



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla



Facultad de Ciencias Químicas

“Análisis de la oxidación electroquímica de dibenzotiofeno sulfóxido y dibenzotiofeno sulfona sobre superficies de carbón y platino”

Noviembre 2020

**Tesis presentada para obtener el grado de:
Licenciado en Químico Farmacobiólogo**

Presenta:

José Antonio Valencia Pérez

Director de tesis:

Dr. Miguel Angel González Fuentes

Asesor de tesis:

Dra. Erika Méndez Albores



Puebla, Pue. a 15 de Noviembre de 2018

**C. VALENCIA PÉREZ JOSÉ ANTONIO
P R E S E N T E**

Toda vez que se cuenta con la aprobación del Coordinador del Área de Físico-Matemáticas,

DR. MIGUEL ANGEL GONZALEZ FUENTES, Director de Tesis,

DRA. ERIKA MENDEZ ALBORES, Asesor,

se le comunica la autorización de su anteproyecto de tesis denominado:

**"Análisis de la oxidación electroquímica de dibenzotiofeno sulfóxido y
dibenzotiofeno sulfona sobre superficies de carbón y platino"**

Y con esta fecha se registra en los archivos de la Dirección de esta Facultad,
para los fines legales a los que haya lugar

Atentamente

"Pensar bien para vivir mejor"

**DR. JORGE RAÚL CERNA CORTEZ
DIRECTOR**





Dr. Jorge Raúl Cerna Cortez

Director de la Facultad de Ciencias Químicas

P R E S E N T E

Por este medio, la Comisión Revisora de Tesis conformada por el Dr. Adrián Apolinar Hernández Santiago, la Dra. Fabiola Gabriela Nieto Caballero y la Dra. Alia Méndez Albores, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada **“Análisis de la oxidación electroquímica de dibenzotiofeno sulfóxido y dibenzotiofeno sulfona sobre superficies de carbón y platino”**, que presenta el estudiante **José Antonio Valencia Pérez**, para obtener el grado de Licenciado en Químico Farmacobiólogo.

Se extiende la presente a los doce días del mes de noviembre del año dos mil veinte.

A T E N T A M E N T E

Dr. Adrián Apolinar Hernández Santiago

Dra. Fabiola Gabriela Nieto Caballero

Dra. Alia Méndez Albores

Agradecimientos

La culminación de este arduo trabajo no hubiese sido posible sin el apoyo y participación de personas e instituciones, por esta razón, quiero utilizar este espacio para expresarles mis agradecimientos.

Por su disponibilidad y apoyo como comisión revisora de tesis y su participación como jurado, quiero agradecer a los doctores:

Dr. Adrián Apolinar Hernández Santiago

Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP

Dra. Fabiola Gabriela Nieto Caballero

Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP

Dra. Alia Méndez Albores

Instituto de Ciencias ICUAP de la BUAP

Quiero agradecer a las instituciones y profesores que favorecieron la realización de este proyecto, en especial al cuerpo académico Química-Biofísica Molecular, por permitirme el acceso a las instalaciones del laboratorio en las cuales se desarrolló este trabajo de tesis.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Erika Méndez Albores, asesora de esta tesis, por su confianza, paciencia y apoyo incondicional durante todo este proceso, por cada una de sus valiosas aportaciones que enriquecieron este trabajo y por la disponibilidad de su tiempo siempre que fue necesario.

Quiero agradecer de manera especial al Dr. Miguel Ángel González Fuentes, por la confianza brindada para realizar esta tesis de licenciatura bajo su dirección. Por su inagotable paciencia, por permitirme expresar mis ideas con libertad y su capacidad para guiar las mismas en todo momento, por su tiempo y por compartir conmigo sus conocimientos. También debo agradecer su amabilidad y generosidad, cualidades que destacan en pocas personas. Gracias por ser un amigo y un ejemplo a seguir.

También quiero extender mi agradecimiento a mi amigo y colega David Sánchez, por su apoyo y paciencia, por cada una de las conversaciones que tuvieron lugar en el laboratorio y que redundaron en un crecimiento benéfico a nivel científico y personal.

También quiero agradecer a mi novia Adriana González, una persona excepcional y admirable, que además de brindarme su amor y cariño, me ha ofrecido su apoyo incondicional, gracias por tu paciencia y comprensión durante la realización de este trabajo.

Y, por supuesto, el agradecimiento más profundo y sentido va para toda mi familia. Sin su apoyo y colaboración, esto habría sido imposible de realizar. Pero en especial, quiero agradecer a mi madre, María Andrea Yolanda, porque ha sido y seguirá siendo mi mayor inspiración, por su ejemplo de lucha y honestidad; a mi hermano José Francisco, por ser un ejemplo de valentía y generosidad; a mi tía María Asunción y a mi prima María del Rocío, por brindarme grandes herramientas que son indispensables para el desempeño académico. ¡Gracias a cada uno de ustedes por ser un ejemplo de superación!



SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

“La química nos une”

otorga el presente

Reconocimiento

José A. Valencia Pérez, Miguel A. González Fuentes, Erika Méndez Albores, Alia Méndez Albores, Adrián A. Hernández Santiago

por haber obtenido **Mención Honorífica** en el
Concurso Nacional de Carteles Estudiantiles
con el trabajo titulado

“Estudio mecanístico de la oxidación electroquímica de dibenzotiofeno sulfóxido sobre carbón vítreo”

54º Congreso Mexicano de Química
38º Congreso Nacional de Educación Química
29 de septiembre al 3 de octubre
Puebla, México, 2019


Dra. María del Jesús Rosales Hoz
Presidente Nacional
Sociedad Química de México, A.C.


Dr. Ignacio González Martínez
Presidente de Congresos

RESUMEN

La implementación de los métodos electroquímicos como una alternativa viable en los procesos de desulfuración, hace necesario el estudio fundamental del comportamiento electroquímico de compuestos organoazufrados modelos como el dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO) y el dibenzotiofeno sulfona (DBTO₂). Por esta razón, en este trabajo de tesis se muestra el estudio básico mecanístico realizado a estos compuestos organoazufrados sobre electrodos de carbón y platino en un medio orgánico anhidro y en un medio orgánico-agua. El estudio electroquímico realizado por voltamperometría cíclica a estas dos moléculas azufradas demostró que el DBTO presenta dos picos de oxidación a 1.9 V y 2.3 V vs SCE sobre carbón, mientras que sobre platino solamente se pudo observar uno de ellos a 2.2 V vs SCE. Por su parte, el DBTO₂ presenta una sola señal de oxidación electroquímica localizada a 2.3 V vs SCE sobre carbón, mientras que, sobre platino, esta misma señal se localiza a 2.5 V vs SCE. Este estudio también permitió determinar que, el electrodo de carbón puede ser empleado para monitorear la oxidación de estos compuestos durante las electrólisis programadas; esto debido a la superficie cristalina que posee. El cálculo del número de electrones transferidos durante la oxidación electroquímica de DBTO, fue de un electrón para el primer pico y de dos electrones para el segundo pico determinados por voltamperometría cíclica y cronoamperometría, respectivamente. Para el DBTO₂, el número de electrones calculados fue de cinco, determinado también por ambas técnicas. Por otra parte, los estudios realizados variando la velocidad de barrido y la concentración de los compuestos organoazufrados permitió proponer el mecanismo EC de oxidación de estos compuestos. Así mismo, la adición de diversas concentraciones de agua al sistema permitió determinar la concentración óptima a la cual pueden verse favorecidas las reacciones de oxidación de los compuestos organoazufrados de interés para convertirlas a especies más polares como son sus respectivos sulfóxidos y sulfonas. La información recopilada en cada etapa fue fundamental para promover la oxidación exhaustiva de cada molécula sobre las superficies de carbón y platino y su posterior caracterización por HPLC-MS.

ÍNDICE GENERAL

Índice de tablas	III
Índice de figuras	III
Lista de símbolos y abreviaturas	VIII
Objetivos	1
Objetivo general	1
Objetivos específicos	1
Hipótesis	1
1. Introducción	2
2. Marco teórico	4
2.1 Contaminación atmosférica causada por emisiones de SO_2	4
2.2 Métodos de desulfuración de hidrocarburos	8
2.2.1 Métodos físicos	9
2.2.2 Métodos biológicos	11
2.2.3 Métodos químicos	14
2.2.3.1 Hidrodesulfuración catalítica	14
2.2.3.2 Desulfuración oxidativa	17
2.2.3.3 Desulfuración electroquímica	19
2.3 Conceptos básicos de la oxidación electroquímica	21
2.3.1 Oxidación electroquímica directa	21
2.3.2 Oxidación electroquímica indirecta	22
2.3.3 Conformación de un sistema electroquímico	23
2.3.4 Tipos de reversibilidad	26
2.3.4.1 Reversibilidad química	26
2.3.4.2 Reversibilidad termodinámica	26
2.3.4.3 Reversibilidad electroquímica	26
2.3.5 Procesos químicos asociados a la transferencia de electrones	28
Reacción electroquímica seguida por una reacción química (EC)	30
Reacción electroquímica seguida por una reacción catalítica (EC')	30
Reacción química seguida por una reacción electroquímica (CE)	31
2.3.6 Electrodos comúnmente empleados para estudios mecanísticos	32
2.3.6.1 Carbono	32
2.3.6.2 Platino	34
2.3.7 Procesos de adsorción sobre el electrodo	36
3. Metodología	38
3.1 Reactivos y materiales	39
3.2 Caracterización electroquímica de la oxidación del DBTO y DBTO_2	39
3.3 Efecto del ciclado de potencial	41
3.4 Estudio mecanístico	42
3.4.1 Cálculo del número de electrones transferidos	42
3.4.2 Efecto de la velocidad de barrido, concentración del analito y concentración de agua	44

3.4.3	Electrólisis exhaustiva del DBTO y DBTO ₂	45
4.	Resultados y discusión	47
4.1	Caracterización electroquímica de DBTO y DBTO ₂ sobre carbón vítreo y platino	47
4.1.1	Oxidación del DBTO	48
4.1.2	Oxidación del DBTO ₂	49
4.2	Efecto del ciclado de potencial en la oxidación de DBTO y DBTO ₂ sobre electrodos de carbón vítreo y platino	51
4.2.1	Ciclado en disoluciones de DBTO	52
4.2.2	Ciclado en disoluciones de DBTO ₂	54
4.3	Estudio mecanístico de la oxidación del DBTO y DBTO ₂ sobre carbón vítreo	57
4.3.1	Cálculo del número de electrones	57
4.3.1.1	Por voltamperometría cíclica	57
4.3.1.2	Por cronoamperometría	60
4.3.2	Efecto de la velocidad de barrido sobre la respuesta electroquímica de los compuestos azufrados	62
4.3.3	Efecto de la concentración de los compuestos azufrados sobre su respuesta electroquímica	67
4.3.4	Influencia de la concentración de H ₂ O sobre la respuesta electroquímica de oxidación de los compuestos azufrados	69
4.4	Electrólisis del DBTO y DBTO ₂ sobre electrodos de carbón y platino	72
4.4.1	Electrólisis de los compuestos azufrados sobre carbón en ausencia de agua	72
4.4.2	Electrólisis de los compuestos azufrados sobre platino en ausencia de agua	75
4.4.3	Electrólisis de los compuestos azufrados sobre carbón en presencia de agua	78
4.4.4	Electrólisis de los compuestos azufrados sobre platino en presencia de agua	80
4.5	Análisis de los productos de oxidación por cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas	83
5.	Conclusiones	87
6.	Anexos	89
6.1	Técnicas electroquímicas	89
6.1.1	Clasificación de las técnicas electroquímicas	89
6.1.2	Voltamperometría Cíclica	90
6.2	Limpieza de los electrodos de carbón y platino	92
6.2.1	Pulido de los electrodos de disco de carbón y platino	92
6.2.2	Lavado de la malla de platino	92
6.3	Separación de los productos de oxidación mediante una extracción líquido – líquido	93
7.	Bibliografía	96

Índice de tablas

Tabla 1. Principales contaminantes atmosféricos _____	4
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los principales compuestos azufrados presentes en el petróleo. _____	8
Tabla 3. Actividad específica de la BDS presentada por diversos sistemas [30] _____	13
Tabla 4. Reactivos empleados en este trabajo de tesis _____	39
Tabla 5. Comparación estructural entre DBTO, DBTO ₂ y ANT _____	58
Tabla 6. Número de electrones transferidos en la oxidación de DBTO y DBTO ₂ 2 mM, calculados por voltamperometría cíclica sobre un electrodo de carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro _____	60
Tabla 7. Número de electrones transferidos en la oxidación de DBTO y DBTO ₂ 2 mM, calculados por cronoamperometría sobre un electrodo de carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro _____	61
Tabla 8. Porcentaje de disminución de la corriente de pico después de electrolizar DBTO y DBTO ₂ 2 mM sobre carbón y platino aplicando diferentes potenciales por 30 minutos en ausencia de agua. _____	78
Tabla 9. Porcentaje de disminución de la corriente de pico después de electrolizar DBTO y DBTO ₂ 2 mM sobre carbón y platino aplicando diferentes potenciales por 30 minutos en presencia de agua. _____	82

Índice de figuras

Figura 1. Fuentes de contaminación ambiental que generan SOx. Adaptado de la referencia [20]. _____	5
Figura 2. Compuestos azufrados presentes en los combustibles fósiles. Elaboración propia. _____	7
Figura 3. Clasificación de metodologías de desulfuración de hidrocarburos. Adaptado de la referencia [21]. _____	9
Figura 4. Representación esquemática de una matriz adsorbente. Adaptado de la referencia [24]. _____	10
Figura 5. Mecanismo de biodesulfuración 4s del DBT sin rotura de enlaces Carbono – Carbono [29]. _____	12
Figura 6. Representación 3D de la estructura química del 4,6-dimetildibenzotiofeno: (A) Vista frontal de la molécula, (B) vista inferior que muestra el impedimento estérico ejercido por los grupos metilo. Elaboración propia. _____	15
Figura 7. Mecanismo de hidrodesulfuración del DBT a 300 °C y 102 atm en presencia de CoMo/Al ₂ O ₃ [7]. _____	16
Figura 8. Productos de la oxidación de compuestos organoazufrados. Grupo sulfóxido (A) y grupo sulfona (B). Elaboración propia. _____	17
Figura 9. Sistema electroquímico dividido que se emplea para separar las reacciones de oxidación (ánodo) de las de reducción (cátodo) en un proceso de electrólisis. Elaboración propia. _____	20

Figura 10. Oxidación electroquímica directa de una especie A. Adaptado de la referencia [50].	21
Figura 11. Oxidación electroquímica indirecta de una especie A. Adaptado de la referencia [50].	22
Figura 12. Fenómenos generales considerados en una reacción electroquímica $O + ne \rightleftharpoons R$. Adaptado de la referencia [56].	24
Figura 13. Representación de una celda electroquímica de 3 electrodos. Elaboración propia.	25
Figura 14. Modelos de transferencia de masa. (A) Difusión, (B) migración y (C) convección. Adaptado de la referencia [49].	28
Figura 15. Algunos de los posibles mecanismos de reacción que tienen lugar después de la oxidación de RX. Adaptado de la referencia [56].	29
Figura 16. Representación de la estructura cristalina del carbón vítreo. Adaptado de las referencias [62, 68].	33
Figura 17. Representación de la estructura cristalina del platino (A) y algunas de las presentaciones en las que se comercializa: malla (B) y alambre (C). Adaptado de la referencia [68]	35
Figura 18. Esquemización de un fenómeno de adsorción química en el que se da la formación de una monocapa. Elaboración propia.	37
Figura 19. Esquema de trabajo general realizado en este proyecto de tesis.	38
Figura 20. Componentes generales empleados para ensamblar el sistema electroquímico usado en esta tesis.	40
Figura 21. Placa de carbón vítreo empleado para analizar la superficie por AFM antes y después del ciclado del DBTO ₂ .	42
Figura 22. Materiales de electrodo empleados en los experimentos de electrólisis. Malla de Pt (A) y fieltro de carbón (B)	45
Figura 23. Voltamperogramas correspondientes a C ₁₆ H ₃₆ NPF ₆ 0.1 M en CH ₃ CN anhidro sobre: carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro (A) y platino de 1.5 mm de diámetro (B), a una velocidad de barrido de 100 mV s ⁻¹ , iniciando en sentido anódico.	47
Figura 24. Voltamperogramas correspondientes a la oxidación de DBTO 2 mM en CH ₃ CN anhidro + C ₁₆ H ₃₆ NPF ₆ 0.1 M sobre: carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro (A) y platino de 1.5 mm de diámetro (B), a una velocidad de barrido de 100 mV s ⁻¹ , iniciando en sentido anódico.	48
Figura 25. Voltamperogramas correspondientes a la oxidación del DBTO ₂ 2 mM en CH ₃ CN anhidro + C ₁₆ H ₃₆ NPF ₆ 0.1 M sobre: carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro (A) y platino de 1.5 mm de diámetro (B), a una velocidad de barrido de 100 mV s ⁻¹ , iniciando en sentido anódico.	50
Figura 26. Voltamperogramas correspondientes al ciclado del DBTO 2 mM en CH ₃ CN anhidro + C ₁₆ H ₃₆ NPF ₆ 0.1 M en una ventana de potencial de: -1.0 a 2.3 V vs SCE (A); -1.0 a 3.0 V vs SCE (B) a una velocidad de barrido de 100 mV s ⁻¹ , sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro Los insertos corresponden a una ampliación de las figuras alrededor del pico de oxidación.	52
Figura 27. Voltamperogramas correspondientes al ciclado del DBTO 2 mM en CH ₃ CN anhidro + C ₁₆ H ₃₆ NPF ₆ 0.1 M en una ventana de potencial de: -1.0 a 2.5 V vs SCE a una velocidad de barrido de 100 mV s ⁻¹ , sobre platino de 1.5 mm de diámetro. El inserto corresponde a una ampliación de la figura alrededor del pico de oxidación.	53
Figura 28. Voltamperogramas correspondientes al ciclado del DBTO ₂ 2 mM en CH ₃ CN anhidro + C ₁₆ H ₃₆ NPF ₆ 0.1 M en una ventana de potencial de: -1.0 a 2.7 V vs SCE, a una	

velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} , sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro. El inserto corresponde a una ampliación de la figura alrededor del pico de oxidación.	54
Figura 29. Imágenes de AFM de la placa de carbón vítreo antes (A) y después (B) del ciclado en disolución de DBTO_2 .	55
Figura 30. Voltamperogramas correspondientes al ciclado del DBTO_2 2 mM en CH_3CN anhidro + $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ 0.1 M en una ventana de potencial de: -1.0 a 3.0 V vs SCE a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} , sobre platino de 1.5 mm de diámetro. El inserto corresponde a una ampliación de la figura alrededor del pico de oxidación.	56
Figura 31. Voltamperogramas cíclicos para DBTO 2 mM (A) y DBTO_2 2mM (B) vs antraceno 2 mM en CH_3CN anhidro + $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ 0.1 M, sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro, a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} .	58
Figura 32. Cronoamperogramas para DBTO (A) y DBTO_2 (B) 2 mM, en CH_3CN anhidro + $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ 0.1 M, sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro. El inserto en la figura (A) corresponde a una ampliación del cronoamperograma a un tiempo de 8 s.	61
Figura 33. Voltamperogramas correspondientes a DBTO 2 mM en CH_3CN anhidro + $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ 0.1 M en una ventana de potencial de: -1.0 a 2.23 V vs SCE (A); -1.0 a 3.0 V vs SCE (B), sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro a diferentes velocidades de barrido. Los insertos corresponden a una ampliación de la figura alrededor del pico de oxidación.	62
Figura 34. Dependencia de la intensidad de corriente eléctrica de los picos $\text{P}_{1,\text{DBTO}}$ (A) y $\text{P}_{2,\text{DBTO}}$ (B), con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.	63
Figura 35. Variación del potencial de pico con respecto al logaritmo de la velocidad de barrido (A y B) y dependencia de la amplitud de pico medio respecto a la velocidad de barrido (C y D) a nivel de: $\text{P}_{1,\text{DBTO}}$ (A y C) y $\text{P}_{2,\text{DBTO}}$ (B y D), para la oxidación de DBTO 2 mM en CH_3CN anhidro + $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ 0.1 M, sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro.	64
Figura 36. Voltamperogramas correspondientes a DBTO_2 2 mM en CH_3CN anhidro + $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ 0.1 M en una ventana de potencial de: -1.0 a 3.0 V vs SCE sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro a diferentes velocidades de barrido (A); dependencia de la intensidad de corriente eléctrica del pico $\text{P}_{1,\text{DBTO}_2}$ con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (B). El inserto en la figura (A) corresponde a una ampliación de la figura alrededor del pico de oxidación.	65
Figura 37. Variación del potencial de pico con respecto al logaritmo de la velocidad de barrido (A) y dependencia de la amplitud de pico medio con respecto a la velocidad de barrido (B), para la oxidación de DBTO_2 2 mM en CH_3CN anhidro + $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ 0.1 M, sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro.	66
Figura 38. Voltamperogramas correspondientes a diferentes concentraciones de DBTO (A) y DBTO_2 (B) en CH_3CN anhidro + $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ 0.1 M, sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro, a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} empleando una ventana de potencial de: -1.0 a 2.7 V vs SCE. Los insertos corresponden a una ampliación de la figura alrededor del pico de oxidación.	67
Figura 39. Variación de la corriente del primer pico (A y B) con respecto a la concentración de DBTO (A) y DBTO_2 (B); dependencia del potencial del primer pico (C y D) con respecto al logaritmo de la concentración de DBTO (A) y DBTO_2 (B) sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro.	68
Figura 40. Voltamperogramas correspondientes a DBTO (A) y DBTO_2 (B) 2 mM en CH_3CN anhidro + $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{BF}_4$ 0.1 M en presencia de diferentes concentraciones de H_2O , sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro, a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} .	

s ⁻¹ , empleando una ventana de potencial de: -1.0 a 2.7 V vs SCE. Los insertos corresponden a una ampliación de la figura alrededor del pico de oxidación. _____	70
Figura 41. Dependencia de la corriente (A y B) y el potencial del primer pico (C y D) en la oxidación de DBTO (A y C) y DBTO ₂ (B y D), con respecto a la concentración de agua en el sistema. Los insertos en (A y B) corresponden a los respectivos gráficos presentados en escalas que permiten un mejor análisis. _____	71
Figura 42. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a DBTO 2 mM en CH ₃ CN anhidro + C ₈ H ₂₀ BF ₄ 0.1 M sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro antes y después de ser electrolizado sobre fieltro de carbón de 8.0 x 3.5 mm ² por 30 minutos a 2.02 V (A) y 2.45 V (B) vs SCE. _____	73
Figura 43. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a DBTO ₂ 2 mM en CH ₃ CN anhidro + C ₈ H ₂₀ BF ₄ 0.1 M sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro antes y después de ser electrolizado sobre fieltro de carbón de 8.0 x 3.5 mm ² por 30 minutos a 2.45 V vs SCE. _____	74
Figura 44. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a DBTO 2 mM en CH ₃ CN anhidro + C ₈ H ₂₀ BF ₄ 0.1 M sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro, antes y después de ser electrolizado sobre una malla de Pt de 8.0 x 3.5 mm ² por 30 minutos a 2.02 V (A) y 2.45 V (B) vs SCE. _____	75
Figura 45. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a DBTO ₂ 2 mM en CH ₃ CN anhidro + C ₈ H ₂₀ BF ₄ 0.1 M sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro, antes y después de ser electrolizado sobre una malla de Pt de 8.0 x 3.5 mm ² por 30 minutos a 2.45 V vs SCE. _____	77
Figura 46. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a DBTO 2 mM en CH ₃ CN + C ₈ H ₂₀ BF ₄ 0.1 M en presencia de H ₂ O 3.1 M, sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro antes y después de ser electrolizado sobre fieltro de carbón de 8.0 x 3.5 mm ² por 30 minutos a 2.02 V (A) y 2.45 V (B) vs SCE. _____	79
Figura 47. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a DBTO ₂ 2 mM en CH ₃ CN anhidro + C ₈ H ₂₀ BF ₄ 0.1 M en presencia de H ₂ O 3.1 M, sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro antes y después de ser electrolizado sobre fieltro de carbón de 8.0 x 3.5 mm ² por 30 minutos a 2.45 V vs SCE. _____	80
Figura 48. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a DBTO 2 mM en CH ₃ CN anhidro + C ₈ H ₂₀ BF ₄ 0.1 M en presencia de H ₂ O 3.1 M, sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro antes y después de ser electrolizado sobre una malla de Pt de 8.0 x 3.5 mm ² por 30 minutos a 2.02 V (A) y 2.45 V (B) vs SCE. _____	81
Figura 49. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a DBTO ₂ 2 mM en CH ₃ CN anhidro + C ₈ H ₂₀ BF ₄ 0.1 M en presencia de H ₂ O 3.1 M sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro, antes y después de ser electrolizado sobre una malla de Pt de 8.0 x 3.5 mm ² por 30 minutos a 2.45 V vs SCE. _____	82
Figura 50. Cromatogramas obtenidos a partir de los productos de oxidación generados durante la electrólisis de DBTO 2 Mm, en CH ₃ CN + C ₈ H ₂₀ BF ₄ 0.1 M, aplicando un potencial de 2.02 V vs SCE (A) y 2.45 V vs SCE (B) sobre fieltro de carbón por 30 minutos. _____	84
Figura 51. Cromatograma obtenido a partir de los productos de oxidación generados durante la electrólisis de DBTO ₂ 2 mM, en CH ₃ CN + C ₈ H ₂₀ BF ₄ 0.1 M, aplicando un potencial de 2.45 V vs SCE sobre fieltro de carbón por 30 minutos. _____	85
Figura 52. Clasificación de las técnicas electroquímicas [54]. _____	90
Figura 53. Voltamperograma típico de un sistema redox. Elaboración propia. _____	91
Figura 54. Electrodo de disco de carbón vítreo. _____	92
Figura 55. Remanentes sólidos obtenidos a partir de la primera destilación. _____	93

Figura 56. Embudo de separación que contiene la muestra electrolizada en una mezcla 1 -1 Eter Etílico – Agua. _____	94
Figura 57. Remanentes solidos obtenidos _____	95

Lista de símbolos y abreviaturas

4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
4-MDBT	4-Metildibenzotiofeno
AFM	Microscopía de fuerza atómica
AE	Actividad específica de desulfuración
ANT	Antraceno
BDS	Biodesulfuración
BNT	Benzonaftotiofeno
BT	Benzotiofeno
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
DBT	Dibenzotiofeno
DBTO	Dibenzotiofeno sulfóxido
DBTO₂	Dibenzotiofeno sulfona
DNT	Dinaftotiofeno
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
EPA	Environmental Protection Agency
HBP	2-hidroxibifenilo
HDS	Hidrodesulfuración
HPBS	2-hidroxibifenil-2-sulfinato
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
IR	Espectroscopia infrarroja
MCP	Polímeros de coordinación microporosos
OMG	Organismos modificados genéticamente
OMS	Organización Mundial de la Salud
PM₁₀	Partículas en suspensión con un diámetro inferior a 10 µm
ROS	Especies reactivas de oxígeno

R-SH	Compuestos orgánicos azufrados
SCE	Saturated calomel electrode
SO_x	Óxidos de azufre
UV	Ultra-violeta
VC	Voltamperometría cíclica
VELH	Velocidad espacial de líquido por hora

Objetivos

Objetivo general

Analizar el comportamiento electroquímico de dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO) y dibenzotiofeno sulfona (DBTO₂) sobre superficies de carbón y platino en un medio orgánico y en una mezcla orgánico-agua

Objetivos específicos

- Determinar el potencial de oxidación del DBTO y del DBTO₂ sobre electrodos de carbón vítreo y platino empleando la técnica de voltamperometría cíclica.
- Estudiar el efecto de la velocidad de barrido y de la concentración sobre el comportamiento electroquímico del DBTO y del DBTO₂ mediante voltamperometría cíclica.
- Estimar el número de electrones transferidos durante la oxidación del DBTO y del DBTO₂ por dos métodos: voltamperometría cíclica y cronoamperometría.
- Evaluar el efecto en la oxidación del DBTO y del DBTO₂ con diferentes concentraciones de agua en el medio orgánico.
- Oxidar electroquímicamente el DBTO y el DBTO₂ mediante cronocoulombimetría sobre superficies de carbón y platino.
- Caracterizar los productos de oxidación del DBTO y DBTO₂ mediante HPLC-MS.

Hipótesis

La presencia de agua en el medio de reacción favorece la oxidación electroquímica de DBTO y DBTO₂ sobre electrodos de carbón y platino en acetonitrilo/agua a especies más polares.

1. Introducción

La segunda revolución industrial dio pauta a grandes transformaciones gracias a la implementación de nuevos avances tecnológicos y a la sustitución de fuentes de energía arcaicas por el carbón, la electricidad y los hidrocarburos. Sin embargo, toda la industrialización se vio acompañada de una serie de problemas ambientales potenciados por diversos factores como el crecimiento poblacional, el empleo de vehículos de combustión interna y el rápido desarrollo económico [1].

En décadas recientes, el uso descontrolado del petróleo y sus derivados, sumado a la actividad industrial y otras actividades humanas, han provocado un incremento en la producción y liberación de especies contaminantes responsables principalmente de la formación de lluvia ácida y del calentamiento global [2]. Entre estos contaminantes se encuentran al: monóxido de carbono, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos, plomo, etc. que resultan altamente tóxicos para los humanos [3 – 5]. Debido a esta problemática, algunos países en desarrollo invierten su tiempo y recursos en encontrar una estrategia que les permita disminuir y controlar la liberación de estos contaminantes. Sin embargo, para lograrlo se tienen que tomar en cuenta varios factores como la meteorología del lugar y la participación mutua entre el gobierno y la población. Por esta razón aún hay varias zonas en las que los niveles de emisión de contaminantes atmosféricos superan a los recomendados por la OMS [1, 6].

En literatura se pueden encontrar descritas una gran variedad de metodologías empleadas para desulfurar combustibles fósiles, pero hasta la fecha la más utilizada en la industria y de forma convencional, es la hidrodeshulfuración (HDS) [7]. Sin embargo, esta tecnología difícilmente alcanza niveles bajos de azufre. En ese sentido, uno de los mayores retos a los que se enfrenta la HDS es la optimización de las condiciones operacionales en las que se apoya, tal como temperatura, presión, presión parcial del H_2 , relación gas/crudo, velocidad espacial de líquido por hora (VELH), así como los sistemas catalíticos empleados con el fin de remover compuestos refractarios y compuestos aromáticos [8, 9].

Algunos compuestos azufrados como el DBT y sus alquil sustituidos en las posiciones 4 y 6 como lo son el 4-MDBT y 4,6-DMDBT son difícilmente degradados debido al impedimento estérico que presentan los grupos alquilo alrededor del átomo de azufre [10, 11]. Por lo tanto, esto ha llevado a la búsqueda de nuevas tecnologías que sean capaces de remover estos compuestos. Entre estas nuevas tecnologías destaca la desulfuración oxidativa, cuyo fundamento se basa en oxidar a los compuestos organoazufrados produciendo sus respectivos sulfóxidos y sulfonas los cuales pueden ser extraídos posteriormente mediante algún disolvente polar, además de ser un proceso en el que se obtienen menos de 10 ppm (partes por millón) de azufre en diésel empleando condiciones de presión y temperatura poco severas [3, 7, 9]. En este sentido, el trabajo que se presenta busca analizar y conocer el comportamiento electroquímico de dos compuestos orgánicos, el dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO) y el dibenzotiofeno sulfona (DBTO₂) sobre superficies de platino y carbón para que en un futuro se puedan remover fácilmente de los combustibles líquidos.

2. Marco teórico

2.1 Contaminación atmosférica causada por emisiones de SO₂

La contaminación atmosférica es un término adjudicado a la presencia en la atmósfera de ciertos elementos tales como gases, partículas en suspensión o agentes biológicos con procedencia antropogénica o natural que, en cierta concentración, llegan a ser nocivos y perjudiciales para la salud o para un ecosistema [6, 12]. En la Tabla 1 se presentan los principales contaminantes localizados en la atmósfera, algunas de sus características fisicoquímicas y las concentraciones límites permisibles de acuerdo con las normas oficiales mexicanas. [6, 13 – 18].

Tabla 1. Principales contaminantes atmosféricos

Contaminante emitido	Estado físico	Fuente	Concentración límite
PM ₁₀	Sólido y líquido	Vehículos Procesos industriales	$\leq 40 \mu\text{g m}^{-3}$
SO ₂	Gas	Combustión de petróleo Procesos industriales	$\leq 70 \mu\text{g m}^{-3}$
NO ₂	Gas	Vehículos Procesos industriales	$\leq 400 \mu\text{g m}^{-3}$
CO	Gas	Combustión incompleta de carbón y madera Vehículos	$\leq 12,590 \mu\text{g m}^{-3}$
O ₃	Gas	Vehículos Reacción fotoquímica	$\leq 190 \mu\text{g m}^{-3}$
COVs	Gas	Vehículos Procesos industriales	-----
Pb	Sólido	Vehículos Procesos industriales	$\leq 1.5 \mu\text{g m}^{-3}$

Se sabe que existen más de 500,000 sustancias que pueden resultar nocivas para la salud y que se encuentran en la atmósfera de manera natural como producto de

procesos naturales bióticos y abióticos. Estas sustancias son ubicuas, pero gracias a la eficiente regulación que los ecosistemas llevan a cabo mediante diferentes procesos, se encuentran en bajas concentraciones, sin embargo, la elevada actividad industrial ha perturbado este equilibrio desencadenando un aumento en la liberación de estas sustancias provocando así su permanencia en el ecosistema [4].

Los SOx son de los contaminantes más comunes presentes en la atmósfera y que son de origen antropogénico, estos se clasifican como contaminantes primarios, ya que son arrojados directamente desde la fuente de emisión. Cuando se dispersan a la atmósfera, los SOx pueden reaccionar con otros compuestos presentes en la atmósfera dando origen a contaminantes secundarios más tóxicos, los cuales repercuten sobre los ecosistemas y la salud de los seres vivos que los habitan [12, 19]. La Figura 1 muestra de forma breve el origen, la transformación y los daños que desencadenan los SOx.

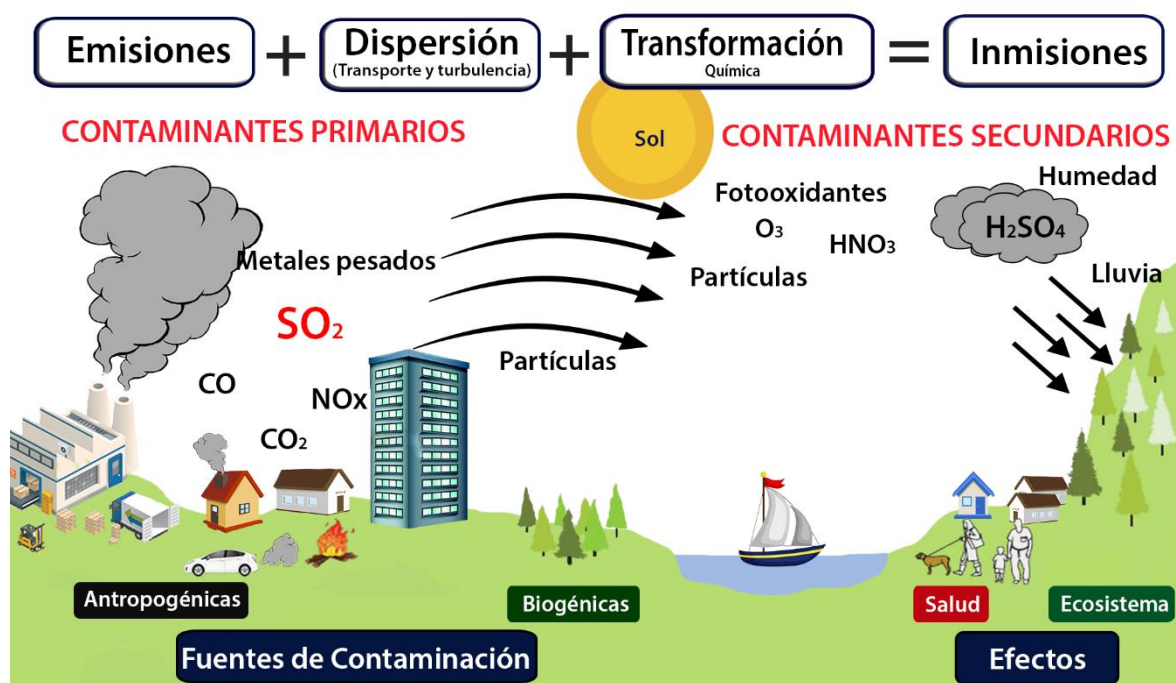
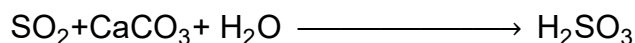


Figura 1. Fuentes de contaminación ambiental que generan SOx. Adaptado de la referencia [20].

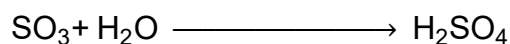
La lluvia ácida originada por los SO_x es una precipitación destructiva que tiene un impacto negativo sobre ecosistemas naturales y artificiales. En el primer caso la lluvia ácida afecta de forma directa las hojas de los vegetales ocasionando pequeñas lesiones que permiten la entrada de microorganismos que pueden resultar patógenos tanto para la flora como para los seres humanos. Por otra parte, la lluvia ácida también permite la entrada de ciertos elementos como el aluminio, que interrumpe el crecimiento de la flora al bloquear la absorción de nutrientes. En el segundo caso, las estructuras presentes en los ecosistemas artificiales como construcciones, puentes y monumentos pueden llegar a deteriorarse, implicando un gasto necesario de mantenimiento y restauración. Es importante señalar que los equipos electrónicos expuestos a la atmósfera también pueden verse afectados [4].

Entre los SO_x más estudiados encontramos al SO₂, el cual es altamente soluble en agua (9.4 g en 100 g de agua) y relativamente estable en la atmósfera, llegando a permanecer en ella entre 2 y 4 días, tiempo en el cual puede ser transportado a más de 1000 km del punto de emisión. Tales características propician que este compuesto sea uno de los mayores precursores de la lluvia ácida. Al permanecer el SO₂ por tanto tiempo en la atmósfera puede reaccionar químicamente con algún compuesto presente en ella produciendo SO₃, H₂SO₄ y sales del ácido sulfúrico tal y como se presenta en las Reacciones 1 y 2 [4].

Reacción 1



Reacción 2



Los SO_x provienen de diversas fuentes de emisión, sin embargo, la que representa un mayor riesgo para el medio ambiente es la quema de combustibles fósiles tales como diésel y gasolina, ya que se emplean de manera irracional para proporcionar transporte y otros servicios indispensables [9, 21]. El azufre está presente dentro de

los combustibles fósiles en forma de una mezcla compleja de compuestos, entre los que se encuentran principalmente sulfuros, disulfuros, tioles, tiofenos, benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT) y benzonaftotiofenos (BNT) [8]. La Figura 2 muestra las estructuras químicas de estos compuestos azufrados.

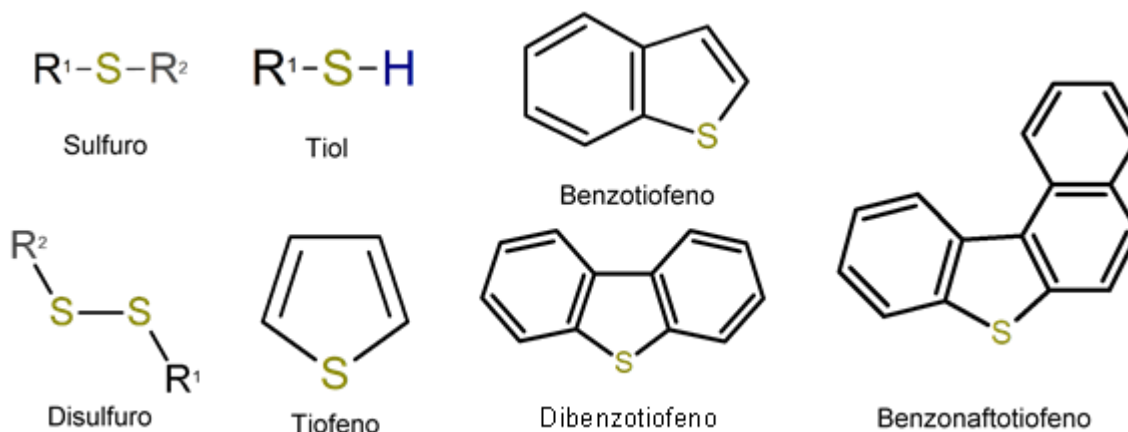


Figura 2. Compuestos azufrados presentes en los combustibles fósiles. Elaboración propia.

De los compuestos azufrados mencionados con anterioridad, algunos destacan por poseer una reactividad mayor dependiendo de sus propiedades químicas y su solubilidad, por ejemplo, los sulfuros, tioles y tiofenos que poseen bajo peso molecular resultan ser más activos que los BT y DBT presentes en el petróleo [8].

En el caso de los tiofenos, la reactividad es inversamente proporcional al número de anillos aromáticos presentes en el compuesto siempre y cuando estos no sean más de 3, ya que, a partir de 4 anillos, la reactividad resulta ser proporcional al número de anillos aromáticos presentes [8].

Algunos compuestos azufrados como el DBT y sus alquil sustituidos en las posiciones 4 y 6 (4-MDBT y 4,6-DMDBT) poseen baja reactividad debido al impedimento estérico que presentan los grupos alquilo alrededor del átomo de S [8].

La Tabla 2 engloba de forma general algunos de los principales compuestos azufrados presentes en el petróleo y algunas de sus propiedades fisicoquímicas [8].

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los principales compuestos azufrados presentes en el petróleo.

Compuesto azufrado	Fórmula condensada	PM (g mol ⁻¹)	Punto de congelación (K)	M. dipolar (D)	Presión crítica (Bar)
Tiofeno	C ₄ H ₄ S	84.1417	234.94	0.5396	56.9
Benzotiofeno	C ₈ H ₆ S	134.2016	304.50	0.6295	41.4
2-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S-01	98.1686	209.79	0.6745	49.1
3-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S – 02	98.1686	204.19	0.9563	49.1
Dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈ S	184.2615	371.82	0.7914	38.6
3-Etil-2,5-Dimetiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	140.2492	195.00	0.2218	32.6
2-Metil-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	148.2285	324.65	1.1242	40.0
4,6-Dimetildibenzotiofeno	C ₁₄ H ₁₂ S	212.3152	425.65	0.3897	29.8
2,5-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S – 01	112.1955	210.58	0.5096	44.6
2,7-Dimetilbenzotiofeno	C ₁₀ H ₁₀ S	162.2554	341.50	0.7195	34.6
4-Metil-Dibenzotiofeno	C ₁₃ H ₁₀ S	198.2884	339.20	0.8124	33.7

2.2 Métodos de desulfuración de hidrocarburos

Con la finalidad de disminuir el número de emisiones contaminantes, año tras año se han implementado una serie de regulaciones cada vez más estrictas referentes al contenido de azufre en combustibles. Esto ha orillado a las industrias a buscar nuevas tecnologías que les permitan cumplir con tales regulaciones para disminuir costos de operación y encontrar mejores resultados en la eficiencia en la degradación de compuestos azufrados tales como tiofenos y dibenzotiofenos [21, 22].

En la literatura se encuentran descritas una gran variedad de técnicas de desulfuración, entre las que se pueden citar las siguientes: absorción, desulfuración oxidativa, oxidación catalítica e hidrodesulfuración [23]. Aunque actualmente no

existe una manera universal de clasificarlas, pueden ser agrupadas dependiendo de la naturaleza del proceso que emplean [11].



Figura 3. Clasificación de metodologías de desulfuración de hidrocarburos. Adaptado de la referencia [21].

La Figura 3 permite observar que, de manera sencilla, los métodos de desulfuración pueden ser clasificadas en metodologías físicas y químicas, las cuales, a su vez pueden reagruparse en metodologías de naturaleza biológica y electroquímica, tal como se señala con las flechas verdes [21].

2.2.1 Métodos físicos

Como su nombre lo indica, los métodos físicos no se enfocan en transformar o modificar la estructura de los compuestos, más bien aprovechan algunas de sus características físicas para lograr separar el componente de interés. Un ejemplo de estos métodos es la separación de fases, la cual permite realizar una extracción líquido-líquido. Esta separación se logra aprovechando la diferencia de solubilidad que posee cada componente en una mezcla de disolventes inmiscibles o parcialmente miscibles [21].

Otra metodología de gran interés es la desulfuración adsortiva, la cual permite retener a la molécula de interés dentro una matriz porosa para así llevar a cabo su separación. La elección del adsorbente es muy importante ya que es el que se encarga de proveer una superficie activa lo suficientemente porosa. Para el DBT esto es fundamental debido a que los poros menores a 1 nm son similares a su tamaño molecular. También es necesario que se lleven a cabo suficientes interacciones entre adsorbato-adsorbente en un nanoespacio confinado para que el proceso se vea impulsado.

Cuando la fuerza de atracción entre las moléculas en la superficie es muy fuerte, puede surgir un proceso denominado adsorción reactiva, en el cual las moléculas después de ser adsorbidas pueden interaccionar químicamente con el adsorbente convirtiéndose en otras especies [21]. En este caso, esta metodología deja de estar clasificada dentro de las físicas y se posiciona en las químicas. La Figura 4 muestra un esquema de una superficie porosa en la cual se indican algunas de sus características como la geometría y el tamaño del poro [24].

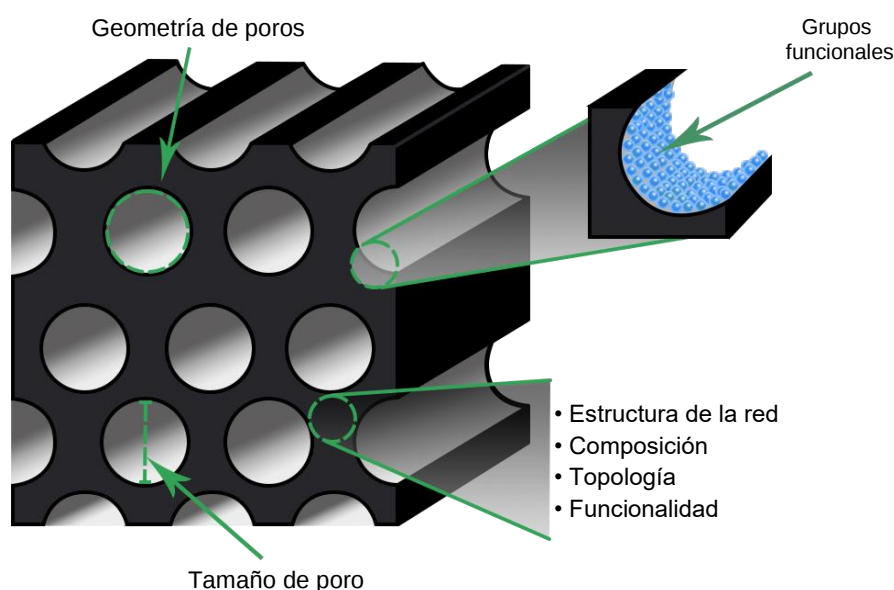


Figura 4. Representación esquemática de una matriz adsorbente. Adaptado de la referencia [24].

Entre los adsorbentes más estudiados podemos mencionar los siguientes: los basados en níquel, que llevan a cabo la hidrogenólisis del enlace C-S de los compuestos adsorbidos para formar sulfuros de níquel [25], las zeolitas combinadas con iones de metales de transición como el Ce, que presenta excelente selectividad para BT [26] y el carbón mesoporoso con soporte de Ni (Ni-CMK-3, 20% de Ni) el cual puede ser atraído fácilmente por un imán, lo que le permite separarlo del medio líquido en el que se encuentra de una manera muy fácil [27]. Recientemente, se han estudiado los polímeros de coordinación microporosos (MCP) que muestran una selectividad por los compuestos orgánicos de azufre que no se ven en materiales como las zeolitas y el carbón activado [28].

2.2.2 Métodos biológicos

Los métodos biológicos son aquellos en los que se destaca el empleo de microorganismos como biocatalizadores debido a las características fenotípicas que poseen (enzimas). Tales características les permiten oxidar compuestos azufrados presentes en el medio en el que se encuentren para transformarlos en compuestos solubles de fácil eliminación [21, 29].

La biodesulfuración (BDS) podría ser una buena alternativa debido a que las condiciones de operación tales como presión y temperatura son suaves lo que significaría un ahorro energético y económico bastante considerable. Además de esto, esta alternativa posee bastante especificidad, ya que dependiendo del microorganismo que se utilice, se puede eliminar el azufre de los hidrocarburos sin que la cadena de carbono se vea comprometida [21, 30].

Existen numerosos microorganismos capaces de oxidar compuestos azufrados, entre los que se incluyen bacterias del tipo gram negativo y gram positivo, y hasta levaduras, sin embargo, son pocos aquellos capaces de romper el enlace carbono-azufre dejando intacto el anillo carbonado [21]. Debido a que la reacción de oxidación enzimática se da de manera lenta, su aplicación en procesos industriales no resulta favorable y por lo tanto, la biodesulfuración debe de contemplarse como

una tecnología complementaria aplicable al remanente de otras metodologías para así lograr eliminar la mayor cantidad de compuestos azufrados [21].

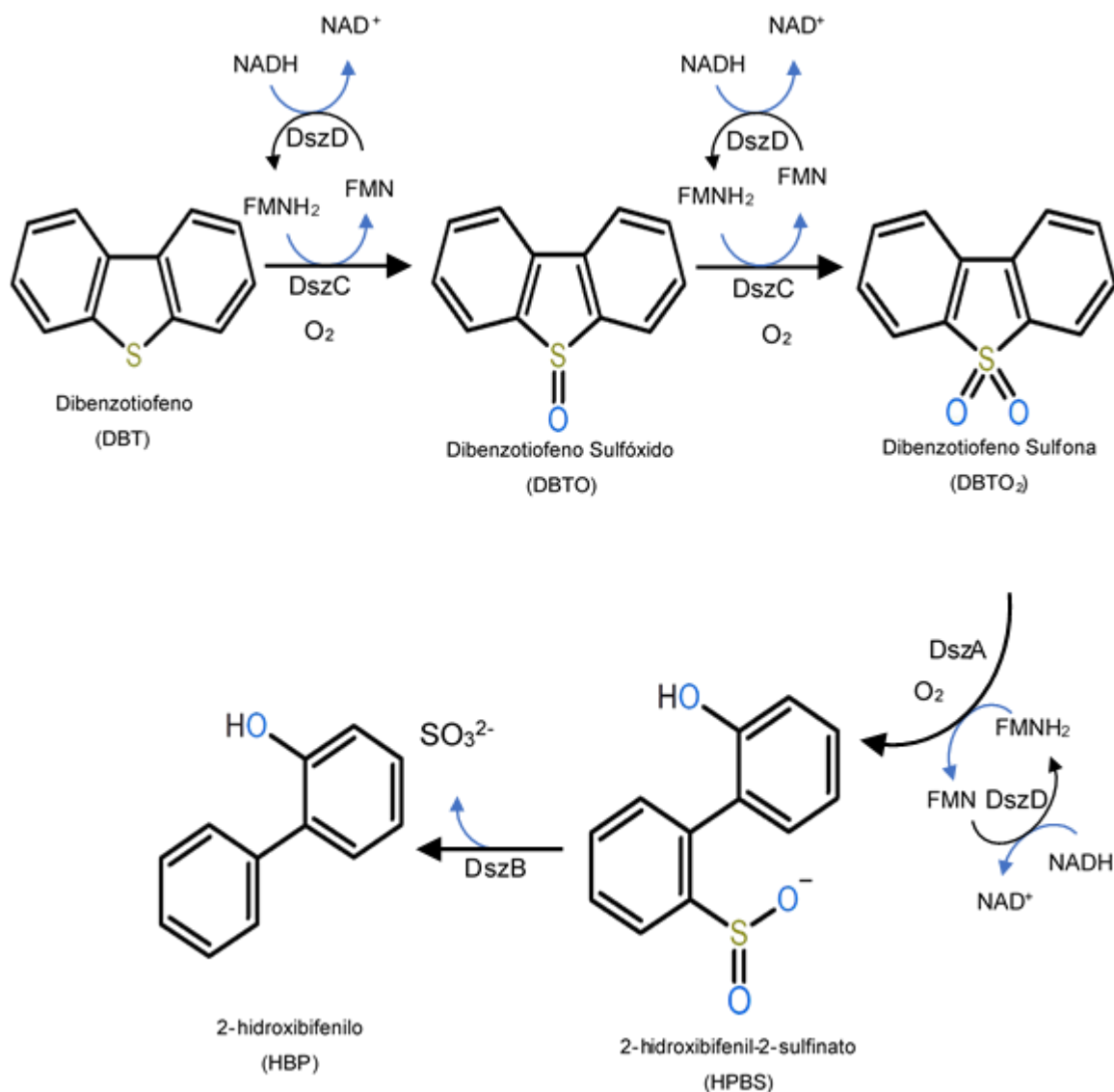


Figura 5. Mecanismo de biodesulfuración 4s del DBT sin rotura de enlaces Carbono – Carbono [29].

En la Figura 5 se puede observar que en la molécula del DBT, la eliminación del átomo de azufre se da en una serie de 4 pasos catalizados por las enzimas DszC, DszA, DszD y DszB [30]. La DszC es una monooxigenasa que cataliza la conversión de DBT a DBTO y DBTO₂, la DszA cataliza la transformación de DBTO₂ a HBPS, ambas enzimas utilizan la forma reducida del flavín mononucleótido (FMNH₂) como

cofactor. El FMNH₂ necesario para llevar a cabo la catálisis lo genera la enzima flavín reductasa DszD mediante la reducción de FMN a FMNH₂, proceso que depende a su vez de otro cofactor, la nicotinamida adenina dinucleótido NADH.

El último paso de la ruta de desulfuración está catalizado por la enzima desulfinasas DszB, que rompe el enlace C-S entre el grupo fenilo y el grupo ácido sulfínico, formando HBP y sulfito. El átomo de oxígeno incorporado en cada uno de estos pasos proviene de moléculas de oxígeno molecular [7, 29 – 33].

La Tabla 3 recopila información en cuanto a la actividad específica de desulfuración (AE) alcanzada por diferentes microorganismos, la cual puede expresarse en términos de micromoles de HBP por gramo de célula seca por hora ($\mu\text{mol HBP} / \text{gCS h}$).

Tabla 3. Actividad específica de la BDS presentada por diversos sistemas [30]

Microorganismo / Cepa	*AE/($\mu\text{mol HBP} / \text{gCS} \cdot \text{h}$)
<i>Rhodococcus erythropolis</i> KA 2-5-1, natural	74
<i>Rhodococcus erythropolis</i> KA 2-5-1, natural	50
<i>Rhodococcus erythropolis</i> KA 2-5-1, OMG*	280
<i>Rhodococcus erythropolis</i> KA 2-5-1, OMG*	250
<i>Rhodococcus erythropolis</i> IGTS8	72
<i>Rhodococcus erythropolis</i> XP	4
<i>Mycobacterium</i> sp. GB	49
<i>Mycobacterium</i> sp. X7B	4
<i>Mycobacterium</i> sp. G3, natural	178
<i>Mycobacterium</i> sp. G3, promotor <i>hsp60</i>	35
<i>Mycobacterium</i> sp. G3, promotor <i>hsp60</i>	211
<i>Pseudomonas delafieldii</i> R-8	11
<i>Pseudomonas delafieldii</i> R-8, natural	16
<i>Pseudomonas delafieldii</i> R-8, con Al ₂ O ₃	40
<i>Pseudomonas delafieldii</i> R-8	13

AE, Actividad Específica de desulfuración
OMG, Organismos Modificados Genéticamente

Como se puede apreciar en la tabla, la actividad específica en cultivos bacterianos naturales es baja ($4 - 74 \mu\text{mol HBP} / \text{gCS h}$), por lo tanto, se ha hecho uso de una herramienta fundamental como lo es la manipulación genética para así lograr una mayor tasa de desulfuración, alcanzando así, niveles de actividad específica de $178 - 280 \mu\text{mol HBP} / \text{gCS h}$ [30].

2.2.3 Métodos químicos

Este tipo de metodologías se enfocan en llevar a cabo una serie de reacciones químicas donde la estructura molecular del componente de interés es destruida o modificada, cambiando así, sus propiedades fisicoquímicas [21].

2.2.3.1 Hidrodesulfuración catalítica

Hasta la fecha el método industrial más utilizado para desulfurar los combustibles es la hidrodesulfuración (HDS). Este proceso catalítico se lleva a cabo mayoritariamente en reactores y se enfoca en eliminar el azufre transformando los compuestos azufrados en H_2S y compuestos orgánicos libres mediante un tratamiento con H_2 . La HDS se realiza a presiones elevadas, entre 3.0 y 5.0 MPa y temperaturas entre 300 y 450 °C en presencia de sistemas catalíticos [8, 7, 9].

Entre los catalizadores más estudiados podemos citar los siguientes: CoMo y NiMo soportados sobre óxido de aluminio (Al_2O_3) [7], FeMo, CoMo y NiMo soportados sobre carbón activado [34], CoNiMo/Carbón- Al_2O_3 , sistema muy activo en procesos convencionales livianos [35], NiW/Ti-NT sistema soportado sobre nanotubos de Ti_2O que demuestran ser más activos que los soportes convencionales [36], MoS_2 /grafeno, un catalizador que logra una HDS más eficaz a temperaturas < 300 °C [37] y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, un catalizador que en condiciones moderadas es capaz de saturar entre un 60 y 70 % de compuestos aromáticos [38].

Sin embargo, este proceso se enfrenta a una gran desventaja, ya que tras su implementación, los combustibles difícilmente alcanzan niveles bajos de azufre debido en gran medida al 4,6-dimetildibenzotiofeno DMDBT, que es el compuesto

menos reactivo a causa del impedimento estérico que presentan los grupos alquilo alrededor del átomo de azufre [7, 9, 10]. Esto es debido a que la hidrogenación de un doble enlace carbono-carbono con tres sustituyentes ($R_1 R_2 C = C R_3 H$) es más difícil que la que ocurre en una molécula que presenta un doble enlace con dos sustituyentes ($H R_1 C = C R_2 H$) [39].

Como se puede apreciar en la Figura 6, todos los átomos que conforman a la molécula del 4,6-dimetildibenzotiofeno se encuentran distribuidos en el mismo plano, por lo tanto, la cadena aromática no puede ser distorsionada y, en consecuencia, no puede ser atacada por hidrogenólisis, provocando con ello un impedimento estérico.

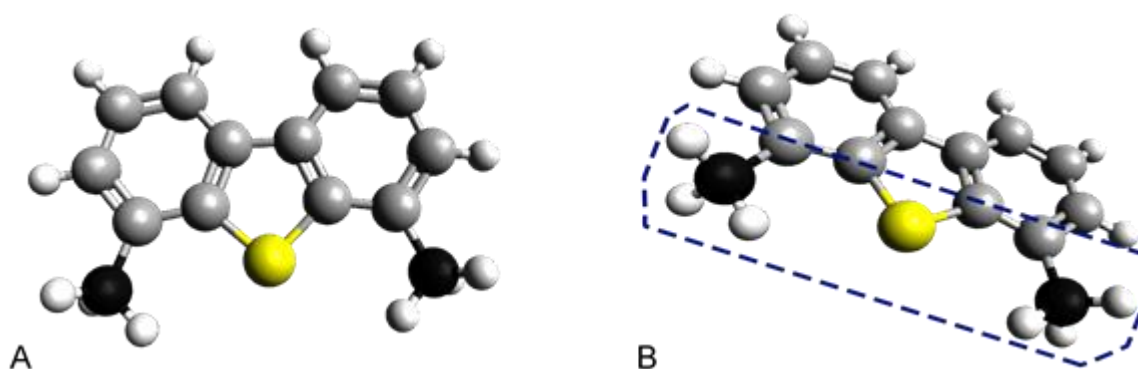


Figura 6. Representación 3D de la estructura química del 4,6-dimetildibenzotiofeno: (A) Vista frontal de la molécula, (B) vista inferior que muestra el impedimento estérico ejercido por los grupos metilo. Elaboración propia.

Además de lo ya mencionado, la hidrodesulfuración catalítica puede ser considerada un proceso demasiado costoso debido a las condiciones operacionales de las que se apoya como la temperatura y la presión que son demasiado severas. Estas condiciones, aunado a la presencia de heterocompuestos orgánicos o de hidrocarburos poli-aromáticos propician la deposición de coque carbónico sobre los catalizadores que pueden ser fácilmente envenenados por el H_2S generado durante el proceso [7, 40, 41]. En el caso de los catalizadores de Pt, éstos pueden verse afectados fácilmente con el azufre [42], es por ello que se necesita de la adición de un metal de transición como Pd para mejorar su resistencia [43].

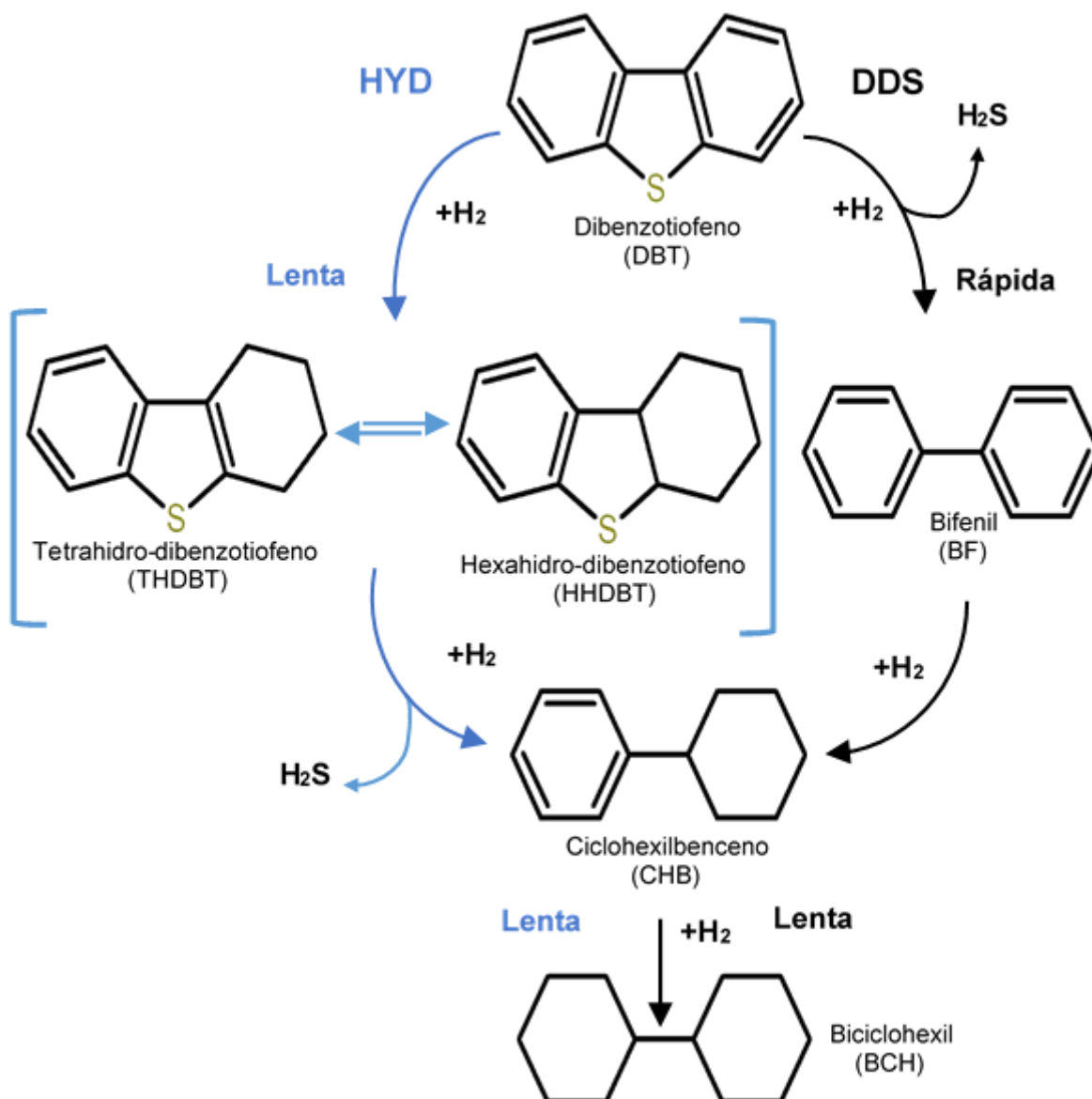


Figura 7. Mecanismo de hidrodesulfuración del DBT a 300 °C y 102 atm en presencia de CoMo/Al₂O₃ [7].

En la Figura 7 podemos observar que el mecanismo de hidrodesulfuración del DBT se puede llevar a cabo por dos vías. La primera es la vía directa (DDS), en la cual el azufre es eliminado de la molécula del DBT sin la estimulación de los anillos aromáticos mediante la hidrogenólisis directa del enlace C-S, lo que lleva a la producción de bifenil (BF). La hidrogenación secuencial del bifenil produce ciclohexilbenceno CHB.

La segunda vía (HYD) se lleva a cabo mediante la hidrogenación de los anillos aromáticos presentes en la molécula, lo que propicia la formación de tetrahidro-dibenzotiofeno (THDBT) y/o hexahidro-dibenzotiofeno (HHDBT), compuestos muy reactivos que se desulfuran para formar CHB. Este último compuesto formado en ambas vías es hidrogenado lentamente para formar biciclohexil (BCH) [7].

2.2.3.2 Desulfuración oxidativa

Por otra parte, dentro de los métodos químicos, el más prometedor es la desulfuración oxidativa, un proceso económico y energéticamente atractivo que emplea condiciones de presión poco severas y temperaturas inferiores a los 100 °C, con el cual, se obtienen menos de 10 ppm de azufre en diésel. Se basa en oxidar los compuestos organoazufrados produciendo así los respectivos sulfóxidos y sulfonas (Figura 8).



Figura 8. Productos de la oxidación de compuestos organoazufrados. Grupo sulfóxido (A) y grupo sulfona (B). Elaboración propia.

Los productos de oxidación dependerán de la naturaleza del compuesto azufrado y de las condiciones de oxidación, y además, resultan ser más polares que los compuestos originales, lo que les permite su extracción o eliminación con mayor eficacia empleando procesos físicos como la extracción [8, 21].

Para llevar a cabo la oxidación de estos compuestos, es necesaria la presencia de agentes oxidantes fuertes tales como O₂, H₂O₂, radicales hidroxilo (•OH), peróxidos

orgánicos, entre otros. Además, también es necesaria la adición de catalizadores que permitan la activación de los agentes oxidantes. Aunado a ello, se debe de contar con un soporte catalítico adecuado, para mejorar su eficiencia [9, 21].

De manera general, la desulfuración oxidativa del compuesto azufrado se lleva a cabo en dos etapas, la primera es la oxidación del compuesto azufrado a su derivada sulfona y la segunda comprende la separación de la sulfona por métodos físicos. La etapa de oxidación se puede llevar a cabo mediante reacciones químicas o electroquímicas:

a) Oxidación química

La oxidación química se lleva a cabo empleando agentes oxidantes con la finalidad de oxidar a la materia orgánica. Esta tecnología ha llamado la atención debido a su elevada tasa de eliminación de compuestos organoazufrados. Por ejemplo, Farshi et al. lograron reducir a 1.14 wt% el contenido de azufre en aceites pesados empleando un sistema con ácido acético (CH_3COOH) como catalizador y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como oxidante [44]. Sin embargo, esta metodología presenta grandes desventajas, tales como la concentración de azufre presente en el combustible, la carga del agente oxidante y la desactivación del catalizador [2].

b) Oxidación electroquímica

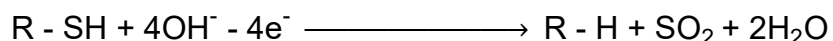
Desde el punto de vista de tecnología ambiental, los métodos electroquímicos son útiles para la conversión o eliminación de materia orgánica contaminante. Principalmente, este tipo de procesos se efectúa mediante la oxidación electroquímica, ya que, en muchos casos, es posible la conversión del contaminante a CO_2 y agua. Sin embargo, en el caso de la desulfuración oxidativa, como se mencionó anteriormente, el objetivo es únicamente convertir el compuesto azufrado a su respectiva sulfona. La oxidación electroquímica del contaminante se puede llevar a cabo de dos formas: directa e indirecta.

2.2.3.3 Desulfuración electroquímica

Los métodos electroquímicos llevan a cabo la oxidación y/o reducción de los compuestos azufrados con la finalidad de modificar su estructura molecular mediante la imposición de una corriente o de un potencial eléctrico [21, 45].

En la Reacción 3 se presenta la oxidación de estos compuestos, que da como resultado la desulfuración del compuesto azufrado con la formación de dióxido de azufre (SO₂) y agua (H₂O) [45].

Reacción 3



Los aspectos para tomar en cuenta en este tipo de metodologías son la temperatura, el tiempo de electrólisis, el voltaje, la concentración del electrolito y la del combustible a desulfurar [46]. El interés en la aplicación de los métodos electroquímicos surge del hecho de que presentan grandes ventajas. En primer lugar, se emplea un sistema sencillo consistente en una celda integrada por dos electrodos (ánodo y cátodo) en contacto con un medio electrolítico compuesto por un disolvente y una sal (electrolito), además de una fuente de energía que se encarga de aplicar un potencial o una corriente eléctrica dependiendo del tipo de técnica que se emplee. El segundo aspecto por destacar es la alta eficiencia que presenta, ya que, al aplicar una perturbación electroquímica a un compuesto azufrado, se puede obtener la formación de sus respectivas sulfonas, en el caso de que ocurra una oxidación, los cuales son compuestos más polares que pueden ser extraídos fácilmente por métodos físicos. Esto último, hace de este método costeable social y ambiental debido a que las sulfonas resultan ser compuestos menos tóxicos [9, 21, 47, 48].

La desulfuración electroquímica generalmente se lleva a cabo en celdas divididas, empleando membranas para separar las disoluciones de cada electrodo. En este tipo de sistemas, particularmente en el cátodo se lleva a cabo la hidrogenación

electrocatalítica del compuesto orgánico azufrado vía reducción y en el ánodo se oxida el agua generándose protones los cuales se transfieren a través de la membrana electrolítica (Figura 9).

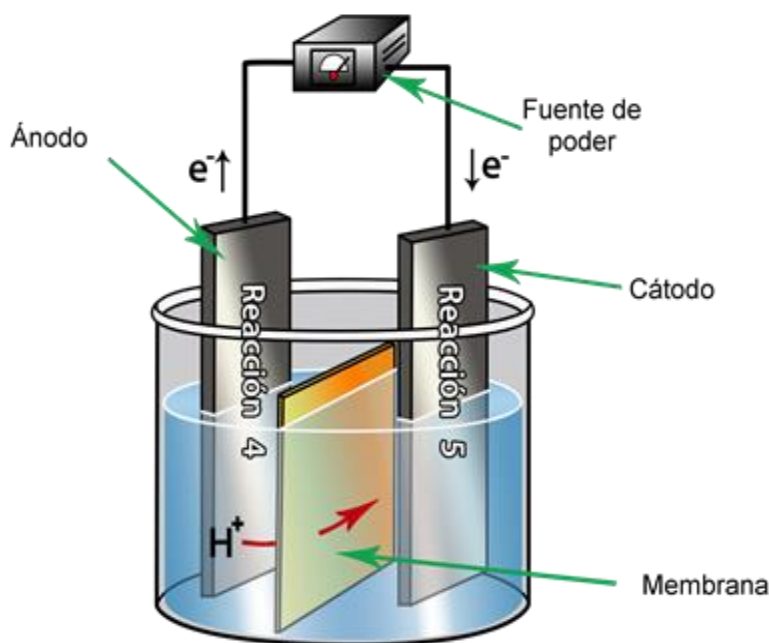
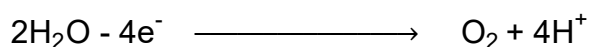


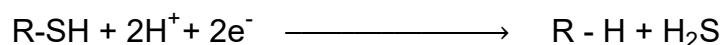
Figura 9. Sistema electroquímico dividido que se emplea para separar las reacciones de oxidación (ánodo) de las de reducción (cátodo) en un proceso de electrólisis. Elaboración propia.

El proceso finaliza con la liberación de azufre por parte del compuesto orgánico azufrado ($R - SH$), que reacciona con el hidrógeno formando sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual es fácilmente removible mediante métodos físicos [45]. Las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo se presentan a continuación:

Reacción 4



Reacción 5



2.3 Conceptos básicos de la oxidación electroquímica

En el campo del tratamiento de contaminantes por métodos electroquímicos, la oxidación se clasifica en dos tipos: directa e indirecta. A continuación, se describe cada una de éstas.

2.3.1 Oxidación electroquímica directa

En la oxidación electroquímica directa, la molécula de interés es adsorbida sobre la superficie del ánodo y posteriormente es oxidada por transferencia electrónica hacia dicho electrodo [49]. En la Figura 10 se esquematiza como se lleva a cabo este proceso.

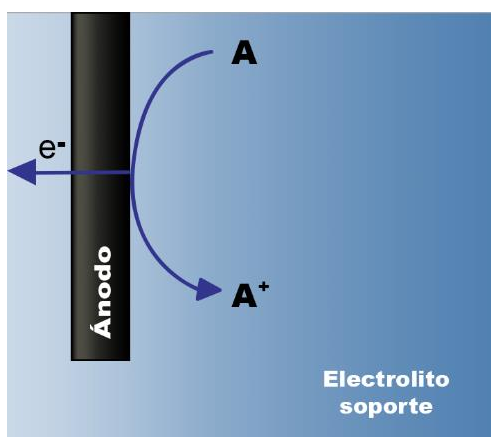


Figura 10. Oxidación electroquímica directa de una especie A. Adaptado de la referencia [50].

En este tipo de oxidación, entran en esta clasificación los ánodos que poseen una superficie activa, conocidos también como ánodos activos.

2.3.2 Oxidación electroquímica indirecta

En una reacción de oxidación electroquímica indirecta, la molécula de interés es oxidada por uno o varios agentes oxidantes producidos a partir de la oxidación del agua o de la sal que hay en el medio y ocurre en el seno de la disolución (ver Figura 11) [49].

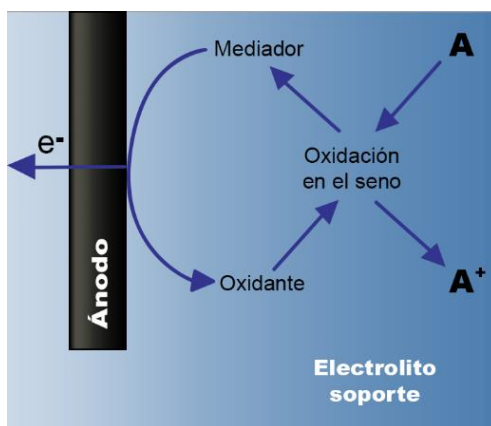
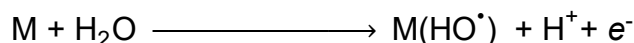


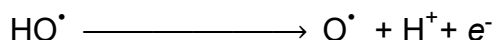
Figura 11. Oxidación electroquímica indirecta de una especie A. Adaptado de la referencia [50].

Dichos agentes oxidantes son denominados especies reactivas de oxígeno (ROS) y entre ellos se pueden mencionar los siguientes: radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) (altamente reactivos) [51], oxígeno atómico ($\cdot\text{O}$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y ozono (O_3) [52, 53], siendo el radical hidroxilo el ROS más importante debido a su alto potencial redox ($E^\circ = 2.80 \text{ V vs ENH}$). Estos agentes oxidantes son formados mediante reacciones intermedias (Reacciones 6 - 10), donde M, representa la superficie del electrodo [51, 53].

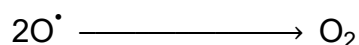
Reacción 6

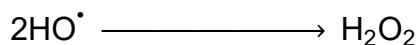
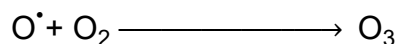


Reacción 7



Reacción 8



Reacción 9**Reacción 10****2.3.3 Conformación de un sistema electroquímico**

Las reacciones electroquímicas se efectúan a través de la imposición de una perturbación eléctrica externa través de un conductor.

Esta perturbación eléctrica hace posible la oxidación o reducción de la molécula de interés presente en un sistema conformado por una disolución electrolítica y al menos dos electrodos. Como consecuencia de la perturbación, se registra una respuesta eléctrica que puede ser analizada para obtener información acerca de las propiedades redox de la molécula y de los procesos que tienen lugar en la interfase electrodo-electrolito [54].

Las reacciones electroquímicas involucran una transferencia de electrones entre un par redox y el electrodo. Este tipo de reacciones se dan en sistemas heterogéneos, ya que ocurren en una interfase conductor sólido-disolución, en el cual el electrodo puede ser considerado como una molécula gigante cuyo poder oxidante o reductor es ajustado a voluntad [55].

Tal y como se muestra en la Figura 12, en una reacción electroquímica se involucran etapas fundamentales:

1. Transporte de masa desde el seno de la disolución hacia la región de la superficie del electrodo (A) (Aplica para una especie oxidada o reducida).
2. Reacciones químicas que tienen lugar antes o después de la transferencia electrónica (B)
3. Otras posibles reacciones que tienen lugar en la superficie del electrodo como la adsorción y desorción (C).
4. Transferencia electrónica en la superficie del electrodo (D).

Cualquiera de las etapas puede ser la determinante de la velocidad de reacción o puede influir significativamente sobre la cinética de la reacción global [56].

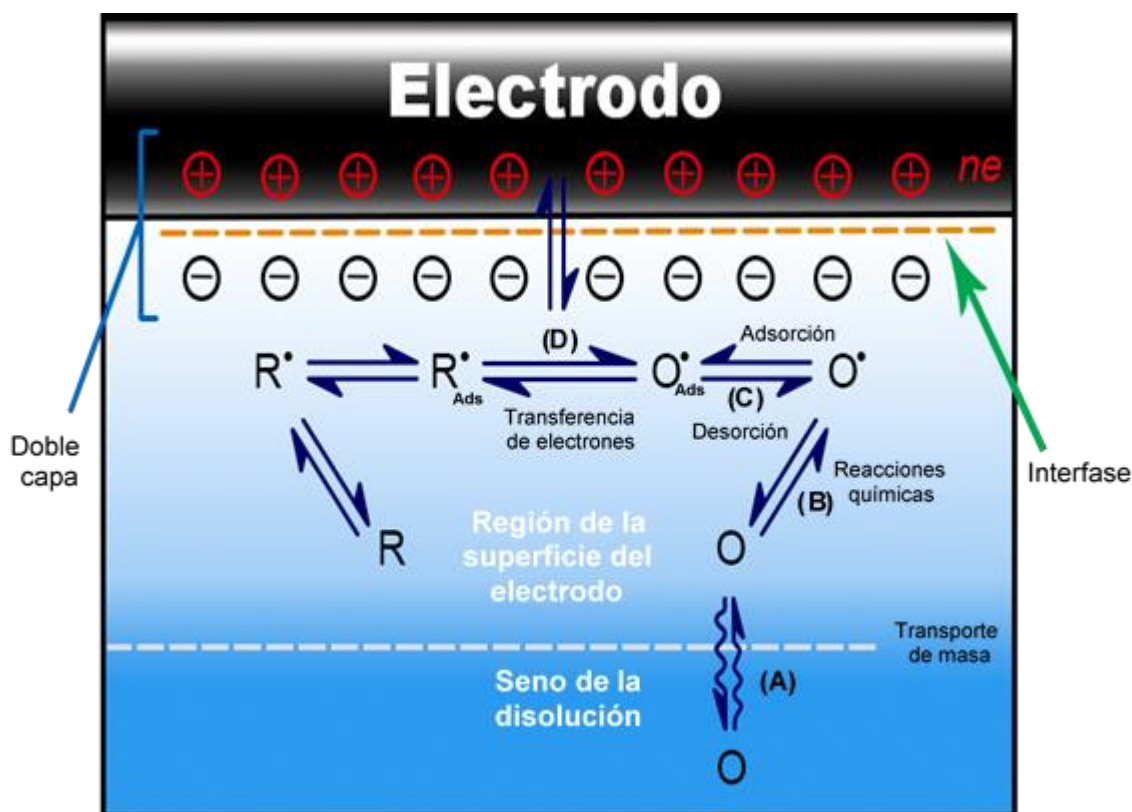


Figura 12. Fenómenos generales considerados en una reacción electroquímica $O + ne \rightleftharpoons R$. Adaptado de la referencia [56].

Para controlar y monitorear una reacción electroquímica, se emplea un sistema de dos o tres electrodos, dependiendo de la técnica electroquímica a aplicar. En reacciones de electrólisis, cuando únicamente interesa llevar a cabo la reacción sin control estricto del potencial de la celda, se emplea un sistema de dos electrodos (cátodo y ánodo), así como una fuente de poder.

En pruebas donde se requiere un control fino del potencial asociado a la reacción, se emplea un sistema constituido por tres electrodos, acoplado a un potenciostato (que sustituye a fuente de poder), tal y como se muestra en la Figura 13. Este sistema consta de un electrodo de trabajo (ET), que es aquel donde ocurre la

reacción de interés; un electrodo auxiliar (EA) en el cual se lleva a cabo el proceso electroquímico contrario al que sucede en el ET y su función es cerrar el circuito eléctrico; y finalmente un electrodo de referencia (ER) cuya función es controlar el potencial interfacial en el electrodo ET, por lo que su composición debe ser constante y conocida [54]. El sistema de electrodos es sumergido dentro de una disolución electrolítica donde se encuentra disuelta la molécula de interés, acompañada de sales iónicas concentradas con el fin de contar con la conductividad adecuada, y en algunas técnicas también sirve para eliminar el transporte de materia por migración [57].

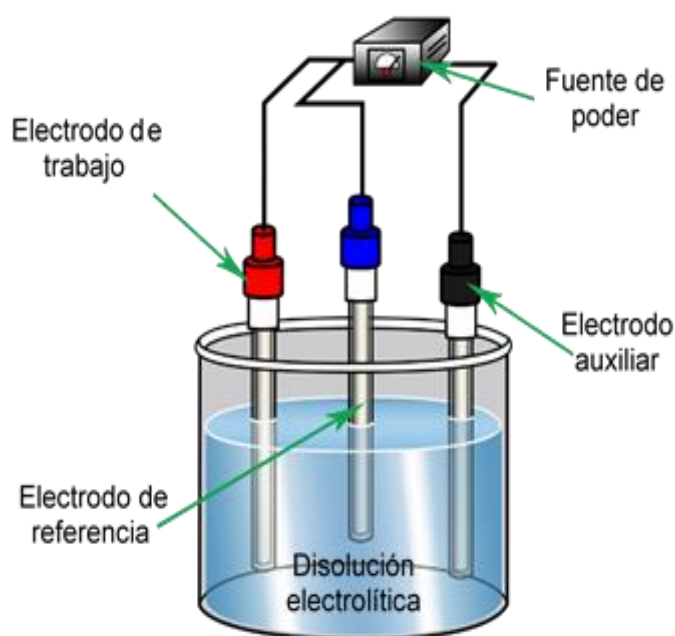


Figura 13. Representación de una celda electroquímica de 3 electrodos. Elaboración propia.

En algunas técnicas como la voltamperometría cíclica, la disolución se mantiene en reposo de tal forma que el flujo de materia está únicamente determinado por difusión [54, 49]. En cambio, en reacciones de electrólisis, es preciso contar con una agitación constante para lograr convertir toda la cantidad de la especie de interés.

2.3.4 Tipos de reversibilidad

2.3.4.1 Reversibilidad química

Cuando la dirección de una reacción química puede ir en ambos sentidos, se dice que se trata de una reacción reversible. Partiendo de este concepto, las reacciones electroquímicas son químicamente reversibles cuando las especies que han sido oxidadas o reducidas mediante la imposición de un potencial o una corriente eléctrica pueden ser regeneradas al 100% invirtiendo el sentido de dicha perturbación eléctrica.

2.3.4.2 Reversibilidad termodinámica

Se habla de sistemas termodinámicos reversibles cuando en ellos se puede producir un cambio en la dirección de un proceso por medio de una inversión infinitesimal de la fuerza motriz que produce dicho proceso, sin que el sistema pierda equilibrio termodinámico. Si el sistema no regresa a su estado de equilibrio original, entonces se dice que el sistema es termodinámicamente irreversible [54, 56]. Un sistema electroquímico es termodinámicamente reversible cuando la reacción redox invierte su dirección al invertir infinitesimalmente la perturbación eléctrica, manteniendo en todo momento un equilibrio en las concentraciones de reactivos y productos.

2.3.4.3 Reversibilidad electroquímica

Cuando se trata de una reacción electroquímica, podemos inferir que esta será reversible termodinámicamente sí el proceso de transferencia de electrones entre ambas especies electroactivas se da a velocidades lo suficientemente altas como para que sus concentraciones se mantengan en equilibrio en la interfase electrodo/disolución mientras se aplica la perturbación eléctrica. Así, si la cinética de transferencia de electrones es lo suficientemente rápida, la relación entre el potencial de la reacción y las concentraciones de las especies participantes obedecerá a la ecuación de Nernst (Ec.1):

Ecuación 1

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right);$$

donde E^0 es el potencial estándar del sistema redox, R la constante universal de los gases ($8.317 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T la temperatura absoluta en K, n el número de electrones que participan en la reacción, F la constante de Faraday ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$) y a_{ox} y a_{red} son las actividades de las especies electroactivas involucradas en la transferencia electrónica. A este tipo de sistemas electroquímicos se les conoce también como *Nernstianos* [58].

Por otra parte Randles [59] y Sevcik [60] desarrollaron una ecuación (Ec. 2) para la técnica de voltamperometría cíclica (Ver Anexo 6.1.2) para la intensidad de corriente de pico (I_p), aplicable a sistemas electroquímicamente reversibles en los que la difusión de la especie redox es plana:

Ecuación 2

$$I_p = 2.687 \times 10^5 n^3/2 A D^{1/2} v^{1/2} C;$$

donde I_p es la corriente de pico (A), n es el número de electrones transferidos, A es el área del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en un medio dado ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), v es la velocidad de barrido de potencial (V s^{-1}) y C es la concentración (mol cm^{-3}) en el seno de la solución [54, 61]. Esta ecuación es muy útil, ya que la corriente de pico (I_p) es directamente proporcional a la concentración del analito y a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. El gráfico $I_p = f v^{1/2}$ presenta el perfil de una línea recta, cuya pendiente permite extraer información analítica importante, como el número de electrones intercambiados o el valor del coeficiente de difusión de la especie electroactiva [54, 55].

Por otro lado, en este tipo de sistemas la velocidad de la reacción estará gobernada por el movimiento de la especie redox hacia la superficie del electrodo [54, 55].

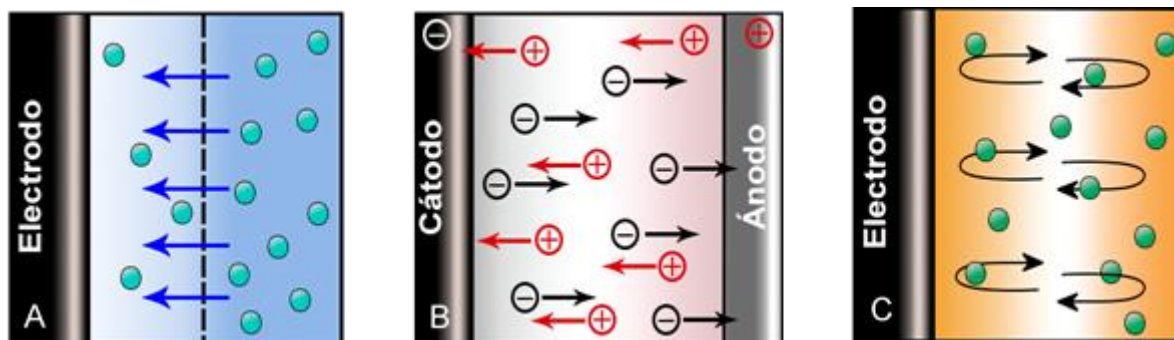


Figura 14. Modelos de transferencia de masa. (A) Difusión, (B) migración y (C) convección. Adaptado de la referencia [49].

En la Figura 14 se muestran los tipos de transporte de masa que pueden verse involucrados en un sistema electroquímico. El primero de ellos es la difusión (Figura 14A), en el cual se da un movimiento espontáneo debido a un gradiente de concentración; la materia fluye de una región concentrada hacia otra de menor concentración, hasta alcanzar el equilibrio. En la migración (Figura 14B), las especies cargadas son transportadas debido al campo eléctrico aplicado. La convección (Figura 14C) ocurre debido a la implementación de medios físicos como la agitación o la vibración (convección forzada) o bien por un gradiente de temperatura (convección natural). Ahora bien, si la velocidad de transferencia de carga es más lenta que la velocidad del transporte de masa, se dice que el proceso es no Nernstiano o irreversible [54].

2.3.5 Procesos químicos asociados a la transferencia de electrones

En muchos de los procesos en los que se lleva a cabo una transferencia de electrones, se ven involucradas reacciones homogéneas en que pueden preceder o suceder a la reacción de transferencia de electrones heterogénea [62].

Por mencionar algunos ejemplos, puede darse el caso en el que la especie Ox no esté presente inicialmente en una concentración apreciable, pero puede generarse mediante una reacción entre el electrodo y una especie no electroactiva (RX). También es frecuente que el producto de la reacción electroquímica reaccione con el medio electrolítico al ser poco estable, situación que a veces resulta favorable, ya

que se puede adicionar alguna molécula para poder determinar la velocidad de reacción mediante una técnica electroquímica [56, 63].

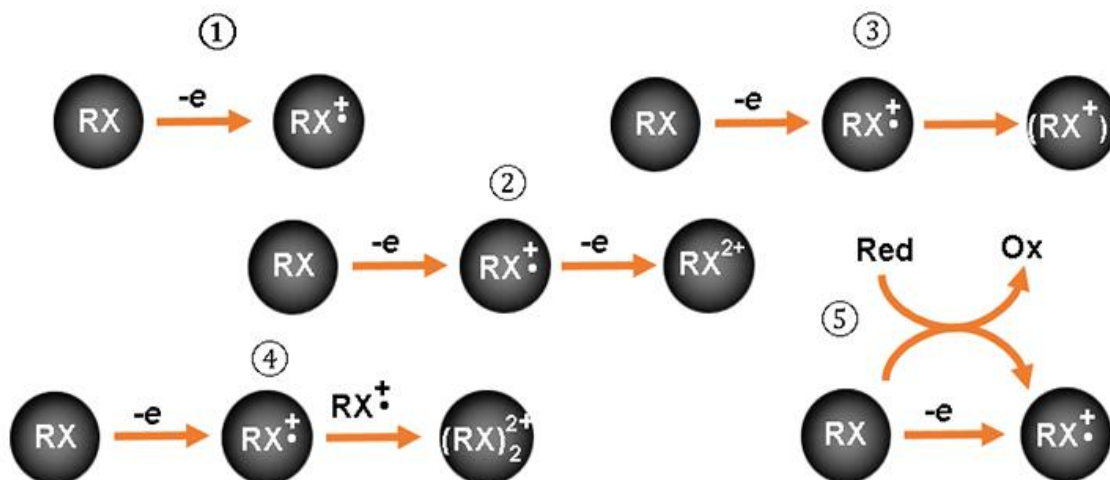


Figura 15. Algunos de los posibles mecanismos de reacción que tienen lugar después de la oxidación de RX . Adaptado de la referencia [56].

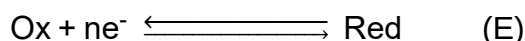
La primera vía ① conduce a la formación de una especie estable; en la segunda ② se lleva a cabo la captación de un segundo electrón; en la tercera ③ se da un reordenamiento de la molécula; en la cuarta ④ se lleva a cabo una dimerización; y finalmente en la ruta ⑤ se observa que se puede llevar a cabo una reacción redox, dependiendo de la especie inicial en disolución.

Debido a la existencia de varios mecanismos de reacción, éstos se clasifican mediante letras designando la naturaleza de cada etapa de reacción. Para denotar una transferencia de electrones en la superficie del electrodo se asigna la letra “E” (*Electrochemical*), mientras que una reacción química homogénea se representa por la letra “C” (*Chemical*). En adición, también se puede subdividir los diferentes tipos de reacciones en (1) cuando sólo se involucra una única reacción de transferencia de electrones en el electrodo y en (2) para aquellas que involucran dos o más pasos “E” [56, 57].

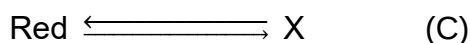
Reacción electroquímica seguida por una reacción química (EC)

En este tipo de mecanismo, la reacción electroquímica (Reacción 11) que se lleva a cabo entre Ox y el electrodo genera un producto (Red) que a su vez es capaz de reaccionar con algún componente de la disolución electrolítica, lo que incluye al disolvente y al electrolito soporte (Reacción 12) [64]. Las etapas en este tipo de reacciones se representan a continuación:

Reacción 11



Reacción 12

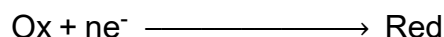
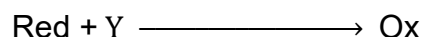


La especie X no es electroactiva en los potenciales donde se está llevando a cabo la reducción de Ox [56]. Es importante señalar que la reacción inicial de transferencia de electrones es lo suficientemente rápida como para no interferir cinéticamente en la respuesta electroquímica, por lo que bajo estas condiciones, la reacción posterior es el único factor limitante de la velocidad de reacción global, además de la difusión [64].

Este tipo de mecanismo de reacción es uno de los más simples y esta es la razón por la que se estudia a detalle como preludio de mecanismos más complicados que involucran más pasos y/o reacciones con órdenes de reacción más altos [64].

Reacción electroquímica seguida por una reacción catalítica (EC')

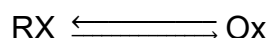
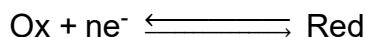
Las reacciones EC' consisten en la regeneración electrocatalítica, de las especies electroactivas iniciales. La regeneración se lleva a cabo a través de una reacción redox homogénea en la que el producto (Red) generado electroquímicamente se ve involucrado con especies redox presentes en la disolución electrolítica que resultan ser electroactivas a potenciales diferentes a la ventana de potencial considerada. Las Reacciones 13 - 14 muestran el mecanismo que siguen las reacciones EC' [65].

Reacción 13**Reacción 14**

Así a partir de una especie inicial Ox se produce la especie Red (Reacción 13), la cual reacciona con un agente “regenerador” (denotado como Y) mediante una reacción química (C') tal y como se muestra en la Reacción 14. En esta reacción se produce el reabastecimiento de la especie electroactiva inicial Ox, permitiendo así que se lleven a cabo múltiples transferencias de electrones en el electrodo de trabajo. En la práctica, la presencia de este fenómeno se traduce como un aumento en la corriente medida reflejo de la utilización múltiple del material electroactivo de partida (Ox) [65].

Reacción química seguida por una reacción electroquímica (CE)

En este tipo de mecanismo, una reacción homogénea antecede a la transferencia electrónica [64], por lo tanto, esta reacción será la encargada de generar la especie electroactiva a partir de una que no lo es (Reacción 15). Las reacciones que intervienen en este mecanismo son las siguientes:

Reacción 15**Reacción 16**

En el caso de que la transferencia de electrones inicial sea lo suficientemente rápida como para no interferir cinéticamente, la respuesta electroquímica se da en función de la constante de equilibrio y la competencia entre la reacción química y la difusión

[64]. La concentración de Ox es menor en la ausencia del paso químico, por lo que después de éste se verá en aumento, permitiendo que se lleve a cabo la etapa electroquímica (Reacción 16) [62].

2.3.6 Electrodos comúnmente empleados para estudios mecanísticos

Para la realización de un estudio experimental electroquímico, es relevante la elección de un material de electrodo, que se hará de acuerdo con el tipo de compuesto que se esté estudiando, ya que los electrodos sólidos pueden verse afectados negativamente por los productos de la reacción. También es importante tomar en cuenta la pureza y las cualidades del material, ya que son uno de los principales factores de los que depende el rango de potencial útil en el disolvente empleado.

Otros factores que limitan el rango de potencial utilizable son los siguientes [62]:

- Descomposición del disolvente
- Descomposición del electrolito soporte
- Formación de una capa compuesta por sustancias aislantes/semiconductoras en su superficie.

2.3.6.1 Carbono

El carbono es un material que posee una alta conductividad y un costo relativamente bajo [66], puede ser hallado en varias formas conductoras tales como carbón vítreo, negro de carbón, grafito, fibras de carbono, pasta de carbono entre otros. La característica principal de este tipo de material es que, sobre él, las reacciones electroquímicas son normalmente más lentas que en los metales y la cinética de transferencia de electrones depende de la estructura y preparación de la superficie [62].

El carbono es muy susceptible al envenenamiento en presencia de compuestos orgánicos. Debido a que posee una alta actividad superficial se pueden formar

enlaces con hidrógeno, grupos hidroxilo, carboxilo y algunas veces con quinonas, por lo que, en presencia de estos grupos, el comportamiento de los electrodos puede ser muy sensible al pH. En contraste a lo expuesto anteriormente, la presencia de grupos funcionales resulta una ventaja cuando se busca modificar la superficie del electrodo con el fin de obtener nuevas propiedades [62].

De los tipos de carbono mencionados con anterioridad, el más utilizado es el carbón vítreo, ya que presenta características muy peculiares tales como ser impermeable a gases, químicamente inerte e isotrópico; sin embargo, su uso se ve limitado por su dureza y fragilidad, ya que son factores que afectan directamente la fabricación en cuanto a dimensiones y formas. La fabricación de carbón vítreo se lleva a cabo carbonizando polímeros de fenol / formaldehído o poliacrilonitrilo entre 1000 °C y 3000 °C bajo presión [62].

Todos los materiales de carbono conductores están constituidos por carbono sp^2 , y se pueden comparar estructuralmente considerando la longitud (L_a) y el grosor (L_c) de los microcristalitos en el plano reticular del grafito. En la Figura 16 se presenta la estructura del carbón vítreo, el cual tiene algunas características amorfas, por lo que no es homogéneo y posee una distribución aleatoria de sitios activos [62, 67].

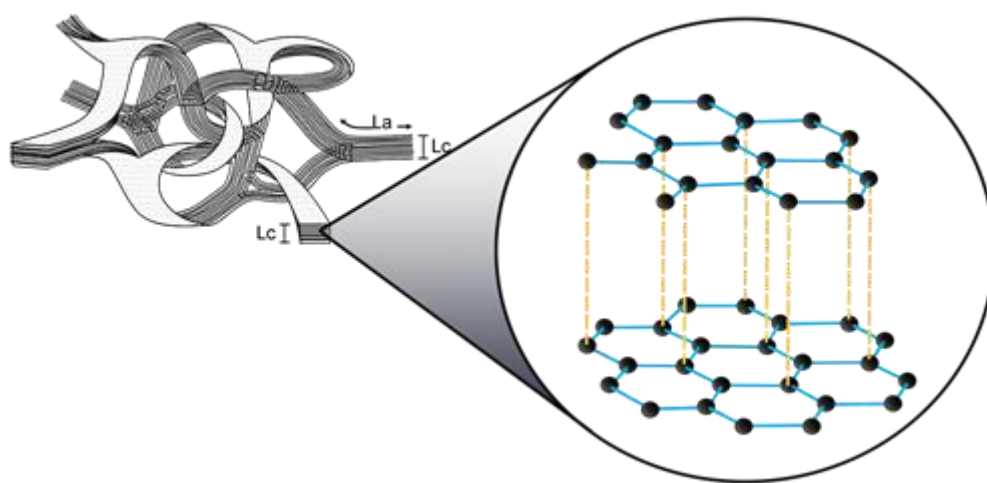


Figura 16. Representación de la estructura cristalina del carbón vítreo. Adaptado de las referencias [62, 68].

Otro material utilizado ampliamente por diversos autores son las láminas de fieltro de carbón [67, 69 – 71]. Estas láminas son bastante económicas y poseen una gran área superficial de aproximadamente 0.3 a $0.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, y debido a su estructura de fibra tridimensional, aportan una densidad de corriente bastante aceptable, por lo que pueden ser empleadas en electrólisis preparativas [69]. Otra característica que destacar de este material es su porosidad, la cual permite una elevada conductividad electrolítica dentro de los poros, por lo que, si el electrolito soporte tiene una conductividad alta, la caída óhmica será baja para un amplio rango de condiciones experimentales [72]. Sin embargo, deben de tomarse en cuenta los mecanismos de reacción que tendrán lugar en la superficie del fieltro de carbón, ya que de ellos y de la naturaleza de la solución electrolítica dependerá el área de superficie activa, que no es precisamente igual al área geométrica del electrodo [73].

2.3.6.2 Platino

Otros materiales frecuentemente empleados para el estudio de los parámetros termodinámicos, la cinética y los mecanismos de transferencia de electrones son los metales nobles, tales como oro (Au), platino (Pt), cobre (Cu), paladio (Pd), plata (Ag) y mercurio (Hg) [62, 74]. Estos metales presentan una inercia relativa, ya que, a ciertos valores de potencial, se pueden generar enlaces entre el metal y el oxígeno o hidrógeno independientemente del medio en el que se encuentren (acuoso o no acuoso) [62].

Entre los metales mencionados, el platino destaca debido a sus grandes propiedades catalíticas, su alta conductividad, la homogeneidad de su superficie que permite una distribución de carga homogénea [75 – 77], y la sensibilidad que puede adquirirse al modificar la superficie por electrodeposición o por convección forzada. En la Figura 17 se observa una representación de la estructura cristalina del platino y algunas de las presentaciones en la cuales puede ser maquinado, tales como láminas delgadas, y alambres finos [66, 78].

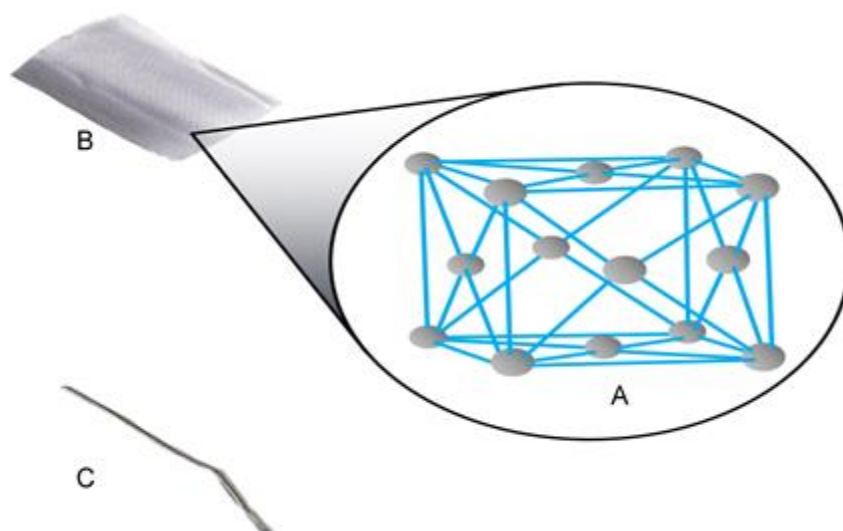


Figura 17. Representación de la estructura cristalina del platino (A) y algunas de las presentaciones en las que se comercializa: malla (B) y alambre (C). Adaptado de la referencia [68]

Otra ventaja de este material es la facilidad de su pulido, factor que toma importancia ya que normalmente los electrodos metálicos pueden sufrir entre otras reacciones, corrosión o pasivación (formación de una película no conductora en la superficie), dependiendo del medio y las condiciones experimentales a las que se someta [62].

Por otra parte, también es importante destacar que el platino es resistente a atmósferas industriales con un moderado contenido de azufre, razón por la cual ha sido empleado como ánodo en varios estudios para llevar a cabo la desulfuración de combustibles líquidos, presentando buenos resultados y una alta selectividad para la oxidación química de moléculas aromáticas azufradas como el tiofeno [75, 78 – 81]. Además, la presencia de aniones con átomos de oxígeno tales como SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , etc. no tienen efecto sobre la adsorción del oxígeno, sin embargo, pueden llegar a modificar la velocidad del proceso electroquímico [82].

2.3.7 Procesos de adsorción sobre el electrodo

Cuando una molécula procedente de otra fase interactúa con una superficie sólida, puede rebotar o quedar fijada sobre la superficie, a este último fenómeno se le conoce como adsorción [83]. La adsorción puede presentarse en sistemas electroquímicos cuando un componente de dicho sistema tiende a concentrarse en la interfase [84, 85].

Cuando una molécula es adsorbida sobre la superficie del electrodo recibe el nombre de molécula superficialmente activa o adsorbato y puede difundirse sobre la superficie del electrodo, permanecer fija, sufrir alguna reacción química o disolverse en el interior del sólido. La interacción adsorbato-superficie puede llevarse a cabo a través de fuerzas débiles de dispersión o de Van der Waals, sin embargo, incluso se pueden generar enlaces químicos, por lo que es importante distinguir la existencia de dos comportamientos de adsorción: fisisorción y quimisorción [83, 85].

Cuando se presenta un proceso de adsorción química o quimisorción, las especies se mantienen unidas a la superficie mediante un enlace químico, por lo que aquí se ve involucrada una transferencia o compartición de electrones. A continuación, se mencionan las características más importantes de la quimisorción [86, 87]:

- La interacción es fuerte debido a que en el proceso de adsorción se transfieren o se comparten electrones.
- Es un proceso exotérmico.
- La adsorción se realiza sobre sitios energéticos característicos, por lo que existe una selectividad importante entre el adsorbato y el adsorbente.
- La quimisorción puede llegar a producir una monocapa.
- La estructura electrónica de la molécula quimisorbida puede sufrir una modificación, debido al rompimiento y formación de enlaces. Sin embargo, no siempre es así, ya que, si la quimisorción es débil, la molécula se conserva intacta. En la Figura 18 se muestra cómo se lleva a cabo este proceso.

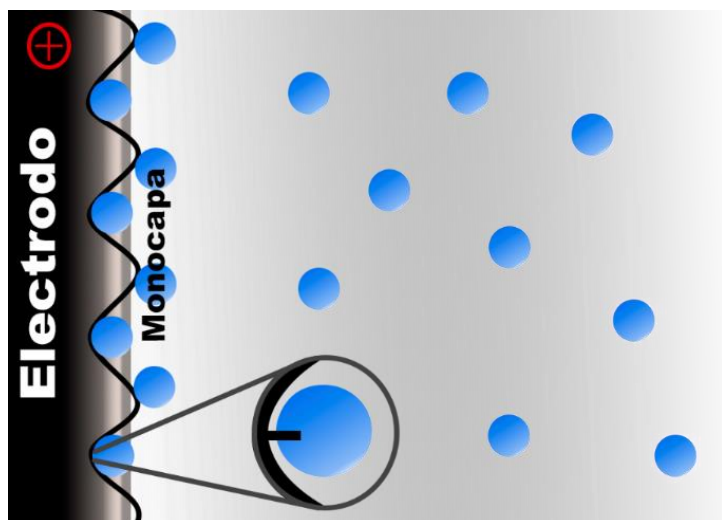


Figura 18. Esquematización de un fenómeno de adsorción química en el que se da la formación de una monocapa. Elaboración propia.

En un proceso electroquímico se puede identificar si una especie electroactiva se adsorbe en la superficie del electrodo mediante un proceso de ciclado por voltamperometría cíclica monitoreando la corriente de pico (I_p); para una especie adsorbida, I_p aumenta de manera proporcional con la velocidad de barrido, mientras que para una especie que no se encuentra adsorbida, I_p varía proporcionalmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido [54].

La adsorción en procesos electroquímicos dependerá de factores como:

- a) la temperatura,
- b) la concentración del adsorbato y
- c) del valor de potencial aplicado al electrodo, ya que una especie puede adsorberse o desorberse en una región específica de potencial [58].

Otro factor a tomar en cuenta es la naturaleza física del electrodo, ya que si en un sistema electroquímico se trabaja sobre una superficie sólida, se debe tener en cuenta que este tipo de electrodos presentan una variación en su estructura cristalográfica y una rugosidad superficial, hechos que repercuten ampliamente en la adsorción de especies [88 – 90].

3. Metodología

El desarrollo de este proyecto se realizó tal y como se muestra en la Figura 19.

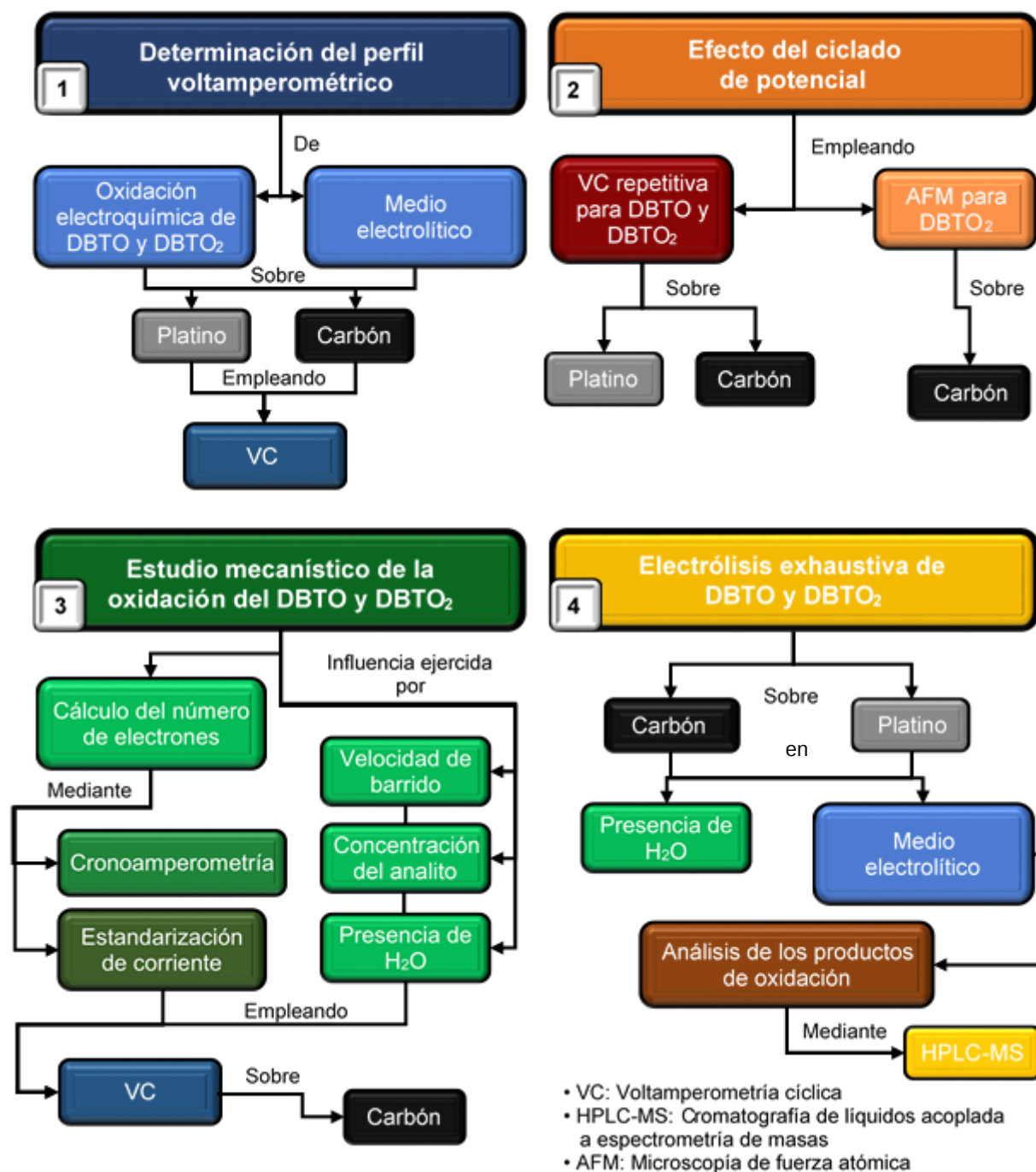


Figura 19. Esquema de trabajo general realizado en este proyecto de tesis.

3.1 Reactivos y materiales

En la Tabla 4 se muestran las especificaciones de los reactivos empleados en el desarrollo de esta tesis.

Tabla 4. Reactivos empleados en este trabajo de tesis

Reactivo	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g mol ⁻¹)	Marca / Especificaciones
Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio	C ₁₆ H ₃₆ NPF ₆	387.43	Sigma Aldrich Recristalizado
Tetrafluoroborato de tetraetilamonio	C ₈ H ₂₀ NBF ₄	217.06	Sigma Aldrich al 99%
Dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO)	C ₁₂ H ₈ SO	200.26	Sintetizado
Dibenzotiofeno sulfona (DBTO ₂)	C ₁₂ H ₈ SO ₂	216.26	Sigma Aldrich al 97%
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178.23	Sigma Aldrich 99.4 %
Acetonitrilo anhidro	CH ₃ CN	41.05	Sigma Aldrich al 99.8%
Agua des-ionizada	H ₂ O	18.00	Proveedor local

3.2 Caracterización electroquímica de la oxidación del DBTO y DBTO₂

El primer paso realizado en este trabajo de tesis fue determinar la ventana de potencial del electrolito soporte sobre los electrodos empleados (carbón vítreo y platino). Para ello, se preparó 10 mL de una disolución de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (C₁₆H₃₆NPF₆) 0.1 M en acetonitrilo anhidro (CH₃CN). El sistema electroquímico consistió en una celda electroquímica convencional de tres electrodos empleando un alambre de platino como electrodo auxiliar, un electrodo de referencia de calomel saturado y como electrodo de trabajo, carbón vítreo o platino en forma de disco de 3 y 1.5 mm de diámetro, respectivamente. Se empleó un Potenciostato - Galvanostato Autolab Modelo PGSTAT302N, controlado por el software Nova. En la Figura 20 se muestra una representación de los componentes del sistema electroquímico empleado.

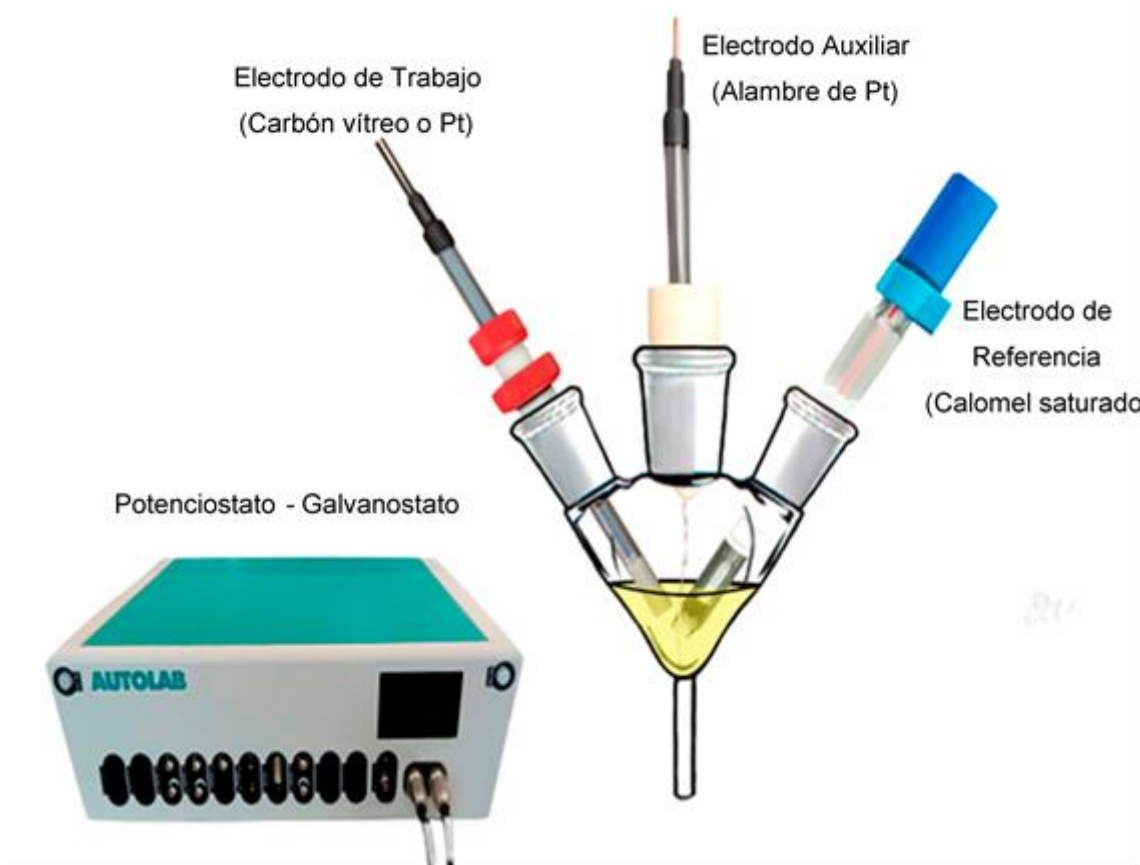


Figura 20. Componentes generales empleados para ensamblar el sistema electroquímico usado en esta tesis.

Las VC se realizaron a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} iniciando en sentido anódico y la ventana de potencial de trabajo se delimitó al potencial máximo en el que se observa la descomposición del medio, tanto del lado catódico como anódico.

Para analizar el comportamiento electroquímico de los compuestos de estudio (analitos), se procedió a preparar disoluciones, por separado, de DBTO y DBTO₂ 2 mM en acetonitrilo anhidro o en acetonitrilo-agua, empleando hexafluorofosfato de tetrabutil amonio 0.1 M ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$) como electrolito soporte. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron en estas concentraciones, excepto en los estudios donde se varió la concentración de las especies azufradas. Posteriormente se realizaron las VC correspondientes a cada disolución bajo las

mismas condiciones que las descritas para la determinación de la ventana de potencial del electrolito soporte. Todas las VC fueron iniciadas con el barrido en sentido anódico.

Es importante señalar que, para la preparación de las disoluciones empleadas durante toda la parte experimental, la adición del disolvente se realizó a través de cánulas de acero inoxidable empleando el principio de Pascal, ejerciendo presión mediante un flujo de N_2 . Además de esto, entre cada VC se realizó el pulido de las superficies de trabajo, empleando un paño Buehler con alúmina de $0.3\ \mu m$ y agua, tal y como se detalla en el Anexo 6.2.1. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron a temperatura ambiente, bajo una atmósfera de N_2 y con compensación de la caída Óhmica en modo “*positive feedback*”.

3.3 Efecto del ciclado de potencial

Se investigó si los productos de oxidación del DBTO y $DBTO_2$ se adsorben sobre la superficie de los electrodos. Para esto, se realizaron voltamperometrías cíclicas repetidas sobre carbón vítreo y Pt. Las ventanas de potencial establecidas fueron de -1 a 2.7 V vs SCE para DBTO y de -1 a 3 V vs SCE para $DBTO_2$ para monitorear los picos de oxidación presentes. Para la primer VC se pulieron los electrodos tal y como se detalla en el Anexo 6.2.1, los ciclos posteriores se realizaron sin pulir los electrodos entre cada ciclo.

Con la finalidad de analizar la estructura de la superficie del electrodo después del ciclado de potencial, se realizó una caracterización mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) antes y después del ciclado en la disolución de $DBTO_2$. Para tal fin, los experimentos se realizaron empleando como electrodo de trabajo una placa de carbón vítreo de $7 \times 15\ mm^2$ (**Figura 21**).



Figura 21. Placa de carbón vítreo empleado para analizar la superficie por AFM antes y después del ciclado del DBTO₂.

3.4 Estudio mecanístico

El estudio mecanístico de la oxidación del DBTO y DBTO₂ se dividió en cuatro partes. En la primera se realizó la determinación del número de electrones transferidos durante la oxidación empleando dos metodologías que se describen más adelante. En la segunda, tercera y cuarta parte se analizó el comportamiento de la señal electroquímica de estos compuestos al variar a) la velocidad de barrido, b) la concentración y c) la concentración del H₂O adicionada.

3.4.1 Cálculo del número de electrones transferidos

El número de electrones transferidos durante la oxidación del DBTO y DBTO₂ se estimó mediante voltamperometría cíclica por el método de estandarización de corriente y por cronoamperometría.

Para el método de estandarización de corriente se optó por emplear al antraceno como compuesto estándar, ya que de los compuestos conocidos que poseen un comportamiento mono-eléctrico reversible, el antraceno, presenta más similitud con el DBTO y el DBTO₂ en cuanto a estructura y tamaño [91]. Esta similitud es importante puesto que el método se basa en la comparación de las corrientes de pico, las cuales dependen del coeficiente de difusión de la molécula correspondiente, y el coeficiente de difusión a su vez, depende del radio

hidrodinámico (es decir, del tamaño), de acuerdo con la ecuación de Stokes-Einstein (Ec. 3):

Ecuación 3

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta r_h};$$

donde k es la constante de Boltzman, η es la viscosidad del medio y r_h es el radio hidrodinámico. Los otros símbolos tienen su significado usual.

Para ello, se prepararon por separado disoluciones 2 mM de antraceno, de DBTO y de DBTO₂ en acetonitrilo anhidro + C₁₆H₃₆NPF₆ 0.1 M. Se realizó una VC sobre el electrodo de carbón vítreo en una ventana de potencial de 0 a -2.2 V vs SCE iniciando en sentido catódico para la disolución de antraceno y de 0 a 2.7 V vs SCE para las disoluciones de DBTO y de DBTO₂. Sabiendo que la reducción del antraceno se lleva a cabo mediante la transferencia de un electrón, que la corriente de pico es directamente proporcional al número de electrones transferidos, y asumiendo que el coeficiente de difusión de los compuestos azufrados es igual al del antraceno por las similitudes en estructura, la razón entre la corriente de pico catódica (I_{pc}) del antraceno (ANT) y las corrientes de pico anódicas (I_{pa}) de los compuestos azufrados será cercana a uno si éstos se oxidan transfiriendo un electrón; si transfieren dos electrones, la razón será cercana a dos. Así, el número de electrones transferidos se puede obtener mediante las razones de corriente de pico: $I_{pa,DBTO}/|I_{pc,ANT}|$ e $I_{pa,DBTO_2}/|I_{pc,ANT}|$.

Adicionalmente se realizó el cálculo del número de electrones transferidos mediante cronoamperometría. Para tal fin, se prepararon disoluciones 2 mM de DBTO y de DBTO₂ a las cuales se les impuso un pulso de potencial constante por 10 s atribuido a los potenciales de pico de oxidación observados de cada compuesto azufrado (DBTO y DBTO₂) mas 100 mV sobre el electrodo de carbón vítreo. Estos potenciales dependerán del proceso analizado.

3.4.2 Efecto de la velocidad de barrido, concentración del analito y concentración de agua

a) Influencia de la velocidad de barrido

Para analizar la influencia de la velocidad de barrido sobre el comportamiento electroquímico del DBTO, se realizó una serie de voltamperometrías cíclicas a disoluciones de DBTO y DBTO₂ 2 mM en acetonitrilo anhidro + C₁₆H₃₆NPF₆ 0.1 M. Las condiciones de trabajo fueron las mismas que se discutieron en la sección 3.2, pero esta vez variando las velocidades de barrido (20, 50, 100, 200, 500, 1000 y 2000 mV s⁻¹). La ventana de potencial fue de -1 a 3 V vs SCE, sobre los electrodos de carbón vítreo y platino.

b) Influencia de la concentración del analito

Con la finalidad de observar la influencia que ejerce la concentración del DBTO y DBTO₂ sobre la respuesta electroquímica, en experimentos por separado se prepararon disoluciones concentradas de estos compuestos en acetonitrilo anhidro + C₁₆H₃₆NPF₆ 0.1 M. Posteriormente, en celdas electroquímicas que contenían únicamente electrolito soporte, se fueron realizando adiciones de volúmenes constantes de las respectivas disoluciones concentradas, realizándose voltamperometrías cíclicas entre cada adición. Gracias a los volúmenes añadidos es posible conocer la concentración DBTO y DBTO₂ dentro de la celda en cada momento. Las VC se realizaron a una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹, empleando una ventana de potencial de -1 a 2.7 V vs SCE, sobre el electrodo de carbón vítreo.

c) Influencia de la presencia de agua en el sistema

Para analizar la influencia que ejerce la presencia de agua en el sistema electroquímico, se prepararon disoluciones de DBTO y DBTO₂ 2 mM + C₁₆H₃₆NPF₆ 0.1 M en acetonitrilo anhidro. Después de la preparación de las disoluciones se les realizó una voltamperometría cíclica para emplearla como blanco. Posteriormente, se añadieron volúmenes constantes de agua realizándose voltamperometrías cíclicas después de cada adición. Las voltamperometrías cíclicas se realizaron

sobre electrodo de carbón vítreo en una ventana de potencial de -1 a 2.7 V vs SCE, utilizando una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} . Los volúmenes añadidos fueron transformados a unidades de concentración para poder realizar el análisis.

3.4.3 Electrólisis exhaustiva del DBTO y DBTO₂

Para determinar la eficacia oxidativa de los materiales electródicos, se hicieron experimentos de electrólisis por 30 minutos en disoluciones de DBTO y DBTO₂ 2 mM + C₈H₂₀NBF₄ 0.1 M tanto en acetonitrilo anhidro como en presencia de agua, para verificar si esta ejerce alguna influencia durante la oxidación de las moléculas de estudio.

Como electrodos de trabajo se emplearon mallas de fieltro de carbón ($8.0 \times 3.5 \text{ mm}^2$) o de Pt ($8.0 \times 3.5 \text{ mm}^2$) y como contraelectrodo una malla de fieltro de carbón ($77 \times 3.0 \text{ mm}^2$) tal y como se muestran en la Figura 22.



Figura 22. Materiales de electrodo empleados en los experimentos de electrólisis. Malla de Pt (A) y fieltro de carbón (B)

Las electrólisis se efectuaron a dos potenciales, 2.02 V y 2.45 V vs SCE para el DBTO. En el caso del DBTO₂, se aplicó un potencial de 2.45 V vs SCE. La finalidad de emplear electrodos de malla de fieltro de carbón y malla de Pt fue la de no limitar la oxidación de estas moléculas por el área superficial que los electrodos presentan, brindando así una mayor superficie en la cual pueda llevarse a cabo la transferencia electrónica. Durante las electrólisis, el sistema electroquímico se mantuvo con

agitación magnética con la finalidad de favorecer la difusión de las moléculas hacia la superficie del electrodo de trabajo y así asegurar una mejor transferencia de masa y por consiguiente obtener la máxima oxidación de las moléculas en el menor tiempo posible.

Al finalizar las electrólisis, las muestras fueron evaporadas al vacío con la finalidad de retirar el disolvente. De esta manera, los sólidos remanentes fueron separados mediante una extracción líquido-líquido con éter etílico y agua para eliminar el electrolito soporte y así rescatar únicamente los productos de oxidación tal y como se detalla en el Anexo 6.3. Posteriormente, estos productos fueron re disueltos en acetonitrilo para poder ser analizados mediante cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS).

4. Resultados y discusión

4.1 Caracterización electroquímica de DBTO y DBTO₂ sobre carbón vítreo y platino

Para iniciar con el desarrollo de este trabajo de tesis fue necesario conocer si el medio electrolítico a emplear poseía alguna señal electroquímica propia dentro de la ventana de potencial seleccionada en ambas superficies electródicas (carbón y platino) antes de incorporar las moléculas azufradas de interés (DBTO y DBTO₂).

El electrolito soporte empleado fue hexafluorofosfato de tetrabutilamonio, (C₁₆H₃₆NPF₆) disuelto en acetonitrilo anhidro, (CH₃CN). Las voltamperometrías se realizaron por triplicado, bajo una atmósfera controlada de N₂ y puliendo el electrodo entre cada voltamperometría. En la Figura 23 se presentan los voltamperogramas del electrolito soporte sobre platino y carbón vítreo. Debido a que el área de los electrodos es diferente, los voltamperogramas se presentan en unidades de densidad de corriente (J / mA cm⁻²) para fines comparativos.

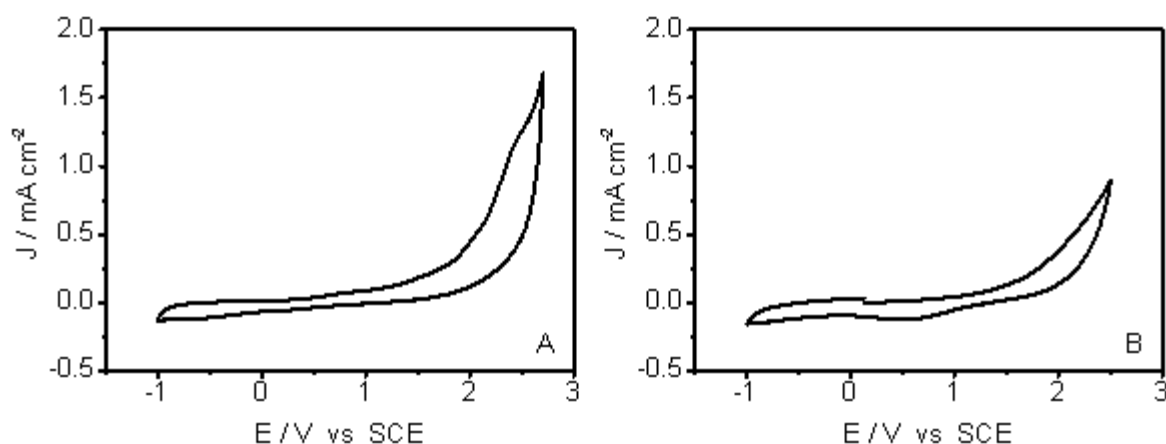


Figura 23. Voltamperogramas correspondientes a C₁₆H₃₆NPF₆ 0.1 M en CH₃CN anhidro sobre: carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro (A) y platino de 1.5 mm de diámetro (B), a una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹, iniciando en sentido anódico.

Como era de esperarse, tanto en la Figura 23A como en la Figura 23B no existen picos de oxidación atribuidos a alguna especie redox, únicamente se observó el

potencial donde comienza a aumentar la corriente debido a la oxidación del medio de trabajo, que fue en ambos casos aproximadamente en 2.0 V vs SCE.

En el caso del Pt, en el barrido inverso se observa una pequeña señal alrededor de 0.5 V vs SCE, la cual se puede atribuir a alguna impureza presente en el electrolito soporte. De esta manera, una vez que se analizaron los respectivos blancos, se procedió a incorporar las moléculas azufradas de estudio en el sistema para evaluar su señal electroquímica.

4.1.1 Oxidación del DBTO

Primeramente, se determinó la señal electroquímica del dibenzotiofeno sulfóxido sobre los dos materiales electródicos. En la Figura 24 se muestran los voltamperogramas obtenidos del DBTO sobre carbón y platino. Cabe señalar que, para propósitos de comparación, en cada voltamperograma se presentan sus respectivos voltamperogramas control.

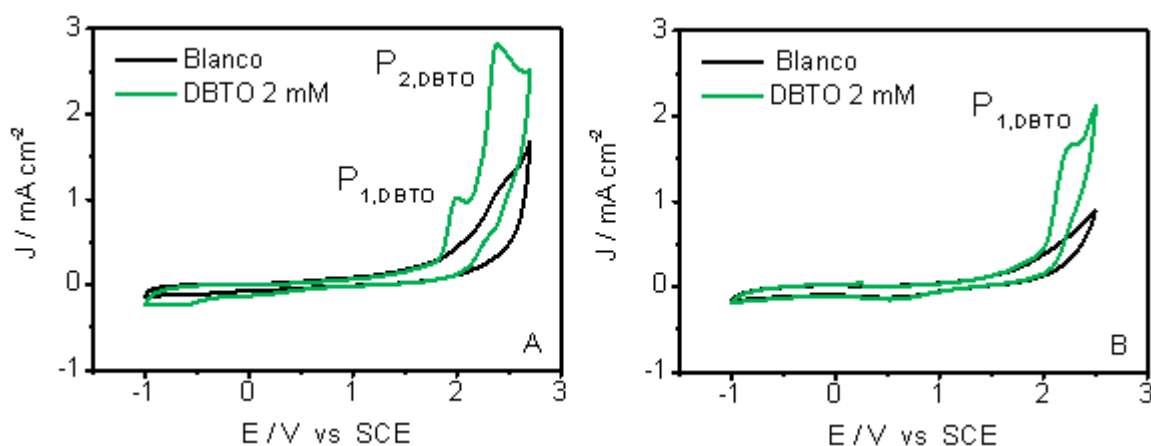


Figura 24. Voltamperogramas correspondientes a la oxidación de DBTO 2 mM en CH_3CN anhidro + $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ 0.1 M sobre: carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro (A) y platino de 1.5 mm de diámetro (B), a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} , iniciando en sentido anódico.

Cuando se trabajó con carbón vítreo como electrodo de trabajo, durante la oxidación de DBTO se observaron dos picos de oxidación localizados a 1.9 V y a 2.3 V vs SCE denominados $\text{P}_{1,\text{DBTO}}$ y $\text{P}_{2,\text{DBTO}}$, respectivamente (Figura 24A). De trabajos

previos dentro del grupo de trabajo se puede deducir que, $P_{1,DBTO}$ corresponde a la oxidación de DBTO para formar $DBTO_2$, mientras que $P_{2,DBTO}$ sería la oxidación del $DBTO_2$ generado en el primer pico [92].

Por otra parte, cuando se trabajó con Pt como electrodo de trabajo, la oxidación del DBTO solo presenta un pico denominado $P_{1,DBTO}$ a 2.2 V vs SCE (Figura 24B). Se puede inferir que $P_{1,DBTO}$ corresponde a la oxidación del DBTO, pero debido a que la superficie del electrodo es Pt y en términos cristalográficos no es la misma que en carbón (ver Figura 16 y Figura 17), posiblemente el corrimiento de potencial en la oxidación del DBTO sobre Pt ocasiona que la segunda señal que se ve sobre carbón (Figura 24A) no se alcance a detectar sobre Pt debido a que esta reacción está muy cerca del potencial de inversión. Se observa que la corriente del pico $P_{1,DBTO}$ es mayor sobre carbón vítreo que sobre platino. Las diferencias observadas en la oxidación del DBTO sobre carbón y Pt pueden ser debidas al carácter hidrofóbico de las superficies empleadas o bien a una mayor afinidad de los grupos azufre hacia la superficie de carbón vítreo, de acuerdo con lo reportado por Jung y col. [93].

4.1.2 Oxidación del $DBTO_2$

Del mismo modo que para el DBTO, se analizó la señal de oxidación del $DBTO_2$ sobre carbón y platino. En la Figura 25A, que corresponde a los voltamperogramas obtenidos sobre la superficie de carbón vítreo, se puede observar la formación de un solo pico de oxidación ubicado a 2.3 V vs SCE nombrado como $P_{1,DBTO_2}$. De manera similar, en la Figura 25B se observa un solo pico de oxidación del $DBTO_2$ poco definido localizado aproximadamente a 2.5 V vs SCE sobre Pt.

La densidad de corriente de pico para la oxidación de $DBTO_2$ sobre platino, a diferencia de lo observado con el DBTO, es similar sobre a la obtenida sobre carbón vítreo, además de que el potencial de oxidación es ligeramente mayor sobre platino que sobre carbón vítreo, lo que concuerda con lo observado durante la oxidación del DBTO (Figura 24).

Debido a que en la Figura 25A, el $P_{1,DBTO_2}$ es adjudicado a la oxidación del $DBTO_2$, se confirma que el pico $P_{2,DBTO}$ en la Figura 24A corresponde también a la oxidación del $DBTO_2$ generado durante la oxidación del $DBTO$ visto en el $P_{1,DBTO}$. Estos resultados coinciden con lo reportado previamente por nuestro grupo de trabajo sobre la oxidación de dibenzotiofeno (DBT) [92], que es la molécula precursora del $DBTO$ y $DBTO_2$.

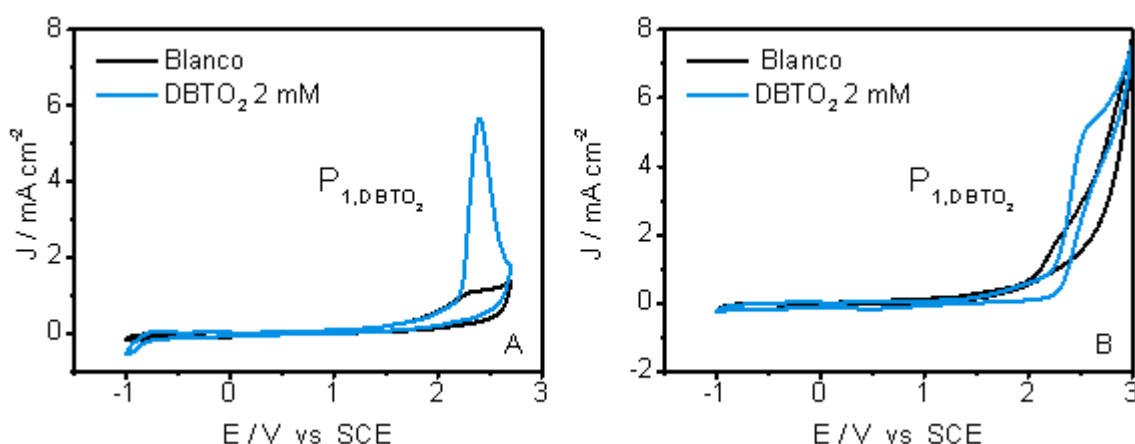
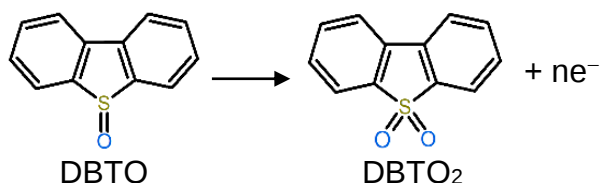


Figura 25. Voltamperogramas correspondientes a la oxidación del $DBTO_2$ 2 mM en CH_3CN anhidro + $C_{16}H_{36}NPF_6$ 0.1 M sobre: carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro (A) y platino de 1.5 mm de diámetro (B), a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} , iniciando en sentido anódico.

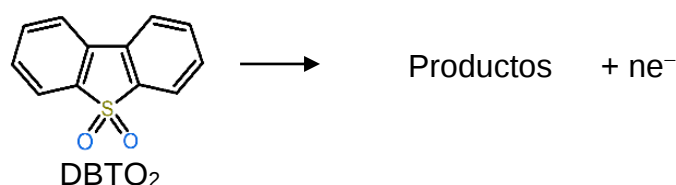
En todos los voltamperogramas presentados en este apartado que corresponden a la oxidación del $DBTO$ y $DBTO_2$ en carbón y platino, se observó un comportamiento químicamente irreversible, ya que durante el barrido inverso no se presenta ninguna señal de reducción. Este hecho es un indicativo de que existe la presencia de una reacción química que se encuentra acoplada a la transferencia de carga durante la oxidación (mecanismo EC).

A partir de los resultados obtenidos en esta etapa y considerando lo reportado en trabajos previos de nuestro grupo de investigación [92], es posible proponer las reacciones que se presentan a continuación:

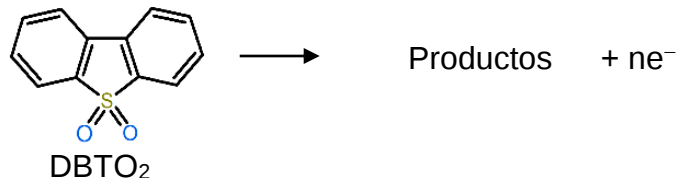
Pico P_{1,DBTO} (Figura 24A):



Pico P_{2,DBTO} (Figura 24A):



Pico P_{1,DBTO₂} (Figura 25A):



4.2 Efecto del ciclado de potencial en la oxidación de DBTO y DBTO₂ sobre electrodos de carbón vítreo y platino

Con el propósito de analizar si la oxidación de las moléculas azufradas produce especies que se adsorben sobre la superficie del electrodo, se realizaron voltamperometrías cíclicas de forma repetida sin pulir el electrodo de trabajo entre cada ciclo. Estos experimentos se llevaron a cabo sobre el electrodo de carbón vítreo y de platino y debido a que su área es diferente, los voltamperogramas que se presentan en esta sección, se encuentran en unidades de densidad de corriente ($J / \text{mA cm}^{-2}$) para fines comparativos. También es importante señalar que el número de ciclos es diferente en algunos casos, debido a que la última voltamperometría

cíclica se realizó cuando la señal de interés dejó de ser visualmente perceptible en el voltamperograma.

4.2.1 Ciclado en disoluciones de DBTO

Carbón vítreo

Las voltamperometrías cíclicas repetidas sobre carbón vítreo se realizaron con un potencial de inversión de 2.3 V vs SCE (Figura 26A) para el estudio de $P_{1,DBTO}$ y de 3.0 V vs SCE (Figura 26B) para el estudio de $P_{2,DBTO}$. Cabe señalar que los valores de potencial de inversión se establecieron a partir de los resultados de la sección 4.1.1.

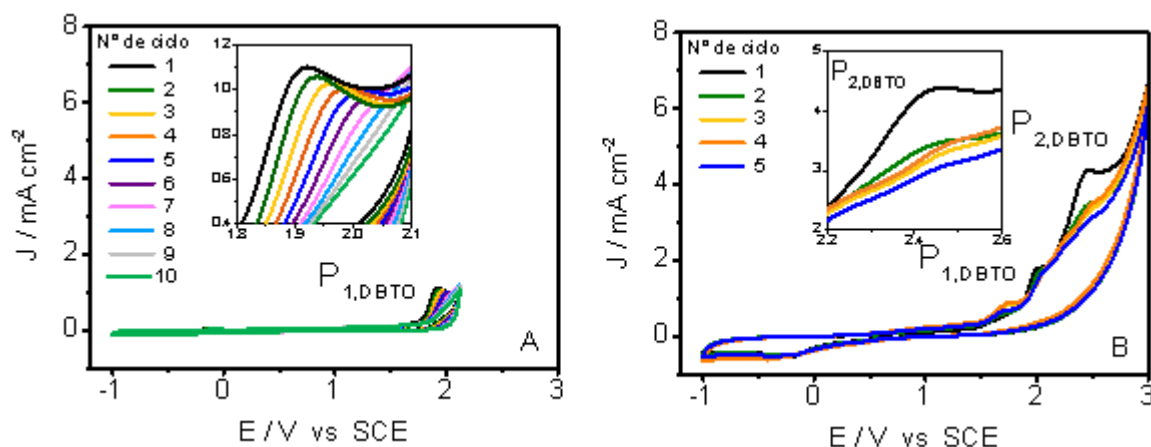


Figura 26. Voltamperogramas correspondientes al ciclado del DBTO 2 mM en CH_3CN anhidro + $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ 0.1 M en una ventana de potencial de: -1.0 a 2.3 V vs SCE (A); -1.0 a 3.0 V vs SCE (B) a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} , sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro. Los insertos corresponden a una ampliación de las figuras alrededor del pico de oxidación.

En la Figura 26A se puede observar que la densidad corriente del pico $P_{1,DBTO}$ disminuye gradualmente con el número de ciclos aplicados hasta desaparecer completamente en el último ciclo evaluado (ciclo 10, curva verde), lo que indica la formación de una capa pasiva sobre el electrodo. Por otra parte, en la Figura 26B se muestra cómo la densidad de corriente del pico $P_{2,DBTO}$ disminuye drásticamente

a partir del segundo ciclo, para después seguir disminuyendo de forma gradual hasta desaparecer en el último ciclo realizado (ciclo 5, curva azul).

Platino

Para el monitoreo de la oxidación del DBTO sobre la superficie de Pt, se realizaron voltamperometrías cíclicas repetidas de -1.0 a 2.5 V vs SCE (Figura 27).

La Figura 27 muestra un comportamiento peculiar para este electrodo: la densidad de corriente del pico disminuye tras los dos primeros ciclos, pero a partir del tercer ciclo, la señal comienza a incrementar de manera proporcional al número de ciclos realizados.

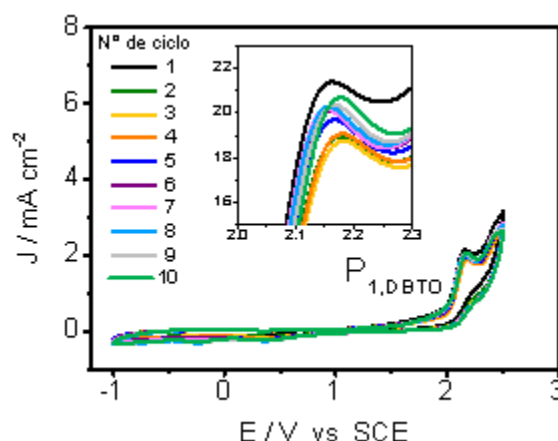


Figura 27. Voltamperogramas correspondientes al ciclado del DBTO 2 mM en CH_3CN anhidro + $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ 0.1 M en una ventana de potencial de: -1.0 a 2.5 V vs SCE a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} , sobre platino de 1.5 mm de diámetro. El inserto corresponde a una ampliación de la figura alrededor del pico de oxidación.

Con este resultado, se puede especular que, tras la imposición de la perturbación eléctrica, los productos de oxidación generados sobre Pt se adsorben sobre la superficie del electrodo formando una capa que inicialmente es pasiva, pero después de los 3 ciclos es posible que dicha capa se vuelva electroactiva. También es posible pensar que los electrones comienzan a transferirse por efecto de tuneleo

cuántico; sin embargo, aún no se tiene claro este fenómeno y requerirá de futuros estudios para esclarecerlo.

4.2.2 Ciclado en disoluciones de DBTO₂

Carbón vítreo

Los resultados de las voltamperometrías cíclicas repetitivas para la oxidación de DBTO₂ sobre carbón vítreo, realizadas con un potencial de inversión de 2.7 V vs SCE, se presentan en la Figura 28.

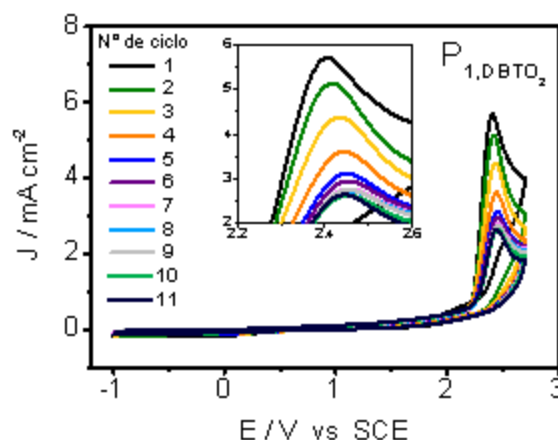


Figura 28. Voltamperogramas correspondientes al ciclado del DBTO₂ 2 mM en CH₃CN anhidro + C₁₆H₃₆NPF₆ 0.1 M en una ventana de potencial de: -1.0 a 2.7 V vs SCE, a una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹, sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro. El inserto corresponde a una ampliación de la figura alrededor del pico de oxidación.

De la misma manera que ocurre en presencia DBTO sobre carbón (Figura 26), en este caso, la superficie del electrodo comienza a pasivarse de manera proporcional al número de ciclados realizados, sin embargo, a partir del ciclo 10 la corriente del pico permanece constante. Este resultado parece indicar que existe un número de ciclos a partir de los cuales ya no es posible adherir más productos a la superficie del electrodo. Por lo tanto, los sitios restantes del electrodo pueden estar disponibles para la transferencia electrónica pero no para la formación de enlaces con nuevos productos de la oxidación del DBTO₂.

De acuerdo con lo observado en la Figura 28, es posible sugerir que los productos de la oxidación de DBTO y DBTO₂ quedan adheridos a la superficie de carbón vítreo a través de la formación de películas no conductoras.

Con el objetivo de observar el efecto del ciclado del DBTO₂ sobre la estructura de la superficie del electrodo de carbón vítreo, se realizó el análisis de una placa de carbón vítreo por microscopía de fuerza atómica (AFM) antes y después del proceso de ciclado.

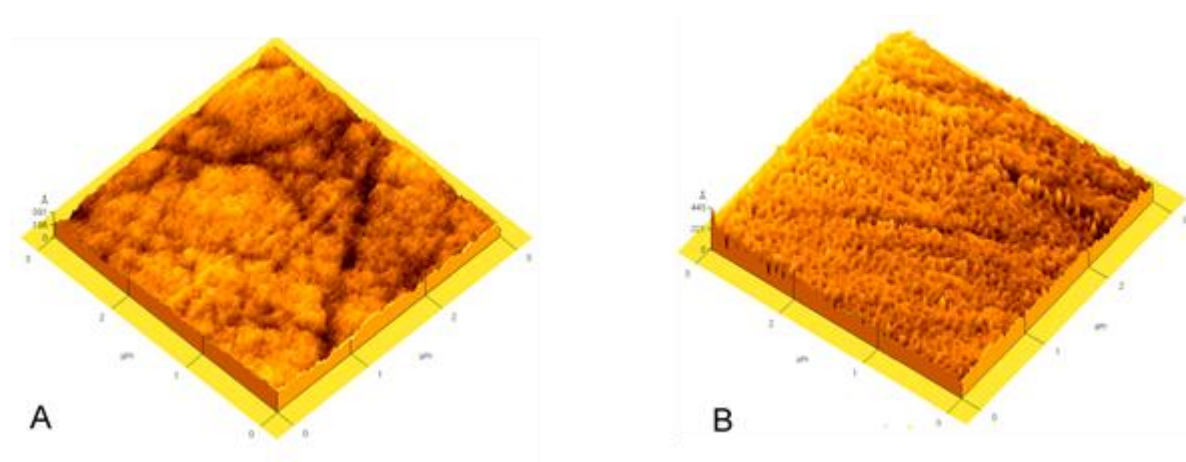


Figura 29. Imágenes de AFM de la placa de carbón vítreo antes (A) y después (B) del ciclado en disolución de DBTO₂.

En la Figura 29 se muestra la micrografía obtenida antes de la realización del ciclado de potencial. En esta imagen se observa la presencia de rugosidades en la superficie del material electródico. Por otro lado, en la Figura 29 B se presenta el resultado obtenido después de realizar varios ciclados en presencia de DBTO₂, donde se observa que la estructura de la superficie ha cambiado con respecto a la original, pues muestra una rugosidad significativamente mayor. Este hecho implica la formación de una película con un número grande de pequeños cúmulos y poros. Por lo tanto, es posible inferir que al realizar varios ciclados de potencial en presencia de DBTO₂, los productos de la oxidación se adsorben sobre la superficie del material electródico.

Platino

Los voltamperogramas que muestran el efecto del ciclado de potencial en la disolución de DBTO₂ sobre Pt, con un potencial de inversión de 3.0 V vs SCE, se presentan en la Figura 30.

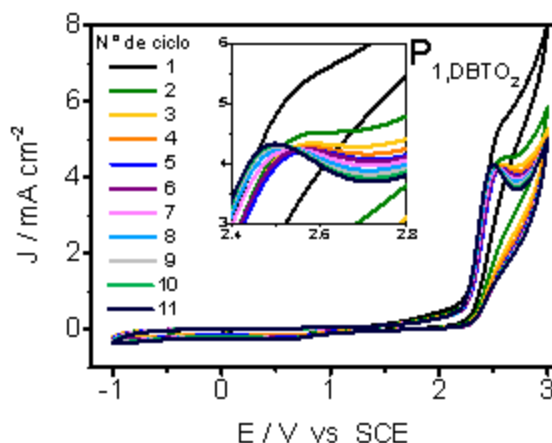


Figura 30. Voltamperogramas correspondientes al ciclado del DBTO₂ 2 mM en CH₃CN anhidro + C₁₆H₃₆NPF₆ 0.1 M en una ventana de potencial de: -1.0 a 3.0 V vs SCE a una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹, sobre platino de 1.5 mm de diámetro. El inserto corresponde a una ampliación de la figura alrededor del pico de oxidación.

En estos resultados se observa que la densidad de corriente del pico P_{1,DBTO₂} disminuye de manera considerable entre el primer ciclo y el segundo, mientras que, en ciclos posteriores no se observa una variación significativa. Además, de la misma manera que ocurre en presencia DBTO sobre platino (Figura 27), en los primeros ciclos, la densidad de corriente disminuye de manera proporcional hasta el ciclo 5 y aumenta en ciclos posteriores hasta mantenerse constante, lo cual es un indicio de la formación de una capa pasiva durante el primer ciclo.

En este punto, es importante destacar que la información obtenida en estos experimentos resultó de suma importancia, ya que, debido a la formación de especies reactivas capaces de modificar las superficies de trabajo, el pulido de los electrodos previo a cada experimento es indispensable para la realización de este trabajo.

4.3 Estudio mecanístico de la oxidación del DBTO y DBTO₂ sobre carbón vítreo

Con la finalidad de obtener detalles mecanísticos acerca de la oxidación de DBTO y DBTO₂, el estudio se dividió en cuatro fases, las cuales se presentan a continuación:

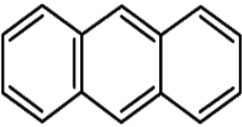
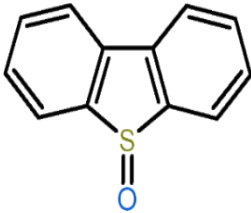
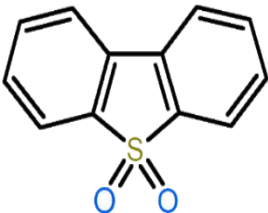
4.3.1 Cálculo del número de electrones

4.3.1.1 Por voltamperometría cíclica

El número de electrones transferidos es una información esencial en los estudios mecanísticos de las reacciones electroquímicas. Una forma de calcular el número de electrones transferidos durante un proceso de oxidación o reducción heterogénea por voltamperometría cíclica es el método de estandarización de corriente. Este consiste en comparar la corriente de pico producida por la oxidación o reducción de la molécula de interés con la correspondiente a un compuesto estructuralmente similar del cual se conoce el comportamiento electroquímico. Normalmente se selecciona una especie modelo o estándar con un comportamiento mono-electrónico y electroquímicamente reversible, es decir, que sea capaz de transferir y recuperar un electrón de forma rápida. Si las corrientes comparadas son muy similares, y por tanto la razón entre ellas cercana a la unidad, el número de electrones transferidos en la molécula de interés será el mismo que en la especie modelo.

Es importante señalar que la corriente de pico para una reacción electroquímica controlada por difusión depende del volumen de la molécula, por esta razón, la especie estándar elegida fue el antraceno (ANT), debido a sus similitudes con el DBTO y DBTO₂ en cuanto a estructura y tamaño (Ver Tabla 5).

Tabla 5. Comparación estructural entre DBTO, DBTO₂ y ANT

Compuesto químico	Antraceno	DBTO	DBTO ₂
Fórmula química	C ₁₄ H ₁₀	C ₁₂ H ₈ SO	C ₁₂ H ₈ SO ₂
Peso molecular	178.23 g mol ⁻¹	200.26 g mol ⁻¹	216.26 g mol ⁻¹
Estructura química molecular			

A continuación se presenta una comparación de los voltamperogramas cíclicos de la oxidación de DBTO 2 mM (Figura 31A) y DBTO₂ 2 mM (Figura 31B), con el respectivo voltamperograma de la reducción de antraceno (ANT) 2 mM.

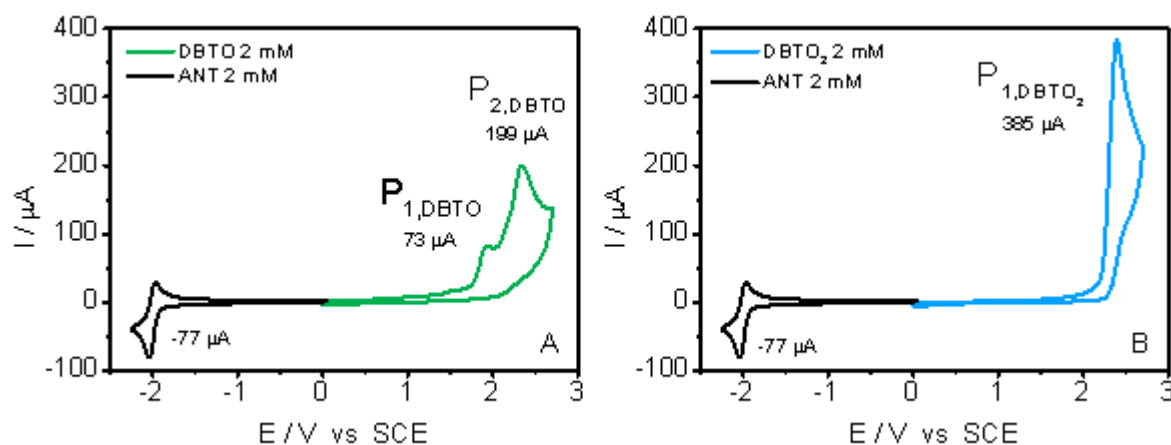


Figura 31. Voltamperogramas cíclicos para DBTO 2 mM (A) y DBTO₂ 2 mM (B) vs antraceno 2 mM en CH₃CN anhidro + C₁₆H₃₆NPF₆ 0.1 M, sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro, a una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹.

De acuerdo con los gráficos, la señal P_{1, DBTO} presenta una corriente de pico anódica (*I*_{pa}) de 73 μA, mientras que el pico P_{2, DBTO} muestra una *I*_{pa} de 199 μA. Así mismo, la señal P_{1, DBTO₂} presenta una *I*_{pa} = 385 μA. Por otro lado, el antraceno presenta una corriente de pico catódica (*I*_{pc}) de -77 μA vs SCE. El cálculo del número de

electrones transferidos para cada molécula se realizó mediante las razones de corrientes:

- a) $I_{pa1,DBTO}/|I_{pc,ANT}|$, para el primer pico de DBTO
- b) $I_{pa2,DBTO}/|I_{pc,ANT}|$, para el segundo pico de DBTO
- c) $I_{pa1,DBTO_2}/|I_{pc,ANT}|$, para el pico único de DBTO₂

El resultado para $P_{1,DBTO}$ fue de 0.94, lo que indica que durante su oxidación, se transfiere el mismo número de electrones que en la reducción del antraceno, es decir, 1 electrón, lo cual concuerda con el análisis del segundo pico en la oxidación de DBT (precursor de los compuestos analizados en esta tesis) realizado previamente en el grupo de investigación [91].

En el caso de $P_{2,DBTO}$, dado que este pico surge muy cercano a $P_{1,DBTO}$, la corriente correspondiente tiene la contribución del primer pico. De esta manera, ya que en $P_{1,DBTO}$ se transfiere un electrón, este se debe restar de la razón $I_{pa2,DBTO}/|I_{pc,ANT}| = 2.6$, (cercano a 3 electrones), por tanto, es posible inferir que en $P_{2,DBTO}$ se transfieren 2 electrones. La existencia de dos picos que se traslapan hace difícil medir la corriente exacta para el último pico, por tanto, el valor obtenido es una aproximación, sin embargo, como se verá más adelante, el segundo método corrobora este resultado.

Finalmente, el cociente para $P_{1,DBTO_2}$ arroja un valor de 5.0, por tanto, durante la oxidación de DBTO₂ se transfieren 5 electrones.

De manera resumida en la Tabla 6 se presentan los electrones transferidos para la oxidación del DBTO Y DBTO₂, estimados empleando la técnica de voltamperometría cíclica.

Tabla 6. Número de electrones transferidos en la oxidación de DBTO y DBTO₂ 2 mM, calculados por voltamperometría cíclica sobre un electrodo de carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro

Pico (DBTO y DBTO ₂)	Número de electrones transferidos
P _{1,DBTO}	1
P _{2,DBTO}	2
P _{1,DBTO₂}	5

4.3.1.2 Por cronoamperometría

Con la finalidad de corroborar los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica, se realizó el cálculo del número de electrones transferidos en los procesos de oxidación de DBTO y DBTO₂ mediante cronoamperometría.

Para esto, se impuso durante 10 s, un pulso de potencial constante, 100 mV mayor que el potencial de pico para cada proceso analizado. Por lo tanto, para el pico P_{1,DBTO} localizado a 1.9 V se impuso 2.0 V vs SCE, mientras que para los picos P_{2,DBTO} y P_{1,DBTO₂}, localizados a 2.3 V, se impusieron 2.4 V vs SCE (ver Figura 31). Los resultados se muestran en la Figura 32.

En los gráficos se indican con un punto los valores de corriente tomados a los 8 s, ya que a ese tiempo se considera que el sistema se encuentra en condiciones de difusión pura.

Considerando que durante la oxidación de DBTO a nivel del pico P_{1,DBTO} se transfiere 1 electrón (de acuerdo con los resultados de la sección 4.3.1.1), se calculó la razón de corrientes $I_{pa2,DBTO} / I_{pa1,DBTO}$ e $I_{pa1,DBTO_2} / I_{pa1,DBTO}$ cuyos valores fueron de 3.33 y 5.16 respectivamente. Así, en el caso de P_{2,DBTO}, al tratarse de un proceso consecutivo como se expuso anteriormente, la corriente es aditiva, por tal razón, se

concluye que, durante su oxidación, el número de electrones transferidos es de 2 y para $P_{1,DBTO_2}$ es de 5.

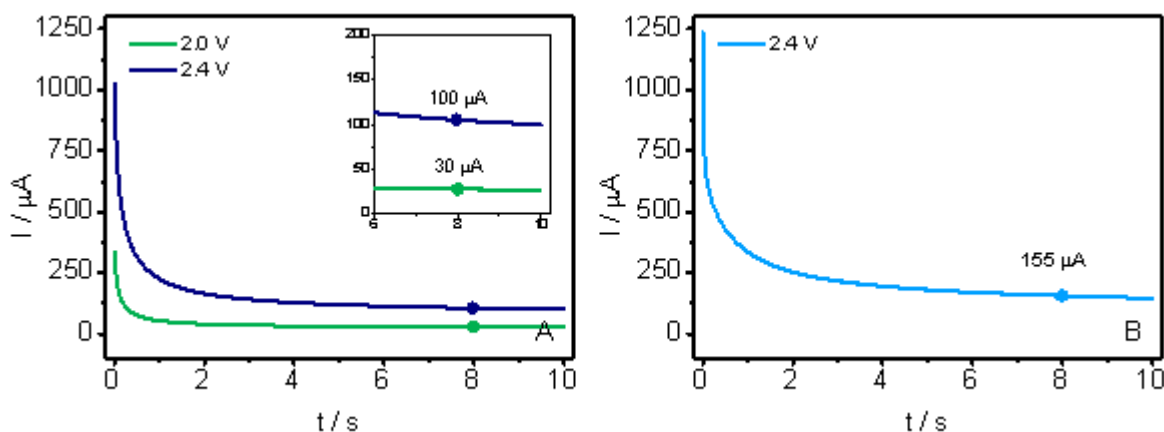


Figura 32. Cronoamperogramas para DBTO (A) y DBTO₂ (B) 2 mM, en CH₃CN anhidro + C₁₆H₃₆NPF₆ 0.1 M, sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro. El inserto en la figura (A) corresponde a una ampliación del cronoamperograma a un tiempo de 8 s.

Con la finalidad de presentar de forma resumida el número de electrones calculados por la técnica de cronoamperometría durante la oxidación de DBTO y DBTO₂, los valores calculados se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Número de electrones transferidos en la oxidación de DBTO y DBTO₂ 2 mM, calculados por cronoamperometría sobre un electrodo de carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro

Pico (DBTO y DBTO ₂)	Número de electrones transferidos
$P_{2,DBTO}$	2
$P_{1,DBTO_2}$	5

Tal como se observa en la Tabla 7, los valores calculados mediante cronoamperometría coinciden con los estimados por voltamperometría cíclica (Tabla 6).

4.3.2 Efecto de la velocidad de barrido sobre la respuesta electroquímica de los compuestos azufrados

Oxidación del DBTO

Para determinar la influencia que ejerce la velocidad de barrido sobre el comportamiento electroquímico del DBTO, se realizaron voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido y dos potenciales de inversión, de tal manera que se pudiese observar el comportamiento de cada una de las señales ($P_{1,DBTO}$ y $P_{2,DBTO}$). Es importante destacar que entre cada voltamperometría cíclica se realizó el pulido de la superficie de trabajo, tal como se describe en el Anexo 6.2.1.

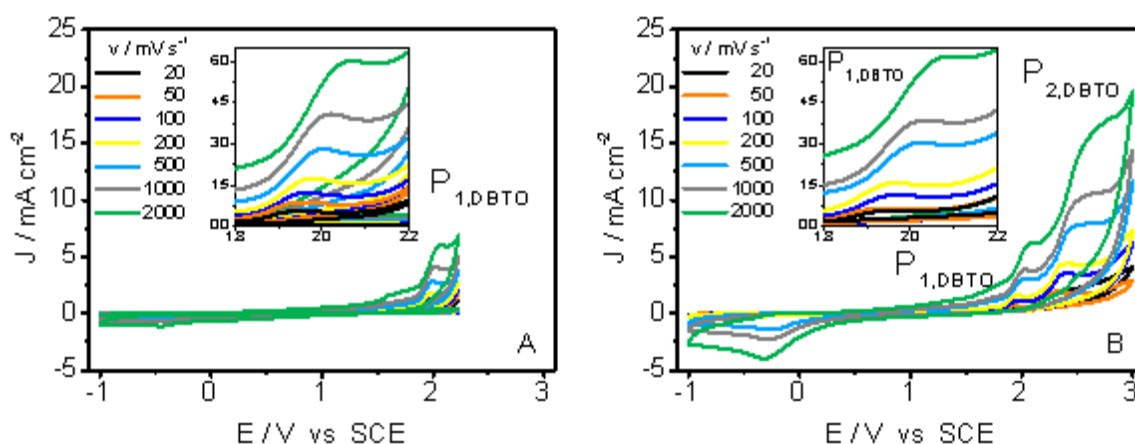


Figura 33. Voltamperogramas correspondientes a DBTO 2 mM en CH_3CN anhidro + $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ 0.1 M en una ventana de potencial de: -1.0 a 2.23 V vs SCE (A); -1.0 a 3.0 V vs SCE (B), sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro a diferentes velocidades de barrido. Los insertos corresponden a una ampliación de la figura alrededor del pico de oxidación.

En Figura 33 se muestran los voltamperogramas obtenidos para DBTO 2 mM a velocidades de barrido (v) de: 20, 50, 100, 200, 500, 1000 y 2000 mV s^{-1} sobre carbón vítreo, empleando una ventana de potencial de: -1.0 a 2.3 V vs SCE.

De acuerdo con lo observado en los voltamperogramas, y como es de esperarse, el incremento de la velocidad de barrido propicia un aumento en la corriente de pico (I_p). En la Figura 34 se presentan los gráficos de I_p vs $v^{1/2}$ correspondientes a los

picos $P_{1,DBTO}$ y $P_{2,DBTO}$ de DBTO, los cuales muestran una dependencia lineal, ya que el ajuste arroja un coeficiente de determinación de 0.999 para $P_{1,DBTO}$ y de 0.994 para $P_{2,DBTO}$. Estos resultados demuestran que en ambos picos, la oxidación de DBTO está controlada por el transporte de masa (difusión) de esta molécula hacia la superficie del electrodo [54, 55].

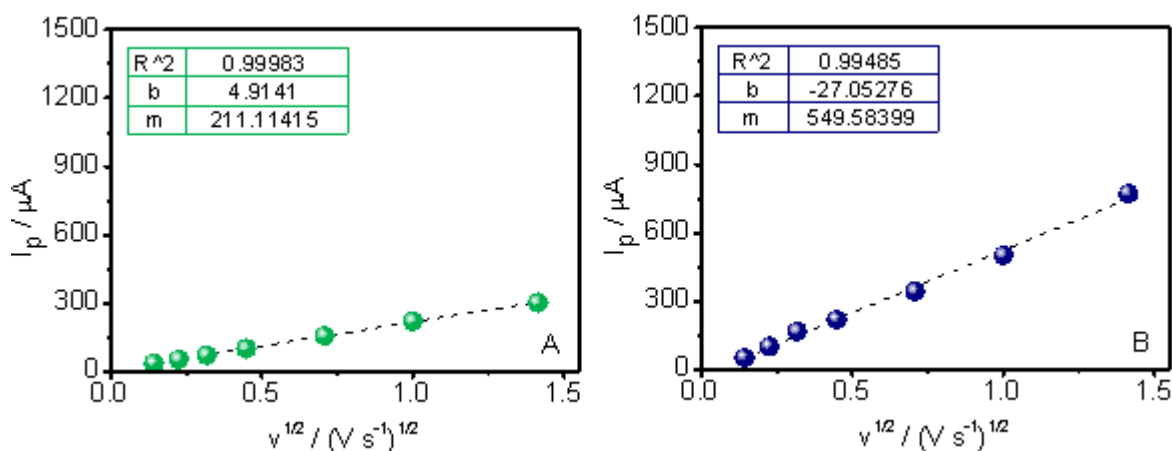


Figura 34. Dependencia de la intensidad de corriente eléctrica de los picos $P_{1,DBTO}$ (A) y $P_{2,DBTO}$ (B), con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

Para complementar la información obtenida, se graficaron los valores de amplitud de pico medio ($E - E_{p/2}$) y potencial de pico (E_p) contra la velocidad de barrido y su logaritmo, respectivamente, ya que estos valores pueden ser empleados para determinar el mecanismo que tiene lugar en la oxidación del DBTO.

Como puede observarse en la Figura 35A (al igual que en la figura 32), la variación en la velocidad de barrido también ejerce un efecto sobre la posición de los picos de oxidación; este efecto es aproximadamente lineal, con una pendiente $\partial E_p / \partial \log v$ de aproximadamente 61 mV dec^{-1} para $P_{1,DBTO}$ y 165 mV dec^{-1} para $P_{2,DBTO}$ (Figura 35B).

Un proceso electroquímico con mecanismo EC (transferencia electrónica seguida por una reacción química) en el que la etapa de transferencia electrónica es lenta, se caracteriza por una pendiente $\partial E_p / \partial \log v$ de $29.6/\alpha \text{ n mV dec}^{-1}$; si el valor de α es

de 0.5, como es común, y el número de electrones transferidos es de 1, dicha pendiente tiene un valor de 59.2 mV dec^{-1} [94]. Ya que el valor experimental de la pendiente para $P_{1,\text{DBTO}}$ ($\partial E_p / \partial \log v = 61.46 \text{ mV dec}^{-1}$) es muy cercano al valor teórico, se concluye que el DBTO se oxida mediante un mecanismo EC, donde la etapa de transferencia electrónica presenta limitación cinética ($E_{\text{irr}}C$) y que el valor de α es de 0.5.

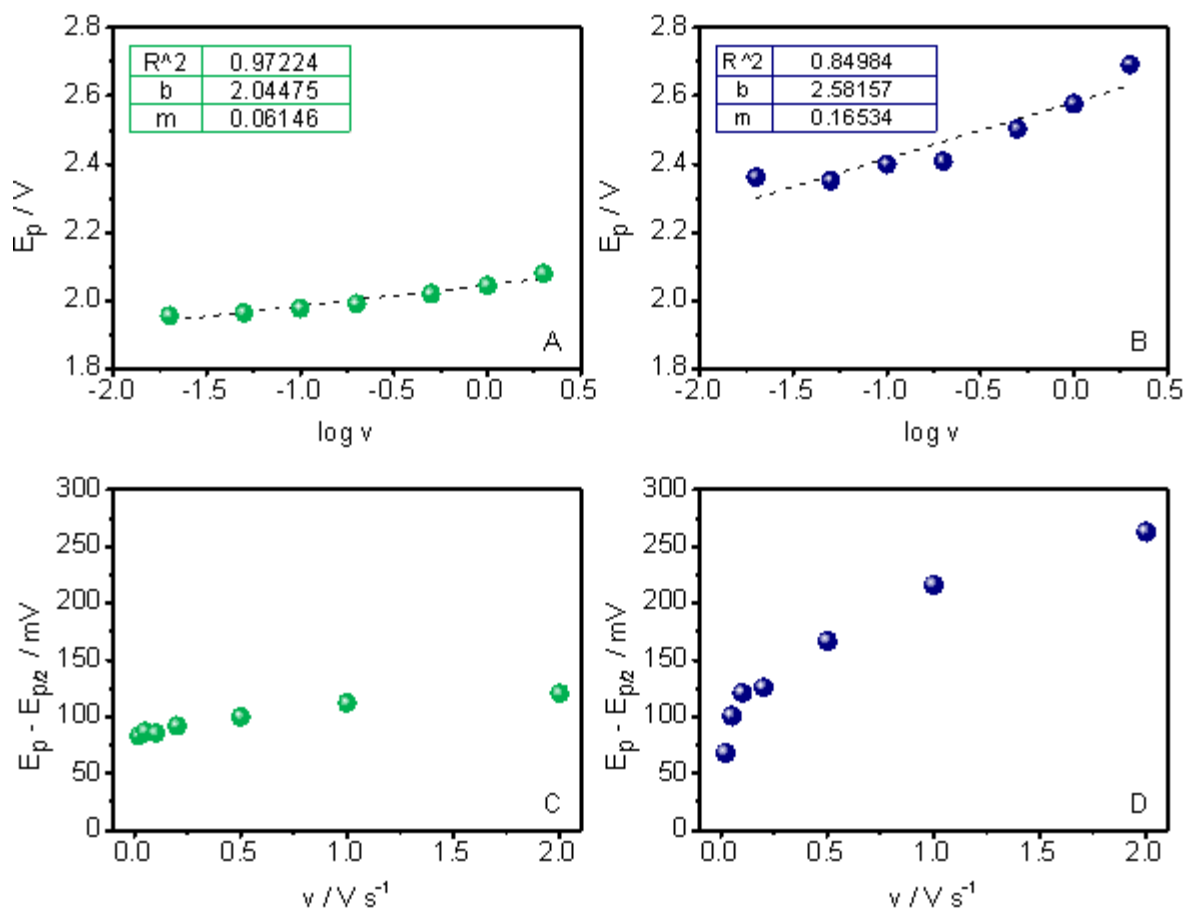


Figura 35. Variación del potencial de pico con respecto al logaritmo de la velocidad de barrido (A y B) y dependencia de la amplitud de pico medio respecto a la velocidad de barrido (C y D) a nivel de: $P_{1,\text{DBTO}}$ (A y C) y $P_{2,\text{DBTO}}$ (B y D), para la oxidación de DBTO 2 mM en CH_3CN anhidro + $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ 0.1 M, sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro.

Por otra parte, se observa que el valor de la amplitud de pico medio ($E_p - E_{p/2}$) va de 80 a 120 mV para $P_{1,\text{DBTO}}$ (Figura 35 C). Dado que este rango se encuentra cercano al valor teórico de $E_p - E_{p/2} = 47.5 \text{ mV/an}$ (o 95 mV para $\alpha = 0.5$ y $n = 1$) para el

sistema descrito anteriormente ($E_{irr}C$), se puede suponer que el mecanismo inferido para la reacción que ocurre en $P_{1,DBTO}$ es correcto.

En el caso de $P_{2,DBTO}$ (Figura 35D), por la falta del correspondiente pico de reducción durante el barrido inverso, se sabe que este pico es también químicamente irreversible (mecanismo EC). Sin embargo, el valor de $E_p - E_{p/2}$ aumentó de 68 a 270 mV con el incremento en la velocidad de barrido, además de que $\partial E_p / \partial \log v = 165.3$ mV dec^{-1} (Figura 35B) es mayor que los valores teóricos para cualquier tipo de mecanismo. Estos resultados están relacionados con el hecho de que, como se observó en la sección 4.2, después de la reacción, los productos se adsorben sobre la superficie del electrodo mediante capas pasivas [95].

Oxidación del $DBTO_2$

Del mismo modo que para el DBTO, para el $DBTO_2$ se realizaron voltamperometrías cíclicas modificando la velocidad de barrido y realizando el pulido del electrodo entre cada ciclo. Los ciclos se realizaron ampliando el potencial de inversión anódico hasta 3.0 V vs SCE. Los voltamperogramas se muestran en la Figura 36.

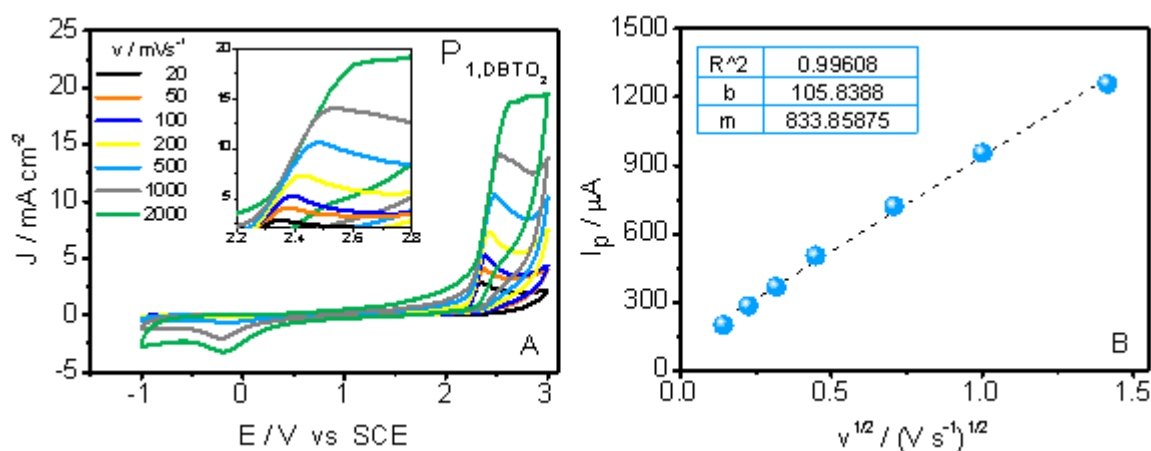


Figura 36. Voltamperogramas correspondientes a $DBTO_2$ 2 mM en CH_3CN anhidro + $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ 0.1 M en una ventana de potencial de: -1.0 a 3.0 V vs SCE sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro a diferentes velocidades de barrido (A); dependencia de la intensidad de corriente eléctrica del pico $P_{1,DBTO_2}$ con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (B). El inserto en la figura (A) corresponde a una ampliación de la figura alrededor del pico de oxidación.

La Figura 36A permite observar un incremento en la densidad de corriente del pico $P_{1,DBTO_2}$ al aumentar la velocidad de barrido. El gráfico I_p vs $v^{1/2}$ (Figura 36B), muestra una dependencia lineal, con un coeficiente de determinación de 0.996, por lo que la oxidación de $DBTO_2$ también está controlada por difusión.

Como se puede observar en la Figura 37A, la velocidad de barrido también ejerce un efecto sobre la posición del pico de oxidación. El ajuste lineal de los datos proporciona una pendiente $\partial E_p / \partial \log v$ de 133 mV dec^{-1} , mayor al valor teórico de 59.2 mV dec^{-1} para un coeficiente de transferencia electrónica de 0.5.

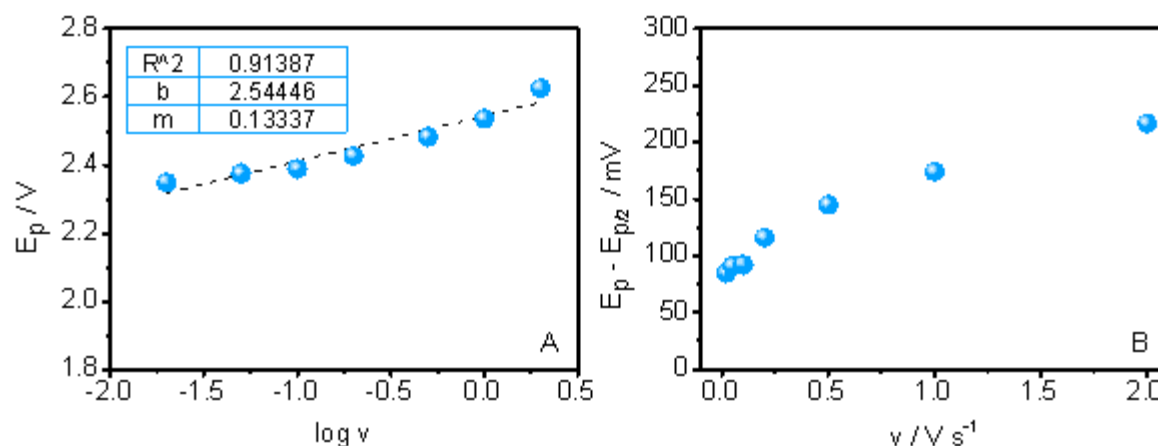


Figura 37. Variación del potencial de pico con respecto al logaritmo de la velocidad de barrido (A) y dependencia de la amplitud de pico medio con respecto a la velocidad de barrido (B), para la oxidación de $DBTO_2$ 2 mM en CH_3CN anhidro + $C_{16}H_{36}NPF_6$ 0.1 M, sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro.

Por otro lado, los valores de amplitud de pico medio ($E_p - E_{p/2}$) van en aumento (entre 80 y 225 mV) con el incremento en la velocidad de barrido. Al igual que en el segundo pico de oxidación del $DBTO$, el valor alto de $\partial E_p / \partial \log v$ y el incremento de los valores de $E_p - E_{p/2}$ con la velocidad de barrido pueden ser atribuidos a un proceso de adsorción (en forma de capas pasivas) de los productos generados a partir de la reacción EC.

4.3.3 Efecto de la concentración de los compuestos azufrados sobre su respuesta electroquímica

Con la finalidad de analizar el efecto que ejerce la concentración de los compuestos azufrados en su respuesta electroquímica, en experimentos por separado, se prosiguió a realizar voltamperometrías cíclicas después de cada adición de volúmenes constantes de disoluciones concentradas de DBTO y DBTO₂ a la celda. Los experimentos se realizaron a una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹ y haciendo un pulido de la superficie de trabajo antes de cada voltamperometría, como se muestra en el Anexo 6.2.1.

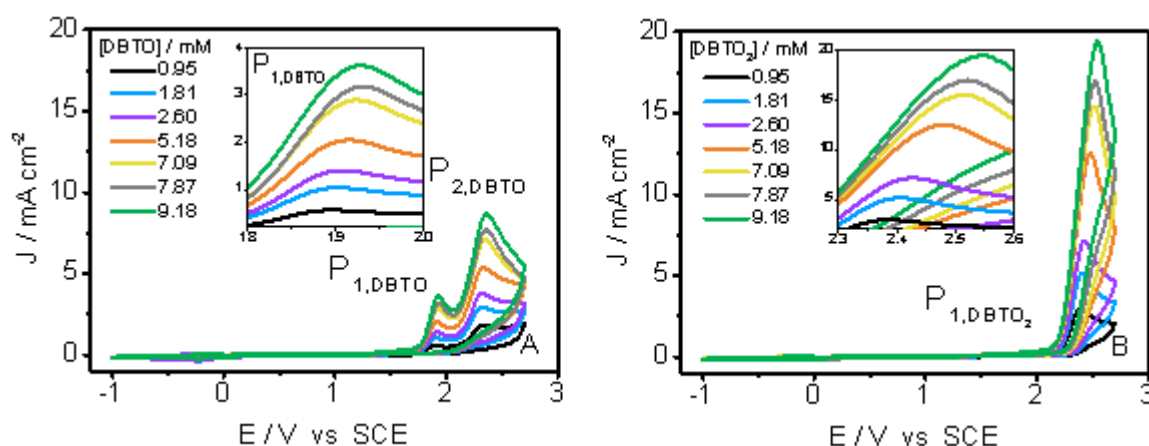


Figura 38. Voltamperogramas correspondientes a diferentes concentraciones de DBTO (A) y DBTO₂ (B) en CH₃CN anhidro + C₁₆H₃₆NPF₆ 0.1 M, sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro, a una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹ empleando una ventana de potencial de: -1.0 a 2.7 V vs SCE. Los insertos corresponden a una ampliación de la figura alrededor del pico de oxidación.

En la Figura 38 se puede apreciar que existe una relación directamente proporcional entre la concentración de los compuestos de interés y la densidad de corriente de pico de oxidación. Por otra parte, se observa que el incremento de la concentración tanto de DBTO y DBTO₂ viene acompañado de un ligero desplazamiento en el potencial de pico, por lo tanto, se realizaron los gráficos de corriente y potencial de pico contra concentración. Cabe mencionar que sólo se analiza el primer pico de DBTO porque es en el que la corriente está directamente relacionada con la concentración de la especie en el seno de la disolución, el segundo pico dependerá

de la cantidad del reactivo transformada en el primer proceso, pero en cierta medida se espera una tendencia en corriente parecida.

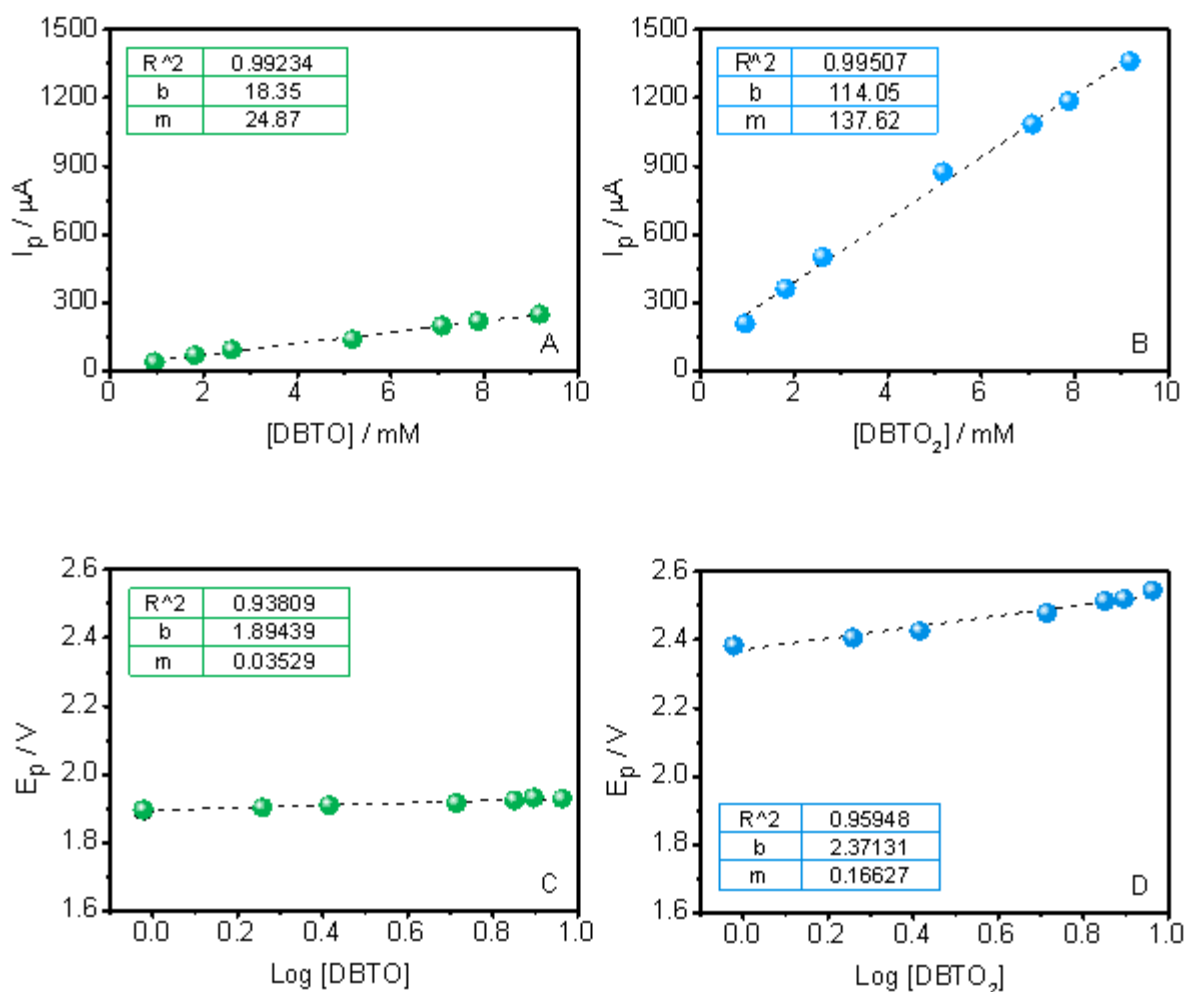


Figura 39. Variación de la corriente del primer pico (A y B) con respecto a la concentración de DBTO (A) y DBTO₂ (B); dependencia del potencial del primer pico (C y D) con respecto al logaritmo de la concentración de DBTO (A) y DBTO₂ (B) sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro.

A partir de la Figura 39, queda expuesta la proporción lineal existente entre los valores de concentración de DBTO y los valores de I_p , donde se obtuvo un coeficiente de determinación de 0.992. Este es un resultado lógico, puesto que la ley de Faraday predice una dependencia directamente proporcional entre la carga eléctrica que pasa a través del sistema y la cantidad de materia transformada. Lo que no siempre ocurre es el desplazamiento del potencial de pico, y la existencia de

este fenómeno está relacionado con el mecanismo involucrado en el proceso electroquímico. En la Figura 39C se observa un ajuste lineal con un coeficiente de determinación de 0.938, y una pendiente $\partial E_p / \partial \log c = 35.2 \text{ mV dec}^{-1}$ (donde c es la concentración de DBTO).

En cuanto al DBTO₂, la Figura 39B, permite observar la proporción lineal existente entre la concentración de DBTO₂ y los valores de corriente de pico (I_p), donde se obtuvo un coeficiente de determinación de 0.995. Por su parte, en la Figura 39D se observa un ajuste lineal con un coeficiente de determinación de 0.959, y una pendiente $\partial E_p / \partial \log c = 166 \text{ mV dec}^{-1}$ (donde c es la concentración de DBTO₂). También se observa un desplazamiento del potencial de pico hacia valores más positivos al igual y como sucede para el DBTO.

La variación del potencial de oxidación debida a cambios en la concentración de la especie redox se da en situaciones donde la reacción química acoplada a la transferencia de carga es de segundo orden. En este caso, un proceso de dimerización, que termina con una adsorción de los productos (en congruencia con los resultados de ciclado de potencial) podría explicar el fenómeno observado.

4.3.4 Influencia de la concentración de H₂O sobre la respuesta electroquímica de oxidación de los compuestos azufrados

Estudios previos con especies organoazufradas en el grupo de investigación han demostrado que el comportamiento electroquímico en acetonitrilo se ve afectado por la presencia de agua. Por ello, en esta sección se analiza la influencia que ejerce la presencia de agua durante la oxidación del DBTO y DBTO₂, mediante voltamperometrías cíclicas a diferentes volúmenes de agua añadida.

Es importante señalar que cada experimento de esta sección se realizó después de pulir la superficie del electrodo de carbón vítreo como se muestra en el Anexo 6.2.1. Los resultados se muestran en la Figura 40.

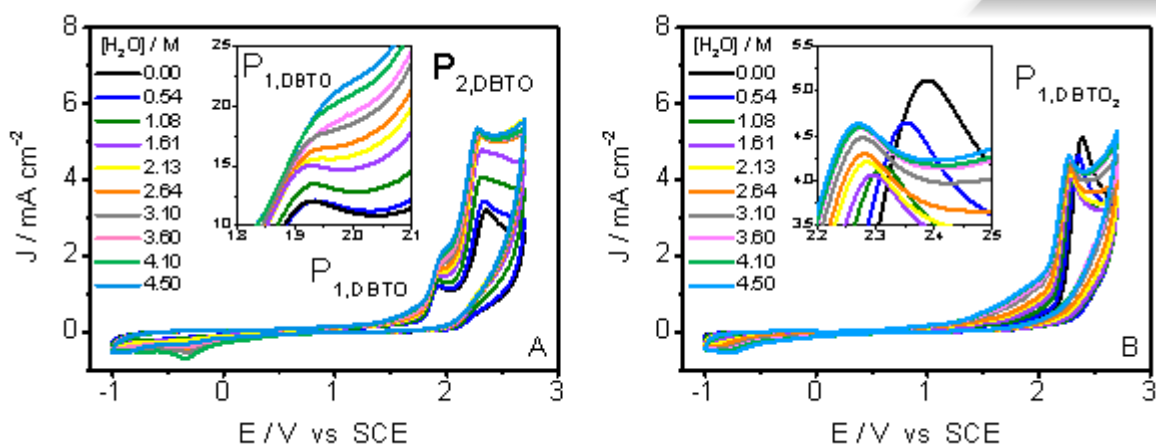


Figura 40. Voltamperogramas correspondientes a DBTO (A) y DBTO_2 (B) 2 mM en CH_3CN anhidro + $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{BF}_4$ 0.1 M en presencia de diferentes concentraciones de H_2O , sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro, a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} , empleando una ventana de potencial de: -1.0 a 2.7 V vs SCE. Los insertos corresponden a una ampliación de la figura alrededor del pico de oxidación.

La adición de agua al sistema ocasiona un incremento considerable en la densidad de corriente de pico y un ligero desplazamiento de los potenciales de pico hacia valores más positivos, en el caso del DBTO, y hacia valores menos positivos para el DBTO_2 , tal como se muestra en la Figura 41.

Como se puede observar, en la Figura 41A, a partir de una concentración 3.1 M de agua, el aumento de la corriente es mínimo. Estos resultados son un indicativo de la participación de protones en la reacción electroquímica, de forma que la presencia del agua promueve un cambio en el mecanismo de la reacción, en concordancia con lo reportado para la oxidación de DBT [91]. En cuanto a la Figura 41C, se observa un desplazamiento de potencial hacia valores más positivos en presencia de DBTO, lo que estaría confirmando la presencia de una reacción química acoplada.

A diferencia de lo observado en DBTO, en presencia de DBTO_2 (Figura 41B) se observa que la corriente disminuye conforme incrementa la cantidad de agua en el sistema. Sin embargo, después de una concentración de agua de 1.61 M, la corriente comienza a incrementar de manera proporcional a la concentración de

agua hasta 3.1 M, concentración a partir de la cual la corriente de pico deja de aumentar.

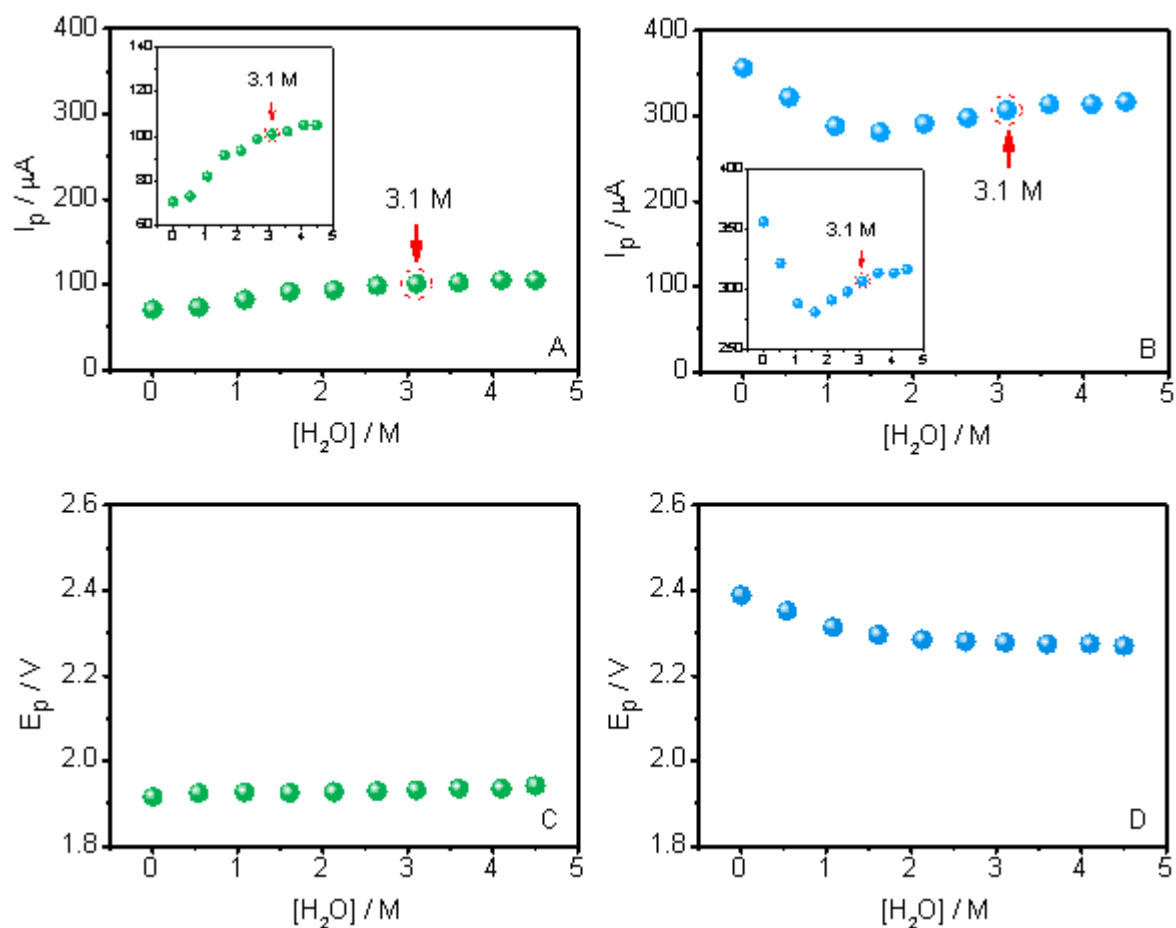


Figura 41. Dependencia de la corriente (A y B) y el potencial del primer pico (C y D) en la oxidación de DBTO (A y C) y DBTO₂ (B y D), con respecto a la concentración de agua en el sistema. Los insertos en (A y B) corresponden a los respectivos gráficos presentados en escalas que permiten un mejor análisis.

La Figura 41D muestra un desplazamiento del potencial hacia valores menores. Este fenómeno podría deberse gracias a la presencia de agua dentro del sistema, ya que esta favorece la oxidación del DBTO₂, por lo tanto, si la concentración de agua dentro de la celda aumenta, la energía necesaria para llevar a cabo la oxidación de este compuesto azufrado será menor.

4.4 Electrólisis del DBTO y DBTO₂ sobre electrodos de carbón y platino

Para determinar el efecto del material de electrodo sobre la conversión de DBTO y DBTO₂, se realizaron electrólisis exhaustivas durante treinta minutos, sobre electrodos de fieltro de carbón y sobre malla de platino, tanto en ausencia como en presencia de agua. La razón de emplear electrodos de fieltro de carbón en lugar de carbón vítreo obedece a que los primeros poseen áreas superficiales grandes y por tanto disminuyen significativamente el tiempo necesario para lograr el consumo completo de las moléculas analizadas. En el caso de los electrodos de platino, se utilizaron en forma de mallas con el mismo propósito. Por otro lado, estas electrólisis permitieron la obtención de productos en cantidades suficientes como para ser analizadas por HPLC-MS.

4.4.1 Electrólisis de los compuestos azufrados sobre carbón en ausencia de agua

DBTO

Se realizaron electrólisis en disoluciones de DBTO 2 mM sobre electrodos de fieltro de carbón imponiendo potenciales específicos para cada pico, es decir, se aplicaron 2.02 V vs SCE para observar lo que ocurría a nivel de P_{1,DBTO} y 2.45 V vs SCE para observar lo ocurrido a nivel de P_{2,DBTO}. El monitoreo de la evolución de los picos conforme fue transcurriendo la electrólisis se realizó mediante voltamperometrías cíclicas sobre el electrodo de carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro en las disoluciones electrolizadas.

En la Figura 42 se muestra en color verde los voltamperogramas cíclicos realizados antes de la electrólisis de DBTO, en color azul se muestran los resultados posteriores a la electrólisis y en negro los voltamperogramas control correspondientes al electrolito soporte.(blancos).

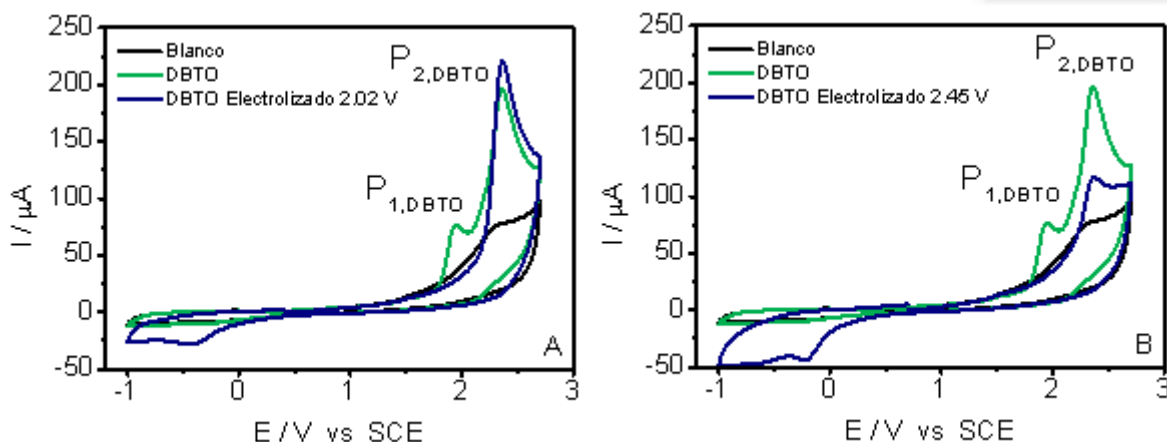


Figura 42. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a DBTO 2 mM en CH_3CN anhidro + $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{BF}_4$ 0.1 M sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro antes y después de ser electrolizado sobre fieltro de carbón de $8.0 \times 3.5 \text{ mm}^2$ por 30 minutos a 2.02 V (A) y 2.45 V (B) vs SCE.

En la Figura 42A, se presenta el voltamperograma cíclico que se obtuvo al término de la electrólisis sobre fieltro de carbón (curva azul) en la que se aplicó un potencial de 2.02 V vs SCE (nivel de $P_{1,\text{DBTO}}$), el cual muestra un incremento de corriente en la señal $P_{2,\text{DBTO}}$ y la disminución casi completa de la señal $P_{1,\text{DBTO}}$. Estos resultados permitieron corroborar que la aplicación de la electrólisis bajo las condiciones establecidas son las adecuadas para la oxidación de DBTO a DBTO_2 , hecho que justifica el incremento de la corriente de $P_{2,\text{DBTO}}$ debido al aumento en la concentración de este producto en la interfase.

La Figura 42B muestra el resultado obtenido después de la aplicación de la electrólisis a 2.45 V vs SCE sobre fieltro de carbón (curva azul a nivel de $P_{2,\text{DBTO}}$). En el voltamperograma se puede apreciar que después de la imposición del potencial durante 30 min, la señal $P_{1,\text{DBTO}}$ disminuye considerablemente mientras que la corriente de $P_{2,\text{DBTO}}$, a diferencia de lo observado en la Figura 42A, se ve también disminuida ligeramente. Por lo anterior, se decidió evaluar también la electrólisis del DBTO_2 para deducir la razón por la cual el pico $P_{2,\text{DBTO}}$ correspondiente a la oxidación de esta especie, no se abate por completo.

DBTO₂

Para observar lo ocurrido durante la oxidación de DBTO₂, se aplicó una electrólisis en una disolución 2 mM usando el mismo valor de potencial empleado para P_{2,DBTO} (2.45 V vs SCE) durante 30 minutos, sobre electrodos de fieltro de carbón.

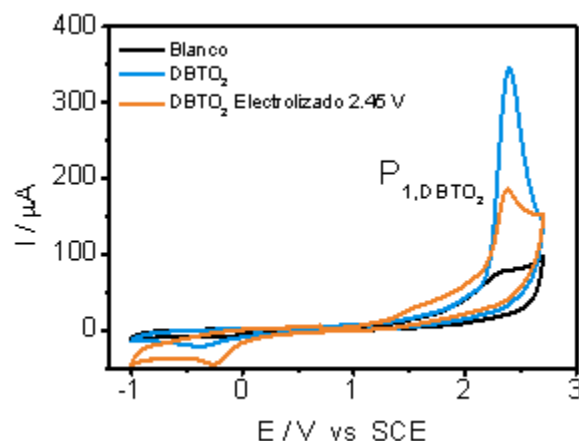


Figura 43. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a DBTO₂ 2 mM en CH₃CN anhidro + C₈H₂₀BF₄ 0.1 M sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro antes y después de ser electrolizado sobre fieltro de carbón de 8.0 x 3.5 mm² por 30 minutos a 2.45 V vs SCE.

En la Figura 43 se muestran los voltamperogramas característicos para DBTO₂ antes (curva azul) y después (curva naranja) del proceso de electrólisis. En color negro se presenta la señal del electrolito soporte. La corriente de P_{1,DBTO2} disminuyó drásticamente después de la aplicación del potencial sin llegar a disminuir considerablemente, tal y como sucedió con P_{2,DBTO} durante la oxidación por electrólisis de DBTO a 2.45 V.

Considerando que tanto el segundo pico en los voltamperogramas de DBTO (Figura 42) como el único pico en los voltamperogramas de DBTO₂ corresponden a la oxidación de DBTO₂, y que el resultado después de las electrólisis es el mismo (no se elimina por completo la señal), es posible suponer que la adsorción de los productos previene la oxidación completa de esta molécula.

4.4.2 Electrólisis de los compuestos azufrados sobre platino en ausencia de agua

DBTO

De la misma forma que para el fieltro de carbón, se realizaron electrólisis en disoluciones de DBTO 2 mM imponiendo potenciales específicos para cada pico, es decir, se aplicaron 2.02 V vs SCE para $P_{1,DBTO}$ y 2.45 V vs SCE para $P_{2,DBTO}$, empleando ahora como electrodo de trabajo una malla de Pt de 8.0 x 3.5 mm².

En la Figura 44 se presentan los voltamperogramas correspondientes a DBTO 2 mM antes (curvas verdes) y después (curvas azules) de la electrólisis. Para propósitos de comparación se presenta también los voltamperogramas del electrolito soporte (curvas negras).

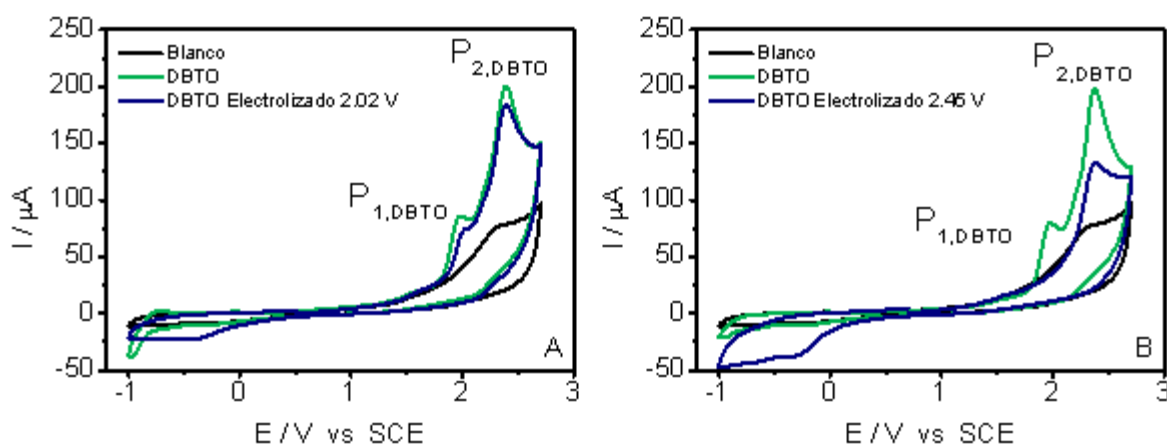


Figura 44. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a DBTO 2 mM en CH₃CN anhidro + C₈H₂₀BF₄ 0.1 M sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro, antes y después de ser electrolizado sobre una malla de Pt de 8.0 x 3.5 mm² por 30 minutos a 2.02 V (A) y 2.45 V (B) vs SCE.

Como se puede observar en la Figura 44A, después de la electrólisis a 2.02 V vs SCE (a nivel de $P_{1,DBTO}$), la corriente de pico en ambas señales disminuyó ligeramente. Esto denota una diferencia en comparación con lo observado empleando el electrodo de fieltro de carbón (Figura 42), con el cual, solo se lleva a

cabo la conversión de DBTO a DBTO₂ y por eso es posible ver como $P_{1,DBTO}$ disminuye casi por completo mientras que $P_{2,DBTO}$ aumenta. Estos resultados muestran que el platino no es lo suficientemente activo para la conversión del DBTO, o podría ser el resultado de un bloqueo de los sitios activos debido a la adsorción de los productos.

Por otro lado, en la Figura 44B, se observa que después de la electrólisis el pico $P_{1,DBTO}$ desapareció, con lo que se infiere que la oxidación de DBTO se llevó a cabo por completo. Sin embargo, al igual que en fieltro de carbón, la señal $P_{2,DBTO}$ solo disminuyó un porcentaje, por lo tanto, aún queda DBTO₂ en disolución.

DBTO₂

El siguiente paso fue realizar una electrólisis para el DBTO₂ 2 mM. Aunque en la Figura 25 se observa que la oxidación del DBTO₂ sobre platino se da a un potencial aproximado de 2.5 V vs SCE, se optó por aplicar 2.45 V vs SCE ya que el pico no está bien definido, además, aplicando un potencial mayor se corre el riesgo de que exista una competencia entre la oxidación del electrolito soporte y la oxidación del DBTO₂.

En la Figura 45 se muestran los voltamperogramas obtenidos antes (curva azul) y después (curva naranja) de la electrólisis de DBTO₂, así como el voltamperograma para el electrolito soporte (curva negra).

Como se puede observar, la corriente del pico de oxidación de DBTO₂ disminuyó muy poco después de la aplicación de la electrólisis a 2.45 V vs SCE, al igual que lo obtenido sobre el electrodo de fieltro de carbón. Estos resultados demuestran que la adsorción de los productos generados durante la oxidación de estas moléculas bloquea los sitios activos disponibles en las superficies de trabajo, siendo el Pt, el material más afectado.

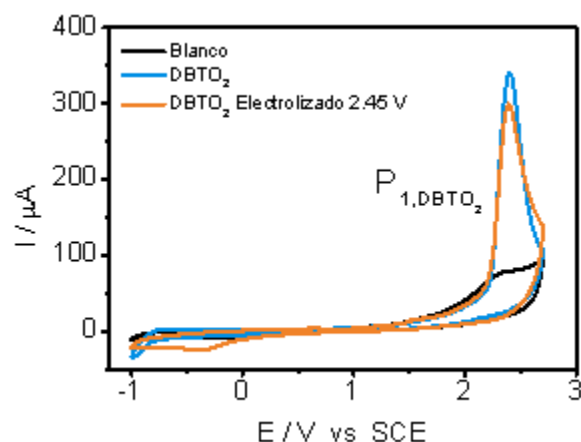


Figura 45. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a DBTO₂ 2 mM en CH₃CN anhidro + C₈H₂₀BF₄ 0.1 M sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro, antes y después de ser electrolizado sobre una malla de Pt de 8.0 x 3.5 mm² por 30 minutos a 2.45 V vs SCE.

Con la finalidad de comparar la eficiencia de los materiales electródicos y de las condiciones empleadas en cada experimento, en la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos en forma de porcentaje de disminución de corriente de pico. Para ello, en cada experimento de este apartado, se aplicó la siguiente ecuación:

Ecuación 4

$$(I_{p, inicial} - I_{p, final}) / I_{p, inicial} * 100;$$

donde $I_{p, inicial}$ e $I_{p, final}$ son las corrientes de pico antes y después de la electrólisis respectivamente.

Tabla 8. Porcentaje de disminución de la corriente de pico después de electrolizar DBTO y DBTO₂ 2 mM sobre carbón y platino aplicando diferentes potenciales por 30 minutos en ausencia de agua.

Pico (DBTO y DBTO ₂)	Potencial aplicado (V vs SCE)	% de disminución de corriente de pico sobre carbón	% de disminución de corriente de pico sobre platino
I _{p1,DBTO}	2.02	63.26	14.20
I _{p2,DBTO}		*	8.38
I _{p1,DBTO}	2.45	60.17	57.50
I _{p2,DBTO}		40.44	32.95
I _{p1,DBTO₂}	2.45	46.16	12.29

* Este dato resultó con un valor negativo debido al aumento de concentración del DBTO₂ generado a partir de la oxidación de DBTO, por tal razón, fue omitido.

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 8, se observa que el fieltro de carbón presenta valores más altos en la disminución de la corriente de pico de oxidación del DBTO y DBTO₂ que el platino. Lo anterior queda expuesto al observar que el fieltro de carbón logra oxidar en un porcentaje mayor al DBTO, aun aplicando un potencial menor, incluso, muestra mejores resultados durante la oxidación del DBTO₂ aplicando un potencial mayor.

4.4.3 Electrólisis de los compuestos azufrados sobre carbón en presencia de agua

DBTO

Para este estudio, se realizaron electrólisis imponiendo las mismas condiciones que las empleadas en la sección 4.4.1, pero esta vez añadiendo una concentración de agua conocida con la finalidad de observar el efecto de esta sobre el comportamiento del sistema.

En la Figura 46 se muestra en verde los voltamperogramas correspondientes a DBTO en presencia de 3.1 M de agua, obtenidos antes de efectuar la electrólisis y en azul aquellos que se obtuvieron después de realizarla. En negro se presentan

los voltamperogramas correspondientes al electrolito soporte en presencia de 3.1M de H₂O.

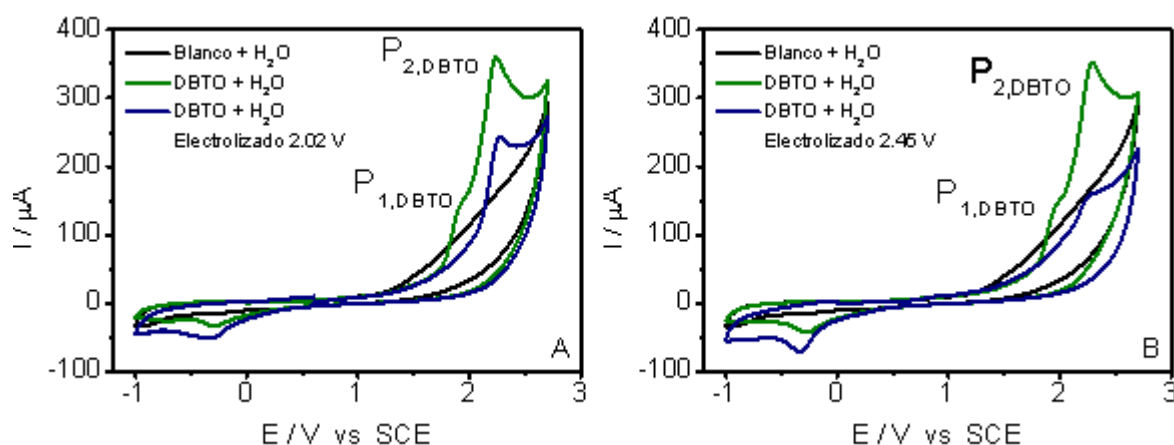


Figura 46. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a DBTO 2 mM en CH₃CN + C₈H₂₀BF₄ 0.1 M en presencia de H₂O 3.1 M, sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro antes y después de ser electrolizado sobre fieltro de carbón de 8.0 x 3.5 mm² por 30 minutos a 2.02 V (A) y 2.45 V (B) vs SCE.

En la Figura 46A se observa que después de la aplicación de 2.02 V, la señal P_{1,DBTO} desaparece por completo mientras que la corriente del pico P_{2,DBTO} disminuye considerablemente. En la Figura 46B se puede apreciar que después de la aplicación de 2.45 V, la señal P_{1,DBTO} también desaparece por completo, mientras que la señal P_{2,DBTO} es apenas perceptible, por lo tanto, la presencia del agua en el sistema favorece la oxidación de ambos compuestos.

DBTO₂

Se realizó una electrólisis a una disolución de DBTO₂ 2 mM en presencia de agua, imponiendo un potencial de 2.45 V vs SCE durante 30 minutos, sobre un electrodo de fieltro de carbón.

En la Figura 47 se muestran los voltamperogramas correspondientes al DBTO₂ antes (curva azul) y después (curva naranja) de la electrólisis, también se incluye el voltamperograma del electrolito soporte (curva negra). Todos los experimentos fueron realizados en presencia de 3.1 M de agua.

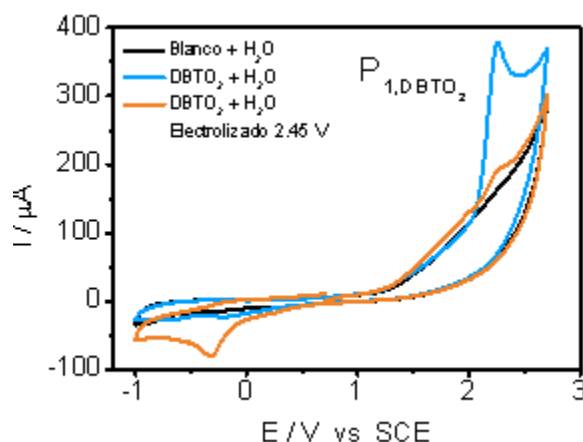


Figura 47. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a DBTO₂ 2 mM en CH₃CN anhidro + C₈H₂₀BF₄ 0.1 M en presencia de H₂O 3.1 M, sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro antes y después de ser electrolizado sobre fieltro de carbón de 8.0 x 3.5 mm² por 30 minutos a 2.45 V vs SCE.

Como puede observarse en la Figura 47, la señal característica del DBTO₂ casi desaparece después de la electrólisis, por lo tanto, al igual que para DBTO, se infiere que la presencia de agua en el sistema favorece la oxidación de esta molécula.

4.4.4 Electrólisis de los compuestos azufrados sobre platino en presencia de agua

DBTO

Se llevaron a cabo electrólisis de DBTO 2 mM a dos potenciales diferentes: 2.02 y 2.45 V vs SCE (correspondientes a cada pico), sobre una malla de Pt de 8.0 x 3.5 mm² durante 30 minutos.

En la Figura 48 se presentan los voltamperogramas de DBTO antes (curvas verdes) y después (curvas azules) de la electrólisis, así como los correspondientes al electrolito soporte (curvas negras), en presencia de agua a una concentración de 3.1 M.

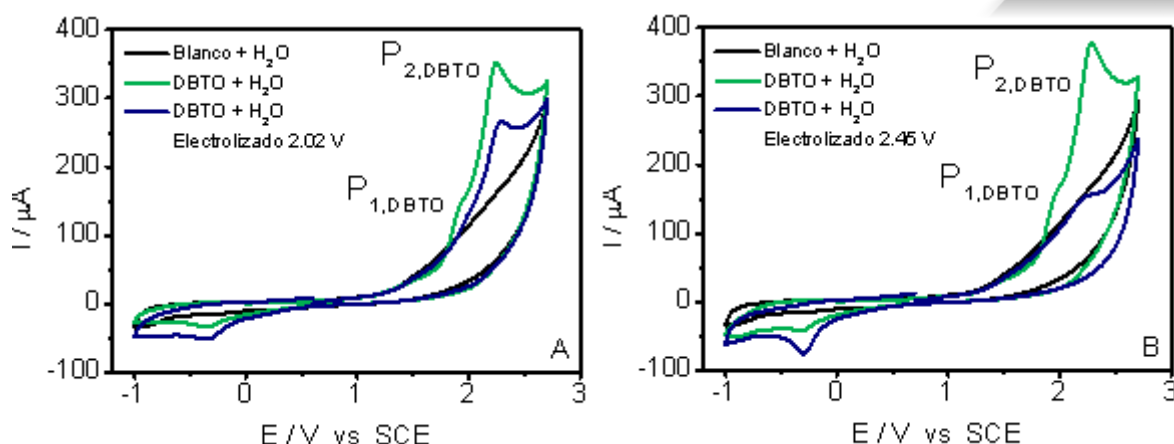


Figura 48. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a DBTO 2 mM en CH_3CN anhidro + $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{BF}_4$ 0.1 M en presencia de H_2O 3.1 M, sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro antes y después de ser electrolizado sobre una malla de Pt de $8.0 \times 3.5 \text{ mm}^2$ por 30 minutos a 2.02 V (A) y 2.45 V (B) vs SCE.

Tal y como se puede observar en la Figura 48A, después de la aplicación de la electrólisis prácticamente la señal $P_{1,\text{DBTO}}$ desaparece. Por su parte, la señal $P_{2,\text{DBTO}}$ disminuye, pero aún logra apreciarse ligeramente. En cuanto a la Figura 48B, la imposición de un potencial más alto (2.45 V, nivel de $P_{2,\text{DBTO}}$), lleva a cabo por completo la oxidación de DBTO y el consumo casi por completo de DBTO_2 .

DBTO₂

Finalmente, se realizó la electrólisis de una disolución 2 mM de DBTO_2 en presencia de 3.1 M de agua, aplicando un potencial de 2.45 V vs SCE, durante 30 minutos sobre un electrodo de malla de Pt.

Como se puede observar en la Figura 49, después de realizar la electrólisis bajo las condiciones establecidas, no se logra la oxidación completa del DBTO_2 , puesto que aún logra percibirse una pequeña señal de pico, pero, en contraste a lo obtenido en ausencia de agua, se observa una disminución bastante significativa de la corriente de pico. Lo observado en este experimento concuerda con lo observado para el DBTO, por lo tanto, la presencia de agua en el sistema podría favorecer la oxidación de estas moléculas.

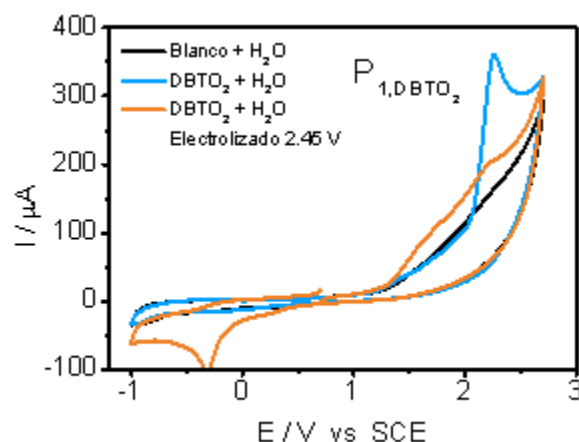


Figura 49. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a DBTO₂ 2 mM en CH₃CN anhidro + C₈H₂₀BF₄ 0.1 M en presencia de H₂O 3.1 M sobre carbón vítreo de 3.0 mm de diámetro, antes y después de ser electrolizado sobre una malla de Pt de 8.0 x 3.5 mm² por 30 minutos a 2.45 V vs SCE.

Al igual que en el apartado anterior, en la Tabla 9 se resumen los resultados obtenidos al trabajar sobre los diferentes materiales electródicos, bajo las condiciones establecidas, en presencia de agua. Los resultados se presentan en forma de porcentaje de disminución de corriente de pico.

Tabla 9. Porcentaje de disminución de la corriente de pico después de electrolizar DBTO y DBTO₂ 2 mM sobre carbón y platino aplicando diferentes potenciales por 30 minutos en presencia de agua.

Pico (DBTO y DBTO ₂)	Potencial aplicado (V vs SCE)	% de disminución de corriente de pico sobre carbón	% de disminución de corriente de pico sobre platino
I _{p1,DBTO}	2.02	49.14	12.51
I _{p2,DBTO}		32.68	24.47
I _{p1,DBTO}	2.45	42.17	34.32
I _{p2,DBTO}		55.61	59.55
I _{p1,DBTO₂}	2.45	49.72	44.55

Conforme a lo observado en la tabla, es posible determinar que, bajo las mismas condiciones operacionales, el electrodo de fieltro de carbón muestra porcentajes de disminución de corriente de pico mayores a los obtenidos sobre platino. Esto permite

corroborar que, en presencia de agua, el electrodo de fieltro de carbón presenta mejores propiedades oxidativas que el Pt.

4.5 Análisis de los productos de oxidación por cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas

Las muestras obtenidas al finalizar las electrólisis fueron evaporadas al vacío con la finalidad de retirar el disolvente. Posteriormente, los sólidos remanentes fueron separados mediante una extracción líquido-líquido con éter etílico y agua para eliminar el electrolito soporte y así rescatar únicamente los productos de oxidación tal y como se detalla en el Anexo 6.3. Posteriormente, estos productos fueron redissueltos en acetonitrilo para poder ser analizados mediante cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS).

La Figura 50 muestra los cromatogramas obtenidos a partir de los productos de oxidación generados durante electrólisis de DBTO 2 mM en CH₃CN anhidro, aplicando un potencial de 2.02V vs SCE (A) y 2.45 V vs SCE (B) sobre electrodos de fieltro de carbón.

La Figura 50A muestra el cromatograma obtenido a partir de los productos de oxidación generados al aplicar un potencial a nivel de pico P_{1,DBTO} (2.02 V vs SCE). El cromatograma presenta 3 señales, la primera de ellas localizada a un tiempo de retención de 2.4 min, la segunda de ellas a 2.7 min y la última a 3.7 min aproximadamente, cuyas masas son de $m/z = 141.9582$, $m/z = 130.1574$ y $m/z = 116.9870$ respectivamente. La figura también muestra al lado de cada señal, la posible estructura molecular correspondiente a la masa indicada en los recuadros de colores.

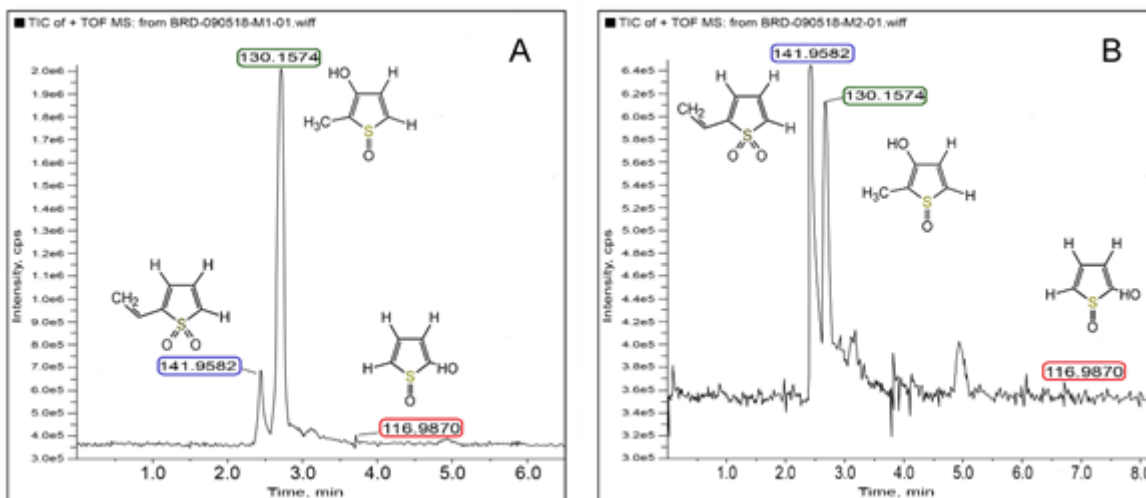


Figura 50. Cromatogramas obtenidos a partir de los productos de oxidación generados durante la electrólisis de DBTO 2 Mm, en $\text{CH}_3\text{CN} + \text{C}_8\text{H}_{20}\text{BF}_4$ 0.1 M, aplicando un potencial de 2.02 V vs SCE (A) y 2.45 V vs SCE (B) sobre fieltro de carbón por 30 minutos.

Por su parte, la Figura 50B presenta los resultados correspondientes a los productos de oxidación de DBTO obtenidos tras la imposición de un potencial a nivel de $P_{2,\text{DBTO}}$ (2.45 V vs SCE) durante la electrólisis.

El cromatograma muestra las mismas tres señales observadas al aplicar un potencial de 2.02 V vs SCE, pero se encuentran a una intensidad diferente. Por ejemplo, la señal 1 localizada a un tiempo de retención de 2.4 min, con una masa $m/z = 141.9582$ correspondiente al DBTO electrolizado a 2.02 V vs SCE, presenta una intensidad de 7.0×10^5 , mientras que la misma señal correspondiente al DBTO electrolizado a 2.45 V vs SCE presenta una intensidad de 6.4×10^5 . La segunda señal localizada a un tiempo de retención de 2.7 min correspondiente al potencial aplicado de 2.02 V vs SCE muestra una intensidad de 2.0×10^6 , mientras que la correspondiente al potencial aplicado de 2.45 V vs SCE presenta una intensidad de 6.1×10^5 . Esto permite deducir que el potencial impuesto favorece la formación de un compuesto u otro.

La Figura 51 presenta el cromatograma obtenido a partir de los productos de oxidación de DBTO_2 al imponer un potencial de 2.45 V vs SCE sobre fieltro de

carbón. El cromatograma presenta 3 señales de interés, la primera y tercera con una masa $m/z = 116.9868$ se encuentran localizadas a un tiempo de retención de 1.3 min y 4.6 min. La segunda se encuentra localizada a un tiempo de retención de 2.4 min con una masa $m/z = 141.9577$ y una intensidad de 5.6×10^5 .

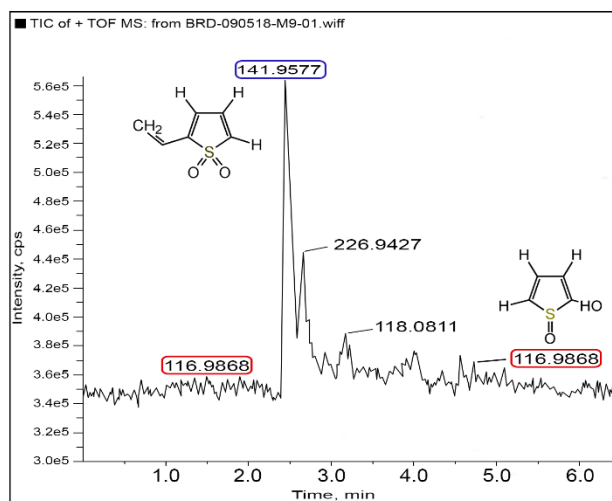


Figura 51. Cromatograma obtenido a partir de los productos de oxidación generados durante la electrólisis de DBTO₂ 2 mM, en CH₃CN + C₈H₂₀BF₄ 0.1 M, aplicando un potencial de 2.45 V vs SCE sobre fieltro de carbón por 30 minutos.

Al comparar este cromatograma con el presentado en la Figura 50-B que pertenece a los productos de oxidación de DBTO al aplicar un potencial de 2.45 V se observa una coincidencia en algunos picos, siendo la señal correspondiente a un tiempo de retención de 2.7 min que presenta una masa $m/z = 130.1574$ no perceptible. Por lo tanto, podemos inferir que esta última señal mencionada pertenece a un producto de oxidación de DBTO que puede obtenerse en mayor concentración imponiendo un potencial menor.

Las señales correspondientes a una masa $m/z = 116.9868$ se presentan a diferentes tiempos de retención, lo que puede ser un indicativo de la presencia de diferentes isómeros de esta molécula donde la posición relativa de los grupos OH y H cambia en la estructura básica del tiofeno tal y como se muestra más adelante.

Finalmente, la señal presente a un tiempo de retención de 2.4 min con una masa $m/z = 141.975$ podría pertenecer exclusivamente a un producto de oxidación de DBTO_2 , ya que a pesar de que se encuentre presente en los cromatogramas correspondientes a los productos de oxidación de DBTO, la Figura 42 muestra que aplicando un potencial de 2.02 V vs SCE puede ser suficiente para comenzar a oxidar parte del DBTO_2 formado a partir de la oxidación de DBTO.

5. Conclusiones

Por voltamperometría cíclica se logró la determinación de los potenciales de oxidación correspondientes a DBTO y DBTO₂. Para el DBTO, los potenciales de oxidación se localizan a 1.9 V y 2.3 V vs SCE sobre carbón y a 2.2 V vs SCE sobre platino. Para el DBTO₂, los potenciales de oxidación se localizan a 2.3 V vs SCE sobre carbón y 2.5 V vs SCE sobre platino.

Los estudios de ciclado empleando voltamperometría cíclica y el estudio de AFM permitieron determinar que durante la oxidación de DBTO y DBTO₂ se producen especies reactivas que quedan adsorbidos sobre las superficies de trabajo, lo que disminuye de forma significativa el área activa de los electrodos. Desde otro punto de vista, la adsorción de los productos de oxidación de los compuestos organoazufrados puede resultar favorecedor para su remoción de los combustibles.

Por otra parte, los estudios de velocidad de barrido permitieron determinar que la oxidación de los compuestos organoazufrados estudiados en este trabajo de tesis está controlada por difusión y que el mecanismo mediante el cual tiene lugar es del tipo EC. Los estudios de concentración del analito permitieron determinar que la reacción química acoplada es de segundo orden.

El cálculo del número de electrones transferidos empleando los métodos de estandarización de corriente por voltamperometría cíclica y por cronoamperometría arrojaron valores de 1 y 2 para los picos P₁ y P₂ correspondientes a DBTO respectivamente, mientras que para DBTO₂, el valor obtenido por ambos métodos fue de 5.

El monitoreo de las electrólisis por voltamperometría cíclica permite concluir que el material electródico que logra oxidar con mayor eficacia a los compuestos organoazufrados es el carbón. Además de esto, económicamente hablando, el

carbón es un material muy barato comparado con el Pt, por lo que su uso representa una menor inversión de recursos.

La adición de diferentes concentraciones de agua al medio de reacción demostró que la presencia de agua ejerce un cambio en el mecanismo de oxidación electroquímica tanto del DBTO como del DBTO₂, lo que favorece su oxidación.

Los cromatogramas obtenidos permitieron determinar las posibles estructuras pertenecientes a los productos de oxidación de DBTO y DBTO₂

6. Anexos

6.1 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas se fundamentan en principios fisicoquímicos y son aquellas en las que una perturbación eléctrica es introducida al sistema de estudio, la interacción entre el sistema y dicha perturbación dará origen a una señal que podrá ser analizada para recopilar información acerca del comportamiento eléctrico de los componentes del sistema [54].

6.1.1 Clasificación de las técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas pueden clasificarse dependiendo del tipo de perturbación aplicada en dos grupos:

- Por imposición de un pulso de potencial: En este tipo de técnicas se impone una diferencia de potencial manteniendo el sistema en condiciones estacionarias (sin agitación). Durante el proceso se van registrando valores de corriente en función del tiempo. El transporte de masa en estas condiciones está regido por difusión.
- Por imposición de una corriente: En este tipo de técnicas se registra un cambio en la diferencia de potencial en función del tiempo hacia valores característicos del par redox. La concentración de la especie va disminuyendo conforme ocurre la transferencia de electrones para mantener la intensidad de corriente constante. Cuando la especie se acaba en las cercanías del electrodo, es entonces cuando el potencial cambia hacia valores de potencial en el que otra especie pueda aportar los electrones para seguir manteniendo la corriente constante [54].

La Figura 52 muestra la clasificación de las técnicas electroquímicas dependiendo del tipo de perturbación aplicada y los ejemplos de las técnicas más utilizados. Se remarcan en negro las técnicas que se destinaron para la realización de este proyecto.

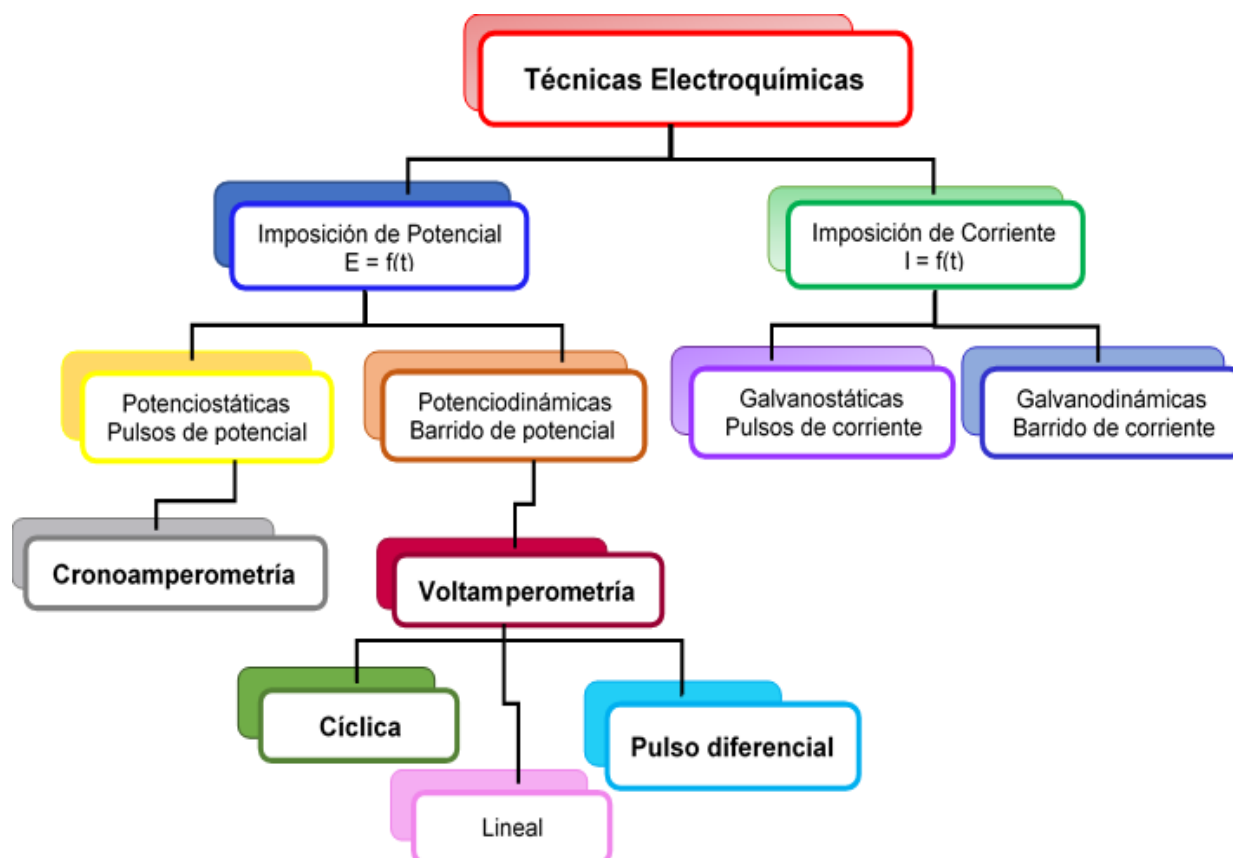


Figura 52. Clasificación de las técnicas electroquímicas [54].

6.1.2 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica que posee gran relevancia en los análisis cualitativos, ya que permite conocer los procesos de óxido reducción que tienen lugar en una reacción química, y aporta información muy útil que posibilita el desarrollo de un mecanismo de reacción, además, esta técnica también permite conocer si el compuesto o sus intermediarios poseen propiedades electrocatalíticas.

Esta técnica se desarrolla aplicando un barrido de potencial al electrodo de trabajo en sentido anódico y/o catódico. El barrido se da de manera triangular iniciando desde un potencial E_0 , posteriormente avanza hasta un potencial de inversión anódico (E_a), a partir del cual cambia su sentido hasta un potencial final, que comúnmente es el potencial E_0 , cerrando así un ciclo. Esta técnica permite repetir

el ciclo las veces que sea necesario iniciando el barrido en el sentido más conveniente [54].

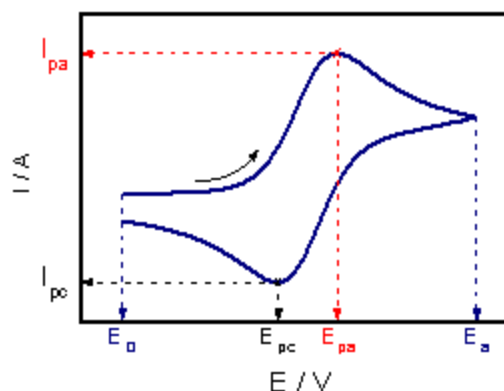


Figura 53. Voltamperograma típico de un sistema redox. Elaboración propia.

La Figura 53 muestra un gráfico denominado voltamperograma, el cual resulta de graficar la intensidad de corriente frente al potencial asociado, además se señalan algunas de las magnitudes físicas que podemos analizar para poder obtener información acerca del comportamiento electroquímico del analito. Entre ellas están:

E_0 : Potencial de inicio. Valor de potencial donde inicia el barrido

E_a : Potencial de corte anódico. Valor de potencial en el cual el barrido cambia de sentido de anódico a catódico

E_{pa} : Potencial de pico anódico. Valor de potencial al cuál se lleva a cabo la oxidación del analito

I_{pa} : Corriente de pico anódico. Valor de corriente máxima que alcanza un analito al ser oxidado a un determinado potencial

E_{pc} : Potencial de pico catódico. Valor de potencial al cuál se lleva a cabo la reducción del analito

I_{pc} : Corriente de pico catódico. Valor de corriente máxima que alcanza un analito al ser reducido a un determinado potencial

6.2 Limpieza de los electrodos de carbón y platino

6.2.1 Pulido de los electrodos de disco de carbón y platino

Previo al análisis

1. Pulido manual de la superficie con alúmina de $0.3\ \mu\text{m}$ sobre un paño Buehler
2. Enjuague con agua destilada
3. Enjuague con Etanol
4. Inmersión del electrodo en un vial con etanol
5. Sonicado
6. Eliminación del líquido residual en el electrodo empleando una secadora con aire a temperatura ambiente



Figura 54. Electrodo de disco de carbón vítreo.

Posterior al análisis

Al retirar el electrodo de la disolución de trabajo, se enjuagaba con acetona y se procedía de la misma forma que previo al análisis.

6.2.2 Lavado de la malla de platino

Previo al análisis

1. Inmersión de la malla en un vial con acetona
2. Sonicado por 2 minutos
3. Inmersión de la malla en HNO_3 concentrado por 2 minutos
4. Enjuague con agua destilada
5. Inmersión de la malla en un vial con agua destilada
6. Sonicado
7. Secado

8. Inmersión de la malla en H_2SO_4 concentrado por 2 minutos
9. Repetición de los pasos del 4 al 7

Posterior al análisis

Al retirar el electrodo de la disolución de trabajo se seguían los mismos pasos que antes del análisis con la diferencia de que antes se enjuagaba con acetona y luego con agua destilada.

6.3 Separación de los productos de oxidación mediante una extracción liquido – liquido

Con la finalidad de rescatar los productos de oxidación para su posterior análisis, se realizó una extracción liquido – liquido aprovechando la baja solubilidad en agua que poseen los compuestos organoazufrados [96]. La metodología seguida se describe a continuación:

1. El equipo de destilación, el material y los reactivos a emplear se colocaron dentro de la campana de extracción.
2. El equipo se programó a una temperatura de 50 °C a 130 RPM.
3. Se encendió la campana de extracción, la muestra se colocó en el matraz de fondo redondo del equipo y se inició la destilación.
4. La destilación terminó cuando las paredes del matraz se encontraban recubiertas únicamente por remanentes sólidos, tal como se aprecia en la Figura 55



Figura 55. Remanentes sólidos obtenidos a partir de la primera destilación.

5. Posteriormente se adicionaron al matraz 15 mL de Éter Etílico y 15 mL de agua, se tapó y se agitó manualmente hasta solubilizar los remanentes solidos de las paredes. Durante la agitación, se liberó la presión de vapor generada en el matraz destapándolo unos segundos.
6. El contenido del matraz se vertió en un embudo de separación para realizar la disgregación de fases. El embudo se agito durante unos minutos teniendo cuidado de liberar la presión generada en su interior abriendo la llave de paso. Se desechó la fase acuosa que contenía al electrolito soporte en un vaso de precipitados, y la fase orgánica se recolectó en un matraz de fondo redondo limpio (Figura 56).

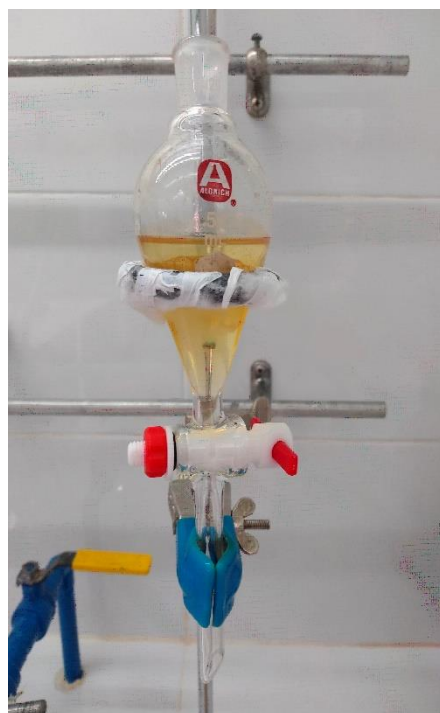


Figura 56. Embudo de separación que contiene la muestra electrolizada en una mezcla 1 -1 Eter Etílico – Agua.

7. Bajo las condiciones establecidas en el paso 2, se efectuó la destilación de la fase orgánica, la cual finalizó al observar las paredes del matraz cubiertas únicamente por residuos sólidos (Figura 57).

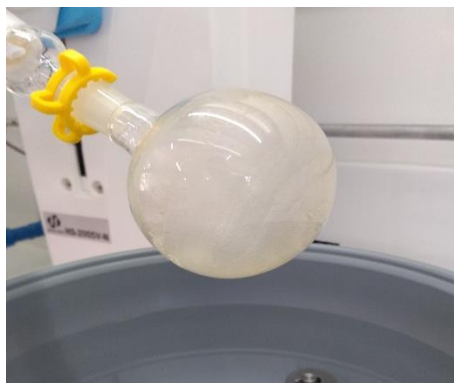


Figura 57. Remanentes solidos obtenidos

8. El matraz se separó del equipo de destilación y se le adicionaron 3 mL de acetonitrilo empleando para ello una pipeta Pasteur de vidrio.
9. Se agitó el matraz lentamente teniendo cuidado de que el disolvente no tocara más allá de las zonas en las que se encontraban los remanentes sólidos.
10. Con la ayuda de una pipeta Pasteur de vidrio limpia y teniendo cuidado de que esta no tocara la boca del matraz, se pasó el contenido a un vial de vidrio previamente rotulado.
11. El vial se tapó con un pedazo de aluminio perforado finamente y se colocó en una gradilla dentro de la campana de extracción.
12. Los pasos anteriores se repitieron para cada muestra obtenida.

7. Bibliografía

1. A. Yassi y T. Kjellström, Riesgos Ambientales para la Salud, Madrid: Chantal Dufresne BA, 1998, p. 53.11.
2. H. Muhammad Nobil, P. Hoon Chae y C. Hang Seok, «A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil,» *Catalysts*, vol. 9, nº 3, p. 229, 2019.
3. R. Corvalán, «Contaminación Atmosférica en la Ciudad de Santiago,» *Ciencia Al Día*, p. 2, 1998.
4. L. F. Garcés Giraldo y M. L. Hernández Ángel, «La Lluvia Ácida: un Fenómeno Fisicoquímico de Ocurrencia Local,» *Revista Lasallista de Investigación*, vol. 1, nº 2, p. 67, 2004.
5. L. A. Rodríguez Villamizar, H. Castro Ortiz, J. J. Rey Serrano, A. B. Herrera López y J. Niederbacher Velázquez, «Contaminación Atmosférica y sus Efectos en la Salud en Bucaramanga,» *Revista del Observatorio de Salud Pública de Santander*, vol. 5, nº 1, p. 3, 2010.
6. J. Spiegel y L. Y. Maystre, *Control de la Contaminación Ambiental*, vol. 2, Madrid: Chantal Dufresne, 1998, p. 55.2.
7. Chandra Srivastava, «An Evaluation of Desulfurization Technologies for Sulfur Removal from Liquid Fuels, » *RSC Advances*, vol. 2, pp. 759-777, 2012.
8. A. Barbosa, Á. Vega y E. de Río Amador, «Hydrodesulfurization of Crude Oil: Basis for Improving Fuel,» *Avances en Ciencia e Ingeniería*, vol. 5, nº 3, pp. 37-41, 2004.
9. M. A. Alvarez y L. Cedeño, «Desulfuración Oxidativa de Dibenzotiofenos con VOx/ZrO₂-Al₂O₃,» *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 11, nº 3, pp. 431,432, 2012.
10. Z. Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A. Bourane, F. M. Al-Shahrani, A. A. Hajji y O. R. Koseoglu, «Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels,» *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, vol. 53, nº 3, pp. 242,243, 2011.

11. I. V. Babich y J. A. Moulijn, «Science and Technology of Novel Processes for Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams,» *Fuel*, vol. 82, pp. 607-629, 2003.
12. C. Ubilla y K. Yohannessen, «Contaminación Atmosférica, Efectos en la Salud Respiratoria en el Niño,» *Revista Médica Condes*, vol. 28, nº 1, pp. 112-114, 2017.
13. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-020-SSA1-2014.
14. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-021-SSA1-1993.
15. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-022-SSA1-2010.
16. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-023-SSA1-1993.
17. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-025-SSA1-2014.
18. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-026-SSA1-1993.
19. F. Ballester, «Contaminación Atmosférica, Cambio Climático y Salud,» *Revista Española de Salud Pública*, vol. 79, nº 2, pp. 159,160, 2005.
20. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, «Contaminación Atmosférica,» Bogotá, 2019. Disponible en:
<http://www.minambiente.gov.co/index.php/component/content/article/1801-plantilla-#2-1-enlaces>
21. A. Becerra Córdoba y E. Méndez Albores, «Degradación de Compuestos Azufrados Presentes en Diésel y Gasolina: La Electroquímica Como Tecnología Alternativa Para su Remoción,» *Ingeniería y Tecnología*, vol. 9, nº 20, 2014.
22. S. A. Yashnik, M. A. Kerzhentsev, A. V. Salnikov, Z. R. Ismagilov, A. Bourane y O. R. Koseoglu, «Cu - Zn - Al - O Catalysts for the Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene, a Typical Sulfur - Containing Compound of the Diesel Fraction, » *Kinetics and Catalysis*, vol. 56, nº 4, p. 466, 2015.
23. S. Ahmad, I. M. Ahmad, K. Naeem, M. Humayun, S.-E.-Z. y F. Farrukh, «Oxidative desulfurization of Tire Pyrolysis Oil,» *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, vol. 22, nº 3, pp. 249 - 254, 2016.
24. D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He y K. Matyjaszewski, «Desing and Preparation of Porous Polymers,» *Chemical Reviews*, vol. 112, p. 3960, 2012.

25. M. Xiaoliang, M. Sprague y C. Song, «Deep Desulfurization of Gasoline by Selective Adsorption over Nickel-Based Adsorbent for Fuel Cell Applications, » *Engineering Chemistry Research*, vol. 44, nº 15, p. 5774, 2008.
26. S. Velu, X. Ma y C. Song, «Selective Adsorption for Removing Sulfur from Jet Fuel over Zeolite-Based Adsorbents,» *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 42, nº 21, pp. 5293-5304, 2003.
27. N. Farzin Nejad, E. Shams, M. K. Amini y J. C. Bennett, «Synthesis of Magnetic Mesoporous Carbon and its Application for Adsorption of Dibenzothiophene, » *Fuel Processing Technology*, vol. 106, p. 384, 2013.
28. K. A. Cychoz, A. G. Wong-Foy y A. J. Matzger, «Enabling Cleaner Fuels: Desulfurization by Adsorption to Microporous Coordination Polymers,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, nº 40, p. 14543, 2009.
29. Hernández del Olmo, Desulfuración de Dibenzotiofeno con *Rhodococcus erythropolis* IGTS8, Madrid, 2004.
30. J. J. Jilbane II, «Microbial Biocatalyst Developments to Upgrade Fossil Fuels, » *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 17, pp. 305,306, 2006.
31. M. Beverly L., D. J. Boron, W. Deeever, J. A. Meyer, A. R. Johnson y R. M. Atlas, «Biocatalytic Sulfur Removal from Fuels: Applicability for Producing Low Sulfur Gasoline,» *Critical Reviews in Microbiology*, vol. 24, nº 2, pp. 99-141, 1998.
32. K. A. Gray, O. S. Pogrebinsky, G. T. Mrachko, L. Xi, D. J. Monticello y C. H. Squires, «Molecular Mechanisms of Biocatalytic Desulfurization of Fossil Fuels, » *Nature Biotechnology*, vol. 14, pp. 1705-1707, 1996.
33. B. Briceño, I. Araujo, A. Senior, D. Isea, C. Cárdenas y L. Herrera , «Biodesulfuración de Dibenzotiofeno (DBT) por Cepas Bacterianas Biodegradadoras de Hidrocarburos Aisladas de "Campo Boscán",» *Multiciencias*, vol. 1, nº 2, p. 86 y 87, 2001.
34. E. Puello-Polo y J. L. Brito, «Effect of the type of precursor and the synthesis method on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon supported Fe-Mo, Co-Mo and Ni-Mo carbides, » *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, vol. 286, nº 1, pp. 85,86, 2008.

35. P. A. Nikulshin, V. A. Salnikov, A. V. Mozhaev, P. P. Minaev, V. M. Kogan y A. A. Pimerzin, «Relationship Between Active Phase Morphology and Catalytic Properties of the Carbon-Alumina Supported Co(Ni)Mo Catalysts in HDS and HYD Reactions,» *Journal of Catalysis*, vol. 309, pp. 386-396, 2014.
36. R. Palcheva, L. Dimitriv, G. Tyuliev, A. Spojakina y K. Jiratova, «TiO₂ Nanotubes Supported NiW Hydrodesulphurization Catalysts: Characterization and Activity,» *Applied Surface Science*, vol. 265, pp. 309-316, 2013.
37. N. Liu, X. Wang, W. Xu, H. Hu, J. Liang y J. Qiu, «Microwave-Assisted Synthesis of MoS₂/Graphene Nanocomposites for Efficient Hydrodesulfurization,» *Fuel*, vol. 119, pp. 163-169, 2014.
38. B. H. Cooper, A. Stanislaus y P. N. Hannerup, «Hydrotreating Catalysts for Diesel Aromatics Saturation, » *Hydrocarbon Processing*, vol. 72, nº 6, 1993.
39. M. B. Smith y J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, New Jersey: Wiley , 2007.
40. G. Mohebbi y A. S. Ballw, «Biocatalytic Desulfurization (BDS) of Petrodiesel Fuels,» *Microbiology* , vol. 154, nº 8, pp. 2169-2172, 2008.
41. Egorova, M. (2003). Study of aspects of Deep Hydrodesulfurization by Means of Model Reactions (tesis de doctorado). Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Suiza.
42. J. Barbier, E. Lamy-pitara y P. Marecot, «Role of Sulfur in Catalytic Hydrogenation Reactions, » *Advances in Catalysis*, vol. 37, pp. 280-282, 1990.
43. C.-A. Jan, T. B. Lin y J. R. Chang, «Aromatics Reduction Over Supported Platinum Catalysts. Effects of Catalyst Precursor and Pretreatment Conditions on the Performance of Palladium-Promoted Platinum Catalysts, » *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 35, nº 11, pp. 3894,3895, 1996.
44. A. Farshi y P. Shiralizadeth, «Sulfur Reduction of Heavy Fuel Oil by Oxidative Desulfurization (ODS) Method,» *Petroleum & Coal*, vol. 57, nº 3, pp. 295 - 302, 2015.
45. L. Vicent, L. Guangchin, S. Chaojie, C. Jinwen, F. Craig, H. Rob y Z. Jiujun, «A Review of Electrochemical Desulfurization Technologies for Fossil Fuels, » *Fuel Processing Technology*, vol. 98, pp. 31,34, 2012.

46. W. Zhao, W.-j. Xu, S.-t. Zhong y Z.-m. Zhong, «Desulfurization of Coal By An Electrochemical-Reduction Flotation Technique,» *Journal of China University of Nining and Technology*, vol. 18, pp. 571-574, 2008.
47. W. Wang, S. Wang, H. Liu y Z. Wang, «Desulfurization of Gasoline by a New Methods of Electrochemical Catalytic Oxidation, » *Fuel*, vol. 86, pp. 2747,2748, 2007.
48. M. Hourani, «Desulfurization of Thiophene by Electrochemical Perturbation, » *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 368, pp. 139,142, 1994.
49. C. E. Barrera Díaz, Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales, Barcelona: Reverte, 2014.
50. Á. Anglada, A. Urtiaga y I. Ortiz, «Contributions of Electrochemical Oxidation to Waste-Water Treatment: Fundamentals and Review of Applications,» *Emerging Technologies*, nº 84, p. 1748, 2009.
51. C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A. Parsons, I. Poulios y D. Mantzavinos, «Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Advances and Trends for R&D,» *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 83, pp. 769-776, 2008.
52. J. Wang y J. Farrell, «Electrochemical Inactivation of Triclosan With Boron Doped Diamond,» *Environmental Science & Technology*, vol. 38, nº 19, p. 5233, 2004. A.
53. R. Rahmani, M. Reza Samarghandi, D. Nematollahi y F. Zamani, «A Comprehensive Study of Electrochemical Desinfection of Water Using Direct and Indirect Oxidation Processes,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, nº 1, pp. 1,2, 2019.
54. A. Baeza Reyes y A. d. J. García Mendoza, Principios de Electroquímica Analítica, México: UNAM, 2011.
55. J. Martinez Suárez, (2017). Comportamiento Electroquímico de Colorantes Antraquinónicos, Azul de Metileno y Compuestos Afines en Solución de Solventes No-Acuosos (tesis de doctorado). Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina
56. J. A. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001.

57. N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart y J. L. Dempsey, «A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry,» *Journal of Chemical Education*, vol. 95, pp. 197-206, 2018.
58. V. Bagostsky, *Fundamentals of Electrochemistry*, New York : Wiley , 2006.
59. J. E. B. Randles, «A cathode ray polarograph. Part II. The current-voltage curves, » *Transactions of the Faraday Society*, vol. 44, pp. 327–338, 1947.
60. A. Sevcik, «Oscillographic polarography with periodical triangular voltage,» *Collection of Czechoslovak Chemical Communications.*, vol. 13, pp. 349–377, 1948.
61. D. Harris, *Análisis químico cuantitativo*, Editorial Reverté, 2012 España, páginas 608
62. C. M. Brett A. y A. M. Olivera Brett, *Electrochemistry Principles, Methods and Applications*, Great Britain : Bookcraft, 1993.
63. T. H. Lowry y K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, New York: Harper Collins, 1987.
64. J. M. Savéant, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*, New Jersey: Wiley-Interscience, 2006.
65. R. Gulaboski y V. Mirceski, «New Aspects of the Electrochemical-Catalytic (EC') Mechanism in Square-wave Voltammetry, » *Electrochimica Acta*, vol. 167, pp. 219-225, 2015.
66. N. A. Pchelintsev, A. Vakurov, H. H. Hays y P. A. Millner, «Thiols Deposition onto the Surface of Glassy Carbon Electrodes Mediated by Electrical Potential,» *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 2696-2702, 2011.
67. A. E. Bolzán, «Electrodeposition of Copper on Glassy Carbon Electrodes in the Presence of Picolinic Acid, » *Electrochimica Acta*, vol. 113, pp. 706-718, 2013.
68. The University of Sheffield & WebElements LTD. «WebElements Periodic Table,» UK, 2019. Disponible en: <https://www.webelements.com/>
69. K. Kato, K. Kano y T. Ikeda, «Electrochemical Characterization of Carbon Felt Electrodes for Bulk Electrolysis and for Biocatalyst-Assisted Electrolysis, » *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, nº 4, pp. 1449-1453, 2000.

70. E. Erkoç, S. Yapıcı, B. Keskinler, A. Cakici y G. Akay, «Effect of Pulse Flow on the Performance of Carbon Felt Electrode, » *Chemical Engineering Journal*, vol. 85, pp. 153-160, 2001.
71. E. Coulon y J. Pinson, «Electrochemical Attachment of Organic Groups to Carbon Felt Surfaces,» *Lagmiur* , vol. 17, pp. 7102-7106, 2001.
72. R. Carta, S. Palmas, A. M. Polcaro y G. Tola, «Behaviour of a Carbon Felt Flow by Electrodes Part I: Mass Transfer characteristics,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 21, nº 9, pp. 793-798, 1991.
73. B. Delanghe, S. Tellier y M. Astruc, «Mass Transfer to a Carbon or Graphite Felt Electrode,» *Electrochimica Acta*, vol. 35, nº 9, pp. 1369-1376, 1990.
74. P. T. Vasudevan y J. L. Fierro G., «A Review of Deep Hydrodesulfurization Catalysis,» *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, vol. 38, nº 2, pp. 161-188, 1996.
75. J. Y. Gui, B. E. Kahn, L. Laguren-Davidson, C.-H. Lin, F. Lu, G. N. Salaita, D. A. Stern y A. 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, nº 3, pp. 819-828, 1989.
76. J. Y. Gui, D. A. Stern, F. Lu y A. T. Hubbard, «Surface Chemistry of Five-Membered Heteroaromatics at Pt Electrodes Studied by EELS, LEED, Auger Spectroscopy and Electrochemistry: Furan, Pyrrole and Thiophene,» *Journal of Electroanalytical Chemistry* , vol. 305, pp. 37-55, 1991.
77. P. T. Vasudevan y J. L. Fierro G., «A Review of Deep Hydrodesulfurization Catalysis,» *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, vol. 38, nº 2, pp. 161-188, 1996.
78. Lenntech, «Tabla Periódica -Platino,» <https://www.lenntech>, 1993. [En línea]. Available: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/pt.htm>. [Último acceso: 02 Agosto 2019].
79. Z. Alipoor, A. Behrouzifar, S. Rowshanzamir y M. Bazmi, «Electro-oxidative Desulfurization of a Thiophene-Containing Model Fuel Using a Square Wave Potentiometry Technique, » *Energy & Fuels*, vol. 29, nº 5, pp. 3292-3301, 2015.

80. C. Comninellis, C. Pulgarin, «Electrochemical Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment Using SnO_2 Anodes, » *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 23, nº 2, pp. 108, 1993
81. (13) Belhadj, T. N.; Savall, A. J. *Electrochem. Soc.* 1998, 145, 3427.
82. V. S. Bagotzky y Y. B. Vasilyev, «Some Characteristics of Oxidation Reactions of Organic Compounds on Platinum Electrodes,» *Electrochimica Acta*, vol. 9, pp. 869-882, 1964.
83. Departamento de Física Química, «Fenómenos de Superficie,» de *Química Física*, Valencia España , 2016, pp. 32-34.
84. J. Viades Trejo , «FISICOQUÍMICA DE ALIMENTOS,» 12 Marzo 2013. [En línea]. Available:
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3.Fenomenossuperficiales.Adsorcion_23226.pdf. [Último acceso: 09 Agosto 2019].
85. J. Koryta, J. Dvorák y L. Kavan, *Principles of Electrochemistry*, New York: Wiley & Sons, 2006.
86. P. Atkins y J. De Paula, *Química Física*, Argentina: Panamericana, 2008.
87. A. Clark, *The Chemisorptive Bond*, New York : Academic Press , 1974.
88. J. H. White, M. P. Soriaga y A. T. Hubbard, «Effect of Surface Roughness on the Adsorption, Orientation and Anodic Oxidation of Hydroquinone at Platinum Electrodes,» *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 177, pp. 89-96, 1984.
89. R. Parson , «Thermodynamic Methods for the Study of Interfacial Regions in Electrochemical Systems,» de *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* , New York , Springer, 1980, pp. 1 - 44.
90. R. E. White, J. O. Bockris y B. E. Conway, *Modern Aspects of Electrochemistry*, New York : Springer, 1979.
91. A. Becerra Córdoba (2016). Estudio del Mecanismo de Oxidación Electroquímica de Dibenzotiofeno Sobre Superficies de Carbono en Mezclas $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (tesis de licenciatura). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México.
92. E. Méndez Albores, M. A. González Fuentes , M. M. Dávila Jiménez 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.

93. Y. Jung, S. Kim, B. Kim, D. Han, S. Park, J. Kwak, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 566.
94. L. Nadjo, J.M. Savéant, «Linear Sweep Voltammetry: Kinetic Control by Charge Transfer and/or Secondary Chemical Reactions», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 48, p. 113, 1973
95. J. N. Soderberg, A. C. Co, A. C. Sirk H. y V. I. Birss, «Impact of Electrode Properties on the Electrochemical Transfer Coefficient,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 10401 - 10410, 2006.
96. D. T. Seymour, A. G. Verbeek, S. E. Hrudey y P. M. Fedorak, «Acute Toxicity and Aqueous Solubility of Some Condensed Thiophenes and Their Microbial Metabolites,» *Environmental Toxicology and Chemistry* , vol. 16, nº 4, pp. 658 - 665, 1997.