



**BENEMÉRITA  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTUDIO DEL MECANISMO DE OXIDACIÓN  
ELECTROQUÍMICA DEL DIBENZOTIOFENO  
SOBRE SUPERFICIES DE CARBONO EN  
MEZCLAS CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN QUÍMICA**

**PRESENTA :**

**ANDREA BECERRA CÓRDOBA**

**DIRECTOR DE TESIS:  
DRA. ERIKA MÉNDEZ ALBORES**

**CO-ASESOR:  
DR. MIGUEL ANGEL GONZÁLEZ FUENTES**

**PUEBLA, PUE**

**ENERO 2016**

## RESUMEN

La oxidación electroquímica de un compuesto azufrado modelo, como lo es el dibenzotiofeno (DBT), fue analizada sobre electrodos de carbono en  $\text{CH}_3\text{CN}$  con el fin de obtener información básica sobre el mecanismo para la conversión del DBT a dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO) y dibenzotiofeno sulfona ( $\text{DBTO}_2$ ) en presencia de agua. Las técnicas electroquímicas que se emplearon para llevar a cabo el estudio mecanístico del DBT fueron voltamperometría cíclica, cronoamperometría y coulometría. Los productos de reacción fueron analizados por Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis), Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución acoplado a Espectrometría de Masas (HLPC-MS) y Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . La voltamperometría cíclica sirvió para observar la señal electroquímica del compuesto azufrado, a partir del cual se encontró que el DBT presenta tres picos anódicos químicamente irreversibles a +1.6 V, +1.9V y +2.3V vs SCE. Mediante los estudios de la coulometría y cronoamperometría se corroboraron que los picos observados a +1.6V y +1.9 V en la voltamperometría cíclica, involucran cada uno la transferencia global de un electrón cuando se tiene 87 mM de agua (impureza propia del acetonitrilo empleado como disolvente). Estos picos corresponden a la oxidación del DBT a DBTO y DBTO a  $\text{DBTO}_2$ , respectivamente, siguiendo un mecanismo Electroquímico-Químico ( $\text{EC}_{\text{global}}$ ). Así también, se estableció la generación de un equivalente de protones como producto, lo que se confirmó con el uso de iones acetato como detector de protones en el medio de reacción. Del mismo modo, en presencia de un exceso de agua, se determinó que para la oxidación del DBT a nivel del pico anódico a +1.6 V existe la transferencia de dos electrones, dando como resultado que la generación de DBTO obedece a un mecanismo ECCEC con la liberación de dos equivalentes de protones. De esta manera, se pudo establecer que la concentración de agua en el medio de reacción modifica el mecanismo de oxidación del DBT sobre electrodos de carbono.

## INDICE DE SIGLAS Y ABREVIATURAS

$\alpha$	Coeficiente de transferencia de carga
C	Coulombs
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de calcio
[C8mim]BF <sub>4</sub>	Tetrafluoroborato de metilimidazolio
[C4mpip]FeCl <sub>4</sub>	Tetracloroferrato de dialquilpiperidinio
Co(Ni)MoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Catalizador de níquel, cobre y disulfuro de molibdeno soportado en óxido de aluminio
D <sub>o</sub>	Coeficiente de difusión de la forma oxidada
D <sub>R</sub>	Coeficiente de difusión de la forma reducida
DBT	Dibenzotiofeno
DBTO	Dibenzotiofeno sulfóxido
DBTO <sub>2</sub>	Dibenzotiofeno sulfona
DszA, DszB, DszC	Enzimas localizadas en el operón que codifica el plásmido Dsz
E	Mecanismo Electroquímico
E°	Potencial formal
E <sub>1/2</sub>	Potencial de media onda
EC	Electroquímico-Químico
ECE	Electroquímico-Químico-Electroquímico
ECEC	Electroquímico-Químico-Electroquímico-Químico
EE	Electroquímico-Electroquímico
EEE	Electroquímico-Electroquímico-Electroquímico
E <sub>pa</sub>	Potencial de pico anódico
E <sub>pc</sub>	Potencial de pico catódico
F	Constante de Faraday (96,485 C mol <sup>-1</sup> )
FMNH <sub>2</sub>	Flavina mononucleótido
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno
H <sub>2</sub> S	Ácido sulfhídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico

HBP	2-hidroxibifenilo
HBr	Ácido Bromhídrico
HBPS	2-(2'-hidroxibifenil-benceno sulfinato)
HCl	Ácido clorhídrico
HClO <sub>4</sub>	Ácido perclórico
HDS	Hidrodesulfuración
HPLC-MS	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución Acoplada a Espectroscopia de Masas
I <sub>p</sub>	Corriente de pico
i <sub>pa</sub>	Corriente de pico anódico
i <sub>pc</sub>	Corriente de pico catódico
J	Densidad de corriente
MoS <sub>2</sub>	Disulfuro de molibdeno
N	Número de electrones
NADH	Nocotinamida adenina dinucleótido
•OH	Radical hidroxilo
R	Constante de los gases (1.987 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SBA-15	Sílice mesoporosa
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sesquióxido de Azufre
S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Heptóxido de azufre
SCE	Electrodo de Calomel Saturado (Saturated Calomel Electrode)
SO	Monóxido de azufre
SO <sub>2</sub>	Dióxido de azufre
SO <sub>3</sub>	Trióxido de azufre
t	Tiempo
UV	Espectroscopía ultravioleta
VC	Voltamperometría cíclica
Z	Especies nano-electroactivas
ZSM-5	Zeolita nano-cristalina

# ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	i
ÍNDICE GENERAL.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
INDICE DE ESQUEMAS.....	x
INDICE DE TABLAS.....	xi
I. OBJETIVO GENERAL.....	xii
II. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	xii
III. HIPÓTESIS.....	xii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1 El uso del petróleo como principal fuente de combustibles.....	3
2.2 Problemas asociados a la quema de combustibles.....	4
2.3 Métodos de desulfuración del petróleo.....	5
2.3.1 Hidrodesulfuración catalítica.....	6
2.3.2 Métodos biológicos.....	8
2.3.3 Métodos físicos.....	9
2.3.4 Métodos Químicos.....	11
2.3.5 Métodos electroquímicos.....	14
2.4 Técnicas electroquímicas.....	16
2.4.1 Voltamperometría cíclica.....	20
2.4.1.1 Tipos de mecanismos en reacciones electroquímicas.....	22
2.4.2 Cronoamperometría.....	25
2.4.3 Electrolisis preparativa.....	26

2.5	Electrodos de carbón.....	27
2.5.1	Electrodos de carbón vítreo .....	28
2.5.2	Electrodos de fieltro de carbono.....	29
3.	METODOLOGÍA .....	31
3.1	Materiales y Reactivos.....	31
3.2	Sistema electroquímico.....	33
3.3	Técnicas electroquímicas empleadas .....	34
3.4	Análisis de los productos de reacción.....	34
3.4.1	Espectroscopia de Ultravioleta-Visible .....	34
3.4.2	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución acoplada a Espectroscopia de Masas (HPLC-MS).....	35
3.4.3	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	36
4.	RESULTADOS.....	37
	Estudio del DBT en CH <sub>3</sub> CN + 87 mM de H <sub>2</sub> O .....	37
4.1.	Voltamperometría del dibenzotiofeno .....	37
4.2	Efectos de adsorción durante la oxidación del dibenzotiofeno.....	39
4.3	Efecto de la concentración del dibenzotiofeno en voltamperometría cíclica .....	41
4.4	Efecto de la velocidad de barrido en voltamperometría cíclica.....	42
4.5	Cálculo del número de electrones transferidos en la oxidación del dibenzotiofeno	45
4.5.1	Voltamperometría cíclica .....	46
4.5.2	Cronoamperometría .....	47
4.5.3	Coulometría .....	50
4.6	Análisis de los productos de reacción .....	53
4.6.1	Análisis por Espectroscopia de Ultravioleta- Visible (UV-Vis) .....	53
4.6.2	Análisis por Cromatografía de Líquidos acoplada a Espectrometría de Masas	54
4.6.3	Análisis por espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	56
4.7	Propuesta del mecanismo de oxidación del dibenzotiofeno .....	57



Estudio del DBT en CH <sub>3</sub> CN + exceso de H <sub>2</sub> O.....	63
4.8 Oxidación del dibenzotiofeno en presencia de un exceso de agua en el acetonitrilo	63
4.8.1 Coulometría .....	65
4.8.2 Análisis cromatográfico del pico I y II.....	68
4.8.3 Propuesta del mecanismo de oxidación del dibenzotiofeno .....	69
6. CONCLUSIONES .....	73
7. ANEXOS.....	75
ANEXO A. Voltamperometría cíclica.....	75
ANEXO B. Cronoamperometría.....	76
ANEXO C. Coulometría.....	77
ANEXO D. Preparación de disoluciones.....	78
ANEXO E. Pulido del electrodo de trabajo (Carbón vítreo) .....	79
ANEXO F. Tipos de electrodos de referencia [30] .....	80
ANEXO G. Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis) .....	81
ANEXO H. Extracción líquido-líquido .....	82
ANEXO I. Cromatografía líquida de alta eficacia (High performance liquid chromatography HPLC acoplada a Espectroscopía de Masas .....	84
ANEXO J. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	85
8. BIBLIOGRAFÍA.....	86

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Compuestos orgánicos azufrados presentes en el petróleo. ....	3
<b>Figura 2.</b> Estructura química del (a) benzotiofeno (BT), (b) dibenzotiofeno (DBT) y 4,6 dimetildibenzotiofeno (DMDBT). ....	4
<b>Figura 3.</b> Ilustración de la adsorción del DBT en los sitios de los nanoespacios terminados en tomos de molibdeno y azufre. ....	11
<b>Figura 4.</b> Estructura química del grupo (a) sulfóxido y (b) sulfona. ....	12
<b>Figura 5.</b> Clasificación de las distintas técnicas electroquímicas. ....	17
<b>Figura 6.</b> Representación de una celda electroquímica no dividida con tres electrodos. ....	19
<b>Figura 7.</b> Representación de una celda electroquímica dividida con dos electrodos. ....	19
<b>Figura 8.</b> Ejemplos de las formas en que se puede encontrar el carbono. ....	28
<b>Figura 9.</b> Ejemplo de diversos artículos fabricados a base de carbón vítreo. ....	29
<b>Figura 10.</b> Filtro de carbono. ....	30
<b>Figura 11.</b> Metodología empleada durante el trabajo de tesis. ....	32
<b>Figura 12.</b> Sistema experimental empleado para llevar a cabo el estudio electroquímico del DBT, donde: a) celda electroquímica, b) electrodo de referencia de Calomel saturado (SCE), c) electrodo auxiliar de platino, d) electrodo de trabajo de carbón vítreo, e) burbujeador de N <sub>2</sub> . ....	33
<b>Figura 13.</b> Imagen del a) Potenciostato AUTOLAB PGSTAT10 (Metrohm), b) Voltalab PGZ301 (Radiometer) empleado en el trabajo de tesis. ....	34
<b>Figura 14.</b> UV-Vis de la marca Avalight-DHS, Avantes. ....	35
<b>Figura 15.</b> Cromatógrafo HPLC1100 Agilent. ....	36
<b>Figura 16.</b> Espectrómetro de RMN Jeol-500 MHZ. ....	36
<b>Figura 17.</b> Voltamperometría cíclica de 2 mM de DBT en CH <sub>3</sub> CN + 0.2 M n-C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NPF <sub>6</sub> sobre carbón vítreo a 0.1 V s <sup>-1</sup> , abriendo la ventana de potencial en a) 1.8 V vs SCE, b) 2.1 V vs SCE y c) 2.7 V vs SCE. ....	38
<b>Figura 18.</b> Voltamperometría cíclica de 2 mM de DBT, en CH <sub>3</sub> CN + 0.1 M n-C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NPF <sub>6</sub> sobre carbón vítreo a 0.1 V s <sup>-1</sup> . a) -0.5 a 1.8 V vs SCE, b) -0.5 a 2.1 V vs SCE y c) -0.5 a 2.7 V vs SCE. ....	39
<b>Figura 19.</b> Normalización de la corriente del pico I (a), pico II (b) y pico III (c), obtenidas en cada ciclo de los voltamperogramas de la Figura 18. ....	40
<b>Figura 20.</b> a) Voltamperograma del DBT a diferentes concentraciones: A) 2mM, B) 4mM, C) 6mM, D) 8mM y E) 10 mM sobre carbón vítreo + 0.2 M n-C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NPF <sub>6</sub> . Velocidad de barrido de 0.1 V s <sup>-1</sup> . b) gráfico de potencial de pico vs la concentración de DBT. ....	42
<b>Figura 21.</b> a) Voltamperometría cíclica de 2 mM de DBT en CH <sub>3</sub> CN + 0.2 M n-C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NPF <sub>6</sub> sobre carbón vítreo (3mm) a diferentes velocidades de barrido y b) Representación de la capa de difusión que se forma en la interfase electrodo-disolución. ....	43



<b>Figura 22.</b> Dependencia de la intensidad de corriente del pico I con la velocidad de barrido.	44
<b>Figura 23.</b> (a) Variación del potencial del pico y (b) amplitud a media altura para el primer pico anódico ( $E_{p1}$ ) de 2 mM de DBT en acetonitrilo + 0.2 M de $n\text{-C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ sobre electrodo de carbón vítreo.	44
<b>Figura 24.</b> Voltamperometría cíclica de 4 mM de antraceno y de 4 mM de DBT en $\text{CH}_3\text{CN}$ y $n\text{-C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ , sobre electrodos de carbón vítreo (3 mm de diámetro) a $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .	47
<b>Figura 25.</b> Cronoamperometría para 2mM de DBT + 0.2 de $n\text{-C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ en $\text{CH}_3\text{CN}$ con pulsos de potencial impuestos de + 1.7 y +2.0 V vs SCE.	48
<b>Figura 26.</b> Ubicación en la voltamperometría cíclica de los potenciales que se impusieron en la técnica de cronoamperometría sobre carbón vítreo sin compensación de caída óhmica.	49
<b>Figura 27.</b> Curva de polarización obtenida a partir de la medición de corriente a 1 s en los cronoamperogramas para el sistema 2mM DBT en $\text{CH}_3\text{CN}$ , restando la contribución del electrolito 0.2 M de $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ .	50
<b>Figura 28.</b> a) y d) Voltamperogramas de 6mM de DBT + 0.1M $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBF}_4$ en $\text{CH}_3\text{CN}$ antes (a) y después (b) de la coulometría a nivel de los picos I (+1.6 V vs SCE) y II (+1.9 V vs SCE). b) y d) Coulometría a potencial constante sobre fieltro de carbono.	51
<b>Figura 29.</b> Espectro UV-Vis antes (A) y después (B) de coulometría de 2 mM de DBT + 0.1 M de $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBF}_4$ en acetonitrilo para (a) el pico I (+1.6 V vs SCE) y (b) el pico II (+1.9 V vs SCE).	53
<b>Figura 30.</b> Cromatograma obtenido después de la coulometría de 6 mM de DBT + 0.1 M de $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBF}_4$ en acetonitrilo anhidro a nivel de a) pico I (+1.6 V vs SCE) y de b) pico II (+1.9 V vs SCE). El eluyente fue acetonitrilo/agua 50-50% con 0.05% de ácido fórmico.	55
<b>Figura 31.</b> Comportamiento cíclico para un proceso de difusión de: A) Dibenzotiofeno y B) Ferroceno.	61
<b>Figura 32.</b> a) Voltamperometría cíclica de 4 mM de DBT en $\text{CH}_3\text{CN}$ más $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBF}_4$ a $0.1 \text{ V s}^{-1}$ antes y después de la electrolisis agregando alícuotas de una solución 0.5 M de acetato de tetrabutilamonio como indicador: A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5 y F) 6 equivalentes de acetato, b) ampliación de la zona del pico VI.	62
<b>Figura 33.</b> a) Voltamperometría cíclica de 6 mM de DBT en $\text{CH}_3\text{CN}$ con 0.1 M de $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ sobre electrodo de carbón vítreo a $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ , a diferentes concentraciones de agua A) 0.087, B) 0.27, C) 0.83, D) 1.6, E) 1.9, F) 2.2, G) 2.7, H) 3.8, I) 5, J) 6.1 y K) 11.6 M. b) Ampliación de la zona del pico I.	63
<b>Figura 34.</b> a) Dependencia de la corriente de pico I normalizada (Intensidad de corriente final / Intensidad de corriente inicial) con la concentración de agua y b) dependencia del potencial de pico I con la concentración de agua.	64

<b>Figura 35.</b> Comparación de sistema de (A) 6 mM de DBT más 0.1 M de con 87 mM de agua. (B) 6 mM de DBT con C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> NBF <sub>4</sub> en CH <sub>3</sub> CN con 1.6 M de agua. ....	65
<b>Figura 36.</b> a) y d) Voltamperogramas sobre carbón vítreo de 6 mM de DBT + 0.1M C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> NBF <sub>4</sub> en CH <sub>3</sub> CN (curva A), más 1.6 M de agua (curva B) y después de realizar la coulometría (curva C) a nivel del pico I (1.6 V vs SCE) y II (+1.9 V vs SCE). B) y d) Coulometría a los potenciales de los picos I y II sobre fieltro de carbono.....	66
<b>Figura 37.</b> Cromatogramas obtenidos después de la coulometría de 6 mM de DBT + 0.1 M de C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> NBF <sub>4</sub> en CH <sub>3</sub> CN a nivel de a) pico I (+1.6 V vs SCE) y de b) pico II (+1.9 V vs SCE). El eluyente fue acetonitrilo/agua 50-50% con 0.05% de ácido fórmico.....	68
<b>Figura 38.</b> a) Voltamperometría cíclica de 4 mM de A) DBT + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> en CH <sub>3</sub> CN a 0.1 Vs <sup>-1</sup> , B) agregando 1.6 M de agua, C) después de la coulometría agregando alícuotas de una solución 0.5 M de acetato de tetrabutilamonio como indicador, equivalente a: C) 4, D) 8, E) 10, F y G) > de 15 eq de acetato, b) ampliación de la zona del pico VI.....	72
<b>Figura 39.</b> Perturbación eléctrica aplicada en voltamperometría cíclica.....	75
<b>Figura 40.</b> a) Señal aplicada en la cronoamperometría y b) Respuesta medida.....	76
<b>Figura 41.</b> Ejemplo de gráfico de Intensidad de corriente vs tiempo.....	77
<b>Figura 42.</b> Electrodo de carbón vítreo.....	79
<b>Figura 43.</b> Ejemplo de espectro ultravioleta.....	81
<b>Figura 44.</b> A) Baño termostático de agua, B) Matraz de destilación.....	82
<b>Figura 45.</b> Matraz después de la extracción con residuos sólidos de DBT electrolizado. ..	83
<b>Figura 46.</b> Embudo de separación con agua, éter y DBT electrolizado.....	83
<b>Figura 47.</b> Ejemplo de cromatograma obtenido por HPLC.....	84

## INDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Mecanismo que sigue el proceso de desulfuración para el dibenzotiofeno por hidrodesulfuración.....	7
<b>Esquema 2.</b> Mecanismo de acción de los microorganismos 4S en la biodegradación del DBT, donde NADH es nicotinamida adenina dinucleótido, FMNH <sub>2</sub> es la forma reducida de la flavina mononucleótido, O <sub>2</sub> es oxígeno molecular, 2-HBP es 2-hidroxibifenilo Y HPBS es 2-(2'-hidroxibifenil-benceno sulfinato).	9
<b>Esquema 3.</b> Mecanismo de degradación química del DBT por radicales hidroxilo. ....	12
<b>Esquema 4.</b> Mecanismo de la oxidación química de DBT empleando un catalizador de Tungsteno. ....	13
<b>Esquema 5.</b> Mecanismo de electro-oxidación del DBT en CH <sub>3</sub> CN seco. ....	16
<b>Esquema 6.</b> Posición de los carbonos en las estructuras química de: a) dibenzotiofeno (DBT), b) dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO) y c) dibenzotiofeno sulfona (DBTO <sub>2</sub> ). ....	56
<b>Esquema 7.</b> Mecanismo de reacción para la oxidación de DBT en acetonitrilo conteniendo 87mM de H <sub>2</sub> O para generar DBTO (nivel de pico I). ....	58
<b>Esquema 8.</b> Mecanismo de reacción para la oxidación de DBTO para generar DBTO <sub>2</sub> en acetonitrilo conteniendo 87mM de H <sub>2</sub> O (nivel de pico II). ....	59
<b>Esquema 9.</b> Mecanismo de reacción para la oxidación de DBT a DBTO a nivel de pico I sobre electrodos de carbono en acetonitrilo + 1.6 M de agua. ....	70
<b>Esquema 10.</b> Mecanismo de reacción para la oxidación de DBT a DBTO <sub>2</sub> a nivel de pico II sobre electrodos de carbono en acetonitrilo + 1.6 M de agua. ....	71

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Criterio de Nicholson de acuerdo con la voltamperometría cíclica para los sistemas electroquímicos [74]. .....	22
<b>Tabla 2.</b> Propiedades fisicoquímicas del antraceno y el dibenzotiofeno. ....	46
<b>Tabla 3.</b> Corriente muestreada obtenida a 8 s de los pulsos de potencial obtenidos en la Figura 26.....	48
<b>Tabla 4.</b> Resultados obtenidos de los experimentos de coulometría para picos I y II. ....	52
<b>Tabla 5.</b> Resultados obtenidos en HPLC tomados a partir de la Figura 31. ....	56
<b>Tabla 6.</b> Datos obtenidos de las Figuras 29 y 36 que corresponden a la carga obtenida de las coulometrías para pico I y II de 6mM de DBT en 87mM y 1.6 M de agua.....	67
<b>Tabla 7.</b> Reacción de media celda para los electrodos de referencia empleados. ....	80

## **I. OBJETIVO GENERAL**

Proponer un mecanismo de reacción para la oxidación electroquímica del a sobre electrodos de carbono en medio acetonitrilo-agua.

## **II. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a) Identificar los potenciales de electro-oxidación del dibenzotiofeno mediante voltamperometría cíclica y analizar el efecto de la velocidad de barrido sobre el comportamiento electroquímico.
- b) Calcular el número de electrones transferidos durante la oxidación del DBT mediante tres métodos: electrólisis preparativa, cronoamperometría y comparación con la señal electroquímica de un compuesto estándar.
- c) Identificar los productos de reacción empleando Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución acoplado a Espectrometría de Masas (HLPC-MS).
- d) Proponer un mecanismo de reacción de oxidación del DBT en acetonitrilo, en presencia mínima y exceso de agua.
- e) Analizar el efecto de la concentración de agua en el medio orgánico sobre el mecanismo de oxidación del DBT.

## **III. HIPÓTESIS**

La oxidación electroquímica del átomo de azufre en la molécula de dibenzotiofeno permite generar especies radical catiónicas susceptibles de reaccionar con la molécula de agua para luego incorporar átomos de oxígeno y generar dibenzotiofeno sulfóxido y dibenzotiofeno sulfona como productos de reacción.

## 1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, el uso excesivo del automóvil es una causa común de contaminación ambiental debido a los gases que se emiten como el dióxido y monóxido de azufre. Como se sabe, el combustible más utilizado para el medio de transporte terrestre (automóvil) es la gasolina y/o diésel, que se obtienen a partir del petróleo y cuyos componentes son hidrocarburos con una pequeña cantidad de compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno [1]. Lamentablemente es poco probable que disminuya el uso de la gasolina en los medios de transporte debido al crecimiento de las ciudades y de la población. Durante la combustión del diésel, los compuestos azufrados son convertidos en óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) que contribuyen a la lluvia ácida y a la contaminación del aire [2]. Para lograr disminuir la concentración de azufre en las fracciones de petróleo, las refinerías emplean comúnmente el método de la hidrodesulfuración [3], el cual convierte, con ayuda de hidrógeno administrado externamente, los compuestos azufrados en “sulfuro de hidrógeno, H<sub>2</sub>S”, siendo este último removido continuamente del proceso para evitar el envenenamiento de los catalizadores [4]. Por esta razón, el estudio electroquímico del comportamiento anódico (oxidación) de los compuestos azufrados presentes en combustibles líquidos como el dibenzotiofeno (DBT) para su conversión a especies más polares que sean fáciles de extraer ha resultado de gran interés [5].

Se sabe que los compuestos organoazufrados como el dibenzotiofeno (DBT) pueden ser oxidados químicamente a sulfóxidos (DBTO) y sulfonas (DBTO<sub>2</sub>) y que posteriormente pueden ser removidos del combustible por métodos físicos como la adsorción y la extracción con el uso de disolventes polares. Por esta razón, en este trabajo de tesis se hace un estudio electroquímico básico sobre la electro-oxidación del dibenzotiofeno (DBT), como molécula modelo de compuestos azufrados, sobre electrodos de carbono, con la finalidad de conocer el mecanismo de reacción por el cual se oxida el DBT a especies más polares tanto en presencia de una cantidad mínima de agua, como de exceso de la misma. El propósito es conocer a detalle la forma en que se transforma el DBT en un sistema conformado por la mezcla CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O con el objetivo de evaluar su viabilidad en

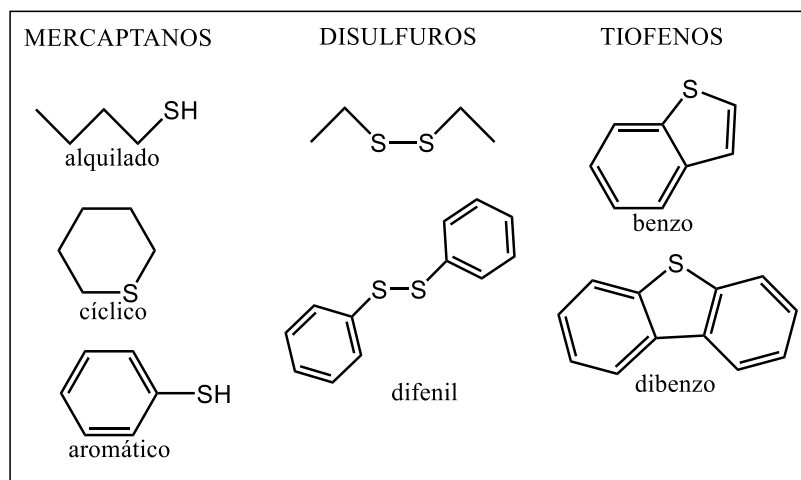
aplicaciones futuras. Para abordar este estudio, se emplearon técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica, coulometría, cronoamperometría y electrólisis preparativa. Además los productos de reacción, fueron analizados por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución acoplado a Espectrometría de Masas (HPLC-MS), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 El uso del petróleo como principal fuente de combustibles

Cada nación busca incrementar su economía a través de la inversión e industrialización. Actualmente casi toda la energía, como potencia económica, proviene de combustibles fósiles empleados no solo en plantas de energía, sino también en las industrias y en el transporte. De esta manera, el uso de la energía y la actividad económica de un país están íntimamente relacionados, debido a que la producción de bienes útiles y servicios necesita el uso de alta energía.

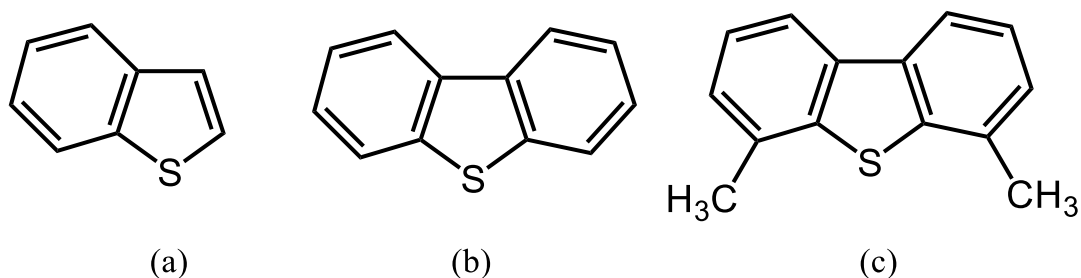
El petróleo está constituido principalmente de una mezcla de hidrocarburos (85% C, 12% H) y el resto (3%) de compuestos con azufre, oxígeno y nitrógeno, además de elementos metálicos presentes en trazas. La gasolina, el diésel, gasóleo, entre otros, son ejemplos de combustibles o derivados del petróleo que se obtienen a partir del proceso de refinamiento. Estos derivados contienen una variedad muy amplia de componentes, que incluyen varios compuestos azufrados, entre los que destacan los polisulfuros (hidrocarburos cíclicos aromáticos), que generalmente se encuentran bajo la forma de mercaptanos, disulfuros, tiofenos y sus derivados alquilados (Figura 1), los cuales son muy difíciles de remover [6].



**Figura 1.** Compuestos orgánicos azufrados presentes en el petróleo.



Los tiofenos y sus derivados, sobre todo aquellos que tienen un punto de ebullición mayor a 200°C, constituyen un grupo importante de compuestos presentes en combustibles líquidos. El tiofeno, es un anillo aromático plano de cinco miembros encontrado comúnmente en los compuestos de benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT) (Figura 2).

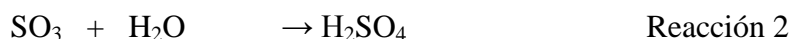
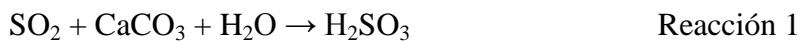


**Figura 2.** Estructura química del (a) benzotiofeno (BT), (b) dibenzotiofeno (DBT) y 4,6 dimetildibenzotiofeno (DMDBT).

Todos los compuestos que presenta al grupo tiofeno en su estructura presentan: olor desagradable, son nocivos porque generan SO<sub>2</sub> durante su combustión y envenenan los catalizadores durante la hidrodesulfuración [7].

## 2.2 Problemas asociados a la quema de combustibles

Al llevarse a cabo la combustión de la gasolina y diesel, el azufre proveniente de estos derivados del petróleo, se convierte en gas, el cual pasa a ser parte del aire que respiramos. Entre los compuestos formados se encuentran los óxidos de azufre, principalmente el SO<sub>2</sub> que al combinarse con el agua de la atmósfera, reaccionan y dan origen a ácidos, principales generadores de la lluvia ácida [1]. El SO<sub>2</sub> es altamente soluble en agua (9.4 g en 100 g de agua) y relativamente estable en la atmósfera, ya que puede permanecer de 2 a 4 días, intervalo durante el cual puede ser transportado a más de 1000 km del punto de emisión. Actúa como agente oxidante o reductor y reacciona fotoquímica o catalíticamente con otros componentes en la atmósfera. Además puede producir H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (reacciones 1 y 2), por lo que es uno de los mayores precursores de la lluvia ácida [7].



Algunas de las consecuencias de la lluvia ácida son: la muerte de la fauna marina (en ríos y lagos) y la pérdida de plantas debido a que los ácidos pueden penetrar en la tierra y afectar a las raíces. Además, la lluvia ácida, provoca que la coloración verde de las hojas se torne amarilla, generando un envenenamiento de la flora. En los humanos, provoca un aumento en las afecciones respiratorias y disminuye las defensas [8].

Otro problema debido a la contaminación del aire causada por azufre es la corrosión. Su presencia en el medio ambiente, sobre todo al estar en contacto con los edificios, ocasiona que cambien las propiedades químicas, físicas y mecánicas de los materiales de la construcción y afecta las estructuras incluyendo el patrimonio cultural expuesto a la atmosfera. De esta manera, si el material de construcción se deteriora más rápido, los intervalos de mantenimiento de los edificios y estructuras son más cortos, lo que se traduce en inversiones mayores. También provoca que la tasa de fracaso y reducción de la fiabilidad de la ingeniería estructural sea mayor, lo que ocasiona serias consecuencias como son el daño a la propiedad y en ocasiones hasta la pérdida de la vida.

En general, el problema de contaminación ambiental por azufre en países desarrollados, áreas metropolitanas y centros de ciudades es una de las causas más significativas de enfermedades respiratorias. Desde 2005, aproximadamente 35 millones de personas en el mundo han muerto debido a enfermedades crónicas de pulmón, como asma, enfermedades de obstrucción pulmonar, etc., y se espera que en los próximos 10 años aumente a un 17% el número de enfermedades crónicas [9]. Es por ello que se han impuesto rigurosos protocolos medioambientales para reducir el contenido de azufre a niveles mínimos.

### **2.3 Métodos de desulfuración del petróleo**

Debido a los problemas de contaminación generados por la presencia del azufre en los combustibles, se ha prestado considerable atención al proceso de desulfuración del diésel y de la gasolina. En este sentido, los procesos de desulfuración pueden clasificarse de acuerdo a los siguientes criterios [4]:

1. Aquellos que únicamente transforman los compuestos organoazufrados durante la desulfuración.
2. Dependiendo la naturaleza del método que se emplee, químico y/o físico, en la etapa principal del proceso.

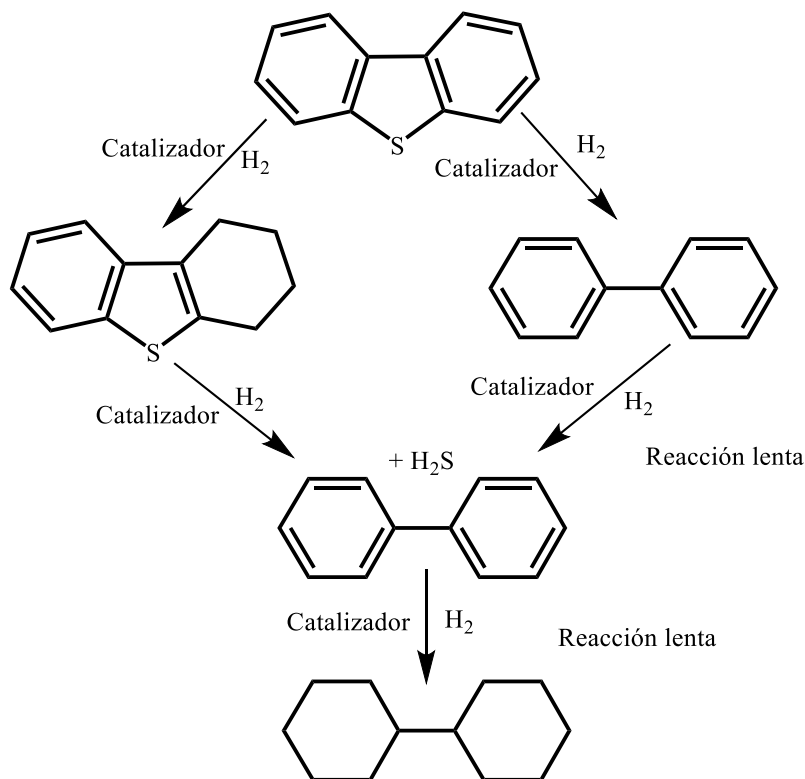
Actualmente la remoción del azufre de los combustibles líquidos a nivel industrial, se realiza por el proceso de hidrodesulfuración catalítica [10]. Sin embargo, la desulfuración aún representa un gran reto operacional y económico para la industria de la refinación del petróleo [11]. Es por ello que se han buscado técnicas alternativas para una desulfuración más completa como son los métodos biológicos, los métodos físicos, los métodos químicos y los métodos electroquímicos.

### **2.3.1 Hidrodesulfuración catalítica**

En el proceso de hidrodesulfuración catalítica, el azufre que contienen estas moléculas reacciona con hidrógeno en un catalizador de níquel, cobre y disulfuro de molibdeno soportado en óxido de aluminio  $[\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3]$  para generar hidrocarburos y  $\text{H}_2\text{S}$ . Estudios realizados previamente indican que este proceso es eficiente para la remoción de mercaptanos, tioéteres, sulfuros, disulfuros y tiofenos, pero tiene ciertas limitantes [12-16] para desulfurar el dibenzotiofeno y el 4,6-dimetilbenzotiofeno (Figura 2), ya que resulta difícil convertirlos a  $\text{H}_2\text{S}$  debido al efecto estérico natural que obstaculiza el acceso a la superficie del catalizador, por lo que se requiere de mayores temperaturas y presiones de  $\text{H}_2$  [17-19]. El efecto estérico es un impedimento descrito en la química orgánica causado por la influencia de un grupo funcional de una molécula en el curso de una reacción química. El efecto se produce cuando el volumen ocupado por parte de una molécula impide que otra parte de la misma reaccione [20].

En el Esquema 1 se presenta el mecanismo que sigue el DBT al someterlo al proceso de hidrodesulfuración, donde se aprecia que los anillos aromáticos del DBT pierden su aromaticidad. Sin embargo, para llegar a obtener lo anterior, el proceso se somete a

condiciones drásticas, lo que representa un aumento en los costos por las condiciones de operación empleadas.



**Esquema 1.** Mecanismo que sigue el proceso de desulfuración para el dibenzotiofeno por hidrosulfuración.

En general, la HDS presenta desventajas como: es un proceso de hidrogenación no selectiva que requiere altas temperaturas y altas presiones, elimina solo de manera parcial el azufre, el catalizador se envenena debido a la presencia de compuestos organometálicos, el proceso también disminuye el nivel de octanaje del combustible y requiere adiciones elevadas de hidrógeno, el cual es muy costoso.

Por lo anterior, se están buscando procesos alternos que logren transformar a los compuestos dibenzotiofénicos, que son poco reactivos para la hidrosulfuración, a otras estructuras más polares como son sus respectivos sulfóxidos y sulfonas para hacer más fácil su extracción. Por lo que, métodos biológicos como la biodesulfuración, métodos físicos como la adsorción reactiva y métodos químicos como el uso de líquidos iónicos y

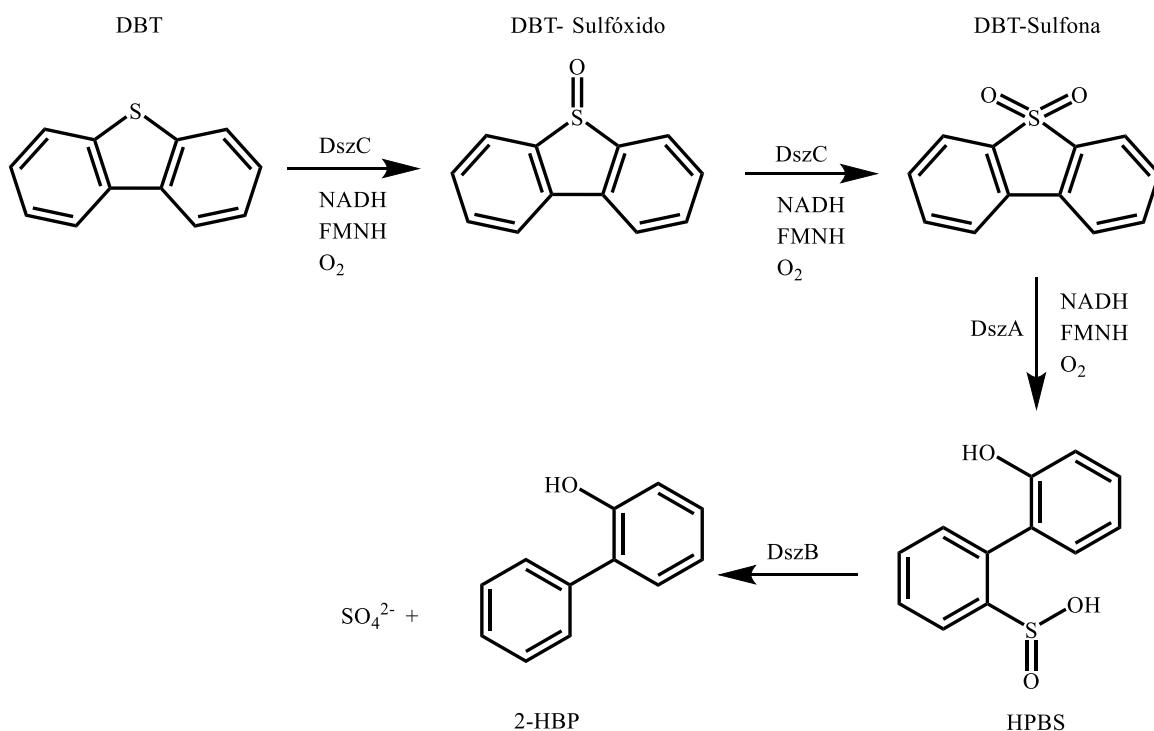
catalizadores, además de la técnica de desulfuración electroquímica están siendo estudiados [21].

### 2.3.2 Métodos biológicos

Los métodos biológicos son procesos en donde se emplean microorganismos para remover sulfuros del medio. Se basa en la capacidad de ciertos microorganismos para oxidar a dichos compuestos y transformarlos en otros de fácil eliminación. Este proceso posee ventajas como: bajos costos de inversión-operación y menor consumo energético. Sin embargo, es un proceso muy lento, lo que hace necesaria la búsqueda de nuevos microorganismos que reduzcan los tiempos de residencia y hagan más competitivo el proceso a nivel industrial.

Para llevar a cabo la biodesulfuración se emplean bacterias incoloras (bacilos, espirales, cocos, células filamentosas y archaeobacterias) nombradas así debido a que carecen de ftopigmentos. Algunos ejemplos de estas son la *Thiobacillus*, la *Sulfolobus*, la *Acidianus* y la *Thiospira*. Para el caso particular de la desulfuración del DBT se han empleado mayormente microorganismos del género de *Rhodococcus* como *Rhodococcus sp* SY1, *R. erythropolis* D-1, *R. erythropolis* H-2, *R. erythropolis* N1-36, *R. erythropolis* KA2-5-1, *Rhodococcus sp.* T09, *Rhodococcus sp.* P32C1, y otros microorganismos como *Pseudomonas*, *Gordona* y *Brevibacterium*. Así también se han probado microorganismos mesofílicos y termofílicos. Por medio de *Rhodococcus* se puede transformar el DBT en 2-hidroxibifenil (HBP) y sulfato por medio del mecanismo denominado 4S, donde se emplean tres enzimas, DszA, DszB y DszC, localizadas en el operón que codifica el plásmido dsz (Esquema 2) [22, 23]

Lo que sucede en la conocida ruta 4S (Esquema 2), es que dentro de los procesos biológicos se tiene el empleo de biocatalizadores (nombre genérico que define todos los procesos donde microorganismos catalizan la reacción de desulfuración), los cuales remueven las moléculas recalcitrantes bajo condiciones suaves de presión y temperatura. Por lo que microorganismos aerobios, anaerobios y anaeróbicos facultativos son efectivos en la degradación de DBT y sus análogos. De esta manera, el biocatalizador remueve selectivamente al azufre del DBT, dejando intacto al esqueleto de carbón [24, 25].



**Esquema 2.** Mecanismo de acción de los microorganismos 4S en la biodegradación del DBT, donde NADH es nicotinamida adenina dinucleótido, FMNH<sub>2</sub> es la forma reducida de la flavina mononucleótido, O<sub>2</sub> es oxígeno molecular, 2-HBP es 2-hidroxibifenilo Y HPBS es 2-(2'-hidroxibifenil-benceno sulfinato).

En el esquema 2, se observa además que con la ruta 4S se logra llegar a intermediarios como el DBTO y DBTO<sub>2</sub>; sin embargo, una gran desventaja es que la ruta es energéticamente costosa debido al gran consumo de equivalentes reducidos y oxígeno antes de la generación del producto libre de azufre. A pesar de ello, el éxito que ha tenido ha dependido del diseño de las cepas microbianas que remueven azufre en presencia de grandes proporciones de disolventes orgánicos, con una gran velocidad o una estabilidad más grande de la actividad desulfurante.

### 2.3.3 Métodos físicos

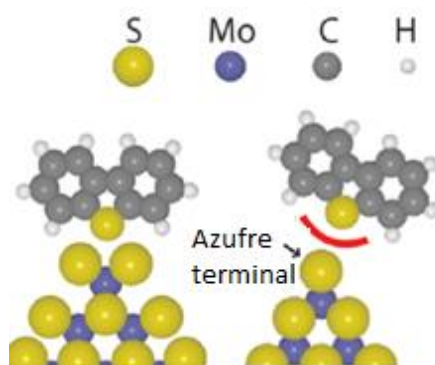
La característica principal de estos métodos radica en la no modificación de una fase sino más bien es la separación de sus componentes. En la adsorción física los compuestos azufrados son removidos selectivamente sobre un adsorbente sólido dejando el combustible

libre de azufre. Sin embargo, el proceso se encuentra en una etapa aún joven para ser reconocido como un proceso aceptable a nivel comercial, y al respecto, investigadores se encuentran trabajando para mejorar la eficiencia de este proceso. Una gran variedad de adsorbentes ha sido usada para este propósito; como óxidos modificados [26], carbones activados [27], zeolitas con mesoporos y microporos como SBA- 15 (sílice mesoporosa) [28], 5-A (tamiz molecular), 13-X (tamiz molecular adsorbente), ZSM-5 (zeolita nanocristalina), Zeolita Y [28, 29], etc.

Recientes investigaciones revelan que la adsorción reactiva es superior a la adsorción física ordinaria, ya que ésta involucra una complejación “p” entre los compuestos aromáticos azufrados y el adsorbente, que es más fuerte que las interacciones de Van der Waals. Una reacción de complejación implica una reacción entre un ion metálico y otra entidad molecular o iónica (ligando), que contiene al menos un átomo con un par de electrones no compartidos [30]. Sin embargo, la complejación p puede ser rota fácilmente calentando o disminuyendo la presión. De este modo es fácil regenerar el adsorbente [31], lo que hace que la adsorción sea muy prometedora y económica, ya que el proceso puede realizarse a presión y temperatura ambiente y sin el uso de hidrógeno como acarreador. Por otra parte, algunos tipos de adsorbentes tienen alta capacidad de adsorber efectivamente los compuestos aromáticos azufrados [32, 33].

La elección de un adsorbente para la desulfuración total es de importancia puesto que el material tiene que proveer una superficie activa con una gran porosidad y tamaño adecuado [34, 35]. Por lo tanto, la porosidad juega un papel muy importante, especialmente los poros menores a 1 nm ya que son similares al tamaño de una molécula del dibenzotiofeno, mientras que los poros grandes no interaccionan fuertemente con el adsorbato [36]. Tuxen et al. [37] exploraron cómo las propiedades de sus catalizadores varían cambiando el tamaño de la agrupación de los nanoespacios y además demostraron que las propiedades de adsorción de estos nanoespacios de MoS<sub>2</sub> (disulfuro de molibdeno) varían también. En la Figura 3 se observa cómo al variar el tamaño de los grupos MoS<sub>2</sub> varía la terminación de los bordes pudiendo estar terminados en un átomo de azufre o en un átomo de molibdeno. Si el nano-grupo termina en un átomo de azufre evita que se lleve a cabo una interacción

con la molécula DBT, caso contrario a si el nano-grupo termina en un átomo de molibdeno, el átomo de azufre del DBT se adsorbe en la superficie del nano-grupo.



**Figura 3.** Ilustración de la adsorción del DBT en los sitios de los nanoespacios terminados en tomos de molibdeno y azufre.

Por lo anterior, las interacciones fuertes adsorbato-adsorbente que pueden existir en un nanoespacio confinado impulsan el proceso de eliminación de compuestos azufrados presentes en matrices líquidas [38, 39].

### 2.3.4 Métodos Químicos

Los tratamientos químicos comprenden distintas reacciones donde existe una modificación de la estructura molecular de los componentes no deseados, destruyéndolo o reduciendo su movilidad. En lo que respecta a la desulfuración, se puede citar a la desulfuración oxidativa, donde se han estudiado muchos tipos de oxidantes como son el  $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $\cdot OH$ , peróxidos orgánicos, entre otros. Los catalizadores son los responsables de la activación del oxidante y por lo tanto son esenciales en este proceso de desulfuración [38]. Los productos de oxidación que se generan de los compuestos azufrados generalmente contienen grupos sulfonas y/o sulfóxidos (Figura 4), compuestos que dependen de la naturaleza de los compuestos azufrados y las condiciones de oxidación. Estos productos son más polares que los iniciales y pueden ser extraídos eficientemente con algunos disolventes polares como acetonitrilo y alcohol ó pasándola a través de una columna iónica mediante operaciones de separación convencionales (extracción, destilación, etc.) [40-42].



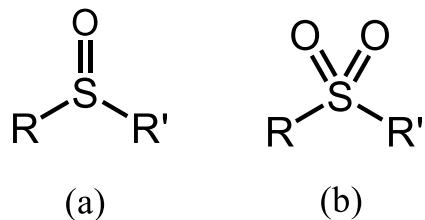
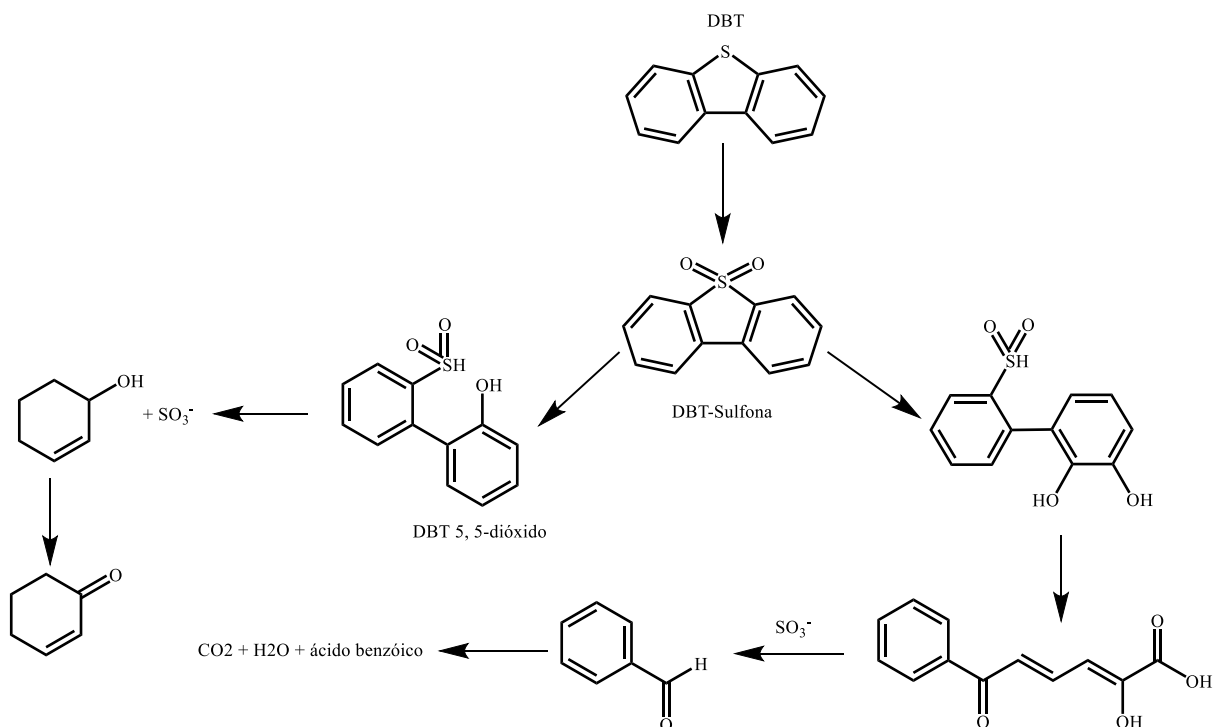


Figura 4. Estructura química del grupo (a) sulfóxido y (b) sulfona.

El ataque del radical hidroxilo al DBT puede seguir el mecanismo propuesto por Vargas R et al [43] cuya ruta se basa en la desulfuración metabólica sugerida por Van Afferden et al [44] donde benzaldehído fue detectado como principal subproducto de degradación y en menor cantidad se detectó ácido benzoico, 2-ciclohexeno-1-ol y 2 ciclohexeno 1-ona (Esquema 3).

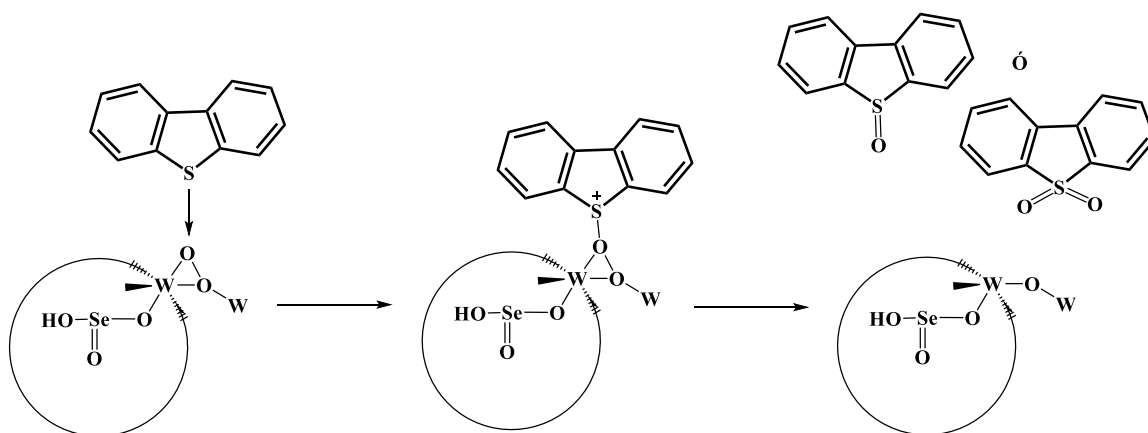


Esquema 3. Mecanismo de degradación química del DBT por radicales hidroxilo.

Es importante hacer mención que la oxidación debe llevarse a cabo en un medio acuoso para generar los respectivos sulfóxidos y sulfonas ya que se ha reportado que la oxidación en acetonitrilo seco genera dímeros del producto. En este contexto, Capel-Sánchez et al.

[45] generaron los respectivos sulfóxidos y sulfonas con desulfuración oxidativa usando catalizadores de molibdeno y tungsteno en presencia de peróxido de hidrógeno en acetonitrilo, mientras que Collins et al. [46] realizaron la oxidación usando ácido fosfotungstíco como catalizador, con peróxido de hidrógeno y bromuro de tetra n-octilamonio como agente de transferencia de fase, seguido de adsorción. Según otros estudios el DBT puede ser oxidado por un catalizador solo (sin  $H_2O_2$ ). La oxidación del sulfuro a sulfóxido es considerada rápida.

El mecanismo de oxidación del DBT en presencia de un catalizador de Tungsteno puede ser descrito en el Esquema 4. Se sugiere que el catalizador en la superficie de la muestra de sílice actúa como sitio activo en la desulfuración oxidativa. Además la oxidación del DBT se lleva a cabo en dos pasos. Primero, el átomo de azufre del DBT sufre un ataque nucleofílico en el oxígeno del catalizador, y el átomo de oxígeno se transfiere del catalizador a la molécula de DBT, formando el DBTO o el DBTO<sub>2</sub> (Figura 2) segundo, el catalizador que pierde el átomo de oxígeno tiene contacto con el  $H_2O_2$ , y el enlace del peróxido se regenera [47-50].



**Esquema 4.** Mecanismo de la oxidación química de DBT empleando un catalizador de Tungsteno.

Otra alternativa de procesos químicos es el uso de los líquidos iónicos también llamados “solventes verdes” [51]. Este método de desulfuración combinado con  $H_2O_2$  ha sido el más efectivo. Sin embargo, el inconveniente que presentan estos procesos es que requieren de tiempos muy largos de reacción, por lo que se está experimentando incluir catalizadores dentro de dichos líquidos iónicos para hacer la desulfuración más eficiente. Ejemplo de ello

fue hecho por Jiang et al [52] quién pudo desulfurar el 97.1% empleando una nueva familia de catalizadores como el tetracloroferrato de dialquilpiperidinio [C4mpip]FeCl<sub>4</sub> presente en un líquido iónico como el tetrafluoroborato de metilimidazolio [C8mim]BF<sub>4</sub> a 30°C en 60 minutos. Donde la proporción molar de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) / azufre (S) fue 3.5:1 en peso.

Otro ejemplo de alternativa química es la eliminación de azufre con agua supercrítica, muy usada en el tratamiento del petróleo pesado [53, 54]. El agua supercrítica es un disolvente no polar que tiene la habilidad de disolver compuestos orgánicos que incluyen a la mayoría de los componentes del petróleo como gases permanentes. En algunos casos la velocidad de reacción y la distribución del producto pueden ser manipuladas ajustando las condiciones de la reacción [55]. Es un buen disolvente para promover la eliminación de heteroátomos con enlaces carbono-oxígeno (C-O) y carbono-azufre (C-S) [56, 57]. Sin embargo, el inconveniente que presenta el uso de agua supercrítica es que la presencia de azufre puede envenenar a los metales del catalizador, por lo que su uso es limitado [58, 59].

### **2.3.5 Métodos electroquímicos**

La desulfuración electroquímica ha sido propuesta para remover el azufre con ayuda de la oxidación o reducción electroquímica de compuestos azufrados presentes en combustibles. Utilizando este método, es posible controlar la generación de los subproductos obtenidos manteniendo constante el potencial o la corriente a aplicar. La versatilidad de éste método hace que la desulfuración electroquímica sea muy flexible, ya que existen diversas opciones de sistemas y/o reactores que se pueden emplear con compartimientos electródicos no separados o separados por una membrana, además de que existe una gran variedad de electrolitos (ácidos, bases, sales, líquidos iónicos), y electrocatalizadores según sea el caso.

Los métodos electroquímicos empleados para degradar contaminantes presentes en medios líquidos, como la desulfuración de aceites derivados del petróleo, se clasifican en:

- a) Métodos estáticos, donde se impone una corriente o un potencial constante.

- b) Métodos dinámicos, donde se pueden emplear microorganismos dentro de un sistema electroquímico [60].

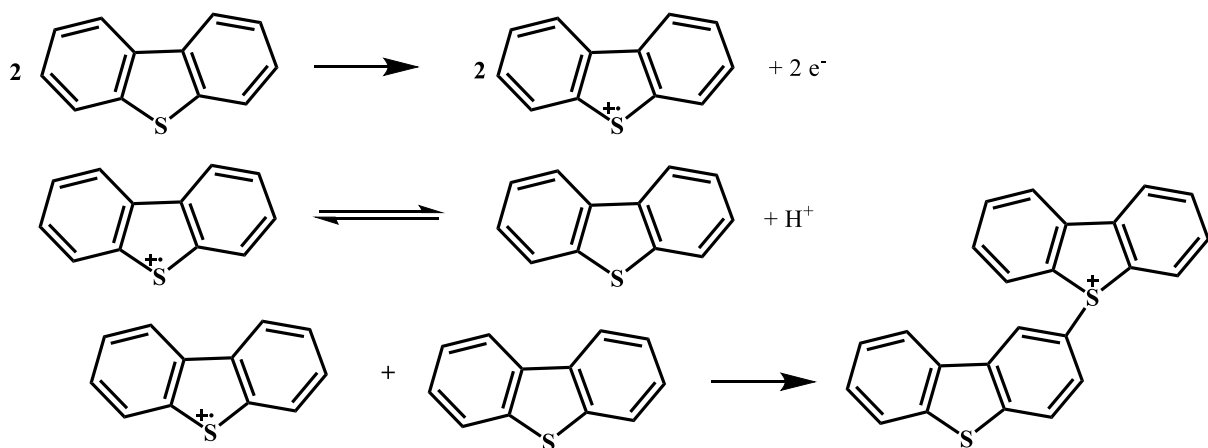
Las ventajas que ofrece el empleo de métodos electroquímicos, son diversas, entre las que se pueden citar a [61]:

- a. No requiere de un gasto energético excesivo: Eficiencia termodinámica.
- b. Tiene un costo accesible ya que el mantenimiento del material es sencillo, además de que se puede trabajar a condiciones de presión y temperatura normales.
- c. El sistema electroquímico es versátil y se puede emplear para degradar distintos compuestos tóxicos.
- d. Las variables que se manejan son intensidad de corriente y voltaje, por lo que su automatización y diseño resulta sencillo.
- e. En condiciones experimentales adecuadas se obtienen procesos sumamente selectivos y se evita desperdiciar energía al disminuir la generación de subproductos.

La principal desventaja de la técnica de desulfuración electroquímica es que tiene la posibilidad de generar reacciones no deseadas, por ejemplo la evolución de hidrógeno u oxígeno, que consumen energía y disminuyen la eficiencia. También se puede presentar la disminución de la actividad electrocatalítica del electrodo por la deposición de contaminantes en su superficie. Además, la polimerización de hidrocarburos y la formación de oligómeros de azufre, pueden resultar en la disminución de la calidad del combustible [60].

En general, la oxidación electroquímica de compuestos azufrados se ha explorado poco a nivel mundial. Dentro de los métodos electroquímicos que se han aplicado para degradar compuestos azufrados, se tiene la remoción de benzotiofenos y tiofenos, con el empleo de líquidos iónicos y el uso de electrocatalizadores sobre carbón vítreo y platino en medio acuoso llegándose a obtener en algunos de los casos sus respectivos sulfóxido y sulfona [62, 63]. Bontempelli et al. [64] realizaron la oxidación electroquímica del DBT en

acetonitrilo seco con electrodos de platino usando  $\text{HClO}_4$  como electrolito, lo que permitió la obtención de dímeros de DBT sulfonio como productos en lugar de los derivados sulfona y sulfóxido. Houghton et al. [65] estudiaron la oxidación electroquímica del DBT solubilizado en una mezcla de ácido acético y agua (80% / 20%) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sobre electrodos de platino para cuantificar el DBTO como producto. Cuando ellos usan el  $\text{HCl}$  y el  $\text{HBr}$  como electrolitos, obtuvieron una mezcla de DBTO y  $\text{DBTO}_2$  junto con cloruros y bromuros. Además, los que han empleado a la electroquímica como método alternativo para la oxidación de compuestos de azufre lo han hecho con electrodos de platino [66]. Sin embargo, el problema que presenta este material es la adsorción de oligómeros que contaminan y pasivan al metal [67, 64]. De acuerdo a estudios previos, al momento de electrolizar DBT en acetonitrilo seco, lo que puede ocurrir es una dimerización de acuerdo el Esquema 5 [64].



**Esquema 5.** Mecanismo de electro-oxidación del DBT en  $\text{CH}_3\text{CN}$  seco.

## 2.4 Técnicas electroquímicas

Muchos métodos han sido usados para obtener información sobre cinética, mecanismos y parámetros termodinámicos de reacciones electroquímicas. En la Figura 5 se muestra la clasificación que tienen algunas técnicas electroquímicas. Para fines de esta tesis, las

técnicas que se emplearon fueron aquellas clasificadas como potenciales: voltamperometría cíclica, cronoamperometría y coulometría.

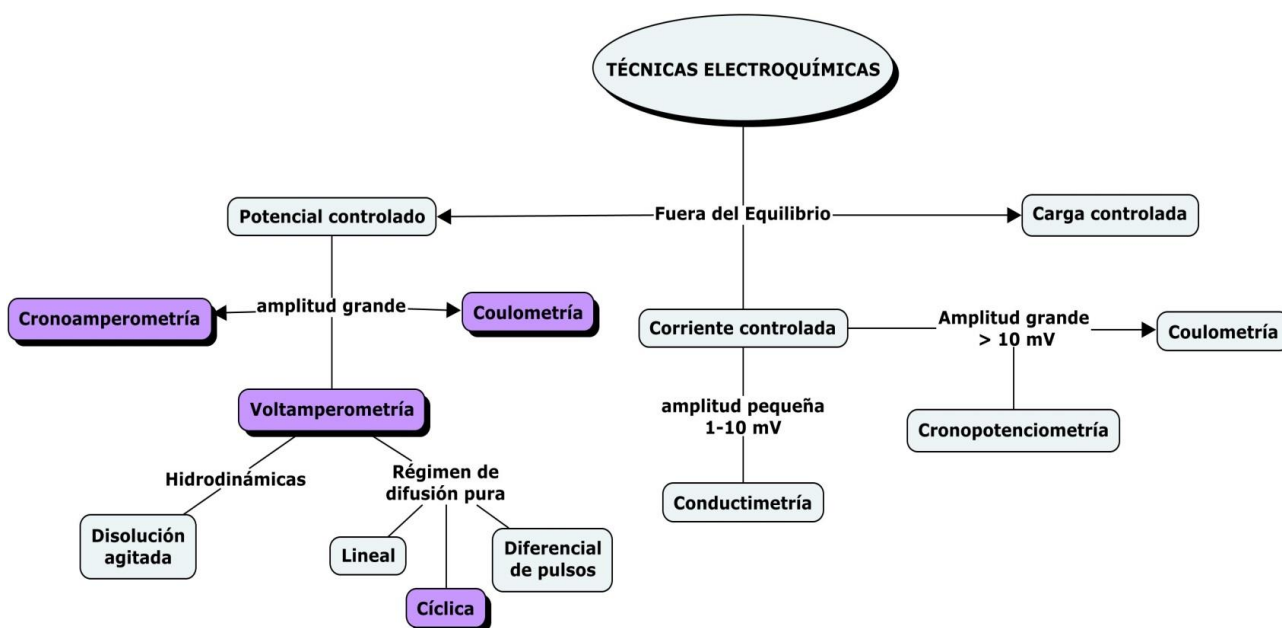


Figura 5. Clasificación de las distintas técnicas electroquímicas.

Cuando se habla de procesos electroquímicos, se tiene que hacer mención de ciertos conceptos para entender la aplicación de dicha técnica, entre los que se tienen: electrolito, iones, ánodo, cátodo, electrones, electrodos, celdas electroquímicas, entre otros. Por ejemplo, un electrolito es toda sustancia presente en una solución o en una masa fundida que está, al menos parcialmente en la forma de especies cargadas (iones). La descomposición de moléculas eléctricamente neutras para formar iones cargados se llama disociación electrolítica. Los iones con carga positiva se llaman cationes, aquellos cargados negativamente son llamados aniones. Los iones se mueven en un campo eléctrico como resultado de su carga, los cationes hacia el cátodo, los aniones hacia el ánodo. La reducción siempre ocurre en el cátodo y la oxidación en el ánodo. En un sentido estricto, en ausencia de un paso de corriente los conceptos de ánodo y cátodo pierden su significado [68].

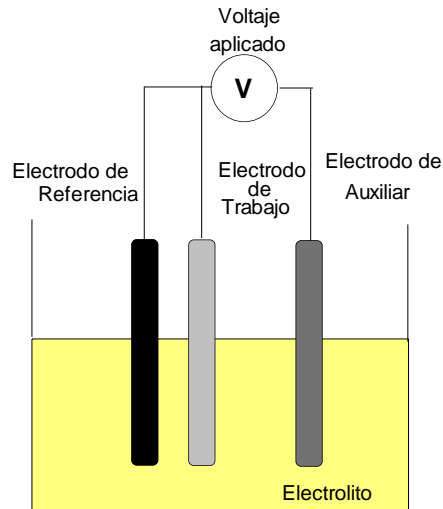
Una celda electroquímica puede constar, por lo general de dos o tres electrodos los cuales son: el electrodo de trabajo, electrodo auxiliar y electrodo de referencia. El electrodo de trabajo es el electrodo sobre el cual se realiza la imposición ya sea de potencial o de

corriente, el electrodo auxiliar sirve para cerrar el circuito eléctrico de la celda, sobre este electrodo acontece el proceso electroquímico contrario al que pasa sobre el electrodo de trabajo, mientras que el electrodo de referencia, como su nombre lo dice, es el electrodo que se utiliza como referencia para controlar el potencial del electrodo de trabajo.

La velocidad de una reacción puede ser controlada por tres procesos de transporte de masa como la migración, la difusión y la convección. Sin embargo, en electroquímica se elimina la posibilidad de que ocurran dos de ellos, dejando sólo cabida al proceso de difusión. Aun así, no siempre la difusión controla la velocidad de la reacción. En este sentido, la migración se produce por el movimiento de especies cargada bajo la influencia de campo eléctrico, mientras que la difusión es el movimiento de una especie bajo la influencia de un gradiente de potencial químico o un gradiente de concentración y la convección sólo existe si hay agitación o efectos térmicos en el sistema [69].

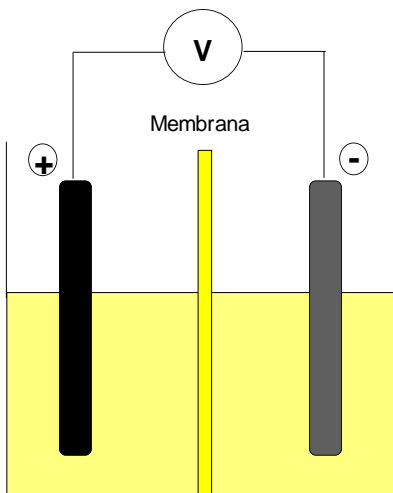
Una celda electroquímica es un dispositivo que consta de dos o más electrodos y puede ser operada para generar electricidad o para consumirla en una reacción química. Las mediciones electroquímicas en el equilibrio suelen proporcionar salidas relacionadas con la actividad química y la concentración. Los métodos electroquímicos fuera del equilibrio, como la voltamperometría cíclica, cronoamperometría, coulometría, etc., son muy empleadas y sus usos van desde trabajos analíticos hasta estudios fundamentales como los cinéticos-mecanísticos de las reacciones en los electrodos [70].

Las celdas electroquímicas pueden ser divididas y no divididas, la celda no dividida de tres electrodos (Figura 6) se usa en el diseño de instrumentación para controlar la corriente, el potencial o la carga.



**Figura 6.** Representación de una celda electroquímica no dividida con tres electrodos.

A pesar de que las celdas no divididas son preferidas debido a que reducen el costo en la inversión y los costos de operación, las celdas divididas (Figura 7), (donde hay separación entre el cátodo y el ánodo por medio de una membrana), pueden ser adoptadas para (1) evitar la interferencia mutua de los productos de las reacciones en el electrodo, (2) prevenir la pérdida de productos de valor agregado por la degradación anódica, (3) permitir el uso de diferentes solventes en dos compartimentos y (4) mantener la separación entre productos gaseosos cuando el proceso está en desarrollo, para su fácil recuperación, separación y análisis de la mezcla de reacción [71].



**Figura 7.** Representación de una celda electroquímica dividida con dos electrodos.



### 2.4.1 Voltamperometría cíclica

La versatilidad de la voltamperometría cíclica es muy vasta. Se ha empleado en la investigación de reacciones de transferencia electrónica simple, transferencias sucesivas de dos electrones (llamadas mecanismo Electroquímico-Electroquímico o EE), con transferencia electrónica múltiple (Electroquímico-Electroquímico-Electroquímico o EEE), así como a procesos que involucran el acoplamiento de reacciones químicas y electroquímicas. En esta técnica, el potencial del electrodo de trabajo varía linealmente con el tiempo en una dirección de ida y luego de retorno, lo que permite observar picos que son una manifestación de las reacciones que experimentan los compuestos en solución, el principio de la técnica se explica en el Anexo A.

En los denominados “procesos electroquímicos reversibles”, el fenómeno que limita la velocidad de la reacción (velocidad a la que transcurre el proceso) es el transporte de masa, principalmente mediante difusión, de forma que los potenciales en los que la corriente alcanza su valor máximo, tienen una relación simple y bien definida con magnitudes termodinámicas como la temperatura y las concentraciones. Así, por ejemplo, para un proceso electroquímico que consta solamente de una etapa de transferencia de carga, la relación entre el potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ) y el potencial del sistema redox ( $E^\circ$ ), está dada por la ecuación 1:

$$E_{1/2} = E^\circ + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{a_R}{a_O}\right) \quad \text{Ec. 1}$$

Dónde:  $E^\circ$  es el potencial estándar del sistema redox,  $R$  la constante universal de los gases ( $8.317 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $n$  el número de electrones que participan en la reacción,  $T$  la temperatura absoluta (escala Kelvin),  $F$  la constante de Faraday ( $96,485 \text{ C mol}^{-1}$ ) y  $a_R$  y  $a_O$  son las actividades de las especies  $R$  y  $O$  involucradas en la transferencia electrónica. La intervención de una cinética lenta en las etapas de transferencia de carga o de reacciones químicas acopladas a las mismas hace mucho más compleja la relación entre estas magnitudes e incluso impredecible siendo necesario recurrir a aproximaciones numéricas. De este modo la ecuación 1 deja de ser válida para procesos electroquímicos irreversibles [72].

Las señales obtenidas en los voltamperogramas cíclicos se caracterizan por parámetros como potenciales de pico catódico ( $E_{pc}$ ) y anódico ( $E_{pa}$ ), corriente de pico catódico ( $I_{pc}$ ) y anódico ( $I_{pa}$ ), potencial de medio pico a media altura ( $E_{p/2}$ ) y el potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ). La definición de  $E_{1/2}$  ha sido tomada de la voltamperometría como la semi-suma de  $E_{pc}$  y  $E_{pa}$ , de acuerdo a la ecuación 2:

$$E^o = \left( \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \right) \quad \text{Ec. 2}$$

En un proceso reversible, la reacción de transferencia electrónica en la superficie del electrodo es tan rápida que las condiciones de equilibrio son mantenidas incluso con una sustancial corriente y un rápido cambio de potencial [73]. En una reacción reversible, la corriente de pico del barrido directo es proporcional a la concentración del analito y a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido como se muestra en la ecuación 3 (conocida como ecuación Randles-Sevcik):

$$I_{pc} = (2.69 \times 10^8) n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde A es el área del electrodo ( $m^2$ ), C es la concentración ( $mol L^{-1}$ ), D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva ( $m^2 s^{-1}$ ), y  $\nu$  es la velocidad de barrido ( $V s^{-1}$ ). Cuanto mayor es la velocidad de barrido mayor es la corriente de pico, la cual es proporcional a la raíz cuadrada de  $\nu$  para especies en solución y proporcional a  $\nu$  para especies adsorbidas [74].

En la Tabla 1 se muestran los criterios de reversibilidad de acuerdo a la teoría de Nicholson y Shain para los sistemas electroquímicos.

**Tabla 1.** Criterio de Nicholson de acuerdo con la voltamperometría cíclica para los sistemas electroquímicos [75].

Parámetro	Caso reversible (Nernstiano)	Caso cuasi-reversible	Caso Irreversible
$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$	59 mV/n, independiente de $v$	$\gg 59$ mV/n y aumenta con respecto a $v$	Aumenta con respecto a $v$
$E_p - E_{p/2}$	59 mV/n,	-	-
$I_{pa}/ I_{pc} $	=1	1 solo cuando $\alpha=0.5$	$\neq 1$
$I_p$	Proporcional a $v^{1/2}$	Aumenta con $v$ , pero no es proporcional a $v^{1/2}$	Varía con $v^{1/2}$
$E_{pa}$ y $E_{pc}$	Independiente de $v$	$E_{pa}$ se desplaza a valores más positivos cuando $v$ aumenta, lo contrario sucede con $E_{pc}$	Son funciones de $v$ ; $E_p = f(\log v)$ con una pendiente igual a $0.030/\alpha n$

$n$ = número de electrones,  $v$ = velocidad de barrido,  $\alpha$ = coeficiente de transferencia de carga,  $E_p$ = potencial de pico,  $E_{pa}$ =potencial de pico anódico,  $E_{pc}$ =potencial de pico catódico,  $E_{p/2}$ =potencial de altura media,  $I_{pa}$ =Intensidad de pico anódico,  $I_{pc}$ =Intensidad de pico catódico,  $I_p$ =Potencial de pico.

#### 2.4.1.1 Tipos de mecanismos en reacciones electroquímicas

Un mecanismo de reacción es una secuencia de pasos químicos elementales del proceso donde una molécula se transforma en otra u otras. Una secuencia de pasos elementales es un proceso en el cual la molécula o moléculas reactivas pasan a través de un estado único de transición a productos por medio de un simple conjunto de movimientos de los núcleos que ocurren sin la intervención de algún intermediario. Un intermediario es cualquier estructura química que aparece durante la reacción y que solo existe en mínimos de energía y tiene un tiempo de vida no mayor que el periodo de vibración de una molécula (de  $10^{-13}$  a  $10^{-14}$  s). Un mecanismo de reacción es un modelo teórico propuesto para explicar un cambio químico [76].

Es conveniente clasificar los diferentes tipos de mecanismos de reacción posibles usando letras para dar a conocer la naturaleza de los pasos. “E” representa una transferencia

electrónica con la superficie del electrodo, por su denominación en inglés *Electrochemical*, mientras que “C” representa una reacción química homogénea, por su palabra en inglés *Chemical*. En consecuencia un mecanismo de reacción en el que la secuencia involucra una reacción química de los productos después de la transferencia electrónica será designado como “EC”. También es conveniente subdividir los siguientes tipos de mecanismos en aquellos que involucren una sola reacción de transferencia electrónica y aquellos que involucren dos o más pasos “E” [77].

1. Con una sola reacción de transferencia electrónica

(a) **Mecanismo CE** (reacciones químicas precedentes)



Aquí las especies electro-activas, “O”, son generadas por una reacción que precede a la transferencia electrónica en el electrodo (Reacciones 3 y 4), las sustancias ficticias designadas por “X, Y y Z” no son electro-activas en los rangos de potencial de interés. Un ejemplo de este caso involucra la reducción de algunos ácidos débiles y los aniones de las bases conjugadas, la reducción de aldosas (monosacárido cuya molécula contiene un grupo aldehído) y la reducción de metales complejos.

(b) **Mecanismo EC** (reacciones químicas posteriores).



En este caso el producto de la reacción de electrodo (reacción 5), “R”, reacciona (por ejemplo con el disolvente) para producir especies no electro-activas “X” a potenciales donde está ocurriendo la reducción de “O” (reacción 6). Este tipo de secuencia de reacciones ocurre muy frecuentemente, ya que la oxidación electroquímica o reducción de una sustancia a menudo produce una especie reactiva. Por ejemplo, las reducciones y oxidaciones de un electrón ( $e^-$ ) que son características de compuestos orgánicos en

disolventes apróticos como el acetonitrilo producen radicales o iones radicales que tienden a dimerizar (reacciones 7 y 8).



En las reacciones 7 y 8 la reacción que sigue a la transferencia electrónica es una reacción de segundo orden y este caso algunas veces es designado como una reacción EC<sub>2</sub>.

**(c) Mecanismo con reacción catalítica EC<sub>cat</sub>**



Este tipo especial de proceso EC involucra reacciones de reducción donde el intermediario R interacciona con especies Z, para regenerar O en la solución. Si las especies Z están presentes en exceso comparadas con O, entonces la reacción es de pseudo-primer orden (reacciones 9 y 10).

**2. Mecanismo con dos o más etapas E**

**(a) Mecanismo EE**



El producto de la primera transferencia electrónica puede someterse a un segundo paso de transferencia a potenciales ya sea más o menos negativos que en el primer paso (reacciones 11 y 12). Un caso particular es cuando la segunda transferencia electrónica es termodinámicamente más fácil que la primera. En general la adición de un electrón a una molécula o átomo resulta en especies que son más difíciles de reducir; así R<sup>-</sup> es más difícil

de reducir que R. Similarmente  $R^+$  es más fácil de oxidar que R. Si uno o más pasos de electro-transferencia involucran cambios estructurales como re-arreglo o solvatación el potencial estándar de la reacción electroquímica puede variar y promover una segunda transferencia electrónica

### (b) Mecanismo ECE



Cuando el producto de la reacción química consecutiva a la primera transferencia electrónica es electro-activa a potenciales menores al del par  $O_1/R_1$ , puede ocurrir una segunda reacción electroquímica. Otro tipo de mecanismo de reacción, que puede ser designado como ECE, ocurre cuando la reducción de  $O_2$  tiene lugar a potenciales más negativos que  $O_1$  (Reacciones 13, 14 y 15) [77].

### 2.4.2 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica transitoria donde se aplica un pulso de potencial constante durante un tiempo breve ( $< 10$  s) (perturbación de corta duración) y que generalmente ofrece información sobre la difusión de las especies electrolizadas (Ver Anexo B). Como en todas las técnicas de pulsos, la cronoamperometría genera grandes corrientes de carga de la doble capa que decaen exponencialmente a tiempos muy cortos. Para medir la corriente farádica asociada con la reacción de reducción u oxidación de una especie química en el curso de un proceso del electrodo [78], suele tomarse la corriente después de transcurridos 2 s y una vez que la corriente de carga de la doble capa se ha disipado.

Para determinar la forma exacta de la dependencia de corriente-tiempo para un electrodo plano se emplean la ecuación de Cottrell (Ecuación 4):

$$|I| = \frac{nF \sqrt{D_0 C^\infty_0}}{\sqrt{\pi t}} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde  $n$  es el número de electrones,  $F$  la constante de Faraday de  $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $D_0$  el coeficiente de difusión de la especie electroactiva,  $C$  su concentración y  $t$  el tiempo. Para procesos controlados por difusión, puede notarse que la corriente varía linealmente con  $t^{-1/2}$ . Esta característica se utiliza con frecuencia como una prueba para este tipo de procesos y a partir de la pendiente de  $I$  vs  $t^{-1/2}$  se puede calcular el coeficiente de difusión  $D_0$ . Dicho análisis tiene que ser aplicado durante un amplio intervalo de tiempo para asegurar la confiabilidad de los resultados. A tiempos cortos, la corriente consiste en largos componentes no farádicos debido a la carga de la doble capa [79].

La variación de la corriente farádica en función del tiempo contiene información sobre la difusión de las especies que se electrolizan sobre el electrodo de trabajo. Esta técnica puede usarse para evaluar la eficiencia de inhibidores de corrosión, denominados de control difusional, que forman una capa, obstaculizando el contacto de especies con el metal; asimismo, se ha encontrado aplicación en la evaluación de aditivos que se agregan a las celdas de electro-refinación de metales con el propósito de promover los mecanismos de transporte de las especies electroactivas.

### 2.4.3 Electrolisis preparativa

La electrólisis es un proceso fisicoquímico donde el paso de corriente eléctrica a través de una solución de electrolito (solución conductora o sal fundida), provoca la migración de los iones positivos al electrodo negativo (cátodo) y la de iones negativos hacia el positivo (ánodo). Al pasar la corriente necesaria a través de un electrolito se producen reacciones electroquímicas, por lo que existe una relación entre la cantidad de electricidad que se pasa por el sistema y la masa de sustancia que se transforma por la disociación electrolítica [80].

En coulometría (Ver Anexo C), por ejemplo, se determina la cantidad total de electricidad requerida para llevar a cabo la electrólisis exhaustiva (es cuando se consume toda la especie que se desea oxidar o reducir). La cantidad de material electrolizado y la masa presente en

la solución se correlacionan con el número de electrones involucrados en la reacción de electrodo.

Con la técnica de coulometría, el número de electrones se mide en términos de la carga total que pasa a través del circuito. La carga ( $Q$ ) se expresa en unidades de coulombs (C), donde 1 C es equivalente a  $6.24 \times 10^{18}$  electrones y  $m$  es el número de moles de sustancia. La relación entre la carga y la cantidad de productos formados está dada por la ley de Faraday, es decir, el paso de 96,485.4 C provoca 1 equivalente de reacción (por ejemplo, el consumo de 1 mol de reactivos o la producción de 1 mol de producto en una reacción de un electrón), Ecuación 5 [77].

$$Q = nmF$$

Ec. 5

Los métodos electrolíticos tienen como ventajas ser de aplicación general y permite la obtención de productos de alta pureza. El concepto de electrólisis a potencial controlado revolucionó la síntesis electro-orgánica, pues su uso ha permitido la síntesis de muchos productos en forma más selectiva y más simple [80].

## 2.5 Electrodo de carbón

El carbón, de tipo mineral, es una roca sedimentaria originada por la acumulación y transformación de restos de materia vegetal. El carbón es de color pardo o negro, de aspecto mate y a veces brillante, ligero y de escasa dureza. Su composición y propiedades dependen de las condiciones fisicoquímicas en las que se produce la transformación. En la Figura 8 se muestran ejemplos de las distintas formas en las que se puede encontrar al carbón.





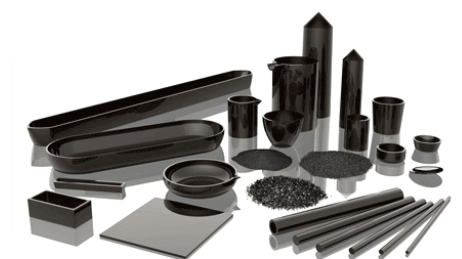
**Figura 8.** Ejemplos de las formas en que se puede encontrar el carbono.

Existen dos formas bastante simples y generalizadas de caracterización del carbón, basadas en dos tipos de análisis. El análisis elemental e inmediato se realizan bajo el punto de vista químico y proporciona su composición elemental: carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y otras impurezas. El análisis inmediato proporciona datos como la humedad presente en los poros del carbón, la materia volátil que se desprende en forma gaseosa al calentar el carbón, el carbono fijo que es el componente sólido combustible que queda después de eliminar las materias volátiles, las cenizas que es la materia incombustible residual que queda después de quemar el carbón completamente, y el poder calorífico que es el calor producido por la combustión de la unidad de masa [81].

### 2.5.1 Electrodo de carbón vítreo

Los electrodos de carbón vítreo representan una alternativa atractiva ya que poseen alta conductividad y un costo relativamente bajo comparado con los de metales nobles. Los electrodos de carbón vítreo han sido aplicados exitosamente para análisis

voltamperométricos de cationes de metales pesados en agua [47]. Sin embargo, las superficies de carbono son de naturaleza bastante inerte y, con pocas excepciones, las proteínas no se enlazan espontáneamente. Por lo tanto, los electrodos de carbón vítreo son un interesante sustrato pues ofrecen una estructura amorfa que tiene una distribución aleatoria de sitios activos para la formación de núcleos, un hecho que es usualmente empleado para permitir la verificación de modelos teóricos relacionados con la nucleación y el proceso de crecimiento [82]. En la Figura 9 se muestran ejemplos de aplicaciones del carbón vítreo.

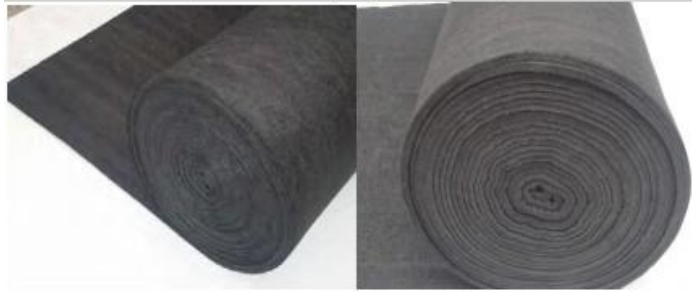


**Figura 9.** Ejemplo de diversos artículos fabricados a base de carbón vítreo.

### 2.5.2 Electrodo de fieltro de carbono

El fieltro de carbono y otras estructuras de carbón relacionadas con áreas de gran superficie pueden jugar un papel importante. Por ejemplo, pueden ser empleados como electrodos y exhibir ondas voltamperométricas características para la electrólisis de soluciones reflejando así la estructura del electrodo de fibra tridimensional [83, 84].

El fieltro de carbono es un material caracterizado por poseer pequeñas dimensiones con un diámetro de fibra de 9 o 10 micrómetros. Esta propiedad tiene como consecuencia un área de electrodo más grande por unidad de masa (Figura 10). Además, su gran permeabilidad, debido a su gran fracción de vacío, permite el fácil flujo de una solución o lo que es lo mismo, una baja resistencia al paso del electrolito.



**Figura 10.** Filtro de carbono.

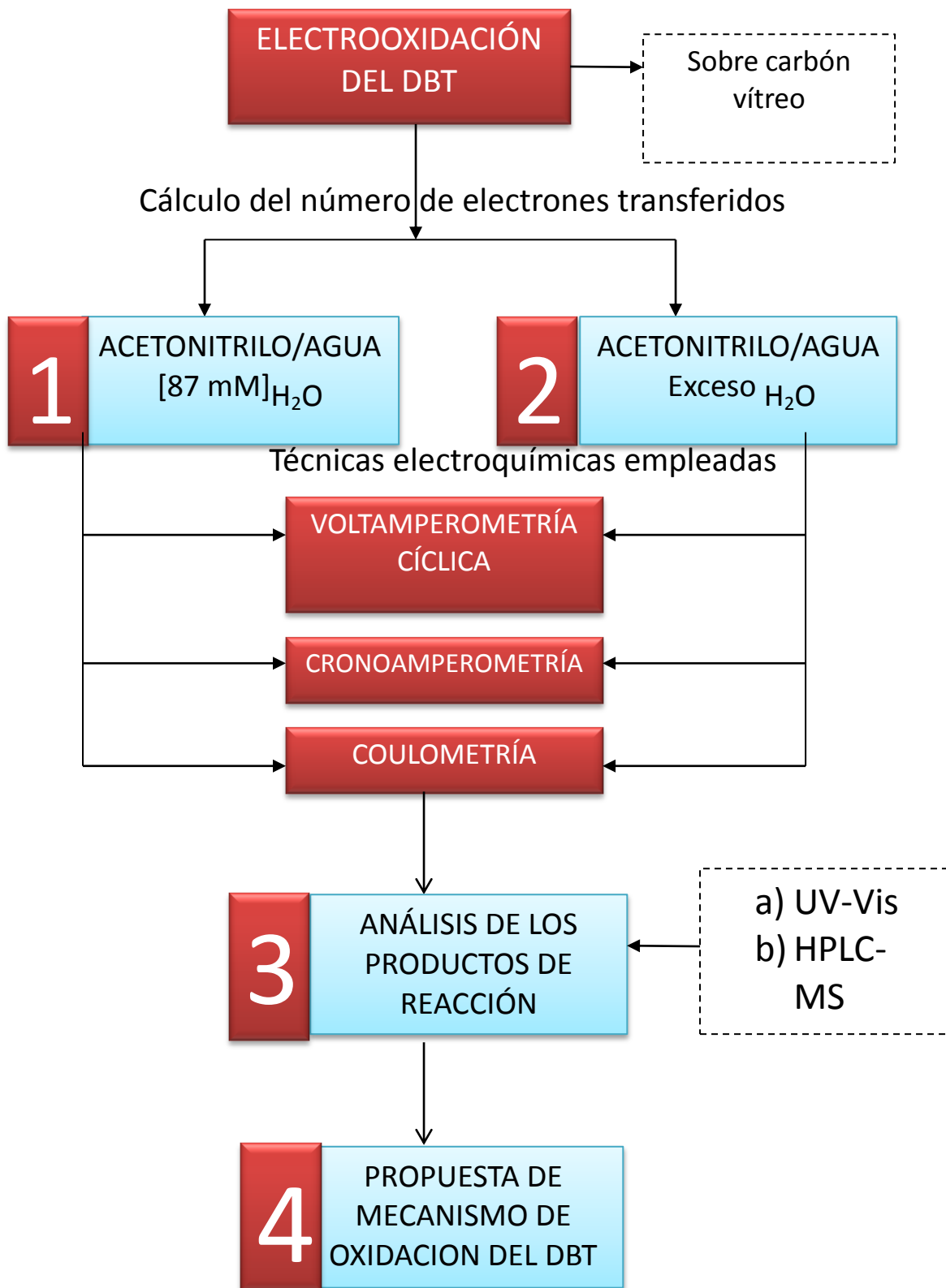
Se obtienen buenos rendimientos químicos incluso cuando se utilizan electrodos muy delgados de fieltro y eso permite el fácil diseño de reactores electroquímicos donde los flujos están paralelos [85]. De acuerdo con los trabajos mencionados anteriormente, pueden formarse diferentes productos de oxidación dependiendo de las condiciones de la electrólisis.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 Materiales y Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico y se adquirieron en Sigma-Aldrich. Dibenzotiofeno (98%), dibenzotiofeno sulfona (99%), antraceno (9%), etil éter grado HPLC (99.9%) y acetato de tetra-n-butilamonio (98%) fueron utilizados sin una previa purificación. Hexafluorofosfato de tetra-n-butilamonio recristalizado ( $n\text{-C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ , 98%) o tetrafluoroborato de tetraetilamonio  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBF}_4$ , 98%) se utilizaron como electrolito soporte. La preparación de las soluciones se hicieron de acuerdo al Anexo D. Acetonitrilo anhidro (99.98%) fue usado para disolver al DBT y al electrolito. Nitrógeno ultra-puro (99.999% Infra) fue utilizado para purgar la solución de trabajo y para mantener una atmosfera inerte. Los electrodos empleados fueron: electrodo de malla de platino marca Sigma-Aldrich, electrodo de calomel saturado marca Radiometer, electrodo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro y electrodos de fieltro de carbón.

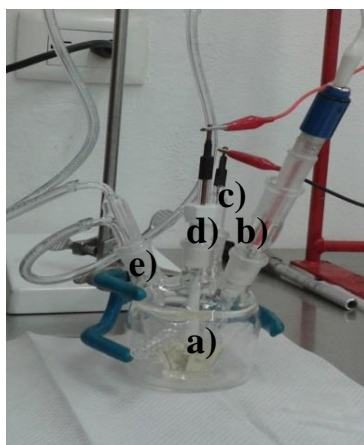
La metodología seguida en este trabajo de tesis se resume en la Figura 12. De manera general, en este proyecto se evaluó la electro-oxidación del DBT sobre carbón vítreo en dos sistemas: (Paso 1, Figura 11) acetonitrilo con 87 mM de agua y (Paso 2, Figura 12) acetonitrilo con exceso de agua. En cada uno de los sistemas se emplearon tres técnicas electroquímicas para evaluar el número de electrones transferidos para oxidar al DBT a DBTO y a DBTO<sub>2</sub>. Las técnicas electroquímicas empleadas fueron voltamperometría cíclica, cronoamperometría y coulometría. Para el caso de esta última técnica, con poca agua (87 mM) y en exceso de esta, se analizaron (Paso 3, Figura 11) las muestras (previa extracción) por técnicas analíticas como a) UV-Vis, b) HPLC-MS y c) RMN. Una vez obtenidos los productos de reacción, se procedió a proponer un mecanismo de reacción de electro-oxidación del DBT en ambas situaciones.



**Figura 11.** Metodología empleada durante el trabajo de tesis.

### 3.2 Sistema electroquímico

Los experimentos de voltamperometría, cronoamperometría, y electrólisis fueron realizados en una celda convencional de tres electrodos como el de la Figura 12. En todo momento Donde se mantuvo una atmósfera inerte para llevar a cabo cada experimento.



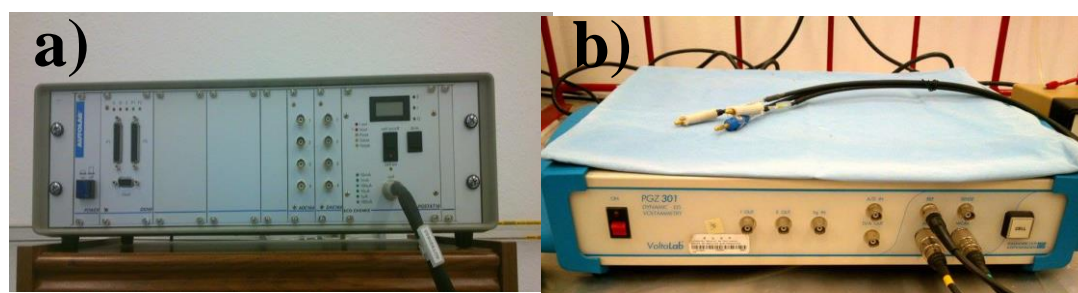
**Figura 12.** Sistema experimental empleado para llevar a cabo el estudio electroquímico del DBT, donde: a) celda electroquímica, b) electrodo de referencia de Calomel saturado (SCE), c) electrodo auxiliar de platino, d) electrodo de trabajo de carbón vítreo, e) burbujeador de  $N_2$ .

Dependiendo de la técnica electroquímica empleada en este trabajo de tesis, fue el tipo de electrodo usado. Por ejemplo, para estudios de voltamperometría cíclica y cronoamperometría, el electrodo auxiliar fue una malla de platino y el electrodo de trabajo fue un disco de carbón vítreo de 3 mm de diámetro, pulido en cada uso de acuerdo a la metodología expuesta en el Anexo E.

Del mismo modo, en los estudios de electrólisis se empleó fieltro de carbono como electrodo de trabajo y electrodo auxiliar, en dimensiones (0.7 X 10) mm y (40 x 0.5) mm, respectivamente. En este caso, el electrodo auxiliar se colocó en un compartimiento separado del electrodo de trabajo, pero unidos a la solución por una membrana de porcelana. En todos los casos se empleó el electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) (ver Anexo F).

### 3.3 Técnicas electroquímicas empleadas

Los experimentos de voltamperometría y cronoamperometría se realizaron con ayuda del potencióstato AUTOLAB PGSTAT10 (Metrohm), mientras que para la técnica de coulometría se empleó el equipo Voltalab PGZ301 (Radiometer), ambos equipos se muestran en la Figura 13. La electrólisis se detuvo cuando la meseta del gráfico carga-tiempo fue alcanzada. Cabe mencionar que en la técnica de voltamperometría cíclica y cronoamperometría no se burbujeó el sistema con  $N_2$  durante el experimento; sin embargo, se mantuvo una atmósfera inerte. Por el contrario, en la técnica de electrólisis si se burbujeó el sistema con nitrógeno durante los experimentos para asegurar un régimen convectivo que permitiera electrolizar en el menor tiempo posible.



**Figura 13.** Imagen del a) Potenciostato AUTOLAB PGSTAT10 (Metrohm), b) Voltalab PGZ301 (Radiometer) empleado en el trabajo de tesis.

### 3.4 Análisis de los productos de reacción

#### 3.4.1 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible

Los experimentos de espectroscopia de ultravioleta se realizaron en el equipo UV-Vis de la marca Avalight-DHS, Avantes (Figura 14). Este equipo cuenta con una sonda que puede ser sumergida en la solución a estudiar sin que se pierda producto. La sonda fue introducida en la solución antes y después de realizar las electrólisis. Estos experimentos se realizaron con la finalidad de obtener más información sobre los productos obtenidos de la reacción de

electrolisis por ejemplo las transiciones electrónicas de los grupos funcionales que se encuentra el DBT (Anexo G).



**Figura 14.** UV-Vis de la marca Avalight-DHS, Avantes.

### **3.4.2 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución acoplada a Espectroscopia de Masas (HPLC-MS)**

La solución se evaporó al vacío y los sólidos resultantes de dicha evaporación fueron procesados con extracción líquido-líquido con éter y agua de acuerdo a la metodología (Ver Anexo H). Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente. Estos análisis fueron llevados a cabo en un cromatógrafo HPLC1100 (columna: sorbax eclipse XDBC 1, 4.6 x 150 mm) y un espectrómetro de masas MS-TOF en modo ESI de Agilent (Figura 15). El eluyente fue acetonitrilo/agua 50-50% con 0.05% de ácido fórmico; el volumen de inyección de 1  $\mu\text{L min}^{-1}$ ; corriente de 500  $\mu\text{L min}^{-1}$ . Los principales productos de la oxidación de (DBTO y DBTO<sub>2</sub>) fueron identificados por cromatografía; y para el caso particular del DBTO<sub>2</sub> el pico cromatográfico fue comparado con una señal de DBTO<sub>2</sub> de referencia. El principio fundamental de la técnica se explica en el Anexo I.





**Figura 15.** Cromatógrafo HPLC1100 Agilent.

### 3.4.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los productos obtenidos de la electrólisis de DBT se analizaron por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en cloroformo deuterado (Ver Anexo J). El equipo empleado fue un espectrómetro Jeol-500 MHz que se muestra en la Figura 16.



**Figura 16.** Espectrómetro de RMN Jeol-500 MHz

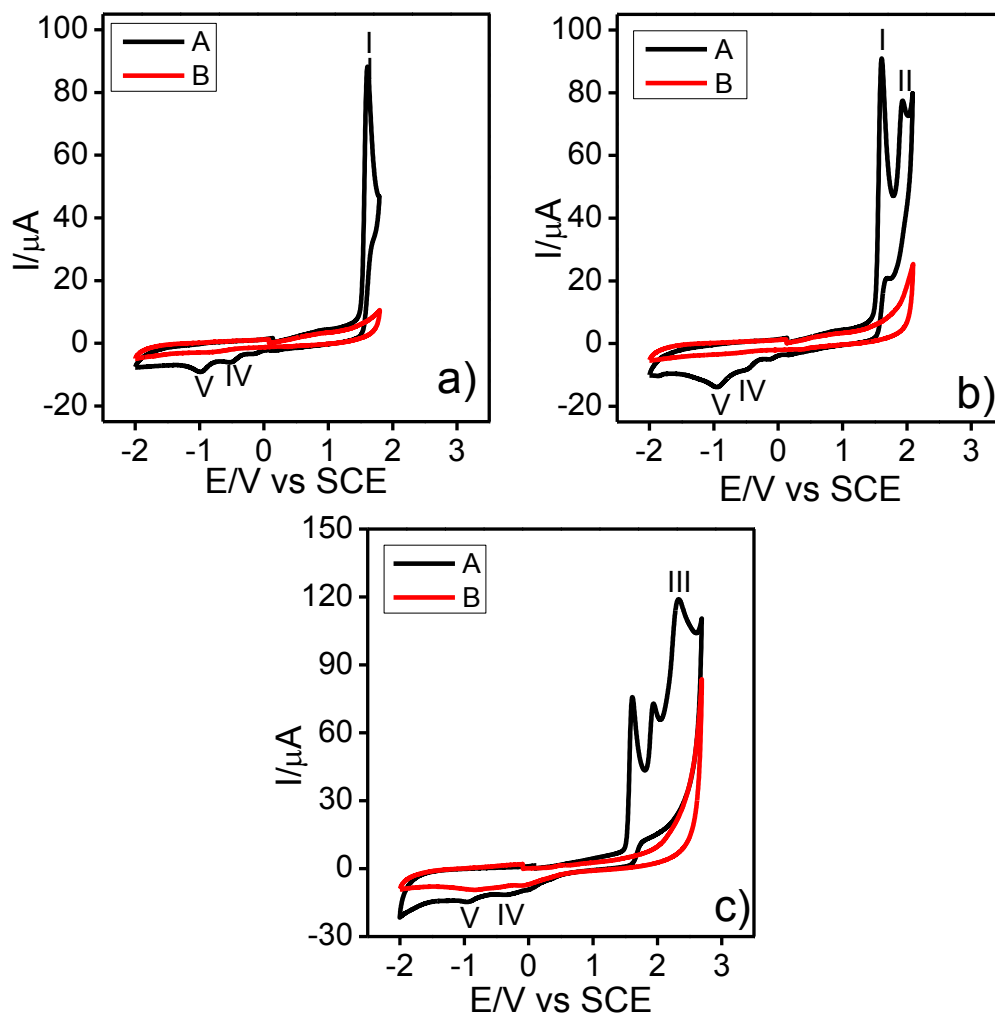
## 4. RESULTADOS

### Estudio del DBT en $\text{CH}_3\text{CN}$ + 87 mM de $\text{H}_2\text{O}$

#### 4.1. Voltamperometría del dibenzotiofeno

Se realizó voltamperometría cíclica en presencia y en ausencia de dibenzotiofeno para observar la señal de oxidación del compuesto azufrado a distintas ventanas de potencial sobre electrodo de carbón vítreo. Todos los experimentos fueron realizados por triplicado manteniendo el sistema en atmosfera inerte. En la Figura 17 se presentan los resultados obtenidos a diferentes ventanas de potencial. El potencial limite catódico se mantuvo constante en -2.0 V vs SCE, mientras que se varió el potencial de inversión anódica. Las Figuras 17-a, 17-b y 17-c corresponden a potenciales de inversión de 1.8, 2.1 y 2.7 V vs SCE, respectivamente.

Como se puede observar en las Figuras 17-a a la Figura 17-c, la señal de oxidación electroquímica del DBT presenta tres picos de oxidación a potenciales de 1.6 (pico I), 1.9 (pico II) y 2.3 (pico III) V vs SCE. Así mismo, en todos los casos se aprecian dos señales de reducción tenues a -0.52 (pico IV) y -0.94 (pico V) V vs SCE (IV) y -0.94 V vs SCE (V) que pueden ser atribuidas a impurezas del electrolito, ya que aparece en la Figura 17-c cuando se hace el barrido únicamente en presencia de electrolito (curva roja).

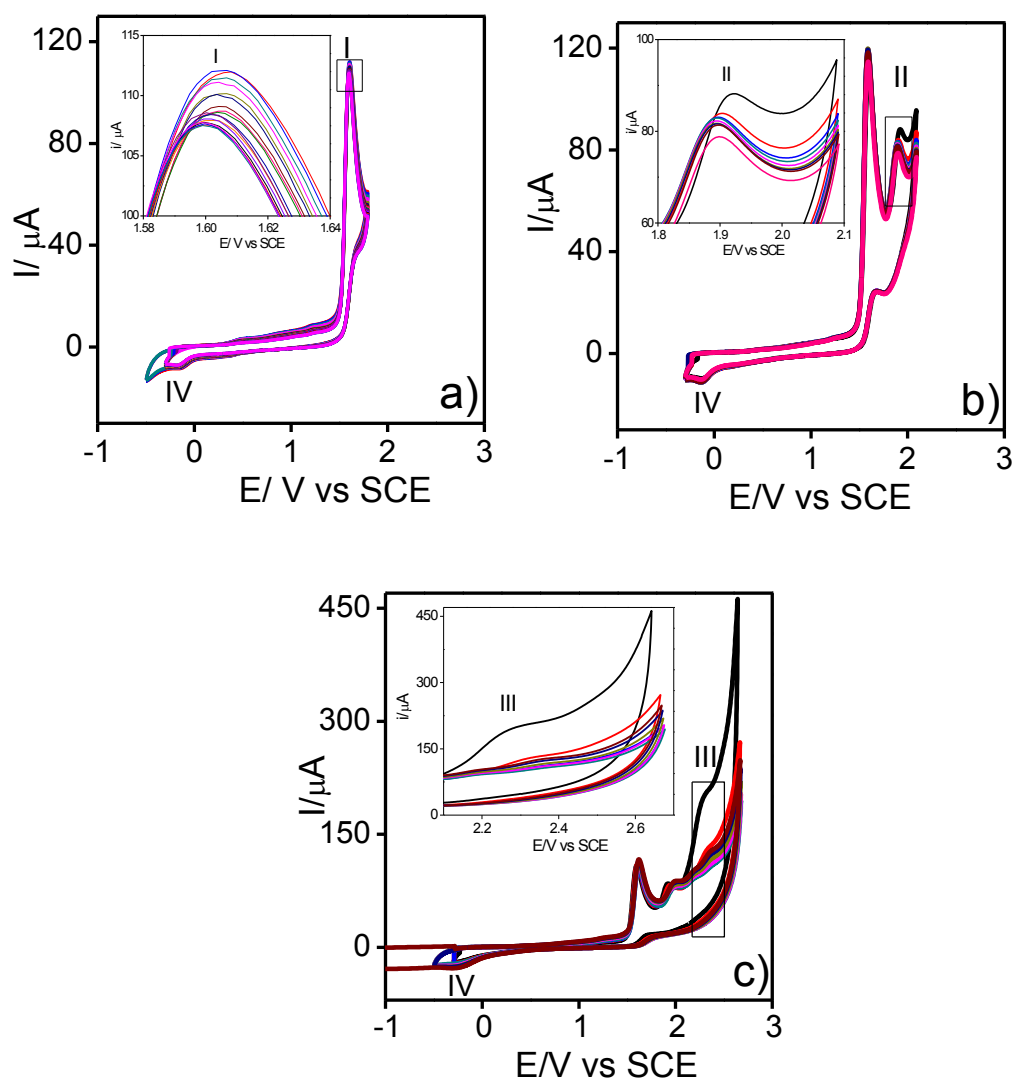


**Figura 17.** Voltamperometría cíclica de 2 mM de DBT en CH<sub>3</sub>CN + 0.2 M n-C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>NPF<sub>6</sub> sobre carbón vítreo a 0.1 V s<sup>-1</sup>, abriendo la ventana de potencial en a) 1.8 V vs SCE, b) 2.1V vs SCE y c) 2.7 V vs SCE.

Por lo anterior, y considerando que únicamente nos interesa estudiar la oxidación del DBT, todos los resultados subsecuentes son discutidos solamente para los picos anódicos que no se relacionan con impurezas en el solvente-electrolito.

## 4.2 Efectos de adsorción durante la oxidación del dibenzotiofeno

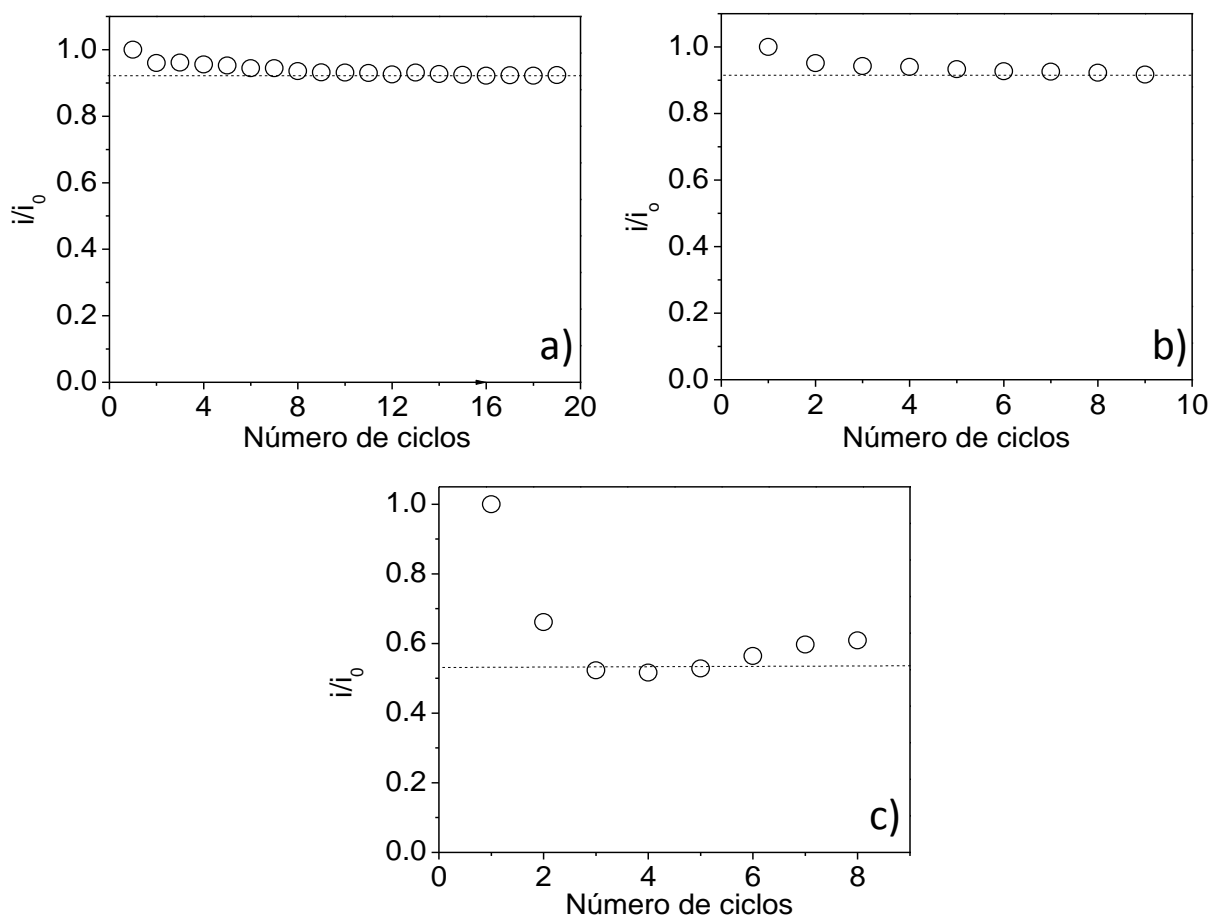
Con la finalidad de observar posibles efectos de adsorción sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo, se realizaron varios ciclos consecutivos de voltamperometría cíclica sin pulir el electrodo entre cada ciclo. El resultado se observa en la Figura 18.



**Figura 18.** Voltamperometría cíclica de 2 mM de DBT, en  $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$  sobre carbón vítreo a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . a)  $-0.5$  a  $1.8 \text{ V vs SCE}$ , b)  $-0.5$  a  $2.1 \text{ V vs SCE}$  y c)  $-0.5$  a  $2.7 \text{ V vs SCE}$ .

Tal como se aprecia en la Figura 18, la corriente de los picos I (Figura 18-a), II (Figura 18-b) y III (Figura 18-c) disminuyó con cada ciclo. Sin embargo, la corriente del pico IV (reducción) no presentó ninguna variación.

Los resultados mencionados se ponen de manifiesto al normalizar la corriente de cada pico respecto a la corriente de pico inicial ( $I / I_0$ ) contra el número de ciclos (Figura 19).



**Figura 19.** Normalización de la corriente del pico I (a), pico II (b) y pico III (c), obtenidas en cada ciclo de los voltamperogramas de la Figura 18.

De esta manera en la Figura 19-a y 19-b se puede observar que la corriente atribuida a los picos I y II permanecen prácticamente constante, lo que sugiere que los procesos que ocurren en estos picos no provocan la modificación superficial del carbón vítreo. Sin embargo, donde el cambio en la corriente de pico se hace más notorio es en la Figura 19-c

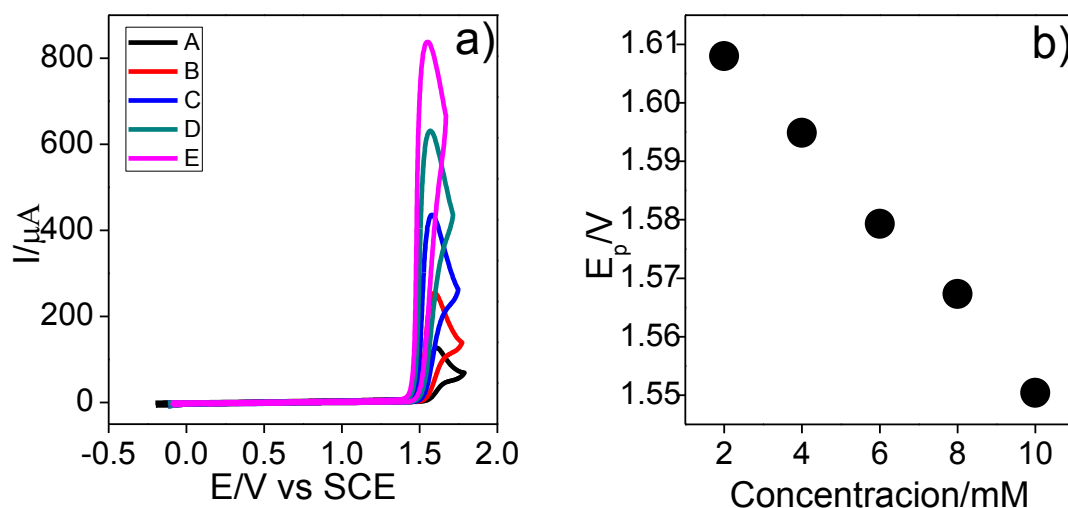
correspondiente al pico III. En este último caso se observa una disminución muy pronunciada a partir del primer ciclo lográndose alcanzar una corriente casi constante a partir del tercer ciclo. Así se puede decir que las especies que se genera a partir del pico III logran adsorberse en cierto grado sobre la superficie del electrodo. Por lo anterior, se decidió pulir el electrodo antes de cada experimento a realizar durante el desarrollo de este trabajo de tesis.

Con los resultados obtenidos de los experimentos de la Figura 19 se descarta la existencia de una reacción significativa entre la superficie de carbono y especies radicálicas producidas durante la oxidación del DBT a nivel del pico I y II. No obstante, se abre la posibilidad de que la especie que genera el pico III, si pueda inducir efectos de adsorción relativamente significativos.

#### **4.3 Efecto de la concentración del dibenzotiofeno en voltamperometría cíclica**

Con la finalidad de analizar el efecto de la concentración del DBT con la técnica de voltamperometría cíclica sobre carbón vítreo, se llevó a cabo el estudio para el pico I (1.6 V vs SCE, ver Figura 17-a). Para tal propósito, se emplearon soluciones de 2, 4, 6, 8, y 10 mM a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

En el voltamperograma de la Figura 20-a se observa que al incrementar la concentración de DBT la intensidad de la corriente de pico aumenta proporcionalmente. El proceso no puede estar controlado por la convección ya que no existe ningún tipo de fuerza mecánica que impulse a las especies hacia el electrodo, mientras que la migración que se produce bajo la influencia de un campo eléctrico esta mitigada por el exceso de electrolito soporte empleado.

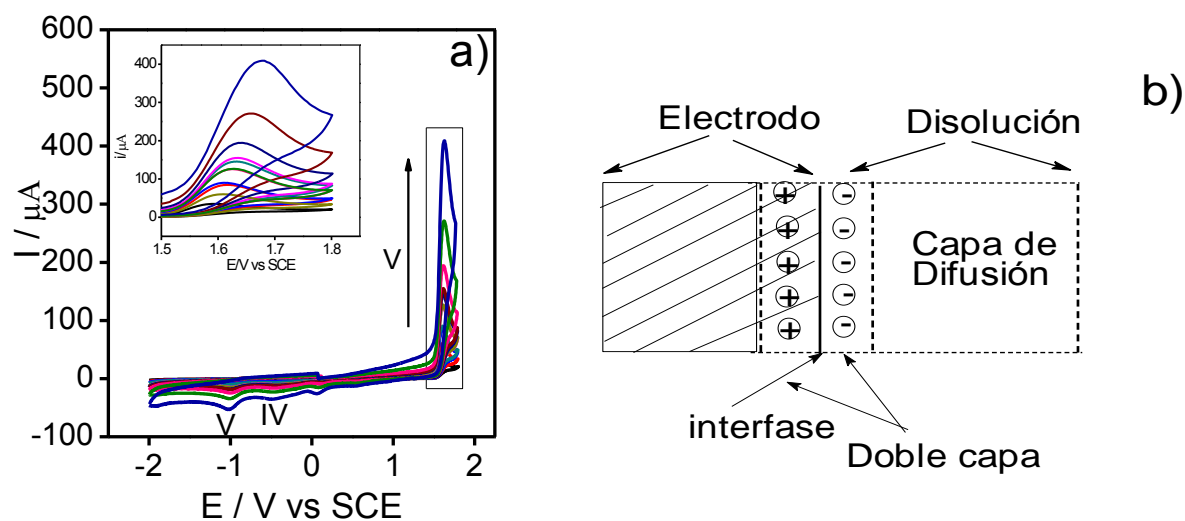


**Figura 20.** a) Voltamperograma del DBT a diferentes concentraciones: A) 2mM, B) 4mM, C) 6mM, D) 8mM y E) 10 mM sobre carbón vítreo + 0.2 M n-C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>NPF<sub>6</sub>. Velocidad de barrido de 0.1 V s<sup>-1</sup>. b) gráfico de potencial de pico vs la concentración de DBT.

En la Figura 20-a parece observarse que el potencial al cual se encuentra el pico I no varía al incrementar la concentración, sin embargo al realizar un gráfico de potencial de pico vs concentración (Figura 20-b) podemos observar que el potencial del pico I se desplaza a potenciales menos positivos conforme la concentración de DBT incrementa, lo que sugiere la presencia de alguna reacción acoplada.

#### 4.4 Efecto de la velocidad de barrido en voltamperometría cíclica

Con la finalidad de observar el efecto de la velocidad de barrido sobre el proceso de oxidación del DBT al electrodo, se eligió una concentración fija de DBT y se realizaron voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido; 20, 50 100, 200, 300, 500, 1000 y 2000 mV s<sup>-1</sup>. El resultado se presenta en los voltamperogramas de la Figura 21 para el pico I. Cabe señalar que entre cada barrido se pulió el electrodo de acuerdo a la metodología descrita en el Anexo E.

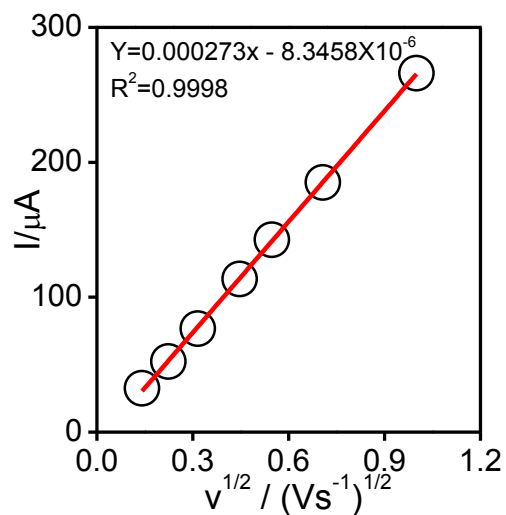


**Figura 21.** a) Voltamperometría cíclica de 2 mM de DBT en  $\text{CH}_3\text{CN} + 0.2 \text{ M n-C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$  sobre carbón vítreo (3mm) a diferentes velocidades de barrido y b) Representación de la capa de difusión que se forma en la interfase electrodo-disolución.

Lo que se observa en la Figura 21-a es que conforme aumenta la velocidad de barrido, la corriente de pico también aumenta, lo cual se aprecia mejor en el gráfico insertado dentro de la Figura 21-a. Este hecho se explica por la disminución en el grosor de la capa de difusión (Figura 21-b), que provoca un aumento del flujo de especies hacia la interfase. Además, se observó que la corriente del pico IV (-0.52 V) al igual que el pico de reducción V (-0.94 V) también aumentó para velocidades mayores de  $500 \text{ mV s}^{-1}$ . Esto permite considerar que la especie que produce el pico V se genera durante la reducción de la especie que produce el pico IV.

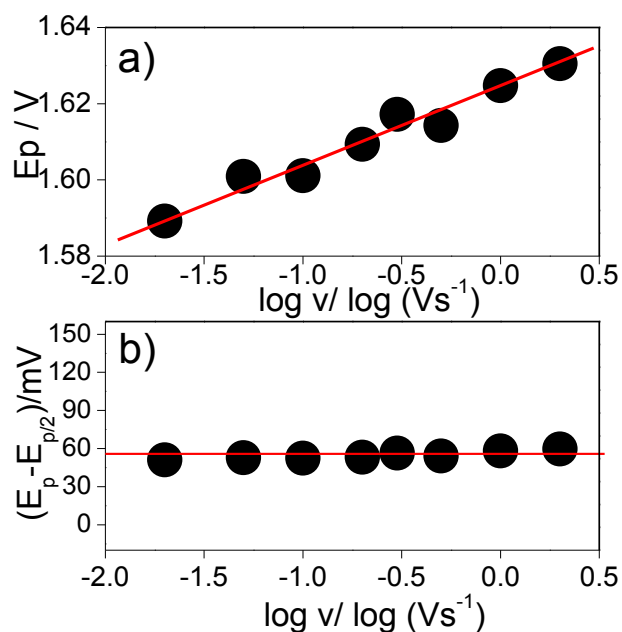
Así mismo, con los datos obtenidos de la Figura 21, se construyó el gráfico de la Figura 22. En este caso, la corriente de pico fue linealmente dependiente de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el pico I, mostrando una  $r^2 = 0.9998$ . Lo anterior confirma que el transporte de masa está limitado por difusión [46].





**Figura 22.** Dependencia de la intensidad de corriente del pico  $I$  con la velocidad de barrido.

Por lo anterior, se decidió analizar la variación del potencial de pico y ancho de pico a media altura vs el logaritmo de la velocidad de barrido, ya que dichos parámetros pueden ser empleados como un criterio para proponer estudios mecanísticos [67, 46].



**Figura 23.** (a) Variación del potencial del pico y (b) amplitud a media altura para el primer pico anódico ( $E_{p1}$ ) de 2 mM de DBT en acetonitrilo + 0.2 M de  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$  sobre electrodo de carbón vítreo.

En la Figura 23 se muestra la variación del potencial de pico I ( $E_{PI}$ ) y la altura de medio pico ( $E_{PI} - E_{PI/2}$ ) con el logaritmo de la velocidad de barrido ( $\log v$ ) para la oxidación de 2 mM de DBT. La Figura 23-a muestra un comportamiento lineal con una pendiente de 19.3 mV dec<sup>-1</sup> ( $r^2 = 0.995$ ), mientras que la Figura 23-b muestra que la amplitud a media altura incrementa ligeramente alrededor del valor medio de  $51.7 \pm 0.9$  mV a lo largo del rango de velocidades de barrido usado.

Un mecanismo Electroquímico Nernstiano Químico ( $E_{rev}C$ ), bajo condiciones cinéticas puras, presenta una pendiente en el gráfico  $E_p - \log v$  de 29.6 mV dec<sup>-1</sup> y un ancho de medio pico constante de 47.7 mV a 25°C [46]. Alternativamente un mecanismo Nernstiano Electroquímico (E) está caracterizado por una pendiente del gráfico  $E_p - \log v$  de 0 mV dec<sup>-1</sup> y un ancho de medio pico constante de 56.6 mV a 25°C [86]. Estos valores experimentales son intermedios entre el mecanismo EC y E, lo que permite proponer que la oxidación de DBT a nivel de pico I es una transición del mecanismo el EC hacia el mecanismo E, con la reacción química acoplada C siendo cinéticamente determinante, donde el paso químico (C) puede estar constituido por uno o más pasos.

Esto implica que velocidades de barrido mayores que  $5 \text{ V s}^{-1}$  pueden ser necesarias para alcanzar la reversibilidad de la señal I. De acuerdo con los resultados descritos puede deducirse que la oxidación de DBT en acetonitrilo a nivel del pico I corresponde a un proceso global de transferencia de un electrón acoplado a una reacción química lenta en los primeros dos pasos del mecanismo [46].

Partiendo de esta evidencia, se decidió calcular el número de electrones que se transfieren en la oxidación del DBT en los picos I y II con la finalidad de proponer un mecanismo en cada uno de ellos.

#### **4.5 Cálculo del número de electrones transferidos en la oxidación del dibenzotiofeno**

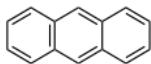
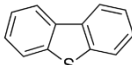
El número de electrones transferidos durante la oxidación del DBT a nivel del pico I y II fue determinado a partir del empleo de las siguientes técnicas:

- a) Voltamperometría cíclica
- b) Cronoamperometría y
- c) Coulometría

#### 4.5.1 Voltamperometría cíclica

Para determinar el número aparente de electrones transferidos durante la oxidación del DBT en la señal que aparece a +1.6V vs SCE sobre el electrodo de carbono (pico I), fue necesario utilizar un compuesto estándar con comportamiento monoelectrónico reversible. En este caso se empleó antraceno (Tabla 2) y el análisis se realizó bajo las mismas condiciones experimentales que la oxidación del DBT (Figura 24).

**Tabla 2.** Propiedades fisicoquímicas del antraceno y el dibenzotiofeno.

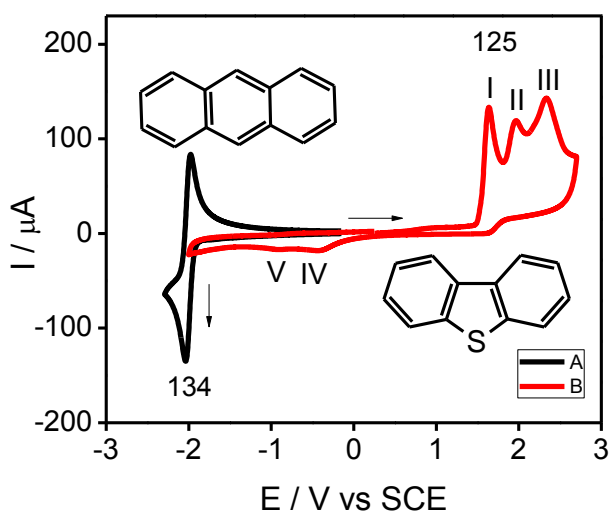
	ANTRACENO [87]	DBT [88]
Fórmula química	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S
Estructura química		
Masa molecular	178.2 g mol <sup>-1</sup>	184.3 g mol <sup>-1</sup>
Densidad	1.25 g L <sup>-1</sup>	1.25 g L <sup>-1</sup>
Punto de fusión	218°C	95-98°C
Punto de ebullición	342°C	333°C
Solubilidad en agua	Ninguna	0.0015 g L <sup>-1</sup>
Coefficiente de reparto	log(P): 4.5	Log(P): 4.49

P=coeficiente de partición

El antraceno fue elegido debido a que su estructura química, tal como se observa en la Tabla 2, tiene similitudes estructurales y químicas con el dibenzotiofeno. Considerando que la única propiedad de la molécula que influye en el coeficiente de difusión es su volumen,

es válido considerar que los valores del coeficiente de difusión de ambas especies son comparables [87, 88].

De esta manera en la Figura 24 se presenta el voltamperograma de oxidación del DBT (curva roja) y la reducción del antraceno (curva negra). Como se sabe que el antraceno tiene un comportamiento monoelectrónico (se transfiere  $1 e^-$ ), se procedió a calcular la razón entre la corriente de pico anódico I del DBT ( $125 \mu\text{A}$ ) y la corriente de pico catódico de antraceno ( $134.9 \mu\text{A}$ ). El valor obtenido fue de 0.9. Por lo tanto, dicho valor indica que también se emplea un electrón para la oxidación del DBT a nivel del pico I.



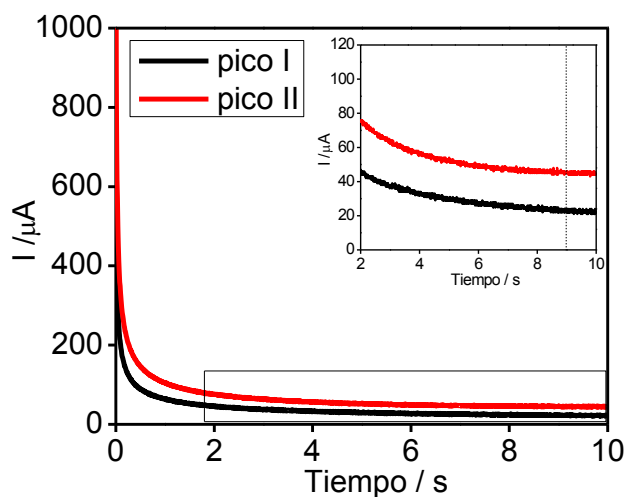
**Figura 24.** Voltamperometría cíclica de 4 mM de antraceno y de 4 mM de DBT en  $\text{CH}_3\text{CN}$  y  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ , sobre electrodos de carbón vítreo (3 mm de diámetro) a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

Para comprobar que efectivamente se transfiere un electrón en la oxidación del DBT a nivel del pico I, se procedió a emplear la técnica de cronoamperometría, extendiéndose el estudio también para el pico II (+1.9 V vs SCE).

#### 4.5.2 Cronoamperometría

Se empleó la técnica de cronoamperometría como método alternativo con la finalidad de calcular el número de electrones transferidos en el proceso de electro-oxidación del DBT. Se impuso un pulso de potencial constante 100 mV más alto que el potencial del pico I y lo mismo se realizó para el pico II. Así, para el pico I ( $E_p = +1.6 \text{ V vs SCE}$ ) se impuso +1.7 V,

mientras que para el pico II ( $E_p = +1.9$  V vs SCE) se impuso +2.0 V, sobre el electrodo de carbón vítreo. La respuesta electroquímica se presenta en la Figura 25.



**Figura 25.** Cronoamperometría para 2mM de DBT + 0.2 de  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  con pulsos de potencial impuestos de + 1.7 y +2.0 V vs SCE.

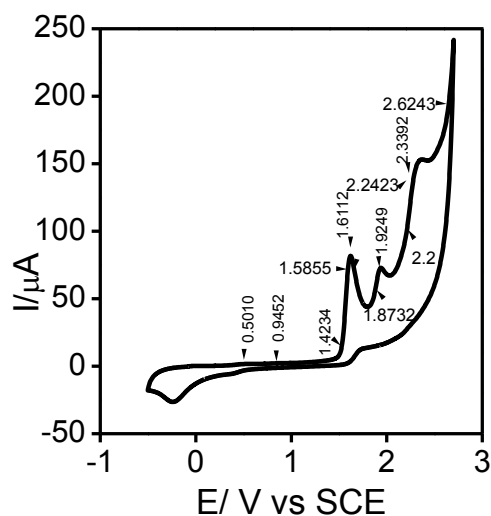
El tiempo del pulso de potencial fue de 10 s (Figura 25). Para el análisis, el tiempo de muestreo de las corrientes, considerando que el sistema estuviera en condiciones de difusión pura fue de 9 segundos (ver gráfico insertado en la Figura 25). En este caso, los límites de corriente para una solución 2mM de DBT fueron 23 y 45  $\mu\text{A}$ , para los picos voltamperométricos I y II, respectivamente.

Tomando en cuenta que en la oxidación del DBT a nivel del pico I se transfiere 1 electrón, se decidió calcular el número de electrones transferidos para el pico II. En la Tabla 3, se muestra la relación de corrientes obtenidas de la Figura 25.

**Tabla 3.** Corriente muestreada a 9 s de los pulsos de potencial de la Figura 26.

PICO DBT	I / $\mu\text{A}$	$I_{\text{Pico(n)}} / I_{\text{Pico(I)}}$	Número de electrones calculados
PICO I	23	=23/23	1
PICO II	45	=45/23	1.9 =2

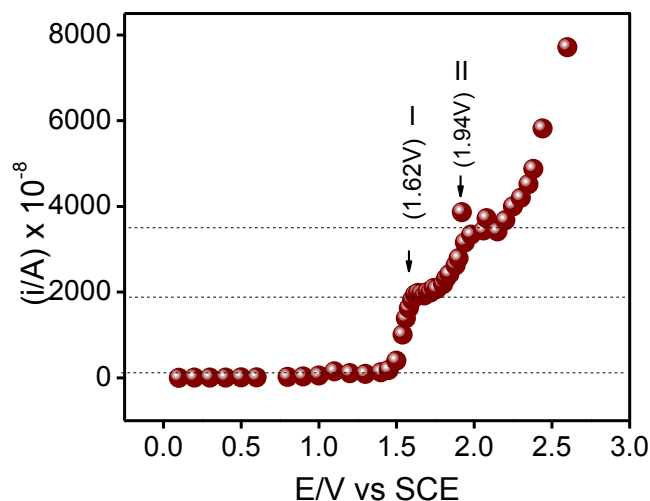
De esta manera, la corriente generada cuando se impone un potencial de 2 V (nivel del pico II, 45  $\mu\text{A}$ ) es el doble de la obtenida con el potencial impuesto de 1.7 V (nivel del pico I). Las corrientes producidas por procesos consecutivos son aditivas, por lo que la corriente correspondiente al nivel del pico II es la suma de la corriente debida a ese proceso y aquella generada al nivel del pico I. Por tanto, si el pico I involucra la transferencia de 1 electrón (tal como se dedujo en la sección anterior), el pico II involucra la transferencia de otro electrón, de modo que la estequiometría del proceso es de un electrón transferido en cada pico, es decir, se transfieren globalmente 2 electrones. Sin embargo, dado el carácter químicamente irreversible del pico anódico I, se decidió realizar de nuevo la cronoamperometría, pero en esta ocasión a diferentes valores de potencial, de acuerdo a la Figura 26.



**Figura 26.** Ubicación en la voltamperometría cíclica de los potenciales que se impusieron en la técnica de cronoamperometría sobre carbón vítreo sin compensación de caída óhmica.

En estos experimentos, se impusieron diferentes pulsos de potencial por 10 segundos y se restó la contribución de la corriente capacitiva del electrolito soporte. Las corrientes para los cálculos fueron tomadas a 1 s.

Al graficar las corrientes muestreadas con respecto a su respectivo potencial impuesto, se obtiene la llamada curva de polarización, tal como se observa en la Figura 27.



**Figura 27.** Curva de polarización obtenida a partir de la medición de corriente a 1 s en los cronoamperogramas para el sistema 2mM DBT en  $\text{CH}_3\text{CN}$ , restando la contribución del electrolito 0.2 M de  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ .

En la Figura 27 se puede observar que aparecen dos sigmoides. La primera sigmoide (1.62 V) corresponde al pico I y se toma como equivalente a  $1e^-$ . La segunda sigmoide (1.94 V) es casi igual en altura a la primera, por lo que se puede ratificar que el pico II corresponde también a un intercambio de  $1e^-$ .

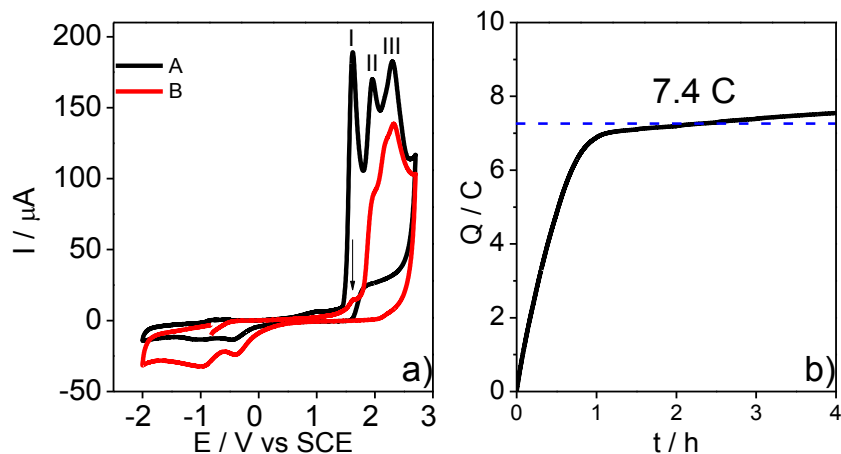
### 4.5.3 Coulometría

Otra alternativa empleada para corroborar la transferencia de electrones durante la electro-oxidación del DBT fue el uso de la coulometría para ambos picos (I y II). En este caso, el electrodo de trabajo fue cambiado por uno de fieltro de carbono con la finalidad de no limitar la reacción por el área, ya que lo que se busca es calcular la carga requerida para transformar completamente los reactivos a productos, es decir, la carga asociada a la oxidación completa del DBT al nivel del pico I y II.

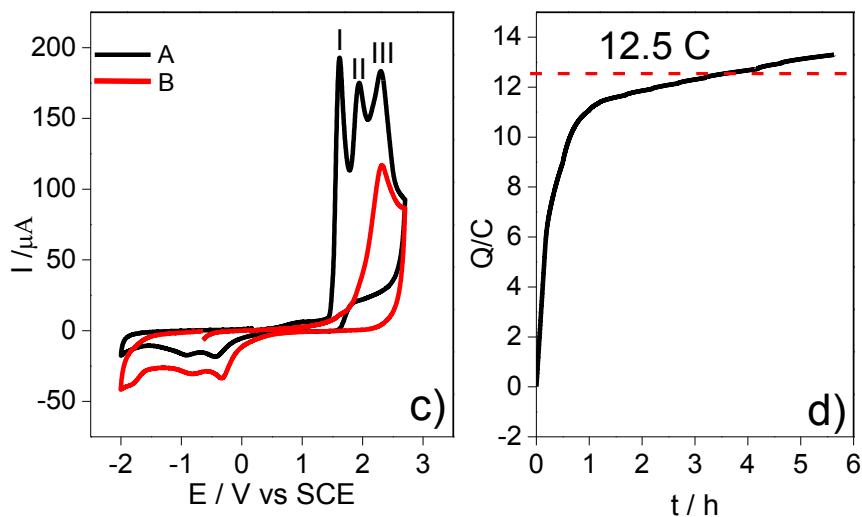
Cabe señalar que después de haber llevado a cabo las pruebas de coulometría, la señal voltamperométrica del DBT fue monitoreada a través del tiempo con el electrodo de carbón vítreo. El número de electrones transferidos en cada caso se calculó con la ley de Faraday (Ec. 5).

En la Figura 28 se observa el resultado obtenido de la coulometría tanto para el pico I como para el pico II (Figura 28, a y c) así como el monitoreo por voltamperometría cíclica antes y después de las electrólisis (Figura 28, b y d).

### Pico I



### Pico II



**Figura 28.** a) y d) Voltamperogramas de 6mM de DBT + 0.1M  $C_8H_{20}NBF_4$  en  $CH_3CN$  antes (a) y después (b) de la coulometría a nivel de los picos I (+1.6 V vs SCE) y II (+1.9 V vs SCE). b) y d) Coulometría a potencial constante sobre fieltro de carbono.

Lo que se observa en la Figura 28, para el pico I, es que después de la electrólisis, el pico I disminuye casi en su totalidad (gráfico a, curva roja). Sin embargo, los picos II y III aún permanecen, lo que significa que estos últimos picos pueden estar relacionados con los productos de oxidación del DBT generados en el pico I.



Así mismo, después de la coulometría al nivel del pico II (gráfico c, curva roja) se observó que tanto el pico I como el pico II disminuyen considerablemente. Esto es debido a que la energía que se impuso fue mayor que en el caso anterior. Sin embargo, el pico III está aún presente aunque con menor corriente que el inicial.

De acuerdo al comportamiento obtenido de la coulometría para la oxidación del DBT a +1.6 V y +1.9 V vs SCE, (Figura 28, gráficos b y d), el consumo de carga para 6 mM de DBT fue 7.4 C y 12 C, respectivamente (Tabla 4). Estos valores corresponden a un intercambio de 1.2 F mol<sup>-1</sup> y 2.1 F mol<sup>-1</sup> lo cual corresponde a una estequiometría electrónica de 1 y 2 electrones en cada pico, de acuerdo a las ecuaciones 6 y 7, para los picos I y II, respectivamente.

$$n = \frac{7.4 \text{ C}}{6 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 96500 \text{ C mol}^{-1}} = 1.2 \quad (\text{Ec. 6})$$

$$n = \frac{12.5 \text{ C}}{6 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 96500 \text{ C mol}^{-1}} = 2.1 \quad (\text{Ec. 7})$$

**Tabla 4.** Resultados obtenidos de los experimentos de coulometría para los picos I y II.

Oxidación del DBT con [87 mM] de agua	Carga obtenida (C)	Número de electrones calculados
Pico I	7.4	1.2=1
Pico II	12.5	2.1=2

En concordancia con lo encontrado en las secciones anteriores (4.5.1 y 4.5.2), los resultados de este análisis indican la transferencia de 1 electrón al nivel del pico I. Así mismo, la electrólisis al nivel del pico II produce la transferencia total de 2 electrones, indicativo de dos transferencias mono-electrónicas, la primera correspondiente a la oxidación del DBT (pico I) y la segunda a la oxidación de los productos de la primera (pico II).

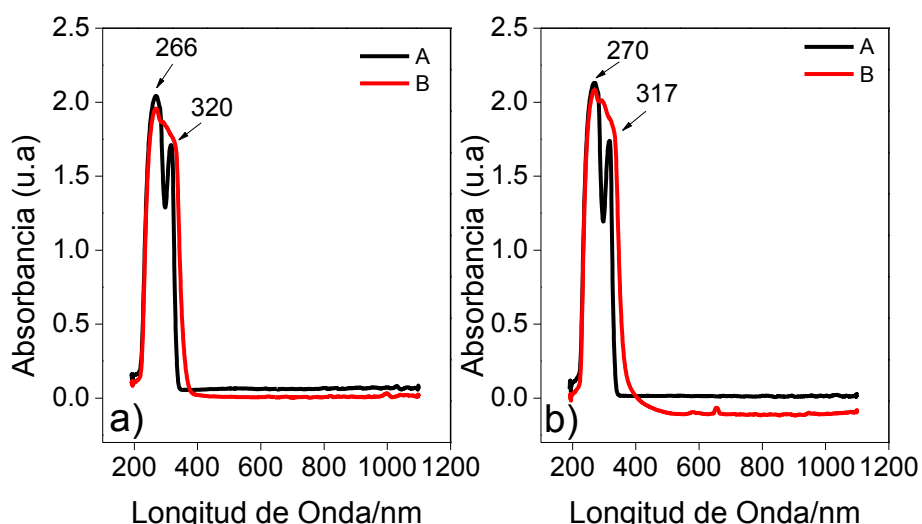
## 4.6 Análisis de los productos de reacción

Con la finalidad de identificar los compuestos a los que se oxida el DBT en cada uno de los picos evaluados, se analizaron los productos de reacción después de cada electrólisis. Para tal efecto se emplearon las siguientes técnicas de análisis:

- Espectroscopia UV-Vis
- Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución acoplada a Masas (HPLC-MS)
- Resonancia Magnética Nuclear

### 4.6.1 Análisis por Espectroscopia de Ultravioleta- Visible (UV-Vis)

En la Figura 29 se puede observar el espectro ultravioleta del DBT realizado antes de la coulometría (curva negra) y después de la coulometría (curva roja) correspondientes al pico I (Figura 29-a) y II (Figura 29-b).



**Figura 29.** Espectro UV-Vis antes (A) y después (B) de coulometría de 2 mM de DBT + 0.1 M de  $C_8H_{20}NBF_4$  en acetonitrilo para (a) el pico I (+1.6 V vs SCE) y (b) el pico II (+1.9 V vs SCE).

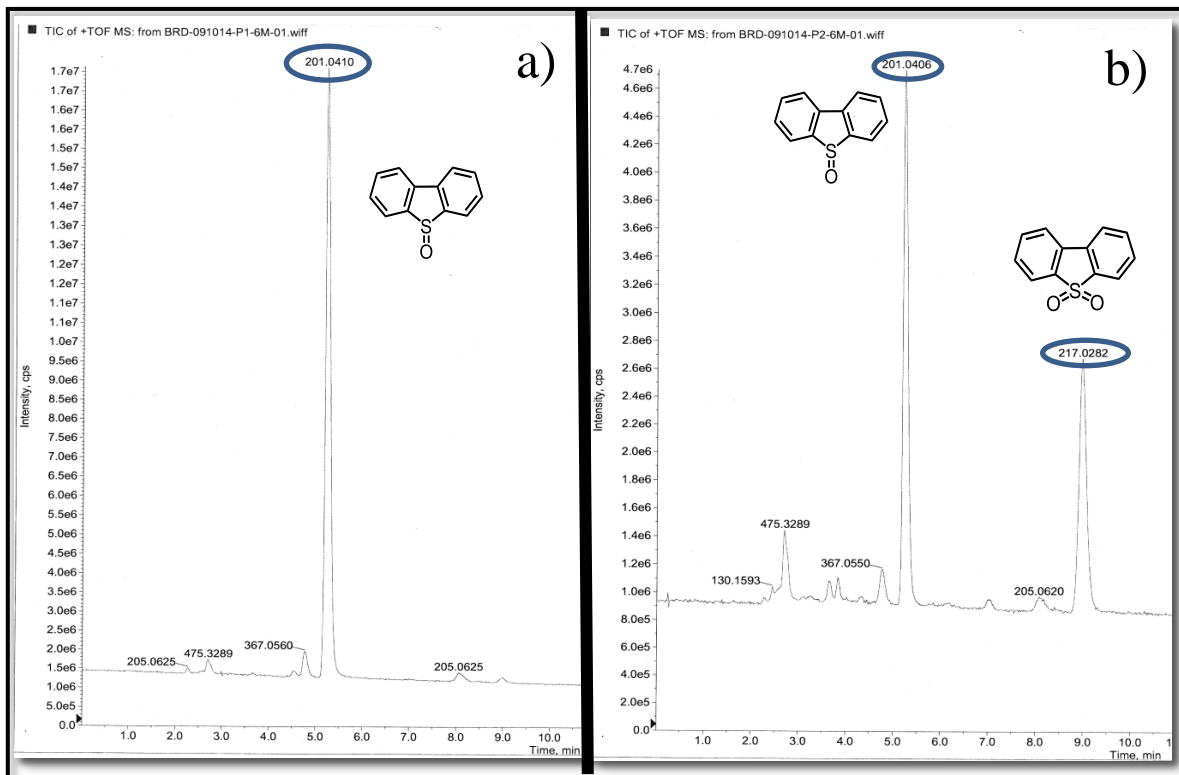
Lo que se puede apreciar en la Figura 29 (a y b) es que las bandas de absorbancia en pico I y II no difieren en su comportamiento de manera significativa. Observándose, para el caso de las curvas negras, correspondiente al DBT antes de la electrólisis, dos bandas de absorbancia continuas aproximadamente entre  $\lambda_{max}=266$  nm y  $\lambda_{max}=320$  nm. Además, se

pudo observar que después de las electrólisis, las bandas de absorbancia de los productos de reacción (curvas rojas) tienen un comportamiento similar que DBT inicial. De aquí se desprende la idea de que las transiciones electrónicas atribuidas a las bandas de absorbancias para el DBT (antes de la coulometría- curva negra) que corresponden a  $\pi-\pi^*$ , siguen permaneciendo en los productos de reacción (curvas rojas). Las transiciones  $\pi-\pi^*$  se emplean en la descripción de los enlaces múltiples (solo compuestos insaturados). En ausencia de conjugación (secuencia ordenada de enlaces sencillos y dobles) estas transiciones se presentan en el UV del vacío y dan lugar a bandas intensas que pueden aparecer en el UV cercano si está presente una instauración conjugada [89].

De este modo, se puede observar en el espectro UV-Vis (Figura 29) que después de la coulometría (curva roja) existe una banda muy ancha la cual podría estar cubriendo las dos bandas iniciales o bien que haya aparecido una tercera banda entre las dos que ya estaban. Este comportamiento se puede relacionar a la ruptura de algún enlace en el DBT o a la transformación química de ésta. Cabe resaltar que con esta técnica no se pudo obtener información precisa sobre la muestra analizada y por ello se procedió a realizar otro tipo de análisis.

#### **4.6.2 Análisis por Cromatografía de Líquidos acoplada a Espectrometría de Masas**

Una vez obtenidas las muestras después de la coulometría, se procedió a extraer el compuesto de interés para ser analizado por HPLC-MS para obtener mayor información cuantitativa sobre los productos generados. En este caso, el electrolito soporte fue separado de la mezcla de la electrólisis empleando una extracción líquido-líquido con éter-agua (ver Anexo H). De esta manera, en la Figura 30 se muestran los cromatogramas obtenidos para las soluciones electrolizadas en el pico I y el pico II.



**Figura 30.** Cromatograma obtenido después de la coulometría de 6 mM de DBT + 0.1 M de  $C_8H_{20}NBF_4$  en acetonitrilo anhidro a nivel de a) pico I (+1.6 V vs SCE) y de b) pico II (+1.9 V vs SCE). El eluyente fue acetonitrilo/agua 50-50% con 0.05% de ácido fórmico.

En ambos cromatogramas se observa la presencia de un pico mayor con tiempo de retención de 5.25 min (área relativa = 91.18%), que corresponde a un m/z de 201.04. Este valor es esencialmente el ion molecular del dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO). Además, en el cromatograma correspondiente al pico II se observa la presencia de un segundo pico importante a un tiempo de retención de 9 minutos aproximadamente con un m/z de 217.02 atribuido al ion molecular del dibenzotiofeno sulfona (DBTO<sub>2</sub>).

Es así, como los resultados obtenidos de los estudios por HPLC-MS para pico I y pico II se resumen en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Resultados obtenidos en HPLC tomados a partir de la Figura 31.

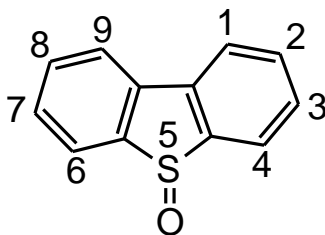
	$t_R$ (min)	Masa ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Compuesto
<b>Pico I</b>	5	201.04	Dibenzotiofeno sulfóxido ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OS}$ )
<b>Pico II</b>	5	201.046	Dibenzotiofeno sulfóxido ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OS}$ )
	9	217.028	Dibenzotiofeno sulfona ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ )

$t_R$ = tiempo de retención

Dado que el análisis por HPLC-MS resultó satisfactorio, se decidió comprobar la presencia de dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO) y dibenzotiofeno sulfona (DBTO<sub>2</sub>) en las muestras de electrólisis mediante el empleo de la técnica de resonancia magnética nuclear.

#### 4.6.3 Análisis por espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

De los estudios realizados con RMN de protón y carbono en cloroformo deuterado se obtuvieron los resultados correspondientes al DBTO, considerando el esquema 6. RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.99 (d,  $J = 7.8$  Hz, H-4, H-6), 7.81 (d,  $J = 7.8$  Hz, H-1, H-9), 7.60 (ddd,  $J = 7.8, 7.5, 1.0$  Hz, H-2, H-8), 7.50 (ddd,  $J = 7.8, 7.5, 1.0$  Hz, H-3, H-7); RMN de <sup>13</sup>C (125.76 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  145.0 (C-SO), 137.2 (C), 132.7 (C-2, C-8), 129.7 (C-3, C-7), 127.7 (C-4, C-6), 122.0 (C-1, C-9).



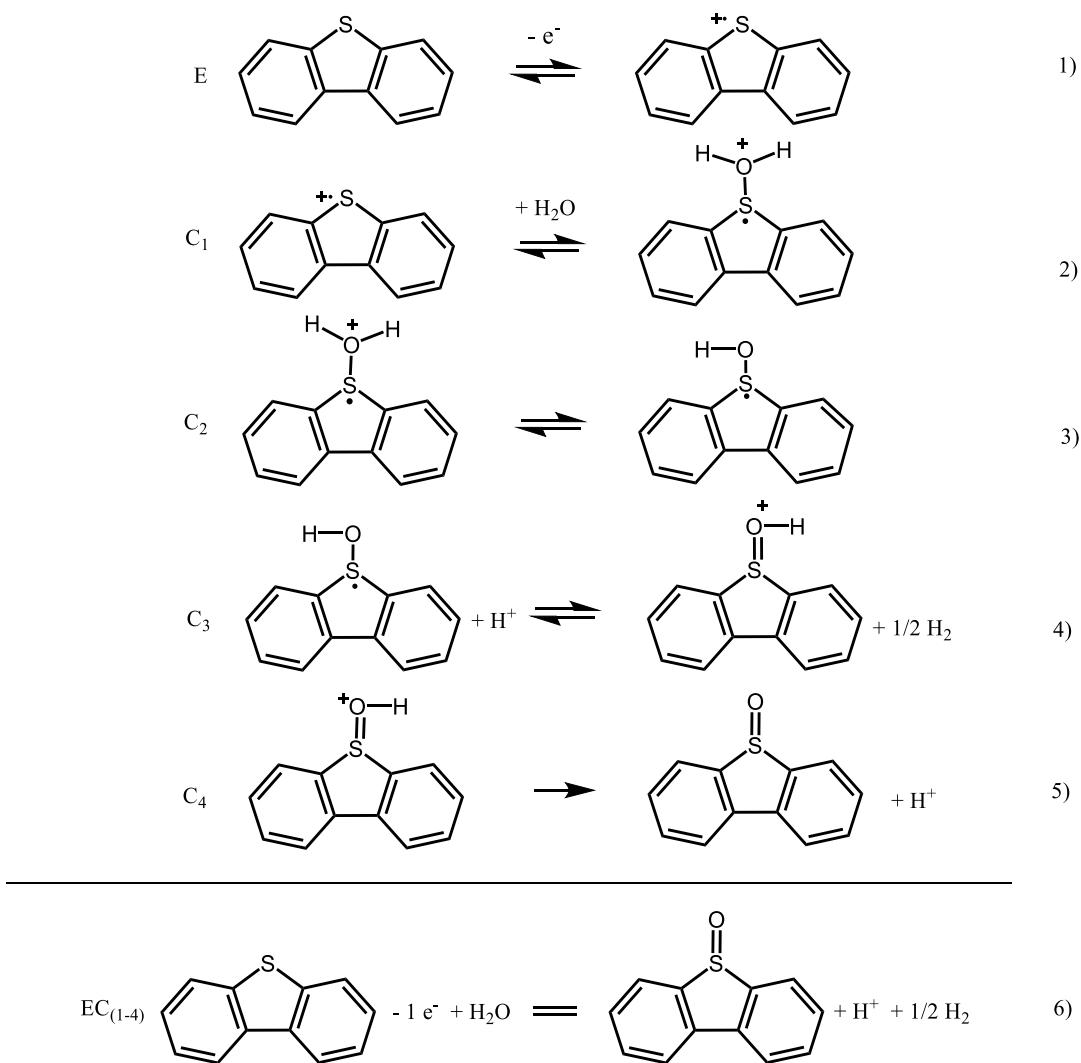
**Esquema 6.** Posición de los carbonos en las estructuras química de dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO).

Es importante mencionar que el espectro de RMN de carbono está en acuerdo con el reportado previamente por Azarifar et al. [90] para una muestra pura de dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO); RMN de <sup>1</sup>H (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) d 7.46-7.95 (m, 8H, ArH); RMN de <sup>13</sup>C (22.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): d (ppm): 145.0, 136.8, 132.3, 129.3, 127.2, 121.8.

De este modo, con la técnica de HPLC-MS y RMN se pudieron caracterizar los productos de oxidación del DBT con la finalidad de poder proponer los mecanismos de electro-oxidación que se llevan a cabo en los picos I y II en presencia de 87 mM de agua.

#### **4.7 Propuesta del mecanismo de oxidación del dibenzotiofeno**

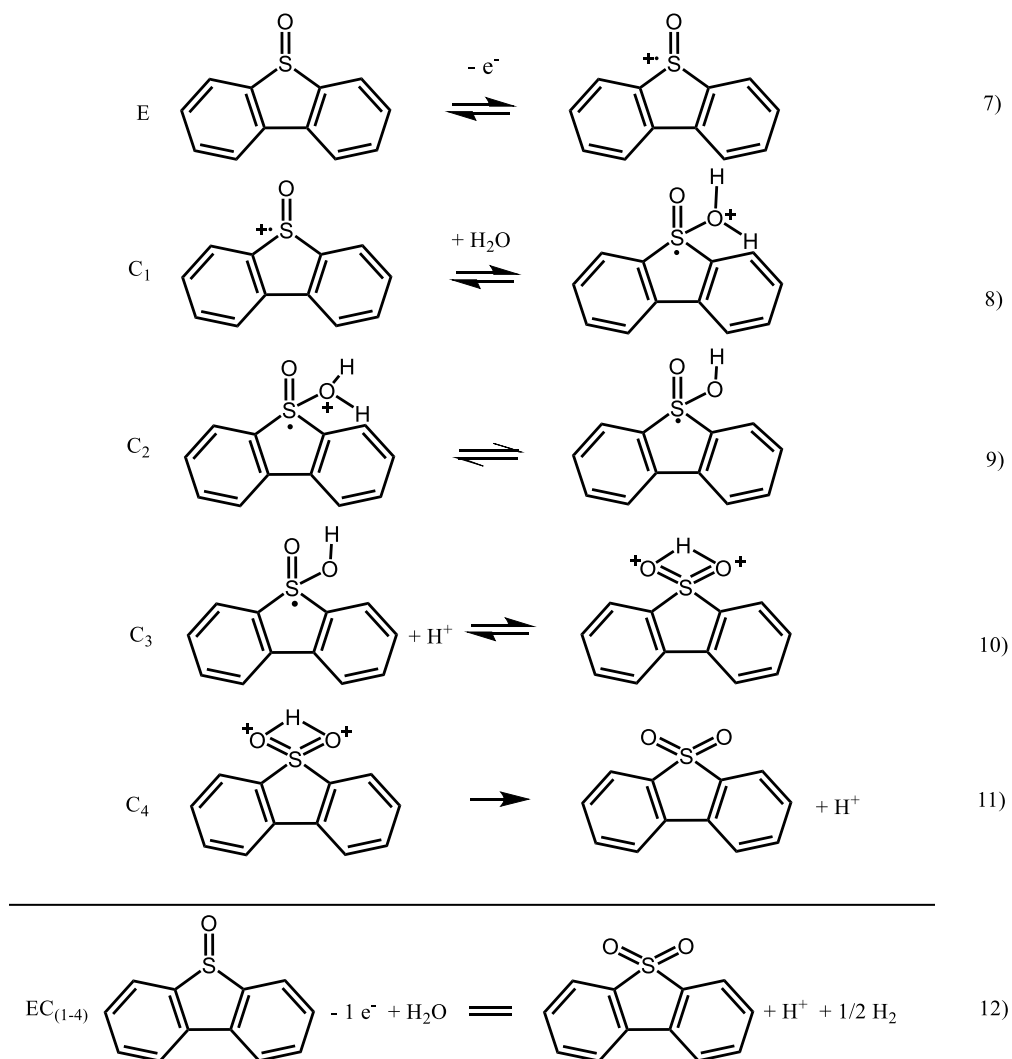
Sobre la base de que el DBT se oxida a nivel del pico I para formar DBTO siguiendo una estequiometría global de un electrón y que el DBTO<sub>2</sub> se forma en el pico II a través de la oxidación del DBTO proveniente del pico I con la estequiometría de otro electrón, se propuso un mecanismo de reacción en cada uno de ellos. El mecanismo propuesto considera la presencia de agua en el medio, la cual es una impureza del acetonitrilo (99.8%) empleado para disolver el DBT, que aproximadamente equivale a una concentración de 87 mM. Tomando en consideración todas las evidencias discutidas en las secciones precedentes, el mecanismo para la generación de DBTO (pico I) y DBTO<sub>2</sub> (pico II) se muestra en los esquemas 7 y 8, respectivamente.



**Esquema 7.** Mecanismo de reacción para la oxidación de DBT en acetonitrilo conteniendo 87 mM de H<sub>2</sub>O para generar DBTO (pico I).

El esquema de reacción descrito por los pasos 1 a 5 consiste de una secuencia de reacción EC<sub>(1-4)</sub>; muestra que la primera etapa de oxidación ocurre sobre el DBT a nivel del átomo de azufre, el cual contiene dos pares de electrones. Esta reacción da lugar a un radical catión [DBT]<sup>•+</sup> (paso 1). Este intermediario es lo suficientemente electrofílico para reaccionar con trazas de agua presentes en el disolvente y así formar el intermediario [DBT<sup>•</sup>][HOH]<sup>+</sup> (paso 2). Debido a la carga positiva de este intermediario, éste se vuelve extremadamente ácido, por lo que un protón solvatado y el radical [DBT<sup>•</sup>][OH] (Paso 3) son producidos. El protón solvatado es un oxidante fuerte y oxida al intermediario formado previamente, dando lugar a un nuevo intermediario y a la formación de hidrógeno

molecular (paso 4). Nuevamente por la acidez del intermediario catiónico se libera un segundo protón (paso 5) y esto permite la formación de la molécula de dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO). La estequiometría electrónica global es consistente con el número de electrones calculado a partir de la normalización de la corriente del pico I con la corriente del antraceno (Ecuación 8).



**Esquema 8.** Mecanismo de reacción para la oxidación de DBTO para generar DBTO<sub>2</sub> en acetonitrilo conteniendo 87mM de H<sub>2</sub>O (pico II).

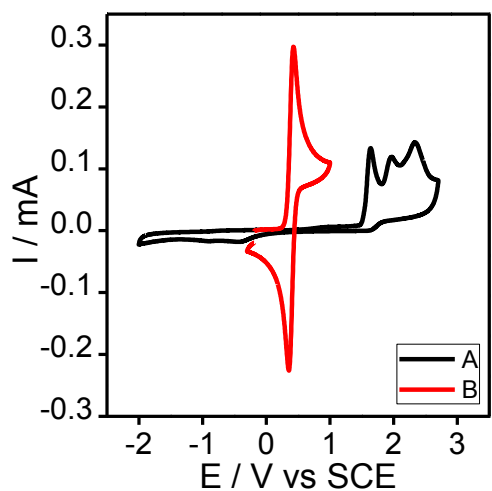
En la propuesta del Esquema 8 (pasos 7 a 11), descrito como un mecanismo EC<sub>(1-4)</sub>, se ha considerado que el átomo de oxígeno del DBTO<sub>2</sub>, formado en el paso 10, está asociado con un protón a través de la ruptura de los enlaces de hidrógeno. Sin embargo, el hecho de que el acetonitrilo es también aceptor de hidrógeno el complejo DBTO<sub>2</sub>···H<sup>+</sup> puede ser



fácilmente dissociado de acuerdo al paso 11. El patrón de la reacción mostrado en este esquema opera en acetonitrilo con bajo contenido de agua, y es consistente con el carácter monoeléctrico del pico II y la formación de  $\text{DBTO}_2$ . La similitud entre los Esquemas 7 y 8 no es inesperada, ya que el átomo de azufre, que posee dos pares de electrones libres, es el sitio reactivo para la transferencia de electrones y la adición de agua, para ambos DBT y DBTO. Con respecto a la oxidación del  $\text{DBTO}_2$  (pico III), puede observarse que el pico voltamperométrico es más ancho que las ondas de oxidación del DBT y el DBTO (picos I y II de la Figura 17-b) lo que sugiere la intervención de una transferencia de electrones lenta en el paso de activación. Esta suposición es razonable desde el punto de vista de que dos átomos electronegativos como el oxígeno estén unidos al átomo de azufre, que no contiene más pares de electrones libres.

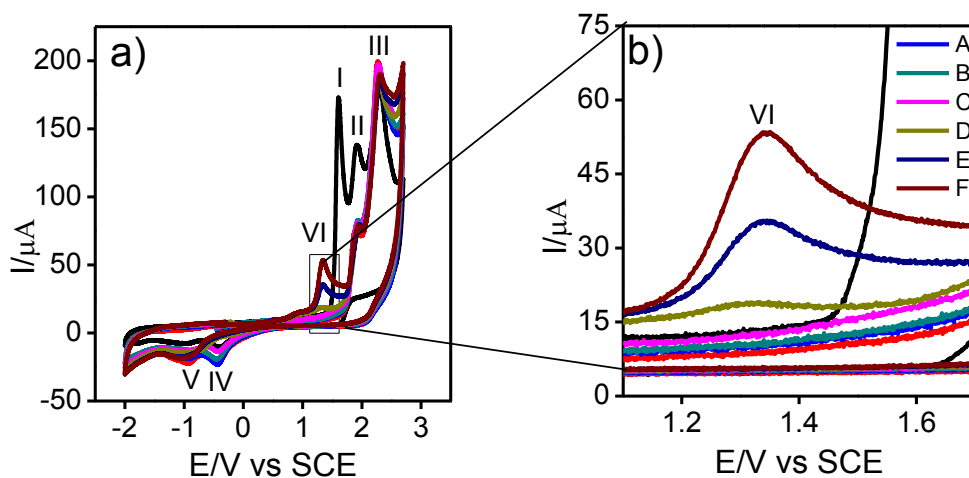
De esta manera, la oxidación del  $\text{DBTO}_2$  daría lugar a un intermediario catión radical que tiene más energía que un catión radical proveniente del DBT y DBTO. Esta situación provocaría que la transferencia de electrones en el  $\text{DBTO}_2$  sea relativamente lenta, lo que implica una reorganización que puede estar relacionada a la intervención de una reacción de rompimiento de enlace concertado. Por otro lado, puede apreciarse que la curva entre 2.0 y 2.7 V del barrido de regreso en el voltamperograma del pico III (Figura 17-c, curva A) es opuesta a la encontrada para una onda difusional (ver Figura 31), lo que significa que la superficie de carbón está siendo bloqueada por una reacción con radicales altamente inestables o carbocationes derivados de la oxidación y la ruptura del  $\text{DBTO}_2$ .

Esta secuencia de reacciones está en acuerdo con el hecho de que el DBTO (pico I) es formado siguiendo una estequiometría global de un electrón, siendo el bajo contenido de agua (87 mM) la fuente de oxígeno (paso 2). Con el propósito de demostrar que un equivalente de protones es liberado en el proceso global descrito por las reacciones 6 y 12 se realizaron experimentos adicionales.



**Figura 31.** Comportamiento cíclico para un proceso de difusión de: A) Dibenzotiofeno y B) Ferroceno.

Para este caso, se consideró que el ion acetato puede ser un sensor apropiado para la detección de protones solvatados. El uso de este detector está basado en el hecho de que el ion acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) puede ser fácilmente oxidado en un pico químicamente irreversible [91], mientras que su correspondiente ácido conjugado ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) no lo es. En este sentido, la Figura 32 muestra el voltamperograma de 4 mM de DBT antes de la electrolisis a nivel del pico I, para obtener el comportamiento de esta figura se agregaron diferentes alícuotas de acetato de tetra-n-butilamonio (0.5 M a la solución de DBT después terminada la electrolisis total del DBT).



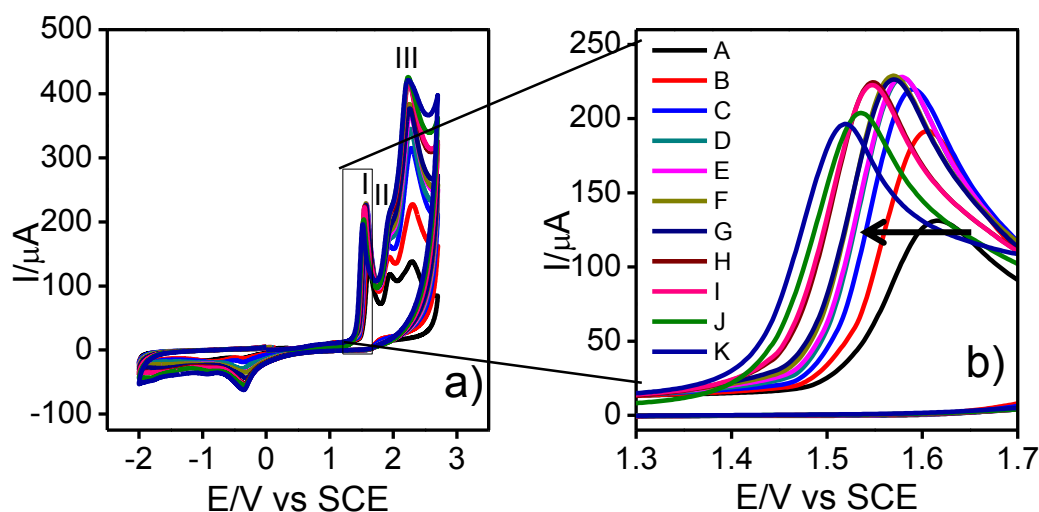
**Figura 32.** a) Voltamperometría cíclica de 4 mM de DBT en  $\text{CH}_3\text{CN}$  más  $\text{C}_3\text{H}_{20}\text{NBF}_4$  a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  antes y después de la electrolisis agregando alícuotas de una solución 0.5 M de acetato de tetrabutilamonio como indicador: A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5 y F) 6 equivalentes de acetato, b) ampliación de la zona del pico VI.

De acuerdo a la Figura 32 podemos decir el acetato agregado a la solución posterior a la electrolisis neutraliza a los protones que libres en la solución formando así el ácido acético, es por eso que un rango de 1-3 eq de acetato el pico de oxidación de este ion (pico IV de la Figura 32-a) nunca fue observado. Sin embargo, excediendo la concentración de este ( $\geq 4\text{mM}$ ) se pudo observar la formación del pico de oxidación de este ion (Pico VI Figura 32), es decir, cuando los protones presentes en la solución han sido consumidos. Este resultado es consistente con el hecho de que después del consumo total de DBT, se forma un equivalente de DBTO y un equivalente de protones solvatados (reacciones 6 y 12 de los Esquemas 7 y 8, respectivamente).

## Estudio del DBT en CH<sub>3</sub>CN + exceso de H<sub>2</sub>O

### 4.8 Oxidación del dibenzotiofeno en presencia de un exceso de agua en el acetonitrilo

Una vez que se propuso el mecanismo de oxidación del DBT (Esquemas 7 y 8), donde el contenido de agua juega un papel muy importante para la generación de los respectivos DBTO y DBTO<sub>2</sub>, se procedió a analizar el mismo sistema pero ahora con la presencia de una mayor cantidad de agua en el acetonitrilo. De este modo, en la Figura 33 se observa la señal voltamperométrica del DBT obtenida a diferentes concentraciones de agua.

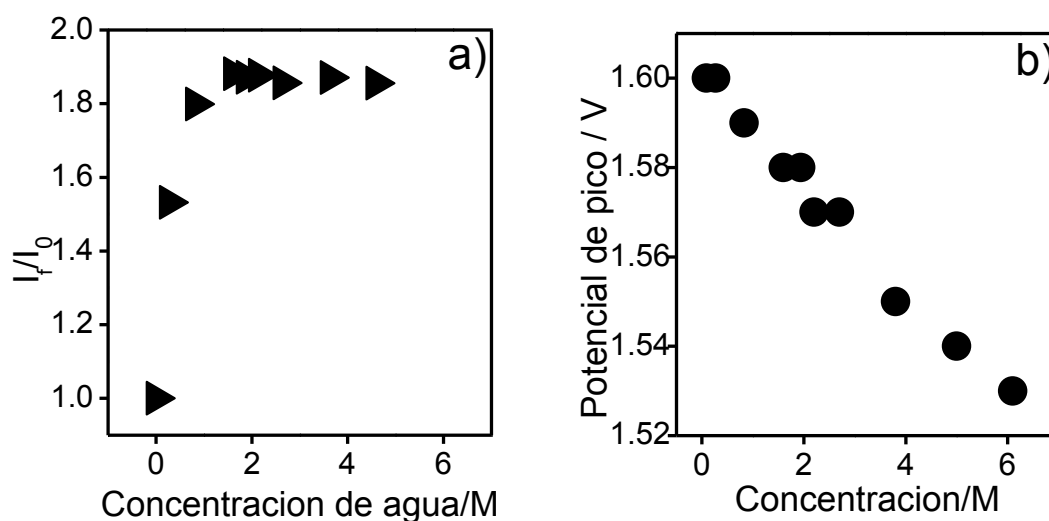


**Figura 33.** a) Voltamperometría cíclica de 6 mM de DBT en CH<sub>3</sub>CN con 0.1 M de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> sobre electrodo de carbón vítreo a 0.1 Vs<sup>-1</sup>, a diferentes concentraciones de agua A) 0.087, B) 0.27, C) 0.83, D) 1.6, E) 1.9, F) 2.2, G) 2.7, H) 3.8, I) 5, J) 6.1 y K) 11.6 M. b) Ampliación de la zona del pico I.

En la Figura 33-a se observan los voltamperogramas obtenidos al adicionar agua desde 87 mM, donde se ve que la corriente de los picos I, II y III aumenta considerablemente respecto a la inicial. Además, en la Figura 33-b se observa que el potencial de pico se desplaza ligeramente a potenciales menos positivos.

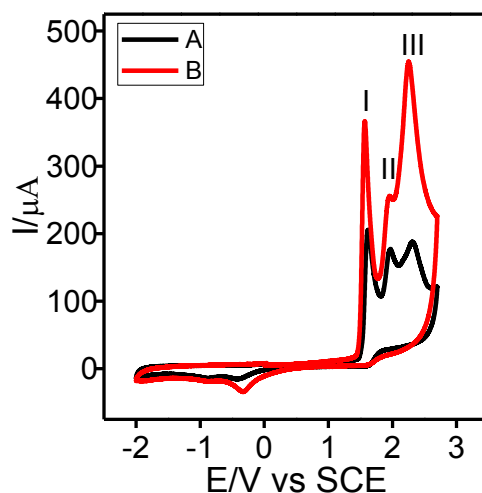
Para ver con mayor detalle lo antes mencionado, respecto al pico I, en la Figura 34-a se muestra el gráfico de la corriente del pico I normalizada respecto a la concentración de agua adicionada al sistema. En este caso se puede observar que a partir de la primera

adición de agua, la corriente del pico I aumenta drásticamente hasta alcanzar una meseta a partir de la adición de 1.6 M de agua. Así, independientemente de que se siga adicionando agua al sistema más allá de 1.6 M, la corriente se mantiene constante. Además, en un gráfico de potencial de pico vs concentración de agua (Figura 34-b) se observa más claramente el desplazamiento del potencial del pico I hacia valores menos positivos. Este resultado, en concordancia al mecanismo propuesto, se debe a que la reacción depende de la presencia de agua, por lo que el aumento en la concentración de agua facilita la transferencia electrónica para la oxidación de la molécula.



**Figura 34.** a) Dependencia de la corriente de pico I normalizada (Intensidad de corriente final / Intensidad de corriente inicial) con la concentración de agua y b) dependencia del potencial de pico I con la concentración de agua.

Por lo anterior, se decidió realizar voltamperometría cíclica del DBT en una solución que contenía acetonitrilo con 1.6 M de agua más electrolito para compararlo con la señal en presencia de una mínima cantidad de agua. De este modo en la Figura 35 se presentan las curvas voltamperométricas en 87 mM de agua y en exceso.



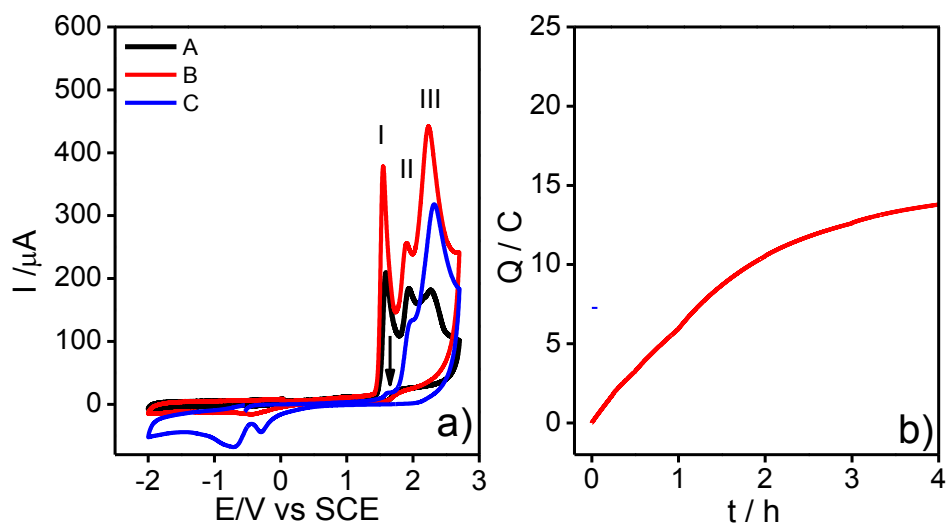
**Figura 35.** Comparación de sistema de (A) 6 mM de DBT más 0.1 M de con 87 mM de agua. (B) 6 mM de DBT con  $C_8H_{20}NBF_4$  en  $CH_3CN$  con 1.6 M de agua.

Como se observa en la Figura 35, la corriente de pico I en presencia de 1.6 M de agua es el doble que la corriente observada antes de la adición del agua. También parece observarse que los tres picos identificados previamente se desplazan ligeramente a valores menos positivos. Esto sugiere un cambio en la estequiometría del mecanismo de uno a dos electrones. Para confirmar tal aseveración, se realizó la coulometría a nivel del pico I y II pero ahora conteniendo 1.6 M de agua como mínimo en el sistema.

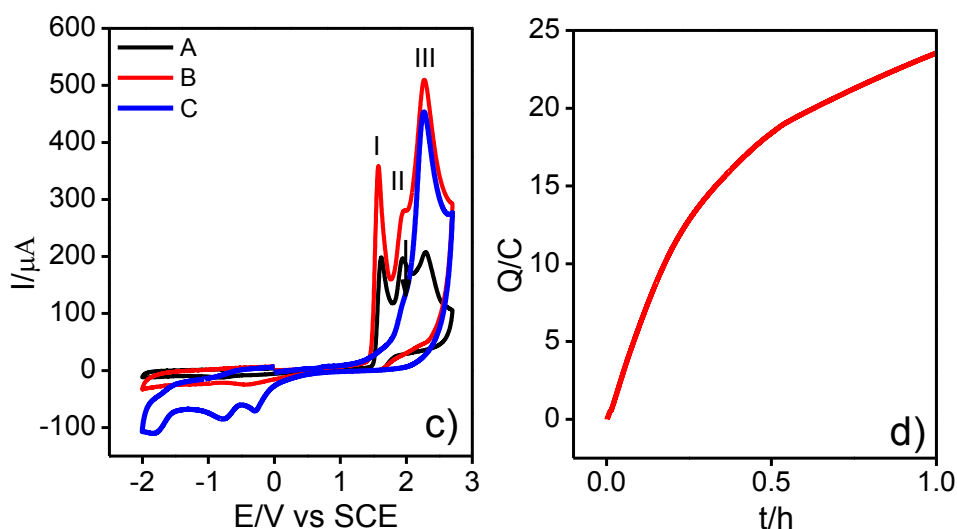
#### 4.8.1 Coulometría

Los experimentos se realizaron a nivel del pico I (+1.6 V vs SCE) y del pico II (+1.9 V vs SCE) para 6 mM de DBT pero ahora en presencia de 1.6 M de agua disuelta en  $CH_3CN$ . Al igual que en la sección 4.5.3. Se monitoreó la señal del DBT antes y después de la coulometría (Figura 36).

### Pico I/1.6 M agua



### Pico II/1.6 M agua



**Figura 36.** a) y d) Voltamperogramas sobre carbón vítreo de 6 mM de DBT + 0.1M  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBF}_4$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (curva A), más 1.6 M de agua (curva B) y después de realizar la coulometría (curva C) a nivel del pico I (1.6 V vs SCE) y II (+1.9 V vs SCE). B) y d) Coulometría a los potenciales de los picos I y II sobre fieltro de carbono.

Como se puede apreciar en la Figura 36, los gráficos del comportamiento de carga (Figura b y d) de los picos I y II en presencia de 1.6 M de agua difieren de los de la Figura 28 en que en este caso casi no se alcanza a distinguir con claridad una meseta. Sin embargo, a

estos potenciales y con la presencia de agua en exceso, los picos I y II disminuyen (Figura 36,a y c). Además se observó cuando se impuso 1.9 V vs SCE, el pico I y II disminuyó después de una hora de electrólisis, Figuras 36-d.

El que no se haya alcanzado a distinguir con claridad la meseta puede ser debida al exceso de agua que se tiene en el sistema, ya que como reacción secundaria a la oxidación del DBT se puede estar llevando a cabo la electrólisis del agua. Ante esta observación se decidió tomar los valores de 13 C y 24 C para ambos potenciales impuestos con la finalidad de calcular el número de electrones transferidos. De este modo en la Tabla 6 se presenta de manera resumida los datos obtenidos de las Figuras 28 y 35.

**Tabla 6.** Datos obtenidos de las Figuras 28 y 35 que corresponden a la carga obtenida de las coulometrías para los picos I y II de 6 mM de DBT en 87 mM y 1.6 M de agua.

	Concentración de Agua	Carga obtenida (Coulombs)	Mol de DBT	Número de electrones calculados	
Pico I	[87 mM]	7.4	$6 \times 10^{-5}$	$n = \frac{7.4 C}{6 \times 10^{-5} mol * 96500 C mol^{-1}}$	$\approx 1 e^{-}$
	[1.6 M]	14	$6 \times 10^{-5}$	$n = \frac{14 C}{6 \times 10^{-5} mol * 96500 C mol^{-1}}$	$\approx 2 e^{-}$
Pico II	[87 mM]	12.5	$6 \times 10^{-5}$	$n = \frac{12.5 C}{6 \times 10^{-5} mol * 96500 C mol^{-1}}$	$\approx 2 e^{-}$
	[1.6 M]	24	$6 \times 10^{-5}$	$n = \frac{24 C}{6 \times 10^{-5} mol * 96500 C mol^{-1}}$	$\approx 4 e^{-}$

En la Tabla 6 se muestra que la transferencia electrónica para el pico I cambió de 1 electrón a 2 electrones, y para el pico II cambió de 2 a 4 electrones en presencia de 87 mM y 1.6 M de agua, respectivamente.

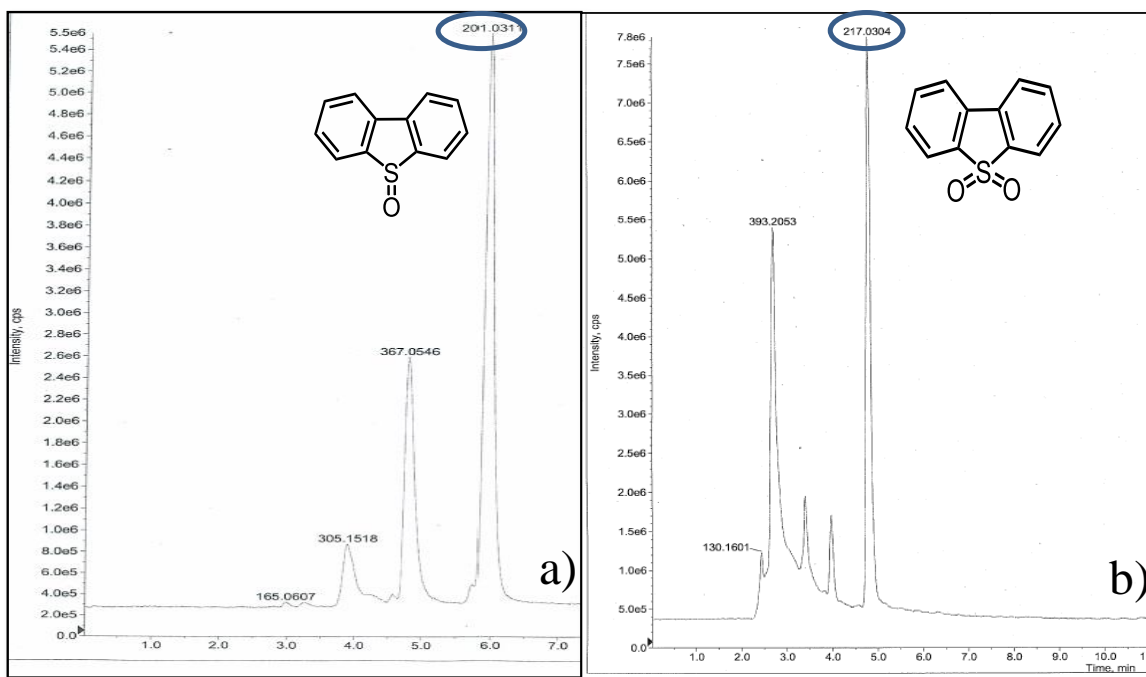
La transición estequiométrica de uno a dos electrones puede ser entendida considerando que el alto contenido de agua incrementa la velocidad del paso 2 en el Esquema 7, de tal



manera que los intermediarios  $[\text{DBT}^\bullet][\text{HOH}]^+$  (Paso 2) y  $[\text{DBT}^\bullet][\text{OH}]$  (Paso 3) no tienen suficiente tiempo para difundir lejos de la interfase. Por lo tanto, este último radical libre debe ser inmediatamente oxidado en el electrodo en vez de someterse a la reacción redox representada en el paso 4.

#### 4.8.2 Análisis cromatográfico del pico I y II

Así mismo, se analizaron por HPLC-MS las muestras provenientes de las coulometrías pero en presencia de un exceso de agua (1.6 M). En la Figura 37 se pueden observar los cromatogramas de los productos obtenidos en la electrolisis de ambos picos (I y II), donde se aprecia la generación de DBTO y DBTO<sub>2</sub> que corresponden a los picos con un tiempo de retención de 6 min y de 5 min, cuyas masas son de  $m/z = 201.031$  y  $m/z = 217.03$ , respectivamente. Estos valores esencialmente son del ion molecular del dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO) y dibenzotiofeno sulfona (DBTO<sub>2</sub>).



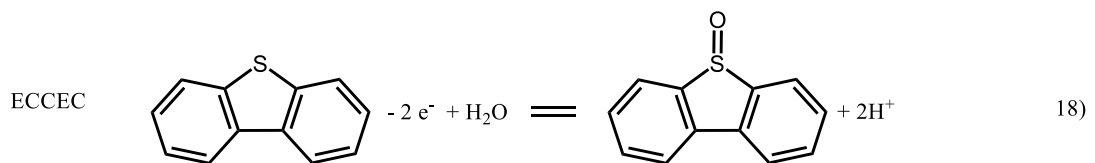
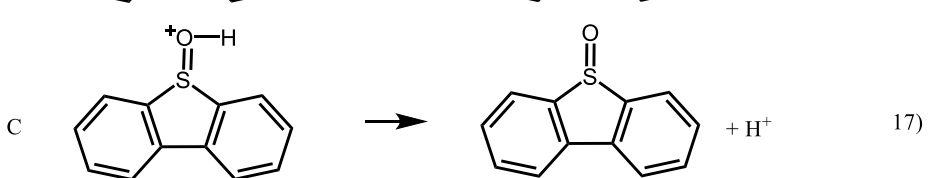
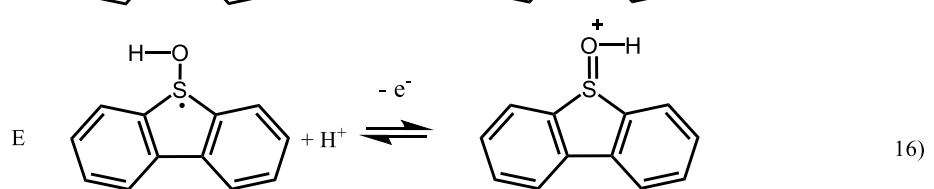
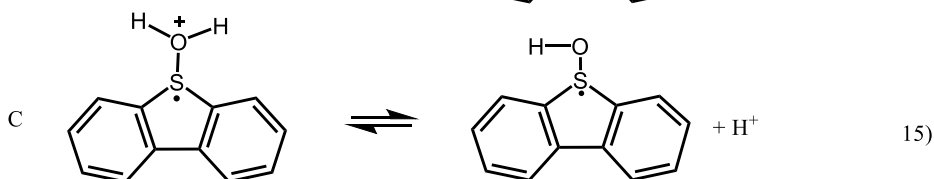
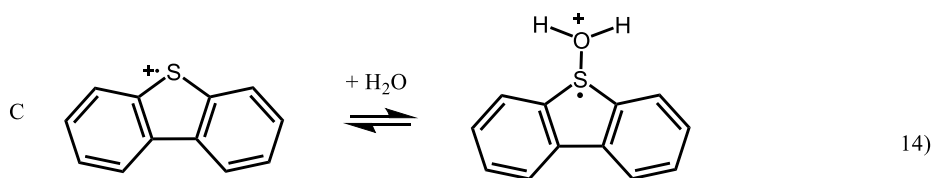
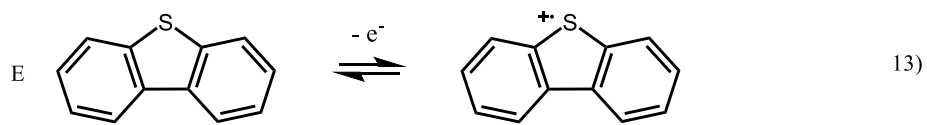
**Figura 37.** Cromatogramas obtenidos después de la coulometría de 6 mM de DBT + 0.1 M de  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBF}_4$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  a nivel de a) pico I (+1.6 V vs SCE) y de b) pico II (+1.9 V vs SCE). El eluyente fue acetonitrilo/agua 50-50% con 0.05% de ácido fórmico.

Una vez identificados los compuestos mediante HPLC-MS se propusieron los mecanismos para la oxidación del DBT a nivel del pico I y II pero ahora con exceso de agua en el sistema.

#### **4.8.3 Propuesta del mecanismo de oxidación del dibenzotiofeno**

De acuerdo con la nueva propuesta, el análisis de los gráficos de  $E_{PI}$  vs  $\log v$  y  $E_{PI} - E_{PI/2}$  vs  $\log v$  (dato no mostrado) para pico I en presencia de un exceso de agua (1.6 M) fue llevada a cabo de acuerdo a la teoría ECE-DISP (Electroquímico-Químico-Electroquímico-Químico con dismutación). En el rango de velocidad de barrido de  $0.05-5 \text{ V s}^{-1}$ , la variación de potencial de pico con respecto a la velocidad de barrido dio lugar a un comportamiento lineal cuya pendiente fue  $34.3 \text{ mV dec}^{-1}$  (dato no mostrado). Este valor es cercano al valor teórico esperado para el mecanismo ECEC bajo condiciones cinéticas puras cuyo parámetro a  $25^\circ\text{C}$  es de  $29 \text{ mV dec}^{-1}$  [92].

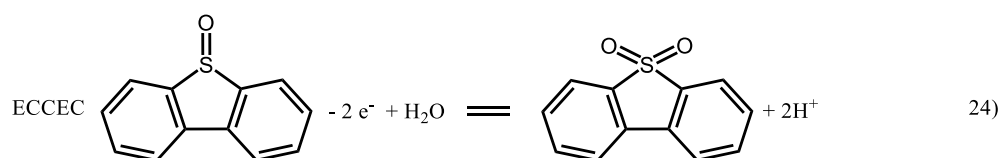
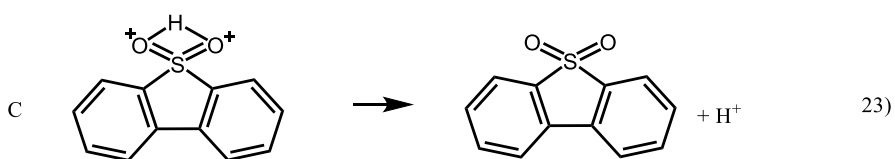
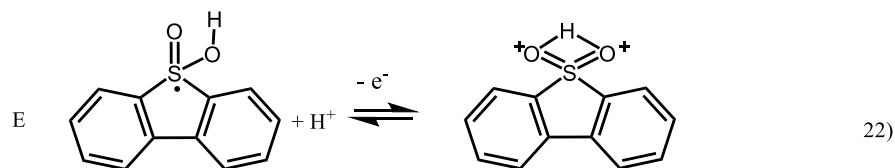
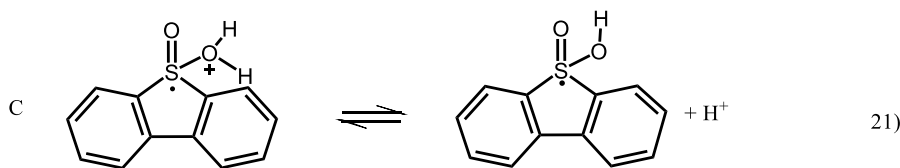
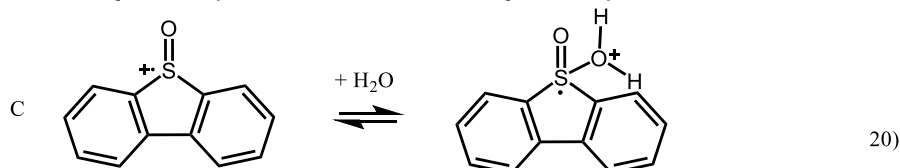
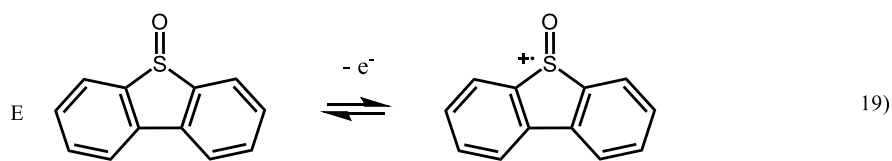
De este modo, y considerando que el número de electrones transferidos fue de 2 para cada pico I y II cuando se tiene 1.6 M de agua en el medio, se propusieron los siguientes mecanismos de reacción que explican nuevas rutas de formación de DBTO y DBTO<sub>2</sub> (Esquemas 9 y 10).



**Esquema 9.** Mecanismo de reacción para la oxidación de DBT a DBTO a nivel de pico I sobre electrodos de carbono en acetonitrilo + 1.6 M de agua.

El Esquema de reacción 9, descrito por los pasos (13 a 17), consiste de una secuencia de reacción ECCEC; no obstante, las reacciones químicas 14 y 15 pueden ser vistas como una sola reacción química global y por lo tanto el camino global puede ser considerado como un proceso de 4 etapas, una primera transferencia electrónica en el electrodo, una reacción química, otra transferencia electrónica y por último una reacción química (ECEC). En este contexto, una reacción de dismutación de primer o segundo orden (DISP1 o DISP2) entre el catión radical  $[\text{DBT}]^{\bullet+}$  y el radical  $[\text{DBT}^{\bullet}][\text{OH}]$  para generar DBT y los complejos asociados  $[\text{DBTO}^{\bullet+}\text{H}^+]$ , es termodinámicamente posible [91]. Sin embargo, esta última

reacción puede ser cinéticamente descartada sobre la base de que la velocidad de la reacción (14) aumenta significativamente por la alta concentración de agua.

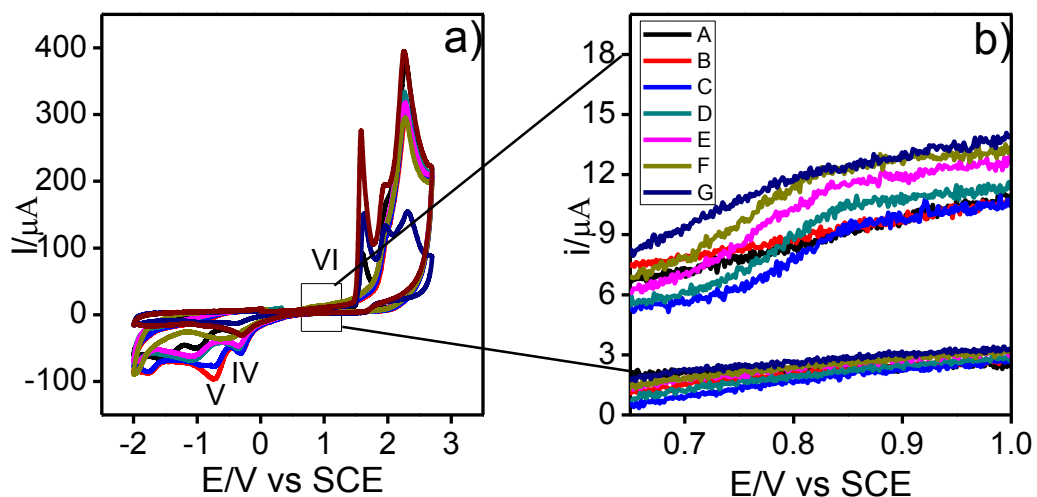


**Esquema 10.** Mecanismo de reacción para la oxidación de DBTO a DBTO<sub>2</sub> a nivel de pico II sobre electrodos de carbón vítreo en acetonitrilo + 1.6 M de agua.

El Esquema de reacción 10, descrito por los pasos 19 a 23, consiste de una secuencia de reacción ECCEC. Se ha considerado que sigue un mecanismo similar al propuesto en el Esquema 8 (para 87 mM de agua) pero en este caso se lleva a cabo una segunda transferencia electrónica (paso 22).

En los Esquemas 9 y 10, se puede observar que el número de equivalentes de protones se duplica en comparación con los Esquemas 7 y 8, donde se tenía poca concentración de agua

(87 mM). Por lo tanto, la presencia y cantidad de dichos protones se corroboró con el acetato de tetra-n-butilamonio (0.5 M) en el medio (Figura 38).



**Figura 38.** a) Voltamperometría cíclica de 4 mM de A) DBT +  $(C_2H_5)_4NBF_4$  en  $CH_3CN$  a  $0.1\text{ Vs}^{-1}$ , B) agregando 1.6 M de agua, C) después de la coulometría agregando alícuotas de una solución 0.5 M de acetato de tetrabutilamonio como indicador, equivalente a: C) 4, D) 8, E) 10, F y G) > de 15 eq de acetato, b) ampliación de la zona del pico VI.

Como en el caso de los experimentos realizados con 87 mM de agua (Figura 32), también se llegó a la conclusión de que excediendo la concentración de acetato se observa la aparición de la oxidación de este ion (pico VI). Adicionalmente, se observó que el pico IV (Figura 38) disminuye con la concentración de acetato, lo que sugiere que este pico corresponde a la reducción de los protones liberados en la electrolisis y que son atrapados por el acetato para formar el ácido acético inactivo electroquímicamente. Con estos experimentos se comprueban que se desprenden 2 equivalente de  $H^+$  para llevar a cabo la oxidación de DBT a DBTO y de DBTO a  $DBTO_2$  en presencia de 1.6 M de agua.

## 6. CONCLUSIONES

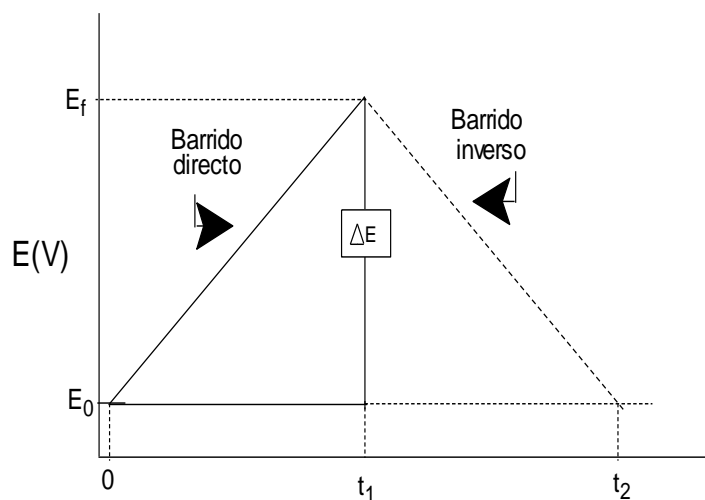
- ❖ Mediante la técnica de voltamperometría cíclica se detectaron tres picos de oxidación del DBT a potenciales de +1.6 V, +1.9 V y +2.3 V vs SCE. Estos picos no presentan sus correspondientes picos de reducción, por lo que los procesos de oxidación involucrados se encuentran acoplados con reacciones químicas. También se detectaron dos picos de reducción a -0.52 V y -0.94 V vs SCE, los cuales a su vez son también químicamente irreversibles.
- ❖ Se calculó el número de electrones transferidos mediante las técnicas de voltamperometría cíclica (utilizando antraceno como molécula monoelectrónica), cronoamperometría y coulometría para el pico I y II con 87 mM de agua, resultando la transferencia de 1 y 2 electrones.
- ❖ Los productos resultantes de la coulometría se analizaron por las técnicas de UV-Vis, HPLC-MS y RMN y se corroboró que la oxidación del dibenzotiofeno en presencia de agua, genera como productos dibenzotiofeno sulfóxido y dibenzotiofeno sulfona.
- ❖ Según el mecanismo de reacción que se propuso, el DBT en presencia de 87 mM de agua se oxida con patrones de reacción análogos (ECCCC). En esta secuencia de reacción, el protón liberado del aducto  $[\text{DBT}^\bullet][\text{HOH}]^+$  juega un papel clave en la formación de los radicales  $[\text{DBT}^\bullet][\text{OH}]$ , lo que sugiere que el uso de un medio ácido durante la coulometría del DBT puede ser útil para inhibir parcialmente la desprotonación del intermediario  $[\text{DBT}^\bullet][\text{HOH}]^+$ .
- ❖ Se realizó voltamperometría cíclica agregando distintas concentraciones de agua al sistema electroquímico y se obtuvieron las mismas señales electroquímicas de oxidación y reducción del DBT que las obtenidas para la concentración de 87 mM de agua. Sin embargo, también se observó que la intensidad de corriente se incrementa al doble mientras que el potencial de pico se desplaza ligeramente a valores menos positivos mientras más agua se agrega al sistema. Sin embargo, este incremento en corriente alcanza una meseta a partir de una concentración de 1.6 M de agua.

- ❖ A través de la técnica de coulometría para pico I y el pico II con exceso de agua se observó que la transferencia electrónica fue de 2 y 4 electrones respectivamente, lo que se traduce en un intercambio de 2 electrones para cada pico.
- ❖ Los productos obtenidos de la coulometría con exceso de agua (1.6 M) se analizaron por HPLC-MS y se corroboró la formación de DBTO para el pico I y DBTO<sub>2</sub> para el pico II.
- ❖ En presencia de concentraciones elevadas de agua la oxidación es un proceso que se lleva a cabo de manera más rápida y esto involucra la transferencia de dos electrones (ECCEC) según el mecanismo propuesto para el caso del pico I.
- ❖ Se corroboró la formación de protones por voltamperometría en presencia de iones acetato como detectores.
- ❖ La presencia del exceso de H<sup>+</sup> en el medio puede incrementar el rendimiento Farádico del DBTO o del DBTO<sub>2</sub>, lo que puede ser de interés para propósitos sintéticos.
- ❖ Este trabajo de tesis ofrece información básica para comprender como a través de la electro-oxidación del DBT sobre electrodos de carbono y en presencia de agua se pudo generar DBTO y DBTO<sub>2</sub>. Por lo que los tratamientos electroquímicos representan una alternativa viable y rápida para emplearla en procesos de desulfuración de combustibles líquidos.

## 7. ANEXOS

### ANEXO A. Voltamperometría cíclica

En la voltamperometría cíclica se aplica una señal de potencial que varía linealmente con el tiempo desde  $E_0$  (potencial inicial) hasta  $E_f$  (potencial final); cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original  $E_0$ , (Figura 39). El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies. El registro de la respuesta a la perturbación, la corriente, en función del potencial aplicado se denomina voltamperograma [93, 94].

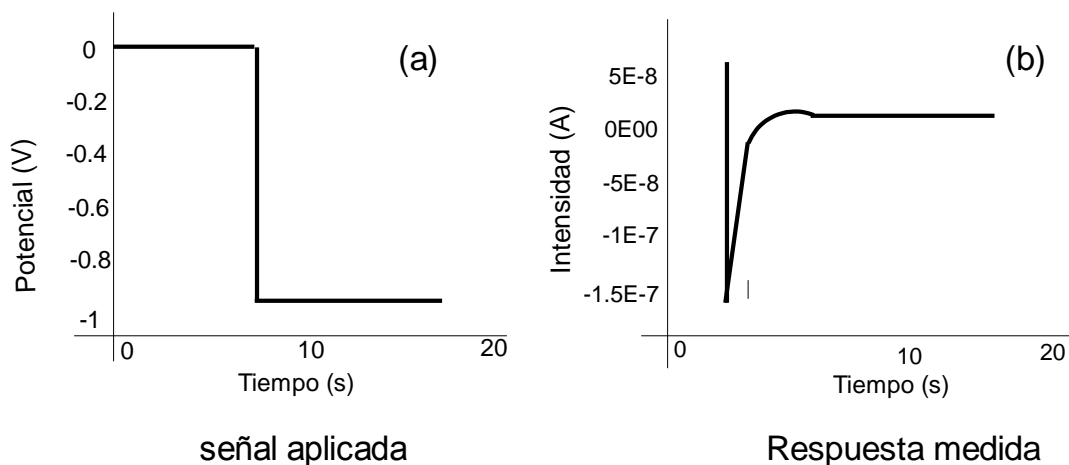


**Figura 39.** Perturbación eléctrica aplicada en voltamperometría cíclica.



## ANEXO B. Cronoamperometría

Es una técnica en la que se aplica uno o varios pulsos de potencial constantes sobre el electrodo de trabajo (Figura 40-a). Como respuesta, se obtiene un decaimiento exponencial de la corriente con el tiempo (Figura 40-b). Si el pulso de activación se aplica más allá del potencial de un pico voltamperométrico, el transitorio de corriente corresponde a una corriente de difusión pura y se describe fácilmente mediante la ecuación de Cottrell. Esta técnica es comúnmente utilizada para obtener coeficientes de difusión, parámetros cinéticos y mecanismos.



**Figura 40.** a) Señal aplicada en la cronoamperometría y b) Respuesta medida.

El modo de transporte de masa bajo estas condiciones es únicamente por difusión y la curva del corriente-tiempo refleja el cambio del gradiente de concentración en las proximidades de la interfase. Se trata de una ampliación gradual de la capa de difusión relacionada con el agotamiento del reactivo [95, 96].

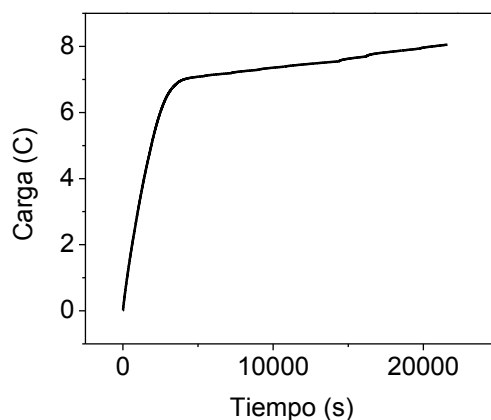
## ANEXO C. Coulometría

Se basa en la obtención de la cantidad de material que reacciona a partir de la cuantificación de la carga eléctrica empleada en la reacción. Esta medición, a su vez puede llevarse a cabo de dos maneras diferentes: con corriente constante y con potencial constante. En el primer caso se aplica una corriente directa durante un determinado tiempo. Al conocerse los dos parámetros se puede calcular fácilmente el valor de la carga.

$$Q = i \times t$$

Donde Q es carga, i la intensidad de corriente y t el tiempo. Este método requiere un perfecto conocimiento de la solución de trabajo, puesto que puede ocurrir que luego de terminada la reacción de interés el potencial se mueva a valores donde comienzan otras reacciones electroquímicas y puede pasar inadvertido si no se monitorea la variación de potencial.

En el segundo caso se aplica un potencial constante sobre el electrodo de trabajo. Este valor se selecciona de modo que solo la especie de interés sufrirá la reacción electroquímica. La corriente variará continuamente con el tiempo, disminuyendo en la proporción que se vaya consumiendo la especie electroactiva. Si el tiempo se mide en segundos y la corriente en Amperes, la Carga se obtiene en Coulombs (C). La relación fundamental entre la carga y la concentración, se puede encontrar en la Ley de Faraday para la electrólisis [97]. En la Figura 41 se muestra un ejemplo de gráfico de carga vs tiempo.



**Figura 41.** Ejemplo de gráfico de Intensidad de corriente vs tiempo.

## ANEXO D. Preparación de disoluciones

Se disuelve dibenzotiofeno y electrolito en 10 mL de acetonitrilo. Se utilizaron dos concentraciones; la empleada para voltamperometría cíclica y cronoamperometría fue de 2 mM de DBT con 0.2 M del hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ( $n\text{-C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ ) ó 0.1 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBF}_4$ ). Cuando se realizó electrólisis o coulometría se utilizó una concentración de 6 mM de DBT y 0.1 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBF}_4$ ). Para la segunda parte de experimentos (adición de 1.6 M de agua al sistema), las concentraciones que se emplearon fueron nuevamente de 6 mM de DBT con 0.1 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBF}_4$ ).

La razón por la que en esta segunda parte experimental se utilizó solamente el electrolito ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBF}_4$ ) se debe a que el electrolito ( $n\text{-C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6$ ) no se disuelve completamente al agregar el agua al sistema.

## **ANEXO E. Pulido del electrodo de trabajo (Carbón vítreo)**

Se debe asegurar que la superficie de carbón vítreo estuviera limpia. Esto debido a que la superficie de carbón vítreo es susceptible a la contaminación por algunos compuestos metálicos y orgánicos.

El electrodo de trabajo fue un disco de carbón vítreo (3mm de diámetro) (Figura 42), se pulió con 0.05  $\mu\text{m}$  de alúmina, se lavó y se enjuagó primero con agua desionizada y posteriormente con etanol en un baño ultrasónico y secado con aire frío antes de cada corrida experimental.



**Figura 42.** Electrodo de carbón vítreo.

## ANEXO F. Tipos de electrodos de referencia [30]

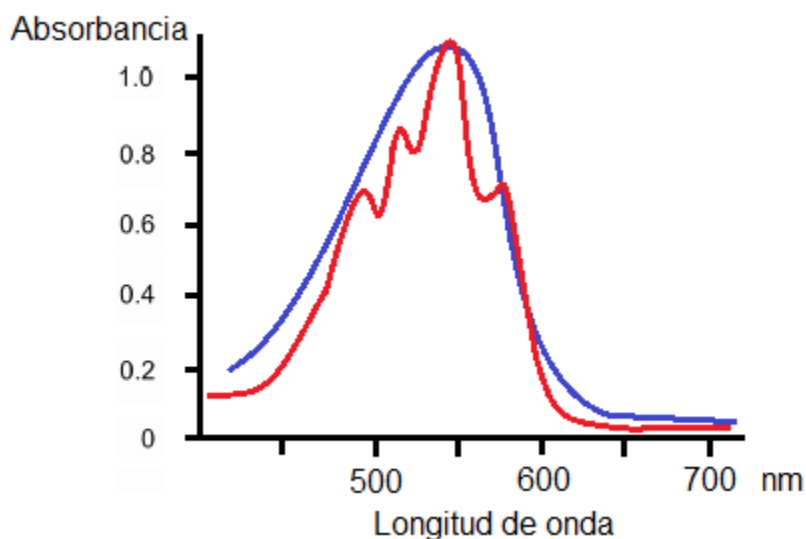
En la Tabla 7 se presentan la mayoría de los electrodos de referencia que existen con sus respectivas reacciones de media celda para ser usados en los sistemas electroquímicos

**Tabla 7.** Reacción de media celda para los electrodos de referencia empleados.

Tipo de electrodo	Reacción electródica
Calomelanos Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$
Mercurio/sulfato mercurioso Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$
Plata/Cloruro de plata Ag/AgCl, Cl <sup>-</sup>	$\text{AgCl} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$
Cobre/sulfato de cobre Cu/CuSO <sub>4</sub> , Cu <sup>2+</sup>	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$
Zinc/agua de mar	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$
Hidrógeno	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$

## ANEXO G. Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis)

La radiación visible-ultravioleta posee una energía adecuada para producir transiciones de electrones en orbitales moleculares a niveles de energía superior o estado excitado. La espectroscopía UV-Vis está basada en el proceso de absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula (radiación con longitud de onda comprendida entre los 380 y 780 nm). Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas. En la Figura 43 se muestra un ejemplo de espectro ultravioleta [98].



**Figura 43.** Ejemplo de espectro ultravioleta.

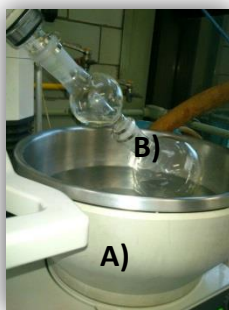
## ANEXO H. Extracción líquido-líquido

El fundamento de la extracción líquido-líquido requiere que los dos líquidos no sean miscibles, por ello la extracción depende del coeficiente de reparto. Cuando un soluto se disuelve en dos líquidos no miscibles en contacto entre sí, dicho soluto se distribuirá en cada uno de los líquidos en proporción a la solubilidad en cada uno de ellos.

La fase acuosa suele ser la que separa ácidos y sales inorgánicas y la fase orgánica es la que permite la separación de los solutos mediante contacto directo con la fase acuosa que inicialmente los contiene [99].

### Procedimiento

1. Se enciende el rotavapor y la bomba de vacío.
2. Los disolventes que se van a emplear se colocan en la campana junto con el embudo de separación.
3. Una vez que se tiene todo el equipo listo se procede a vaciar la muestra dentro de un matraz balón que se coloca en el rotavapor.
4. Este matraz se sumerge en la tina con agua caliente (50° C aprox.) y se empieza a rotar (Figura 44).
5. Se enciende la bomba de vacío y se espera hasta que todo el disolvente se haya evaporado.



**Figura 44.** A) Baño termostático de agua, B) Matraz de destilación.

6. Una vez que se tiene el matraz sin líquido se puede observar que las paredes de este tienen residuos sólidos (Figura 45).



**Figura 45.** Matraz después de la extracción con residuos sólidos de DBT electrolizado.

7. Al matraz se agrega se le agrega agua y éter, se agita hasta que no haya más residuos sólidos y se vierte en embudo de separación (Figura 46).
8. Se agita varias veces el embudo de separación, siempre liberando aire y se recolecta la fase de éter en otro matraz balón.



**Figura 46.** Embudo de separación con agua, éter y DBT electrolizado.

9. Se coloca nuevamente en el matraz de bola en el rotavapor y se repiten los pasos 4 y 5.
10. Una vez que está evaporado completamente se lleva a la campana y se le agregan aproximadamente 3 mL de acetonitrilo.
11. Este líquido se coloca nuevamente en el tubo de ensayo en que se encontraba inicialmente la muestra.
12. Se realiza el mismo procedimiento para cada muestra antes de ser enviada al análisis por HPLC-MS.

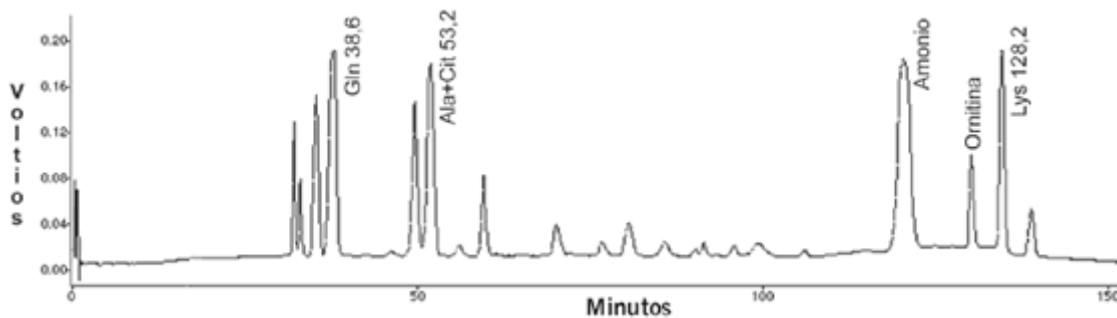


## ANEXO I. Cromatografía líquida de alta eficacia (High performance liquid chromatography HPLC) acoplada a Espectroscopía de Masas

La cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC) utiliza una presión elevada para forzar al disolvente a que pase por una columna capilar que contiene partículas muy finas, consiguiendo así separaciones de gran resolución. La separación cromatográfica en HPLC es el resultado de las interacciones específicas entre las moléculas de la muestra en ambas fases, móvil y estacionaria. El equipo de HPLC consta de un sistema de suministro de disolvente, una válvula de inyección de muestra, una columna de alta presión, un detector y un ordenador para controlar y visualizar los resultados.

La muestra en solución es inyectada en la fase móvil. Los componentes de la solución migran de acuerdo a interacciones no-covalentes de los compuestos con la columna. Estas interacciones, determinan la separación de los componentes de la muestra.

La utilización de los diferentes detectores dependerá de la naturaleza de los compuestos a determinar. La espectroscopía de masas se usa mucho como detector de cromatografía porque suministra información tanto cualitativa como cuantitativa [75]. La espectrometría de masas está basada en la obtención de iones a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa; una vez obtenidos estos iones, se separan de acuerdo con su masa y su carga. Un espectro de masas será, en consecuencia, una información bidimensional que representa un parámetro relacionado con la abundancia de los diferentes tipos de iones en función de la relación masa/carga de cada uno de ellos, un ejemplo de espectro se muestra en la Figura 47 [100].



**Figura 47.** Ejemplo de cromatograma obtenido por HPLC.

## ANEXO J. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La resonancia Magnética Nuclear (RMN) es la técnica que mayor información estructural proporciona. La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear estudia el comportamiento de ciertos núcleos atómicos en presencia de un campo magnético externo (aquellos que poseen spin nuclear distinto de cero). Los átomos más abundantes en los compuestos orgánicos, H y C, se pueden observar fácilmente con cantidades no muy grandes de muestra. El campo magnético aplicado produce un desdoblamiento de los niveles degenerados de energía del spin nuclear, de modo que pueden inducirse transiciones entre ellos como consecuencia de la absorción de una radiación electromagnética adecuada. La disposición de los niveles de energía es una propiedad tanto de los núcleos de una molécula como de su entorno electrónico y de las interacciones entre ambos. Así, la intensidad, forma y posición de las señales en el espectro de un núcleo determinado están íntimamente relacionadas con su estructura molecular, por lo que un análisis detallado del espectro proporciona valiosa información acerca de la estructura del compuesto que lo origina. Por ello, esta técnica resulta ser de las más eficientes y útiles para el estudio de la estructura y dinámica de moléculas en disolución. Un ejemplo de espectro se muestra en la Figura 48 [101].

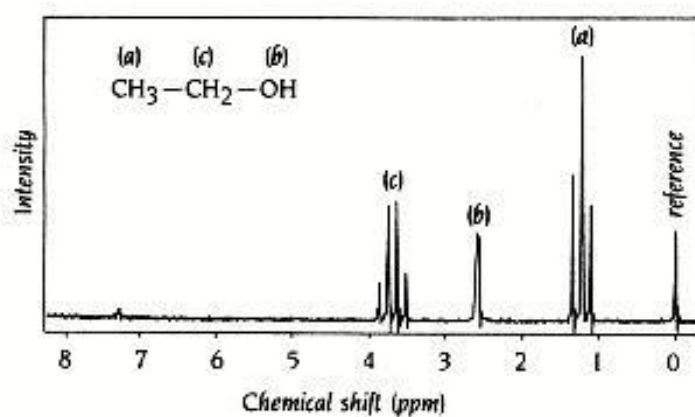


Figura 8. Ejemplo espectro de RMN.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Manual para la formación en Medio Ambiente. Bureau Veritas Formación. Escrito por Varios. Editorial LEX NOVA, S.A. España.
- [2] F.M. Collins, AR. Lucy, C. Sharp, J. *Mol. Catal. A: Chem.* 117 (1997) 397–403.
- [3] J. Stöhr, R. Jaeger, *Phys. Rev. B*, 26 (1982) 4111.
- [4] V.C. Srivastava. *RSC Adv.* 2 (2012) 759-783.
- [5] D.T. Seymour, A.G. Verbeek, S.E. Hrudey, P.M. Fedorak. *Environ. Toxicol. Chem.* 16 (1997) 658-665.
- [6] Z. Long, C. Yang, G. Zeng, L. Peng, C. Dai, H. He. *Fuel* 130 (2014) 19–24.
- [7] Wauquier J. P. El Refino Del Petróleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de fabricación, 1994.
- [8] Luis Fernando Garcés Giraldo, Marta Lucía Hernández Ángel. Revista Lasallista de Investigación, vol. 1, núm. 2 (2004) 67-72.
- [9] M. Ivaskova, P. Kotes, M. Brodnan. *Procedia Engineering* 108 (2015) 131-138.
- [10] US EPA. Regulatory announcement: heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements; 2000.
- [11] M. Breysse, G. Diega-Mariadassou, S. Pessayre, G. Geantet, M. Vrinet, M. Lemaire. *Catal. Today* 84 (2003) 129–38.
- [12] M. Houalla, DH. Broderick, AV. Sapre, NK Nag, VHJ. De Beer, DC. Gates, et al. *J. Catal.* 61 (1980) 523–7.
- [13] XL. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida. *Energy Fuels*, 9 (1995) 33–7.
- [14] XL. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2487–94.
- [15] F. Van Looij, P. Van der Laan, W.H.J. Stork, DJ. Dinamillo, J. Swain. *Appl. Catal. A*, 170 (1998) 1–12.
- [16] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massot, *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, Springer, Berlin, 1996.
- [17] H. Chen, Y.B. Cai, W.J. Zhang, W. Li. *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2085–2087.
- [18] T.A. Zepeda, B. Pawelec, Díaz de León, J.A. De los Reyes, A. Olivas. *Appl. Catal. B.: Environmental* 111-112 (2012) 10-19.

- [19] V. Berti, A. Iannibello, Hydrodesulfurization of Petroleum Residues: Principles and Applications, Staz. Speriment. Combust, Milan, 1975.
- [20] <http://apuntescientificos.org/metodos-reacc-ibq2.html>
- [21] M. Hourani. *J Electroanal. Chem.* 368 (1994) 139–42.
- [22] C. H. Del Olmo, A. Alcon, V.E. Santos, F. García-Ochoa. *Enzyme and Microbial Technology* 37 (2005) 157-166.
- [23] H. Pérez, P. Villa. *Agua latinoamericana* (2005) vol. 5 núm. 3.
- [24] K. Kodama, K. Umehara, K. Shimizu, S. Nakatanni, Y. Minoda, K. Yamada. *Agr. Biol. Chem.* 37 (1973) 45-50.
- [25] S.A. Denome, E.S. Olson, K.D. Young. *Appl. Environ. Microbiol.* 59 (1993) 2837-2843.
- [26] M. Seredych, T.J. Bandosz. *Energy Fuels* 24 (2010) 3352–3360.
- [27] C. Marin-Rosas, L.F. Ramírez-Verduzco, F.R. Murrieta-Guevara, G. Hernández-Tapia, L.M. Rodríguez-Otal. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 4372–4376.
- [28] A.B.S.H. Salem, H.S. Hamid. *Chem. Eng. Technol.* 20 (1997) 342–347.
- [29] J. Weitkamp, M. Schwark. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 1133–1134.
- [30] J.M. COSTA. *Diccionario Química Física*, Díaz de Santos Ediciones, (2005) pág. 131.
- [31] M. Hernández, T.Y. Ralph. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 123.
- [32] F. Zannikos, E. Lois, S. Stournas. *Fuel Process. Technol.* 87 (1998) 220–250.
- [33] G.X. Yua, M. Jin, J. Sun, X.L. Zhou, L.F. Chen. *Catal. Today* 12 (2013) 31–37.
- [34] C.O. Ania, T.J. Bandosz. *Energy Fuel* 20 (2006) 1076–1080.
- [35] E. Deliyanni, M. Seredych, T.J. Bandosz. *Langmuir* 25 (2009) 9302–9312.
- [36] H. Mei, B W. Mei, T F. Yen, *Fuel*, 82 (2003) 405.
- [37] A. Tuxen, J. Kibsgaard, H. Gobel, E. Laegsgaard, H. Topsoe, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher. *ACS NANO*, Vol. 4 No. 8, 4677-4682, 2010.
- [38] M. Sprague, C. Song. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5768–5775.
- [39] K.A. Cychosz, A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 14538–14543.
- [40] G.H. Gao, S.F. Cheng, Y. An, X.J. Si, X.L. Fu, Y.M. Liu, H.J. Zhang, P. Wu, M.Y. He. *ChemCatChem* 2 (2010) 459–466.
- [41] Z.E.A. Abdalla, B.S. Li. *Chem. Eng. J.* 200 (2012) 113–121.

- [42] Y. Li, D. Zhao, J. Lin, G. Yuan. *Energy Sources*, Part A 31 (2009) 191–198.
- [43] R. Vargas, O. Núñez. *J. Mol. Catal. A: Chem*, 294 (2008) 74–81.
- [44] M. Van Afferden, S. Schacht, J. Klein, H. Trueper, *Arch. Microbiol.* 153 (4) (1990) 324–328.
- [45] M.C. Capel-Sánchez, P. Pérez-Presas, J.M. Campos-Martín, J.L.G. Fierro, *Catal. Today*, 157 (2010) 390.
- [46] F.M. Collins, A.R. Lucy, C. Sharp, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 117 (1997) 397.
- [47] B. Damaskin, O. Petriy, G. Tsirlina, *Electrochemistry*, Moscow: Chemistry, 2001.
- [48] D C. Duncan, R C. Chambers, E . Hecht, C L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 681.
- [49] N. S. Antonova, J. J. Carbó, U. Kortz, O. A. Kholdeeva, J. M. Poblet. *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 7488.
- [50] K. Kamata, T. Hirano, R. Ishimoto, N. Mizuno. *Dalton Trans*, 39 (2010) 5509.
- [51] J.H. Xu, S. Zhao, W. Chen, M. Wang, Y.F. Song. *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 4775–4781.
- [52] W. Jiang, W. Zhu, Y. Chang, Y. Chao, S. Yin, H. Liu, F. Zhu, H. Li. *Chem. Eng. J.* 250 (2014) 48–54.
- [53] T. Sato, T. Adschiri, K. Arai, G.L. Rempel. *Fuel* 82 (2003) 1231–1239.
- [54] I.V. Kozhevnikov, A.L. Nuzhdin, O.N. Martyanov. *J. Supercrit. Fluids* 55 (2010) 217–222.
- [55] A. Baiker, Supercritical fluids in heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.* 99 (1999) 453–473.
- [56] P.E. Savage, Organic Chemical reactions in supercritical water. *Chem. Rev.* 99 (1999) 603–621.
- [57] M. Siskin, A.R. Katritzky. *Chem. Rev.* 101 (2001) 825–835.
- [58] P.Q. Yuan, Z.M. W.L. Cheng, Jiang, R. Zhang, W.K. Yuan, *Supercrit. Fluids*, 35 (2005) 70–75.
- [59] D.C. Elliott, L.J. Sealock, E.G. Baker, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 1542–1548.
- [60] V. Lam, G. Li, C. Song, J. Chen, C. Fairbridge, R. Hui and J. Zhang. *Fuel Process. Technol.* 98 (2012) 30-38
- [61] M. A. De la Plaza, M. C. Izquierdo, F. Peral, M. D. Troitiño. Aspectos didácticos de la electroquímica en relación con el medio ambiente. Pág. 315 y 316.
- [62] W. Wang, S. Wang, H. Liu, Z. Wang. *Fuel* 86 (2007) 2747–2753.

- [63] G. da-Silva, S.M.G. Pires, V.L.M. Silva, M.M.Q. Simões, M.G.P.M.S. Neves, S.L.H. Rebelo, A.M.S. Silva, J.A.S. Cavaleiro, *Catal. Commun.* 56 (2014) 68.
- [64] Bontempelli. Franco, F. Magno, G.-A. Mazzocchin, cyclic and A.C. *J. Electroanal. Chem.* 43 (1973) 377- 385.
- [65] D. S. Houghton, A. A. Humffray. *Electrochim. Acta*, 17 (1972) 2145-2152.
- [66] L. Ebersson, M.P. Hartshorn, O. Persson, F. Radner. *Acta Chem. Scand.* 51 (1997) 492.
- [67] J.M. Savéant, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*, Wiley, Sons Inc., N.Y. 2006.
- [68] J. Koryta, J. Dvorak, L. Kavan. *Principles of electrochemistry*. John Wiley and Sons 1987.
- [69] Apuntes curso de Electroquímica.
- [70] D. E. Smith. *Thermodynamic and kinetic properties of the electrochemical cell*. Northwestern University, Evanston, IL 60201.
- [71] C. Comninellis, G. Chen. *Electrochemistry for the environment*. Springer, 2010.
- [72] S. B. Benavente. *Química de coordinación de iones en estado de oxidación II derivados de  $\alpha$ - hidroxicarboxilatos*. Universidad de Santiago de Compostela. (2007) 273.
- [73] Evans D. H., O'Connell K. M., Petersen R. A., Kelly M. J. *Cyclic Voltammetry*. University of Wisconsin-Madison, Madison, WI 53706.
- [74] A. J. Fry. *Synthetic organic electrochemistry*. John Wiley and Sons, New York 1989. Pág. 65,66.
- [74] D. Harris, *Análisis químico cuantitativo*, Editorial Reverté, 2012 España, páginas 608
- [75] A. J. Fry. *Synthetic organic electrochemistry*. John Wiley and Sons, New York 1989. Pág. 65 y 66.
- [76] T. H. Lowry, K. S. Richardson. *Mechanism and theory in organic chemistry*. Harper Collins publishers, 1987.
- [77] A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical methods, fundamentals and applications*. Hohn Wiley and Sons, Inc. 2001, pags. 474-476.
- [78] H. A. Laitinen, W. E. Harris *Análisis Químico*. Reverté. España, 1982
- [79] <http://www.iie.org.mx/publica/bolnd97/aplind97.htm>
- [80] [http://dec.fq.edu.uy/catedra\\_inorganica/inorganica/practica7.pdf](http://dec.fq.edu.uy/catedra_inorganica/inorganica/practica7.pdf)

- [81] Y. Calventus, R. Carerras, M. Casals, P. Colomer, M. costa, A. Jaén, S. Montserrat, A. Oliva, X. Roca. Tecnología energética y medio ambiente. Edicions UPC, 2006. Pag. 102.
- [82] A.E. Bolzán. *Electrochim. Acta* 113 (2013) 706–718.
- [83] K. Kato, K. Kano, T. Ikeda, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1449.
- [84] E. Erkoç, S. Yapici, B. Keskinler, A. C. Akici, G. Akay, *Chem. Eng. J.* 85 (2002) 153.
- [85] Delanghe, S. Tellier, M. Astruc. *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 1369-1376.
- [86] C.P. Andrieux, J.M. Savéant, Investigation of rates and mechanisms of reactions, in: C.F Bernasconi (Ed.) vol. 6, 4/E, Wiley, N.Y. 1986.
- [87]<http://www.insumos-labcentral.unlu.edu.ar/sites/www.insumos-labcentral.unlu.edu.ar/files/site/Antraceno.pdf>
- [88][http://www.merckmillipore.com/MX/es/product/Dibenzotiofeno,MDA\\_CHEM-820409](http://www.merckmillipore.com/MX/es/product/Dibenzotiofeno,MDA_CHEM-820409)
- [89]<http://farmacia.udea.edu.co/pcardona/curso/assets/Unidad-2/UVTransiciones-electricas.pdf>
- [90] D. Azarifar, K. Khosravi, *Eur. J. Chem.* 1 (2010) 15.
- [91] M. Galicia, F.J. González, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) 46.
- [92] C. Amatore, J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 85 (1977) 27.
- [93][http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/qa2/guias/2010-TP-07-Voltamperometria\\_ciclica.pdf](http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/qa2/guias/2010-TP-07-Voltamperometria_ciclica.pdf)
- [94][http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/9921/4/S%C3%A1nchez%20S%C3%A1nchez,%20Carlos%20Manuel\\_3.pdf](http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/9921/4/S%C3%A1nchez%20S%C3%A1nchez,%20Carlos%20Manuel_3.pdf)
- [95] <http://cronotecnicas.blogspot.mx/2012/05/cronoamperometria.html>
- [96] <http://www.fing.edu.uy/iq/cursos/ipeq/teorico/2007/6-9.pdf>
- [97] <http://aprendeenlinea.udea.edu.co/lms/moodle/mod/resource/view.php?id=54359>
- [98]<http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-ultravioleta-visible.html>
- [99] M. Valcárcel Cases, A. Gómez Hens. “Técnicas analíticas de separación”. Editorial REVERTÉ. 1988 España. Págs. 173 y 174.
- [100][http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es\\_ES/investigacion/cromatografia/espectrometria\\_de\\_masas.pdf](http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/espectrometria_de_masas.pdf)
- [101]<http://laborioteccnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/espectroscopia-de-resonancia-magnetica-nuclear>