicas**

En todas las reacciones de catálisis heterogénea los reactivos involucrados deben ser transportados desde el seno de la solución hacia la superficie del catalizador, en donde deben adsorberse para participar en la reacción superficial, generando productos que deben desorberse de la superficie para luego ser transportadas hacia el seno de la solución [10, 34] (Figura 10). Es importante tener en cuenta que cada una de estas etapas tiene una velocidad de ejecución característica en función del sistema con el que se esté trabajando.

El modelo más general empleado para describir fenómenos de catálisis heterogénea, como lo es la electrocatálisis, es el modelo cinético de Langmuir- Hinshelwood en el cual se propone el establecimiento de un equilibrio de adsorción-desorción relativamente rápido por parte del reactivo sobre los sitios activos de la superficie y una posterior reacción superficial relativamente lenta para generar productos [11]. En la siguiente ecuación se describe el modelo de manera general:

**Reacción 3**

Donde R representa los reactivos, S[] los sitios activos sobre la superficie del electrodo, P los productos formados, K la constante de equilibrio de adsorción-desorción de Langmuir y k la constante cinética de la reacción superficial.

Es bien sabido que todas las sustancias que son electroactivas tienden a ser adsorbidas en la superficie del electrodo. Así, pueden generarse algunos fenómenos de interés como:

- Adsorción de sustancias en el caso de que no exista una reacción electródica.
- Influencia de las sustancias adsorbidas sobre la cinética de las reacciones en el electrodo.
- Reacciones en el electrodo de sustancias que han sido previamente adsorbidas sobre él.

Para el primero de los puntos se ha demostrado que existe una adsorción máxima en el potencial de máxima electrocapilaridad (también llamado potencial de carga cero) y a potenciales más catódicos, el disolvente desplaza a la sustancia adsorbida, mientras que, a potenciales más anódicos, es desplazada por aniones [11].

Para el segundo punto se puede mencionar que la presencia de las sustancias adsorbidas sobre el electrodo, determinan una disminución de la corriente límite. Las curvas de intensidad-voltaje se hacen más irreversibles o se desdoblán en dos, debido a que se alcanza un equilibrio con la película adsorbida generando una corriente límite. En el caso de que se alcance otra corriente límite diferente es porque la película es desorbida por completo [11].

En cuanto al último punto se puede decir en referencia a los iones que, además de distribuirse en función de la carga del electrodo, pueden sufrir procesos específicos de quimisorción dependiendo de la naturaleza del electrodo; dando lugar a un sistema muy complejo donde la consideración de las interacciones intermoleculares, es decisiva para obtener una buena descripción [11].

### 6.5.2. Adsorción de compuestos azufrados

El comportamiento adsorptivo y de orientación de diversos compuestos aromáticos en superficies de Pt policristalino y Pt (111) han sido estudiados, utilizando técnicas electroquímicas de capa delgada [13, 14, 15, 16, 36]. En todos ellos se ha demostrado que varios factores influyen sobre la cantidad y la orientación en que se adsorben las moléculas sobre la superficie metálica, como la estructura molecular, la concentración, la rugosidad de la superficie, el potencial del electrodo, el pH, la naturaleza del solvente y la solubilidad en el mismo de los compuestos de interés.

Tanto la cantidad de moléculas adsorbidas como la orientación de las mismas y el modo en que interactúan con la superficie son de suma importancia debido a que de ello depende la naturaleza de los productos de la oxidación o reducción electroquímica y las reacciones químicas en la superficie del electrodo.

Los mecanismos de oxidación de algunos compuestos orgánicos azufrados como el tiofeno y derivados de tiofeno y de tiofenol han sido estudiados sobre electrodos de Pt, y se ha visto que el primer paso en la electro-oxidación es su adsorción química a la superficie de Pt, presentando un potencial óptimo para su máxima adsorción [16, 29]. En todos los estudios realizados se ha determinado que la adsorción de moléculas aromáticas azufradas a la superficie del electrodo se lleva a cabo por el átomo de azufre y en la mayoría de las moléculas estudiadas, la orientación es casi vertical [13].

En el caso de los derivados del tiofenol se han realizado estudios donde se puso en evidencia que la adsorción sucede a través del grupo SH, y es bastante fuerte, pues los tiofenoles adsorbidos no son desplazados por yoduros, especies altamente reactivas para las superficies de Pt [13]. También se ha demostrado por medio de estudios por voltametría y coulombimetría que la desorción oxidativa o reductiva de los tiofenoles adsorbidos se vuelve irreversible en diferentes grados, en dependencia del grupo funcional al que se encuentre unido directamente el grupo SH.

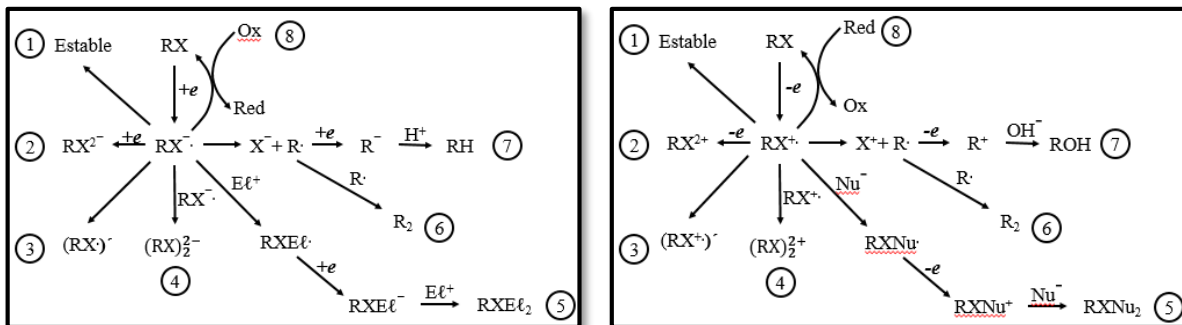
Para el caso del tiofeno, se ha estudiado su comportamiento sobre superficies de Pt policristalino y se observó que la máxima adsorción en la doble capa se lleva a cabo utilizando un potencial de 0.2 V, además de poder oxidar al tiofeno convirtiéndolo en  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_2$  [12, 16].

Se ha determinado de gran importancia el solvente utilizado para solubilizar los compuestos de interés pues se ha visto que la desulfuración después de la adsorción aumenta proporcionalmente a la concentración de tiofeno en acetonitrilo, mientras que se alcanza un máximo en 1mM de tiofeno cuando se utiliza agua como disolvente [36].

## 6.6. Mecanismos de reacción electroquímica

Como se ha mencionado con anterioridad, los métodos electroquímicos son usados ampliamente para el estudio de reacciones de compuestos orgánicos e inorgánicos debido a que con ellos es posible obtener información termodinámica y cinética del proceso. Además, la principal característica que tienen es que las especies de interés pueden ser sintetizadas en las vecindades del electrodo de trabajo y gracias a ello pueden ser rápidamente detectadas y analizadas electroquímicamente. Esto nos puede dar mucha información sobre el proceso de transferencia electrónica que se ve involucrado.

Durante la reacción de transferencia electrónica que se lleva a cabo en el electrodo de trabajo, los productos que se pueden llegar a formar son muy variados y los mecanismos de igual forma son diferentes en función del tipo de molécula que reacciona. De manera general se pueden mencionar ocho mecanismos probables que se pueden llevar a cabo, como se muestra en la Figura 14, donde RX representa la especie química inicial [11].



**Figura 14.** Representación esquemática de los posibles mecanismos de reacción para la formación de especies reducidas (izquierda) u oxidadas (derecha).

En el primer caso se observa la formación de una especie reducida estable (1); la transferencia de un segundo electrón (2); el rearrreglo de la molécula (3); dimerización (4); la reacción con un electrófilo para producir un radical, seguido de la transferencia de otro electrón y una posterior reacción química (5); Pérdida de X (especie química) seguido de una dimerización (6); Pérdida de X seguida de una segunda transferencia electrónica y protonación (7); y la reacción de una especie oxidada en la solución (8). En el caso de los procesos de oxidación se muestra la formación de una especie oxidada estable (1); la pérdida de un segundo electrón (2); rearrreglo de la molécula (3); dimerización (4); reacción con un nucleófilo seguida de una segunda transferencia electrónica y reacción consiguiente (5); pérdida de X seguido por dimerización (6); pérdida de X seguida por una segunda transferencia electrónica y reacción con OH (7); y la reacción con una especie reducida en la solución.

Debido a la variedad de reacciones y combinaciones de éstas que pueden llevarse a cabo en un proceso electroquímico, estos pueden representarse esquemáticamente utilizando las letras E y C, donde E representa la transferencia de un electrón entre una especie química y el electrodo de trabajo, mientras que C representa una reacción química homogénea. Además, los mecanismos de reacción se clasifican en función de si presentan un solo paso electroquímico “E” o más de uno [11]. En la Tabla 3 se muestran las características, así como la representación esquemática de los posibles mecanismos de reacción más comunes en los sistemas electroquímicos.

**Tabla 2.** Tipos de mecanismo de reacción electroquímica.

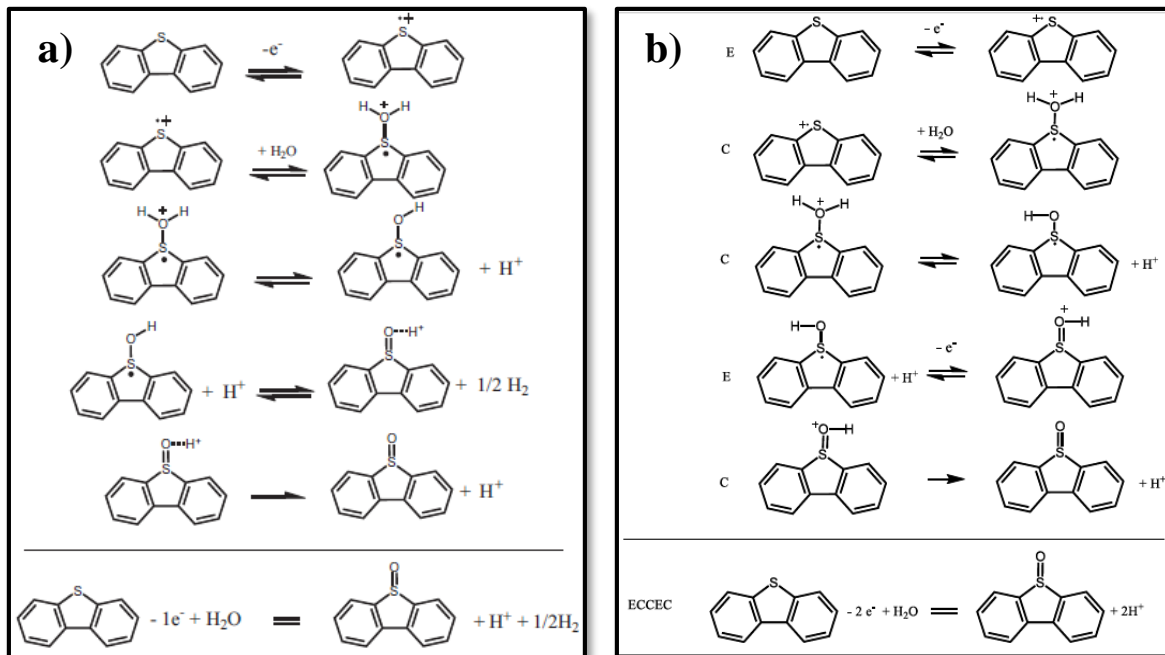
Mecanismo	Características	Representación
<b>CE</b>	Las especies electro-activas (O) son generadas por una reacción química precedente a la transferencia electrónica con el electrodo.	$\begin{array}{l} Y \rightleftharpoons O \\ O + ne \rightleftharpoons R \end{array}$
<b>EC</b>	El producto (R) de la reacción de electrodo reacciona químicamente para dar lugar a un nuevo producto (X) que no es electro-activo.	$\begin{array}{l} O + ne \rightleftharpoons R \\ R \rightleftharpoons X \end{array}$
<b>EC catalítico</b>	Un producto de oxidación electroquímica (R) reacciona con una especie no electroactiva (Z) en el seno de la solución para dar lugar a un producto (Y) más la especie que dio origen a R (O)	$\begin{array}{l} O + ne \rightleftharpoons R \\ R + Z \rightleftharpoons O + Y \end{array}$
<b>EE</b>	El producto de una primera transferencia electrónica con el electrodo (B) lleva a cabo una segunda transferencia, dando lugar a un segundo producto de oxidación o reducción.	$\begin{array}{l} A + e \rightleftharpoons B \quad E_1^0 \\ B + e \rightleftharpoons C \quad E_2^0 \end{array}$
<b>ECE</b>	El producto de una primera transferencia electrónica con el electrodo (R <sub>1</sub> ) reacciona químicamente con una especie Z que se encuentra en el seno de la solución para generar un nuevo producto (O <sub>2</sub> ) que finalmente lleva una segunda transferencia electrónica con el electrodo para dar lugar a un producto final R <sub>2</sub> .	$\begin{array}{l} O_1 + n_1e \rightleftharpoons R_1 \quad E_1^0 \\ R_1 \xrightarrow{+Z} O_2 \\ O_2 + n_2e \rightleftharpoons R_2 \quad E_2^0 \end{array}$

### 6.6.1. Reacciones acopladas a la electrólisis del DBT

Como se ha mencionado anteriormente, las condiciones en las que se lleva a cabo la electrólisis de los compuestos azufrados tienen una influencia directa sobre los productos que se forman, siendo los respectivos sulfóxidos y sulfonas los más significantes debido a su naturaleza más polar que la de los compuestos originales. En 2015, Méndez-Albores y col. [19] realizaron un estudio de oxidación anódica de dibenzotiofeno en acetonitrilo para determinar cómo los intermediarios y la composición electrolítica de la solución, influyen en la formación de compuestos oxigenados.

En dicho estudio se determinó mediante voltamperometría cíclica, cronoamperometría y electrólisis en condiciones potenciostáticas, que para la formación del sulfóxido correspondiente a partir de DBT, se requiere la transferencia anódica de un electrón. Del mismo modo para la formación de la respectiva sulfona a partir del sulfóxido. Sin embargo, debido a la irreversibilidad demostrada mediante estudios voltamperométricos, se llegó a la conclusión de que luego de la transferencia electrónica sobre la superficie del electrodo de carbón, existen reacciones químicas acopladas al proceso.

En la Figura 15 se observa el mecanismo propuesto por Méndez-Albores y col. [19] para la formación del sulfóxido correspondiente a partir de DBT. En él se puede observar que luego de la transferencia electrónica en la superficie del electrodo se forma un radical catiónico altamente electrófilo que reacciona con las trazas de agua presentes en el sistema, generando el intermediario que se observa en el paso 2 del mecanismo. Debido a que dicho intermediario provoca que los protones del agua sean más ácidos, uno de ellos es liberado y se forma un nuevo intermediario. Debido a que los radicales libre poseen generalmente potenciales de oxidación muy bajos, es posible que el protón liberado actúe como agente oxidante permitiendo la formación del dibenzotiofeno sulfóxido unido por puente de hidrógeno al protón liberado, que finalmente se solvata para formar hidrógeno molecular.

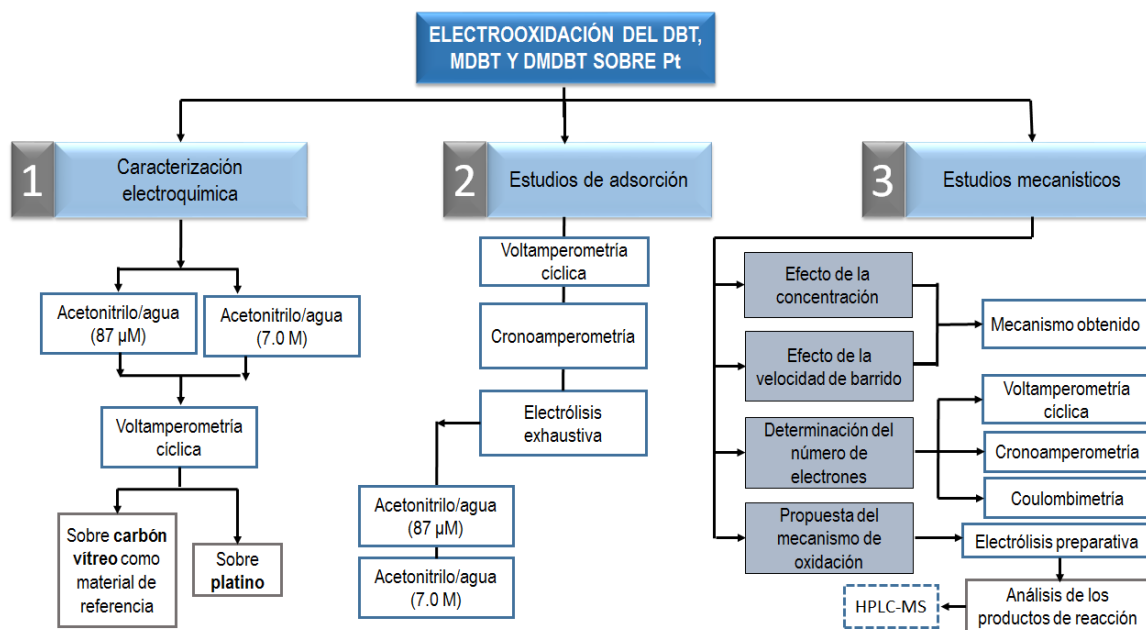


**Figura 15.** Mecanismo de oxidación del DBT para la formación de dibenzotiofeno sulfóxido en presencia de a) 87 mM y b) 1.6 M de agua.

## 7. Metodología

### 7.1. Materiales y reactivos

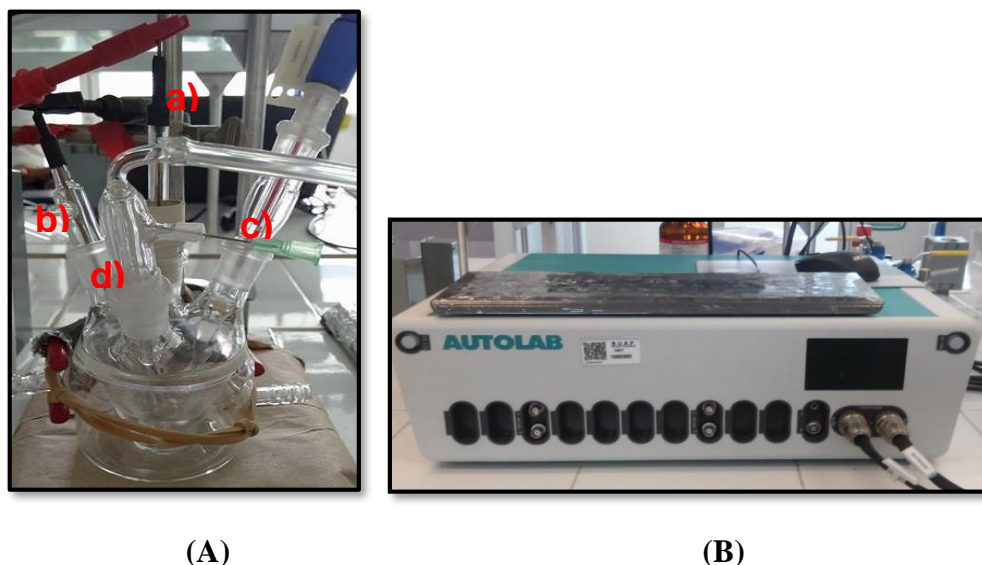
Todos los reactivos fueron adquiridos en Sigma Aldrich. Los compuestos azufrados como el dibenzotiofeno (98%), 4-metildibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno y el antraceno (99%) fueron de grado analítico a reserva del éter etílico que fue de grado HPLC (99.9%). Todos ellos fueron empleados sin previa purificación. Como electrolito soporte se utilizaron hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ( $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ , 98%) recristalizado y tetrafluoroborato de tetraetilamonio ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , 98%). Los compuestos azufrados modelo y el electrolito fueron disueltos en acetonitrilo anhidro (99.98%). Todas las soluciones de trabajo preparadas fueron purgadas con nitrógeno ultra-puro adquirido en Infra (99.999%). Los electrodos empleados fueron platino de 1.5 mm de diámetro, carbón vítreo de 3 mm de diámetro, mallas de platino marca Sigma-Aldrich de 2 x 2 cm y un electrodo estándar de calomelanos saturado marca Radiometer.



*Figura 16. Metodología general considerada para el desarrollo del trabajo de investigación*

En la Figura 16 se muestra de manera resumida la metodología a seguir para llevar a cabo el desarrollo del presente trabajo de investigación. Se evaluaron los efectos de adsorción y las reacciones acopladas a la electro-oxidación del DBT y sus derivados alquilados como el MDBT y DMDBT en acetonitrilo. Para ello, fueron utilizadas técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica, cronoamperometría, coulombimetría y electrólisis exhaustiva para proponer un mecanismo de oxidación de dichos compuestos sobre Pt analizando las soluciones electrolizadas mediante HPLC-MS.

Todos los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos como la que se observa en la Figura 17-a con la ayuda de un potenciostato AUTOLAB PGSTAT-302N (Figura 17-b). Cabe mencionar que en todos los experimentos se mantuvo una atmósfera inerte, purgando el sistema con nitrógeno ultra puro.



**Figura 17.** (A) Celda electroquímica empleada en este trabajo de tesis donde se observa el electrodo de trabajo (a), electrodo auxiliar (b), electrodo de referencia de calomelanos (c) y el burbujeador de  $N_2$  (d). (B) Potenciostato AUTOLAB PGSTAT-302N.

Los experimentos de voltamperometría cíclica y cronoamperometría se llevaron a cabo sin agitación; sin embargo, en todo momento se mantuvo una atmósfera inerte. En cambio, durante las electrólisis, el sistema electroquímico se mantuvo en agitación con ayuda de una barra magnética, además de conservar el burbujeo con  $N_2$  con la finalidad de favorecer la

difusión de las moléculas hacia la superficie del electrodo de trabajo y asegurar de ese modo la máxima oxidación de las moléculas en el menor tiempo posible.

## **7.2. Caracterización electroquímica de los compuestos azufrados**

La caracterización electroquímica de los compuestos azufrados consistió básicamente en la obtención de la señal electroquímica por voltamperometría cíclica (Anexo 1) de cada uno de los compuestos azufrados de manera individual, empleando carbón vítreo y Pt como electrodos de trabajo, en presencia de 87 mM y 7.0 M de agua. Las concentraciones de agua empleadas en este trabajo de tesis fueron debidas a la pureza del acetonitrilo empleando en los experimentos (99.98 %) y a la cantidad máxima de agua que admite el sistema, respectivamente.

Primeramente, se obtuvieron los voltamperogramas cíclicos de disoluciones individuales formadas por 6 mM de cada compuesto azufrado (DBT, MDBT y DMDBT) disueltos en CH<sub>3</sub>CN anhidro (con un contenido de agua de 87 mM) empleando 0.2 M de n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> como electrolito soporte. La respuesta electroquímica se obtuvo sobre una superficie de carbono, así como Pt. Posteriormente, se realizó el mismo procedimiento pero agregando agua en el medio a una concentración de 7.0 M.

La ventana de potencial empleada cuando se usó carbón vítreo fue de -1.0 V a 2.7 V vs SCE. Cabe señalar que este material electródico se utilizó por poseer una superficie química homogénea [18]. Sin embargo, para los fines experimentales de esta tesis se empleó Pt como material de electrodo evaluando la señal electroquímica de los compuestos azufrados entre -1.0 V a 2.5 V vs SCE. Ambos electrodos fueron pulidos sobre paño buehler con alúmina de 0.3µm.

## **7.3. Estudio de adsorción de los compuestos azufrados**

La evaluación de los efectos de adsorción de los tres compuestos azufrados sobre platino se llevó a cabo en dos etapas: (1) mediante voltamperometría cíclica a través del ciclado a una

velocidad de barrido de potencial constante y (2) por cronoamperometría (Anexo 2), imponiendo pulsos de potencial correspondiente a los picos de oxidación de los compuestos azufrados. En ambos casos, los experimentos fueron hechos en acetonitrilo con un contenido de 87 mM de agua ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , anhidro 99.98%). Ambos experimentos fueron comparados con DBT en presencia de un exceso de agua en el medio de reacción empleando electrólisis exhaustiva a nivel del primer pico de oxidación.

Para el primero de los casos, por voltamperometría cíclica, se llevaron a cabo entre 10 a 12 ciclos a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  empleando soluciones de 2 mM de cada compuesto azufrado + 0.2 mM de  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro. El rango de potencial se mantuvo entre -1.5 a 2.5 V vs SCE. El electrodo de trabajo fue platino y se pulió al inicio. Una vez terminado el ciclado, se procedió a enjuagar el electrodo, sonicándolo por un minuto en acetonitrilo, sin pulir el electrodo. Esto se hizo con la intención de trasladar el mismo electrodo a una disolución electrolítica blanco (0.2 mM  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  +  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro) con el objetivo de observar las posibles señales de reducción entre -1.8 V y 0.1 V vs SCE, debidas a la presencia de especies adsorbidas sobre la superficie del platino.

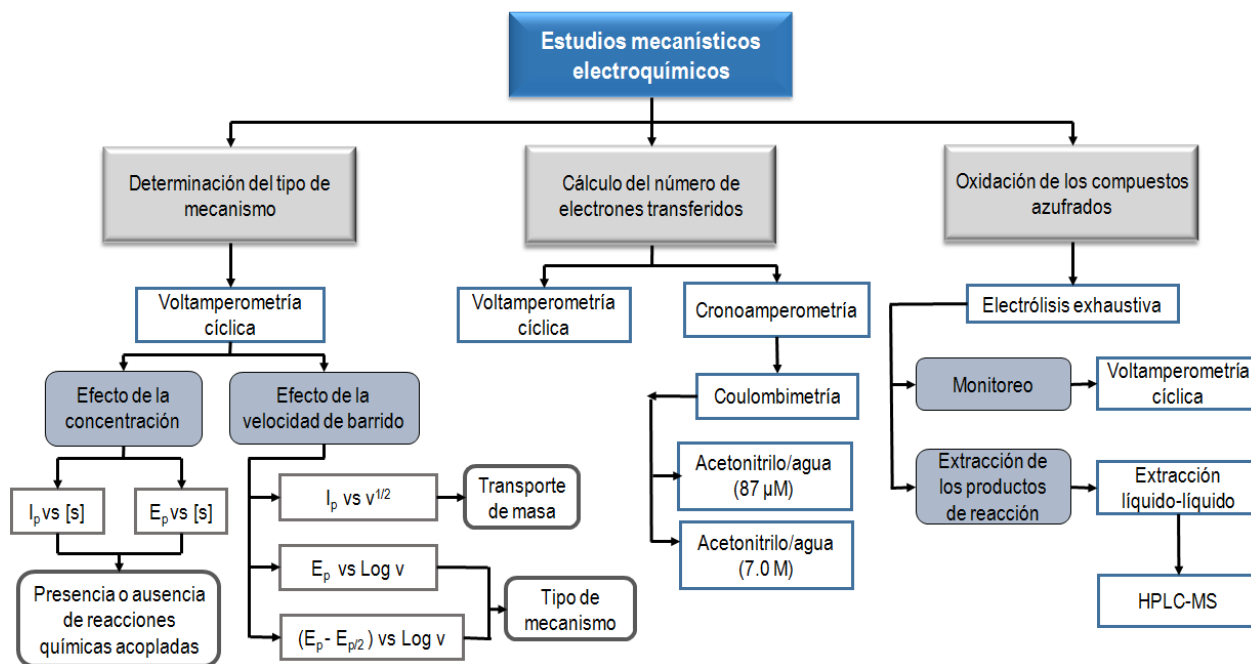
Para el segundo caso, el estudio de la adsorción por cronoamperometría, se aplicaron dos valores diferentes de potencial (1.72 V y 2.04 V vs SCE) a cada compuesto azufrado sobre Pt, determinados a partir de las curvas de polarización previamente construidas (Anexo 3). Los pulsos de potencial se mantuvieron en 100 segundos hasta alcanzar el máximo grado de adsorción y una vez terminado el proceso, el electrodo de platino fue sonicado con acetonitrilo como en la etapa anterior. Posteriormente, el electrodo se trasladó a una disolución electrolítica blanco para hacer un barrido en sentido de reducción por voltamperometría cíclica. Al igual que en la etapa anterior, la finalidad fue observar posibles señales de reducción debidas a la adsorción de sustancias sobre la superficie de platino y así determinar si existe o no, modificación de la misma y de sus propiedades debido a la adsorción del compuesto azufrado o de los productos de oxidación.

Y para la comparación del proceso de adsorción en presencia de un exceso de agua, este se realizó mediante electrólisis exhaustiva. El valor de potencial aplicado en dichas electrólisis

fue de 1.7 V vs SCE y las soluciones utilizadas fueron de 6 mM DBT + 0.2 M n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> en CH<sub>3</sub>CN con presencia de 7.0 M de agua para favorecer o no la adsorción de las moléculas azufradas a la superficie. El electrodo empleado fue Pt en forma de malla (2 x 2 cm). En este caso, las electrólisis fueron detenidas a diferentes intervalos de tiempo (cada 100, 250, 500, 1000, 1500 y 1800 segundos) para monitorear la disminución de los picos de oxidación por voltamperometría cíclica sobre carbón vítreo. Cabe señalar que entre cada monitoreo, la malla de Pt no fue lavada y así se continuó la electrólisis hasta terminar el tiempo especificado.

#### **7.4. Estudios mecanísticos**

La parte correspondiente al estudio del mecanismo de oxidación de los compuestos azufrados fue dividido principalmente en análisis de la señal electroquímica de los compuestos azufrados por voltamperometría cíclica, al (a) variar la concentración de los compuestos, (b) variar la velocidad de barrido, (c) determinar el número de electrones transferidos para cada uno de los compuestos azufrados y (d) oxidar cada compuesto mediante electrólisis para caracterizar los productos de oxidación por HPLC. En la Figura 18 se muestra de manera resumida el proceso seguido durante los estudios mecanísticos. Las condiciones experimentales utilizadas para cada una de las etapas mencionadas se explican detalladamente en las secciones siguientes.



**Figura 18.** Esquema general de la metodología seguida para el estudio del mecanismo de oxidación del DBT, MDBT y DMDBT, donde [S] representa la concentración de los compuestos azufrados

#### 7.4.1. Determinación del tipo de mecanismo

El efecto de la concentración de los reactivos sobre el valor de la corriente del primer pico de oxidación fue evaluada mediante la técnica de voltamperometría cíclica sobre Pt a soluciones 2, 4, 6, 8 y 10 mM de cada uno de los compuestos azufrados disueltos en acetonitrilo anhidro + 0.2 M de n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. La ventana de potencial se mantuvo entre -0.2 V a 1.8 V vs SCE.

Una vez obtenidos los voltamperogramas se construyeron las curvas de corriente de pico vs concentración ( $I_p$  vs [S]) de cada compuesto azufrado y potencial de pico vs concentración ( $E_p$  vs [S]). A partir de los gráficos anteriores se pudieron determinar de manera preliminar la presencia o ausencia de reacciones químicas acopladas al proceso de oxidación sobre platino. Del mismo modo, el efecto de la velocidad de barrido fue evaluado mediante voltamperometría cíclica, pero en esta ocasión se mantuvo constante la concentración de los compuestos azufrados a 2 mM. Las voltamperometrías cíclicas se llevaron a cabo a 20, 50,

100, 200, 300, 500, 1000 y 2000  $\text{mV s}^{-1}$ . La ventana de potencial se mantuvo también entre -0.1 V a 1.8 V vs SCE. El gráfico que se construyó fue la curva de corriente de pico vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $I_p$  vs  $v^{1/2}$ ) para determinar el tipo de transporte de masa. Posteriormente se construyeron las curvas de potencial de pico vs logaritmo de la velocidad de barrido ( $E_p$  vs  $\text{Log } v$ ) y potencial de pico a media onda vs logaritmo de la velocidad de barrido ( $(E_p - E_{p/2})$  vs  $\text{Log } v$ ), cuyas pendientes fueron comparadas con bibliografía para determinar el tipo de mecanismo de reacción que se lleva a cabo durante la oxidación de los compuestos azufrados sobre Pt.

#### 7.4.2. Cálculo del número de electrones transferidos

El cálculo del número de electrones transferidos durante el proceso de oxidación para cada uno de los tres compuestos azufrados en estudio se llevó a cabo utilizando tres técnicas electroquímicas: voltamperometría cíclica, cronoamperometría y coulombimetría.

Por voltamperometría cíclica, se comparó la intensidad de corriente de oxidación del primer pico generada por cada uno de los compuestos azufrados contra la corriente del pico de reducción generada por un compuesto de referencia. En este caso se empleó antraceno debido a que posee un volumen molecular similar al DBT y sus compuestos derivados alquilados. Se prepararon disoluciones de 2 mM de antraceno disuelto en acetonitrilo + 0.2 M de  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  y de cada compuesto azufrado también fueron 2 mM. La ventana de potencial del antraceno fue de -2.25 V a 0.5 V vs SCE y para cada compuesto azufrado de -1 a 2.5 V vs SCE.

Con la finalidad de corroborar el número de electrones transferidos en el primer pico y determinarlo para el segundo pico de oxidación que presentan los compuestos azufrados, se aplicó cronoamperometría a disoluciones de 2 mM de cada compuesto azufrado. Se aplicaron dos pulsos de potencial correspondientes al potencial de primer y segundo pico de oxidación ( $E_p$ ) de manera independiente y con los resultados construyó la curva  $I_{\text{muestreada}}$  vs  $E_{\text{aplicado}}$ .

Finalmente, para confirmar la información obtenida con las dos técnicas antes mencionadas (voltamperometría cíclica y cronoamperometría), se llevó a cabo la técnica de coulombimetría

a soluciones 6 mM de cada uno de los compuestos azufrados de manera independiente empleando Pt en forma de malla de dimensiones 2 x 2 cm. Los valores de potencial aplicados fueron de 1.7 V y 2.04 V vs SCE por treinta minutos. De la meseta generada en los gráficos de Q vs t se obtuvieron los valores de consumo total de carga necesaria para llevar a cabo la oxidación de cada uno de los compuestos.

El número de electrones transferidos durante el proceso de oxidación se calculó usando la Ley de Faraday:

$$n = \frac{Q}{m * F}$$

Donde  $n$  representa el número de electrones transferidos,  $m$  la cantidad de moles de la sustancia de interés presentes en el sistema y  $F$  la constante de Faraday ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ).

En este apartado, se realizó el mismo procedimiento pero a las disoluciones se les agregó agua en exceso para determinar el efecto de la concentración del agua en el mecanismo de oxidación.

Al finalizar el proceso de oxidación, las soluciones resultantes, se evaporaron al vacío para eliminar el solvente remanente y a los sólidos resultantes se les realizaron una extracción líquido-líquido con éter etílico y agua para separar los productos de oxidación de interés, derivados de la oxidación de las moléculas azufradas en estudio. Posteriormente los productos de la reacción fueron redisoluertos en acetonitrilo para llevar a cabo su caracterización mediante HPLC acoplada a espectrometría de masas (Anexo 4).

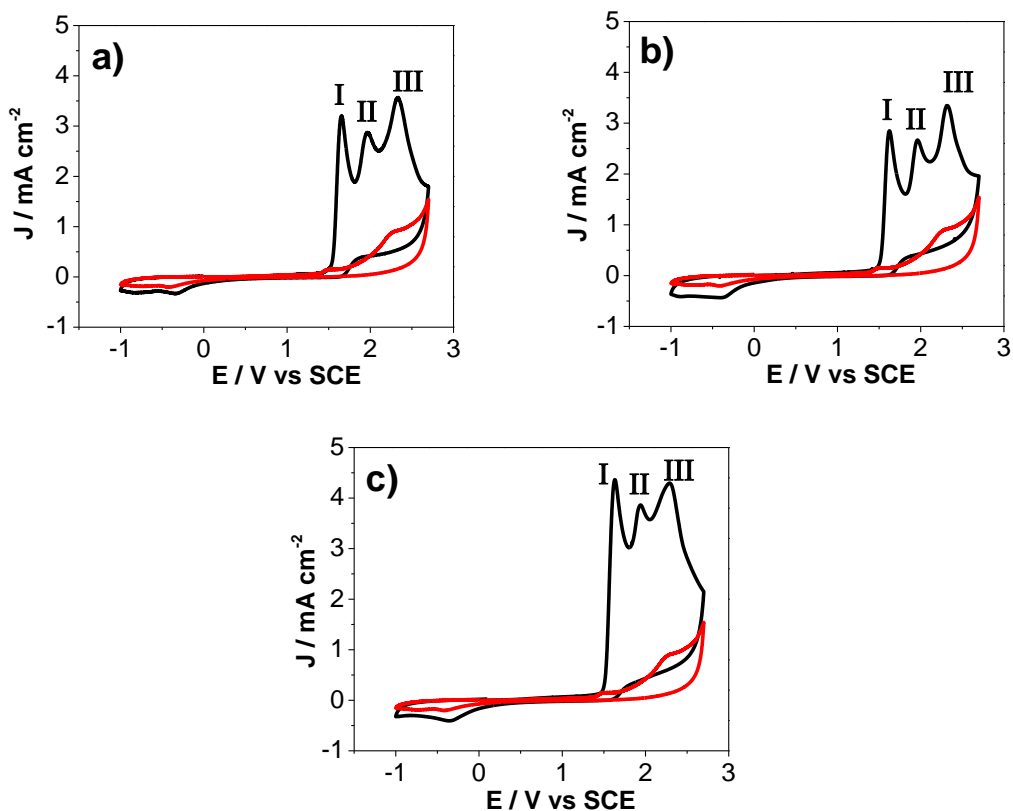
## **8. RESULTADOS**

### **8.1. Caracterización electroquímica del DBT, MDBT y DMDBT en acetonitrilo/agua (87mM)**

La caracterización electroquímica de los derivados azufrados DBT, MDBT y DMDBT se llevó a cabo en acetonitrilo anhidro (99.98%) empleando  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  como electrolito soporte. Se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica sobre electrodos de carbón vítreo y platino para cada uno de estos compuestos y en mezcla para observar la señal de oxidación característica de los mismos. La ventana de potencial empleada en cada caso fue desde -1 V hasta 2.7 V vs SCE sobre carbón vítreo y de -1 V hasta 2.5 V vs SCE sobre platino. En el caso del electrodo de platino, la ventana de potencial anódica fue menor que 2.7 V debido a que sobre Pt, a partir de 2.5 V, se comenzó a observar un aumento brusco de la densidad de corriente debida a la reacción de oxidación del medio electrolítico. Cabe mencionar que todos los experimentos se llevaron a cabo por duplicado y se mantuvo en todo momento una atmósfera inerte de nitrógeno en el sistema.

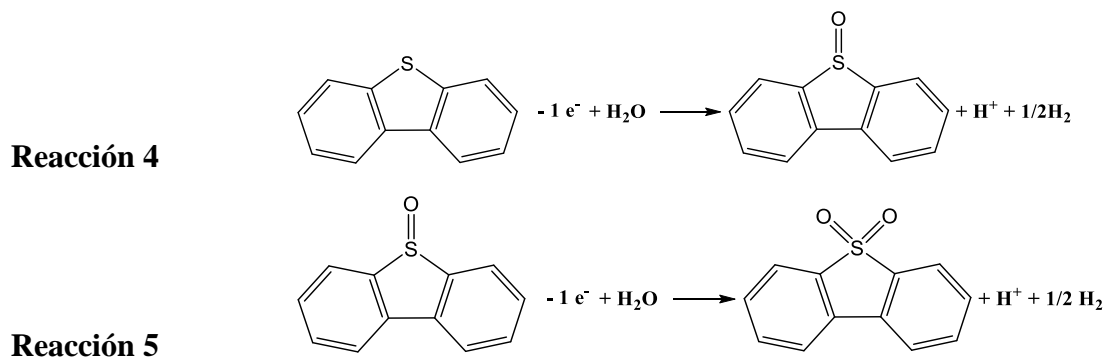
#### **8.1.1. Caracterización sobre electrodos de carbón vítreo**

En la Figura 19 (a-c) se observa la señal de oxidación electroquímica de cada uno de los compuestos azufrados evaluados sobre carbón vítreo los cuales presentan tres picos de oxidación ubicados entre 1.5 y 2.7 V vs SCE. El propósito de evaluar la oxidación de los compuestos azufrados sobre carbón vítreo fue el de tener una referencia en el comportamiento empleando una superficie electródica conocida por el grupo de trabajo.



**Figura 19.** Voltamperometría cíclica sobre carbón vítreo de 6mM de (a) DBT, (b) MDBT, (c) DMDBT + 0.2 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

De acuerdo a experimentos previos en el grupo de trabajo [38], el DBT presenta tres picos de oxidación (Figura 19-a), de los cuales, los marcados como I y II pertenecen a los grupos dibenzotiofeno sulfóxido y dibenzotiofeno sulfona respectivamente, siendo un proceso monoelectrónico en acetonitrilo anhidro como se muestra en las Reacciones globales 4 y 5.



En el caso de los derivados MDBT y DMDBT (Figura 19 b y c), el comportamiento fue similar al del DBT, ya que químicamente sólo difieren en el número de grupos metilo presentes en la estructura de referencia (DBT). Por lo anterior, en la tabla 3 se muestran los valores de potencial de pico ( $E_p$ ) para cada uno de los compuestos azufrados evaluados.

**Tabla 3.** Valores de potencial de pico de cada uno de los compuestos azufrados evaluados sobre carbón vítreo tomados de la Figura 24.

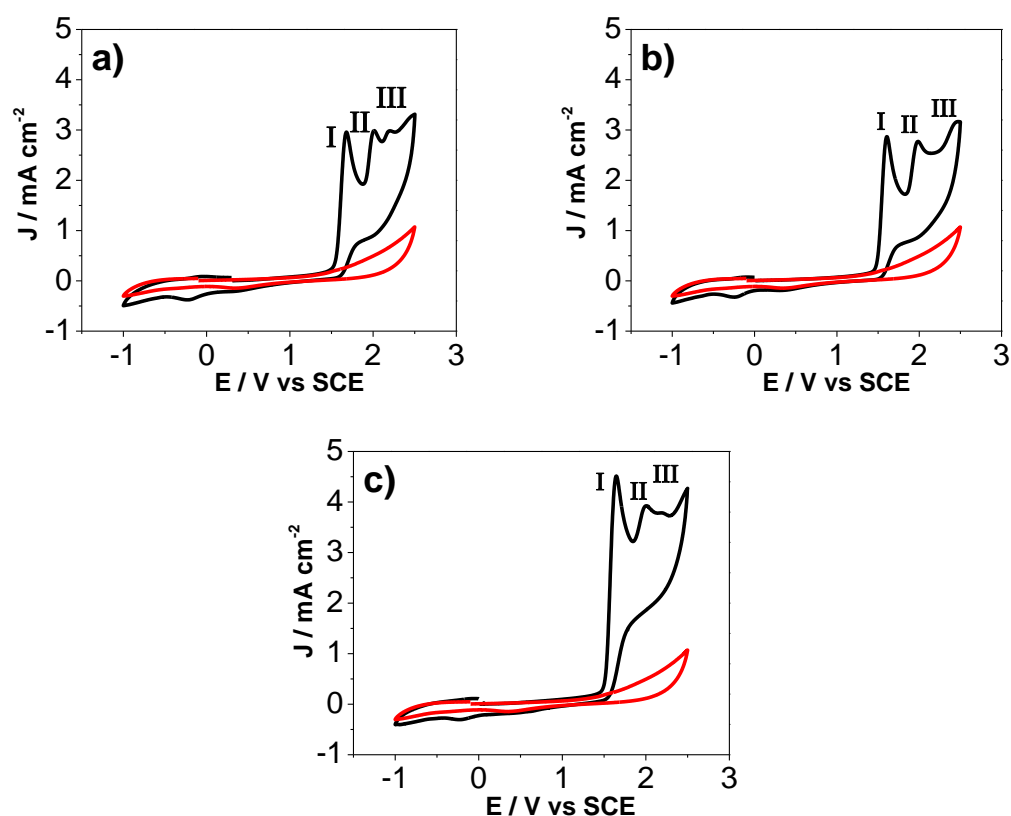
COMPUESTO	$E_p$ (V vs SCE) a $0.1 \text{ V s}^{-1}$		
	Pico I	Pico II	Pico III
<b>DBT</b>	1.65	2.00	2.3
<b>MDBT</b>	1.60	1.96	2.2
<b>DMDBT</b>	1.55	1.93	2.1

Como se observa en la Tabla 3, las mediciones de potencial de pico ( $E_p$ ) para los picos I, II y III se desplazan a valores menos positivos conforme aumenta el número de grupos metilo en la molécula. Este comportamiento sugiere que el grupo metilo está actuando como un donador electrónico el cual tiende a estabilizar la carga positiva de la especie que se genera durante la oxidación. De esta manera, entre más grupos metilo tenga la molécula el potencial de oxidación será menor [38].

Una vez analizada la oxidación de los compuestos azufrados sobre carbón vítreo por voltamperometría cíclica, se decidió realizar el mismo estudio sobre platino, ya que las superficies de carbón vítreo y platino tienen diferentes propiedades electrocatalíticas y por lo tanto diferente actividad hacia la oxidación de los compuestos azufrados antes mencionados.

### 8.1.2. Caracterización sobre electrodos de Pt

En la Figura 20 (a-c) se puede observar la respuesta voltamperométrica sobre platino para los tres compuestos azufrados. La Figura 20-a muestra el comportamiento del DBT, donde se observan dos picos de oxidación bien definidos (pico I y II) y un tercero (pico III) que apenas logra apreciarse. El caso del MDBT (Figura 20-b) es algo similar al anterior, sin embargo, para el DMDBT (Figura 20-c), únicamente pueden observarse con claridad dos picos de oxidación. En todos los casos, la oxidación de los derivados sulfona (pico III) se encuentra adelantada y tiende a coincidir con la oxidación del derivado sulfoxido (pico II), lo cual podría ser el resultado de alguna interacción específica entre el platino y los derivados sulfona, o bien entre el platino y las trazas de agua presentes en el disolvente. En este sentido, es importante considerar que el platino tiene una afinidad bien conocida por las especies proticas como el agua y que estas trazas de agua participan en el mecanismo de oxidación [19].



**Figura 20.** Voltamperometría cíclica sobre platino de 6mM de (a) DBT, (b) MDBT, (c) DMDBT + 0.2 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> en CH<sub>3</sub>CN anhidro a 0.1 V s<sup>-1</sup>.

Comparando las señales obtenidas sobre carbón vítreo y sobre Pt (Figura 19 y 20) se puede ver que en ambas superficies se lleva a cabo la oxidación de los compuestos azufrados, sin embargo, sobre carbón vítreo se pudo observar con mayor precisión los tres picos característicos de oxidación de cada molécula. Además, se pudo notar sobre ambas superficies que cuando se trabaja con DMDBT la densidad de corriente electrónicas aumenta considerablemente respecto al DBT y MDBT. Este detalle es consistente con la propuesta previa de que se presenta un efecto electrocatalítico que hace que el pico III no se vea para esta molécula dimetilada. De este modo, el electrodo de carbón vítreo representa una buena superficie para monitorear la oxidación de los compuestos azufrados durante los procesos de electrolisis realizados posteriormente.

Otra similitud que se encontró cuando se trabajó con Pt, al igual que con carbón vítreo, es que después de evaluar el medio electrolítico (curvas rojas de las Figuras 19 y 20) se puede apreciar la existencia de un pico de reducción en cada curva obtenida perteneciente a los compuestos azufrados (curva negra) a un potencial aproximado de  $-0.2 \text{ V vs SCE}$  que es atribuido, de acuerdo a trabajos previos [18] a la presencia de protones en el medio que se generan al oxidar los compuestos azufrados.

Con el propósito de evaluar las tendencias en el potencial de pico de los compuestos azufrados sobre el electrodo de platino, en la Tabla 4 se muestran los valores de potencial de pico ( $E_p$ ) para cada uno de los compuestos evaluados

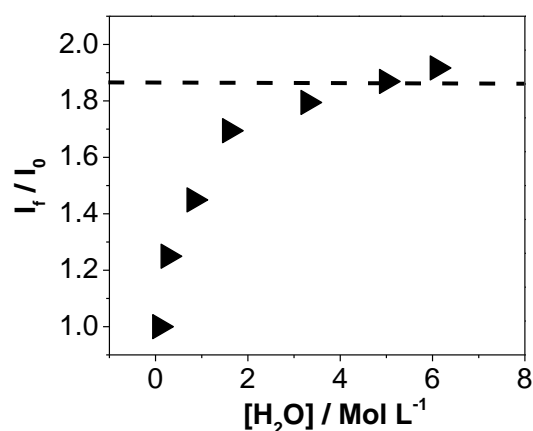
**Tabla 4.** Valores de potencial de pico de cada uno de los compuestos azufrados evaluados sobre platino tomados a partir de la Figura 25.

COMPUESTO	$E_p \text{ (V vs SCE) a } 0.1 \text{ V s}^{-1}$		
	Pico I	Pico II	Pico III
<b>DBT</b>	1.68	2.01	2.20
<b>MDBT</b>	1.60	1.97	2.40
<b>DMDBT</b>	1.64	2.00	---

De acuerdo a los valores reportados en la Tabla 4, se puede ver que no hay una tendencia sobre los potenciales de pico I y II obtenidos sobre Pt, como los obtenidos sobre carbón vítreo, ya que el DMDBT no sigue la tendencia de disminuir su potencial como lo hace el DBT y el MDBT. Este comportamiento puede ser debido a la naturaleza catalítica del material o bien a la variabilidad de la cristalinidad de la superficie del material. Dado que los efectos electrocatalíticos se relacionan íntimamente con efectos de adsorción, se decidió evaluar estos efectos para cada uno de los compuestos azufrados sobre platino empleando voltamperometría cíclica, cronoamperometría y coulombimetría.

## 8.2. Caracterización electroquímica del DBT, MDBT y DMDBT en acetonitrilo/agua (7.0 M)

Una vez que se obtuvo la respuesta electroquímica de cada uno de los compuestos azufrados en acetonitrilo con poca concentración de agua, se determinó la máxima concentración de agua que acepta el sistema con la finalidad de evaluar el papel que juega el agua en la oxidación de los compuestos azufrados sobre Pt. De esta manera en la Figura 26 se muestra el comportamiento de la corriente de pico I del DBT sobre Pt al aumentar la concentración de agua en el medio de reacción.

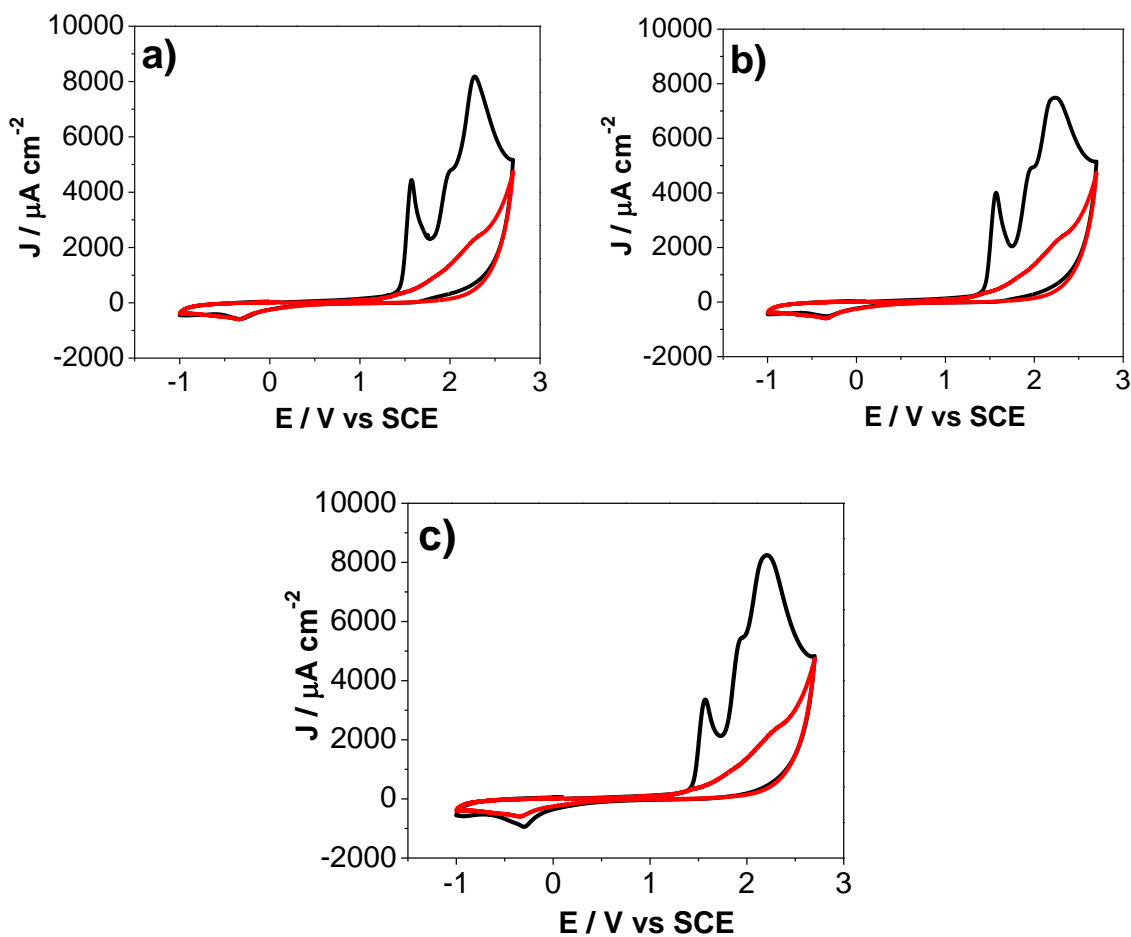


*Figura 21. Comportamiento de la normalización de la corriente de pico I del DBT en función de la concentración de agua*

Como se observa en la Figura 21 a partir de 5 M de agua la corriente de pico I del DBT no cambia, por lo que a partir de esa concentración es suficiente para hacer los experimentos. Sin embargo, por cuestiones prácticas a nivel industrial, se analizó (dato no mostrado) que la cantidad de agua máxima que acepta el sistema conformado por compuesto azufrado / acetonitrilo / electrolito soporte / agua es de 7 M, ya que por arriba de esa concentración el electrolito comienza a formar micelas. De esta manera, se optó por trabajar con 7 M de agua.

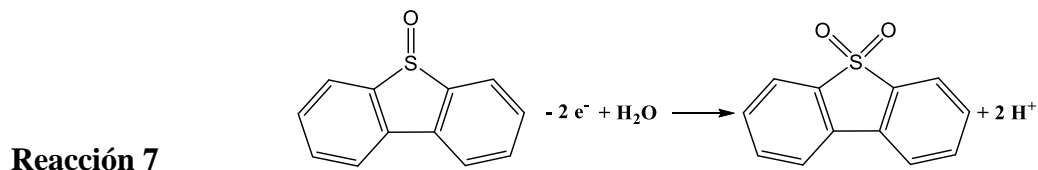
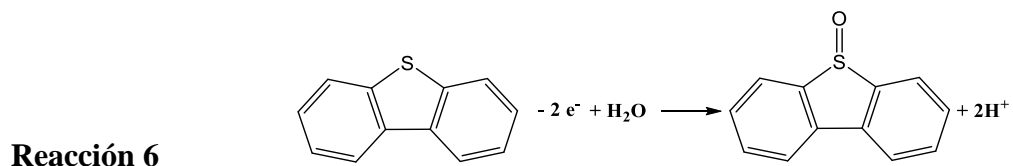
### 8.2.1. Caracterización sobre electrodos de carbón vítreo con 7 M de agua

En la Figura 22 se presentan los voltamperogramas obtenidos sobre carbón vítreo en presencia de 7.0 M de agua. A diferencia de la Figura 27, cuando se incrementa la concentración de agua en el medio se observa que la corriente del pico I también lo hace de manera proporcional.



**Figura 22.** Voltamperometría cíclica sobre carbón vítreo de 6mM de (a) DBT, (b) MDBT, (c) DMDBT + 0.2 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  con 7 M de agua a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

El comportamiento del aumento del pico I cuando se incrementa la concentración de agua fue evaluada por Becerra Córdoba [38] con el DBT, concluyendo que en el proceso se transfieren dos electrones como se muestra en las reacciones globales 6 y 7.



De esta manera, en la Tabla 5 se presentan los valores de potencial de pico de cada uno de los compuestos azufrados en presencia de un exceso de agua.

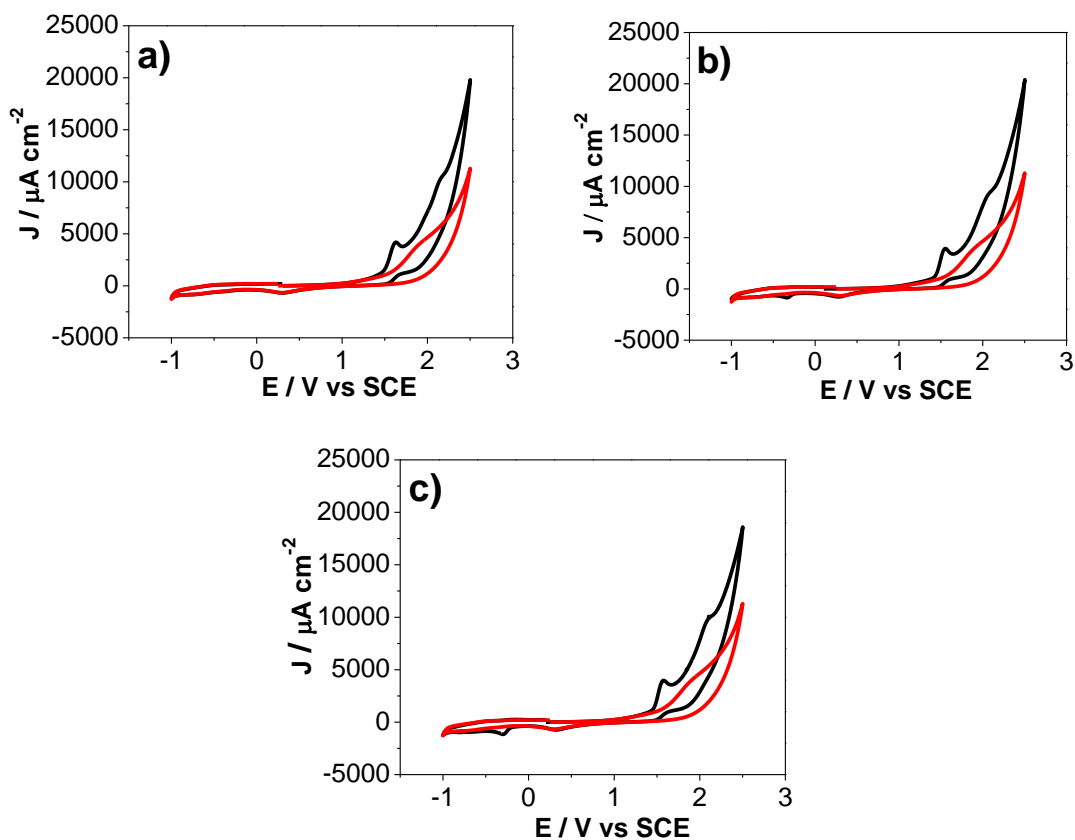
**Tabla 5.** Valores de potencial de pico de cada uno de los compuestos azufrados evaluados sobre carbón vítreo tomados de la Figura 22.

COMPUESTO	E <sub>p</sub> (V vs SCE) a 0.1 V s <sup>-1</sup>		
	Pico I	Pico II	Pico III
<b>DBT</b>	1.57	2.00	2.26
<b>MDBT</b>	1.56	1.95	2.23
<b>DMDBT</b>	1.55	1.93	2.19

Comparando los valores de potencial de pico de la Tabla 5 se puede observar que el pico I se recorrió a valores menos positivos a diferencia de los valores reportados en la Tabla 3, indicando que la presencia de protones favorece la transferencia de electrones. Sin embargo, entre las tres moléculas evaluadas, el E<sub>p</sub> I disminuye conforme aumenta el número de grupos metilo. Característica que se vio también cuando se trabajó con poca concentración de agua.

### 8.2.2. Caracterización sobre electrodos de Pt con 7 M de agua

Al igual que en los experimentos de la sección 1.1.2 el comportamiento de los compuestos azufrados sobre Pt en presencia de un exceso de agua se presenta en la Figura 28.



**Figura 23.** Voltamperometría cíclica sobre Platino de 6mM de (a) DBT, (b) MDBT, (c) DMDBT + 0.2 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  con 7 M de agua a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

Como se observa en la Figura 23, la corriente de pico en el extremo anódico de la ventana de potencia incrementa drásticamente cuando se tiene agua en exceso, por lo cual fue imposible medir la corriente de pico III.

En la Tabla 6 se resumen los valores de  $E_p$  tomados de la Figura 23.

**Tabla 6.** Valores de potencial de pico de cada uno de los compuestos azufrados evaluados sobre platino tomados a partir de la Figura 23.

COMPUESTO	E <sub>p</sub> (V vs SCE) a 0.1 V s <sup>-1</sup>		
	Pico I	Pico II	Pico III
<b>DBT</b>	1.62	2.16	-
<b>MDBT</b>	1.55	2.08	-
<b>DMDBT</b>	1.57	2.10	-

De acuerdo a los datos registrados en la Tabla 6, que corresponden a los valores de potencial de pico de oxidación de los compuestos azufrados se presenta la misma tendencia que los observados en la Tabla 4 (presencia de poca cantidad de agua en el medio), donde el MDBT se oxida primeramente seguido del dimetildibenzotiofeno y posteriormente el DBT.

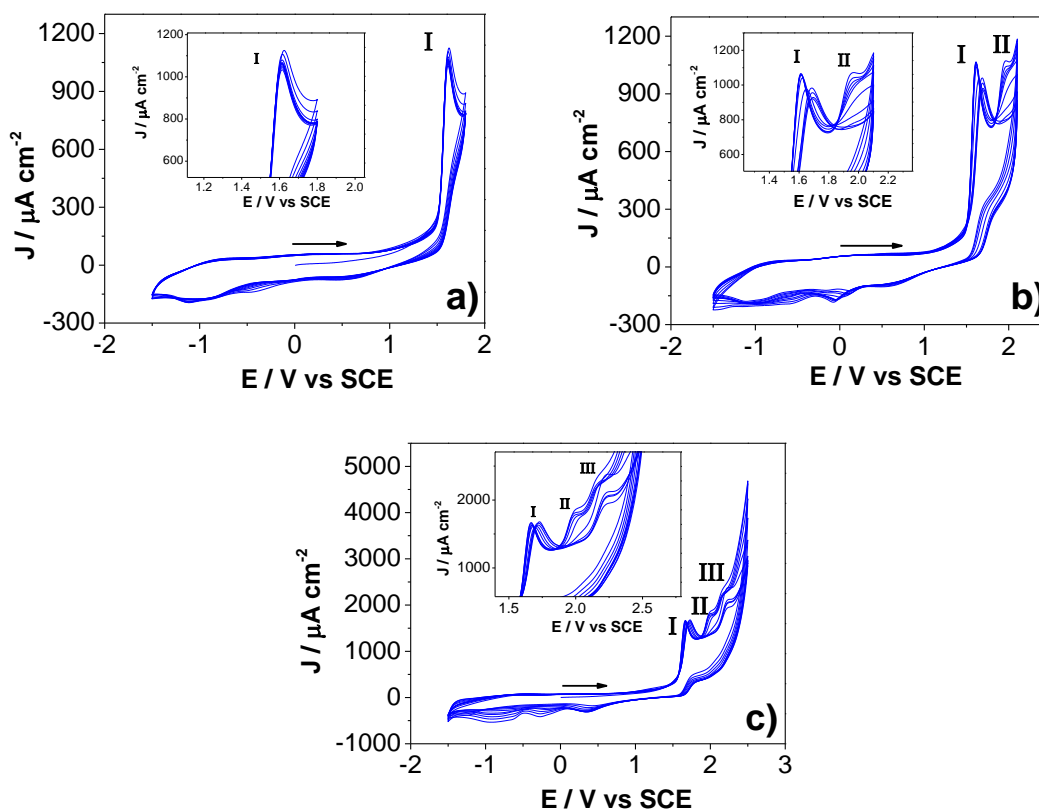
### 8.3. Estudios de adsorción

#### 8.3.1. Estudio de adsorción por voltamperometría cíclica en acetonitrilo/agua (87mM)

Para el caso de la voltamperometría se utilizaron soluciones 2 mM de cada uno de los compuestos azufrados en CH<sub>3</sub>CN anhidro. Se llevaron a cabo ciclos consecutivos en tres ventanas de potencial de tal forma que se abarcara el pico I (-1.5 V a 1.8 V), el pico II (-1.5 V a 2.1 V) y el pico III (-1.5 V a 2.5 V). En la Figura 24 se presenta el comportamiento para el DBT. Cabe señalar que el electrodo de Pt solo se pulió al inicio del experimento. Una vez realizado el ciclado, se transfirió el electrodo (sin pulir) a una disolución de acetonitrilo con electrolito soporte y se barrió en sentido de reducción con la finalidad de observar alguna señal que indicara adsorción de los productos de oxidación sobre el electrodo (Figura 30).

Como se observa en la Figura 24, al realizar ciclos a nivel del pico I, II y III del DBT, los únicos que presentan una significativa disminución de corriente con el transcurso del ciclado

son aquellos obtenidos para el pico II y III, no así para el pico I el cual posee un comportamiento constante en la corriente. Esto es indicativo de que las especies generadas a partir del pico II logran adsorberse sobre la superficie del electrodo modificando su superficie. Aunado a ello, también se observó que a partir del segundo y sexto ciclo de las Figuras 24 b y c se observa la aparición de dos picos en la región de reducción a potenciales de -0.91 V y -0.28 V vs SCE respectivamente, los cuales aumentan de intensidad de corriente conforme continua el ciclado. Cabe señalar que no se presenta el comportamiento del MDBT y DMDBT ya que fue similar al del DBT. Por lo anterior, con la técnica de voltamperometría cíclica se pudo observar que los productos provenientes de la oxidación de los compuestos azufrados modifican la superficie del Pt.

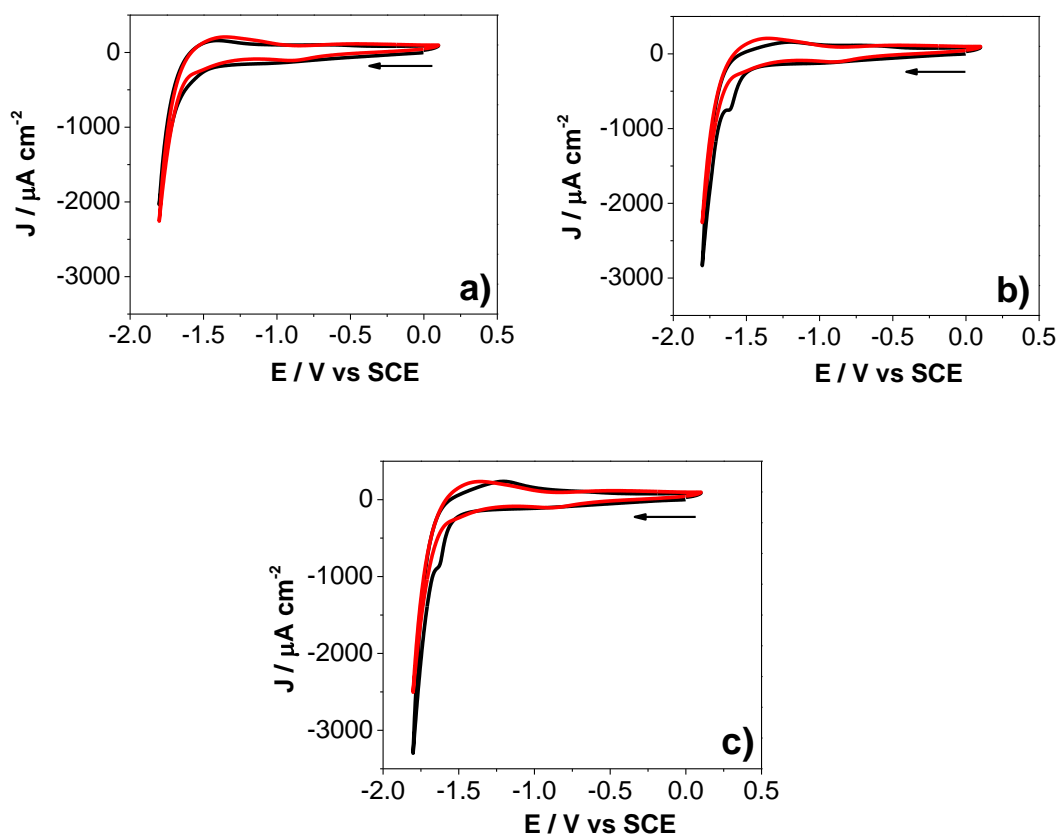


**Figura 24.** Ciclado de 2 mM de DBT en  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro + 0.2 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  sobre platino a  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  a nivel del pico I (a), II (b) y III (c).

Otro punto importante que se observó durante el ciclado fue que el número máximo de ciclos que se pudieron realizar sobre el sistema fue 12, pues a partir del treceavo ciclo los picos II y

III vuelven a presentar el mismo valor de corriente respecto al voltamperograma inicial, lo cual puede ser indicativo de que la película que se adsorbe sobre la superficie del electrodo se desprende y por lo tanto la señal producida por la oxidación del DBT sobre la superficie de platino vuelve a ser como la respuesta original, por lo que puede considerarse que una vez que se reducen las especies adsorbidas, estas se desprenden de la superficie del electrodo.

Después de haber realizado el ciclado de los compuestos azufrados, el electrodo sin pulir fue transferido a una solución electrolítica blanco para ver alguna señal que diera indicio de la posible adsorción. En la Figura 25 se presentan los voltamperogramas obtenidos después de ciclar a nivel del pico I, II y III.



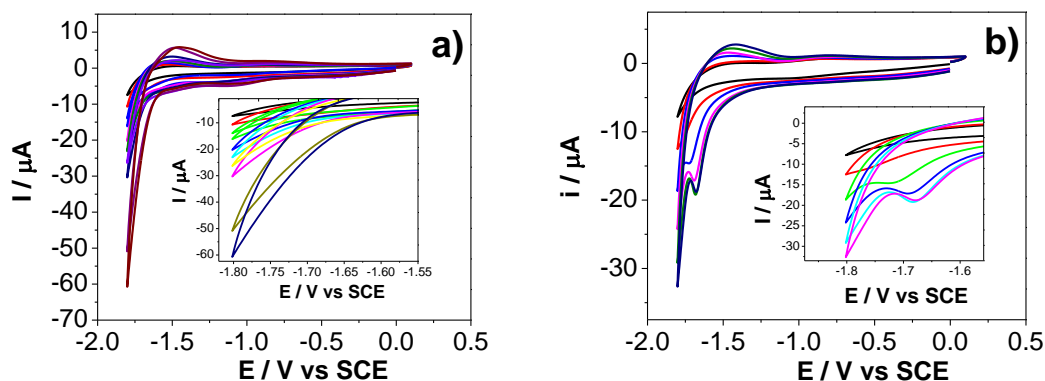
**Figura 25.** Barrido en reducción del electrodo de Pt en 0.2 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  +  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro antes (curvas rojas) y después (curvas negras) del ciclado de DBT a nivel del pico a) I, b) II y c) III.

En la Figura 25 se observa que en la curva de reducción después de haber realizado el ciclado de adsorción del DBT sobre Pt a nivel del pico I (curva negra), la respuesta electroquímica es idéntica a la del blanco. Caso contrario ocurrió a nivel del pico II y III (Figura 25 b y c) donde se observa la aparición de un pico en aproximadamente  $-1.6$  V vs SCE el cual no es del electrolito (curva roja) lo que hace suponer que los productos de oxidación se quedan adsorbidos modificando la superficie del platino.

De esta manera, se recurrió a la cronoamperometría para confirmar el posible efecto de adsorción que se da durante la oxidación de los compuestos azufrados sobre Pt.

### 8.3.2. Estudio por cronoamperometría

En este caso se impusieron de manera individual dos pulsos de potencial sobre la superficie del Pt a nivel de los potenciales de pico I y II de cada compuesto azufrado durante periodos cortos de 100 segundos empleando acetonitrilo anhidro. Posteriormente, después de imponer cada pulso de potencial, el electrodo, al igual que en la etapa anterior, se transfirió en una solución electrolítica disuelta en acetonitrilo anhidro recién preparada para barrer en sentido de reducción. En la Figura 26 se muestran los resultados obtenidos de los barridos en sentido de reducción después de haber realizado cronoamperometría para el caso del DBT.



**Figura 26.** Voltamperometría cíclica de  $0.2$  M de  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro sobre un electrodo de Pt después de oxidar una solución  $2$  mM de DBT mediante pulsos de potencial a)  $1.7$  V vs SCE y b)  $2.04$  V vs SCE.

Como se aprecia en la Figura 26-a, los voltamperogramas en sentido de reducción tienden a aumentar su corriente gradualmente conforme la cantidad de pulsos de potencial recibidos, es decir entre mayor es el número de pulsos aplicados, las especies se van adsorbiendo gradualmente generando un aumento en la corriente del voltamperograma correspondiente a la reducción del medio. Por otra parte, en la Figura 26-b se observa claramente que con el aumento en el número de pulsos de potencial aplicados a la superficie a la altura del pico II, aparece gradualmente una señal de reducción en  $-1.67\text{ V vs SCE}$ , lo cual confirma que a partir del pico II, las especies generadas se van quedando adsorbidas sobre la superficie modificándola.

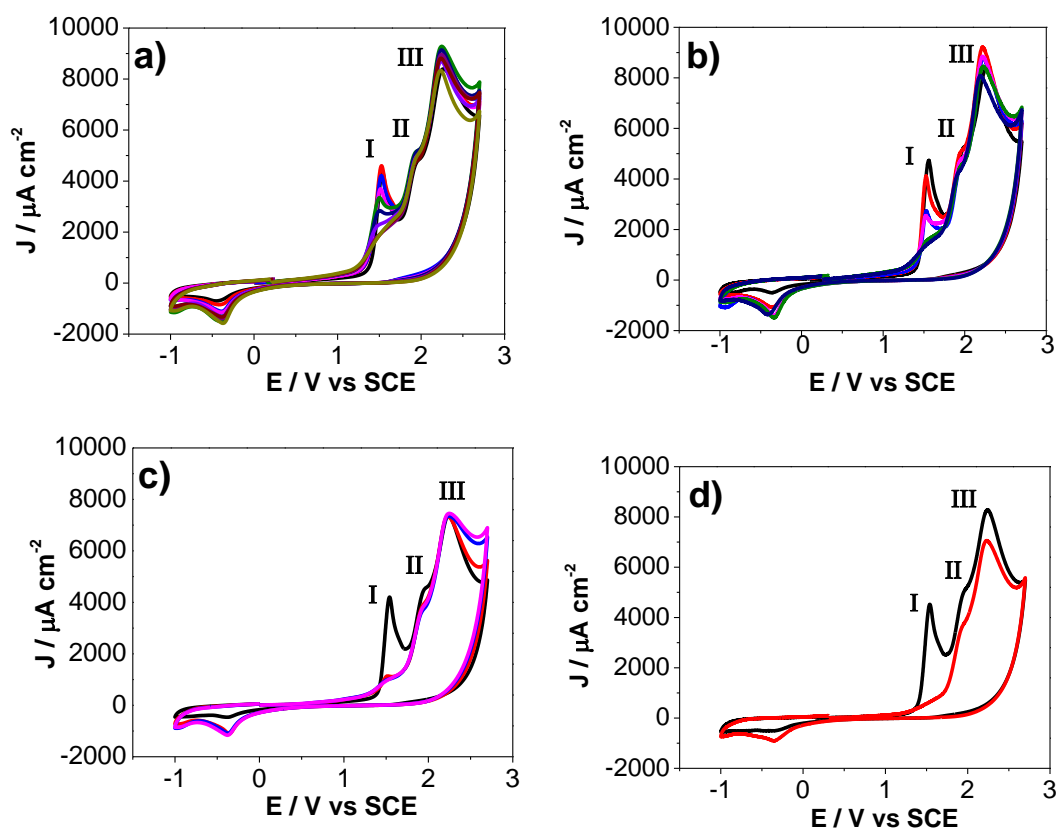
De esta manera, se pudo observar que la superficie del electrodo se modifica debido a las especies que quedan adsorbidas después de oxidar los compuestos azufrados sobre el electrodo de platino; sin embargo, dichas especies no presentan claramente una señal de reducción cuando se realizan pulsos de potencial a la altura del pico I, por tal motivo se decidió realizar electrólisis exhaustiva para analizar los efectos de adsorción

### **8.3.3. Estudio de adsorción por electrólisis exhaustiva en acetonitrilo/agua (7.0 M)**

Otra técnica empleada en este trabajo de tesis para analizar los posibles efectos de adsorción de los compuestos azufrados sobre la superficie de platino fue la electrólisis efectuada a diversos intervalos de tiempo sobre una malla de Pt (2 x 2 cm). En este caso se realizó sobre disoluciones 6 mM de cada uno de los compuestos azufrados en estudio.

Para ello, los procesos electrolíticos fueron detenidos cada determinado tiempo para monitorear la disminución del pico por voltamperometría (en este caso se usó carbón vítreo para el monitoreo). Posteriormente, sin limpiar la malla de platino se continuó con la electrólisis al tiempo definido previamente. De esta manera, el proceso fue detenido una vez que se detectó que ya no había disminución de la corriente de pico I. En la Figura 27 se presentan los resultados para el DBT después de aplicar una diferencia de potencial de  $1.7\text{ V vs SCE}$  a soluciones 6 mM DBT + 0.2 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>.

Como puede observarse en la figura 27-a cuando se realiza el monitoreo de electrólisis después de detener el proceso cada 100 segundos, a partir de los 700 segundos ya no se observa una disminución de la corriente correspondiente al pico I, lo cual indica que con cada ciclo de electrólisis, se van quedando especies adsorbidas sobre el platino modificando la superficie y a su vez disminuyendo la actividad catalítica de la misma. Así mismo, se observa un comportamiento similar cuando se realiza el monitoreo de electrólisis cada 250 y cada 500 segundos (Figura 27 b y c). De esta manera en todos los casos puede observarse que llega un punto en el que la corriente correspondiente al pico I ya no disminuye por lo que la señal del pico I sigue manteniéndose visible.



**Figura 27.** Monitoreo por voltamperometría cíclica sobre carbón vítreo durante la electrólisis de soluciones de 6 mM DBT + 0.2 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  + 7.0 M de  $\text{H}_2\text{O}$  sobre Pt cada a) 100 segundos hasta 900 segundos, b) 250 segundos hasta 1800 segundos, c) 500, 600 y 700 segundos y d) después de 1800 segundos de electrólisis.

En cambio, cuando se realiza electrólisis por tiempos más largos, como media hora (figura 27-d), se observa la disminución total del pico I. Lo anterior indica que cuando se lleva a cabo la electrólisis de forma continua en presencia de un exceso de agua, las moléculas de DBT presentes en el medio llegan a la superficie, se adsorben, se transforman y se desorben de manera continua. Sin embargo, cuando se detiene el proceso electrólítico, se queda una capa adsorbida sobre la superficie de tal modo que cuando se desea continuar con el proceso, la transferencia de carga se ve impedida y por lo tanto la degradación deja de llevarse a cabo. El comportamiento fue similar en los otros dos compuestos azufrados evaluados, presentándose una tendencia más marcada para el DMDBT (dato no mostrado).

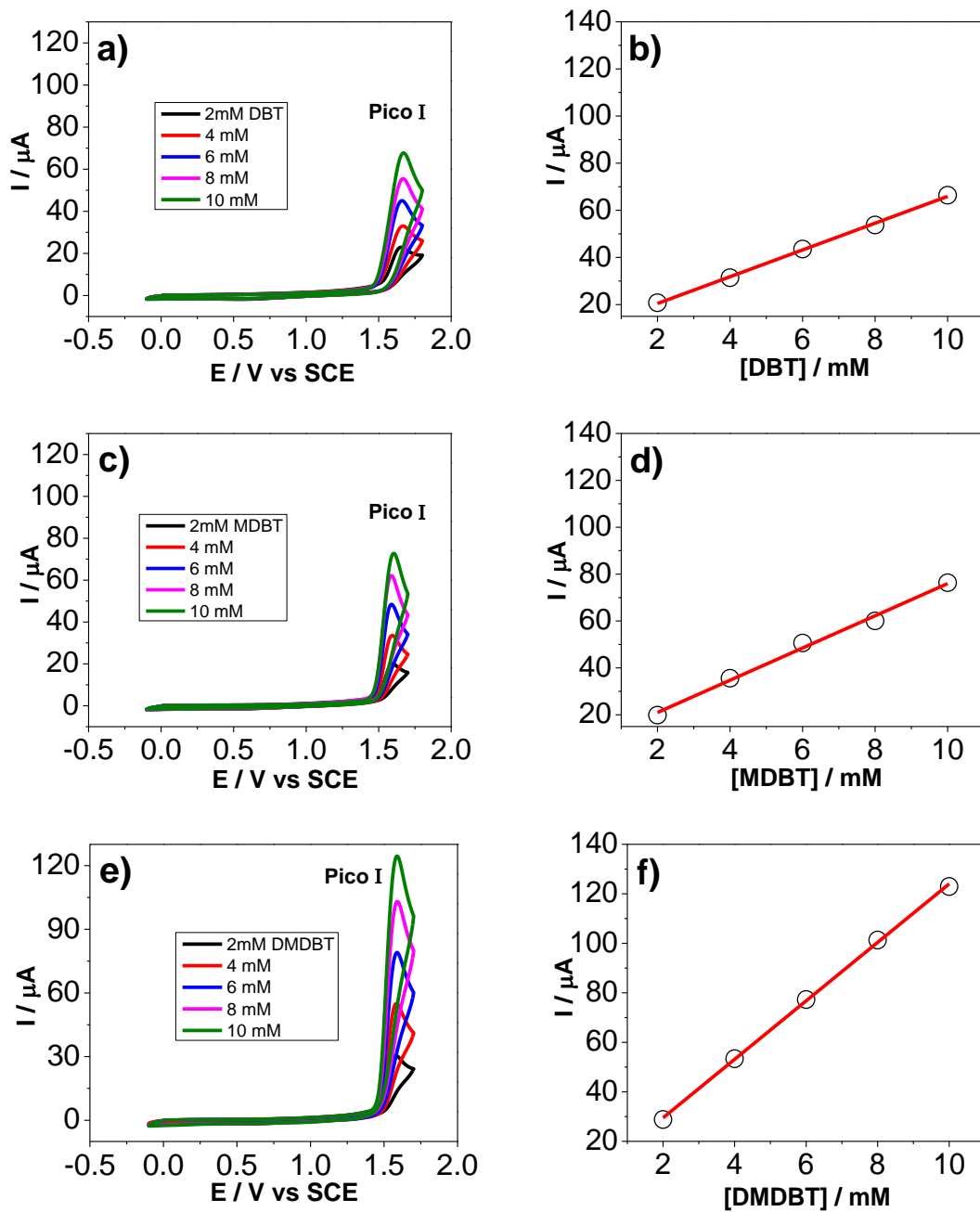
Una vez estudiados los efectos de adsorción sobre la superficie de Pt, se realizaron los estudios mecanísticos correspondientes. Para ello se comenzó por determinar el efecto de la concentración de las especies azufradas en la solución sobre la corriente de pico I en el voltamperograma.

#### **8.4. Estudios mecanísticos para los compuestos azufrados DBT, MDBT y DMDBT en acetonitrilo/agua (87 mM)**

##### **8.4.1. Efecto de la concentración en el transporte de masa**

Para analizar el efecto de la concentración en el transporte de masa de los diferentes compuestos azufrados sobre platino, se realizó voltamperometría cíclica a soluciones de 2, 4, 6, 8 y 10 mM de cada uno de los tres compuestos azufrados en estudio disueltos en acetonitrilo anhidro a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . La ventana de potencial fue de  $-0.2 \text{ V}$  a  $1.8 \text{ V}$  vs SCE con la intención de analizar únicamente el comportamiento del pico I.

En la Figura 28 (a, c y e) pueden observarse los voltamperogramas correspondientes a las diferentes concentraciones de cada uno de los tres compuestos de forma individual. En ellos puede apreciarse que la corriente del pico I aumenta de manera proporcional con la concentración de las especies azufradas presentes en la solución. Este hecho se pone de manifiesto en la Figura 28 (b, d, f).

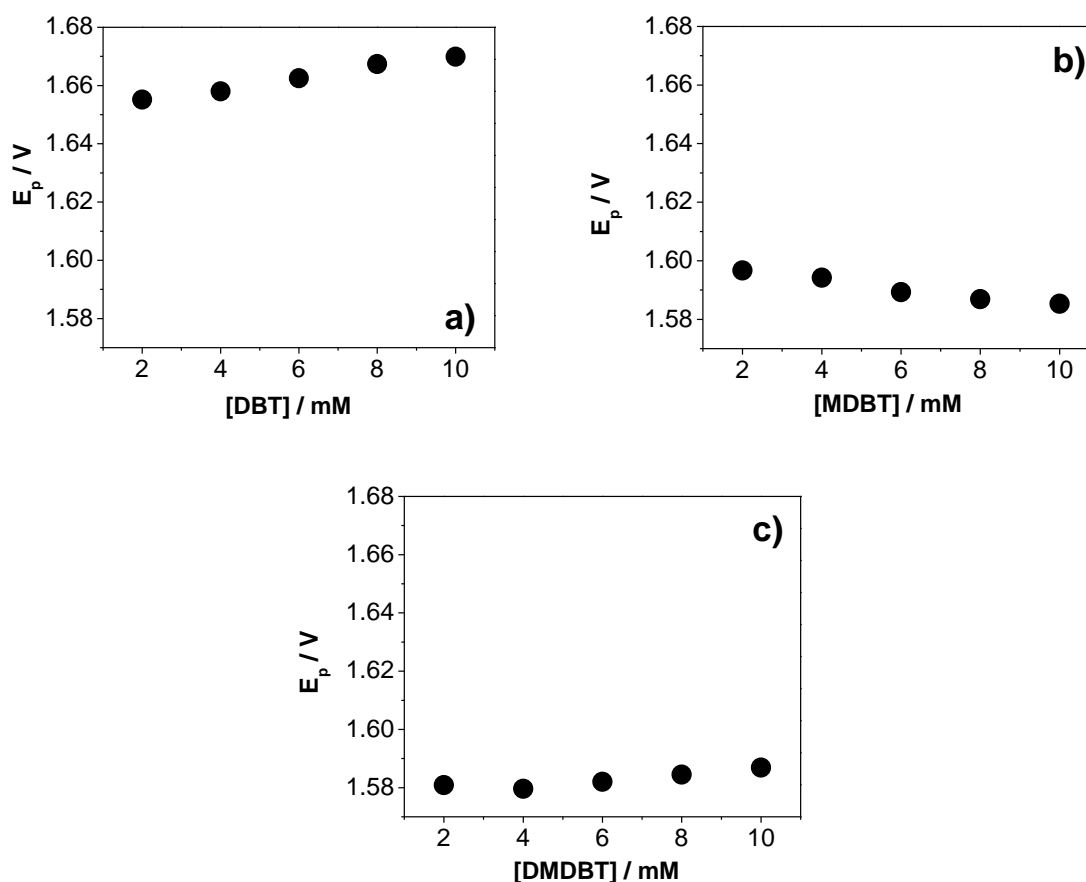


**Figura 28.** Voltamperogramas cíclicos a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  para el (a) DBT, (c) MDBT y (e) DMDBT y sus respectivas curvas de corriente de pico vs concentración (b, d y f) a concentraciones entre 2 a 10 mM + 0.2 M de  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  disueltos en  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro.

Como puede observarse en las curvas de corriente de pico vs concentración de cada compuesto (Figura 28 b, d y f), la relación entre la concentración utilizada de cada uno de los compuestos azufrados en estudio y la corriente del primer pico guardan una relación lineal con

un  $R^2 > 0.99$ . Considerando que durante los experimentos se eliminó la transferencia de masa por convección ya que no hubo alguna fuerza mecánica que impulsara a las especies hacia el electrodo y también se descartó el transporte por migración al emplear un exceso de electrolito soporte, se puede decir que el transporte de masa que se favorece en el proceso electroquímico es la difusión ya que la intensidad de corriente de pico en cada compuesto evaluado (DBT, MDBT y DMDBT) aumentó proporcionalmente. Además, la construcción de estos gráficos puede servir como curvas de calibración para evaluar la concentración del primer producto de oxidación durante la electrólisis de los compuestos azufrados empleados en este trabajo de tesis.

Considerando los voltamperogramas de la Figura 28 se procedió a construir los gráficos de potencial de pico ( $E_p$ ) vs concentración, como se muestran en la Figura 29, para analizar el mecanismo de reacción que se lleva a cabo durante la oxidación de cada compuesto azufrado.



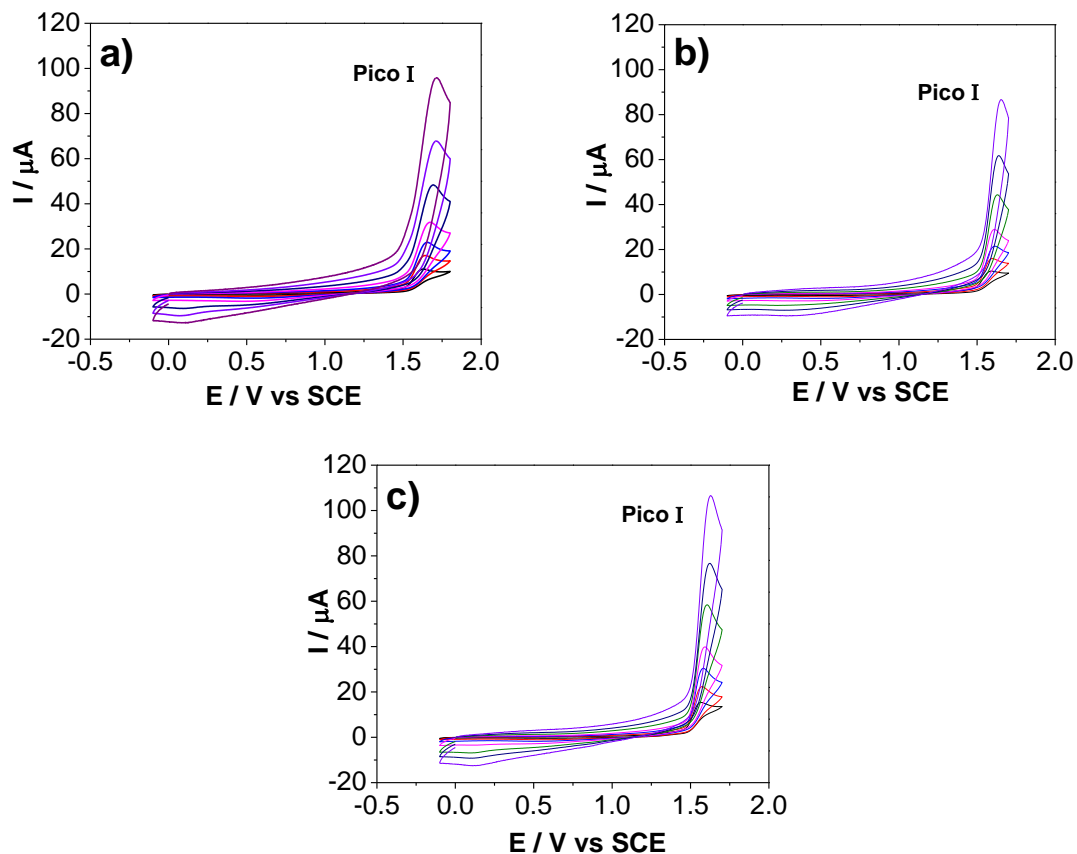
**Figura 29.** Gráficos de potencial de pico ( $E_p$ ) vs concentración para a) DBT, b) MDBT y c) DMDBT (valores tomados de la Figura 28).

Como puede apreciarse en los gráficos de la Figura 29, para el caso del DBT y DMDBT, al aumentar la concentración del compuesto en la solución hay una ligera variación del potencial del pico I hacia valores más positivos. En el caso del MDBT la tendencia es opuesta, es decir, con el aumento en la concentración del compuesto en la solución el pico I se desplaza hacia potenciales menos positivos.

El hecho de que exista variación en los valores de potencial de pico (sean más o menos positivos) debido a la concentración de las especies azufradas en la solución es un indicativo de que existen reacciones químicas acopladas al proceso electroquímico que se está llevando a cabo en la superficie del electrodo. En todos los casos, la dependencia del potencial de pico con la concentración del compuesto azufrado refleja la intervención de una reacción de segundo orden, la cual podría involucrar al radical catión del DBT asociado con agua, que actuaría como fuente de protones.

#### **8.4.2. Efecto de la velocidad de barrido**

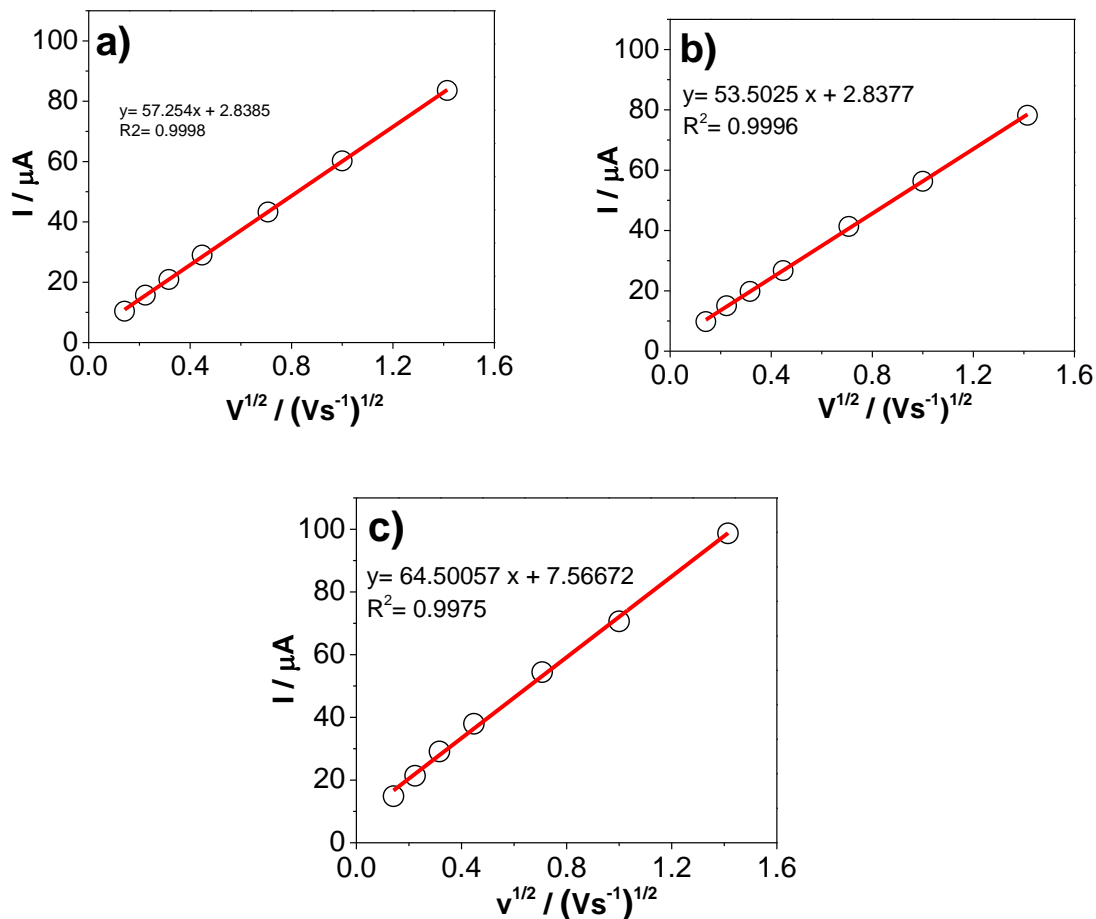
Para seguir evaluando el mecanismo de oxidación de las especies azufradas sobre platino en acetonitrilo anhidro se procedió a observar el efecto de la velocidad de barrido por voltamperometría cíclica en cada compuesto azufrado. En este caso, se llevó a cabo voltamperometría cíclica en soluciones de 2 mM de DBT, MDBT y DMDBT a velocidades de barrido de 20, 50, 100, 200, 500, 1000 y 2000  $\text{mV s}^{-1}$ . La ventana de potencial empleada fue de -0.1 V a 1.8 V vs SCE para el DBT y de -0.1 a 1.7 para MDBT y DMDBT con la finalidad de analizar únicamente el comportamiento del pico I. El resultado obtenido se muestra en la Figura 30.



**Figura 30.** Voltamperogramas cíclicos de 2mM de a) DBT, b) MDBT y c) DMDBT + 0.2 M disuelto en acetonitrilo anhidro sobre Pt a 20, 50, 100, 200, 500, 1000 y 2000  $\text{mV s}^{-1}$

En la Figura 30 puede observarse que con el aumento de la velocidad de barrido, el valor de la corriente de pico también aumenta. Dicho fenómeno se explica debido a que con el aumento de la velocidad de barrido en un sistema electroquímico, disminuye el espesor de la capa de difusión haciendo que sea mayor el flujo de especies hacia la interface electrodo-disolución.

Otra manera de observar el transporte de masa que se lleva a cabo durante el proceso de oxidación de las especies azufradas es a partir de los datos obtenidos de los voltamperogramas de la Figura 30. Para este caso, es necesario construir curvas de corriente de pico  $I_p$  vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (Figura 31).

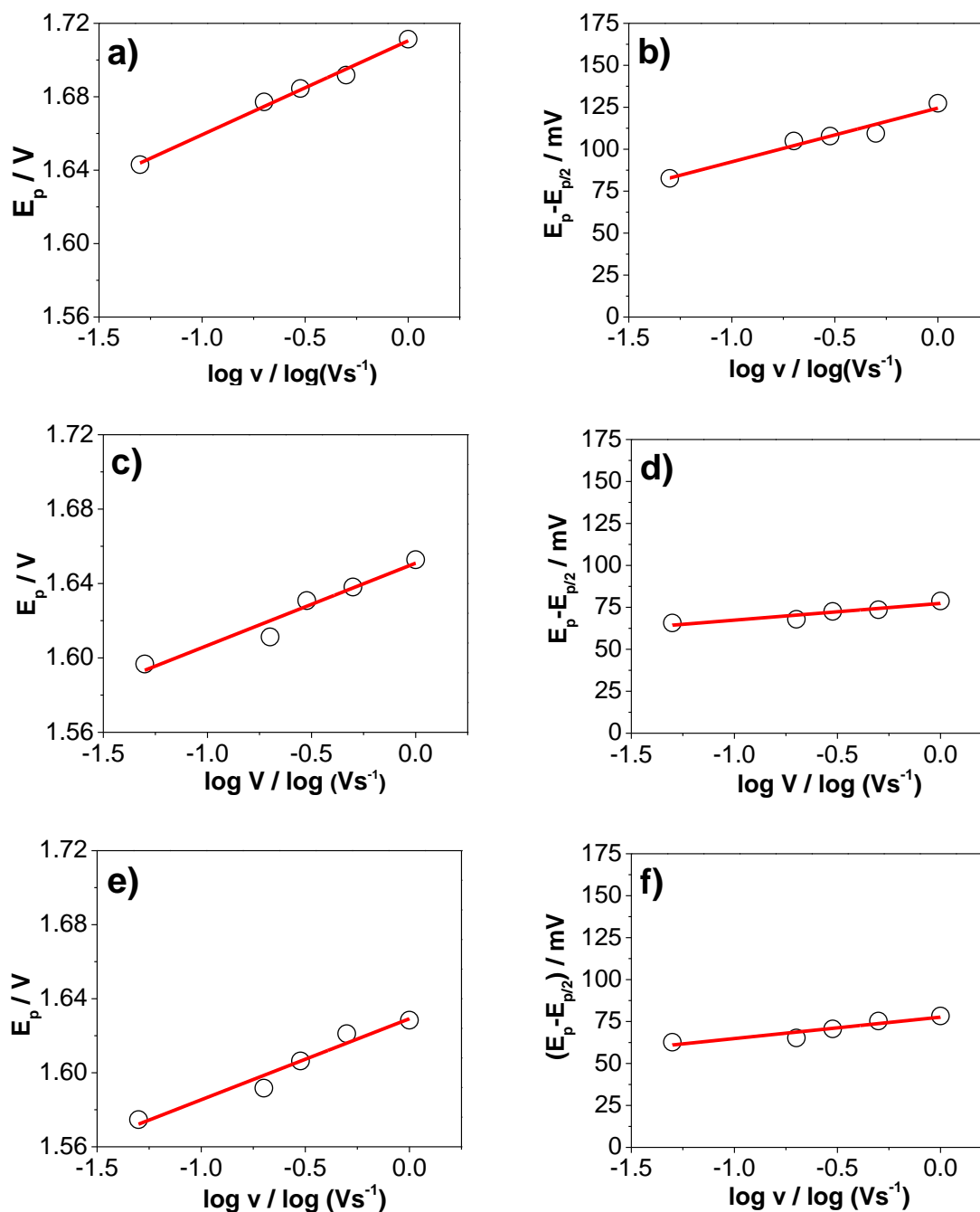


**Figura 31.** Curvas de corriente de pico  $I$  vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para a) DBT, b) MDBT y c) DMDBT (valores tomados de la Figura 30).

Como puede apreciarse en la Figura 31, la corriente de pico depende linealmente de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para cada uno de los compuestos en estudio. Para el caso del DBT el coeficiente de correlación fue de 0.9998, para el MDBT de 0.9996 y para el DMDBT de 0.9975. Estos resultados, confirman los obtenidos en el apartado 8.4.1 donde se obtuvo que el transporte de masa hacia el electrodo para cada sistema evaluado se lleva a cabo por difusión.

Una vez establecido que el proceso es gobernado de manera predominante por difusión, se decidió estudiar la variación del potencial de pico  $I$  ( $E_p$ ) al igual que el ancho de pico a media altura ( $E_p - E_{p/2}$ ) con respecto al logaritmo de la velocidad de barrido, parámetros electroquímicos que pueden ser empleados para proponer el tipo de mecanismo que se lleva a

cabo durante la oxidación de los compuestos azufrados en estudio. En la Figura 32 se muestran los gráficos correspondientes.



**Figura 32.** Curvas de potencial de pico I vs logaritmo de la velocidad de barrido para 2 mM de (a) DBT, (c) MDBT y (e) DMDBT con su respectiva amplitud de pico a media altura ( $E_p - E_{p/2}$ ) vs logaritmo de la velocidad de barrido (b, d y f) + 0.2 M  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro. (valores tomados de la Figura 30).

De los gráficos  $E_p$  vs  $\log v$  de la Figura 32 (a, c y e) se obtuvo un comportamiento lineal con una pendiente de  $\sim 50 \text{ mV dec}^{-1}$  para el DBT ( $r^2=0.987$ ),  $\sim 44 \text{ mV dec}^{-1}$  para el MDBT ( $r^2=0.942$ ) y  $\sim 43 \text{ mV dec}^{-1}$  para el DMDBT ( $r^2=0.978$ ). El ancho de pico de cada uno de los gráficos fue de  $100 \pm 25 \text{ mV}$  para el DBT y  $70 \pm 10 \text{ mV}$  para el MDBT y el DMDBT (Tabla 7).

**Tabla 7.** Valores obtenidos experimentalmente para los parámetros mecanísticos.

Compuesto azufrado	$E_p$ vs $\log v$ ( $\text{mV dec}^{-1}$ )	$E_p$ vs ( $E_p - E_{p/2}$ ) (mV)
<b>DBT</b>	50	100
<b>MDBT</b>	44	70
<b>DMDBT</b>	43	70

De acuerdo a literatura un mecanismo Nerstiano Electroquímico ( $E_{rev}$ ) Químico (C), bajo condiciones cinéticas puras, presenta una pendiente del gráfico  $E_p$  vs  $\log v$  de  $29.6 \text{ mV dec}^{-1}$  y un ancho de medio pico constante de  $47.7/n \text{ mV}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Así mismo, un mecanismo Nerstiano Electroquímico ( $E_{rev}$ ) presenta una pendiente del gráfico  $E_p$  vs  $\log v$  de  $0 \text{ mV dec}^{-1}$  y un ancho de medio pico constante de  $56.5 \text{ mV}$ . Del mismo modo, un mecanismo Electroquímico irreversible ( $E_{irrev}$ ) Químico (C) presenta para  $E_p$  vs  $\log v$  un valor de  $59.2 \text{ mV dec}^{-1}$  cuando  $\alpha=0.5$  y un ancho de pico de  $95 \text{ mV}$  vs  $\alpha=0.5$  (Tabla 8).

**Tabla 8.** Valores característicos para ( $E_p$  vs  $\log v$ ) y ( $E_p$  vs ( $E_p - E_{p/2}$ )) definidos para los mecanismos electroquímicos

Mecanismo	símbolo	$E_p$ vs $\log v$ / $\text{mV dec}^{-1}$	$E_p$ vs ( $E_p - E_{p/2}$ )/mV
<b>Electroquímico Nerstiano</b>	E	0	56.5
<b>Electroquímico Nerstiano-Químico</b>	$E_{rev}C$	29.6	$47.5/n$
<b>Electroquímico no Nerstiano-Químico</b>	$E_{irrev}C$	$59.2, \alpha=0.5$	$95, \alpha=0.5$

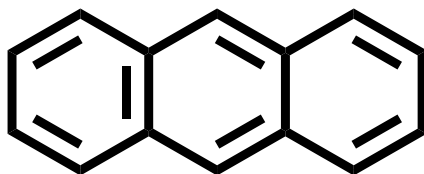
Tomando en consideración la información de la Tabla 8, se puede observar que los valores de  $E_p$  vs  $\log v$  y ancho de pico obtenidos experimentalmente de cada compuesto azufrado (Tabla 7) oscilan entre  $E_{revC}$  y  $E_{irrevC}$ , lo que permite proponer que la oxidación de los compuestos azufrados sobre Pt se encuentra en un régimen cinético mixto parcialmente controlado por la transferencia electrónica y por la reacción acoplada. La propuesta de los mecanismos EC constituye un caso simple, sin embargo, varias etapas de transferencia de electrón y varias reacciones acopladas podrían estar ocurriendo, por lo que un paso adelante en la metodología de investigación mecanística considera el cálculo del número de electrones transferidos.

## 8.5. Determinación del número de electrones

El número de electrones transferidos en la oxidación electroquímica de cada uno de los compuestos azufrados fue calculado mediante las técnicas electroquímicas: voltamperometría cíclica, cronoamperometría y coulombimetría.

### 8.5.1. Por voltamperometría cíclica en acetonitrilo/agua (87mM)

Para calcular indirectamente el número de electrones transferidos durante la oxidación del DBT a nivel del pico I con la técnica de voltamperometría cíclica, se empleó antraceno como compuesto de referencia para el estudio del DBT ya que dicha molécula presenta un comportamiento monoelectrónico bien definido y reversible sobre electrodos de carbón [38]. Dicho compuesto fue elegido debido a que su volumen molecular y coeficiente de difusión son similares al del DBT (ver Figura 33).



**Figura 33.** Estructura química del antraceno.

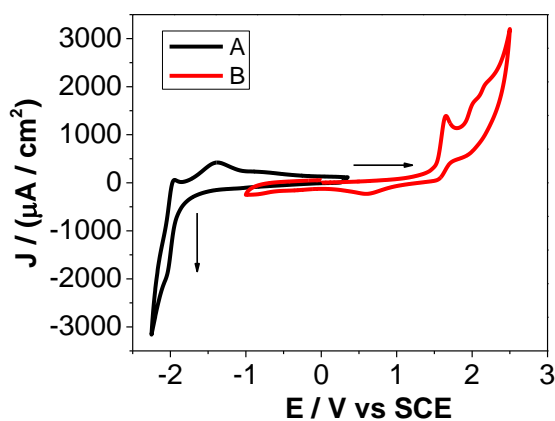
Además de lo anterior, se sabe que las propiedades químicas y físicas del antraceno y el DBT son similares como se muestra en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Comparación de las propiedades fisicoquímicas del antraceno y el DBT.

	<b>Antraceno</b> [39]	<b>DBT</b> [40]
<b>Fórmula química</b>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S
<b>Masa molecular</b>	178.3 g mol <sup>-1</sup>	184.3 g mol <sup>-1</sup>
<b>Densidad</b>	1.25 g L <sup>-1</sup>	1.25 g L <sup>-1</sup>
<b>Punto de fusión</b>	218°C	95-98 °C
<b>Punto de ebullición</b>	342°C	333°C
<b>Solubilidad en agua</b>	Ninguna	0.0015 gL <sup>-1</sup>
<b>Coefficiente de reparto</b>	Log (P): 4.5	Log (P): 4.49

De este modo, considerando que el valor del coeficiente de difusión es la única propiedad de la molécula que influye durante el transporte de masa por difusión, es válido considerar que el valor del coeficiente de difusión del antraceno es comparable con el DBT.

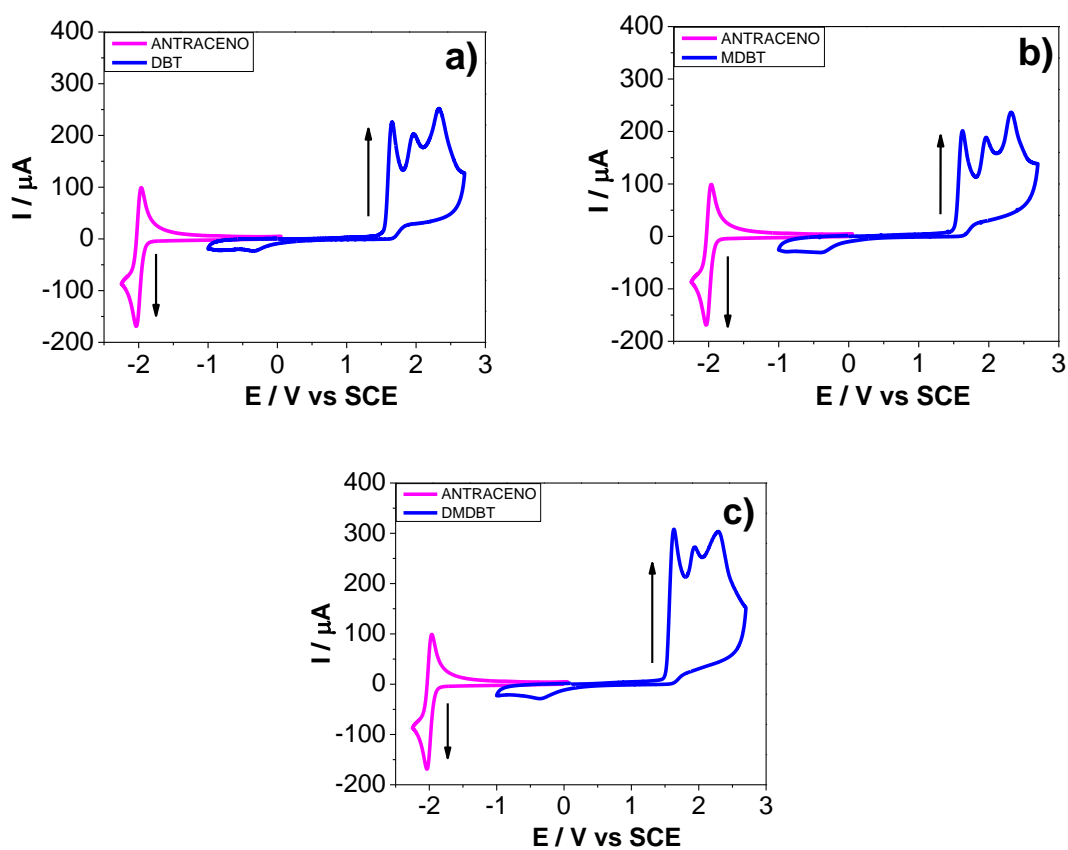
En la Figura 34 se muestran los voltamperogramas de oxidación del dibenzotiofeno y de reducción del antraceno sobre un electrodo de platino.



**Figura 34.** Voltamperogramas cíclicos correspondientes a soluciones de 2mM de A) antraceno. y B) DBT, ambos disueltos de manera individual en acetonitrilo anhidro + 0.2 M de n-Bu4NPF6. La velocidad de barrido fue de 100 mV s<sup>-1</sup> y en todo momento se mantuvo una atmósfera de N<sub>2</sub>.

Tomando en consideración que el antraceno no presentó un comportamiento reversible sobre Pt, la afirmación anterior no se hizo válida, por lo que se descartó esta superficie para evaluar el número de electrones transferidos durante la oxidación del DBT. Sin embargo, de acuerdo a trabajos anteriores dentro del grupo de trabajo [18] se empleó la técnica de voltamperometría como método de aproximación para evaluar el número de electrones transferidos sobre electrodos de carbono y dio como resultado que se transfiere un electrón durante la oxidación del DBT a nivel del pico I.

Debido a lo anterior, se decidió realizar el mismo procedimiento en este trabajo de tesis para los otros dos compuestos azufrados tomando como superficie de trabajo al carbono. Para esta determinación, el uso de carbón vítreo o platino es intrascendente, ya que la difusión no depende de las propiedades del sustrato de electrodo. En la Figura 35 se presentan los resultados obtenidos.



**Figura 35.** Voltamperogramas de 6 mM de antraceno (curvas rosas) comparados con 6 mM de a) DBT b) MDBT y c) DMDBT (Curvas azules) en acetonitrilo anhidro.

En este caso, lo que se determinó fue la intensidad de corriente de pico I, proveniente de la oxidación de cada compuesto azufrado y la intensidad de corriente de reducción del antraceno y la relación entre ellos nos da un número de electrones aparente (Tabla 10)

El hecho de que la razón sea de 1.6 en el caso del DMDBT se debe a que hay un mayor grado de traslape entre el pico I y II, pero la expectativa es que el número de electrones ( $n$ ) sea igual a 1 en todos los casos

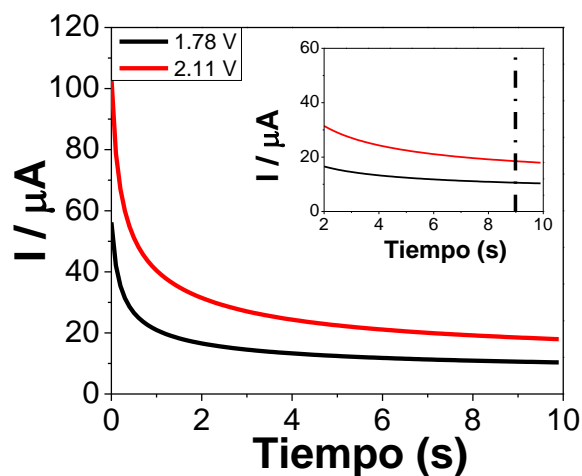
**Tabla 10.** Número de electrones transferidos para cada compuesto azufrado calculados de la Figura 35

	$I_p$ ( $\mu A$ )	Razón	Número de electrones
<b>DBT</b>	225.92	1.3	1
<b>MDBT</b>	201.21	1.18	1
<b>DMDBT</b>	307.81	1.6	~1

Para confirmar la información obtenida por voltamperometría cíclica, se continuó con los estudios de coulombimetría y cronoamperometría para determinar el número de electrones transferidos durante la oxidación al nivel del pico I.

### 8.5.2. Por cronoamperometría en acetonitrilo/agua (87 $\mu M$ )

La técnica de cronoamperometría se utilizó para calcular el número de electrones transferidos durante la oxidación de los compuestos azufrados a nivel del pico I y II, tomando como base que, sobre electrodos de carbono se transfiere un electrón para oxidar al DBT a nivel del pico I. Para ello se impuso un pulso de potencial 100 mV más positivo que el  $E_p$  (valores que se presentan en la Tabla 4) para cada compuesto sobre Pt. Lo anterior se realizó para los  $E_p$  de pico I y pico II. (Figura 36).



**Figura 36.** Cronoamperometría para 2 mM de DBT + 0.2 M  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$  en acetonitrilo con pulsos de potencial de 1.78 y 2.11 V vs SCE sobre un electrodo de Pt..

En la Figura 36 se observan los transitorios obtenidos para el DBT cuando se impuso 1.78 y 2.11 V vs SCE, respectivamente. Cabe mencionar que para MDBT y DMDBT se obtuvieron respuestas similares a la observada en la Figura 36 (dato no mostrado).

Dado que el número de electrones transferidos durante la oxidación del DBT sobre electrodos de carbono es uno, se decidió tomar dicho valor para calcular el número de electrones transferidos para el pico II. En la Tabla 11 se resume los resultados obtenidos para el DBT.

**Tabla 11.** Número de electrones calculados por cronamperometría para la oxidación del DBT a nivel del pico I y II sobre Pt

Pico	Compuesto	I / $\mu\text{A}$	$I_{\text{pico (II)}} / I_{\text{pico (I)}}$	Numero de electrones calculados
I	DBT	10.59	$10.59 / 10.59 = 1$	1
II	DBT	18.50	$18.50 / 10.59 = 1.74$	$\sim 2$

Como puede observarse en la Tabla 11, la oxidación del DBT a nivel del pico I y II se da vía un electrón cuando se tiene acetonitrilo anhidro. Dicho comportamiento fue similar al obtenido por Becerra Córdova [38] sobre electrodos de carbono.

De esta manera, se procedió a calcular el número de electrones para el MDBT y el DMDBT tomando como referencia que la corriente del DBT para el pico I es de 10.59  $\mu\text{A}$ . Los resultados se presentan en la Tabla 12.

**Tabla 12.** Número de electrones calculados por cronoamperometría para la oxidación del MDBT y DMDBT a nivel del pico I y II sobre Pt

<b>Pico</b>	<b>Compuesto</b>	<b>I / <math>\mu\text{A}</math></b>	<b><math>I_{\text{pico (II)}} / I_{\text{pico (I DBT)}}</math></b>	<b>Numero de electrones calculados</b>
<b>I</b>	MDBT	10.77	$10.77 / 10.59 = 1.01$	~1
	DMDBT	14.13	$14.13 / 10.59 = 1.33$	~1
<b>II</b>	MDBT	18.50	$18.50 / 10.59 = 1.75$	~2
	DMDBT	21.48	$21.48 / 10.59 = 2.02$	~2

Como puede observarse en la Tabla 12, la corriente generada durante la aplicación de potenciales correspondientes al pico II es de aproximadamente el doble de la que se genera al aplicar potenciales correspondientes al pico I para cada compuesto. Debido a que los procesos electroquímicos consecutivos generan corrientes aditivas, la corriente generada por el pulso de potencial aplicado al nivel del pico II corresponde a la suma de la generada por el proceso correspondiente al pico I y la del pico II. De este modo, debido a que la corriente del pico I corresponde a la transferencia de un solo electrón, el pico II involucra la transferencia de un segundo electrón, de modo que en el proceso global se transfieren dos electrones (uno en cada pico).

### **8.5.3. Por coulombimetría en acetonitrilo/agua (87 mM)**

Como método de confirmación del número de electrones transferidos durante la oxidación de cada uno de los compuestos azufrados sobre platino en medio anhidro (87 mM de agua), se utilizó la técnica de coulombimetría, en la cual los electrodos fueron cambiados por mallas de platino con la intención de evitar limitar el proceso por el área superficial disponible. Esto es importante debido a que con esta técnica lo que se busca es calcular la carga necesaria utilizada para electrolizar las especies de interés presentes en la disolución. Cabe señalar que estos experimentos fueron llevados a cabo en una celda electroquímica dividida para evitar interferencias de los productos de electrolisis de la solución de trabajo en el lado del cátodo.

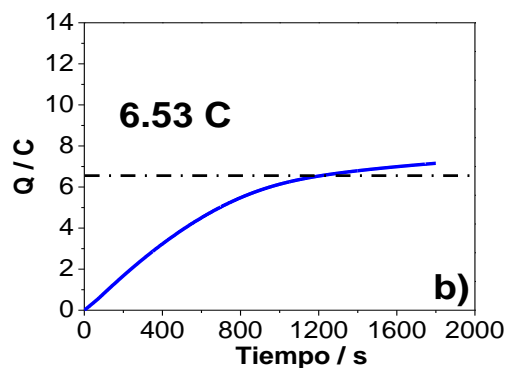
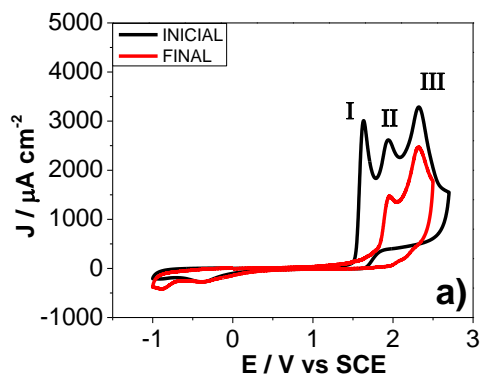
El monitoreo de la oxidación de los compuestos azufrados fue evaluado por voltamperometría cíclica en cada compuesto azufrado de manera individual y en mezcla, antes y después de la coulombimetría sobre una superficie de carbón vítreo.

#### **8.5.3.1. Número de electrones transferidos a nivel del Pico I**

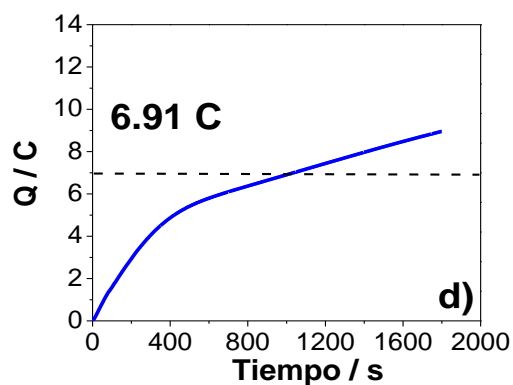
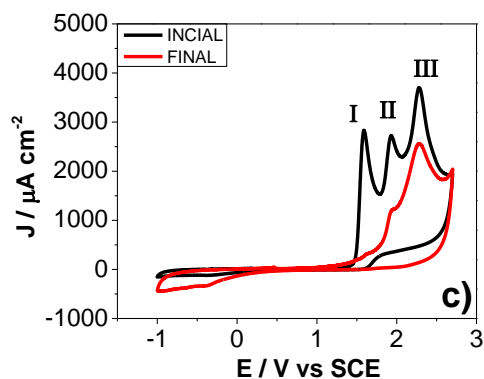
En la Figura 37 se muestran los resultados obtenidos después de aplicar coulombimetría en medio anhidro para el pico I durante veinte minutos de cada uno de los compuestos en estudio, así como el monitoreo sobre carbón vítreo del proceso electrolítico.

Como puede observarse, después de aplicar 1.7 V vs SCE el pico I disminuye casi por completo para cada uno de los compuestos mientras que los picos II y III disminuyen ligeramente, los cuales son productos de oxidación generados en el pico I.

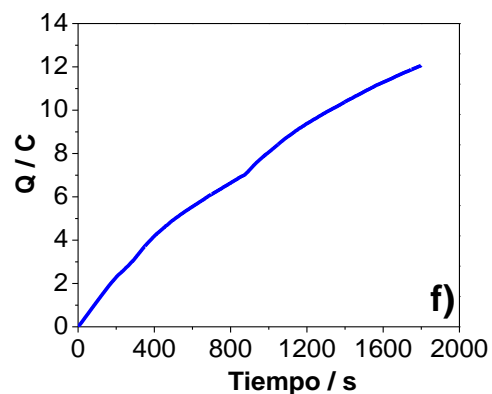
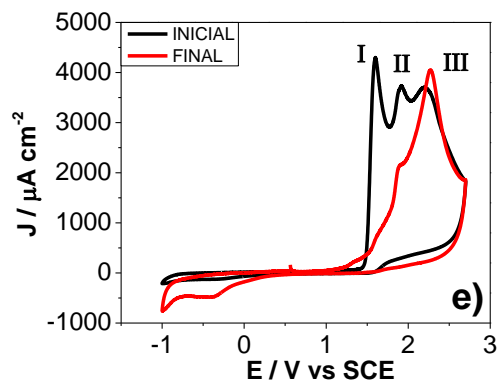
### DBT



### MDBT



### DMDBT



**Figura 37.** Voltamperogramas de 6mM de cada compuesto azufrado + 0.2 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro antes y después de la electrólisis a nivel del pico I (a, c y e). Coulombimetría sobre malla de platino de cada uno de los compuestos (b, d y f).

La carga consumida durante la electrólisis del DBT de 6.53. Para las otras dos moléculas de estudio fue un poco complicado obtener el valor de carga, ya que no se formó en su totalidad la meseta lo que implica que reacciones paralelas estuvieron presentes (Figura 37 b, d y f).

En la Tabla 13 Se presenta el cálculo del número de electrones transferidos durante la electrólisis de 6 mM de DBT y un valor aproximado para el MDBT a nivel del pico I.

**Tabla 13.** Número aproximado de electrones transferidos durante la electrólisis de DBT, MDBT y DMDBT sobre platino al nivel del pico I.

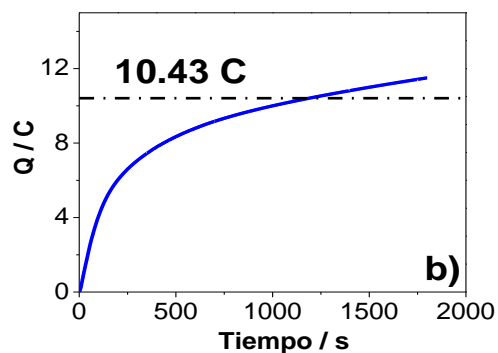
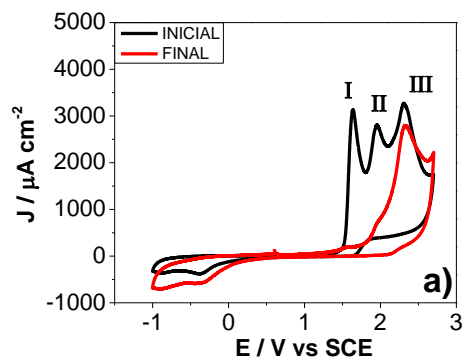
	Compuesto	Q/C	Cálculos	Numero de e <sup>-</sup>
<b>Pico I</b>	DBT	6.53	$n = \frac{6.53 C}{6 \times 10^{-5} \text{ mol} * 96500 \text{ C mol}^{-1}}$	= 1.12 ≈ 1
	MDBT	6.91	$n = \frac{6.91 C}{6 \times 10^{-5} \text{ mol} * 96500 \text{ C mol}^{-1}}$	= 1.19 ≈ 1
	DMDBT	-	No existe formación de meseta	-

Como puede observarse, el número de electrones transferidos es de aproximadamente uno para el DBT y MDBT, no pudiéndose calcular para el DMDBT. Aunque no se logró calcular el número de electrones para el DMDBT, por la similitud estructural con el DBT y MDBT es razonable asumir que también se trata de un mecanismo monoelectrónico.

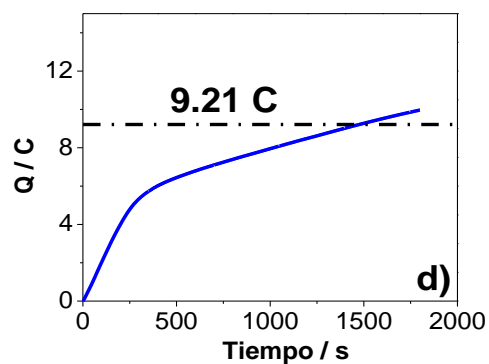
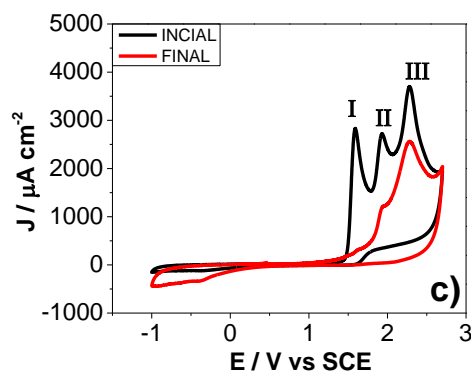
### 8.5.3.2. Número de electrones transferidos a nivel del Pico II

En la Figura 38 se muestra el comportamiento de la oxidación a nivel del pico II, de cada uno de los compuestos azufrados en estudio. Como puede observarse en los gráficos de Q vs t, no se logra obtener una meseta bien definida posiblemente a que a esos potenciales, además de electrolizar los compuestos azufrados también se tengan reacciones parásitas como la descomposición del medio electrolítico. Esta observación se refleja en la corriente de pico I después de las electrólisis en la Figura 38, la cual no disminuye en su totalidad e incluso se forma otro pico para el DMDBT a un potencial aproximado de 1.3 V (Figura 38-e).

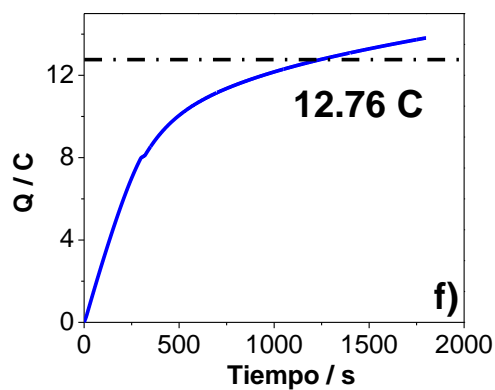
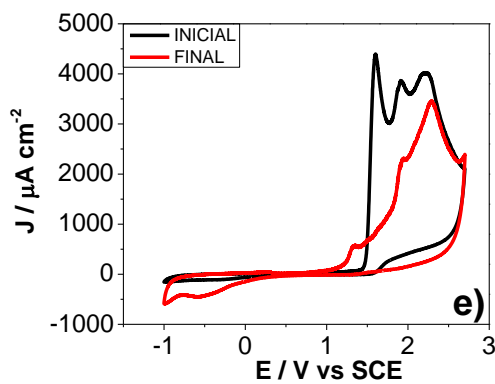
## DBT



## MDBT



## DMDBT



**Figura 38.** Voltamperogramas de 6mM de cada compuesto azufrado + 0.2 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro antes y después de la electrólisis a nivel del pico II (a, c y e). Coulombimetría sobre malla de platino de cada uno de los compuestos (b, d y f).

Así mismo, el consumo de carga para 6 mM de los compuestos azufrados se resume en la Tabla 14.

**Tabla 14.** *Electrones transferidos en la oxidación de DBT, MDBT y DMBT a nivel del pico II en acetonitrilo anhidro*

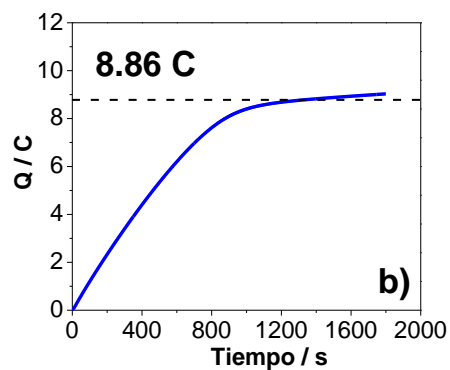
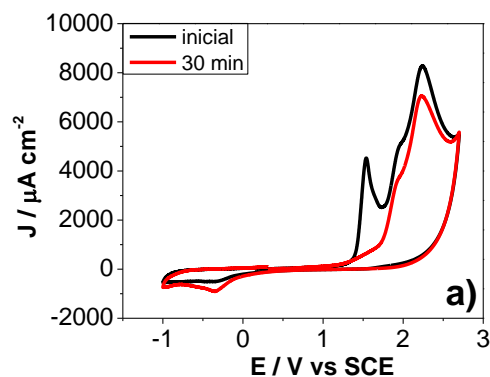
	Compuesto	Q/C	cálculos	Numero de e <sup>-</sup>
<b>Pico II</b>	DBT	10.43	$n = \frac{10.43 C}{6 \times 10^{-5} \text{mol} * 96500 \text{Cmol}^{-1}}$	= 1.80 ≈ 2
	MDBT	9.21	$n = \frac{9.21 C}{6 \times 10^{-5} \text{mol} * 96500 \text{Cmol}^{-1}}$	= 1.59 ≈ 2
	DMDBT	12.76	$n = \frac{12.76 C}{6 \times 10^{-5} \text{mol} * 96500 \text{Cmol}^{-1}}$	= 2.20 ≈ 2

De este modo, se confirma que durante el proceso oxidativo de cada uno de los compuestos en estudio sobre electrodos de platino, se lleva a cabo la transferencia de un electrón a la altura del pico I para el DBT y MDBT y uno más a la altura del pico II como se resume en la tabla 14.

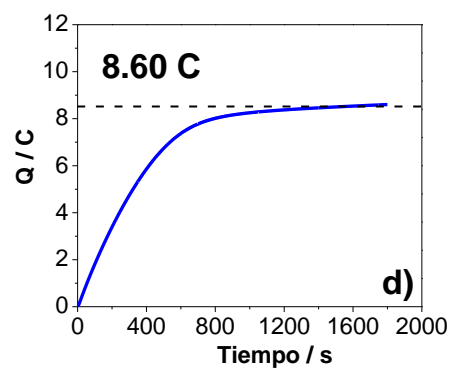
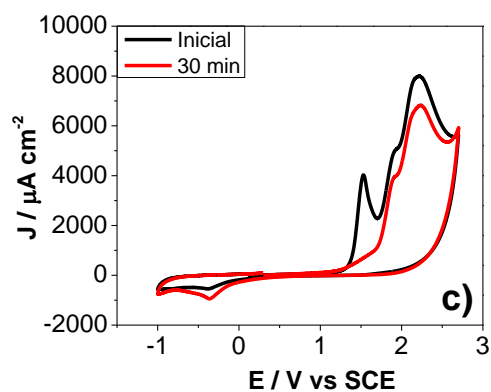
#### **8.5.4. Por coulombimetría en acetonitrilo/agua (7.0 M)**

Una vez realizada la coulombimetría de los compuestos azufrados en acetonitrilo anhidro, se procedió a llevar a cabo el mismo procedimiento pero con la diferencia de que en esta ocasión se le agregó agua al sistema a una concentración de 7.0 M. Los resultados obtenidos para el pico I se muestran en la Figura 39.

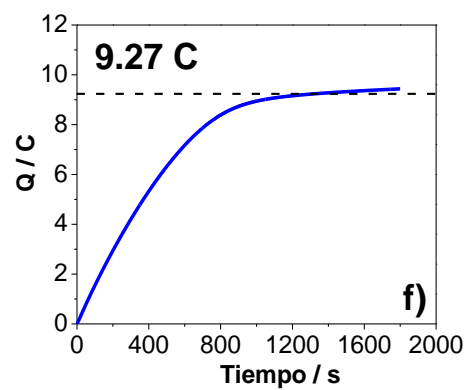
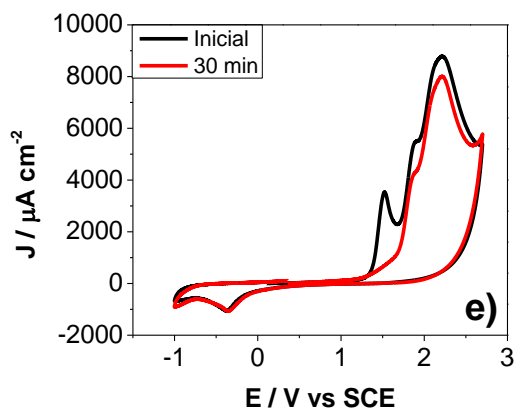
## DBT



## MDBT



## DMDBT



**Figura 39.** Voltamperogramas de 6mM de a) DBT, c) MDBT y e)DMDBT + 0.2 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro antes y después de la electrólisis a nivel del pico I. Coulombimetría sobre malla de platino de cada uno de los compuestos (b, d y f).

Lo que se puede observar en la Figura 39 comparada con los de la Figura 37, es la formación más definida de la meseta en los gráficos de Q vs t, sobre todo para el DMDBT lo que sugiere que con la presencia de más cantidad de agua se logra electrolizar la mayor parte del compuesto inicial. Lo anteriormente dicho se puede observar en los voltamperogramas de la Figura 39 donde la corriente del pico I disminuye en su totalidad.

Al igual que en los casos anteriores, se hizo un cálculo para el número de electrones para el DBT, MDBT y DMDBT que fueron los compuestos donde se observó la meseta en los gráficos de Q vs t. Los resultados se observan en la Tabla 15.

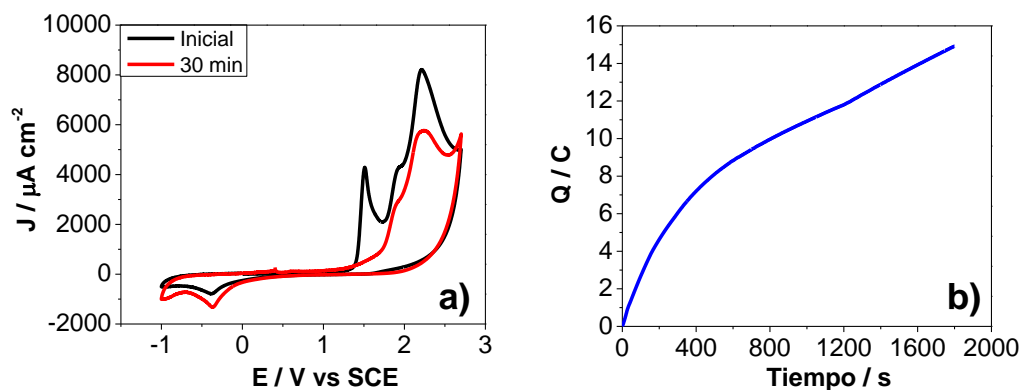
**Tabla 15.** *Electrones transferidos en la oxidación de DBT, MDBT y DMDBT en presencia de 7.0 M de agua.*

	Compuesto	Q/C	cálculos	Numero de e <sup>-</sup>
<b>Pico I</b>	DBT	8.86	$n = \frac{8.86 C}{6 \times 10^{-5} mol * 96500 C mol^{-1}} = 1.5$	2
	MDBT	8.60	$n = \frac{8.60 C}{6 \times 10^{-5} mol * 96500 C mol^{-1}} = 1.5$	2
	DMDBT	9.27	$n = \frac{8.5 C}{6 \times 10^{-5} mol * 96500 C mol^{-1}} = 1.6$	2

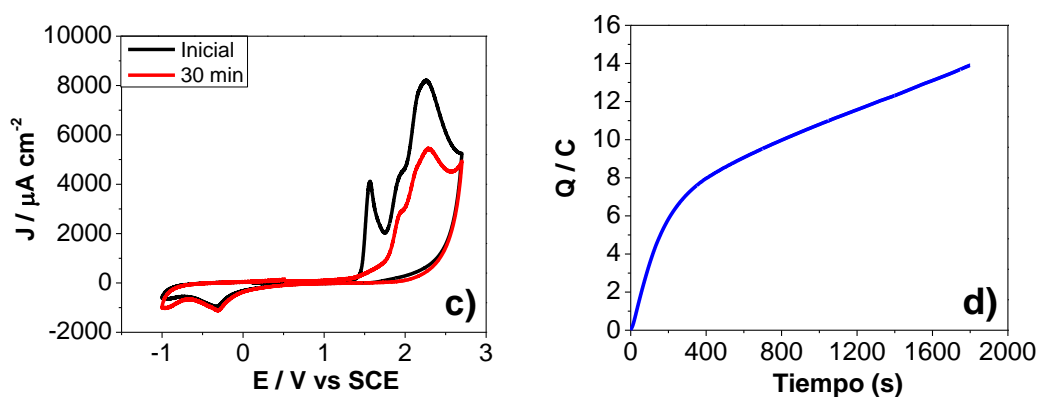
De acuerdo a los datos obtenidos en la Tabla 15, la transferencia de electrones se da vía dos electrones a nivel de pico I, es decir, duplica su valor cuando se tiene mayor concentración de agua. Por tal motivo se decidió calcular el número de electrones a nivel de pico II.

En la Figura 40 se observa el comportamiento obtenido cuando se electroliza a nivel del pico II en presencia de 7.0 M de agua.

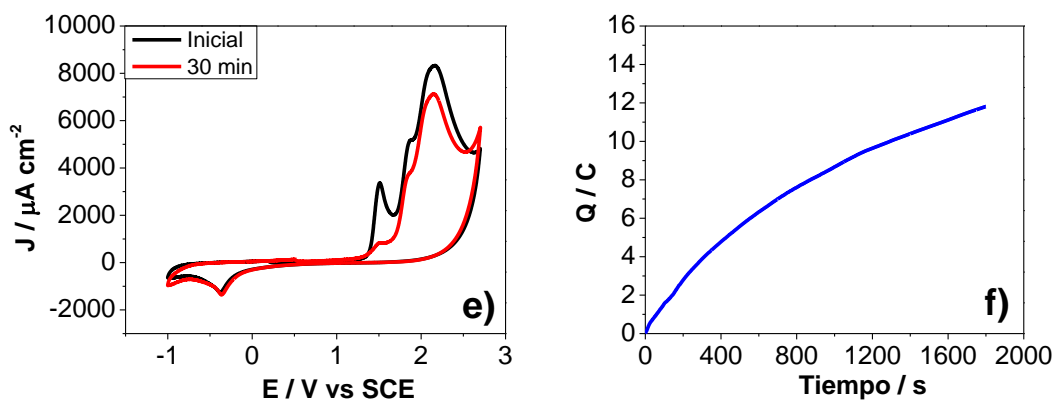
### DBT



### MDBT



### DMDBT



*Figura 40. Voltamperogramas de 6mM de cada compuesto azufrado + 0.2 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  + 7.0 M de agua antes y después de la electrólisis a nivel del pico II (a ,c y e). Coulombimetría sobre malla de platino de cada uno de los compuestos (b, d y f).*

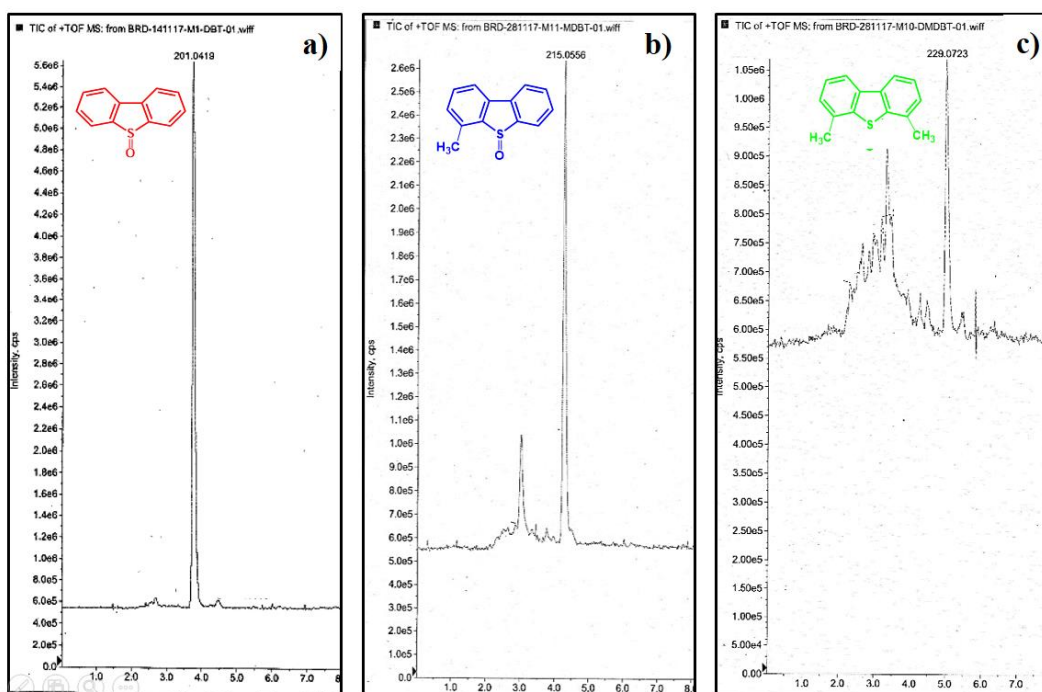
Como se puede observar en la Figura 40 a diferencia de la Figura 39, es que en los gráficos de  $Q$  vs  $t$  la meseta no está bien definida por lo que no es posible cuantificar la carga total que se consume durante las electrólisis. Este comportamiento tiene que ver con el hecho de que el pico II y III se encuentran con un alto grado de traslape y por lo tanto es difícil medir la carga del pico II sin que se sume la del pico III, cuyo mecanismo es desconocido.

## 8.6. Caracterización de los productos de oxidación

Con la finalidad de caracterizar los productos de oxidación de cada uno de los compuestos azufrados, se utilizó HPLC-MS. Para ello, una vez electrolizadas las muestras, se procedió a separar el electrolito soporte para evitar interferencias, mediante una extracción líquido-líquido (éter-agua) como se muestra en el anexo 5.

### 8.6.1. Productos generados a nivel del pico I en acetonitrilo/agua (87 mM)

En la Figura 41 se muestran los cromatogramas de los productos obtenidos tras la electrólisis del pico I para el DBT, MDBT y DMDBT.



**Figura 41.** Cromatogramas obtenidos después de la electrólisis sobre Pt de 6 mM de a) DBT, b) MDBT y c) DMDBT disueltas en acetonitrilo de 0.1M  $Et_4NBF_4$  + a nivel del pico I (1.7 V vs SCE). El eluyente utilizado fue acetonitrilo-agua 50-50 con 0.05% de ácido fórmico.

Como puede apreciarse en la Figura 41, para el caso del dibenzotiofeno (a), existe un pico mayoritario con un tiempo de retención de aproximadamente 3.8 minutos, correspondiente a

un m/z de 201.04, valor relacionado al ion molecular del dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO). Para el caso del MDBT (b) el pico principal se aprecia en 4.3 min con un m/z de 215.05 que corresponde al ion molecular del 4-metildibenzotiofeno sulfóxido (MDBT).

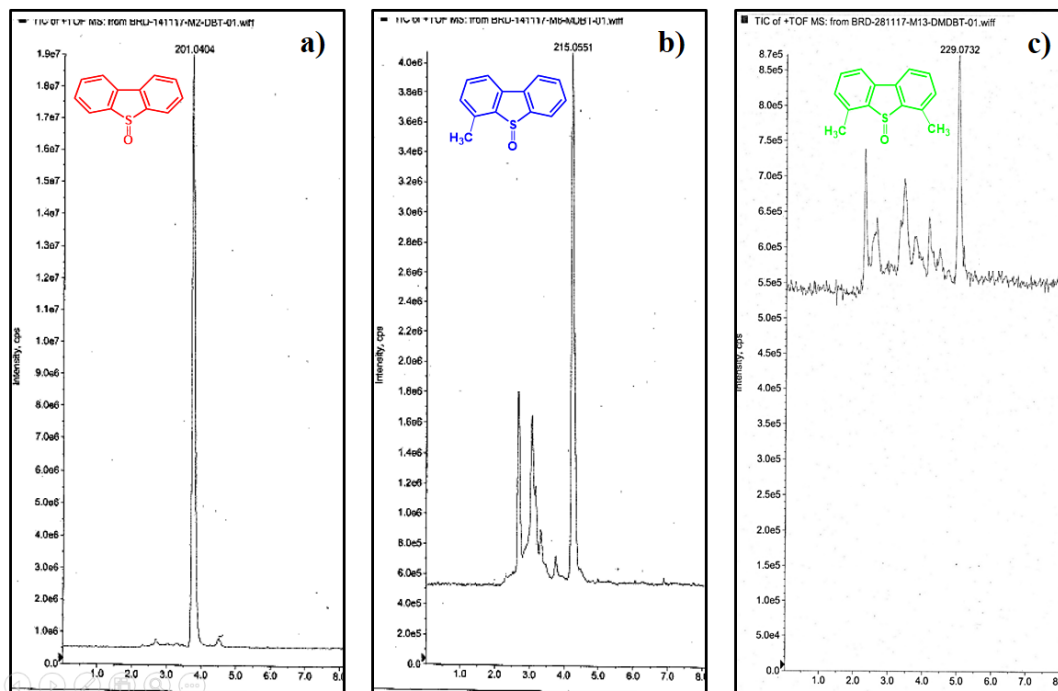
Para el caso del DMDBT (c), se obtuvo una respuesta diferente. En el cromatograma se observan numerosos picos, siendo el principal de ellos en aproximadamente 5.2 min con un m/z de 229.07 que corresponde al ion molecular del 4,5-dimetildibenzotiofeno sulfóxido (DMDBTO).

De esta manera, con la electrólisis a nivel de pico I se pudieron detectar mayoritariamente los respectivos grupos sulfóxido de cada molécula. Por tal motivo, se decidió analizar los productos de la reacción a nivel de pico II.

### **8.6.2. Productos generados a nivel de pico II en acetonitrilo/agua (87 mM)**

Como puede observarse en la Figura 42-a, después de la electrólisis de DBT a nivel del pico II en acetonitrilo anhidro se obtiene como producto principal dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO), aun cuando el potencial aplicado fue mayor. Este producto de reacción es el mismo que se genera cuando se electrolyza a nivel del pico I. El mismo comportamiento se obtuvo con el MDBT (Figura 42-b) donde el producto de reacción fue el metildibezotiofeno sulfóxido (MDBTO)

Para el caso del DMDBT (Figura 42-c), al igual que en la Figura 41-c, se observó la aparición de varios picos en el cromatograma siendo el principal el correspondiente al dimetildibenzotiofeno sulfóxido (DMDBTO). EL hecho de que no se obtengan las correspondientes sulfonas aun cuando el potencial aplicado es mayor puede obedecer al hecho de que todos los estudios se realizaron en medio anhidro con poca concentración de agua en el medio, dificultando el proceso oxidativo, pues como se demostró en trabajos anteriores [19], el agua juega un papel importante en la oxidación del DBT.

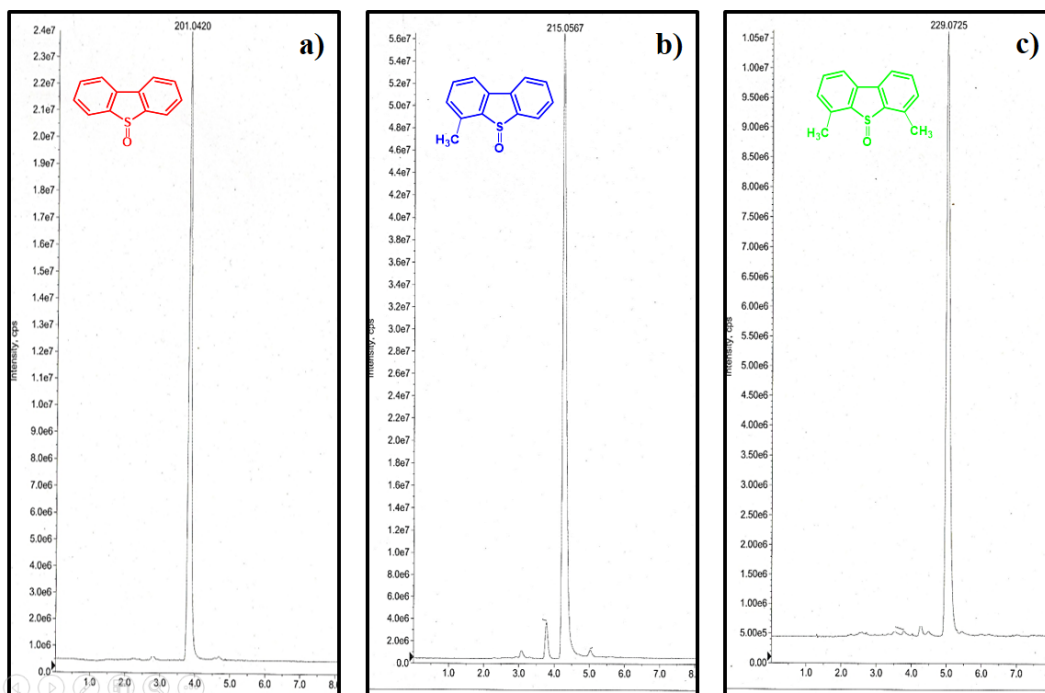


**Figura 42.** Cromatogramas obtenidos después de la electrólisis sobre Pt de 6 mM de a) DBT, b) MDBT y c) DMDBT disueltas en acetonitrilo anhidro + 0.1M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> a nivel del pico II (2.04 V vs SCE). El eluyente utilizado fue acetonitrilo-agua 50-50 con 0.05% de ácido fórmico.

Por los resultados anteriormente establecidos se procedió a analizar los productos de reacción en presencia de un exceso de agua en el medio.

### 8.6.3. Productos generados a nivel del pico I y II en acetonitrilo/agua (7.0 M)

Con la finalidad de estudiar el efecto de agua en la electrólisis de los compuestos azufrados, se electrolizaron soluciones 6 mM de DBT, MDBT y DMDBT en acetonitrilo añadiendo un exceso de agua en el sistema (7 M), que de acuerdo a trabajos previos es la máxima concentración que permite el sistema. En la Figura 43 se muestran los cromatogramas obtenidos de las muestras electrolizadas de cada uno de los compuestos azufrados en estudio.

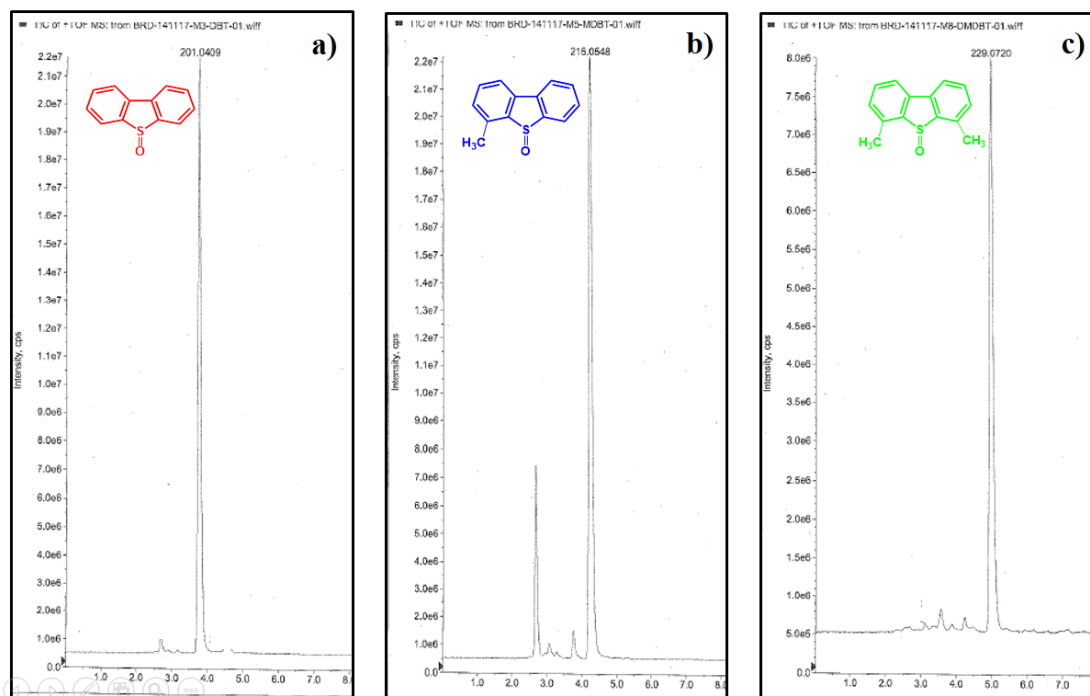


**Figura 43.** Cromatogramas obtenidos después de la electrólisis sobre Pt de 6 mM de a) DBT, b) MDBT y c) DMDBT disueltas en acetonitrilo + 7.0 M de agua + 0.1M  $Et_4NBF_4$  a nivel del pico I (1.7 V vs SCE). El eluyente utilizado fue acetonitrilo-agua 50-50 con 0.05% de ácido fórmico.

Como se puede apreciar en la Figura 43, para los tres compuestos azufrados existe un pico mayor que para el caso del DBT presentó un tiempo de retención de 3.8 minutos y con un m/z de 201.04, que se encuentra relacionado con el ion molecular del DBTO; en el caso del MDBT se observa que el tiempo de retención del pico fue de 4.3 minutos con un m/z de 215.05 que corresponde al ion molecular del MDBTO; y finalmente para el caso del DMDBT el pico presentó un tiempo de retención de 5.2 minutos con un m/z de 229.07 correspondiente con el ion molecular del DMDBTO.

En este caso pudo apreciarse que la presencia de agua dentro del sistema hizo que la naturaleza de los productos obtenidos fueran más homogéneos, hecho que se pone de manifiesto en el cromatograma correspondiente al DMDBT (Figura 43-c) que a diferencia del que se obtuvo en la Figura 41-c, únicamente presenta un pico, que corresponde al DMDBTO. Un comportamiento similar se obtuvo para el MDBT.

Debido a los resultados obtenidos se decidió analizar la oxidación a nivel del pico II en presencia de un exceso de agua dentro del sistema electrolítico. Los cromatogramas correspondientes se presentan en la Figura 44.



**Figura 44.** Cromatogramas obtenidos después de la electrólisis sobre Pt de 6 mM de a) DBT, b) MDBT y c) DMDBT disueltas en acetonitrilo + 7.0 M de agua + 0.1M  $Et_4NBF_4$  a nivel del pico II (2.04 V vs SCE). El eluyente utilizado fue acetonitrilo-agua 50-50 con 0.05% de ácido fórmico.

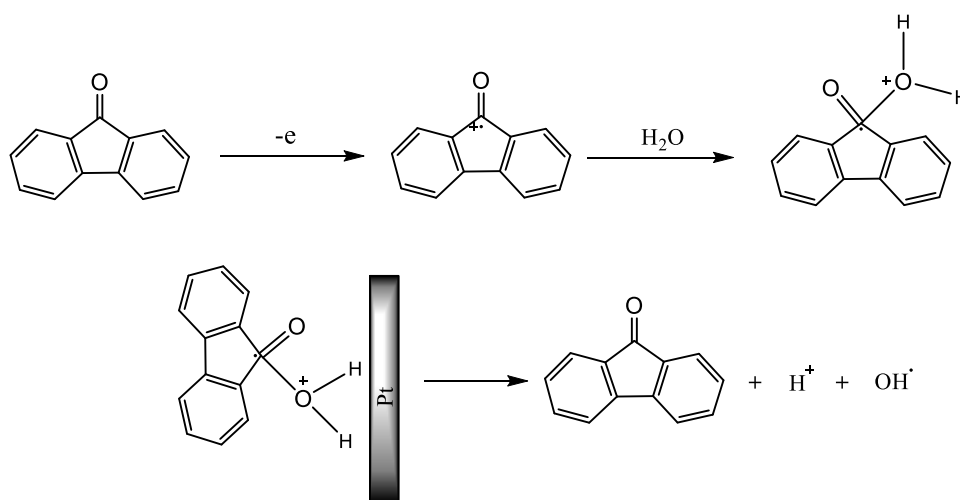
Como puede apreciarse en la Figura 44, cuando se realizó la electrólisis en presencia de un exceso de agua a nivel del pico II (2.04 V vs SCE) sobre platino, se obtuvieron exactamente los mismos productos que cuando se realizó a nivel del pico I, lo cual nos indica que a diferencia de lo que se observó sobre carbón vítreo en trabajos anteriores [38], sobre platino no se obtienen las respectivas sulfonas, es decir, la superficie no presenta selectividad en los productos de oxidación generados. Esto significa que el material es efectivo para la oxidación de los compuestos azufrados a su primer estadio oxidado, por lo que puede ser utilizado eficientemente para la electrosíntesis del grupo funcional sulfóxido.

## 8.7. Propuesta de mecanismo de oxidación

Con el propósito de explicar porque se forman como productos de reacción principalmente el derivado sulfóxido cuando se electrolizan los compuestos azufrados evaluados en este trabajo de tesis (DBT, MDBT y DMDBT) sobre platino a nivel del pico I y II en presencia de agua en el medio, se puede considerar como referencia el mecanismo propuesto para el DBT.

Primeramente, en trabajos previos dentro del grupo de trabajo [38] se estableció que la molécula de DBT se oxida para formar dibenzotiofeno sulfóxido vía un electrón en presencia de agua (87mM) el cual está representado en la Figura 15-a. Lo mismo ocurre cuando se emplea platino, ya que en la sección 8.5 se estableció que también se transfiere un electrón al potencial del pico I.

Dado que también se electroliza la solución a nivel del pico II sobre Pt, el mecanismo propuesto para generar dibenzotiofeno sulfóxido es del tipo EC (electroquímico-Químico) con dos procesos químicos (uno de adsorción y otro de desorción) como se observa a continuación.



La explicación del mecanismo anterior (EC) obedece a que primeramente se genera el dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO) debido a la energía proveniente del potencial del pico I,

pero como se impone un potencial a nivel del pico II estas especies (DBTO) se siguen oxidando para dar lugar al derivado radical catión  $\text{DBTO}^{\bullet+}$ , el cual reacciona con agua para dar el producto  $(\text{DBTO}^{\bullet})(\text{H}_2\text{O})^+$ . Esta última especie posee los hidrógenos expuestos y por lo tanto son susceptibles de adsorberse sobre la superficie de platino, lo que le confiere una mayor estabilidad que si se tratara de una superficie de carbón vítreo. Una vez adsorbida esta especie, ocurriría una transferencia electrónica intramolecular que permitiría la regeneración del DBTO y la generación de  $\text{H}^+$  y radicales  $\text{OH}^{\bullet}$ . De esta forma, el DBTO estaría actuando como un catalizador para la oxidación de los protones del agua, y nunca se consumiría significativamente. Por lo tanto, sería razonable explicar que aun cuando se electroliza a nivel del pico II, el dibenzotiofeno sulfona ( $\text{DBTO}_2$ ) no se forma y siempre se detecta DBTO como producto principal en los análisis por HPLC-MS.

El mismo comportamiento ocurre cuando se tiene agua en exceso, donde se transfiere 2 electrones a nivel del pico I para generar el DBTO.

## 9. Conclusiones

- Se detectó por voltamperometría cíclica sobre carbón vítreo y platino la presencia de tres picos de oxidación para cada compuesto azufrado evaluado (dibenzotiofeno, metildibenzotiofeno y dimetildibenzotiofeno) en acetonitrilo anhidro.
- Los valores de potencial de pico (I, II y III) sobre carbón vítreo mostraron una tendencia a desplazarse a potenciales más catódicos conforme aumentó el número de grupos metilo presentes en las moléculas azufradas, contrario al Pt, donde no hay una tendencia significativa en el número de grupos metilo.
- La máxima cantidad de agua permitida por el sistema conformado por: compuesto azufrado / electrolito / acetonitrilo evaluado en este trabajo de tesis fue de 7 M, ya que por arriba de ese valor el electrolito se descompone químicamente y comienza a formar micelas.
- Por voltamperometría cíclica y en presencia de 7 M de agua se observó que los potenciales de oxidación (pico I, II y III) característicos de los compuestos azufrados

evaluados sobre carbón vítreo y platino se desplazaron a potenciales menos positivos lo cual es indicativo de que la transferencia electrónica se favorecida en presencia de protones.

- Empleando técnicas electroquímicas como la voltamperometría, la cronoamperometría y la coulombimetría se observó que los productos de oxidación del DBT, MDBT y DMDBT generados a partir del pico I, se adsorben sobre el platino modificando la superficie del material.
- El tipo de transporte de masa que se favorece durante la oxidación de los compuestos azufrados sobre Pt es la difusión el cual fue evaluado por voltamperometría cíclica al observar la tendencia del gráfico corriente de pico vs concentración de los compuestos azufrados. Así mismo, este comportamiento fue confirmado al evaluar el efecto de la corriente de pico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.
- Se observó también por voltamperometría cíclica con el gráfico de potencial de pico I vs concentración de los compuestos azufrados la existencia de reacciones químicas acopladas al proceso de oxidación electroquímica.
- En los gráficos  $E_p$  vs  $\log v$  se obtuvieron pendientes de 50, 44 y 43  $mV \text{ dec}^{-1}$  y anchos de pico de 100, 70 y 70 mV para el DBT, MDBT y DMDBT respectivamente, los cuales indican que el mecanismo de oxidación de los compuestos azufrados sigue un comportamiento  $E_{irrev}C$  bajo control parcial entre la transferencia electrónica y la reacción química acoplada.
- El mecanismo de reacción de oxidación de los compuestos azufrados evaluados sobre PT se encuentra en un régimen cinético mixto parcialmente controlado por la transferencia electrónica y por la reacción acoplada, por lo que se considera un mecanismo Electroquímico –Químico (EC) con dos procesos químicos, uno de adsorción ( $C_{ads}$ ) y otro de desorción ( $C_{des}$ )
- Cuando se tiene la presencia de 87 mM de agua en el sistema electroquímico, la transferencia electrónica en el paso electroquímico a nivel del pico I es de un electrón en cada uno de los tres compuestos azufrados y un segundo electrón a nivel del pico II.
- En presencia de un exceso de agua (7M) se determinó que a nivel del pico I existe la transferencia de dos electrones en cada uno de los tres compuestos en estudio y no se observa con detalle la transferencia electrónica a la altura del pico II. Este

comportamiento tiene que ver con el hecho de que el pico II y III se encuentran con un alto grado de traslape y por lo tanto es difícil medir la carga del pico II sin que se sume la del pico III, cuyo mecanismo es desconocido.

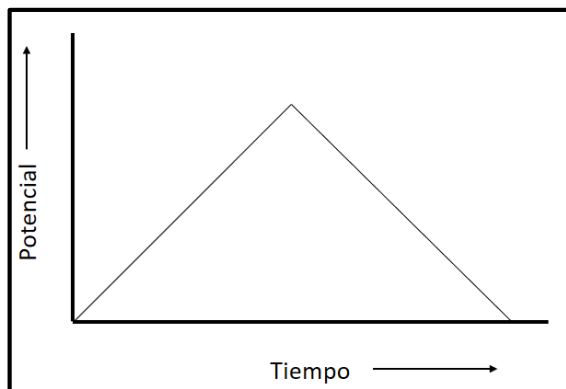
- Los compuestos azufrados siempre se están oxidando y a su vez regenerándose sobre Pt, por lo que la carga consumida (Q) nunca llega a la meseta en los experimentos de electrólisis con agua.
- Tanto en concentraciones bajas como elevadas de agua, los productos de oxidación obtenidos independientemente del potencial aplicado durante la electrólisis fueron los respectivos sulfóxidos de los compuestos azufrados iniciales (DBTO, MDBTO y DMDBTO).
- El Pt cataliza la oxidación del agua, pero al parecer los productos con grupos sulfóxidos lo cataliza aun mas.
- La presencia de radicales  $\bullet\text{OH}$  podría estar reaccionando con una parte de los productos de oxidación o con el mismo compuesto inicial durante la oxidación a nivel del pico II.
- Debido a la selectividad de productos generados utilizando platino como electrodo de trabajo, la oxidación electroquímica sobre este material puede ser utilizada para la electrosíntesis selectiva del grupo funcional sulfoxido, que bajo condiciones de reacción convencionales es muy complicado obtener.

## 10. ANEXOS

### 10.1. Anexo 1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas más utilizadas en electroquímica analítica y representa una excelente herramienta de desarrollo debido a que permite caracterizar un sistema electroquímico [28].

Durante una voltamperometría cíclica, un potenciostato aplica una rampa de potencial al electrodo de trabajo para ir cambiando gradualmente el potencial y posteriormente revertir el barrido, regresando al valor de potencial inicial, es decir, el barrido tiene una forma triangular (Ver Figura 45).



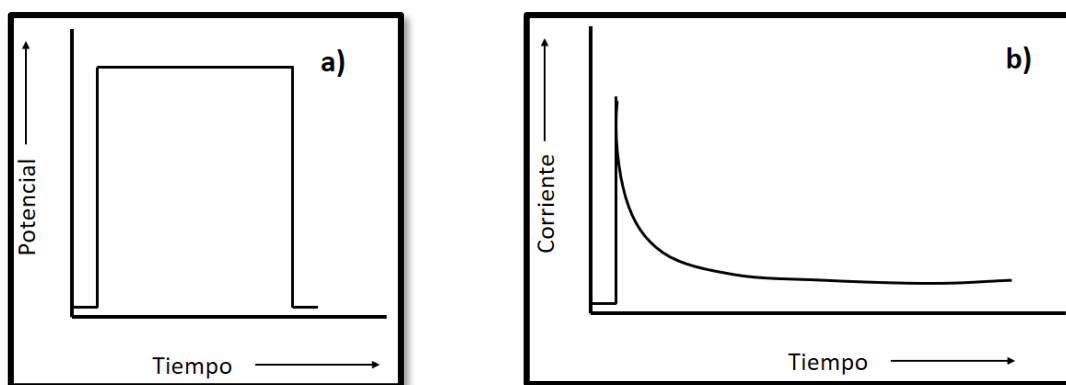
**Figura 45.** Forma del barrido de potencial aplicado durante la voltamperometría cíclica.

Durante el barrido de potencial, el potenciostato mide la corriente generada resultante del potencial aplicado. Estos valores son posteriormente utilizados para graficar el voltamperograma característico (corriente vs potencial aplicado) [28].

## 10.2. Anexo 2. Cronoamperometría

Cuando el pulso de potencial aplicado a un electrodo de trabajo es lo suficientemente largo para producir una reacción electroquímica, la corriente cambia con el tiempo. El estudio de la respuesta de dicha corriente como función del tiempo, se denomina cronoamperometría.

Esta técnica es una herramienta muy útil para el cálculo del coeficiente de difusión y para la investigación de cinéticas de reacción y mecanismos. En la Figura 46 se muestra la forma característica del pulso de potencial aplicado (a) así como la respuesta de corriente generada (b) [28].



**Figura 46.** A) Forma característica del pulso de potencial aplicado durante cronoamperometría. B) Respuesta de corriente obtenida por cronoamperometría.

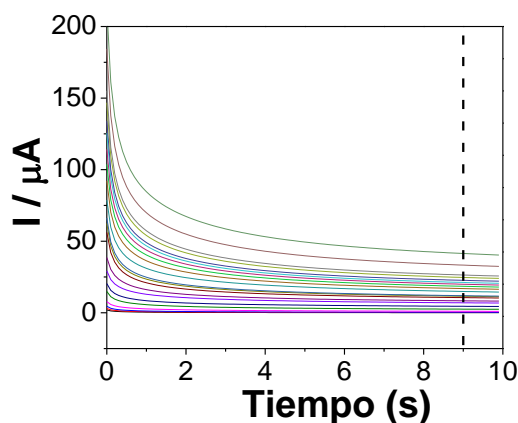
Es importante mencionar que la respuesta de corriente como se observa en la Figura 46-b requiere de condiciones de difusión lineal semi-infinita, es decir, sin agitación en la solución, difusión lineal hacia la superficie del electrodo, una superficie electródica plana y un electrolito soporte para asegurar la ausencia de migración de iones [28].

### 10.3. Anexo 3. Curvas de polarización

Antes de emplear la técnica de coulombimetría fue necesario determinar el potencial a aplicar a cada compuesto azufrado para lograr la electrólisis exhaustiva sobre Pt.

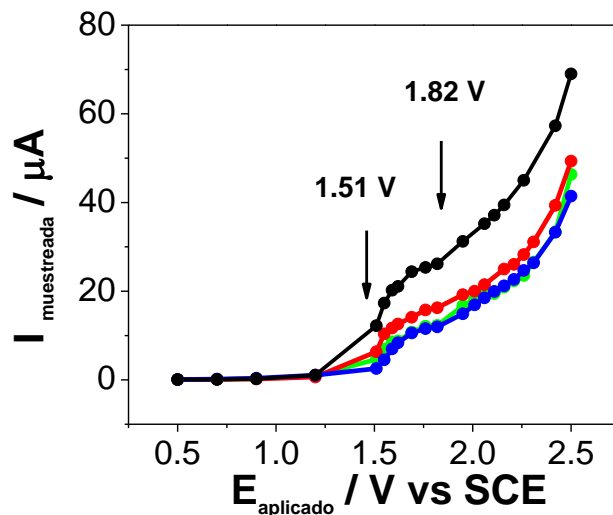
Como fue estudiado en secciones anteriores, cada uno de los compuestos azufrados en estudio genera una respuesta electroquímica sobre platino donde se observan tres picos de oxidación. Para los fines del presente trabajo de investigación se procedió a determinar los potenciales a aplicar para oxidar a las moléculas en estudio a la altura de los picos I y II.

Para realizar lo anterior, se empleó la técnica de cronoamperometría a soluciones 2 mM de cada uno de los compuestos azufrados, aplicando diferentes pulsos de potencial durante diez segundos comprendidos en la ventana de potencial donde aparecen los picos de oxidación. Posteriormente se midió el valor de corriente generada a un tiempo  $t=9$  s. En la Figura 47 se muestran las curvas generadas durante los experimentos de cronoamperometría para el DBT. Cabe mencionar que para los otros dos compuestos se obtuvieron respuestas similares (dato no mostrado).



**Figura 47.** Cronoamperogramas de una solución en acetonitrilo de 0.2 M de  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$  + 2 mM de DBT. Los valores de potencial aplicados fueron 0.5, 0.7, 0.9, 1.2, 1.51, 1.55, 1.59, 1.62, 1.69, 1.76, 1.82, 1.95, 2.01, 2.06, 2.11, 2.16, 2.21, 2.26, 2.31, 2.42 y 2.5 V vs SCE. Los valores de corriente fueron medidos a los 9 segundos como se muestra en el gráfico (línea discontinua).

Con la información obtenida de la Figura 47 se construyeron las curvas de polarización correspondientes al proceso de oxidación de cada uno de los tres compuestos azufrados en estudio. Dichas curvas se muestran en la Figura 48.



**Figura 48.** Curvas de polarización correspondientes a la oxidación de soluciones 2 mM de DBT (azul), MDBT (verde), DMDBT (roja) y mezcla (negra).

En la Figura 48 puede observarse que para el caso de los tres compuestos, se forma un sigmoide en las curvas de polarización en el rango de potencial que va de 1.51 hasta 1.82 V vs SCE que se encuentra señalado por las flechas negras en el gráfico. Dicha sigmoide indica que en ese rango de potencial se llevan a cabo procesos de transferencia electrónica entre la interface electrodo-disolución. Como puede observarse, el rango de potencial en el que se encuentra el sigmoide corresponde con el valor en el que aparece el pico I en el voltamperograma de caracterización de la respuesta electroquímica. Por lo anterior, se determinó que el potencial a utilizar para estudiar la oxidación de los compuestos tanto por separado como en mezcla a la altura del pico I sería de 1.7 V vs SCE.

En el caso del pico II, debido a que no se observa el sigmoide correspondiente en la curva de polarización, se determinó que para estudiar la oxidación de los compuestos problema se tomará como base el valor de potencial de pico como aparecen en los voltamperogramas de la Figura 20. De esta manera, se determinó que el potencial a aplicar para las electrólisis correspondientes a la oxidación a nivel del pico sería de 2.04 V vs SCE.

#### 10.4. Anexo 4. HPLC-MS

La cromatografía líquida de alta resolución es una técnica que consiste fundamentalmente en utilizar presiones elevadas para forzar un disolvente conteniendo analitos de interés a que pase por una columna capilar cuya composición puede variar en función del analito que se desea estudiar para obtener separaciones de gran resolución. En ésta técnica, la separación de los diferentes analitos es resultado de interacciones específicas entre las moléculas de la muestra con la fase móvil y estacionaria, así como las reacciones intermoleculares entre los elementos de la misma muestra.

Las muestras son inyectadas dentro del cromatógrafo en la fase móvil y los componentes migran de acuerdo a las interacciones no covalentes de estos con la columna. Una vez que los componentes son eluidos de la columna, son detectados por diversos tipos de detectores que son utilizados en función de las características de las moléculas que se encuentran en estudio. El espectrómetro de masas es muy utilizado como detector debido a que no solamente proporciona información cualitativa, sino que a su vez nos puede proporcionar información sobre la estructura de las moléculas que están siendo separadas.

De manera general, la espectrometría de masas se basa en la obtención de iones a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa mediante la fragmentación de las mismas. Una vez obtenidos dichos iones, son separados de acuerdo a su carga y masa. De este modo, un cromatograma obtenido mediante HPLC-MS es un gráfico en que se representa la abundancia de los diferentes tipos de iones generados en función de la relación carga / masa de cada uno de ellos.

## 10.5. Anexo 5. Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido se basa en el concepto de coeficiente de partición o de reparto, es decir, cuando un mismo soluto se encuentra disuelto en dos líquidos que no son miscibles entre sí, y éstos se ponen en contacto, el soluto se distribuirá dependiendo de su solubilidad en cada uno de ellos.

Para los fines de éste trabajo de investigación la extracción de las muestras electrolizadas se llevó a cabo como se describe a continuación:

- Con ayuda de un rotavapor, se evaporó el disolvente (acetonitrilo ó acetonitrilo / agua) de las muestras resultantes de electrólisis hasta que solo queden residuos sólidos en el matraz de destilación.
- Se procedió a añadir éter (para disolver los productos de oxidación de interés) y agua (para disolver el electrolito utilizado durante la electrólisis).
- Se separó la fase acuosa con ayuda de un embudo de separación y fue desechada, mientras que la fase orgánica fue llevada nuevamente al rotavapor para evaporar el éter.y concentrar los productos de oxidación en el fondo del matraz
- Nuevamente se añadió éter para redisolver los productos de oxidación.
- Se separó nuevamente la fase acuosa y la fase orgánica fue trasladada a tubos de ensayo para dejar evaporar el éter y finalmente poder recuperar los productos de oxidación para su análisis mediante HPLC-MS.

Cabe mencionar que el mismo procedimiento fue realizado para le extracción de todas las muestras resultantes de electrólisis independientemente de que se hayan realizado en medio anhidro o con un exceso de agua en el sistema.

## 11. BIBLIOGRAFIA

- [1] L. F. Garcés y M. L. Hernández, «La lluvia ácida: un fenómeno fisicoquímico de ocurrencia local,» *Revista Lasallista de Investigación*, vol. 1, pp. 67-72, 2012.
- [2] A. Becerra y E. Méndez, «Degradación de compuestos azufrados presentes en diésel y gasolina: La electroquímica como tecnología alternativa para su remoción,» *Ingeniería y Tecnología*, vol. 2, pp. 9-21, 2010.
- [3] *NORMA OFICIAL MEXICANA: NOM-058-ECOL*, 2001.
- [4] *NORMA OFICIAL MEXICANA: NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI*, 2005.
- [5] *NORMA OFICIAL MEXICANA: NOM-022-SSAI*, 2010.
- [6] S. Lalvani y M. Pata, «Coughlin sulphur removal from coal by electrolysis,» *Fuel*, vol. 62, pp. 427-437, 1983.
- [7] V. Lam , G. Li, C. Song, J. Cheng, C. Fairbridge, R. Hui y J. Zhang, «A review of electrochemical desulfurization technologies for fossil fuels,» *Fuel processing technology*, vol. 98, pp. 30-38, 2012.
- [8] W. Wang, S. Wang , H. Liu y Z. Wang, «Desulfurization of gasoline by a new method of electrochemical catalytic oxidation,» *Fuel*, vol. 86, n° 17, pp. 2747-2753, 2007.
- [9] W. Zhao, W. Xu, S. Zhong y Z. Zong, «Desulfurization of coal by an electrochemical reduction flotation technique,» *journal of China University of Mining and Technology*, vol. 18, pp. 571-574, 2008.
- [10] R. E. Vargas-Balda, «Electrocatalisis de la reacción anódica de transferencia de oxígeno,» *Tesis doctoral, Coordinación de química, Universidad Simón Bolívar, Caracas*, 2011.
- [11] A. Bard y L. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, Austin, Texas: John Wiley & Sons, inc., 2001.
- [12] Z. Alipoor, A. Behrouzifar, S. Rowshanzamir y M. Bazmi, «Electrooxidative desulfurization of a thiophene-containing model fuel using a square wave potentiometry technique,» *Energy & Fuels*, vol. 29, pp. 3292-3301, 2015.
- [13] N. Batina, J. Gui, B. Kahn, C. Lin, F. Lu, J. McCargar, G. Salaita, D. Stern, A. Hubbard, H. Mark y H. Zimmer, «Studies of thiophenes and substituted thiophenes at Platinum (111) electrodes by vibrational spectroscopy and Auger spectroscopy: Monomers, Dimers and Polymers,» *Langmuir*, vol. 5, pp. 588-600, 1989.

- [14] J. Gui, B. Kahn, L. Laguren, C. Lin, F. Lu , G. Salaita, D. Stern y T. Hubbard, «Comparison of vacuum-annealed and electrochemically cycled electrodes in adsorption and electrocatalysis: Aromatic compounds at platinum (111) and polycrystalline platinum,» *Langmuir*, vol. 5, pp. 819-828, 1989.
- [15] J. Gui, D. Stern, F. Lu y T. Hubbard, «Surface chemistry of five membered heteroaromatics at Pt (111) electrodes studied by EELS, LEED, Auger spectroscopy and electrochemistry: furan, pyrrole and thiophene,» *Journal of electroanalytical chemistry*, vol. 305, pp. 37-55, 1991.
- [16] M. Hourani, «Desulfurization of thiophene by electrochemical perturbation,» *Journal of electroanalytical chemistry*, vol. 368, pp. 139-142, 1994.
- [17] B. Gates y H. Topsøe, «Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities and the importance of 4-Methyldibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene,» *Polyhedron*, vol. 16, pp. 3213-3217, 1997.
- [18] A. Becerra-Córdoba, «Estudio del mecanismo de oxidación electroquímica del dibenzotiofeno sobre superficies de carbono en mezclas CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O,» *Tesis de licenciatura, Departamento de Química General, Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla*, 2016.
- [19] E. Méndez-Albores, M. A. González-Fuentes, M. M. Dávila-Jimenez y F. J. González, «Role of water in the formation of sulfoxide and sulfone derivatives during the electrochemical oxidation of dibenzothiophene in acetonitrile,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 751, pp. 7-14, 2015.
- [20] Instituto Argentino del petróleo, «Guía de Recomendaciones para proteger el medio ambiente durante el desarrollo y la exploración y explotación de hidrocarburos,» [En línea]. Available: [www.cricyt.edu.ar/enciclopedia/terminos/ContamPetr.htm](http://www.cricyt.edu.ar/enciclopedia/terminos/ContamPetr.htm). [Último acceso: 15 Enero 2018].
- [21] K. O. Blumberg, M. P. Walsh y C. Pera, «Gasolina y Diésel de bajo Azufre: La Clave Para Disminuir Las Emisiones Vehiculares,» Fundación Hewlett, 21 Mayo 2003. [En línea]. Available: [https://www.theicct.org/sites/default/files/Bajo\\_Azufre\\_ICCT\\_2003.pdf](https://www.theicct.org/sites/default/files/Bajo_Azufre_ICCT_2003.pdf). [Último acceso: 15 Enero 2018].
- [22] R. Rodríguez Lara, J. R. Gasca Ramírez, L. L. Díaz Gutiérrez, M. E. Palmerín Ruiz y L. A. Melgarejo Flores, «Proyecto F. 61157.02.005 "Factores de Combustión para los Diferentes Tipos de Combustibles Fósiles que se consumen en México",» Instituto Mexicano del Petróleo, México, 2014.
- [23] B. Theodore, H. LeMay, B. E. Bursten y J. R. Burdge, *Química la ciencia central*, México:

Prentice Hall, 1993.

- [24] M. Geller, L. Ntziachristos, A. Mamakos, Z. Samaras, D. Schmitz, J. Froines y C. Sioutas, «Physicochemical and redox characteristics of particulate matter (PM) emitted from gasoline and diesel passenger cars,» *Atmospheric environment*, vol. 40, pp. 6988-7004, 2006.
- [25] R. Bachman, A. Johnson y R. Edyvean, «Biotechnology in the petroleum industry: An overview,» *International biodegradation and biodeterioration*, vol. 86, pp. 225-237, 2014.
- [26] A. Alcon, V. Santos, A. Martín, P. Yustos y F. García, «Biodesulfurization of DBT with *Pseudomonas putida* CECT5279 by resting cells: influence of cell growth time on reducing equivalent concentration and HpaC activity,» *Biochemical engineering journal*, vol. 26, pp. 168-175, 2005.
- [27] S. Bathia y D. Sharma, «Biodesulfurization of dibenzothiophene, its alkylated derivatives and crude oil by newly isolated strain *Pantoea agglomerans* D23W3,» *Biochemical engineering journal*, vol. 50, pp. 104-109, 2010.
- [28] Princeton Applied Research, «A review of techniques for electrochemical analysis,» [En línea]. Available: [www.princetonappliedresearch.com](http://www.princetonappliedresearch.com). [Último acceso: 27 Julio 2017].
- [29] K. Viera, D. Zapien, M. Soriaga y A. Hubbard, «Analysis of products from reactions of chemisorbed monolayers at smooth platinum electrodes: electrochemical hydrodesulfurization of thiophenol derivatives,» *Analytical Chemistry*, vol. 58, pp. 2968-2975, 1986.
- [30] H. W. Sternberg, C. L. Delle Donne y I. Wender, «Similarity between the electrochemical elimination of sulphur from coal and from dibenzothiophene,» *Fuel*, vol. 47, p. 219, 1968.
- [31] C. Díaz Oliva, «Universidad Autónoma de Madrid,» 2010. [En línea]. Available: <https://www.uam.es/docencia/reyero00/docs/catalisis.pdf>. [Último acceso: 24 Enero 2018].
- [32] J. Cedrón, V. Landa y J. Robles, «Química General,» 2011. [En línea]. Available: <http://corinto.pucp.edu.pe/quimicageneral/contenido/27-catalisis.html>. [Último acceso: 25 Enero 2018].
- [33] N. Alonso Vante, B. R. Scharifker, J. L. Gautier, O. P. Márquez y S. Das Neves, *Electroquímica y Electrocatalisis Volumen 1a*, Buenos Aires: Nicolás Alonso-Vante, 2003.
- [34] C. E. Barrera-Díaz, *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*, México: Reverté ediciones, 2014].
- [35] Lenntech, «Lenntech.es,» Lenntech BV, 1993. [En línea]. Available: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/pt.htm>. [Último acceso: 28 Enero 2018].
- [36] G. Bontempelli, F. Magno y G.-A. Mazzocchin, «Cyclic and A. C. voltammetric study on

dibenzothiophene in acetonitrile medium,» *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 43, pp. 377-385, 1973.

- [37] J. Viades, «Fenómenos de Superficie: Adsorción,» 12 Marzo 2013. [En línea]. Available: [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3.Fenomenossuperficiales.Adsorcion\\_23226.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3.Fenomenossuperficiales.Adsorcion_23226.pdf). [Último acceso: 27 Junio 2017].
- [38] A. Becerra Córdoba, Estudio del mecanismo de oxidación electroquímica del dibenzotiofeno sobre superficies de carbono en mezclas CH<sub>3</sub>CN H<sub>2</sub>O, Puebla: Tesis de licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2016.
- [39] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, «Ficha de seguridad internacional de Antraceno,» [En línea]. Available: <http://www.insumos-labcentral.unlu.edu.ar/sites/www.insumos-labcentral.unlu.edu.ar/files/site/Antraceno.pdf>. [Último acceso: 02 Marzo 2018].
- [40] Merck KGAA, «Safety Data Sheet for Dibenzotiofeno 820409,» [En línea]. Available: [http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-MX-Site/es\\_ES/-/MXN/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA\\_CHEM-820409&Origin=PDP](http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-MX-Site/es_ES/-/MXN/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA_CHEM-820409&Origin=PDP). [Último acceso: 02 Marzo 2018].