



Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química
Laboratorio de Electroquímica



Trabajo Especial de Grado

**Estudio de la actividad electrocatalítica de la meso-tetra (p-sulfonatofenil)
porfirina de cobalto(II) en la reducción de dióxido de carbono.**

www.bdigital.ula.ve

Florymar Escalona Durán.

Tutor: Dra. Yris Martínez.

Co-Tutor: MSc. Carlos Rojas.

Mérida-Venezuela

Septiembre 2015

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual



Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química
Laboratorio de Electroquímica



Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad de Los Andes como requisito parcial para optar al Título de Licenciado en Química.

Estudio de la actividad electrocatalítica de la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) en la reducción de dióxido de carbono.

Florymar Escalona Durán.

Tutor: Dra. Yris Martínez.

Co-Tutor: MSc. Carlos Rojas.

Mérida-Venezuela

Septiembre 2015

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

www.bdigital.ula.ve

A mis padres,

quienes desde el cielo me bendicen cada día..!!!

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

AGRADECIMIENTOS

A Dios Todopoderoso por estar conmigo en cada paso que doy. Gracias por darme la salud y la fortaleza necesaria para seguir adelante, por regalarme una familia maravillosa y por haber puesto en mi camino a personas excepcionales que han ido formando parte importante de mi vida.

Son muchas las personas especiales a las que me gustaría agradecer su amistad, apoyo y compañía en esta etapa de mi vida. Algunas están aquí conmigo y otras en mis recuerdos y en mi corazón:

A mis padres, quienes soñaban con ver crecer a sus hijos formándose como personas de bien, aunque no estén físicamente lo prometido es deuda. Bendecida por Dios, hoy soy para ustedes una profesional.

A mis hermanos Ali, Alexis y Andrés, gracias porque siempre han confiado en mí. Ustedes fueron mi principal razón para luchar en los momentos difíciles. Aunque pasen los años seguirán siendo mis niños, Dios me los regaló para darle un sentido especial a mi vida. Que este logro les sirva de ejemplo para que con constancia, dedicación y un poquito de paciencia alcancen todo lo que se propongan en la vida. Los amo..!

A mi abuelo Adrian, padre ejemplar que con amor aceptaste a una hija más en tu casa. Tu ejemplo de vida me ha dado todo lo que soy como persona; mis valores, mis principios y mi perseverancia son parte de tus enseñanzas. Mil gracias..!

A mi abuela, madre y amiga María, porque has sido mi pilar fundamental y soporte durante gran parte de mi vida, gracias por apoyarme en todo momento, por tus consejos, por el amor y empeño para educarme y también por mantenerme en tus oraciones; por eso hoy este logro también es tuyo. Te adoro mamá..!

A Gerardo José, por apoyarme día a día y llenarme de fortaleza y optimismo cuando más lo necesité. Gracias por tu apoyo, cariño y comprensión, por estar conmigo en los momentos buenos y no tan buenos. Que este sea tan solo uno de muchos logros que podamos celebrar juntos. Te amo..!

A mi familia, a mis tías Ana, Irma, María, Pastora, Marina y de manera muy especial a mi tía Elvina, con quien estaré infinitamente agradecida por su apoyo incondicional y su amor de madre durante todos estos años. A mi sobrino Christopher y a mis primitos Franchesca, Paolita y Raymond, quienes con sus ocurrencias y travesuras me alegraron el día cuando más lo necesitaba.

A las familias Vielma Peña, Contreras Contreras, Paredes Rangel y Barón Rodríguez, quienes de manera desinteresada formaron parte de este sueño abriéndome las puertas de sus hogares, haciéndome sentir miembro de su familia. Gracias por ser esas personas que siempre estuvieron dispuestas a brindarme toda su ayuda.

A mis compañeros de Laboratorio Andry, Omaira, Manuel, Viviana, Alejandro, Keymar, Luigui, Alexander, Gabo y Jesús, gracias por cada vivencia en el laboratorio, el cual fue durante largo tiempo nuestro segundo hogar. Cada una de sus recomendaciones y conocimientos compartidos sin duda contribuyeron con mi formación académica.

A los profesores Enrique Millán, Ricardo Hernández, Carlos Rojas y de manera muy especial a mi profe y tutora Yrís Martínez, mil gracias por cada uno de sus sabios consejos y enseñanzas, que me ayudaron a crecer personal y profesionalmente.

Al CDCHT, por el apoyo financiero para el desarrollo de esta investigación.

A la Universidad de los Andes por abrirme las puertas y darme la oportunidad de ser parte de los profesionales que allí se forjan.

ÍNDICE

CAPITULO I- INTRODUCCIÓN

I.1. Efecto invernadero.....	01
I.2. El dióxido de carbono	
I.2.1. El dióxido de carbono dentro de los gases de efecto invernadero.....	01
I.2.2. Características generales.....	02
I.2.3. Usos.....	05
I.2.4. Reducción.....	06
I.3. Importancia de la electrocatálisis en la reducción del dióxido de carbono.....	07
I.4. Reducción electroquímica del dióxido de carbono.....	08
I.5. Porfirinas y metaloporfirinas.....	14

CAPITULO II- PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

II.1. Hipótesis.....	19
II.2. Objetivos	
II.2.1. Objetivo general.....	19
II.2.2. Objetivos específicos.....	19

CAPITULO III- PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Técnicas experimentales	
III.1.1. Espectroscopía de absorción molecular UV-Vis.....	20
III.1.2. Voltametría cíclica.....	23
III.1.3. Electrólisis.....	25
III.1.4. Cromatografía de gases.....	27
III.1.5. Cromatografía HPLC.....	28
III.1.6. Microscopía óptica.....	29
III.2. Experimental	
III.2.1. Reactivos.....	29
III.2.2. Celda electroquímica y electrodos.....	29
III.2.3. Instrumentación.....	31
III.2.4. Limpieza del material de vidrio.....	32
III.2.5. Estudios realizados.....	32

CAPITULO IV- RESULTADOS Y DISCUSIONES

IV.1. Metalización de la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de sodio	
1.1. Vía electroquímica.....	33
1.2. Vía química.....	41
IV.2. Estudios voltamétricos	
IV.2.1. Optimización del tiempo de saturación del sistema.....	43
IV.2.2. Optimización de parámetros electroquímicos.....	44
IV.2.3. Estudios voltamétricos de los diferentes sistemas	
IV.2.3.1. Buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio pH 2,02.....	46
IV.2.3.2. Acetato de cobalto y meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II)...	47
IV.2.3.3. Ampliación de la ventana de potencial.....	50

IV.3. Estudios electrolíticos para la reducción electroquímica del dióxido de carbono	
IV.3.1. Optimización de parámetros electrolíticos.....	51
IV.3.2. Estudios en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio.....	61
IV.3.3. Estudios en presencia de la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II)....	61
IV.4. Análisis cromatográficos	
IV.4.1. Cromatografía de gases (GC).....	64
IV.4.2. Cromatografía líquida de altas presiones (HPLC).....	68
IV.5. Evaluación de la actividad catalítica de la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto(II) en la reducción electroquímica del dióxido de carbono.....	75
CAPITULO V- CONCLUSIONES	77
CAPITULO VI- RECOMENDACIONES	78
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

www.bdigital.ula.ve

RESUMEN

Se estudió el efecto catalítico de la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) en la reducción electroquímica del dióxido de carbono. Previo a estos estudios se llevó a cabo la metalización del compuesto macrocíclico vía electroquímica y química. Al realizar la metalización vía electroquímica no se obtuvieron los resultados esperados, el sistema en estudio requiere de la optimización de muchos parámetros, que no forman parte de los objetivos de este trabajo. La metalización vía química, arrojó un resultado exitoso de manera rápida y sencilla. El avance de la reacción fue estudiado mediante espectroscopía UV-Vis; en este proceso se observó el cambio de patrón de las cuatro bandas Q, características de la porfirina libre, a dos bandas α y β , particulares de las metaloporfirinas.

Posteriormente se llevó a cabo un estudio voltamétrico para conocer el comportamiento electroquímico del catalizador, que en este caso fue la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) y evaluar las condiciones óptimas para los estudios de la reducción del dióxido de carbono por electrólisis potenciostática. El estudio del sistema electrolítico (buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02) en el intervalo de potencial desde -1000 mV a 1000 mV, no muestra ninguna señal importante asociada al medio electrolítico. Sin embargo, a potenciales más negativos que -1000 mV se observa el pico correspondiente a la adsorción de hidruros sobre la superficie del electrodo provenientes del ión bisulfato del medio electrolítico. Cuando el sistema se encuentra en presencia de la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) a en atmósfera inerte, se observa, un entrecruzamiento de la señal entre el barrido anódico y catódico. Adicionalmente, en el barrido realizado en sentido anódico, se observa un pico de despojo, estos procesos sugieren una posible desmetalización del complejo porfirínico. Por otra parte, el sistema de la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) es estudiado en presencia de dióxido de carbono, y el pico de despojo no es observado; lo cual podría ser atribuido a la formación de una especie tipo aducto entre la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) y el dióxido de carbono. La formación de esta especie impide que el cobalto que se encuentra en la cavidad de la porfirina se electrodeposite sobre la superficie del electrodo. Adicionalmente, en este sistema se observa un desplazamiento del potencial umbral hacia potenciales menos negativos, para el pico atribuido a la adsorción de hidruros sobre la superficie del electrodo provenientes del ión bisulfato del medio electrolítico, lo cual es un indicio de que en estas condiciones de trabajo, la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) actúa como catalizador para la reacción de reducción del dióxido de carbono.

Los estudios por UV-Vis, mostraron que la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) presenta una importante desmetalización y ruptura de la aromaticidad del macrociclo, incluso cuando las electrólisis se realizan a bajos potenciales de reducción (-1100 mV). Sin embargo, la formación de algunos productos durante las electrólisis, indica que de alguna manera el sistema en conjunto está siendo catalítico para la reacción de reducción electroquímica del dióxido de carbono. El producto principal de esta reacción fue el monóxido de carbono con una eficiencia en corriente de 17,7%.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

I.1. Efecto Invernadero.

En los últimos años, las actividades humanas han ocasionado que las concentraciones de dióxido de carbono aumenten aceleradamente, lo cual contribuye de manera directa con el calentamiento atmosférico y los distintos problemas ambientales que esto desencadena. En busca de solventar esta problemática, se han propuesto estudios destinados a la transformación del dióxido de carbono a compuestos orgánicos de mayor valor agregado, entre los cuales la reducción vía electroquímica empleando catalizadores moleculares basados en complejos organometálicos resulta una alternativa prometedora. Entre los complejos utilizados para este propósito se destacan los que tienen ligandos de tipo porfirina. En este sentido, la presente investigación tiene como objetivo estudiar la reducción electroquímica del dióxido de carbono, importante gas de efecto invernadero, utilizando como catalizador a la meso-tetra(p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto(II) en solución.

La atmósfera comprende un conjunto de gases que envuelven a la tierra, cuya composición se ha venido desarrollando a lo largo de los millones de años de existencia del planeta. Esta masa permanece allí gracias al efecto gravitacional ejercido sobre él. Entre otras funciones, dichos gases son los encargados de proteger a la superficie terrestre del exceso de radiación ultravioleta que resultaría perjudicial para la vida.

La mayor fracción de la masa atmosférica está representada por nitrógeno con un 78%, seguidamente se encuentra el oxígeno en un 21%, y constituyendo el 1% se encuentran los gases de efecto invernadero, que aunque son los componentes atmosféricos minoritarios, juegan un papel fundamental en la conservación de una temperatura global regulada. Este porcentaje está formado principalmente por argón y dióxido de carbono y en más pequeñas cantidades hidrógeno, ozono, metano, monóxido de carbono, helio, neón, kriptón, xenón y clorofluorocarbonos ^[1].

El incesante aumento de la concentración de los gases de efecto invernadero representa una de las preocupaciones ambientales más relevantes del momento. Como es sabido, el efecto invernadero es el fenómeno mediante el cual la tierra puede mantenerse caliente gracias a que algunos gases importantes presentes en la atmósfera tienen la capacidad de resguardar parte de la radiación solar que llega a la superficie terrestre. Es así como se genera el calentamiento atmosférico necesario para regular la temperatura y mantener el equilibrio en los ecosistemas^[2]. La forma en que esto puede explicarse es que un poco más de la mitad de la energía solar es radiación infrarroja. Del total de la radiación solar incidente sobre la tierra, solo un 50% alcanza la superficie y finalmente un 20% de dicha radiación es absorbida principalmente por los gases de efecto invernadero (radiación IR) para luego ser nuevamente reemitida en todas direcciones, regresando parte de esta a la superficie terrestre y siendo de nuevo absorbida. Como consecuencia, la temperatura media global ha ido aumentando con el correr de los años hasta alcanzar un valor promedio de 14°C en lugar de -18°C que es la que se tendría en ausencia de estos gases, con lo cual indudablemente resultaría un ambiente inhóspito^[2,3].

I.2. El dióxido de carbono.

I.2.1. El dióxido de carbono dentro de los gases de efecto invernadero.

El dióxido de carbono desempeña un rol importante en el equilibrio de los ecosistemas, siendo este el principal gas contribuyente en el efecto invernadero.

Con el correr de los años y el consecuente desarrollo humano, las concentraciones de dióxido de carbono en la atmósfera terrestre han ido aumentando aceleradamente hasta tal punto que se ha convertido en un factor de preocupación para muchos investigadores^[3,4]. Evidentemente tanto los distintos cambios climáticos y los desastres naturales observados en el mundo, así como la reducción del volumen de los glaciares y el aumento del nivel del mar, resultan en parte, como consecuencia de

El dióxido de carbono se produce en la naturaleza de forma abundante y sirve como fuente de carbono para las plantas ^[1]. Está presente en la atmósfera con una concentración volumétrica de 400,11 ppm ^[6]. Se encuentra principalmente en su forma gaseosa siendo 1.5 veces más denso que el aire ^[4], aunque también puede encontrarse en forma líquida cuando la presión se incrementa. Como es sabido, los gases se disuelven en los líquidos formando soluciones donde el grado de solubilidad depende de la presión, pH, temperatura, naturaleza del gas y del solvente. En agua, la solubilidad del dióxido de carbono a temperatura ambiente, es de aproximadamente 0,759 ml de dióxido de carbono por ml de agua. El dióxido de carbono en solución acuosa presenta el equilibrio mostrado en la ecuación 1:

Ec. 1

La ley de Henry, establece que “a una determinada temperatura, la masa de gas disuelto en un volumen dado de líquido es proporcional a la presión parcial del gas sobre el líquido” ^[8], de manera que la Ley de Henry puede expresarse como sigue (ecuación 2):

Ec. 2

Donde p es la presión parcial que ejerce el gas sobre el líquido, x es la fracción molar de dióxido de carbono disuelto en el líquido (en este caso agua) y K_H es la constante de Henry. Esta ley se cumple siempre que las temperaturas no sean demasiado bajas o las presiones no sean demasiado altas ^[8].

La ecuación 3, muestra que una vez disuelto el dióxido de carbono en agua, se forma ácido carbónico, aunque solo una pequeña proporción de dióxido de carbono es disociada ^[9].

Ec.3

Es importante destacar que en solución acuosa, dada la electrofilicidad del átomo de carbono, se generan diferentes especies como se muestra en las ecuaciones 4 y 5, y esto va a depender directamente del valor del pH ^[9].

Ec.4

Ec.5

En la figura 1 se muestra la distribución de especies en una solución acuosa de dióxido de carbono en función del pH donde evidentemente se aprecia que a valores de pH menores a 4 hay mayor proporción de dióxido de carbono disuelto, mientras que para pH mayores a 4 se encuentran especies como HCO_3^- y CO_3^{2-} ^[10].

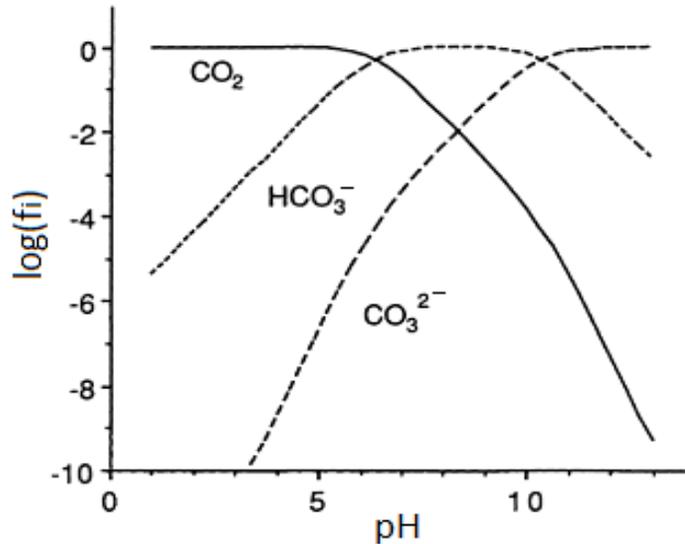


Figura 1- Curva de distribución de especies para una solución acuosa de dióxido de carbono en función del pH ^[10].

Donde f_i corresponde a la fracción de cada especie, por ejemplo: _____

De acuerdo a las ecuaciones anteriores, el dióxido de carbono disuelto en agua de mar establece un equilibrio que implica la formación del ión carbonato, el cual puede interactuar con cationes como Ca^{2+} y Mg^{2+} , precipitándolos. Los depósitos extensos de piedra caliza (carbonato de calcio) y dolomita (mezcla de carbonato de calcio y carbonato de magnesio) se han formado de esta manera.

Por su parte, aunque es "insoluble" en agua, el carbonato de calcio se disuelve en soluciones ácidas y el ión carbonato se comporta como una base de Bronsted generando ácido carbónico como se muestra en la ecuación 6.

Ec.6

Finalmente, el ácido carbónico acuoso disociado, produce dióxido de carbono gaseoso ^[9], mostrado en la ecuación 7.

Ec.7

La molécula de dióxido de carbono es soluble en una gran cantidad de solventes orgánicos e inorgánicos y su solubilidad aumenta con la presión del gas. El diagrama de fases de presión-temperatura del dióxido de carbono (figura 2) muestra que la presión más baja a la cual el dióxido de carbono líquido puede existir es en el punto triple, es decir, a 5,11 atm a -56,6 °C. Por su parte, el dióxido de carbono sólido se sublima directamente a gas al absorber calor sin pasar por la fase líquida, este es el fenómeno conocido como hielo seco ^[4,9].

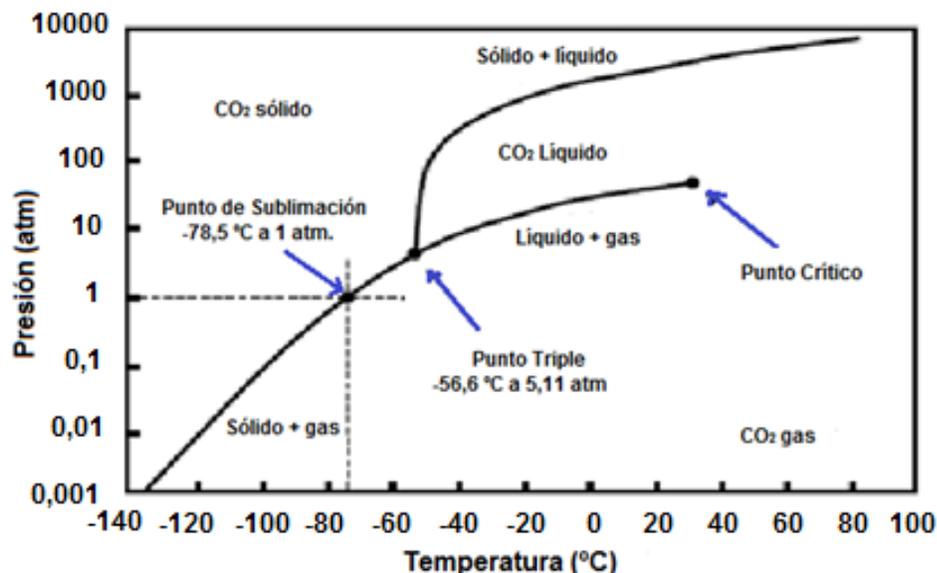


Figura 2- Diagrama de fase del dióxido de carbono.^[9]

I.2.3. Usos del dióxido de carbono.

Los procesos más antiguos y conocidos en los que se emplea dióxido de carbono como materia prima son: el proceso Fisher-Tropsch y el proceso de Sabatier. El primero involucra un mecanismo de dos pasos, mostrado en las ecuaciones 8 y 9, en el que se emplean catalizadores, temperaturas y presiones elevadas. Inicialmente ocurre una oxidación parcial de sustancias ricas en carbono (hulla, carbón, coque, etc.) o gas natural en presencia de vapor de agua, obteniendo monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis). Posteriormente se combina el monóxido de carbono con un exceso de hidrógeno para formar hidrocarburos líquidos (gasolina, kerosen, gasoil y lubricantes)^[11].

Ec.8

Ec.9

El proceso de Sabatier, implica la conversión de dióxido de carbono e hidrógeno, en presencia de un catalizador de níquel a temperaturas y presiones altas, en metano y agua ^[12], tal como está representado en la ecuación 10:

Ec.10

Existen también otros procesos químicos importantes para la conversión de dióxido de carbono en la industria química, tales como: la síntesis de urea a partir de amoníaco ^[4], la producción de ciertos ácidos carboxílicos como ácido acetilsalicílico ^[4], ácidos orgánicos, policarbonatos, entre otros ^[13].

Comercialmente el dióxido de carbono se utiliza como nieve para extintores de incendios, como refrigerante para la conservación de alimentos, como gas para invernaderos y en la carbonatación de refrescos y cervezas. Este gas también se emplea en una clase especial de láseres de dióxido de carbono y por su parte, el dióxido de carbono supercrítico se utiliza para eliminar por extracción, la cafeína del té y de los granos de café ^[4].

La hidrogenación del dióxido de carbono puede generar diversos compuestos entre los que se destacan el metanol, hidrocarburos, ésteres y éteres y todo va a depender del catalizador y de las condiciones de reacción empleadas ^[14]. Sin embargo, los esfuerzos hacia el uso de dióxido de carbono para la síntesis de productos químicos de mayor valor agregado por vías catalíticas heterogéneas son todavía limitados.

I.2.4. Reducción del dióxido de carbono.

En este trabajo en particular, estamos interesados en la reducción electroquímica del dióxido de carbono. En general, la reducción de esta molécula proporciona un enfoque potencial para un número de productos importantes, como se muestra en la figura 3. Los equivalentes de reducción requeridos para las transformaciones correspondientes pueden estar disponibles mediante procesos de transferencia de electrones o a través de la adición de hidrógeno ^[7,15].

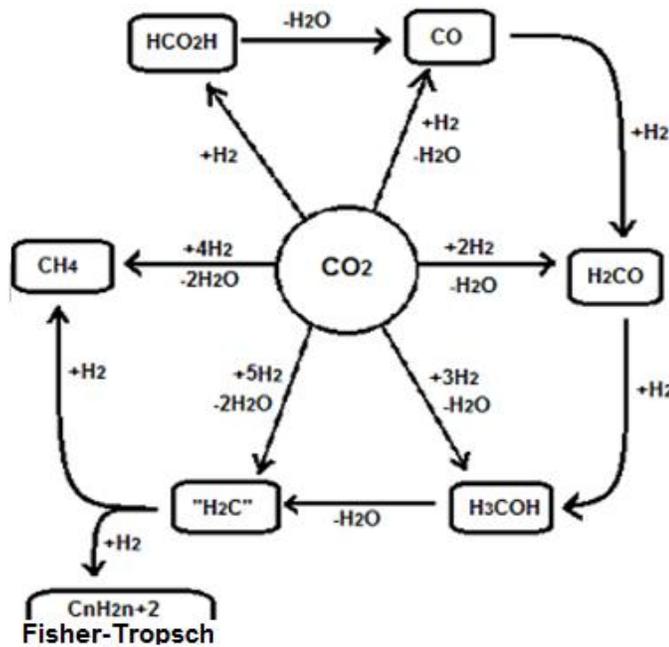


Figura 3- Productos importantes derivados del dióxido de carbono^[7].

La principal vía de consumo del dióxido de carbono la representa la fotosíntesis, mostrada en la ecuación 11.

Ec. 11

En el proceso de fotosíntesis, las plantas verdes fabrican carbohidratos empleando dióxido de carbono, este proceso es el comienzo del conocido ciclo del carbono. Sin embargo aunque una porción de este carbono de fotosíntesis pasa a formar parte de los tejidos vegetales bajo la forma de hidratos de carbono, grasas y proteínas, el resto es devuelto a la atmósfera o al agua mediante la respiración ^[16].

El dióxido de carbono posee una energía libre de Gibbs a 25°C de $-394,3$ ^[4], por lo que resulta ser una molécula termodinámicamente estable y con una cinética muy lenta, esto principalmente deriva del hecho de que el dióxido de carbono es el producto final de la oxidación del carbono. Por esta razón, las reacciones de activación del dióxido de carbono requieren un suministro sustancial de energía para ser viables, implicando un cambio positivo en la entalpía. En este sentido, las reacciones de reducción de dióxido de carbono son reacciones endotérmicas, relación que se muestra en la ecuación 12 ^[4], razón por la cual la química de activación de la misma, aunque es muy estudiada, es poco desarrollada.

Ec.12

Desde hace algunos años, se ha venido trabajando en diferentes rutas de activación de la molécula de dióxido de carbono tales como la reducción química, reducción fotoelectroquímica^[17], reducción

bioelectroquímica ^[17], reducción fotoquímica ^[18] y reducción electroquímica ^[19-49], entre otras. Dichas investigaciones tienen como visión general estudiar los desafíos globales y las consideraciones estratégicas para el control, la conversión y la utilización del dióxido de carbono. En particular, en casi todos estos sistemas se ha trabajado con el objetivo de coordinar a la molécula de dióxido de carbono con un centro de metal de transición de un complejo organometálico, con el propósito de disminuir la energía de activación y acelerar la velocidad de las reacciones. La formación de un complejo de metal de transición-dióxido de carbono a través de una coordinación directa, es una de las formas más poderosas para inducir a la molécula de dióxido de carbono a someterse a reacciones químicas ^[49]. Las vías más destacadas para la transformación del dióxido de carbono a sustancias de mayor valor agregado son la reducción química y la reducción electroquímica, sin embargo, aunque la reducción vía química presenta mayor rendimiento, tiene el inconveniente de que se requieren condiciones drásticas tales como altas temperaturas y presiones, además del frecuente uso de catalizadores de alto costo. Bajo estas consideraciones la electroquímica juega un papel importante en estos estudios.

La molécula de dióxido de carbono puede interactuar con un centro metálico de un complejo organometálico de distintas maneras (figura 4), debido a que los átomos que la componen presentan diferencias entre sus electronegatividades y en consecuencia, el carbón puede ser descrito como el centro electrofílico y los oxígenos como los centros nucleofílicos de dicha molécula. Además, el dióxido de carbono posee dos enlaces π equivalentes que pueden jugar un papel fundamental al momento de enlazarse con metales de transición ^[49,50]. Debido a la importancia que tienen los catalizadores en muchos procesos químicos e industriales, distintos grupos de investigación han empleado complejos organometálicos para llevar a cabo la oxidación o reducción de diferentes moléculas orgánicas. Por su parte, el metal dentro del complejo organometálico puede adquirir estados de oxidación atípicos, que son estabilizados por el sistema macrocíclico permitiendo que dicho centro metálico pueda donar densidad electrónica, favoreciendo así a interacciones particulares con el dióxido de carbono.

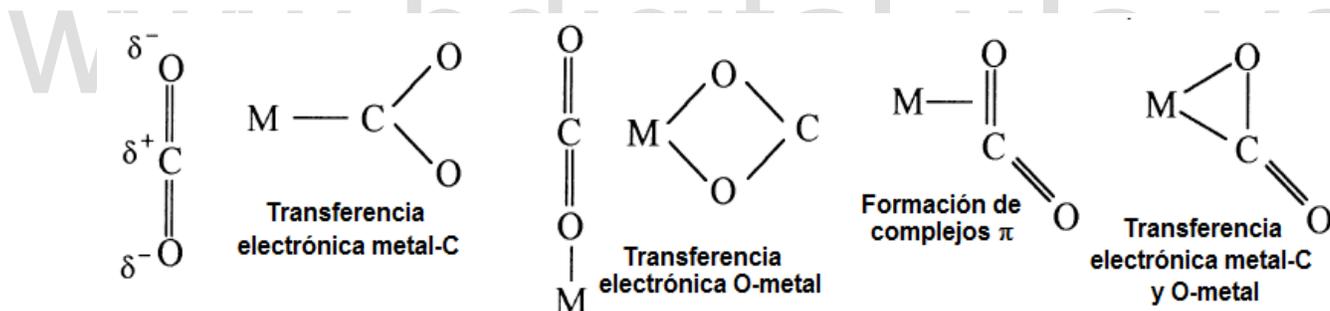


Figura 4- Interacciones del dióxido de carbono con centros metálicos de complejos organometálicos. Relación 1:1 metal-dióxido de carbono. ^[48]

I.3. Importancia de la electrocatálisis. ^[51,52]

Existen muchas reacciones químicas que aunque son termodinámicamente estables, poseen una cinética muy lenta. Por esta razón se emplean compuestos que añadidos en cantidades muy pequeñas permiten llevar a cabo estas reacciones, facilitándoles el camino de reacción y en muchos casos generando selectividad en la obtención de productos. Este proceso mediante el cual se aumenta la velocidad de una reacción química se denomina catálisis y a la sustancia responsable del fenómeno se le conoce como catalizador.

El término electrocatálisis está asociado a una forma de catálisis basada en la transferencia de electrones donde se involucra a una superficie electródica. La electrocatálisis permite obtener reacciones con alta densidad de corriente de intercambio. Las catálisis de reacciones electródicas pueden darse de manera homogénea como se muestra en la figura 5a, cuando el catalizador se encuentra disuelto en el medio electrolítico y es a través de él que se lleva a cabo el intercambio de

electrones tanto con el electrodo como con el sustrato. En el caso de la electrocatálisis heterogénea (figura 5b), el intercambio electrónico se da directamente en el electrodo, gracias ya sea a la presencia de especies que estén fijadas a la superficie del mismo o a la naturaleza propia del material electródico. La importancia del uso de electrocatalizadores en la reducción del dióxido de carbono radica en el hecho de que al emplear estos compuestos se disminuye el sobrepotencial para que se lleve a cabo la reacción de interés.

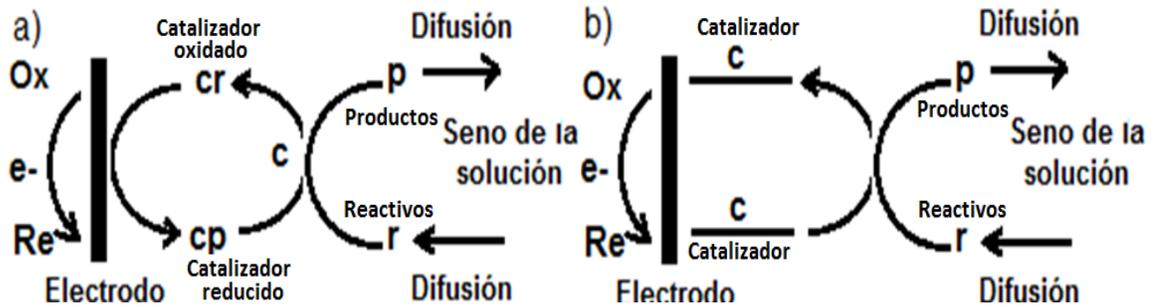


Figura 5- Catálisis homogénea (a) y Catálisis heterogénea (b) ^[45].

En esta investigación empleamos una catálisis de tipo homogénea para llevar a cabo la reducción electroquímica del dióxido de carbono, donde el catalizador es la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto(II).

I.4. Reducción electroquímica del dióxido de carbono.

La exploración de opciones que favorezcan la disminución de dióxido de carbono en la atmósfera, generando productos de mayor valor agregado a partir de su reducción, cataloga a la vía electroquímica como una ruta interesante, la cual ha sido ampliamente estudiada ^[20,49]. Como se ha mencionado anteriormente, la reducción electroquímica del dióxido de carbono no ocurre de manera sencilla y adicionalmente, esta reacción compite con la reacción de evolución de hidrógeno, lo que genera una baja eficiencia de la reacción ^[19]. Para llevar a cabo la reducción del dióxido de carbono vía electroquímica, se han utilizado diferentes materiales electródicos, solventes, electrolitos soporte y celdas, todas estas variables en búsqueda de reducir los altos sobrepotenciales característicos de este proceso y un aumento de las eficiencias faradáicas.

A pesar de la poca reactividad del dióxido de carbono para su reducción, una variedad de productos de interés comercial pueden ser obtenidos, donde la accesibilidad termodinámica para la activación de la molécula de dióxido de carbono tiene una fuerte influencia sobre la naturaleza del producto de reacción, así, el número de electrones que participan en el proceso de reducción juega un papel muy importante. En la tabla 2 se muestran los potenciales reportados versus un electrodo estándar de hidrógeno (SHE), en solución acuosa, para la obtención de productos de reducción del dióxido de carbono que involucran a dos, cuatro, seis y ocho electrones (ecuaciones 14-19). Como se observa, el potencial redox se hace cada vez menos negativo a medida de que el requerimiento de electrones sea mayor como se explica con los ejemplos ^[20,50].

Tabla 2- Potenciales estándar asociados a la obtención de productos de reducción del dióxido de carbono ^[20,50].

	(0,000V)	Ec.13
	(-0,475V)	Ec.14
	(-0,199V)	Ec.15
	(-0,103V)	Ec.16
	(-0,071V)	Ec.17
	(+0,030V)	Ec.18
	(+0,169V)	Ec.19

Experimentalmente, se tiene que los potenciales para la obtención de productos a partir de la reducción del dióxido de carbono son más negativos que los valores teóricos reportados y esto sucede debido a que la reducción del primer electrón se produce a un potencial de -1,90 V (vs. SHE), (ecuación 20), ocasionando una desorganización en la linealidad de la molécula. Este cambio estructural da origen a un muy lento ritmo de interconversión para la cupla (tabla 3), por lo que la formación de este anión radical se considera el paso determinante de la reacción (ecuaciones 20 y 21). De este modo, las reacciones de reducción del dióxido de carbono son particularmente difíciles de catalizar selectivamente ya que no sólo implican transferencias multielectrónicas y a menudo se acoplan con pasos químicos tales como protonación, sino que además también pueden haber numerosas vías de reacción que compitan dando lugar a una variedad y distribución de productos ^[21,50].

Tabla 3- Potenciales estándar asociados a la formación del radical anión en la reducción del dióxido de carbono ^[4].

	(-1,90 V)	Ec.20
	(-1,2 V)	Ec.21

Se han llevado a cabo estudios ^[22,25] en los que se emplean diferentes cátodos metálicos, a diferentes condiciones de trabajo (presión, temperatura y medio electrolítico) con el objetivo de mejorar la reducción electroquímica del dióxido de carbono.

Los estudios electroquímicos en medio acuoso, realizados por Hory y colaboradores ^[22] utilizando diferentes electrodos metálicos, permitieron clasificar a estos metales, en dos grupos según el producto principal de reacción: los que generan monóxido de carbono (Cu, Au, Ag, Zn, Pd, Ga, Ni, y Pt) y aquellos cuya selectividad se orienta hacia la producción de formiato (Pb, Hg, In, Sn, Cd, Tl). Igualmente empleando electrodos de Au, Ag y Cu modificados por deposición de metales se encontró que la selectividad hacia la obtención de monóxido de carbono se ve favorecida en el siguiente orden Au > Ag > Cu > Zn > Cd > Sn > In > Pb > Tl > Hg.

Estudios de la actividad catalítica para la reducción electroquímica de dióxido de carbono en solución acuosa a presiones de 1 atm y 30 atm, empleando varios electrodos metálicos ^[23] demuestran que a 1

atm.de presión, los principales productos en electrodos de Ag, Au, Zn, In y Pb son ácido fórmico y monóxido de carbono. Por su parte, para metales como Fe, Co, Rh, Ni, Pd y Pt, a 1 atm de presión la evolución de hidrógeno es la reacción predominante, mientras que los principales productos de reducción a 30 atm de presión para este grupo de metales son también ácido fórmico y monóxido de carbono. Los autores reportan un incremento en la densidad de corriente con el aumento de la presión.

Saeki y colaboradores ^[24] estudiaron la reducción electroquímica del dióxido de carbono empleando un sistema de metanol más dióxido de carbono con electrodos metálicos de Ti, W, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, Sn y Pb y compararon el comportamiento catalítico en este sistema con resultados obtenidos en medio acuoso, reportando que los productos de reducción del dióxido de carbono fueron monóxido de carbono, metano, etano y formato de metilo. La producción de formiato en el sistema metanol más dióxido de carbono fue más eficiente en el sistema acuoso para la mayoría de los metales, a excepción de los electrodos de Sn y Pb, donde la formación de monóxido de carbono fue la más favorecida a pesar de que también se obtuvo formiato. Al utilizar los electrodos de Ag, Zn y Pd se obtuvo principalmente monóxido de carbono y para el caso de los electrodos de W, Ti y Pt, la reducción del dióxido de carbono no fue exitosa.

Un estudio realizado por Innocent y colaboradores ^[25] señala que en la reducción electroquímica del dióxido de carbono empleando un electrodo de Pb en solución acuosa, se obtiene formiato como producto principal, con una eficiencia faradámica de 65% a 90%. Estudios realizados por voltametría cíclica que se llevaron a cabo en una celda de dos compartimientos, separadas por una membrana de intercambio (Nafion 423), empleando una placa de plomo como electrodo de trabajo y como contraelectrodo una placa anódica de platino y titanio, revelaron que el proceso de reducción de dióxido de carbono resulta más eficiente con un valor de pH de 8,6. Adicionalmente, reportaron que la temperatura de trabajo desempeñó un papel clave en la reacción de hidrogenación del dióxido de carbono para la generación de formiato en medio acuoso.

Por su parte, la mayoría de los complejos organometálicos también son considerados catalizadores redox activos ^[26, 27]. Numerosos estudios se han llevado a cabo, orientados hacia la preparación y uso de catalizadores moleculares de diferentes complejos organometálicos basados en compuestos aza ^[32, 36], porfirinas ^[40, 47], ftalocianinas ^[31-33, 37, 38] y compuestos salen ^[29], entre otros; los cuales han demostrado ser útiles para la reducción electroquímica del dióxido de carbono.

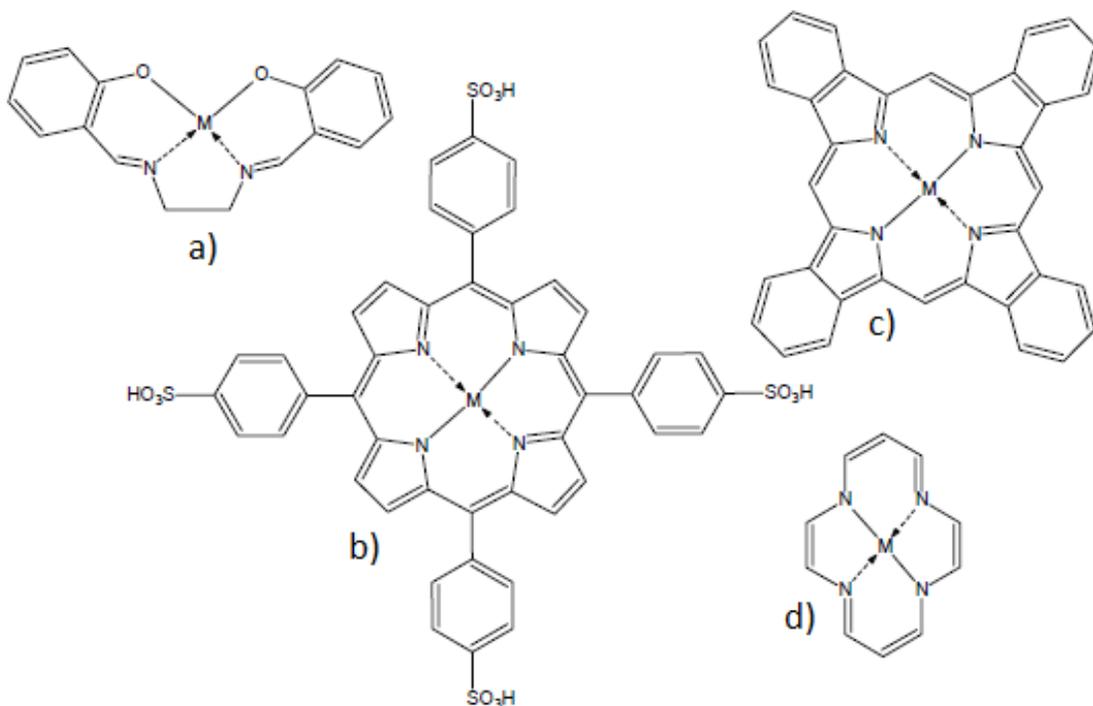


Figura 6- a) Compuestos salen(b) Porphirinas, (c) Ftalocianinas y (d) Compuestos aza.

La importancia del uso de estos complejos radica en el hecho de que la interacción de los centros metálicos presentes en los complejos con la molécula de dióxido de carbono, favorece la disminución de los potenciales asociados a la reacción. La reducción electroquímica del dióxido de carbono con complejos organometálicos permite la modificación estructural de dicha molécula a un estado más reactivo que favorece la obtención de sustancias orgánicas de mayor valor agregado a partir de una fuente económica. Otro aspecto importante es que esto puede realizarse en condiciones moderadas de presión y temperatura.

Los metales más utilizados en estos catalizadores moleculares son los que se encuentran en la primera serie de transición. En el caso particular de las porfirinas, se usan estos metales principalmente debido a que el tamaño que presentan favorece su inserción en el anillo central. Por otra parte, estos macrociclos generalmente forman complejos plano cuadrado con los centros metálicos; lo cual permite que las posiciones axiales de los complejos interaccionen con la especie electroactiva, facilitando los procesos redox de moléculas que tengan electrones libres para donar al metal (en el caso de los metales divalentes)^[45]. Entre los estudios reportados relacionados con la reacción de reducción electroquímica del dióxido de carbono empleando complejos organometálicos como catalizadores tenemos:

El trabajo de Hawecker y colaboradores^[28], estos autores reportaron que un complejo de renio $(\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Cl})$ el cual es catalizador para la reducción fotoquímica del dióxido de carbono, también se comporta como un catalizador homogéneo, altamente activo para la reducción del dióxido de carbono, vía electroquímica. Los estudios electroquímicos fueron realizados aplicando un potencial constante de -1.25V (vs NHE) durante 14 h a 25°C en un electrodo de carbón vítreo en un medio electrolítico de dimetilformamida/agua (9:1). La producción de monóxido de carbono se llevó a cabo de manera selectiva con una eficiencia de corriente de 98%. Ellos reportan que la estabilidad del complejo de renio es alta ya que el mismo fue sometido a 300 ciclos catalíticos sin pérdida de actividad. Por otro lado, Sullivan y colaboradores^[29] analizaron la actividad electrocatalítica en solución, de un complejo de renio similar y sus derivados, empleando hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0,1 M como electrolito soporte en acetonitrilo y un disco de platino como electrodo de trabajo. Los autores proponen dos vías independientes para la reducción electrocatalítica de dióxido de carbono a monóxido de carbono: una implica una reducción inicial con la transferencia de un solo electrón y la otra, una reducción con la transferencia de dos electrones en un solo paso. Ellos atribuyen estos fenómenos a la distribución de carga dentro de los complejos.

Beley y colaboradores,^[30] reportaron que el complejo Níquel(II)-Cyclam muestra gran selectividad para la reducción electroquímica del dióxido de carbono a monóxido de carbono en medio acuoso, reportando rendimientos farádicos elevados. La estabilidad del sistema fue chequeada realizando electrólisis a tiempos largos, donde luego de la aplicación de numerosos ciclos catalíticos, no se produce la desactivación del electrodo. En ausencia del electrocatalizador sólo se detecta hidrógeno. Los autores sugieren que el tamaño del ligando cyclam y la presencia de grupos aminos secundarios (NH) favorecen la catálisis en el sistema.

Meshitsuka y colaboradores,^[31] reportaron la reducción del dióxido de carbono empleando electrodos de grafito impregnados con ftalocianinas metálicas. Complejos de Fe, Cu, Mn, Ni, Pd, Co fueron estudiados, encontrando que uno de los más activos para la reducción de dióxido de carbono fue la ftalocianina de cobalto.

Estudios de la reducción electroquímica indirecta del dióxido de carbono^[32] utilizando complejos tetraazamacrocíclicos de cobalto muestran una alta actividad catalítica, los autores sugieren un mecanismo que implica la reducción inicial del complejo metálico y su posterior reacción con dióxido de carbono. Los sistemas de disolventes utilizados fueron o bien una mezcla acetonitrilo/agua o solamente agua, empleando nitrato de potasio 0,1 M como electrolito soporte. El producto mayoritario de reacción fue monóxido de carbono, con una eficiencia en corriente entre 90 y 96%.

Lieber y Lewis,^[33] estudiaron la reducción electroquímica del dióxido de carbono en soluciones acuosas, empleando electrodos de grafito pirolítico y de carbón, modificados con ftalocianinas de cobalto. La facilidad de la reducción del complejo permite que la transformación del dióxido de carbono se lleve a cabo a bajos potenciales y con altas densidades de corriente. Esencialmente, en este caso, el único producto obtenido fue monóxido de carbono. Por el contrario, al emplear la ftalocianina de cobalto en solución y no sobre el electrodo, se obtiene poca estabilidad y baja eficiencia catalítica. Cuando se trabaja a potenciales de -0,95 a 1,2 V vs un electrodo de calomel saturado, la reacción catalítica con electrodos modificados con ftalocianinas de cobalto Co(Pc) en soluciones de dióxido de carbono/agua, dan un 55-60% de formación de monóxido de carbono y un 30-35% para la formación de hidrógeno, lo que implica una eficiencia general de 90-95%.

Estudios realizados en mezclas agua-acetonitrilo ^[27] muestran que algunos complejos planos cuadrados de cobalto (tipo salen) en solución, catalizan la reducción del dióxido de carbono, dando como producto mayoritario monóxido de carbono, aunque también reportan bicarbonato pero en menor proporción.

Furuya y Matsui,^[34] reportan que ftalocianinas metálicas soportadas sobre electrodos de difusión de gas de carbón poroso son muy eficientes como electrocatalizadores para la reducción electroquímica de dióxido de carbono, produciendo monóxido de carbono, ácido fórmico y metano. Ellos atribuyen que la eficiencia en corriente de los productos de electrólisis depende fuertemente de la naturaleza del metal central coordinado al complejo. Las ftalocianinas de cobalto y níquel muestran una eficiencia de corriente de casi el 100%, donde el monóxido de carbono es el producto principal de la reacción.

Arana y colaboradores,^[35] mostraron que una amplia variedad de complejos terdentados de metales de la primera serie de transición son activos para la reducción electroquímica del dióxido de carbono. La actividad electrocatalítica de estos complejos metálicos se evaluó mediante voltametría utilizando un electrodo de platino como electrodo de trabajo, N,N-dimetilformamida como disolvente y perclorato de tetrabutilamonio 0,1 M como electrolito soporte. Para el complejo terdentado de cobalto se reporta que el producto principal de reacción fue ácido fórmico con una eficiencia de corriente de aproximadamente 60%. Otros productos obtenidos incluyen monóxido de carbono, metanol y metano.

Costamagna y colaboradores,^[36] reportaron la reducción electroquímica del dióxido de carbono empleando complejos hexaazamacrocíclicos de cobalto en N,N-dimetilformamida en solución (0,1 mM), los estudios voltamétricos fueron realizados a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) utilizando un disco de carbón vítreo como electrodo de trabajo. Ellos reportan un incremento en intensidad de corriente 4,8 veces mayor en la reacción de reducción del dióxido de carbono en relación al blanco, así como, una disminución en los potenciales de reducción desde -0,81 V hasta -0,75V (vs. SCE) lo que indica que los procesos de transferencia de carga son favorecidos termodinámicamente.

Vasudevan y colaboradores,^[37] reportan que empleando ftalocianinas metálicas (Co, Ni, Fe, Pd), la eficiencia de corriente y la distribución de los productos de electrólisis dependen del potencial aplicado, el pH del electrolito, el tipo de sustrato y la naturaleza del centro metálico coordinado. De este grupo se encontró que la ftalocianina de cobalto es la más activa para la reducción del dióxido de carbono. Cuando se utiliza bicarbonato de potasio como electrolito soporte los complejos CoPC, NiPC, FePC y PdPC dan como principal producto de electrólisis monóxido de carbono. Al utilizar sales de amonio cuaternario como electrolito soporte, usando electrodos de carbono impregnados con CoPC se obtiene oxalato y glicolato como productos de reacción. Cuando se trabaja en medio ácido, para el caso de la CoPC en solución, los productos principales son monóxido de carbono e hidrógeno y finalmente, la CoPC impregnada sobre electrodos de difusión de gas, inmersa en electrolitos acuosos, generan pequeñas cantidades de oxalato y formato. Los autores reportan que en la ftalocianina Co(II)Pc, el ión metálico es el centro activo que se reduce a cobalto (I).

Isaacs y colaboradores,^[38] estudiaron la reducción electroquímica del dióxido de carbono sobre electrodos de carbón vítreo reticulado, catalizada con complejos de cobalto, níquel y cobre (II) con ligandos hexamacrocíclicos en solución, empleando dimetilformamida como solvente y perclorato

detetrabutilamonio como electrolito soporte. Los resultados muestran que el centro de metal en su estado de oxidación más bajo, es decir, M(I), es el sitio activo. El centro metálico es oxidado a M(II) en presencia de dióxido de carbono con la formación de un aducto entre este y el dióxido de carbono. Posteriormente, una nueva transferencia de electrones, regenera el catalizador produciendo monóxido de carbono y ácido fórmico. Ellos proponen la existencia de una interacción entre este complejo y el dióxido de carbono la cual es explicada en términos de un comportamiento ácido/base entre los átomos de nitrógeno en puente del macrociclo y la molécula reactante, en donde los átomos de nitrógeno actúan como nucleófilos y el carbono del dióxido de carbono actúa como electrófilo.

Isaacs y colaboradores,^[39] estudiaron también la reducción electroquímica de dióxido de carbono sobre un electrodo de carbón vítreo modificado, empleando aminofalocianinas poliméricas de Co, Ni y Fe en medio acuoso, y su comportamiento fue comparado con el comportamiento de su ligando polimérico libre correspondiente. Se encontró que el polímero de cobalto resultó ser el catalizador más selectivo, dando como único producto de reacción, ácido fórmico. Ellos sugieren que la naturaleza química del centro metálico del catalizador es el factor más importante en la reducción electroquímica del dióxido de carbono y sus productos.

Xi-Zhang y colaboradores,^[40] estudiaron la reducción electroquímica del dióxido de carbono en medio acuoso utilizando la tetraquis(4-trimetilamoniofenil)porfirina de cobalto como electrocatalizador en solución, trabajando a diferentes presiones con electrodos metálicos de In, Sn, Pb y Pb-Hg. Como principal producto de reacción reportan monóxido de carbono y en más pequeñas cantidades ácido fórmico. Adicionalmente los autores reportan que un aumento de la presión generó un mayor rendimiento de la corriente. El potencial de electrólisis fue de -1.2 V, dando una eficiencia de corriente de 94% y esto se alcanzó en el sistema en que se empleó como electrodo de trabajo un electrodo de Pb y como electrolito soporte una solución 0,5 M de bicarbonato de sodio/hidróxido de sodio.

En otro trabajo, reportado por Xi-Zhang y colaboradores,^[41] se estudió la actividad catalítica en la reducción electroquímica del dióxido de carbono de algunos compuestos insolubles en medio acuoso (tetrafenilporfirina de cobalto, manganeso, hierro y níquel y la tetra-(dimetilnilin)porfirina de cobalto), así como de algunos compuestos de coordinación solubles en agua tales como la iodo-tetraquis(4-trimetilnilin)porfirina de manganeso, hierro, paladio y rhodio. Los mayores rendimientos en corriente, a un potencial de -1.4 V (vs SCE), se alcanzaron para los sistemas con tetrafenilporfirina de Co con un 64%, tetra-(dimetilnilin) porfirina de cobalto con un 76% y para la iodo tetraquis-(4-trimetilnilin) porfirina de Fe con un 98%.

Atoguchi y colaboradores,^[42] estudiaron la actividad catalítica de un electrodo de carbón vítreo modificado con piridina y tetrafenilporfirina de cobalto (II) para la reducción electroquímica del dióxido de carbono en buffer fosfato. Los resultados indicaron que al realizar las electrólisis a -1.1 V vs SCE, el electrodo modificado presenta una gran actividad catalítica la cual se manifiesta con una eficiencia en corriente de 92%.

Magdesieva y colaboradores,^[43] demostraron que porfirinas y falocianinas de cobalto y otros metales de transición adsorbidos sobre soportes nanoporosos de fibra de carbón activado son catalizadores eficaces para la reducción electroquímica del dióxido de carbono. Ellos emplearon electrodos de difusión de gas, y reportaron como producto principal el monóxido de carbono, con una eficiencia en corriente de hasta 70%.

Riquelme y colaboradores,^[44] estudiaron la reducción electroquímica del dióxido de carbono, empleando un electrodo de carbón vítreo modificado con un complejo de tetra-3-aminofenilporfirina de cobalto, empleando dimetilformamida como solvente y perclorato de tetrabutilamonio 0,1 M como electrolito soporte. Se encontró que el electrodo modificado con el complejo polimérico cataliza efectivamente la reducción de dióxido de carbono, dando monóxido de carbono y ácido fórmico como productos. Los autores proponen un mecanismo de reacción donde el responsable de la catálisis, es el par redox Co(II)/Co(I), siendo el paso lento el proceso en el que ocurre la primera transferencia electrónica, es decir, cuando se forma el Co(I). La modificación del electrodo con el complejo monomérico, no cataliza la reacción, ellos atribuyen este resultado a la poca estabilidad del electrodo.

Desde el año 2006, en el Laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Ciencias (ULA) se viene desarrollando una línea de investigación relacionada con la reducción electroquímica del dióxido de carbono ^[45-48], empleando catalizadores moleculares derivados de núcleos porfirínicos, basándose en el hecho de que entre los complejos metálicos, las metaloporfirinas muestran un importante rol catalizador en la reacción de reducción de dióxido de carbono. La donación de electrones sigma de los cuatro átomos de nitrógeno centrales hacia el metal ubicado en el centro de la estructura, proporciona una alta estabilidad a los complejos formados, modificando los potenciales redox del centro metálico, con tendencia a la estabilización de estados de oxidación irregulares o atípicos, los cuales favorecen la reducción del dióxido de carbono. Las metaloporfirinas ofrecen la posibilidad de combinar la transferencia electrónica con la química redox de sus ligandos, aportando estabilidad a sus productos de óxido-reducción que de otra forma serían altamente energéticos. El anillo macrocíclico de las metaloporfirinas representa, incluso en los sistemas biológicos, una de las estructuras más importantes de transporte electrónico ^[16].

Orozco y colaboradores ^[46] utilizaron un electrodo de carbón vítreo modificado químicamente con la cloruro de meso-tetrafenilporfirina de hierro (III) para estudiar el comportamiento electroquímico redox del dióxido de carbono. Ellos reportan que la metaloporfirina cataliza la reacción de reducción de esta molécula, los productos asociados a su reducción fueron monóxido de carbono y ácido fórmico. En otras investigaciones se estudió la actividad catalítica de la meso-tetra(p-sulfonatofenil)porfirina de hierro ^[45] y zinc ^[47] empleando buffer sulfato. En el caso particular de la porfirina de hierro los autores reportan que el dióxido de carbono es reducido electroquímicamente en dos pasos consecutivos: en el primer paso sugieren la pérdida de la linealidad de la molécula y en el segundo paso, la formación de una especie de tipo formiato. Por otra parte, en los estudios con la porfirina de Zn y un exceso de Zn en solución, los autores reportan que en ambos sistemas el catalizador bloquea el electrodo de carbón vítreo y que la metaloporfirina requiere un periodo de activación para poder llevar a cabo la reducción del dióxido de carbono. Adicionalmente, reportan la existencia de un posible efecto sinérgico entre el zinc acuoso, zinc depositado y la metaloporfirina, en la reducción del dióxido de carbono. Medina y colaboradores ^[48] estudiaron el efecto electrocatalítico del cobre (II) y de la metaloporfirina de cobre (II) en la reducción electroquímica de dióxido de carbono, ellos reportan que la reacción de reducción electroquímica del dióxido de carbono involucra una cinética lenta, señalan que a potenciales catódicos ocurre desmetalización de la metaloporfirina de cobre. Sin embargo, el cobre electrodepositado sobre el electrodo de carbón vítreo es electrocatalítico para la reducción electroquímica de dióxido de carbono. Como productos de electrorreducción del dióxido de carbono reportaron monóxido de carbono, metano, etileno, etano y propeno.

I.5. Porfirinas y metaloporfirinas. ^[53-55]

Las porfirinas son compuestos macrocíclicos que conforman algunos grupos prostéticos de un gran número de moléculas biológicas. Generalmente son variaciones de la porfina, dado que poseen el esqueleto de esta pero con la diferencia de que tienen sustituciones de diferentes grupos en cualquiera de las posiciones periféricas.

La estructura básica de una porfirina (figura 7) se compone de cuatro subunidades de anillos pirrólicos que se encuentran enlazados por enlaces metínicos. Su núcleo posee un sistema de 22 electrones de los cuales 18 conforman un sistema conjugado que le proporciona una alta estabilidad a la molécula, sin permitirle cambiar fácilmente su conformación espacial.

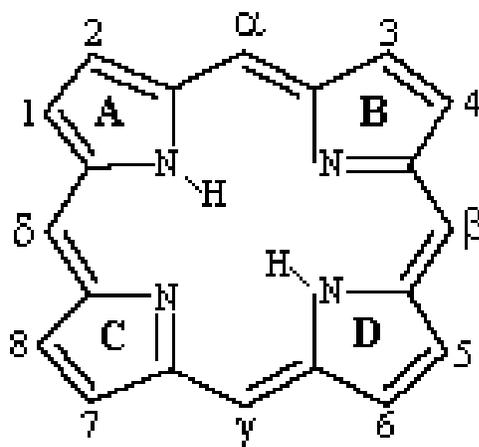


Figura 7- Estructura básica de la porfirina.^[53]

Ciertas porfirinas participan en algunas funciones vitales de los organismos vivos. Un ejemplo muy conocido es la clorofila presente en las plantas y bacterias fotosintetizadoras, así como también pueden encontrarse en los compuestos del transporte de oxígeno de la sangre de mamíferos, específicamente en el grupo hemo de la hemoglobina, que consiste en una molécula en forma de anillo que contiene como núcleo un átomo de hierro con capacidad de unirse al oxígeno. La cianocobalamina o vitamina B₁₂, es por su parte un importante complejo hexacoordinado de cobalto.

Estos compuestos macrocíclicos han sido extensamente estudiados con el fin de lograr imitar sus funciones enzimáticas. De este modo se han obtenido metaloporfirinas sintéticas que han sido preparadas para exponerlas a la unión con el oxígeno, similar al proceso bioquímico asociado con el grupo hemo.

Hans Fischer estableció una nomenclatura para las porfirinas, mostrada en la figura 7, en la cual los 4 anillos pirrólicos se diferencian a través de las letras A, B, C, D, mientras que los puentes metinos o “meso” se identifican con las letras griegas α , β , γ , δ . Finalmente, las posiciones periféricas de los anillos se numeran del 1 al 8.

Estudios de espectroscopia infrarroja de las porfirinas han demostrado que los hidrógenos correspondientes a los grupos N-H del anillo pueden formar diferentes tautómeros debido a la resonancia en el ciclo, de manera que estos poseen un enlace de tipo intramolecular. Por su parte, los avances en estudios de rayos X indican que la forma más estable del anillo porfirínico es cuando los hidrógenos se encuentran formando enlace con los nitrógenos opuestos para así no penetrar la esfera de Van Der Waals de cada uno.

La extensa conjugación de estos sistemas conlleva a la absorción de la luz visible, por lo que la mayoría de las porfirinas y metaloporfirinas son de color intenso, generalmente de color rojo oscuro o púrpura. Las porfirinas exhiben absorción característica en la región visible y además poseen propiedades de fluorescencia que los hacen útiles como fotosensibilizadores. La porfirina sin metalizar registra una absorción intensa alrededor de 400 nm, conocida como banda Soret y cuatro bandas, designadas I, II, III y IV entre 500 y 650 nm, denominadas bandas Q, como se muestra en la figura 8. La intensidad y las posiciones exactas de los picos dependen del disolvente, así como de la concentración.

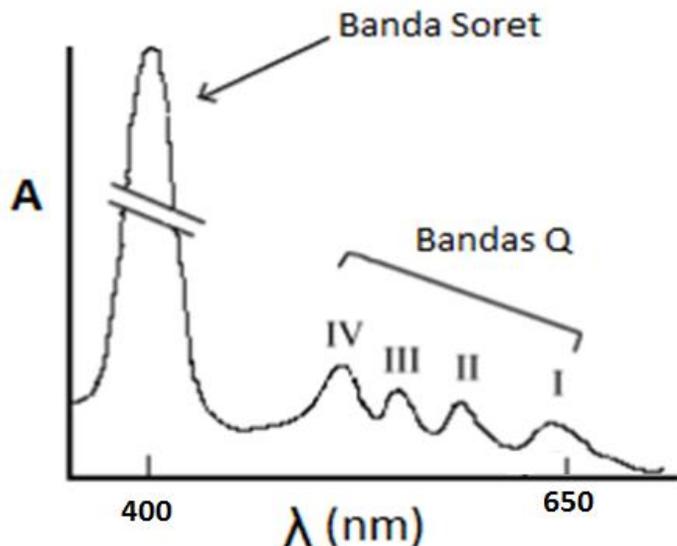


Figura 8- Espectros típicos de absorción de una porfirina en el UV-Vis.^[55]

De acuerdo a la intensidad relativa de las bandas Q de las porfirinas, estas se han clasificado en cuatro tipos: etio, rhodo, oxorhodo y phyllo, tal como se muestran en la figura 9. Algunos autores han atribuido esta diferencia en los espectros en base a las perturbaciones de los niveles electrónicos causadas por sus sustituyentes periféricos.

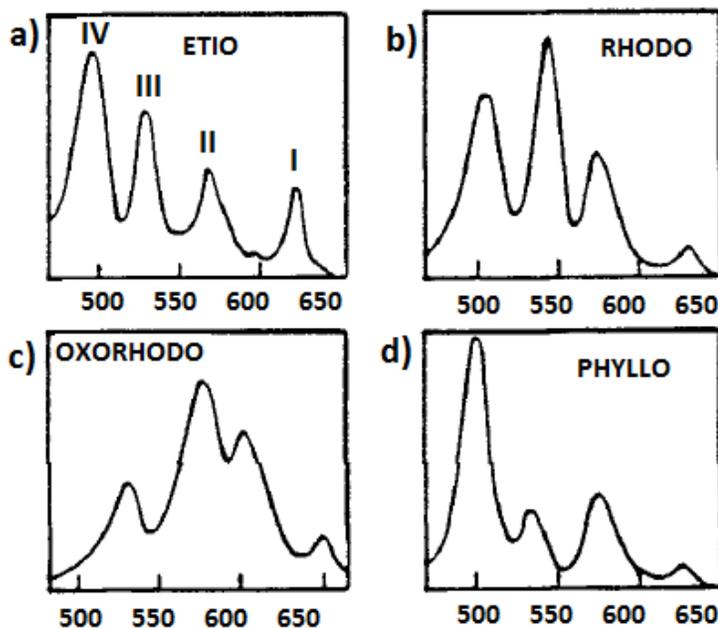


Figura 9- Espectros típicos de absorción de porfirinas en el UV-Vis, acercamiento en las bandas Q. (a) Tipo etio, (b) Tipo rhodo, (c) Tipo oxorhodo, (d) Tipo phyllo.^[53]

Porfirina tipo etio: su espectro UV-Vis se caracteriza por tener un orden en las intensidades de las bandas de forma $IV > III > II > I$. En las porfirinas tipo etio seis o más posiciones β -pirrónicas tienen sustituyentes alquilo, con las otras dos posiciones no sustituidas, independientemente de las orientaciones relativas de los sustituyentes. Además de los isómeros de las etioporfirinas, la mayoría de las porfirinas de origen natural tales como las copro-, uro-, hemato-, proto y deuteroporfirinas exhiben este tipo de espectros.

Porfirina tipo rhodo: se da cuando un grupo fuertemente aceptor de electrones (por ejemplo, formilo, acetilo o carboxilo) se conjuga con el anillo de la porfirina provocando que la banda III sea más intensa que la banda IV, resultando espectros tipo (III> IV> II> I) llamadas rhodoporfirinas. Además, esto produce un desplazamiento batocrómico de todas las bandas en el espectro.

Porfirina tipo oxorhodo: este patrón espectral es característico de porfirinas que tienen dos grupos aceptores de electrones diagonalmente opuestos en los anillos de pirrol. En este tipo de espectros las intensidades de absorción máxima siguen el orden III> II> IV> I.

Porfirina tipo phyllo: esta porfirina presenta un patrón espectral de tipo IV> II> III > I y es llamada también phylloporfirina. Esta se distingue de la porfirina tipo etio porque las bandas I y III son menos intensas. Una única sustitución meso-alquilo y cuatro o más posiciones β-pirrólicas no sustituidas comprenden los dos patrones de sustitución en la periferia para un espectro tipo phyllo.

Dado que estos compuestos tienen alto peso molecular y baja volatilidad, las separaciones de porfirinas por métodos clásicos, son generalmente más difíciles. Sin embargo, debido al color inherente y propiedades de fluorescencia de las porfirinas, los métodos cromatográficos son los más adecuados para su purificación. Cabe destacar que, dado que las porfirinas pueden someterse a fotodegradación, los experimentos cromatográficos se deben realizar en la oscuridad o en condiciones de luz tenue, por lo menos hasta que se conozca la fotosensibilidad de la muestra.

Los cuatro átomos de nitrógeno de la porfirina se encuentran dispuestos de manera ideal para formar quelatos con cationes metálicos, donde el anillo puede acomodar fácilmente al metal cuyo radio iónico sea menor que 2,01 Å. Por esta razón las porfirinas forman con facilidad complejos con muchos metales, principalmente los metales divalentes de la primera serie de transición, los cuales sustituyen fácilmente los hidrógenos de la porfirina libregenerando las metaloporfirinas.

Las metaloporfirinas son derivados de las porfirinas que tienen un metal coordinado con al menos uno de los nitrógenos pirrólicos del anillo como se muestra en la figura 10. Generalmente el metal catiónico tomará los electrones que compartían los nitrógenos con los hidrógenos, quedando unido a través de los electrones, y con el otro par de nitrógenos mediante el par libre de electrones que poseen en su última capa. La coordinación de las porfirinas con el metal da como resultado una estructura plana cuadrada.

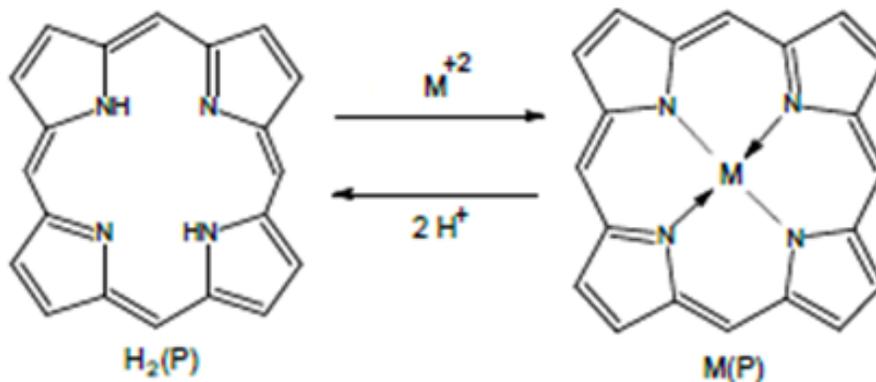


Figura 10- Metalización de la porfirina.^[19]

En general, la metalización de la porfirina puede entenderse como la interacción del dianión porfirínico generado por la eliminación de los dos protones de los enlaces N-H del anillo con un dicatión metálico. Este dianión actúa como un ligando tetradentado en el que la carga negativa se encuentra deslocalizada alrededor del sistema π del anillo porfirínico.

La mejor manera de monitorizar la inserción de metal en la porfirina es mediante espectroscopia UV-Vis. En el proceso de metalización el espectro cambia de uno de cuatro bandas Q a uno con dos bandas, designadas α y β, localizadas entre 500 y 650 nm, mientras que la banda Soret permanece

alrededor de 400 nm. Esto se debe al cambio en la simetría desde D_{2h} a D_{4h} del anillo conjugado. Las intensidades relativas de las bandas α y β permiten dar una tendencia a la estabilidad de una metaloporfirina. En algunos casos las metaloporfirinas estables presentan una relación $\alpha > \beta$, mientras que en las menos estables la relación disminuye e incluso puede invertirse (figura 11).

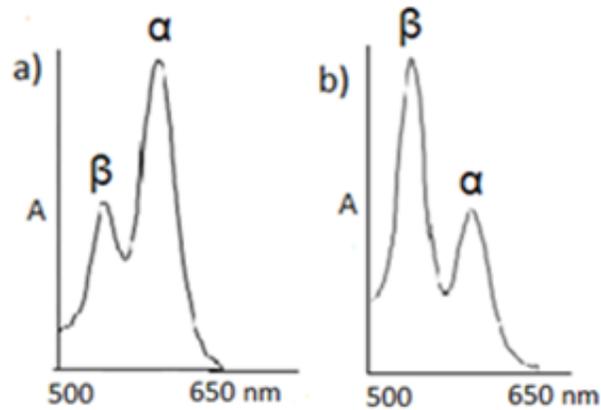


Figura 11-Espectros típicos de absorción de metaloporfirinas en el UV-Vis, acercamiento en las bandas Q. a) Metaloporfirinas estables b) Metaloporfirinas inestables.^[54]

En este trabajo nos hemos planteado realizar la reducción electroquímica del dióxido de carbono empleando como catalizador a la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto, ya que tal como lo indica la bibliografía, al utilizar cobalto como centro activo, la mayoría de los complejos metálicos catalizan la reducción electroquímica del dióxido de carbono con eficiencias de corriente relativamente altas.

Adicionalmente se propone emplear un medio ácido que además de favorecer a la mayor disponibilidad de dióxido de carbono en solución, también pueda suministrar los protones requeridos en la reacción de interés para la obtención de productos hidrogenados.

CAPITULO II

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

II.1. Hipótesis.

Ciertos compuestos macrocíclicos con metales de transición, soportados sobre electrodos o en solución, han demostrado actividad catalítica en la reducción electroquímica del dióxido de carbono. Por lo tanto, se espera que al utilizar la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) en solución, en las condiciones experimentales adecuadas, se obtenga una excelente actividad catalítica para esta reacción.

II.2. Objetivos.

II.2.1 Objetivo general.

Evaluar la actividad electrocatalítica de la meso-tetra(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) en el proceso de reducción electroquímica del dióxido de carbono.

II.2.2 Objetivos específicos.

- Metalizar con cobalto (II) la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina tanto por vía electroquímica como por vía química.
- Analizar mediante voltametría cíclica el comportamiento electroquímico de la metaloporfirina de cobalto (II) en la reducción electroquímica del dióxido de carbono a presión atmosférica.
- Realizar estudios electrolíticos de los diferentes sistemas en las condiciones óptimas de trabajo, en presencia y ausencia de dióxido de carbono a presión atmosférica.
- Caracterizar los productos obtenidos en la reducción electroquímica del dióxido de carbono mediante las técnicas de cromatografía de gases (GC) y cromatografía líquida de altas presiones (HPLC).

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Técnicas experimentales.

III.1.1 Espectroscopía de absorción molecular UV-Vis.^[56]

La espectroscopia UV-Vis es una técnica que se basa en la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. La región ultravioleta se extiende desde 10 a 400 nm, y está subdividida en la región del ultravioleta cercano 200- 400 nm y la región del ultravioleta lejano 10-200 nm. Por su parte la región visible se extiende de 400 a 700nm (figura 12).

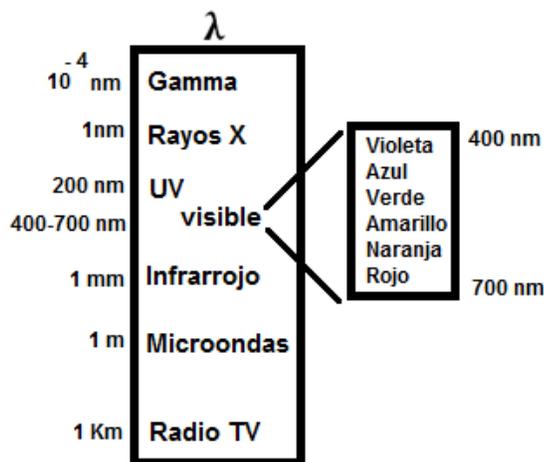


Figura 12- Espectro electromagnético.^[56]

La absorción de radiación electromagnética tanto en el visible como en el ultravioleta provoca transiciones electrónicas, es decir, se induce la excitación de un electrón para provocar su transición desde un orbital de baja energía a uno vacante de alta energía. Dado que la espectroscopia UV-Vis involucra transiciones electrónicas, esta es a menudo denominada como espectroscopia electrónica. Esta técnica se usa principalmente para detectar la presencia y elucidar la naturaleza de enlaces conjugados y anillos aromáticos.

El espectrofotómetro UV-Vis registra un espectro ultravioleta o visible como una gráfica de longitudes de onda de la radiación absorbida en función de la intensidad de la absorción en términos de absorbancia (densidad óptica A) o absorptividad molar (coeficiente de extinción molar ϵ) definido por la ley de Lambert-Beer. De acuerdo a la Ley de Lambert la fracción de radiación incidente monocromática, absorbida por un medio homogéneo es independiente de la intensidad de la radiación incidente mientras que la ley de Beer establece que la absorción de una radiación monocromática por un medio homogéneo es proporcional al número de moléculas absorbidas. De estas leyes, surge la siguiente ecuación que expresa la ley de Lambert-Beer (ecuación 22).

Ec. 22

Donde I_0 es la intensidad de la radiación incidente, I es la intensidad de la radiación emitida a través de la muestra, A es la absorbancia o densidad óptica, ϵ es la absorptividad molar o coeficiente de extinción molar, c es la concentración de soluto (mol/L) y l es el recorrido de la radiación a través de la muestra o camino óptico (expresado en cm).

La absorptividad molar es dada generalmente en longitudes de onda. La intensidad de una banda de absorción en el espectro ultravioleta o visible es expresada usualmente en absorción máxima ϵ_{max} o ϵ_{m} y la longitud de onda de la absorción máxima es denotada por λ_{max} o λ_{m} .

De acuerdo a la teoría de orbitales moleculares, la excitación de una molécula por absorción de radiación en la región UV-Vis involucra la promoción de un electrón desde un orbital enlazante o de no enlace hacia un orbital antienlazante. Hay orbitales sigma (σ) y pi (π) enlazantes asociados con orbitales sigma y pi antienlazantes, (σ^*) y (π^*) respectivamente. Los orbitales de no enlace n y p no están asociados con orbitales antienlazantes porque los electrones de no enlace o los pares de electrones solitarios presentes en ellos no forman enlaces. Las transiciones electrónicas involucradas en la región UV-Vis se representan en la figura 13, donde:

Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$: Son las transiciones de mayor energía, están atribuidas a la región del ultravioleta vacío. Estas se dan generalmente en hidrocarburos que solo poseen enlaces C-H o C-C con $\lambda < 150$ nm.

Transiciones $n \rightarrow \sigma^*$: La energía en estas transiciones también es alta, aun cuando son menores que la de las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$. En este grupo se encuentran los hidrocarburos que poseen átomos con pares de electrones de no enlace (no compartidos). Corresponden a la región del espectro de ultravioleta lejano y se encuentran entre 150-200 nm.

Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ comprenden las transiciones más importantes en las aplicaciones de la espectroscopia UV-Vis. En estas las especies involucradas tienen un sistema π , ya sea como insaturaciones, sistemas aromáticos multicíclicos o grupos cromóforos. Se encuentran entre 200-700 nm.

Las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ corresponden al ultravioleta lejano y próximo, cuyas energías de excitación son moderadas. Por otra parte, las transiciones de tipo $n \rightarrow \pi^*$ son de menor energía y corresponden a la región visible del espectro.

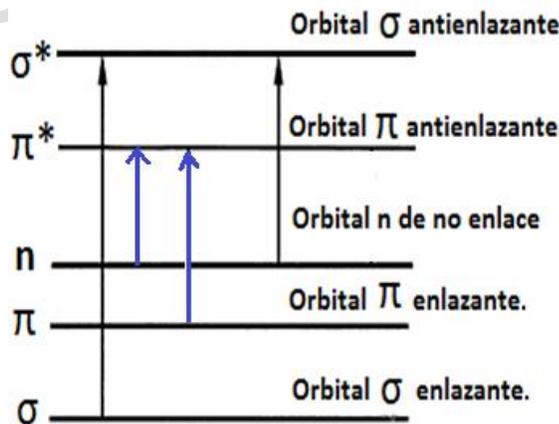


Figura 13- Transiciones electrónicas entre niveles de energías moleculares.^[56]

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 espectroscopia 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 general, el espectro UV-Vis de una porfirina libre consiste de dos regiones. En la región del ultravioleta cercano (400 nm) hay una intensa banda de absorción conocida como banda Soret, la cual tiene un coeficiente de extinción molar típico de aproximadamente 2×10^5 L mol⁻¹ cm⁻¹, dicha banda es característica del sistema conjugado de 18 π electrones. Por otro lado, en la región visible (500-650 nm) se

presentan un número de absorciones conocidas como bandas Q, las cuales tienen un coeficiente de extinción molar típico de aproximadamente ^[53,54].

La estructura electrónica de las porfirinas se describe como una molécula aromática con 26 electrones en el sistema π : dos pares de electrones libres y 22 electrones de enlace que cumplen la regla de Huckel (10 electrones en un sistema conjugado plano y cíclico). Sin embargo, solo se consideran 18 electrones en el modo principal de deslocalización de manera que la estructura de la molécula se asimila a un heteroanuleno de 18 miembros (figura 14)^[57].

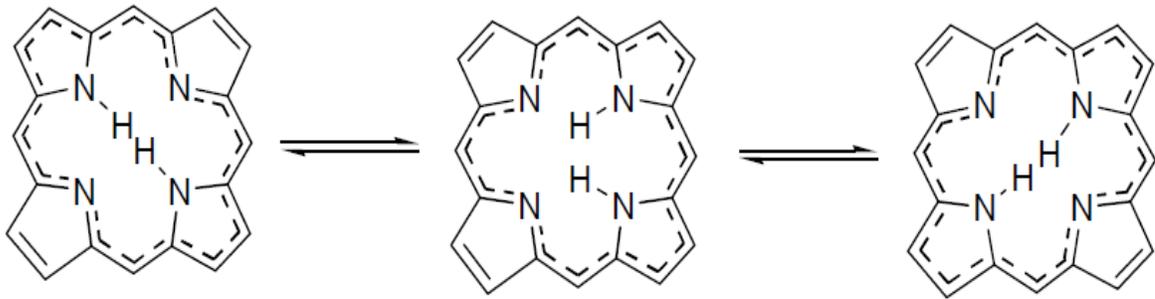


Figura 14-Mecanismo de transferencia intramolecular de protón N-H en porfirinas.^[57]

Los complejos de porfirinas metálicas generan soluciones intensamente coloreadas y presentan bandas de absorción características en la región UV-Visible, cuyo origen ha sido interpretado en términos de transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ debidas al sistema deslocalizado del macrociclo.

Durante mucho tiempo los espectros de absorción de porfirinas y metaloporfirinas se han entendido en términos del modelo de "cuatro orbitales" ^[54] (dos orbitales π más altos ocupados y dos orbitales π^* más bajos desocupados) aplicado por primera vez en 1959 por Martín Gouterman. La absorción de luz en la parte visible del espectro involucra la excitación de los electrones del orbital de enlace ocupado más alto (HOMOs) al orbital antienlazante no ocupado más bajo (LUMOs) (figura 15). Para un complejo metálico tetracoordinado, los orbitales de frontera consisten en dos orbitales energéticamente similares llenos y dos orbitales degenerados vacíos. Los orbitales HOMOs son muy parecidos en su energía, por lo tanto las transiciones desde ellos hasta los orbitales LUMOs son casi energéticamente equivalentes. De este modo se generan dos estados de energía, un estado de energía más alto queda lugar a la banda Soret (transiciones trazadas en negro), aproximadamente a 400 nm y un estado de energía más bajo, dando lugar a las bandas designadas como α y β (transiciones trazadas en azul), localizadas entre 500 y 650 nm (figura 15-a).

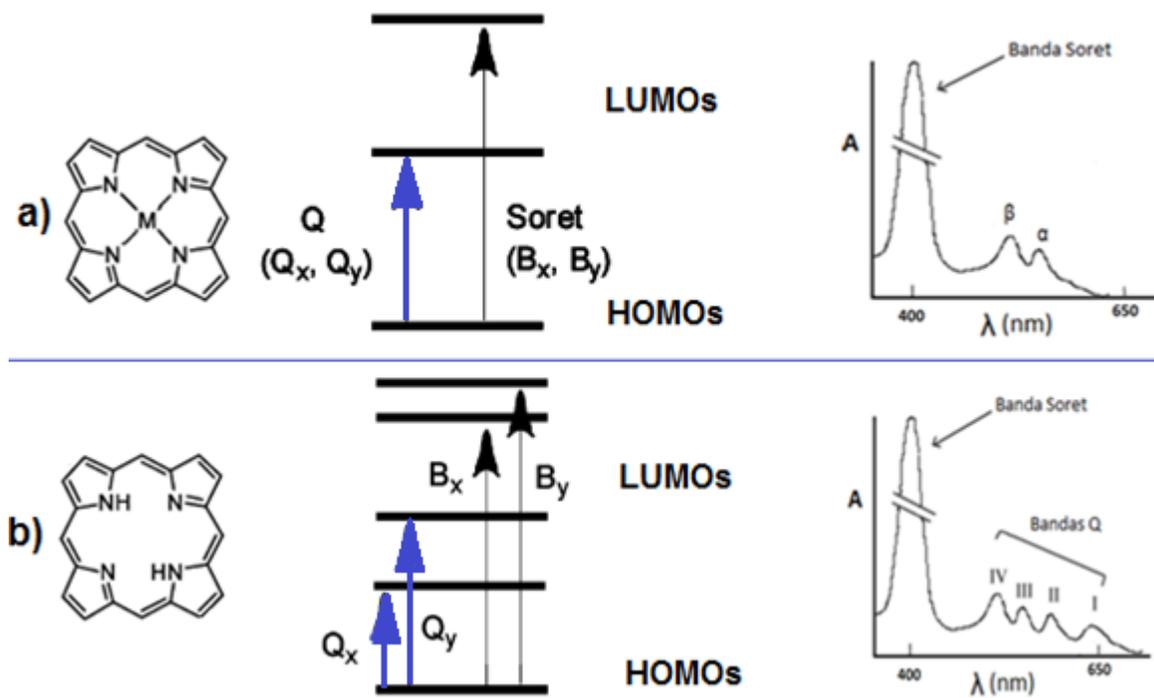


Figura 15-Modelo simplificado de los "cuatro orbitales" de Gouterman y espectros UV-Vis idealizados para (a) Metaloporfirinas y (b) Porfirinas libres de metal.^[54]

Para el caso de una porfirina libre, se produce la pérdida de la degeneración de los orbitales HOMOs, produciéndose un desdoblamiento en los LUMOs que genera otro par de orbitales de energías diferentes como consecuencia de la presencia de un nivel excitado vibracionalmente (figura 15-b). Las transiciones entre estos orbitales dan lugar a cuatro estados excitados entre 500 y 650 nm originándose las bandas Q (transiciones trazadas en azul). Por su parte la banda Soret permanece alrededor de los 400nm.

La diferencia entre el patrón característico de la porfirina libre y el de la porfirina metalizada proporcionaron la ventaja de monitorear de manera fácil y precisa todo el proceso de metalización.

III.1.2. Voltametría cíclica.^[58,59]

La voltametría cíclica es un método electroquímico en el que la información sobre la especie de interés se deduce de la medida de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado, en condiciones que favorezcan la polarización de un electrodo indicador en la solución que se analiza.

La técnica consiste en aplicar una señal de excitación (potencial) sobre el electrodo de trabajo, el cual se encuentra inmerso en una solución en reposo, desde un potencial inicial que varía linealmente con el tiempo, hasta que alcance un valor llamado potencial de inversión al cual se invierte la dirección del barrido y posteriormente llega a un potencial final. En este tipo de perturbación, la pendiente de la variación de potencial se conoce como "velocidad de barrido" y dicha señal de excitación es un barrido de potencial lineal con una onda de forma triangular como la que se aprecia en la figura 16.

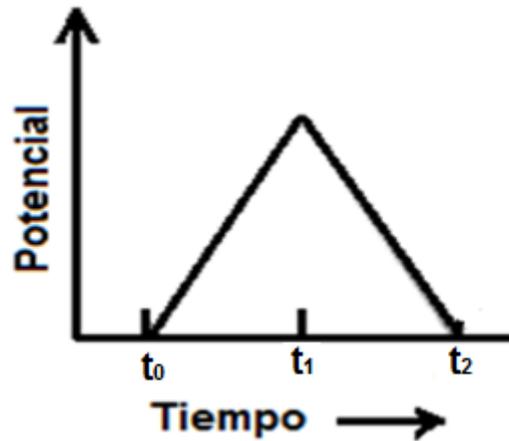


Figura 16- Señal de excitación en voltametría cíclica.^[59]

Esta señal de excitación triangular de potencial barre el potencial del electrodo de trabajo en dirección de ida y vuelta entre dos valores designados. El triángulo regresa a la misma velocidad y permite la visualización de un voltograma completo con las formas de las ondas anódicas (oxidación) y catódicas (reducción). Dos valores importantes para el análisis del proceso de óxido-reducción, son las corrientes obtenidas en los máximos, llamadas corriente de pico anódico (i_{pa}) y corriente de pico catódico (i_{pc}), dadas con sus correspondientes valores de potenciales (figura 17).

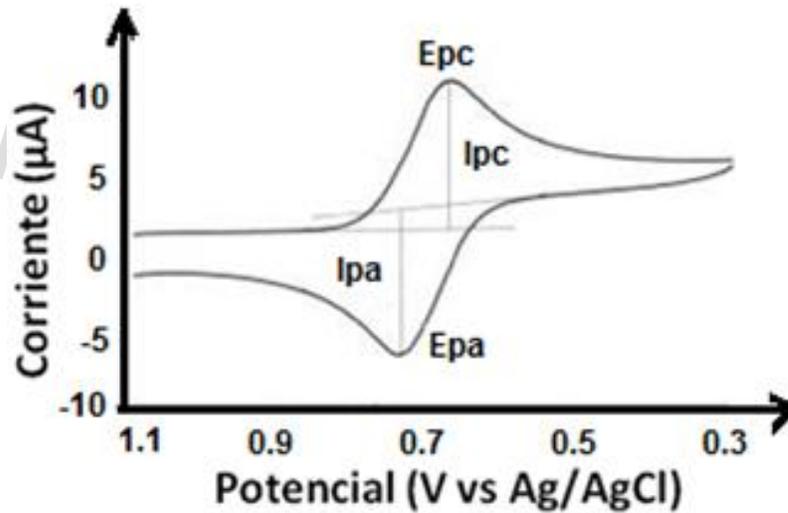


Figura 17-Respuesta típica para un sistema reversible.^[61]

Para un sistema reversible, la velocidad de la transferencia de electrones es más grande que la velocidad del transporte de masa, y el equilibrio de Nernst se mantiene en la superficie del electrodo. La densidad de corriente de pico, para un sistema reversible se describe por la ecuación Randles-Sevcik (ecuación 23):

$$\text{Ec. 23}$$

Donde:

i_p = intensidad de corriente de pico

n = número de electrones transferidos

- = área superficial del electrodo
- = coeficiente de difusión de la especie electroactiva (—)
- = concentración de la especie electroactiva —
- velocidad de barrido –

Para especies irreversibles la ecuación de Randles–Sevcik se modifica debido a la corrección de términos cinéticos (ecuación 24), ya que en estos casos la velocidad de transferencia de electrones es incapaz de mantener el equilibrio de Nernst en la superficie del electrodo.

Ec. 24

Donde:

- número de electrones transferidos en el paso determinante de la reacción.
- coeficiente de transferencia electrónica.

En la tabla 4 se presentan los criterios de reversibilidad utilizados en la voltametría cíclica para procesos reversibles e irreversibles a 25°C:

Tabla 4- Criterios de reversibilidad en voltametría cíclica^[61].

Procesos reversibles	Procesos irreversibles
—	—
—	—

La voltametría cíclica resulta de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, estudio de intermediarios de reacción, etc. No tiene igual relevancia para determinaciones cuantitativas, sin embargo, mediante ensayos relativamente sencillos y rápidos es posible obtener un importante conjunto de información.

Esta técnica se empleó para evaluar el comportamiento electroquímico de los siguientes sistemas: medio electrolítico, acetato de cobalto y metaloporfirina de cobalto, con la finalidad de establecer las condiciones óptimas para los estudios posteriores que involucran la reducción electroquímica del dióxido de carbono.

III.1.3. Electrólisis.^[60]

La electrólisis define de manera general los cambios químicos producidos como consecuencia de reacciones farádicas que se dan sobre electrodos que se encuentran en contacto con un electrolito. La técnica básicamente consiste en someter a una solución electrolítica a una fuente de energía

eléctrica con la finalidad de generar una reacción química no espontánea, siendo esta una reacción de óxido-reducción. Dado que en estos experimentos se transforma masivamente al analito se requieren electrodos con grandes áreas superficiales. Dependiendo de la variable en cuestión, la electrolisis puede ser de tipo galvanostática o potencioestática. En este trabajo estamos interesados en emplear la electrolisis potencioestática.

Electrólisis potencioestática: en esta el potencial aplicado al electrodo de trabajo se mantiene constante. Una ventaja de la técnica es que la reacción electroquímica es altamente selectiva, lo que resulta de gran interés dado que se trabaja con transformación masiva de analito. La respuesta instrumental para una electrolisis potencioestática se muestra en la figura 18.

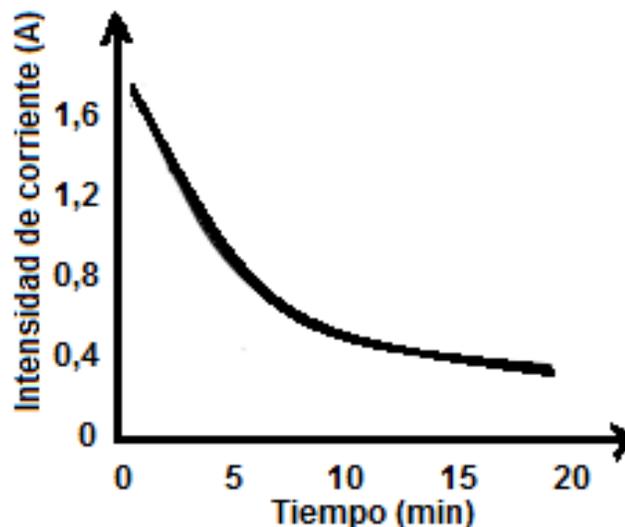


Figura 18- Respuesta instrumental de la electrolisis potencioestática.^[23]

Empleando la primera Ley de Faraday, mostrada en la ecuación 25, pueden determinarse el número de electrones involucrados y la cantidad de sustancia electrolizada en el proceso.

Ec. 25

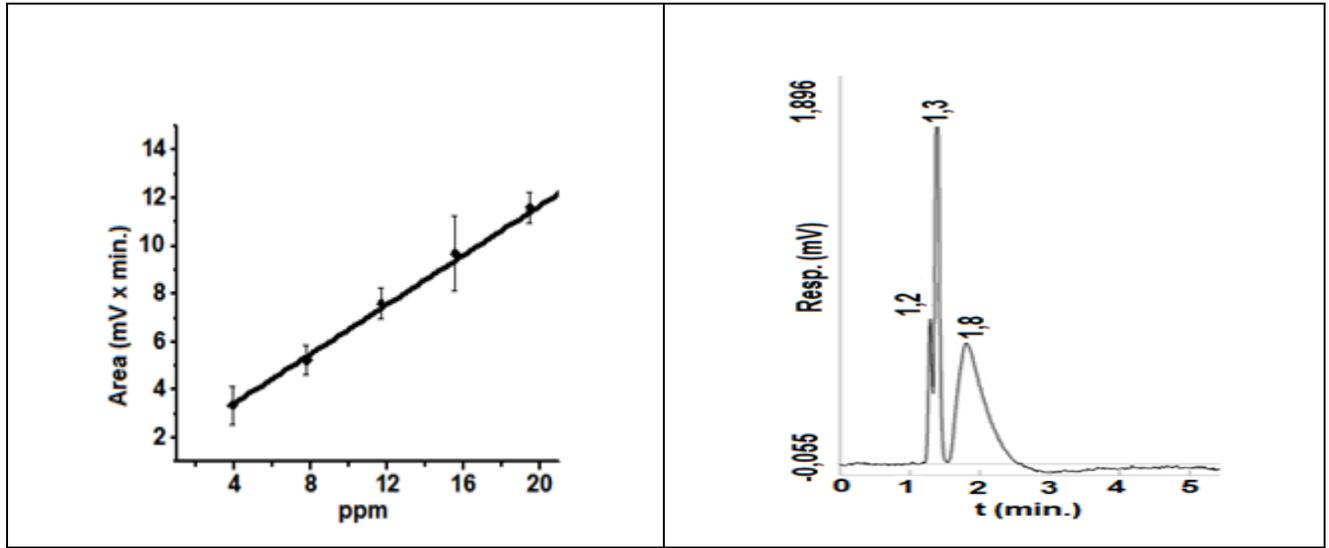
Donde:

- moles de sustancia.
- número de electrones de la especie electroactiva.
- cantidad de corriente.
- tiempo de electrolisis.
- constante de Faraday.

Esta técnica se utilizó con el propósito de evaluar la capacidad catalítica de la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto(II) en la reducción electroquímica del dióxido de carbono. Haciendo uso de la carga total de las electrolisis, de los resultados obtenidos en los estudios cromatográficos (tabla 5) y aplicando las Leyes de Faraday se asigna la carga asociada a cada producto de la reacción. Los cálculos que se realizan para asignar esta carga pueden ser visualizados tomando como ejemplo los realizados para el caso del monóxido de carbono, donde se toma a la curva de calibración para el monóxido de carbono mostrada en la figura de abajo y de los resultados

cromatográficos, para obtener el número de moles de monóxido de carbono formados durante la electrólisis.

Tabla 5- Curva de calibración y cromatograma para la determinación de monóxido de carbono.



Donde _____ representa la ecuación de la recta

www.bdigital.ula.ve

Haciendo uso de las Leyes de Faraday se calcula la carga de la electrólisis correspondiente a la generación de monóxido de carbono:

Conociendo que la carga total de la electrólisis (figura 62) es de _____, se tiene entonces que:

Lo que indica que el 17,7 % de la carga total de la electrólisis es asignada a la producción de monóxido de carbono.

III.1.4. Cromatografía de gases.^[61-64]

La cromatografía en general engloba a un conjunto de técnicas de análisis basadas en la separación de componentes de una mezcla para su posterior detección. La cromatografía de gases comprende la técnica cromatográfica de más amplia utilización con fines analíticos.

Para realizar una separación mediante cromatografía de gases, se inyecta una pequeña cantidad de la muestra a separar en una corriente de un gas inerte a elevada temperatura (fase móvil). La elución se produce por el flujo de este gas inerte que puede ser helio, nitrógeno o hidrógeno aunque de acuerdo con el tipo de detector es necesario emplear gases específicos. La fase estacionaria puede ser un sólido adsorbente, o un líquido retenido en un soporte sólido o impregnando las paredes de una columna capilar (columna abierta). Esta corriente de gas atraviesa una columna cromatográfica que separa los componentes de la mezcla por un mecanismo de partición (cromatografía gas-líquido) o de adsorción (cromatografía gas-sólido). Los componentes separados emergerán de la columna a intervalos discretos y pasarán a través un sistema de detección adecuado. A diferencia de la mayoría de los otros tipos de cromatografía, el gas inerte que funciona como eluyente o fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es transportarlo a través de la columna.

El fundamento en las separaciones mediante cromatografía gas-sólido se encuentra en las diferencias en volatilidad de la mezcla de los solutos de interés y en su capacidad para ser adsorbidos por el sólido activo. En el caso de las separaciones por cromatografía gas-líquido, tienen como fundamento las diferencias en volatilidad y solubilidad de la mezcla de los solutos a separar. Para compuestos orgánicos volátiles, su principal limitación se encuentra en la labilidad térmica de los solutos, los cuales deben ser estables a la temperatura requerida para su volatilización.

El sistema de detección empleado en cromatografía de gases es capaz de señalar la elución de un componente de la muestra y ofrecer al mismo tiempo una señal proporcional a la cantidad de sustancia que pasa a través de él. Los detectores utilizados no ofrecen señal cuando pasa por ellos solamente el gas portador y responden ante alguna propiedad que pueda variar cuando este se encuentre mezclado con alguna sustancia eluida de la columna. Entre los detectores más usados en cromatografía de gases se encuentran el detector de conductividad térmica, detector de ionización en llama, detector de captura electrónica, detector de nitrógeno-fósforo, detector fotométrico de llama, detector de fotoionización y detector de conductividad electrolítica.

III.1.5. Cromatografía líquida de altas presiones (HPLC).^[63,64]

En las primeras etapas del desarrollo de la cromatografía de líquidos se utilizó alta presión para incrementar la velocidad lineal y reducir la difusión de los compuestos en el interior de las columnas empaquetadas, mejorando así la resolución de la cromatografía clásica. Para ello se emplearon bombas capaces de generar hasta 50 psi, así como también se disminuyó el tamaño de las partículas de los rellenos con lo que se podían conseguir grandes aumentos en la eficiencia de la columna. Esta técnica recibió el nombre de cromatografía líquida de alta presión (high-pressure liquid chromatography).

No obstante, no fue sino hasta finales de los años setenta cuando se desarrolló la tecnología con bombas capaces de generar hasta 6000 psi, mejores inyectores y detectores y columnas con partículas más pequeñas (del orden de los 3 o 10 μm) que dieron paso a grandes avances. Esta técnica requirió una instrumentación sofisticada, que contrastó con las simples columnas de vidrio de la cromatografía de líquidos clásica. En ese momento se mantuvo el acrónimo de HPLC pero el nombre pasó a ser cromatografía líquida de alta eficacia (high-performance liquid chromatography).

En la cromatografía líquida de alta eficacia la muestra es disuelta en un solvente líquido y se utiliza una presión elevada para forzar al disolvente a que pase por una columna que contiene partículas muy finas, consiguiendo así separadores de gran resolución. La extensión de la resolución es importante y depende del grado de interacción entre el soluto, la fase estacionaria y la fase móvil. Esta interacción puede ser modificada por selección apropiada de solventes y columnas.

Una vez realizada la separación, los componentes pasan al detector y la respuesta de éste es un cromatograma similar al obtenido por cromatografía de gases, el cual suministra la misma información para los análisis cualitativo y cuantitativo.

La cromatografía líquida de alta eficacia posee las ventajas de la cromatografía de gases, sus limitaciones están relacionadas básicamente con los altos costos de los solventes y su instrumentación. Además a diferencia de la cromatografía de gases, la cromatografía de líquidos de

alta eficacia HPLC (high performance liquid chromatography) no está limitada por la volatilidad o la estabilidad térmica de la muestra, además de que es capaz de separar macromoléculas y especies iónicas, productos naturales lábiles, materiales poliméricos y una gran variedad de otros grupos polifuncionales de alto peso molecular. Además, la HPLC ofrece una mayor variedad de fases estacionarias, lo que permite una mayor gama de estas interacciones selectivas y más posibilidades para la separación.

Estas dos técnicas cromatográficas se utilizaron para identificar y cuantificar los productos de reacción obtenidos de la reducción electroquímica del dióxido de carbono.

III.1.6. Microscopía óptica.^[65]

La microscopía representa un conjunto de técnicas destinadas básicamente a hacer visible objetos muy pequeños, tal que supere la capacidad normal de resolución del ojo humano. El impulsor más significativo de la microscopía fue el anatomista y fisiólogo holandés Anton Van Leeuwenhock (1632-1723).

En microscopía óptica el área a observar es ampliamente iluminada, haciendo pasar fotones o luz visible de una fuente sobre el objeto en estudio, a través de lentes ópticos simples o múltiples, para lograr una vista ampliada de la muestra. El poder de resolución de esta técnica se da en función de la longitud de onda de la luz utilizada y de la apertura numérica del lente empleado. La imagen resultante puede ser detectada directamente por el ojo humano o registrada en físico.

Esta técnica se empleó como sistema de apoyo, ya que nos permitió evaluar la superficie electródica antes y después de los estudios de electrólisis.

III.2. Experimental.

III.2.1 Reactivos.

Todos los reactivos fueron usados sin ningún tipo de tratamiento previo. En la tabla 6 se muestran sus especificaciones correspondientes:

Tabla 6- Reactivos.

Reactivo	Fórmula Química	Marca	Pureza
Sulfato de potasio	K ₂ SO ₄	Merck	99%
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Riedel de Haen	95-97%
Meso-tetra(p-sulfonatofenil) porfirina de sodio dodecahidratada	C ₄₄ H ₅₀ N ₄ Na ₄ O ₁₆ S ₄	Stream Chemicals	95 %
Acetato de cobalto	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Merck	ACS
Dióxido de carbono	CO ₂	AGA	UAP
Nitrógeno	N ₂	AGA	UAP

III.2.2. Celda electroquímica y electrodos.

En este trabajo se utilizaron tres tipos de celdas diferentes:

Para llevar a cabo los estudios de la metalización de la porfirina vía electroquímica se empleó una celda cónica de un compartimento con un sistema de tres electrodos, tal como el que se muestra en la figura 19. Como electrodo de trabajo se utilizó una barra de carbón vítreo de gran área geométrica de exposición, la cual fue pulida a espejo con alúmina desde 1,00 a 0,05 μm y posteriormente fue lavada con agua desionizada y sonicada durante 5 minutos con el objetivo de eliminar las partículas de alúmina que pudieran quedar adheridas a ella. Como referencia se empleó un electrodo de Ag/AgCl (KCl_{sat.}) y como electrodo auxiliar (ánodo de sacrificio) se utilizó una lámina de cobalto.



Figura 19- a) Celda electroquímica para metalización vía química 19b) Sistema de tres electrodos: 19b-1) Electrodo de trabajo, 19b-2) Electrodo de referencia 19b-3) Contraelectrodo.

Los estudios del comportamiento electroquímico de los distintos sistemas de interés se llevaron a cabo en una celda tipo H con un sistema de tres electrodos ^[45], tal como se muestra en la figura 20, el electrodo de trabajo fue un electrodo de disco de carbón vítreo con un área de $0,071\text{cm}^2$, al que se le aplicó el mismo tratamiento de limpieza que para la barra de carbón vítreo empleada en el sistema anterior. Como electrodo auxiliar se utilizó una placa de platino y como referencia un electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$.

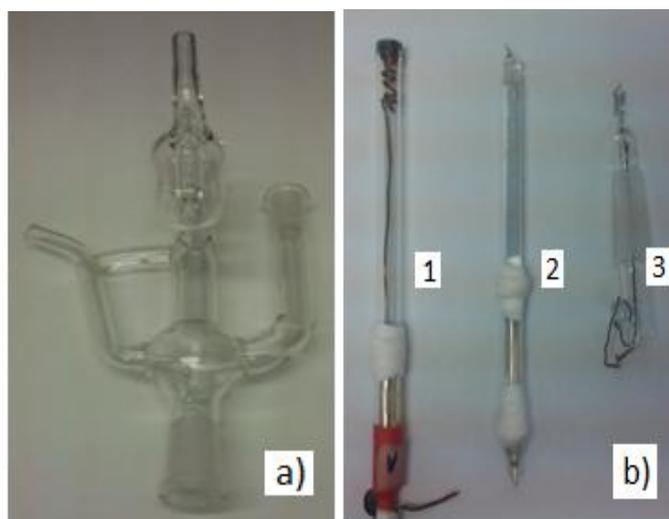


Figura 20- a) Celda electroquímica para estudios voltamétricos 20b) Sistema de tres electrodos: 20b-1) Electrodo de trabajo, 20b-2) Electrodo de referencia 20b-3) Contraelectrodo.

La reducción electroquímica del dióxido de carbono mediante electrólisis potenciostática se realizó en ausencia y presencia del mismo, para ello el sistema fue saturado con nitrógeno y dióxido de carbono respectivamente. Para facilitar el análisis de los productos de reacción, la celda fue introducida en un reactor de acero inoxidable de volumen pequeño (figura 21). Esta celda es de un compartimento (figura 22-a) y consta de tres electrodos ^[45] (figura 22-b), donde el electrodo de trabajo es la barra de carbón vítreo de gran área superficial empleada en la síntesis vía electroquímica, a la cual se le aplica el mismo tratamiento de limpieza que en el sistema anterior. Como electrodo auxiliar se utilizó una malla de platino y como referencia un electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$. Como medio electrolítico se utilizó un buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio pH2,02; este buffer se empleó como electrolito soporte siguiendo los parámetros generales de estudios previos ^[45], correspondientes a la línea de investigación de la cual deriva el presente trabajo.



Figura 21- Reactor de alta presión.

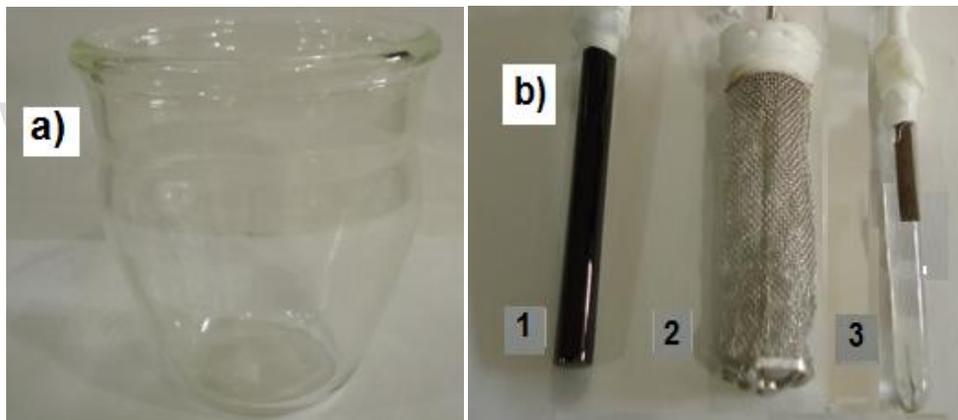


Figura 22- (a) Celda para electrólisis (b) Sistema de tres electrodos: 22b-1) Contraelectrodo, 22b-2) Electrodo de trabajo 22b-3) Electrodo de referencia.

III.2.3. Instrumentación.

- Para los estudios por UV-Vis ex-situ se utilizó un espectrofómetro Perkin Elmer Lambda 25 de doble haz, con lámpara de Tungsteno y Deuterio.
- Los estudios electroquímicos por voltametría cíclica se llevaron a cabo empleando un potencióstato-galvanóstato modelo BAS-100 (Bioanalytical System) acoplado a un computador con software BAS-100W.
- Para los estudios de electrólisis potencioestáticas se utilizó el mismo potencióstato-galvanóstato BAS 100A junto con un módulo de potencia BAS PWR-3, acoplados a un computador con software BAS-100W.
- Los estudios por cromatografía de gases (GC) se llevaron a cabo utilizando un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem 900, con una columna empacada Carbosphere (6 ft x

1/8"), dotado de un detector de ionización a la llama (FID) y un detector de conductividad térmica (TCD). Este cromatógrafo fue acoplado a un integrador Peak Simple 302 conectado a un computador Pentium III con el software Peak Simple 2.83.

- Para los estudios por cromatografía líquida de altas presiones (HPLC) se utilizó un cromatógrafo de líquidos de alta presión Perkin Elmer, constituido por una bomba isocrática LC 250, un horno LC 101 con una válvula de inyección provista de un loop de muestreo de 100 µL y un detector de ultra violeta visible LC-290 (UV-Vis LC 290), provisto con una columna Supelco Gel C-610H (30 cm x 7,8 mm). Este cromatógrafo fue acoplado a un integrador Peak Simple 302 conectado a un computador Pentium III con el software Peak Simple 2.83.
- Los estudios de microscopía óptica se realizaron usando un microscopio óptico Nikon DIAPHOT 300 con cámara a color TK1085U.

III.2.4. Limpieza del material de vidrio.

La limpieza del material de vidrio se hizo de la manera tradicional^[66]. Este se lavó con jabón y abundante agua y luego fue sumergido en una solución de ácido sulfúrico/ácido nítrico al 15% durante una noche. Posteriormente fue lavado con abundante agua destilada y secado en la estufa a una temperatura de 60°C.

III.2.5. Estudios realizados.

La metalización vía electroquímica de la porfirina, se llevó a cabo por electrólisis potencioestática aplicando un potencial previamente seleccionado, cuyo valor fue elegido a partir de estudios voltamétricos realizados sobre un electrodo de carbón vítreo sumergido en una solución de meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de sodio dodecahidratada, la cual fue preparada en 10 ml de sulfato de potasio a pH 5,75. Posteriormente en virtud de los resultados se decidió prepararla en 10 ml de buffer ácido acético/acetato de sodio a pH 4,61. Del estudio voltamétrico para el caso en el que el medio electrolítico utilizado fue sulfato de potasio a pH 5,75 se desprende que el potencial a ser aplicado para realizar la metalización vía electroquímica es de -600 mV. Para el caso en el que el medio electrolítico utilizado fue el buffer ácido acético/acetato de sodio a pH 4,61; se seleccionaron tres potenciales para las electrólisis (-500, -550 y -600 mV), esto se realizaba buscando favorecer simultáneamente la generación de cobalto en solución a partir de una lámina de cobalto empleada como ánodo de sacrificio y la reducción del anillo macrocíclico, lo que permitiría generar el complejo organometálico deseado.

Por su parte la metalización vía química se llevó a cabo colocando en un sistema de reflujo a 60°C, cantidades estequiométricas de acetato de cobalto tetrahidratado y de meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de sodio dodecahidratada, en solución acuosa.

Los estudios de la reducción electroquímica del dióxido de carbono, fueron realizados por electrólisis potencioestática, para lo cual previamente fue necesario realizar un estudio voltamétrico que permitiera seleccionar el potencial de electrólisis adecuado para esos estudios. Los estudios voltamétricos fueron realizados sumergiendo un electrodo de carbón vítreo, en un primer caso en una solución de acetato de cobalto y en otro caso en una solución de meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II), ambas soluciones preparadas en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02.

Finalmente, las electrólisis fueron llevadas a cabo en el sistema en estudio, en las condiciones más apropiadas utilizando una celda de un compartimiento y sus productos de reacción fueron analizados mediante cromatografía de gases (GC), empleando una columna Carbosphere 80/100 6ft x 1/8" SS y cromatografía líquida de altas presiones (HPLC), utilizando una columna C-610H de 30 cm x 1/8". Por su parte, el electrodo de trabajo fue evaluado por microscopía óptica.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

IV.1. Metalización de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II).

La metalización con cobalto de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de sodio se estudió por dos vías.

IV.1.1. Vía electroquímica.

El procedimiento seguido para la metalización vía electroquímica fue tomado del método desarrollado por Aguilera y colaboradores ^[67] con algunas modificaciones. Las modificaciones introducidas al método están relacionadas principalmente con el medio electrolítico ya que en los estudios realizados por Aguilera, la porfirina metalizada es insoluble en medio acuoso de manera que la metalización la realizan en medio orgánico. En este caso, se emplea la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de sodio dodecahidratada la cual no es soluble en sistemas orgánicos. Inicialmente se realizó un estudio por voltametría cíclica empleando un electrodo de carbón vítreo sumergido en una solución de meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de sodio dodecahidratada preparada en 10 ml de una solución de sulfato de potasio a pH 5,75, este estudio se hizo con la finalidad de establecer el potencial de reducción del anillo macrocíclico, a partir del cual se llevó a cabo la metalización.

En la figura 23 se muestra la respuesta voltamétrica de un electrodo de carbón vítreo sumergido en una solución de meso-tetra-(p-sulfonatofenil) porfirina de sodio, en un medio electrolítico sulfato de potasio a pH 5,75, a una velocidad de barrido de 100 mV/s. En ella se puede observar un pico de reducción a -505 mV. Este pico se puede atribuir al solapamiento de dos procesos de reducción característicos en el macrociclo porfirínico: la reducción del anillo para generar el anión radical porfirínico (-505 mV) y la reducción de este anión radical para generar la porfirina dianiónica ^[68-70]. En el barrido en sentido anódico se definen dos picos (958 y 1286 mV) atribuidos a la primera y segunda oxidación del anillo macrocíclico, respectivamente (ecuación 26).



Ec. 26

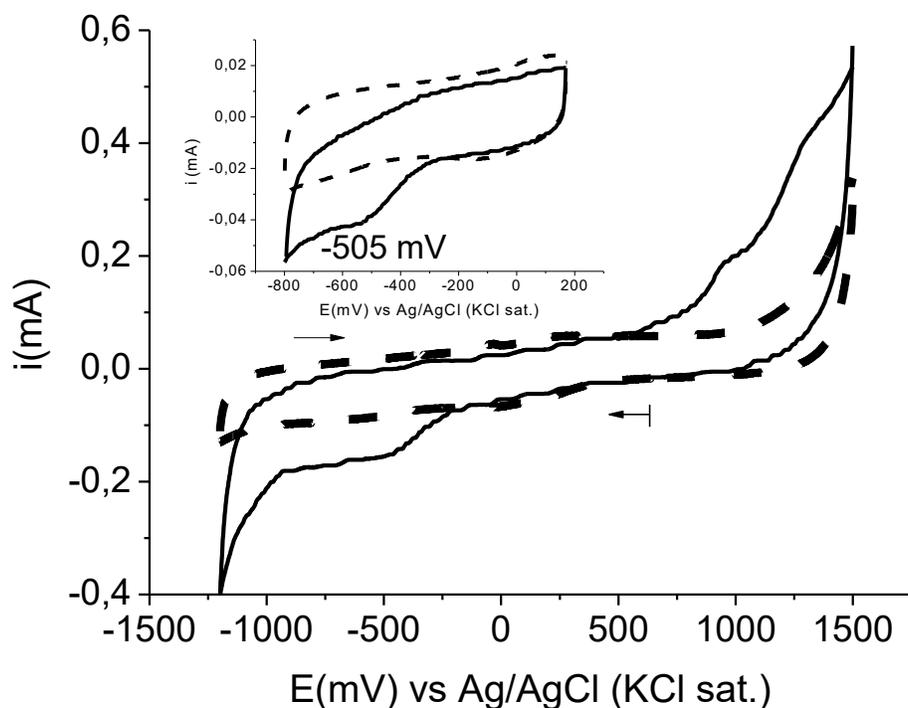


Figura 23- Voltagrama cíclico sobre un electrodo de carbón vítreo sumergido en una solución en ausencia (—) y presencia (---) de meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de sodio dodecahidratada, preparada en solución de sulfato de potasio a pH 5,75, a 100 mV/s.

En la figura 23 se observa que el potencial de electroreducción del anión radical aparece a -505 mV. El potencial que se seleccionó para llevar a cabo la electrosíntesis fue de -600 mV, el cual es ligeramente más negativo que el potencial de electroreducción del anión radical, de esta manera se asegura la formación del anión, el cual reacciona inmediatamente con los cationes metálicos electrogenerados por el ánodo de sacrificio y conlleva a la metalización del macrociclo porfirínico [53-54,70] (ec. 2).

Ec.27

La metalización se llevó a cabo por electrólisis potenciostática, para ello se empleó una lámina de cobalto como ánodo de sacrificio. Para este caso particular se preparó una solución de meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de sodio en una solución de sulfato de potasio a pH 5,75. El potencial de electrólisis aplicado fue de -600mV durante 110minutos y el avance de la reacción se siguió haciendo uso de la espectroscopía UV-Vis. En la figura 24 se muestran los espectros UV-Vis superpuestos, tomados al inicio y al final de la electrólisis, en ella se puede observar que el espectro no se modifica en el transcurso de la electrólisis, se aprecia que el patrón de bandas de la porfirina libre, el cual consta de una banda Soret en los 414 nm y cuatro bandas entre los 500 nm y los 700 nm, no presenta ningún cambio aún hasta el final de la experiencia. Dado que la literatura [53-54, 70-71] reporta que la metalización de la porfirina es verificada con el cambio de patrón de cuatro bandas a dos bandas en la región entre los 500 y los 700 nm, se pudo inferir que la metalización en estas condiciones, no resultó exitosa.

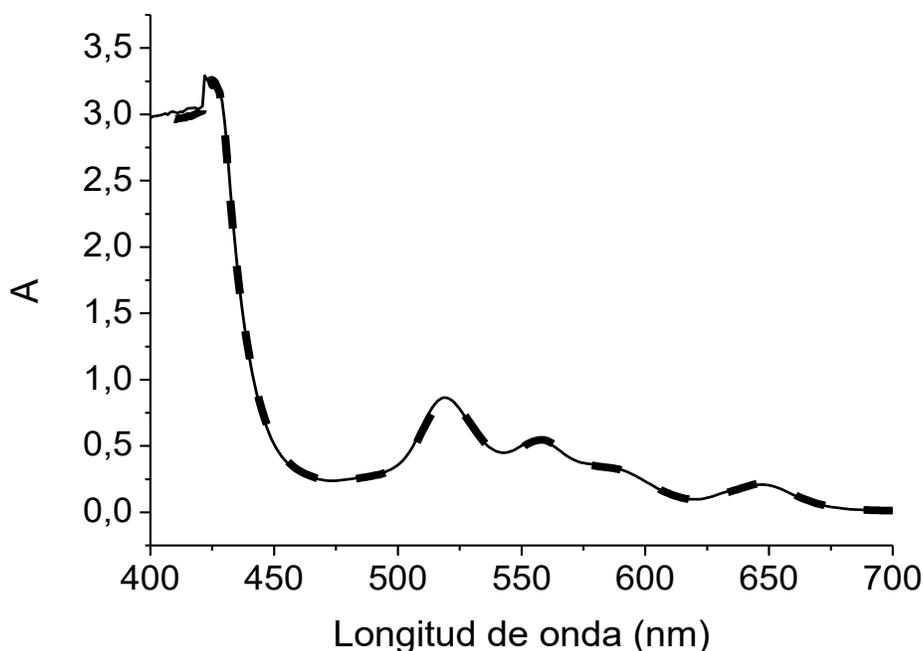


Figura 24- Espectros de absorción UV-Vis, inicial(— —) y final (---) de la metalización vía electroquímica de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de sodio, preparada en una solución de sulfato de potasio a pH 5.75, a un potencial de electrólisis de -600 mV.

En la tabla 7 se muestran los resultados al medir el pH de la solución durante el tiempo de electrólisis, como se observa, este valor aumentó desde 5,75 hasta 9,24. Adicionalmente, se midió el potencial adquirido por el ánodo de sacrificio durante el proceso, obteniendo un valor promedio de -414 mV (vs. Ag/AgCl_(KCl sat)), lo que puede traducirse a un valor de -215 mV (vs SHE). Haciendo uso del diagrama de Pourbaix^[72-74] (figura 25) se tiene que el cobalto electrogenerado en estas condiciones se encuentra en forma de hidróxido y no en forma catiónica como se esperaba, adicionalmente la literatura reporta^[73] que el catión divalente de cobalto es estable en soluciones ácidas y neutras pero precipita como hidróxido de cobalto a pH 7,5. Este resultado indica que es necesario controlar el pH del sistema en estudio para que se pueda electrogenerar en solución la especie de interés.

Tabla 7- Variación de pH de la solución y potencial adquirido por el ánodo de sacrificio, en función del tiempo de metalización vía electroquímica de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de sodio empleando una solución de sulfato de potasio a pH 5,75 como medio electrolítico.

Tiempo de aplicación del pulso de -600 mV(min.)	pH resultante	Potencial adquirido por el ánodo de sacrificio (mV vs. Ag/AgCl _(KCl sat))	Potencial promedio (mV vs. Ag/AgCl _(KCl sat))	Potencial promedio (mV vs. SHE)
0	5,75	-423	-414	-215
5	9,13	-421		
10	8,96	-416		
15	9,09	-413		
20	9,07	-411		
110	9,24	-409		

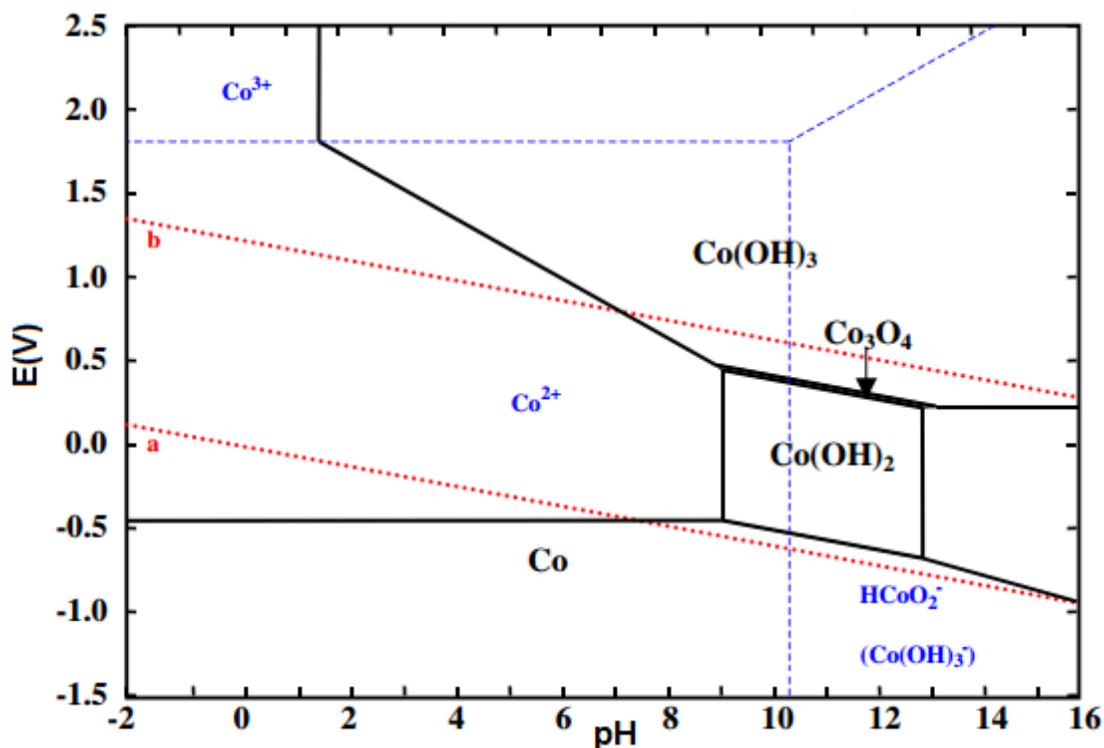


Figura 25- Diagrama E-pH del sistema cobalto-agua, $[Co] = 10^{-6} \text{ m}$ a 25°C , con data termodinámica usada por Pourbaix, pH 7,0.

Este resultado indica que es necesario cambiar el medio electrolítico, en este caso se escogió un buffer ácido acético/acetato de sodio a pH 4,61. El propósito de trabajar con este buffer es de mantener el sistema a un pH ácido, favoreciendo la estabilidad de la porfirina y la generación de cobalto (II) en solución. El estudio voltamétrico sobre el electrodo de carbón vítreo se realizó utilizando una solución de meso-tetra-(p-sulfonatofenil) porfirina de sodio preparada en buffer ácido acético/acetato de sodio a pH 4,61, los resultados (figura 26) son similares a los obtenidos anteriormente (figura 5) pero en este caso con una mejor definición, se observa un pico de reducción del sistema porfirínico alrededor de los -512 mV. Los demás picos que se tienen son atribuidos a otros procesos redox que sufre el macrociclo porfirínico ^[68-70].

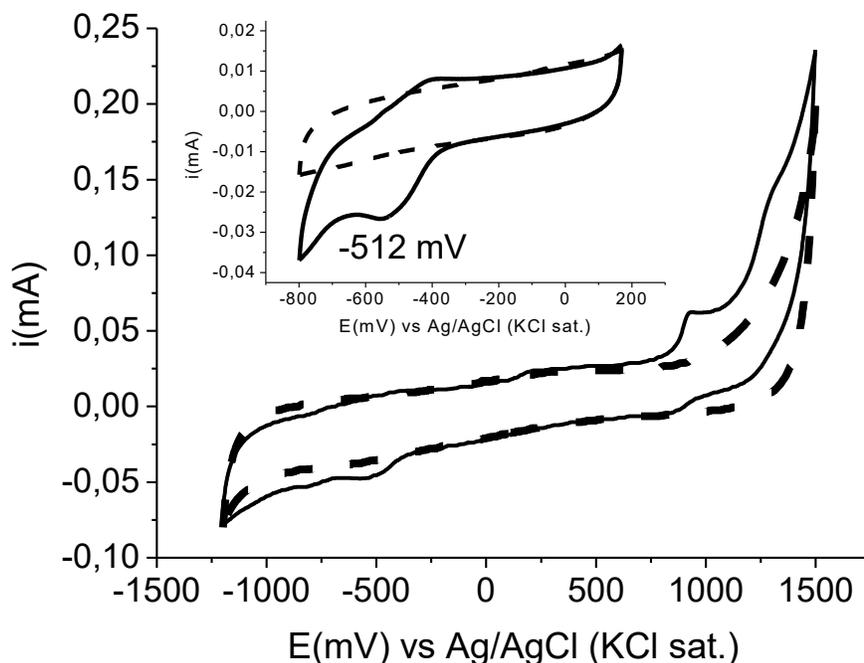


Figura 26- Voltagrama cíclico sobre un electrodo de carbón vítreo en ausencia (—) y presencia (---) de una solución de meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de sodio dodecahidratada, preparada en solución de sulfato de potasio a pH 5,75, a una velocidad de barrido 100 mV/s.

Con el propósito de observar el comportamiento del sistema, se consideró necesario trabajar utilizando tres potenciales diferentes (-600, -550 y -500 mV). Para ello se llevaron a cabo electrólisis potenciostáticas durante 30 minutos a cada uno de los potenciales seleccionados, midiendo el potencial en el ánodo de sacrificio cada 10 minutos. Para los tres casos, en el transcurso de las electrólisis el primer cambio apreciable durante la metalización fue la coloración de la solución y el desprendimiento de una suspensión azul desde el ánodo de sacrificio a la solución, la cual se convertía en una fina película al dejarla en reposo (figura 27).

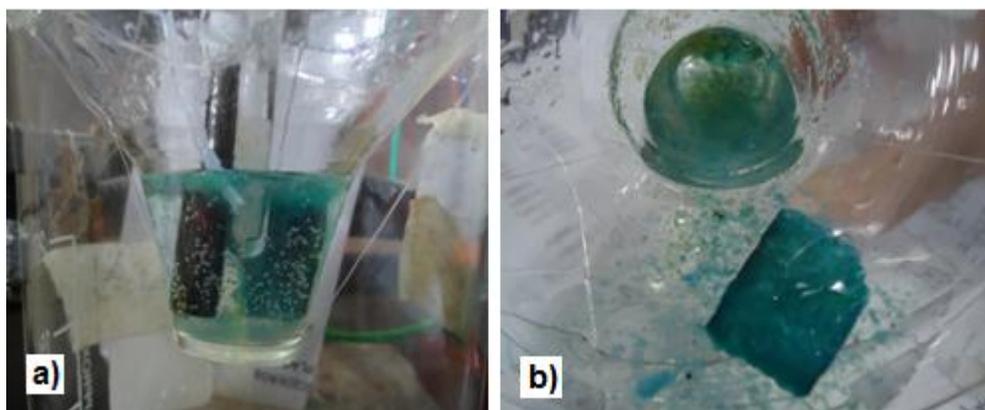


Figura 27- Fotografía del sólido generado durante los estudios de metalización vía electroquímica.

Los valores de los potenciales (vs. SHE) adquiridos por el contraelectrodo (placa de cobalto) al llevar a cabo la aplicación de los potenciales de -600, -550 y -500 mV (tabla 8) en la electrosíntesis, indicaron que se alcanza el valor del potencial requerido para la generación del cobalto en solución

(ecuación 28 en sentido de izquierda a derecha). Sin embargo, al estar a un pH de 4,61 se presentan dos inconvenientes: en primer lugar el sistema se encuentra muy cercano a la una zona de equilibrio entre las especies cobalto metálico y cobalto en solución de manera que la generación descontrolada de cobalto en solución puede generar posiblemente algunos complejos acuosos de cobalto, y el material azul suspendido en solución podría estar asociada con la formación de estas especies. Adicionalmente, las condiciones de trabajo seleccionadas muestran que el sistema se encuentra cercano a la zona de equilibrio de descomposición de agua (de acuerdo al diagrama de Pourbaix ^[73] mostrado en la figura 25), donde por debajo de la línea a (en condiciones reductoras), se está favoreciendo el desprendimiento de hidrógeno, generando un fenómeno no deseado que complica el objetivo del experimento.

-280 mV

Ec. 28

Tabla 8- Variación de potencial registrado (mV) en el ánodo de sacrificio con el tiempo de electrólisis (vs. Ag/AgCl _(KCl sat)), a los potenciales seleccionados.

Potencial (mV) aplicado al electrodo de trabajo (vs. Ag/AgCl _(KCl sat))	Potencial registrado (mV) en el ánodo de sacrificio con el tiempo de electrólisis (vs. Ag/AgCl _(KCl sat))				Potencial registrado (vs. SHE)
	Tiempo (min)			Potencial Promedio	
	10	20	30		
-600	-479	-481	-480	-480	-281
-550	-485	-487	-486	-486	-287
-500	-495	-497	-495	-496	-297

Los resultados por espectroscopía UV-Vis demostraron que no ocurre la inserción de dicho metal en la cavidad porfirínica. El avance de la reacción seguido haciendo uso de la espectroscopía UV-Vis (figura 28), reveló que en ninguno de los tres sistemas la metalización fue exitosa, ya que no hubo ningún cambio apreciable en las bandas características ^[70].

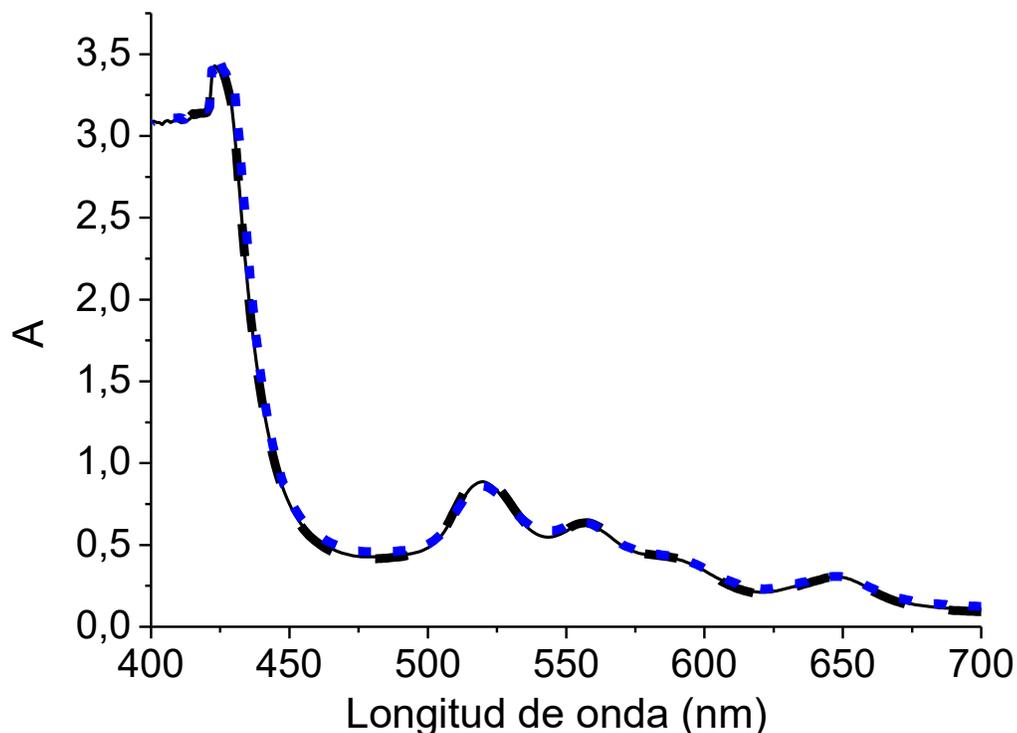


Figura 28- Espectros de absorción UV-Vis a potenciales de electrólisis de -600 mV (—), -550 mV (—) y 500 mV (—) de la metalización vía electroquímica de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de sodio, con cobalto.

En este sistema se apreció que la superficie del electrodo de trabajo evidenciaba un notable cambio, en la zona que estuvo en contacto con la solución (figura 29). El análisis por microscopía óptica del electrodo de trabajo reveló la presencia de partículas adheridas sobre la superficie del mismo (figura 30), lo que posiblemente está asociado a la formación de depósitos de cobalto^[73].



Figura 29- Fotografía del electrodo de trabajo luego de llevar a cabo la metalización de la porfirina vía electroquímica.

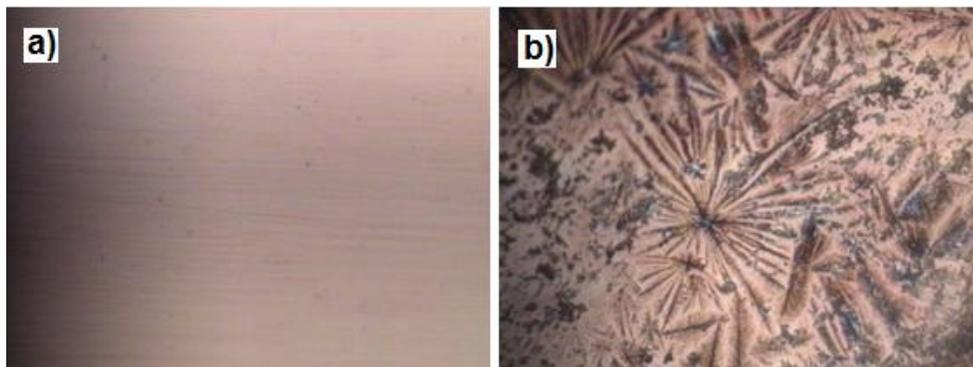


Figura 30- Microscopía óptica del electrodo de trabajo (barra de carbón vítreo) a) antes y b) después de la aplicación de potencial de -600 mV para la metalización vía electroquímica de la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina, empleando una lámina de cobalto. Resolución X20.

Por esta razón, se realizaron estudios voltamétricos para evaluar al electrodo de trabajo luego de la electrólisis. La respuesta electroquímica en la figura 31, muestra el comportamiento del electrodo de carbón vítreo (figura 29) utilizado en las electrólisis, sumergido en una solución de buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02.

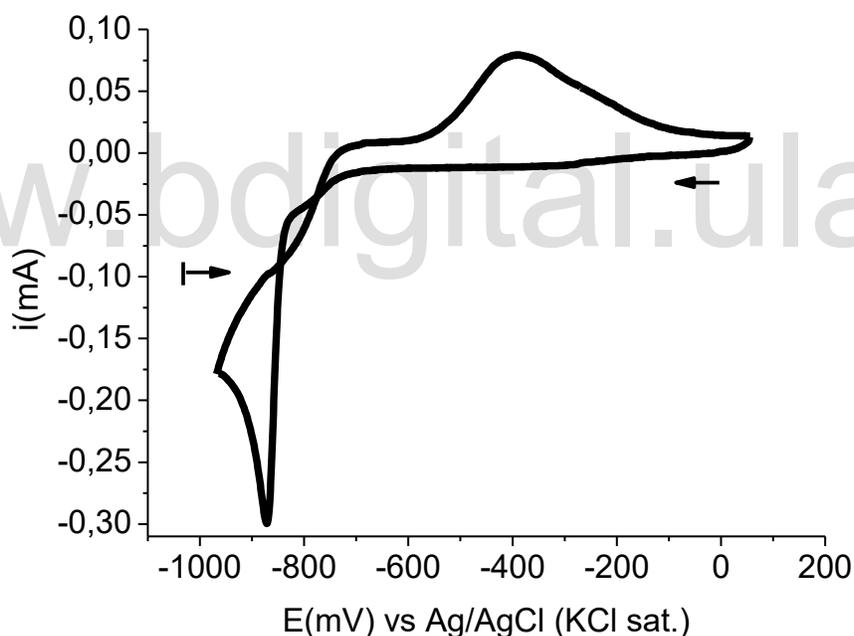


Figura 31- Voltametría cíclica para la evaluación del electrodo de carbón vítreo luego de la metalización vía electroquímica de la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina en buffer ácido acético/acetato de sodio pH 4,61; a 100 mV/s.

En dicha figura, se observa en el barrido anódico una onda atribuida a procesos de oxidación del cobalto, desde el estado de oxidación (0) al estado de oxidación (II) (ecuación 28 en sentido de izquierda a derecha) ^[75-77]. Este proceso se observa ya que parte del cobalto del sistema se deposita sobre la superficie del electrodo durante el tiempo de electrólisis por la aplicación del potencial. Posteriormente, al introducir este electrodo con su superficie modificada con cobalto, en solo el buffer, y realizar una voltametría, se observa un pico al alcanzar un potencial cercano a -392 mV en el barrido en sentido anódico, que corresponde a la redisolución del cobalto depositado sobre la

superficie del electrodo que pasa a solución. Por otro lado, en el barrido catódico observa un entrecruzamiento que es asociado al proceso de nucleación y crecimiento de cobalto sobre la superficie electródica, tal como lo reportan algunos autores ^[75-77], donde el ión de cobalto solvatado, previamente despojado en la solución, se transporta desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo en donde se llevan a cabo las reacciones de transferencia de carga para que este átomo pase a su forma reducida ^[78] (ecuación 28 en sentido de derecha a izquierda), depositándose nuevamente sobre la superficie del electrodo.

Este resultado nos permite confirmar que el cobalto se deposita sobre la superficie del electrodo. La dificultad para que se lleve a cabo la inserción del metal en el anillo porfirínico puede deberse probablemente a que la generación descontrolada de cobalto junto con la limitación aportada por la descomposición del agua bajo estas condiciones experimentales, favorece la formación de depósitos y conglomerados que se depositan en la superficie del electrodo, generando un cambio local de pH en la superficie del mismo, desfavoreciendo el proceso de metalización durante la electrólisis.

Posiblemente entre los factores que impiden que la metalización sea efectiva podría estar el hecho de que la disposición de los electrodos utilizados no fue la adecuada en cuanto a la cercanía entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Otro aspecto a mencionar es que probablemente la energía suministrada al sistema a través de la electrólisis favorece la generación del cobalto en solución, pero no es suficiente para superar la barrera energética y favorecer la metalización ^[79]. Probablemente, con un incremento en la temperatura de trabajo, este sistema podría ser capaz de superar la energía de activación necesaria para introducir al centro metálico en la cavidad porfirínica ^[80] generando el quelato tetracoordinado ^[81]. La metalización vía electroquímica requiere de la optimización de muchos parámetros, pero en virtud del tiempo y disponibilidad de reactivos, se procedió a dejar hasta este punto la metalización por vía electroquímica y se continuó con el estudio de la metalización vía química.

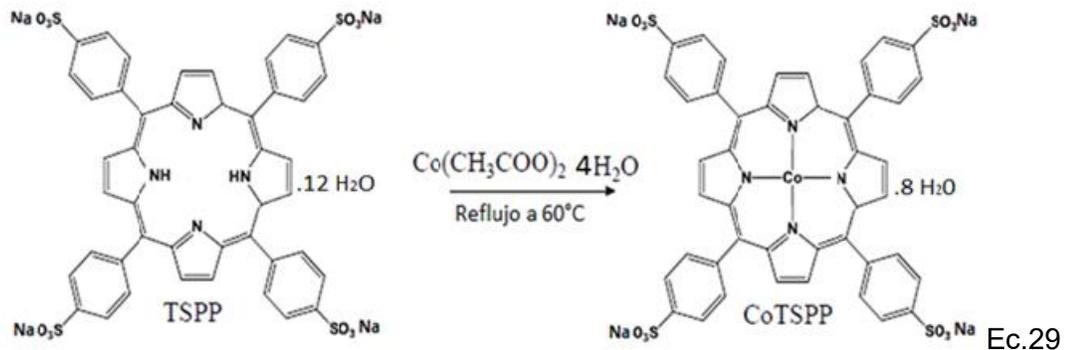
IV.1.2. Vía química.

El procedimiento seguido para la metalización por vía química fue tomado del método desarrollado por De Bolfo y colaboradores ^[82] con algunas modificaciones. De Bolfo convierte la porfirina en su sal sódica previamente añadiéndole hidróxido de sodio. En este trabajo se parte directamente de la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de sodio tetrahidratada. Para el procedimiento seguido para la metalización por vía química se empleó un sistema de reflujo tal como el mostrado en la figura 32.



Figura 32- Sistema de reflujo para metalización vía química de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil) porfirina de sodio, empleando acetato de cobalto tetrahidratado.

Para realizar la metalización con cantidades estequiométricas tanto de la sal de cobalto (II) como de la porfirina libre, se disolvieron 3,2700 mg de meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de sodio dodecahidratada en 25 ml de agua desionizada; el valor de pH resultante fue 8,54, lo cual da como resultado una solución con una tonalidad rosada. La solución resultante se colocó en un sistema de reflujo a 60°C y se le añadieron 0,6343 mg de acetato de cobalto tetrahidratado, dando un cambio inmediato de color pasando de rosado a rojo intenso y finalmente a vinotinto. Al igual que en el método anterior, el avance de la reacción se siguió mediante el uso de espectroscopía UV-Vis. En la figura 33 se muestra el espectro correspondiente a la porfirina libre disuelta en agua (—), en este puede apreciarse la banda Soret a 414 nm, característica del anillo porfirínico y el conjunto de bandas Q (I, II, III y V) observadas entre 500 y 750 nm ^[53-54,70]. La inserción del metal en la cavidad de la porfirina se lleva a cabo mediante la siguiente reacción mostrada en la ecuación 29.



En la figura 15, también se muestra el espectro de la solución de porfirina tomado 5 minutos después de haber añadido el acetato de cobalto al sistema de reflujo (—). En el espectro se observa que la banda Soret permanece alrededor de los 400 nm mientras que se da un cambio del patrón de las bandas Q desde el sistema de cuatro bandas (I, II, III y V) a un sistema de dos bandas características de una metaloporfirina, tal como lo reporta la literatura ^[70].

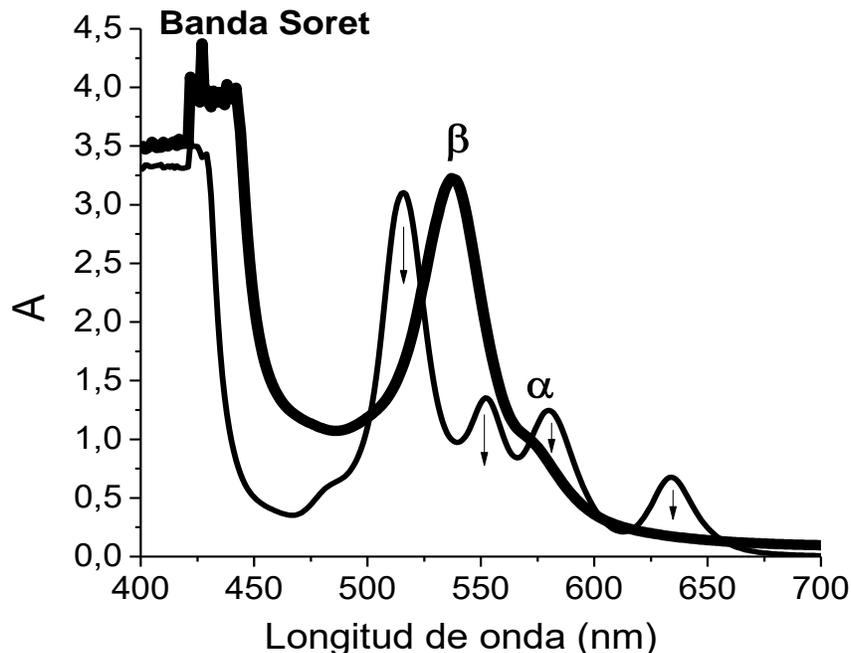


Figura 33- Espectro de absorción UV-Vis de la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de sodio dodecahidratada (—) y la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) (—).

En el sistema también ocurre un aumento de la concentración de dando como resultado la disminución del pH desde 8,54 hasta 5,16, siendo esto otro indicio de una metalización exitosa, ya que el cambio de pH en el sistema surge como consecuencia de la liberación de los hidrógenos pirrólicos que se encuentran sobre los átomos de nitrógeno en la porfirina libre ^[53-54, 70,71], los cuales son sustituidos por el cobalto (II) tal como se muestra en la ecuación 29.

Una vez obtenida la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) por esta vía, se procedió a realizar los estudios de la reducción electroquímica del dióxido de carbono utilizando a la metaloporfirina de cobalto como catalizador en solución.

IV.2. Estudios voltamétricos.

IV.2.1. Optimización del tiempo de saturación del sistema.

Para la realización de los estudios voltamétricos de la reducción electroquímica del dióxido de carbono fue necesario estandarizar el tiempo requerido para saturar el sistema tanto con nitrógeno como con dióxido de carbono, por ello se burbujeó una solución del bufferácido sulfúrico/sulfato de potasio pH2,02, con cada uno de estos gases por separado, utilizando una velocidad de flujo de

. La figura 34 muestra una gráfica de la variación del potencial de circuito abierto en función del tiempo de burbujeo, en ella puede apreciarse que en los primeros minutos de burbujeo el potencial incrementa linealmente, como consecuencia del incremento de la concentración del gas disuelto en el medio electrolítico. Al alcanzar un tiempo de 20 minutos de burbujeo, el valor de potencial se mantiene relativamente constante para ambos sistemas. Con esta información se estableció que, en estas condiciones de burbujeo, 30 minutos era suficiente para garantizar la saturación del sistema con los respectivos gases. Los datos mostrados en la figura 16 señalan que el potencial de circuito abierto para un sistema saturado con nitrógeno alcanza un valor de alrededor de los 390 mV, mientras que en presencia de dióxido de carbono, el potencial de circuito abierto es un poco más elevado, encontrándose alrededor de los 415 mV.

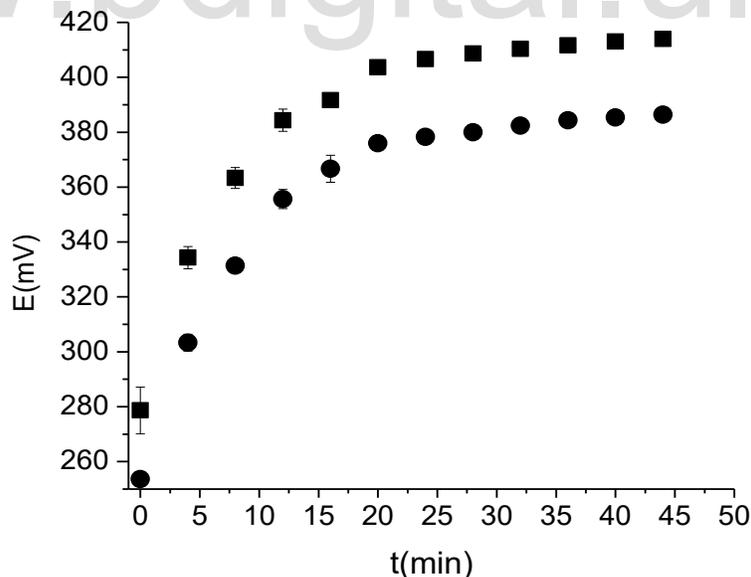


Figura 34-Optimización del tiempo de burbujeo con un flujo de gas de , para lograr la saturación con N₂ (●) y CO₂ (■) en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio pH 2,02.

IV.2.2. Optimización de parámetros electroquímicos.

Para estudiar el comportamiento electroquímico de la especie a utilizar como catalizador en la reducción electroquímica del dióxido de carbono, se hizo necesario caracterizar los distintos sistemas de interés llevando a cabo una serie de estudios voltamétricos, para ello se optimizaron parámetros de trabajo tales como; ventana de potencial, velocidad de barrido y sensibilidad.

En la figura 35 se muestran los resultados de la voltametría cíclica realizada sobre un electrodo de carbón vítreo, del electrolito soporte, el cual consistió en un buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02, en atmósfera inerte a diferentes velocidades de barrido. En estos voltagramas no se observa ninguna señal importante asociada a reacciones del medio electrolítico entre -1000 y 1000 mV, sin embargo, a potenciales negativos a partir de -1035 mV se aprecia un aumento de la corriente, esto como consecuencia de la adsorción de hidruros sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo, proveniente tanto del ión bisulfato como del ión hidronio correspondientes al medio electrolítico (ecuaciones 30 y 31)^[45].

Ec.30

Ec.31

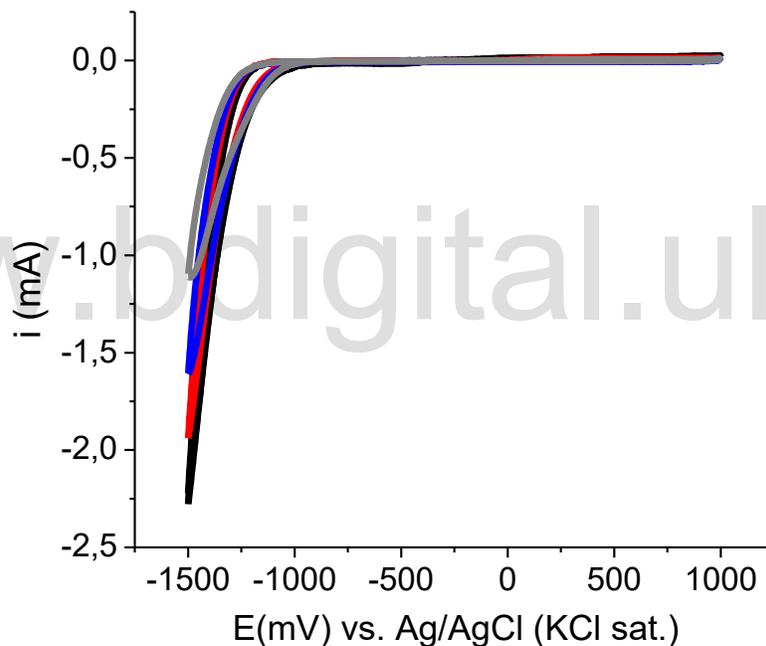


Figura 35- Voltagrama cíclico para un electrodo de carbón vítreo sumergido en una solución de buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio pH 2,02 utilizando velocidades de barrido de 200 (—), 100 (—), 50 (—) y 25 mV/s (—), en atmósfera inerte.

La ventana de potencial óptima para este estudio es la de -1500 a 1000 mV, porque permite analizar un amplio intervalo. Posteriormente se realizaron estudios por voltametría cíclica del electrodo de carbón vítreo sumergido en una solución de acetato de cobalto, con la finalidad de determinar el comportamiento electroquímico del cobalto en solución. En la figura 18 se muestra la respuesta voltamétrica a diferentes velocidades de barrido, donde se aprecia un entrecruzamiento entre los barridos anódico y catódico (-1253 mV), característico de un proceso de nucleación y crecimiento, el cual corresponde a la deposición de cobalto sobre la superficie del electrodo^[75]. Adicionalmente, a valores más positivos del barrido anódico, se observa un pico (-287 mV) que corresponde a la redisolución de cobalto metálico desde la superficie del electrodo

(acercamiento mostrado en el inserto de la figura 36), este comportamiento en general es similar a los resultados reportados en la bibliografía [75-77]. Por otro lado, se observa que a medida que disminuye la velocidad de barrido, disminuyen las corrientes, lo cual es de esperar ya que mientras más lentosea el barrido de potencial, mayor será la capa difusa y por tanto el flujo de especie electroactiva hacia la superficie del electrodo será considerablemente más pequeño al compararlo con el que se produce cuando la velocidad de barrido es más rápida [83].

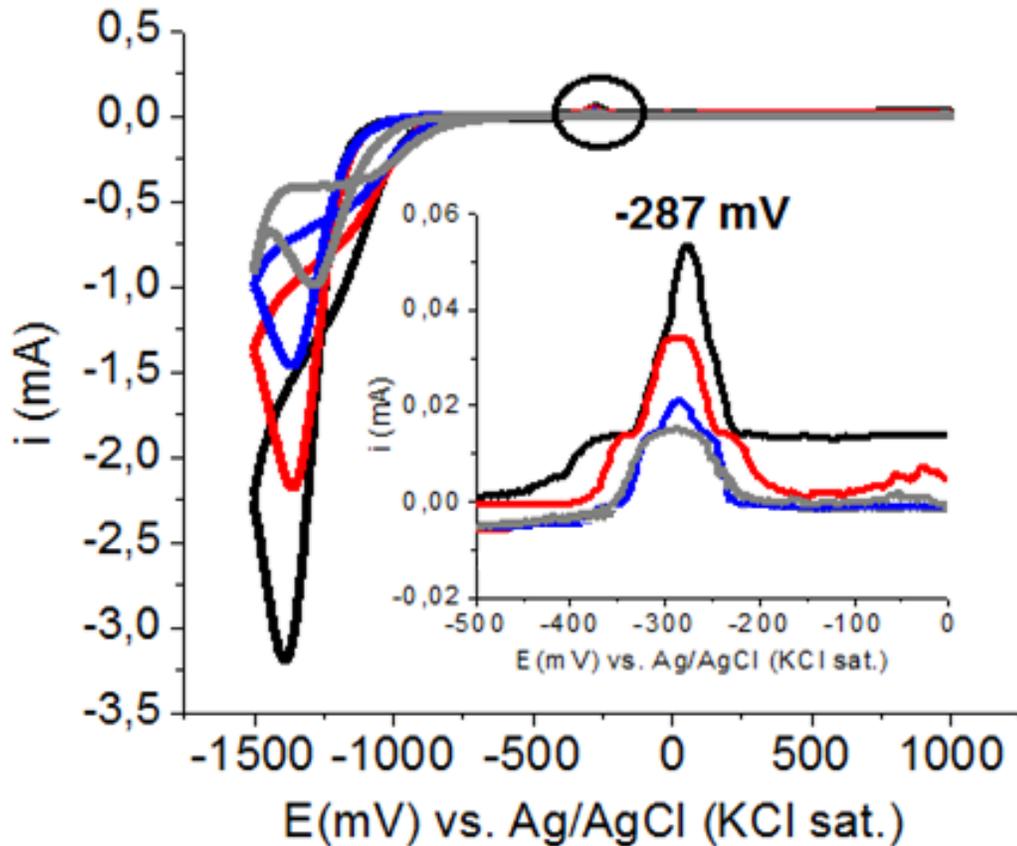


Figura 36- Voltagrama cíclico para un electrodo de carbón vítreo sumergido en una solución de acetato de cobalto, en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02 utilizando velocidades de barrido de 200 (—), 100 (—), 50 (—) y 25 mV/s (—), en atmósfera inerte.

En la figura 37 se muestra la respuesta voltamétrica a diferentes velocidades de barrido para una solución de meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto preparada en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02. Al igual que en el caso de la solución de acetato de cobalto, la metaloporfirina muestra un entrecruzamiento característico correspondiente a la deposición del metal sobre la superficie del electrodo [75-77]. Sin embargo, al observar la respuesta en el barrido anódico, el pico atribuido a la redisolución del cobalto, producto posiblemente de la desmetalización del complejo, solo se observa a la velocidad de 100 mV/s (-15 mV, inserto de la figura 37). Se presume que este fenómeno ocurre debido a que siendo en este caso la difusión el proceso fundamental en el transporte de la especie electroactiva y sabiendo que la reacción tiene lugar en las inmediaciones del electrodo, se tiene que mientras la velocidad sea moderada (100 mV) se da un flujo de especies desde el seno de la disolución que reponen a las que han reaccionado, pero cuando la velocidad es elevada (200 mV), el medio no es capaz de reponer las especies reaccionantes a la misma velocidad que éstas desaparecen [83] por lo que posiblemente no se da el tiempo para que suficiente cobalto perteneciente al complejo macrocíclico se deposite sobre la superficie del electrodo. Por su parte, a velocidades inferiores a 100 mV/s, aunque se disponga del tiempo necesario para que se deposite el metal sobre la superficie de carbón vítreo, probablemente predomina una reacción química. Con estos resultados, se consideró que la velocidad de barrido de 100 mV/s aportaba información extra

importante del sistema, adicionalmente los estudios previos ^[45] realizados en nuestro laboratorio han seleccionado estas condiciones experimentales y a objeto de comprobar los resultados, se seleccionó esta velocidad de barrido como la más apropiada.

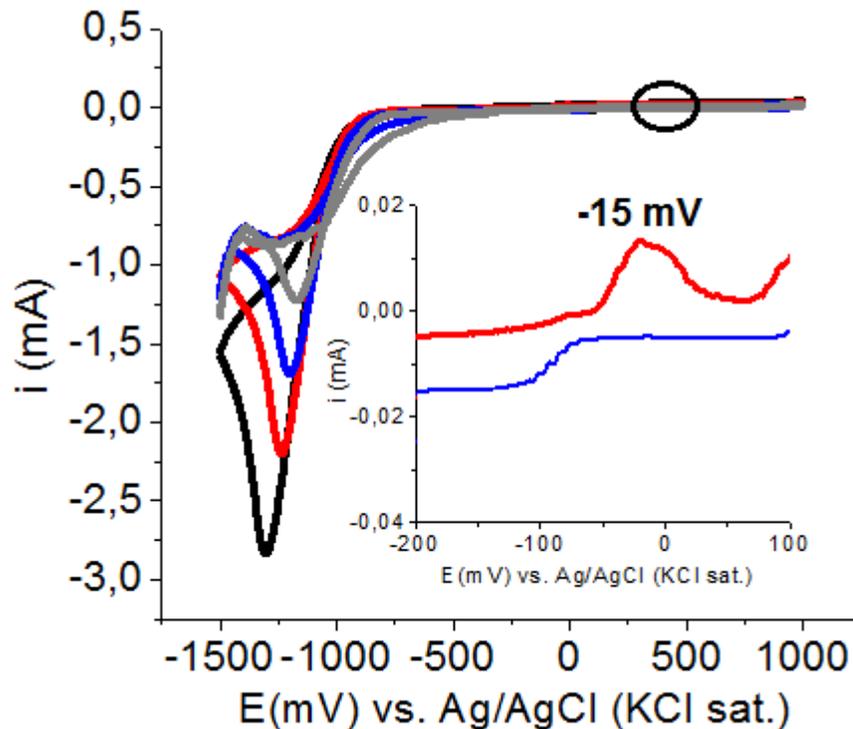


Figura 37- Voltagrama cíclico para un electrodo de carbón vítreo sumergido en una solución de meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto, en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02, a diferentes velocidades de barrido de 200 (—), 100 (—), 50 (—) y 25 mV/s (—), en presencia de dióxido de carbono.

IV.2.3. Estudios voltamétricos de los diferentes sistemas.

IV.2.3.1. Buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02.

En la figura 38 se muestra comparativamente la respuesta voltamétrica de un electrodo de carbón vítreo sumergido en medio electrolítico (buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio pH 2,02), en atmósfera inerte y en presencia de dióxido de carbono a una velocidad de barrido de 100 mV. En ambos casos se aprecia un aumento pronunciado de la corriente en sentido catódico, asociado, como se mencionó anteriormente, a la adsorción de hidruros sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo, proveniente tanto del ión bisulfato como del ión hidronio, correspondiente al medio electrolítico (ecuaciones 30 y 31)^[45]. Es de hacer notar que cuando el sistema se encuentra en presencia de dióxido de carbono, el potencial umbral presenta un pequeño desplazamiento hacia potenciales más catódicos (-975 mV) con respecto al sistema en atmósfera inerte (-1115 mV) lo que sugiere que bajo estas condiciones, el electrodo de carbón vítreo, presenta actividad electrocatalítica para la reducción del dióxido de carbono.

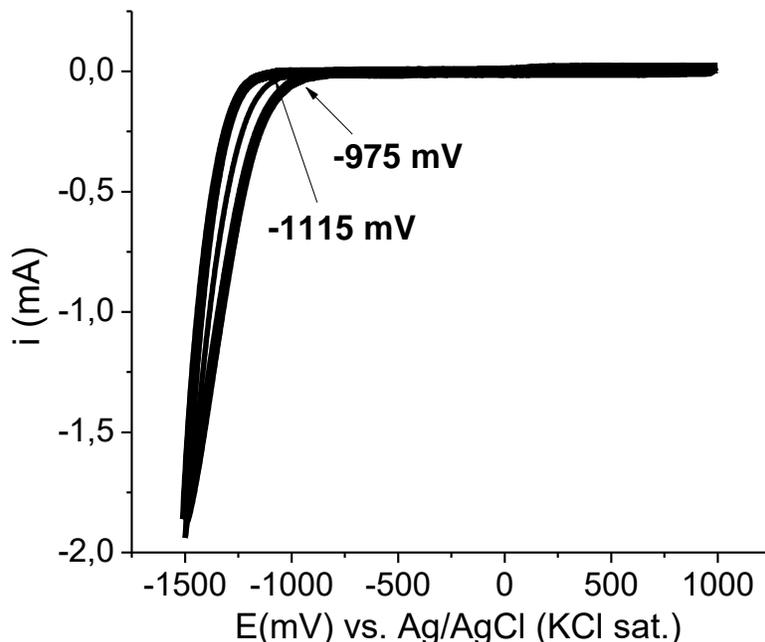


Figura 38- Voltagrama cíclico para un electrodo de carbón vítreo sumergido en un buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02, en atmósfera inerte (---) y en presencia de dióxido de carbono(—) a 100 mV/s.

IV.2.3.2. Acetato de cobalto (II) y meso-tetra (p-sulfonato-fenil) porfirina de cobalto (II).

Para analizar el efecto catalítico tanto del cobalto (II) como de la metaloporfirina de cobalto en la reducción electroquímica de dióxido de carbono se realizaron estudios utilizando soluciones de meso-tetra (p-sulfonato-fenil) porfirina de cobalto (II) y de acetato de cobalto (II) a 10^{-4} M, ambas especies fueron preparadas por separado, utilizando como medio electrolítico un buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02, y el estudio se realizó en presencia y en ausencia de dióxido de carbono. En las figuras 39 y 40 se muestran las respuestas voltamétricas del electrodo de carbón vítreo sumergido en una solución con acetato de cobalto (II) y con meso-tetra (p-sulfonato-fenil) porfirina de cobalto (II), respectivamente.

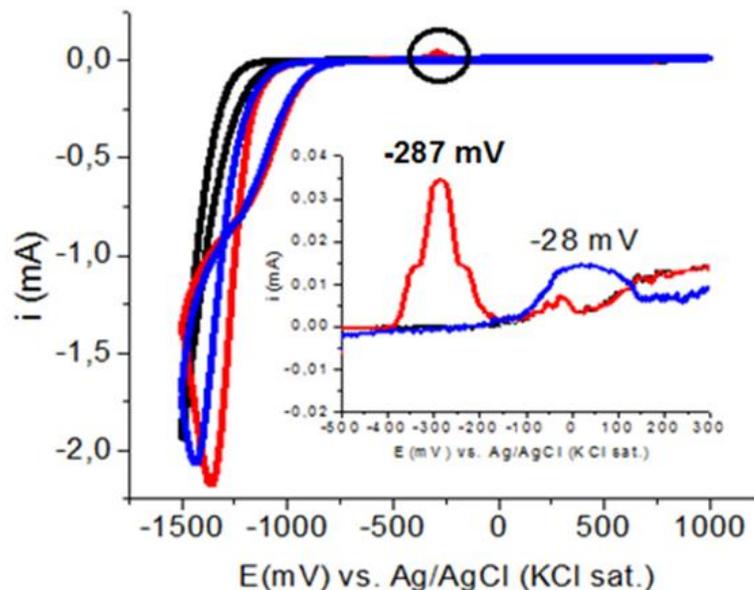


Figura 39- Voltagrama cíclico para un electrodo de carbón vítreo sumergido en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio pH 2,02 (—), acetato de cobalto (II) en atmósfera inerte (—) y acetato de cobalto (II) en presencia de dióxido de carbono (—), a 100 mV/s.

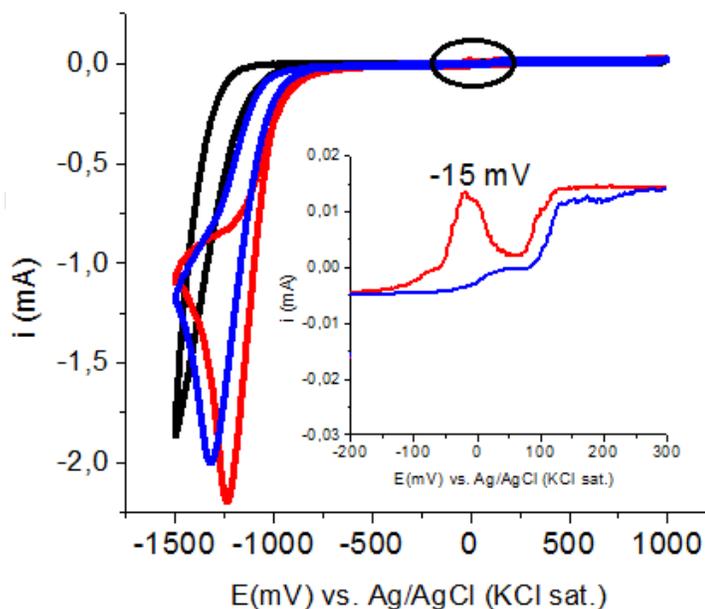


Figura 40- Voltagrama cíclico para un electrodo de carbón vítreo sumergido en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio pH 2,02 (—), en una solución de meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) en atmósfera inerte (—) y en una solución de meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) en presencia de dióxido de carbono (—), a 100 mV/s.

En sentido catódico, la respuesta voltamétrica del sistema con acetato de cobalto (II) en presencia de dióxido de carbono muestra menor corriente con respecto a su correspondiente respuesta voltamétrica en atmósfera inerte (figura 39). Esto puede ser atribuido al hecho de que el dióxido de carbono disuelto en solución puede estar interactuando con la superficie de carbón vítreo, bloqueando parte de los sitios activos del electrodo y por ende, inhibiendo la reducción de la especie bisulfato. El mismo comportamiento es observado cuando la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) está presente en el sistema (figura 40).

En sentido anódico para el caso en el que se emplea acetato de cobalto en presencia de dióxido de carbono (inserto de la figura 39), se observa una disminución del pico atribuido a la redisolución o despojo del cobaltometálico ^[75-77] depositado sobre la superficie del electrodo y un considerable desplazamiento del potencial del mismo, desde un valor de -287 mV hasta un potencial de -28 mV. Esto puede atribuirse a una posible interacción entre el dióxido de carbono y el cobalto electrodepositado sobre la superficie del electrodo, que limita el despojo de dicho metal requiriendo de potenciales más positivos para que se lleve a cabo el proceso.

Por su parte, en el barrido anódico para el caso en el que se estudia la metaloporfirina en atmósfera inerte, se observa un pico de despojo a -15 mV (inserto de figura 40), mientras que en presencia de dióxido de carbono, este fenómeno desaparece. Es probable que este comportamiento se deba a la formación de una especie tipo aducto (ecuaciones 32 y 33) entre la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) y el dióxido de carbono, tal como lo propone la bibliografía ^[44], que impide que el cobalto que se encuentra en la cavidad de la porfirina se electrodeposite en la superficie del electrodo (ecuación 28). Este comportamiento da un indicio de que esta metaloporfirina posea probablemente propiedades electrocatalíticas para la reducción de dióxido de carbono en este sistema.

Ec. 32

Ec. 33

De manera general, estos resultados señalan dos aspectos: en primer lugar se tiene que el macrociclo porfirínico evidencia una contribución catalítica, siendo un resultado prometedor para los objetivos de esta investigación. Por otra parte se aprecia que, como lo reporta la literatura ^[22-24], el metal por si solo también tiene un importante efecto catalítico en este sistema.

Las figuras 41 y 42 muestran una superposición de los sistemas con acetato de cobalto (II) y meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II), en atmósfera inerte y en presencia de dióxido de carbono respectivamente.

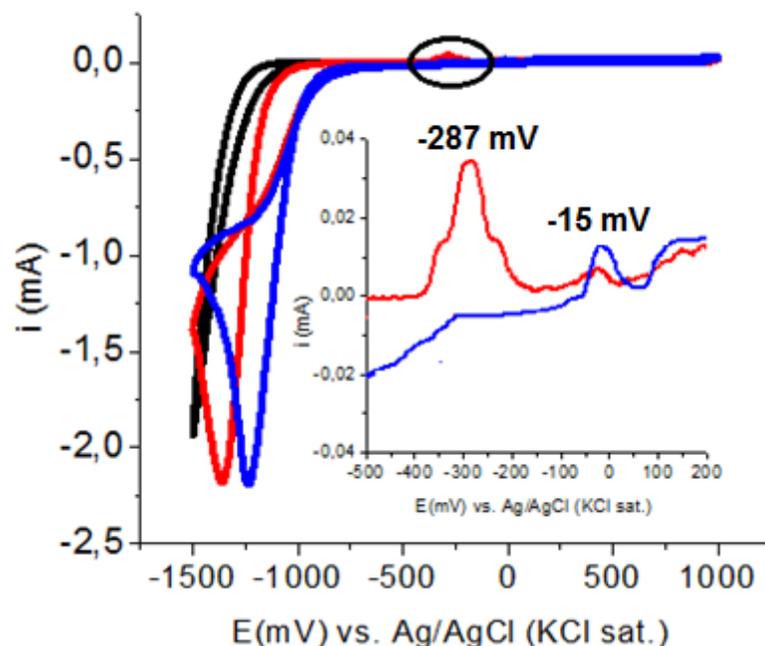


Figura 41- Voltagrama cíclico para un electrodo de carbón vítreo sumergido en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02, en acetato de cobalto (II) (—) y en la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) (—), en atmósfera inerte a 100 mV/s.

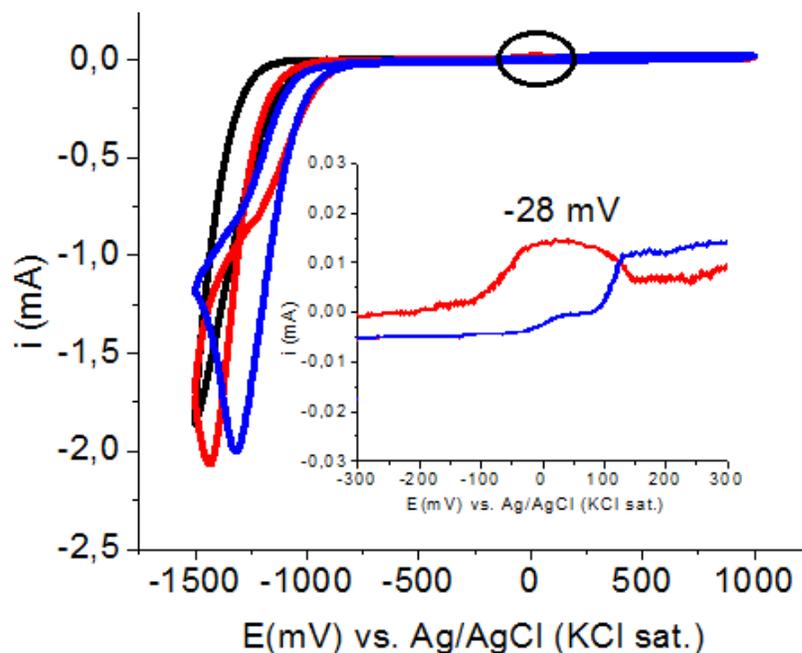


Figura 42- Voltagrama cíclico para un electrodo de carbón vítreo sumergido en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02, en acetato de cobalto (II) (—) y en la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) (—), en presencia de dióxido de carbono a 100 mV/s.

En la figura 41 se puede observar que en atmósfera inerte tanto el sistema que contiene acetato de cobalto como el de la metaloporfirina de cobalto tienen la misma corriente atribuida a la adsorción de hidruros sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo, proveniente tanto del ión bisulfato como del ión hidronio correspondientes al medio electrolítico (ecuaciones 30 y 31), sin embargo se tiene que en el caso en que se utiliza la metaloporfirina, se observa un desplazamiento del potencial de dicho pico, lo que da indicios de actividad catalítica. El entrecruzamiento de las ondas anódica y catódica en el caso de la metaloporfirina, señala un proceso de nucleación y crecimiento de cobalto sobre la superficie del electrodo por lo que se infiere que hay desmetalización del complejo. En cuanto al pico de despojo del cobalto en este sistema se tiene un desplazamiento de dicho potencial con respecto al sistema con acetato de cobalto (inserto figura 43).

En la figura 42 se puede apreciar que el sistema que contiene la metaloporfirina de cobalto cuando está en presencia de dióxido de carbono, tiene menor corriente en el pico atribuido a la adsorción de hidruros sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo, provenientes del medio electrolítico (ecuaciones 30 y 31) con respecto al sistema con acetato de cobalto. Sin embargo, se mantiene el desplazamiento del potencial de pico observado en el caso del sistema en atmósfera inerte. Tal como se indica anteriormente, en presencia de dióxido de carbono, la metaloporfirina de cobalto no muestra fenómenos característicos de entrecruzamiento ni despojo del metal (inserto figura 44), lo que indica un resultado prometedor para el objetivo de este trabajo.

IV.2.3.3. Ampliación de la ventana de potencial.

La figura 43 muestra la respuesta voltamétrica del sistema en estudio (—), en una solución que contiene acetato de cobalto (—) y en una solución que contiene la metaloporfirina de cobalto (—), todas en presencia de dióxido de carbono y en un intervalo de potenciales más amplio (-2000 a 1500 mV). Estos estudios se hacen con la finalidad de investigar si existen otros procesos a potenciales mucho más negativos que el potencial donde la reducción electroquímica del dióxido de carbono se considera óptima (-1200 mV), valor donde se genera mayor consumo de dióxido de

carbono en solución según estudios realizados por FTIR in situ ^[45]. Cabe resaltar que a potenciales mayores de -1200 mV existe competencia con la reacción de evolución de hidrógeno ^[45].

En la figura se muestra que en el barrido catódico, después de los -1300 mV, se aprecian leves cambios de pendiente hasta la zona de -1748 mV, que sugieren la existencia de un proceso adicional a la adsorción de hidruros sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo (ecuaciones 30 y 31), que posiblemente pueda ser atribuido a que la molécula de dióxido de carbono este reaccionando con los protones del medio.

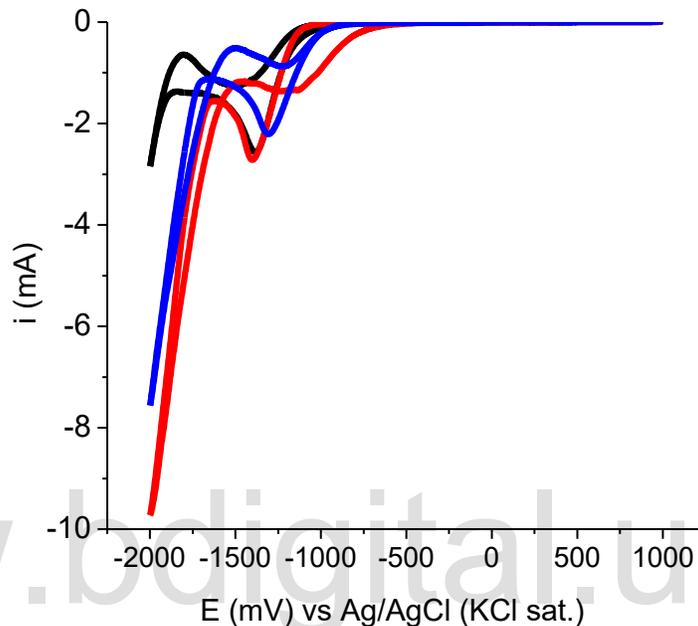


Figura 43- Voltamograma cíclico para un electrodo de carbón vítreo sumergido en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio pH 2,02 (—), en acetato de cobalto (II) (—) y en meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) (—) en presencia de dióxido de carbono a 100 mV/s.

Estos estudios voltamétricos permitieron distinguir el conjunto de potenciales a los cuales puede ser apropiado llevar a cabo la reacción de reducción del dióxido de carbono por electrólisis. Se seleccionaron los potenciales de -1200, -1600, y -1800 mV con la finalidad de determinar cuál de ellos es el apropiado para que la reducción del dióxido de carbono sea más efectiva.

IV.3. Estudios electrolíticos para la reducción del dióxido de carbono.

IV.3.1. Optimización de parámetros electrolíticos.

Para la optimización del sistema electroquímico, fue necesario acondicionar algunas características de la celda, la cual fue introducida en un reactor de pequeño volumen (figura 21) para facilitar el análisis de los productos de reacción. Una de las características para optimizar el sistema fue colocar una tapa a la celda.

Al disponer la tapa, fue preciso acondicionar un conjunto de cables (figura 44-a) que sirvieran de contacto para cada electrodo, de manera que las conexiones de la tapa del reactor que van al potencióstato, pudiesen ser ensambladas de forma sencilla y sin perder el contacto con los electrodos (figura 44-b).

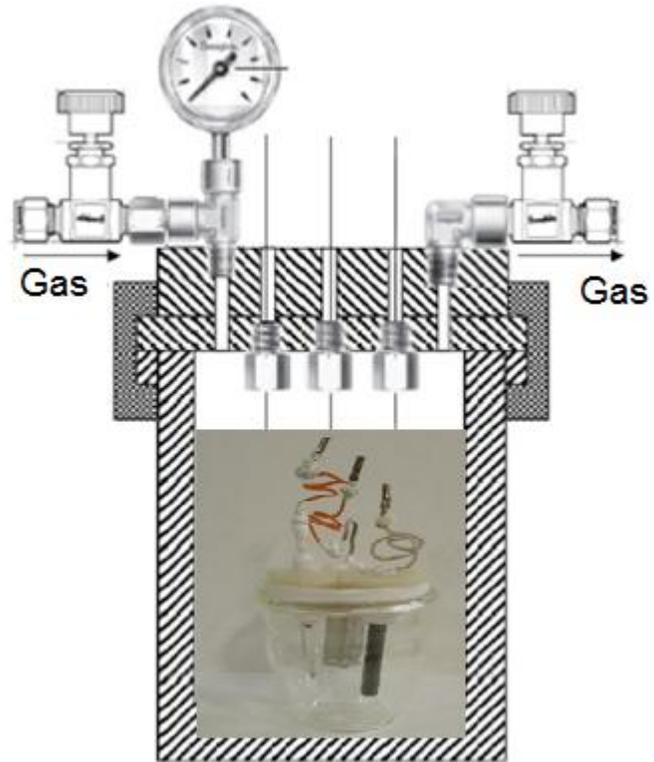


Figura 44- a) Sistema de cables para las conexiones de los electrodos b) Diseño del corte transversal del reactor, montaje experimental del sistema.

Se hizo un estudio fuera del reactor, en el cual se llevó a cabo una electrólisis potenciostática empleando 60 ml de buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02, aplicando un potencial de -1100 mV durante 30 minutos. Se procedió a variar la velocidad de agitación en el transcurso de la electrólisis, utilizando un agitador magnético y una plancha digital. La respuesta corriente/tiempo de este sistema se muestra en la figura 45, aquí se observa cómo al disminuir la velocidad de agitación progresivamente también disminuye la respuesta en corriente y luego el proceso inverso, al incrementar la velocidad de agitación la corriente vuelve a aumentar. Se escogió como agitación óptima 1500 rpm. Al utilizar esta velocidad de agitación no había turbulencia ni salpicaduras dentro de la celda y adicionalmente, se elimina la mayor cantidad de las burbujas generadas en la superficie del electrodo durante el proceso de electrólisis, tal como se muestra en la figura 46.

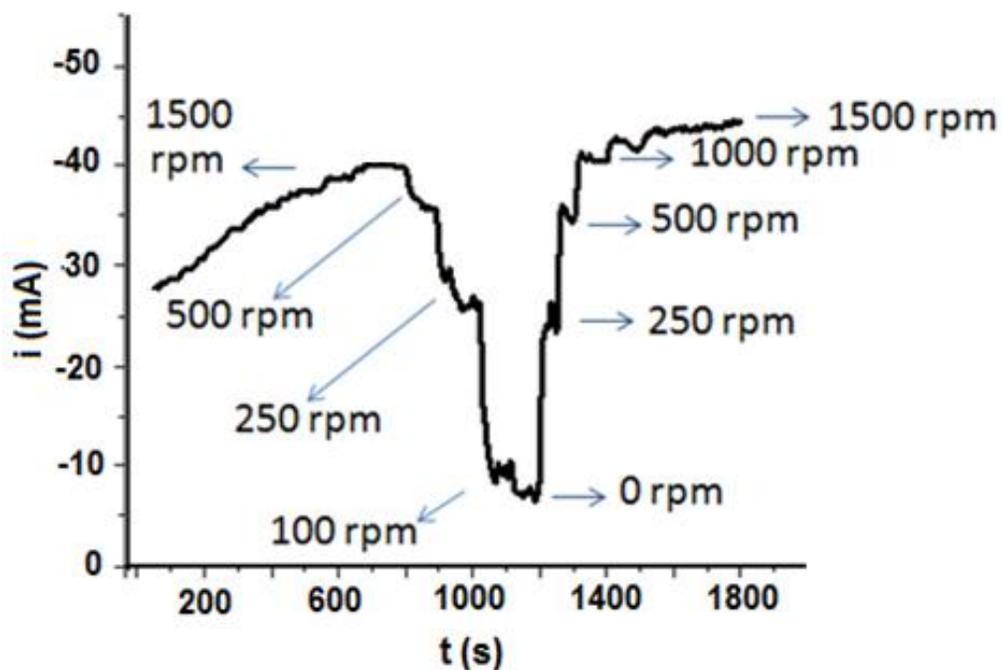


Figura 45- Optimización de la velocidad de agitación en el sistema durante el transcurso de la electrólisis potenciostática a -1100 mV.

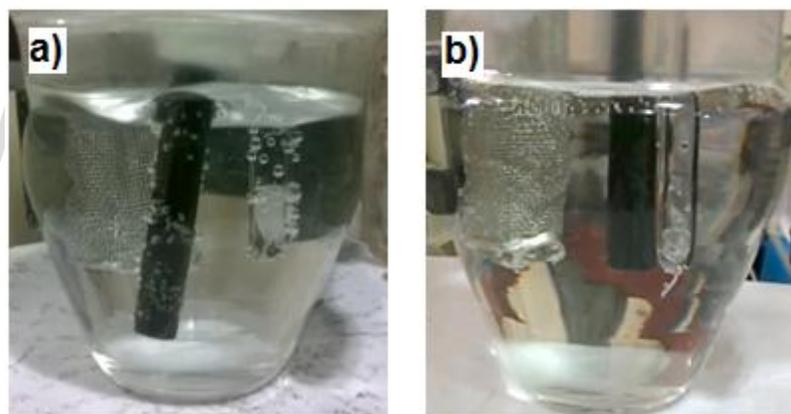


Figura 46- Burbujas sobre los electrodos durante el proceso de electrólisis, a) A bajas velocidades de agitación b) A una velocidad de agitación de 1500 rpm.

Para evaluar la eficiencia de la meso-tetra (p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) como electrocatalizador en la reacción de reducción electroquímica del dióxido de carbono, fueron realizados estudios de electrólisis potenciostática a cada uno de los potenciales seleccionados, durante 60 minutos. Los primeros estudios se llevaron a cabo empleando 60 ml de una solución de buffer ácido sulfúrico/ sulfato de potasio a pH 2,02, manteniendo una agitación de 1500 rpm en la solución, asumiendo que esta permitiera remover de la superficie del electrodo las burbujas generadas con la aplicación del potencial. El programa de pulsos empleado se muestra en la figura 47, cuya amplitud de potencial fue de 0 a -1800, -1600 y -1200 mV respectivamente, empleando un ancho de pulso de 500 ms, y donde el muestreo fue realizado 17 milisegundos antes de finalizar cada pulso. La literatura ^[45] reporta que con la aplicación de un potencial fijo en los estudios de reducción electroquímica del dióxido de carbono, el proceso de desmetalización de la porfirina resulta ser importante, y que con el uso de un programa de pulsos como el descrito anteriormente se logra minimizar este efecto.

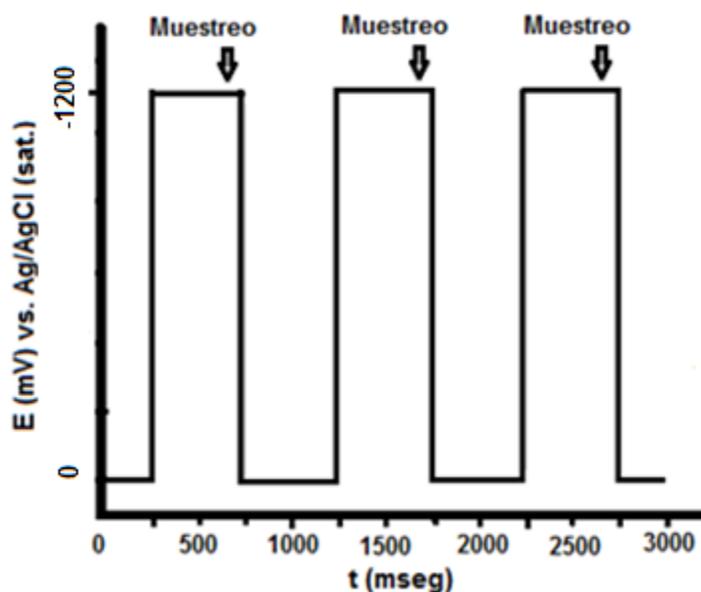


Figura 47- Programa de pulsos utilizado en los estudios de reducción electroquímica del dióxido de carbono.

La figura 48 muestra la respuesta de las electrólisis llevadas a cabo durante 60 minutos, en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02 a un potencial de -1600 mV. La irreproducibilidad de este estudio (coeficiente de variación de 70,90 %), está atribuida al deterioro que sufre el electrodo de carbón vítreo durante la electrólisis.

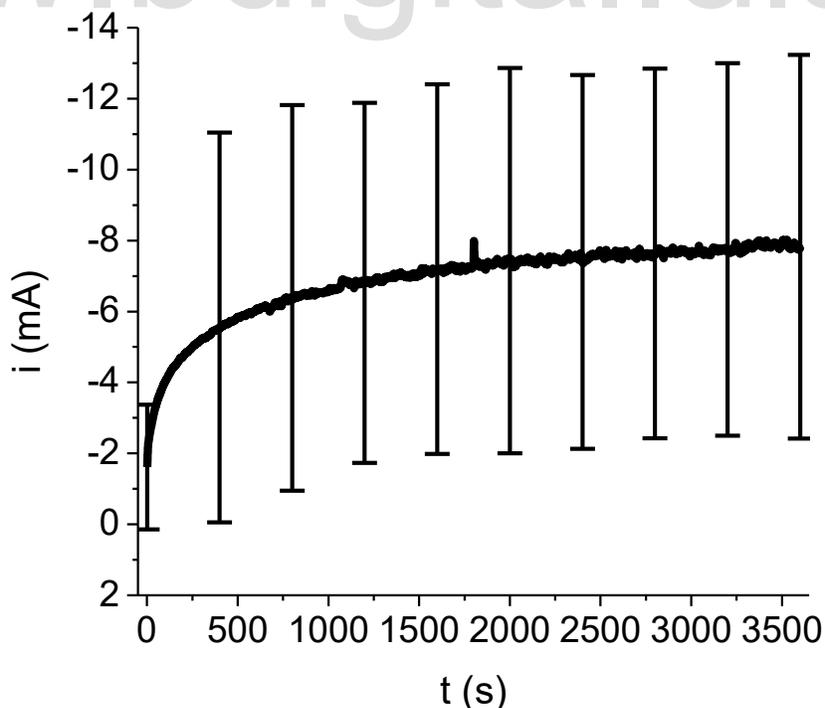


Figura 48- Electrólisis potenciostática a -1600 mV sobre un electrodo de carbón vítreo sumergido en una solución de buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02, durante 60 minutos, en atmósfera inerte.

Al final de la electrólisis se observó que la superficie del electrodo de carbón vítreo que se encontraba sumergida en la solución presentaba un cambio de coloración, con un evidente desprendimiento de material (figura 49). Este deterioro se observa mejor al compararlas microscopías ópticas de la superficie del electrodo antes y después de la electrólisis (figura 50 a y b) respectivamente. El electrodo se deteriora con la formación de grietas, lo cual constituye un aumento en los sitios activos en la superficie del electrodo y justificaría el aumento progresivo de las corrientes durante las electrólisis.



Figura 49- Fotografías electrodo de trabajo después de la electrólisis a -1600 mV, llevada a cabo durante 60 minutos en atmósfera inerte.

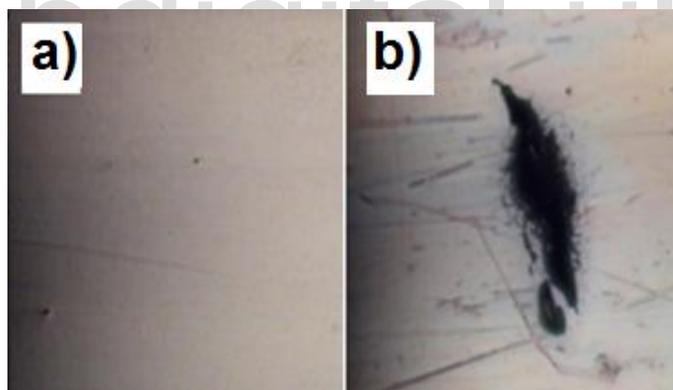


Figura 50- Microscopías ópticas del electrodo de trabajo (a) antes y (b) después de la electrólisis a -1600 mV, llevada a cabo durante 60 minutos en atmósfera inerte. Resolución 20X.

Dado que el electrodo de carbón vítreo se deteriora en estas condiciones de trabajo, surgió la necesidad de proteger la superficie de carbón vítreo, para ello se procedió a añadir al sistema en estudio dos gotas de una solución de sulfato de plomo, asumiendo que el plomo recubriría la superficie del electrodo con plomo metálico, protegiéndolo al ser aplicados altos sobrepotenciales de reducción^[84,85]. En la figura 51, se muestran las respuestas corriente/tiempo de las electrólisis potenciostáticas a -1600 mV, llevadas a cabo durante 30 minutos, sobre un electrodo de carbón vítreo empleando 60 ml de una solución buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02 y adicionándole dos gotas de una solución de sulfato de plomo. En este caso la reproducibilidad del sistema mejora, tal como se desprende del valor del coeficiente de variación de 2,95 %. Adicionalmente en las microscopías ópticas (figura 52) se observa que no hay cambio en la superficie del electrodo, lo que indica que no hay deterioro de la misma. Estas electrólisis fueron llevadas a cabo durante un lapso de

tiempo más corto debido a que solo se quería conocer el efecto del plomo con respecto a la protección del electrodo.

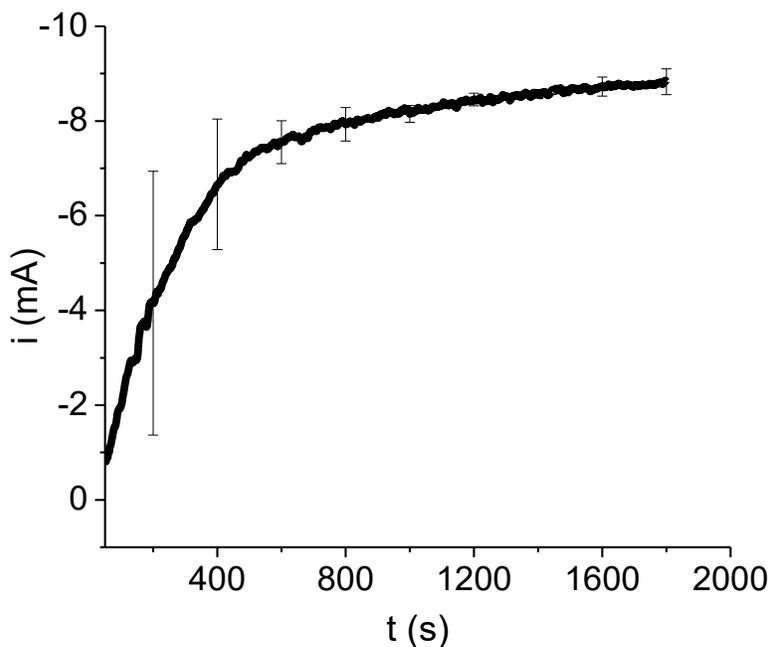


Figura 51- Electrólisis potenciostática sobre un electrodo de carbón vítreo a -1600 mV sumergido en una solución de ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02, con dos gotas de un solución de sulfato de plomo, durante 30 minutos, en atmósfera inerte.

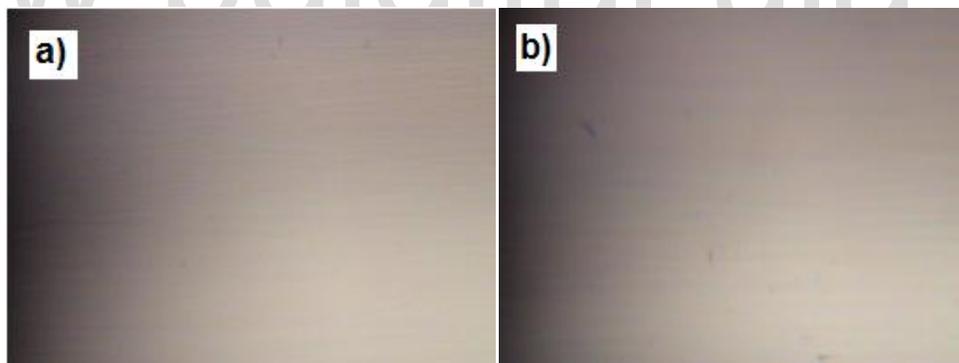


Figura 52- Microscopías ópticas del electrodo de trabajo (a) antes y (b) después de la electrólisis a -1600 mV sumergido en una solución de ácido sulfúrico/sulfato de potasio pH 2,02, con dos gotas de una solución de sulfato de plomo, durante 30 minutos en atmósfera inerte. Resolución 10X.

En vista de que al agregar dos gotas de la solución de plomo en el medio electrolítico, se logró mejorar la precisión en los resultados, se procedió a realizar bajo estas mismas condiciones un estudio exploratorio del comportamiento de este sistema en presencia de la metaloporfirina. Para ello se empleó una solución de meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II), preparada en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02 y se realizaron las electrólisis a los potenciales anteriormente indicados, durante 30 minutos (figura 53), los resultados muestran una precisión aceptable, con un coeficiente de variación de 4,39%. Sin embargo, aunque la superficie del electrodo resultó protegida por la presencia del plomo, tal como se muestra en la microscopía óptica tomada luego de la electrólisis (figura 54), en este caso lo que se observa es decoloración de la

solución (figura 55), lo cual podría indicar que en estas condiciones de trabajo, al aplicar los diferentes potenciales (-1200, -1600 y -1800 mV) está ocurriendo la desmetalización de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II).

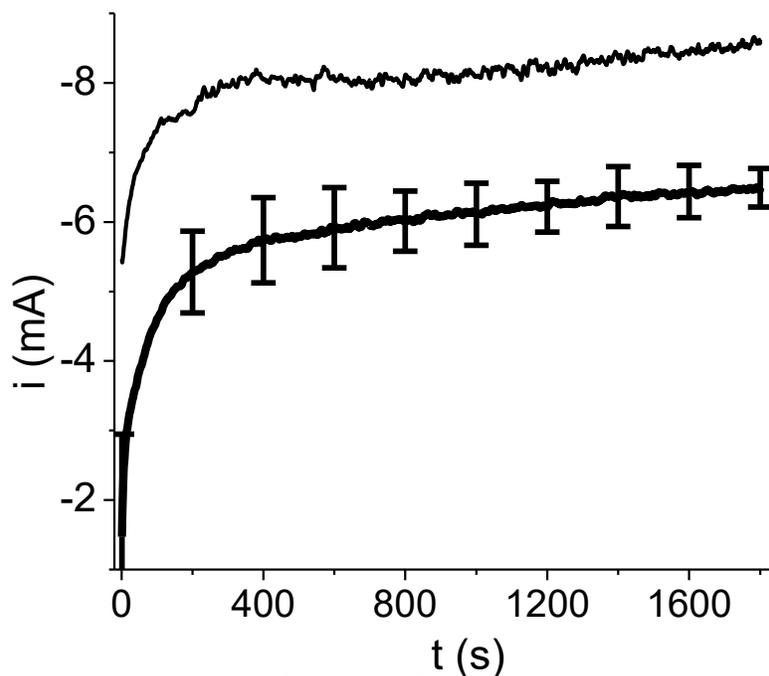


Figura 53- Electrólisis potenciostática sobre un electrodo de carbón vítreo sumergido en una solución de meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) (—), y en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio pH 2,02 (---), con 2 gotas de sulfato de plomo, a un potencial de -1600 mV.



Figura 54- Microscopía óptica del electrodo de trabajo después de la electrólisis a -1600 mV. Resolución 10X.

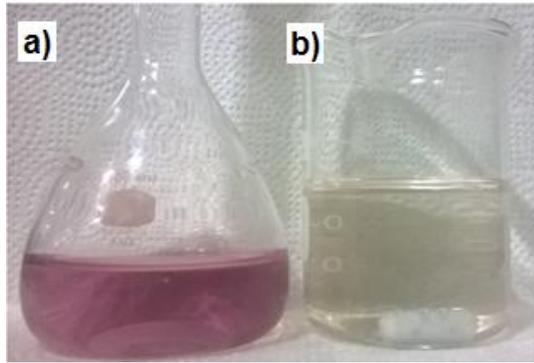


Figura 55- Coloración de la solución de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) a) antes y b) después de las electrólisis de 30 minutos a -1600 mV.

La desmetalización interpretada con la decoloración de las soluciones, fue corroborada haciendo uso de la espectroscopía UV-Vis. En la figura 56 se muestra el espectro UV-Vis tomado al final de la electrólisis de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) a los tres potenciales de trabajo seleccionados (-1200, -1600 y -1800 mV). En estos se muestra la significativa disminución tanto de la banda Soret como de las bandas Q, confirmando un proceso de desmetalización con ruptura del anillo porfirínico. La ruptura del macrociclo se infiere por el hecho de que en el espectro no se observan las bandas Q, características de la porfirina libre y adicionalmente, se observa que la banda Soret disminuye de manera significativa.

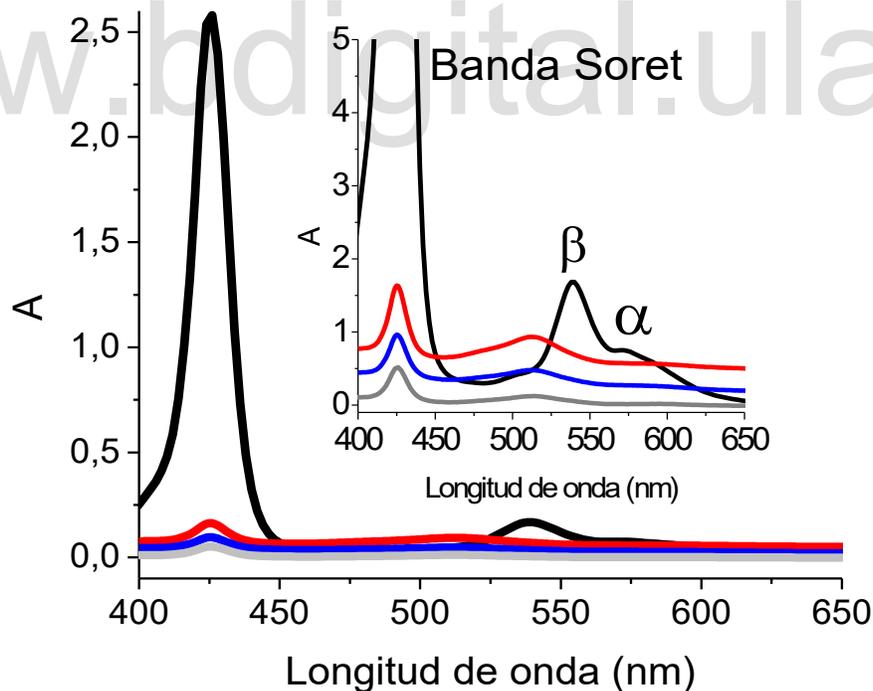


Figura 56- Espectros de absorción UV-Vis al inicio (—) y al final de la electrólisis de 30 minutos a potenciales de -1200 (—), -1600 (—) y -1800 mV (—).

Al quedar demostrado que la metaloporfirina es desmetalizada aún al más bajo potencial seleccionado para la electrólisis (-1200 mV), se realizó un nuevo estudio a un potencial de -1100 mV. Este potencial fue seleccionado, ya que el potencial umbral atribuido a la onda de reducción del ión

bisulfato para el caso en el que se trabajó con meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II), en presencia de dióxido de carbono es de -971 mV (figura 40), de manera que la electrólisis debía tener un potencial ligeramente más negativo que garantizara el proceso de reducción del dióxido de carbono. Adicionalmente, se decidió trabajar sin agregarle plomo al sistema en estudio, ya que el deterioro de la superficie de carbón vítreo solo ocurre a potenciales muy negativos.

En la figura 57 se muestra la respuesta corriente/tiempo para la electrólisis a -1100 mV, llevada a cabo durante 60 minutos en atmósfera inerte, de una solución de meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II), el coeficiente de variación obtenido para este estudio fue de 10,98%. En este caso la metaloporfirina también se desmetaliza, lo que es evidenciado con una clara decoloración mostrada en la figura 58. Los espectros UV-Vis (figura 59) obtenidos después de la electrólisis potencióstatica confirman este hecho, ya que existe una notoria disminución de la banda Soret y de las bandas Q.

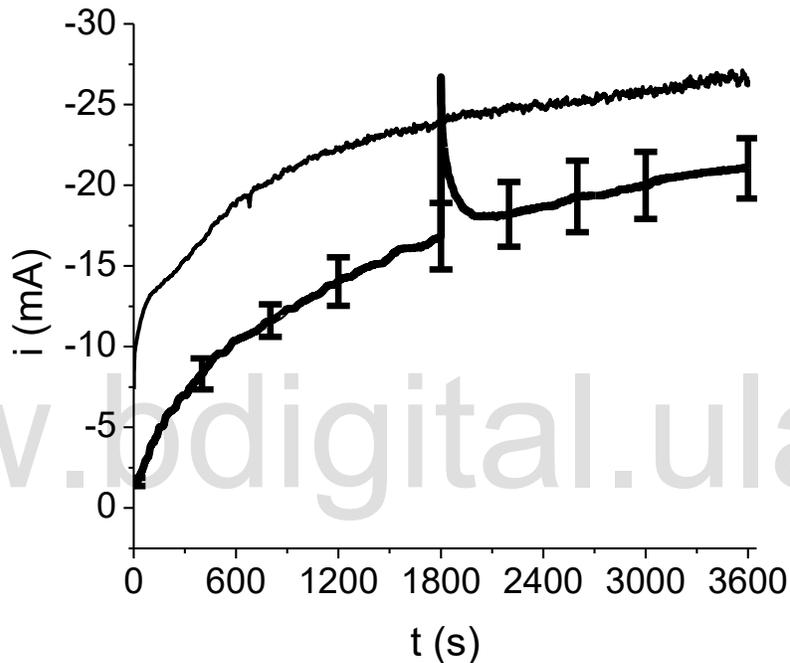


Figura 57- Electrólisis potencióstatica sobre un electrodo de carbón vítreo sumergido en una solución de meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) (—) en ácido sulfúrico/sulfato de potasio pH 2,02 (—), a un potencial de -1100 mV.

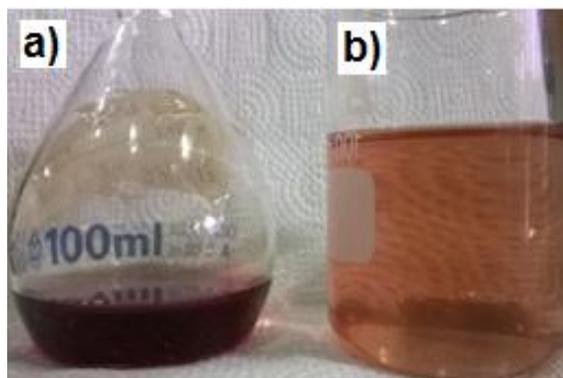


Figura 58-Coloración de una solución de meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) a) Antes y b) Después de las electrólisis, a un potencial de -1100 mV.

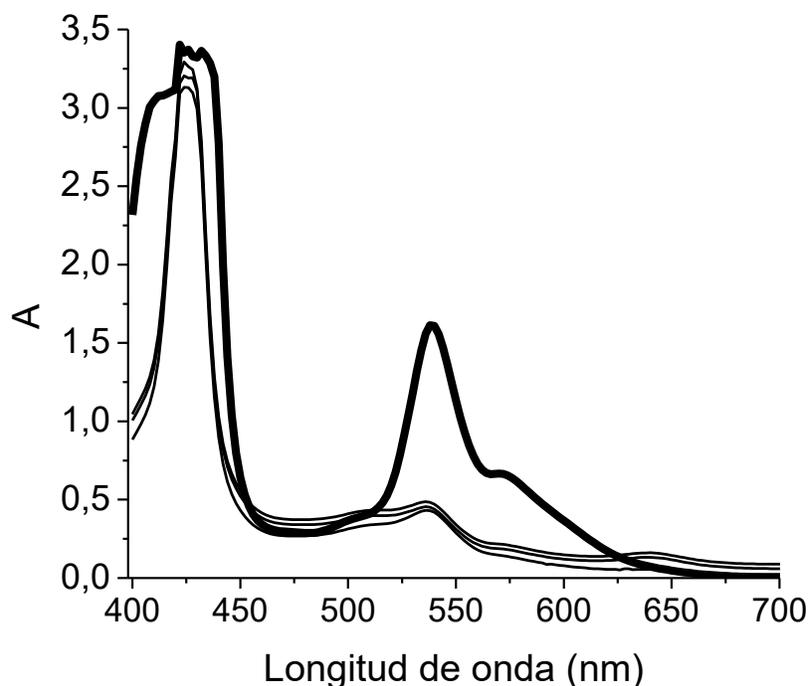


Figura 59- Espectros de absorción UV-Vis a un potencial de reducción de -1100 mV (—) antes y (—) después de la electrólisis de 60 minutos.

Las microscopías ópticas no señalan cambios significativos en la morfología de la superficie del electrodo de carbón vítreo (figura 60), lo que indica que la superficie del electrodo no se deteriora con la aplicación de -1100 mV.

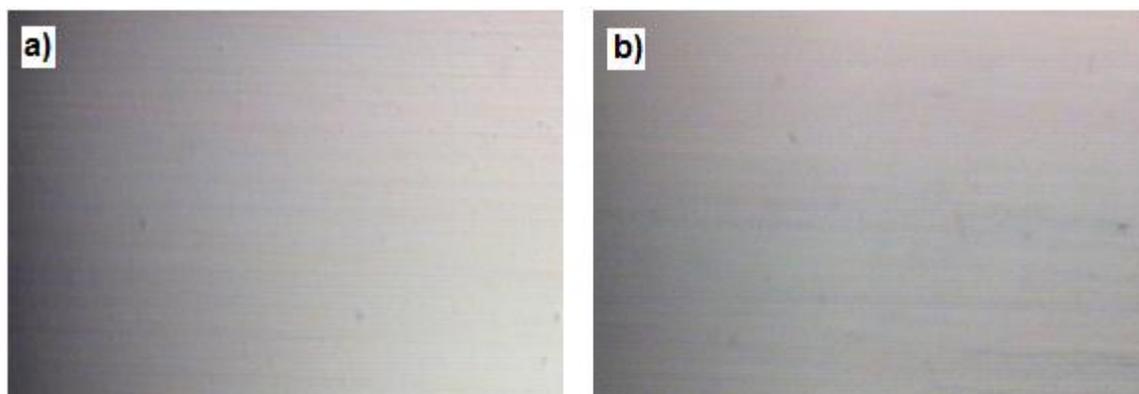


Figura 60- Microscopía óptica del electrodo de trabajo (a) antes y (b) después de la electrólisis a -1100 mV. Resolución 10X.

A pesar de que al utilizar el potencial de electrólisis a -1100 mV también se observa la desmetalización de la porfirina, los estudios electrofíticos realizados indican que el proceso de reducción del dióxido de carbono se lleva a cabo a pesar de que parte del catalizador se desmetalice, por lo que el efecto catalítico puede bien ser atribuido a lo que queda de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) o al cobalto que podría estar siendo depositado sobre el electrodo.

IV.3.2. Estudios electrolíticos para la reducción electroquímica del dióxido de carbono en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02.

Con todos los parámetros (potencial, ventana de potencial y velocidad de agitación) ya optimizados se llevaron a cabo las electrólisis correspondientes a los distintos sistemas. Todas las experiencias fueron llevadas a cabo durante 60 minutos, realizando el estudio de cada sistema por triplicado, para verificar la reproducibilidad del mismo y presentar una tendencia de los resultados.

La figura 61 muestra las electrólisis potenciostáticas a -1100 mV durante 60 minutos sobre un electrodo de carbón vítreo, empleando buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio pH 2,02 en atmósfera inerte (—) y en presencia de dióxido de carbono (—). En esta figura se muestra un incremento progresivo de la corriente hasta los $-55,3$ mA, con una carga total de electrólisis de $91,2$ coulombios, para el caso del sistema en atmósfera inerte y de $-66,2$ mA con una carga total de electrólisis de $113,6$ coulombios, para el sistema en presencia de dióxido de carbono. El incremento observado en corriente, puede ser atribuido a los productos de reducción del dióxido de carbono.

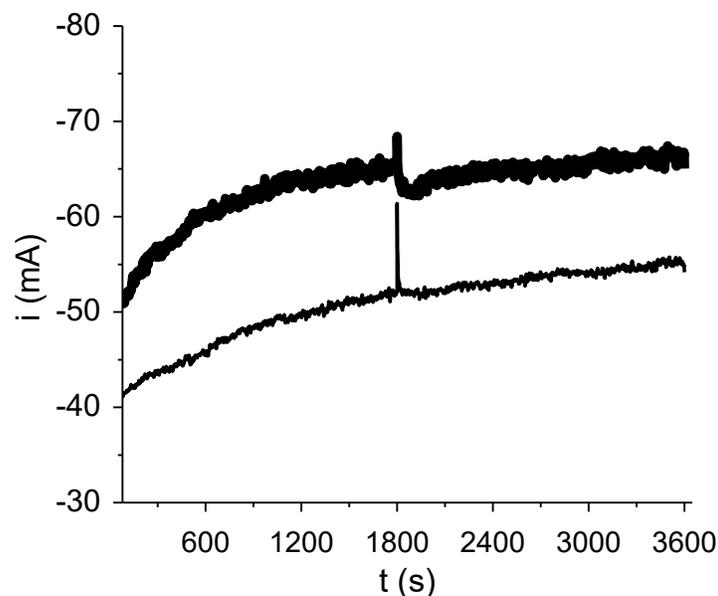


Figura 61- Electrólisis potenciostáticas por pulsos a -1100 mV durante 60 minutos, en una solución de buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio pH 2,02 en presencia de dióxido de carbono (—) y en atmósfera inerte (—).

IV.3.3. Estudios electrolíticos para la reducción electroquímica del dióxido de carbono en presencia de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II).

En la figura 62 se presenta la respuesta corriente/tiempo obtenida para la electrólisis potenciostática de una solución de meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II), preparada en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio pH 2,02 en atmósfera inerte y en presencia de dióxido de carbono. Se observa el mismo comportamiento que para el caso del buffer, ya que se aprecia un aumento de las cargas en el proceso general de electrólisis cuando el sistema está en presencia de dióxido de carbono ($57,3$ mA) dando una carga total de electrólisis de $49,6$ coulombios respecto al sistema en atmósfera inerte ($42,4$ mA), con una carga total de electrólisis de $77,6$ coulombios, lo que se traduce en un aumento de carga utilizada, indicando que efectivamente está sucediendo la reducción del dióxido de carbono. Para el caso en que se utiliza el sistema porfirínico en atmósfera inerte, se obtiene un coeficiente de variación de $12,18\%$ y de un $11,08\%$, para el caso en que se utiliza el sistema porfirínico en presencia de dióxido de carbono.

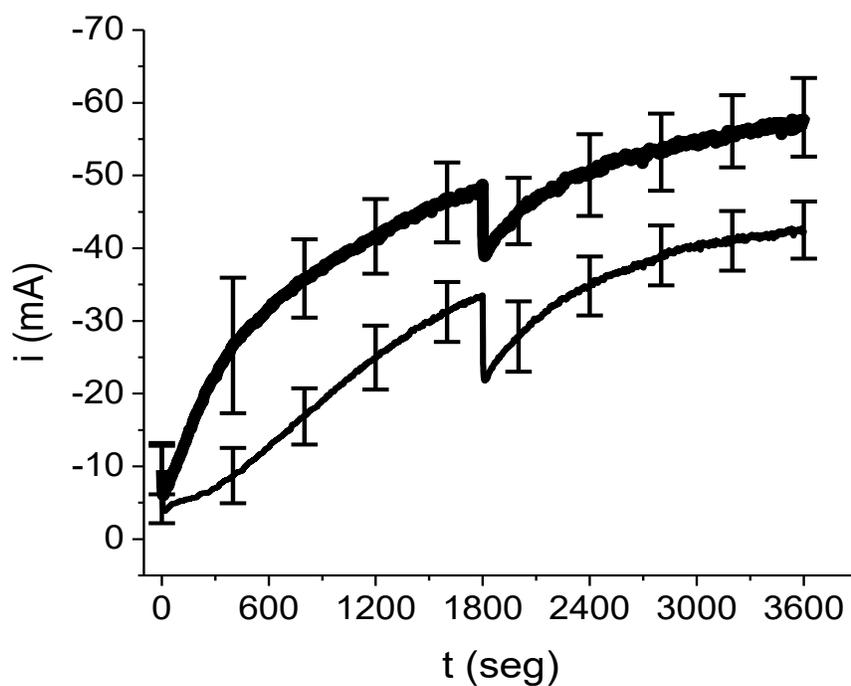


Figura 62- Electrólisispotenciostática por pulsos a -1100 mV durante 60 minutos, en una solución de meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) en presencia de dióxido de carbono (—) y en atmósfera inerte (—).

Al final de las electrólisis se realizó un estudio por UV-Vis, de acuerdo a estos resultados (figura 63) ocurre desmetalización de la porfirina, al igual que en los estudios anteriores (figuras 53 y 56). Cabe destacar que cuando el sistema se encuentra en presencia de dióxido de carbono, la desmetalización ocurre en menor proporción que cuando el sistema se estudió en atmósfera inerte. En este caso también se observó una importante decoloración en la solución (figura 64).

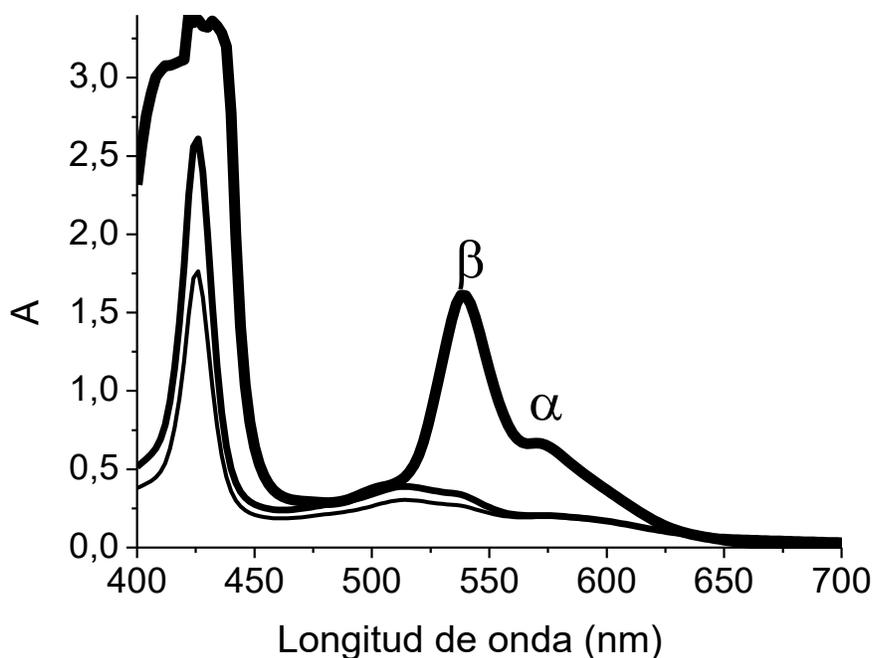


Figura 63- Espectros UV-Vis tomados antes (—) y después de las electrólisis potenciostáticas a -1100 mV durante 60 minutos, para una solución de meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) en presencia de dióxido de carbono (—) y en atmósfera inerte (—)

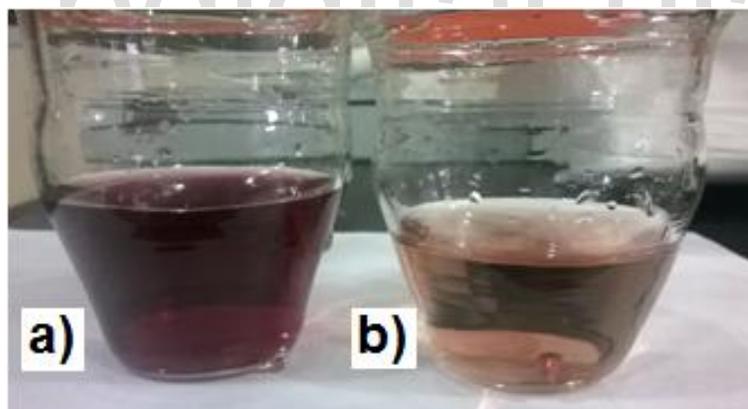


Figura 64- a) Solución de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II), a) antes y b) después de la electrólisis potenciostática a -1100 mV, en presencia de dióxido de carbono.

En la figura 65 se muestran las microscopías ópticas tomadas antes y después de las electrólisis a -1100 mV, de la solución que contiene la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) en ausencia y presencia de dióxido de carbono, lo cual se registró para verificar si el electrodo de trabajo sufría algún tipo de modificación con el proceso electrolítico, conociendo que bajo estas condiciones experimentales, el complejo macrocíclico sufre desmetalización.

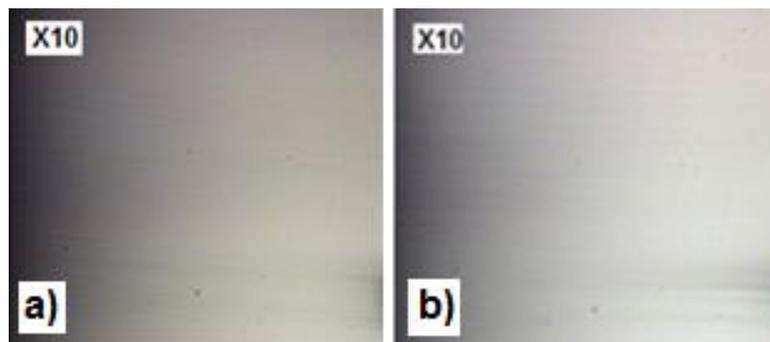


Figura 65- Microscopías ópticas tomadas alelectrodo de carbón vítreo a) Antes y b) Después de las electrólisis a -1100 mV en presencia de dióxido de carbono.

En las microscopías ópticas después de las electrólisis de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) se observa que el electrodo no sufre cambios significativos en su superficie.

IV.4. Análisis cromatográficos.

Para la determinación de los productos de reacción de la reducción electroquímica del dióxido de carbono se emplearon las técnicas de cromatografía de gases (GC) y cromatografía líquida de altas presiones (HPLC).

IV.4.1. Cromatografía de gases.

La cromatografía de gases se utilizó al final de las electrólisis potenciostáticas a -1100 mV durante 60 minutos, de los distintos sistemas. Con esta técnica y empleando el detector de conductividad térmica (TCD) es posible la determinación de hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono. En la determinación de hidrocarburos C_1 - C_3 (eteno, etano, propeno y propano) se utiliza el detector de ionización en llama (FID). Todos los estudios por cromatografía de gases (GC) se llevaron a cabo empleando una columna Carbosphere 80/100 6ft x 1/8" SS, cuyas propiedades son similares a las de un tamiz molecular, donde los tamaños de poro se encuentran en el orden de los nanómetros, permitiendo la separación de hidrocarburos de tipo C_1 - C_3 ^[86].

La determinación de hidrógeno se llevó a cabo a 50 °C utilizando nitrógeno como gas de arrastre con un flujo de 45 ml/min, mientras que para la identificación de monóxido de carbono se utilizó una temperatura de 30 °C, empleando hidrógeno como gas de arrastre con un flujo de 45 ml/min.

Para la determinación de hidrocarburos C_2 - C_3 se utilizó nitrógeno como gas de arrastre con un flujo de 30 ml/min a 200 °C. Como es sabido el orden de elución de los compuestos dependerá del tamaño de poro y por lo tanto del tamaño de la molécula.^[62,63] La identificación de esos picos fue llevada a cabo a través de la comparación cromatográfica con muestras de gases patrones y la cuantificación fue realizada utilizando curvas de calibración que fueron previamente preparadas (figuras 66-70). Las soluciones que conformaron la curva de calibración fueron preparadas, inyectando alícuotas de los gases puros en una ampolla de 125 ml, la cual está provista de un septum y de dos llaves de paso. Inicialmente la ampolla fue debidamente evacuada con nitrógeno. El volumen inyectado para cada análisis cromatográfico fue de 0,2 ml en intervalos de concentración diferentes para cada especie: hidrógeno (0,2 a 2 ppm), monóxido de carbono (3 a 32 ppm), metano (0,4 a 1,6 ppm), etano (5,0 a 24 ppm), eteno (0,5 a 2,0 ppm), propano (0,8 a 3,5 ppm) y propeno (1,2 a 3,2 ppm).

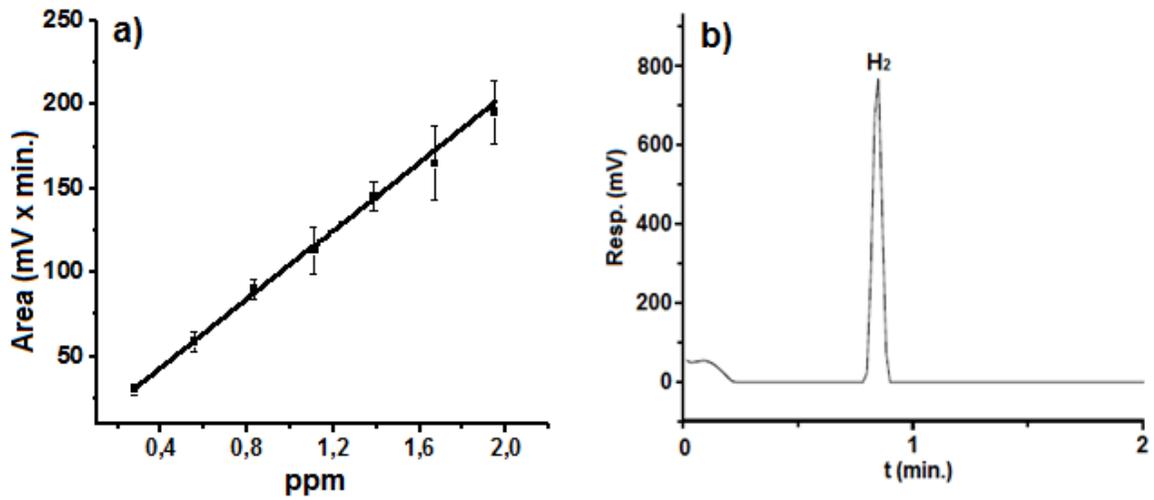


Figura 66- a) Curva de calibración para hidrógeno (TCD, nitrógeno (45 ml/min), 50 °C b) Cromatograma.

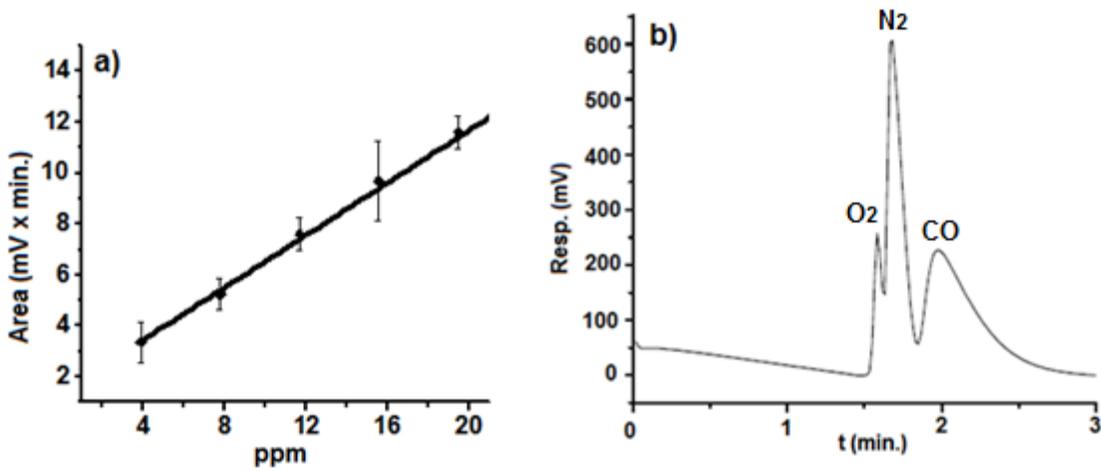


Figura 67- a) Curva de calibración para monóxido de carbono (TCD, hidrógeno (45 ml/min) 30 °C. b) Cromatograma.

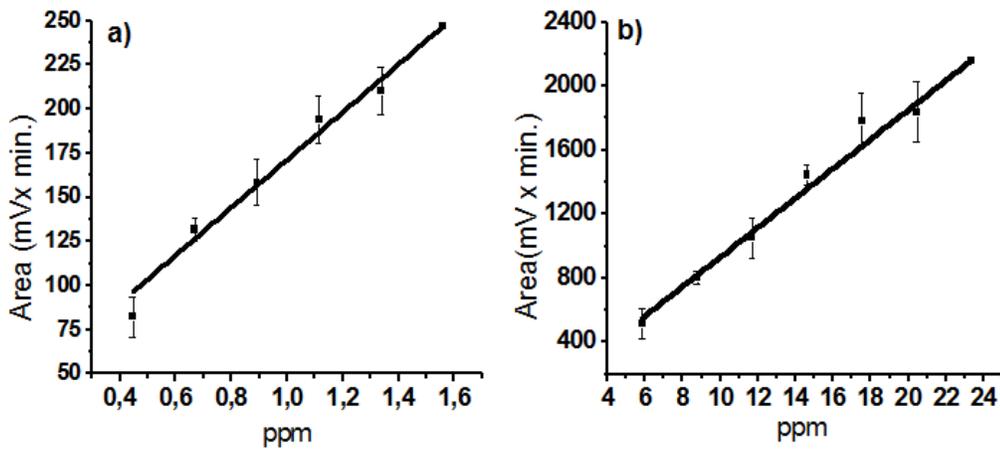


Figura 68- Curva de calibración a) metano b) etano. FID, nitrógeno (30 ml/min), 200 °C.

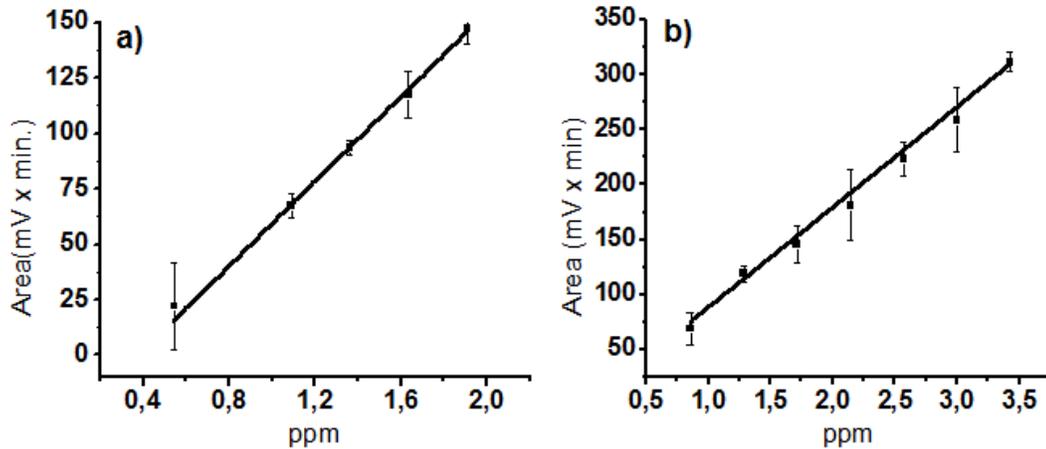


Figura 69- Curva de calibración a) eteno b) propano. FID, nitrógeno (30 ml/min), 200 °C.

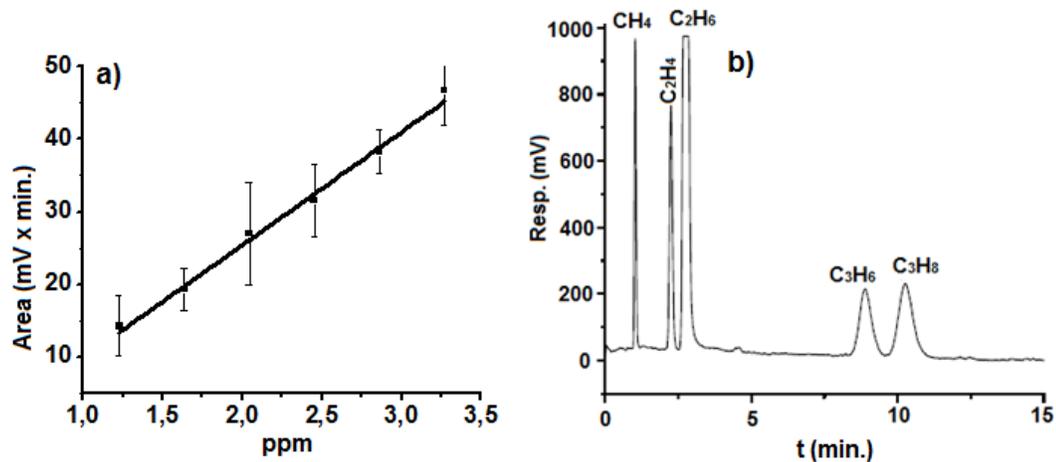


Figura 70- Curva de calibración a) propeno (FID, nitrógeno (30 ml/min), 200 °C b) Cromatograma para la identificación de hidrocarburos.

La figura 71 muestra el cromatograma obtenido de la muestra tomada de la celda donde se llevó a cabo la electrólisis del buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio pH 2.02, en atmósfera inerte. En el cromatograma se puede identificar el pico correspondiente al hidrógeno, producto de la descarga de agua (ecuación 13), el cual eluye a corto tiempo (0,6 minutos) debido a que es una molécula muy pequeña. El mismo pico es observado para el caso del buffer en presencia de dióxido de carbono y para el caso en el que se utilizó la meso-tetra-(p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) en atmósfera inerte.

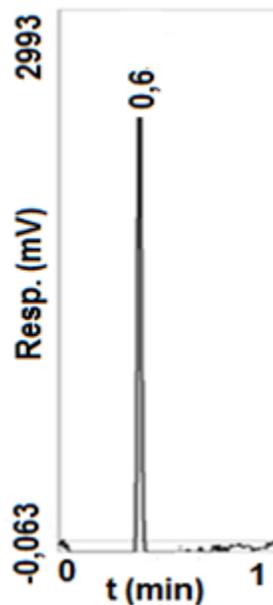


Figura 71- Cromatograma de altas presiones para la identificación de hidrógeno a 50 °C utilizandonitrógeno como gas de arrastre con un flujo de 45 ml/min.

Por su parte, en los estudios cromatográficos de las muestras donde se llevó a cabo la electrólisis empleando la meso-tetra-(p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) en presencia de dióxido de carbono, la generación de hidrógeno se muestra en el orden de trazas. Adicionalmente, en este sistema, se obtiene un pico correspondiente a monóxido de carbono(ecuación 16), con un tiempo de retención de 1,8 minutos (figura 72).

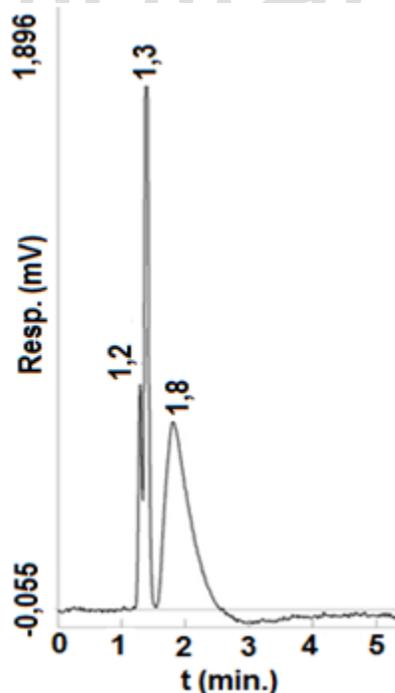


Figura 72- Cromatograma de altas presiones para la identificación de monóxido de carbono, a 30 °C utilizandohidrógeno como gas de arrastre con un flujo de 45 ml/min.

Al utilizar el detector de ionización en llama (FID) para la determinación de hidrocarburos en las muestras tomadas al final de las electrólisis que contenían a la meso-tetra-(p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) (atmósfera inerte y en presencia de dióxido de carbono), no se determinó la presencia de ningún hidrocarburo como producto de reacción.

IV.4.2. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

La identificación y cuantificación de los productos de reducción de dióxido de carbono obtenidos en fase líquida, se realizó utilizando una columna C-610H de 30 cm x 1/8", empleando como fase móvil una solución acuosa de ácido fosfórico 0,1% v/v que se hizo circular a través de la columna a una velocidad de flujo de 0,5 ml/min y a una temperatura de 30°C, empleando un detector de UV-Vis a una longitud de onda de 210 nm. Al igual que para los estudios por cromatografía de gases (GC), inicialmente se construyó la curva de calibración para el ácido fórmico (figura 73), como posible producto de reducción (ecuación 15) reportado en algunos estudios ^[45,48], preparando soluciones de 10 ml, en un intervalo de concentración desde , hasta .

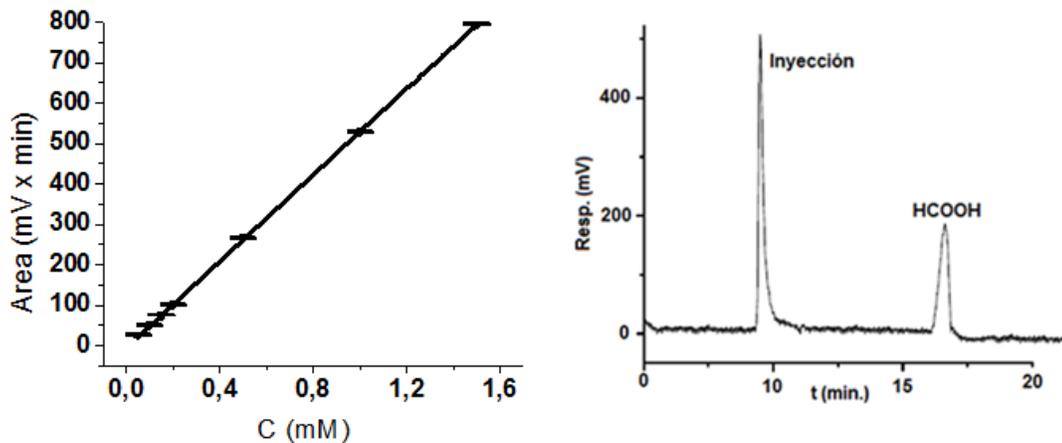


Figura 73- a) Curva de calibración para el ácido fórmico (UV, ácido fosfórico 0,1 %, 0,5 ml/min) a 30 °C.

Previo a la corrida cromatográfica, a cada una de las muestras líquidas provenientes de las electrólisis, se les realizó una destilación simple con el propósito de separar electrolito soporte y las especies que no reaccionaron. El volumen de inyección para la determinación y cuantificación de las especies de interés, en todos los casos fue de 100 μ l.

Se procedió inicialmente a analizar una muestra de agua desionizada previamente destilada, con la que fueron preparadas todas las soluciones. En la figura 74 se pueden identificar tres picos con tiempos de retención de 8,9, 10,6 y 22,4 minutos respectivamente, donde el primer pico se presume que corresponde a la descompensación debida a un gradiente de concentración de la fase móvil, mientras que el segundo pico se atribuye a un gradiente de presión. El pico que aparece a un tiempo de retención de 22,4 minutos, corresponde probablemente a una especie presente en el agua desionizada, que no es retenida en el equipo NANO pure infinity, de manera que este pico se considera como señal característica del blanco. Los resultados para las muestras líquidas tomadas de las electrólisis correspondientes al medio electrolítico (buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02) tanto en atmósfera inerte como en presencia de dióxido de carbono no reportan ningún producto de reacción, las señales observadas en dichos cromatogramas (figuras 75 y 76) se corresponden con las señales obtenidas en la inyección del agua desionizada (figura 74).

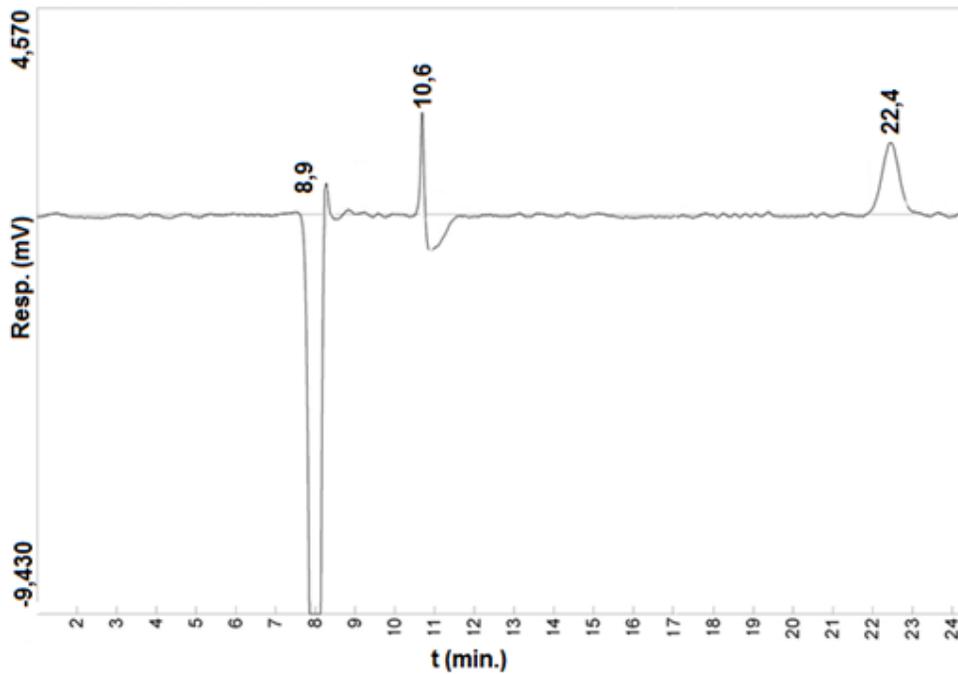


Figura 74- Cromatograma líquido de altas presiones (HPLC) obtenido para una inyección de agua desionizada con la cual fueron preparadas todas las soluciones.

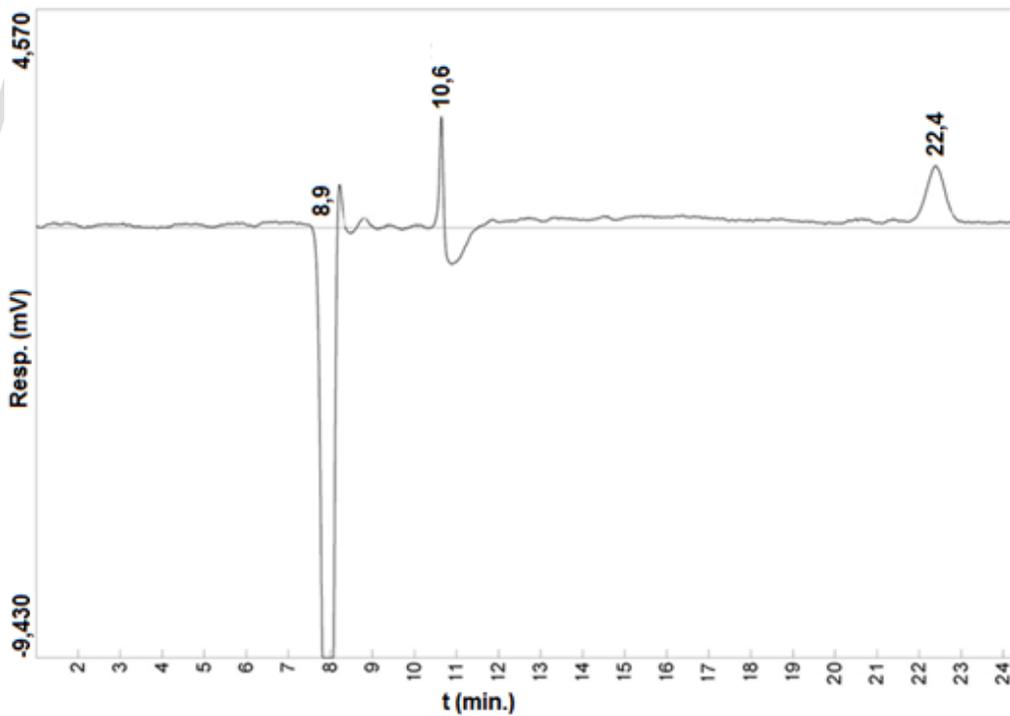


Figura 75- Cromatograma líquido de altas presiones (HPLC) obtenido para una inyección del destilado de la electrólisis de una solución de buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2.02, en atmósfera inerte.

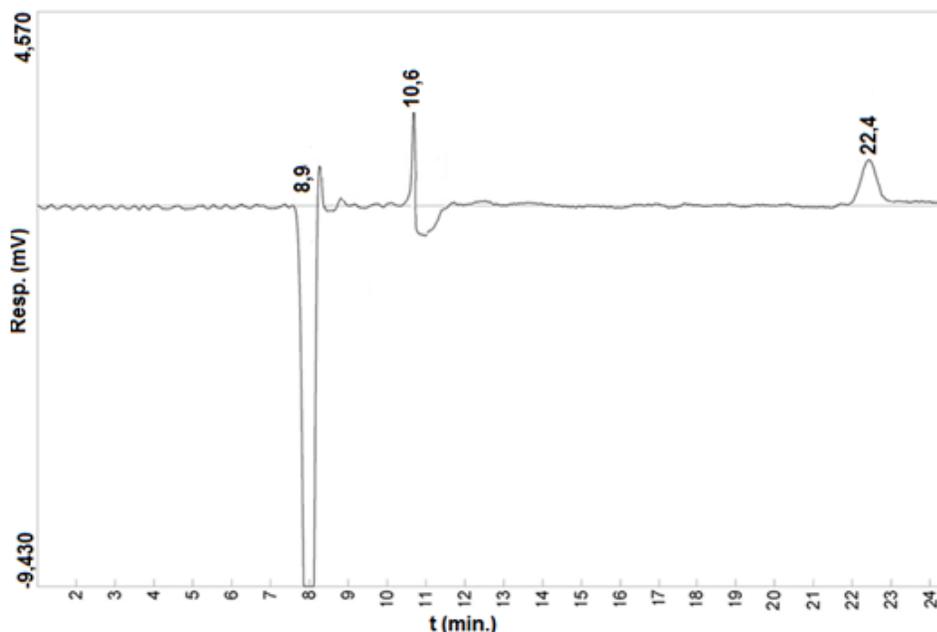


Figura 76- Cromatograma líquido de altas presiones (HPLC) obtenido para una inyección del destilado de la electrólisis de una solución de buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2.02, en presencia de dióxido de carbono.

Para el análisis cromatográfico de los productos de reacción de la reducción del dióxido de carbono en presencia de la metaloporfirina, inicialmente se realizó un cromatograma del destilado de una solución de meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) en el medio electrolítico, sin someterla al proceso de electrólisis, encontrando en este sistema, un pico con tiempo de retención de 19,4 minutos (figura 77), además de las señales asignadas al agua de preparación de las soluciones.

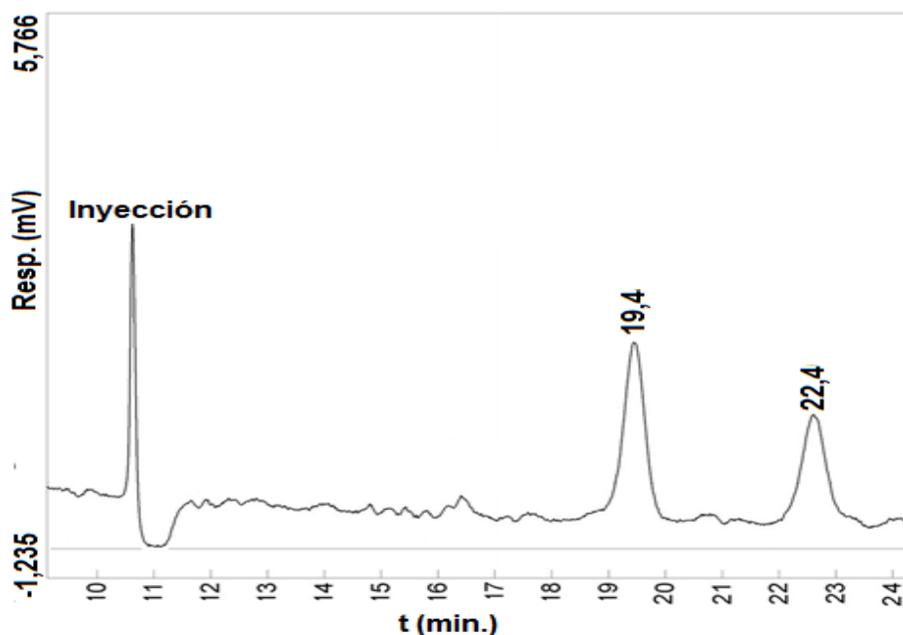


Figura 77- Cromatograma líquido altas presiones (HPLC) obtenido para una inyección del destilado de una solución de meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) preparada en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02 sin electrólisis.

Por otro lado, el pico observado a 19,3 minutos también se aprecia en el estudio cromatográfico realizado a la muestra obtenida luego de las electrólisis en presencia de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) en atmósfera inerte (figura 78), junto a otro pico de mayor área cromatográfica a un tiempo de retención de 30,1 minutos.

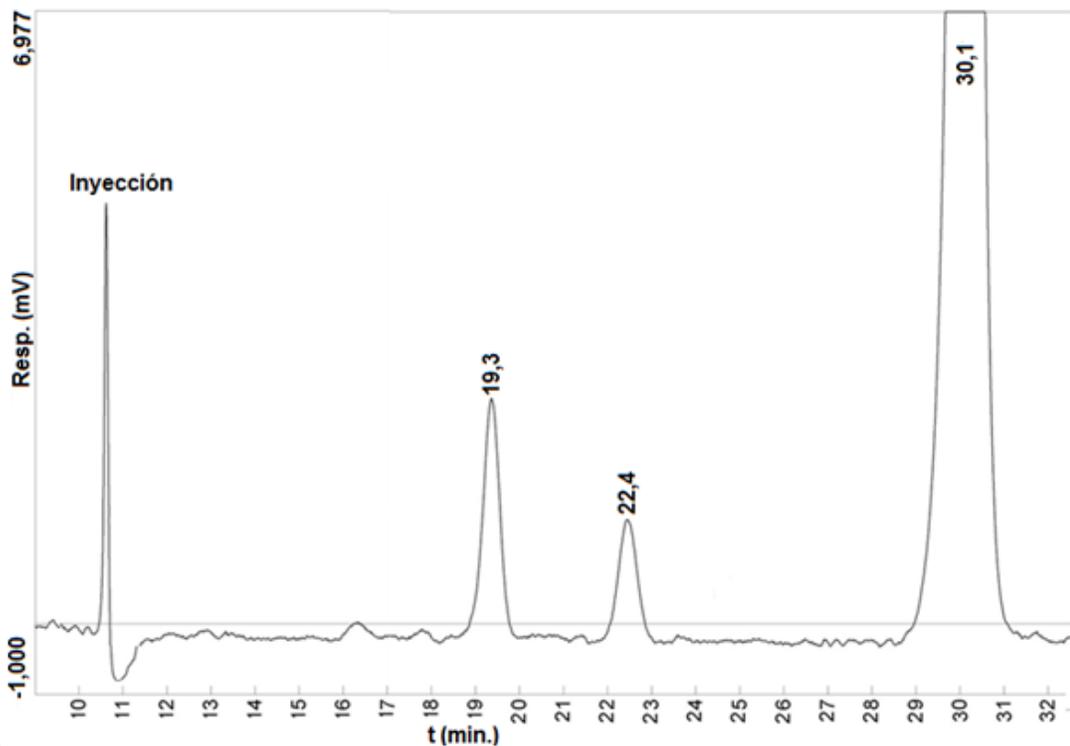


Figura 78- Cromatograma líquido de altas presiones (HPLC) obtenido para una inyección del destilado producto de la electrólisis de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) preparada en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02, en atmósfera inerte.

Estos dos picos (19,3 y 30,1 minutos) se mantienen en los estudios realizados para identificar a los productos de reacción de la electrólisis, utilizando la metaloporfirina de cobalto en presencia de dióxido de carbono (figura 79), adicionalmente, en este caso se observa un pico de menor área un tiempo de retención de 24,4 minutos.

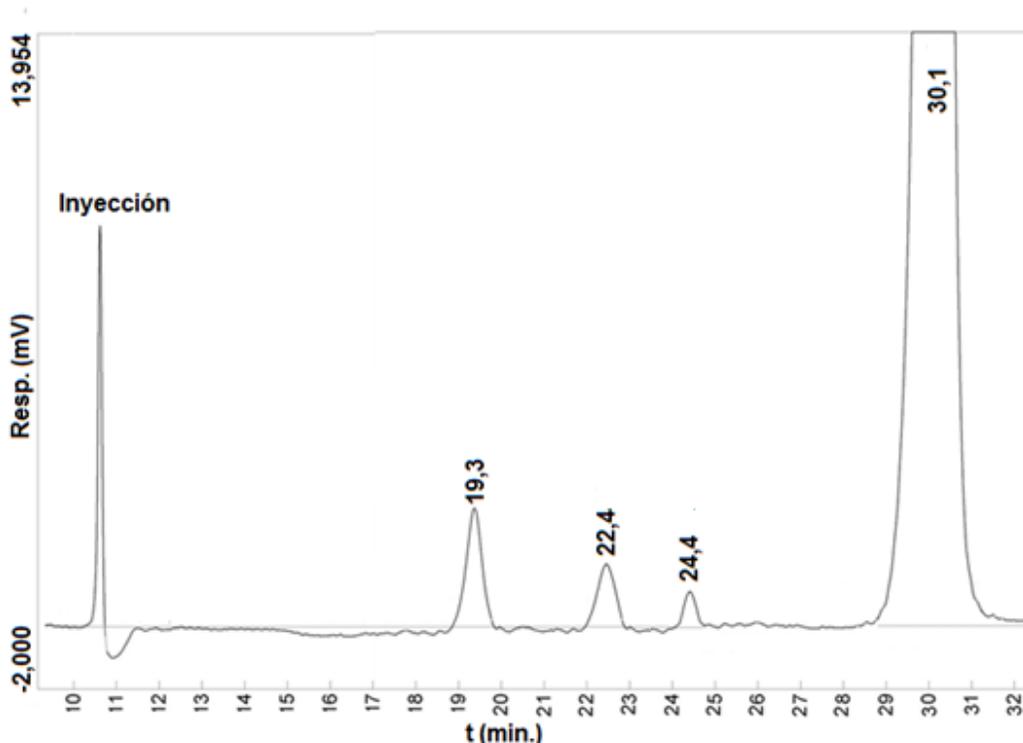


Figura 79- Cromatograma líquido de altas presiones (HPLC) obtenido para el destilado producto de la electrólisis de una solución de meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) preparada en buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio pH 2.02, en presencia de dióxido de carbono.

Puesto que la bibliografía reporta ^[87] que empleando la misma columna cromatográfica (C-610H) y en condiciones experimentales similares, el pico localizado a un tiempo de retención de 19,0 minutos corresponde a la señal de ácido acético, se llevó a cabo una corrida cromatográfica de una solución de ácido acético (figura 80), obteniendo que el tiempo de retención experimental en estas condiciones de trabajo, efectivamente fue de 19,2 minutos, razón por la cual se infiere que este pico corresponde al ácido acético en el sistema. Como el ácido acético es observado tanto en los estudios al utilizar la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) tanto en atmósfera inerte como en presencia de dióxido de carbono, es posible que el mismo sea producto de la reacción de metalización ya que la sal de partida para la metalización de la porfirina fue acetato de cobalto, e incluso esto se corrobora con el hecho de que este pico también aparece en el cromatograma correspondiente al destilado de la metaloporfirina sin haberle aplicado el proceso electrofítico.

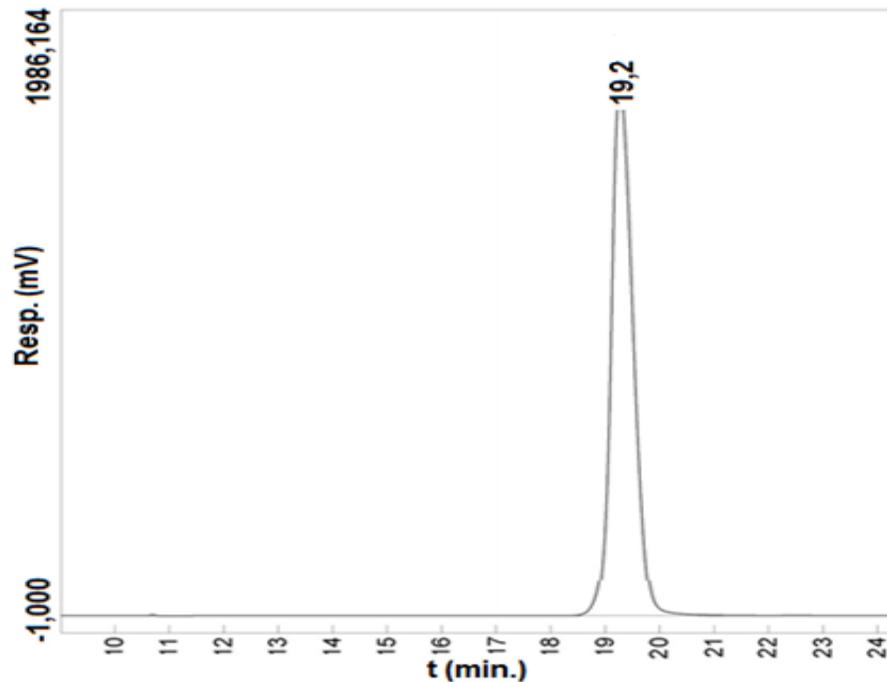


Figura 80- Cromatograma líquido de altas presiones (HPLC) obtenido para una solución de ácido acético

Como se observa en la figura 79, en el caso de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) en presencia de dióxido de carbono, aparece un pico a un tiempo de retención de 24,4 minutos. Dado que la literatura reporta ^[87] que, en condiciones experimentales similares, el ácido propiónico tiene un tiempo de retención de 22,5 minutos, se procedió a analizar una muestra de concentración conocida de este ácido. Al analizar una solución de ácido propiónico, este se obtuvo con un tiempo de retención de 23,3 minutos (figura 81), por lo que inicialmente se pensó que probablemente el pico que aparece en la metaloporfirina en presencia de dióxido de carbono a 24,4 minutos, corresponda a la formación de este ácido y que posiblemente la variación encontrada en el tiempo de retención esté influenciada por la concentración de la especie generada.

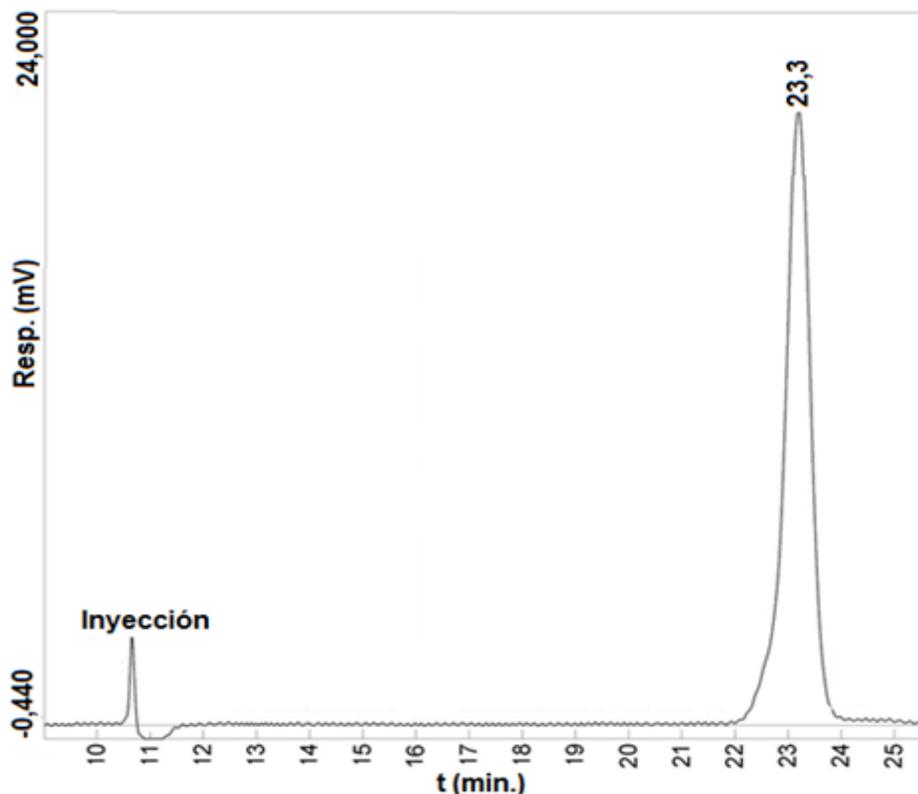


Figura 81- Cromatograma líquido de altas presiones (HPLC) obtenido para una solución de ácido propiónico

Sin embargo, se realizaron estudios con soluciones del ácido de menores concentraciones para conocer si el tiempo de retención del pico presentaba variaciones con la concentración de la muestra. Al analizar soluciones de ácido propiónico y el pico de retención fue a un tiempo de 23,3 minutos en ambos casos, por lo que se concluye que este pico o bien no corresponde a la formación de ácido propiónico o el tiempo de retención de esta especie está condicionado por un efecto matriz del sistema.

Por otra parte se tiene el pico en común en la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) tanto en atmósfera inerte como en presencia de dióxido de carbono (figuras 78 y 79), encontrado a un tiempo de retención de 30,1 minutos. Dado que aparece en ambos sistemas, puede inferirse que este producto no depende de la presencia de dióxido de carbono. Se considera el hecho de que al ocurrir desmetalización, el pico es atribuido a un posible derivado porfirínico producto de la ruptura del anillo macrocíclico y desmetalización de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II), esto puede explicar el gran tamaño de la banda generada.

Conociendo la estructura del complejo macrocíclico, los posibles productos que se plantean son el pirrol y el benzaldehído, por lo que se inyectó al sistema de cromatografía una muestra que contenía soluciones de estos compuestos. Sin embargo, los resultados muestran que el pico que se observa a un tiempo de retención de 30,1 minutos no corresponde a ninguno de los compuestos posibles. Lamentablemente, este pico de gran área no logró ser identificado, por un lado los posibles compuestos que puedan ser identificados utilizando la misma columna e idénticas condiciones en algunos casos no coinciden con los productos que se esperan de la reducción del dióxido de carbono, y en otros casos no se cuenta con los patrones.

IV.5. Evaluación de la actividad catalítica de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) en la reducción electroquímica del dióxido de carbono.

Haciendo uso de los resultados obtenidos en las electrólisis, de los estudios cromatográficos y aplicando las Leyes de Faraday se puede determinar la carga asociada a los productos de la reducción del dióxido de carbono identificados. Para el caso en que la electrólisis fue realizada utilizando el buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio pH 2.02, en atmósfera inerte, se obtuvo una carga promedio de 15,0 coulombios que fue destinada a la reacción de evolución de hidrógeno, este resultado corresponde a un 16,3 % de la carga total de la electrólisis (91,2 coulombios). En el caso en que el medio electrolítico (buffer), se encontraba en presencia de dióxido de carbono, se destinó una carga promedio de 22,0 coulombios a la reacción de evolución de hidrógeno, lo que corresponde a un 16,0 % de la carga total de la electrólisis (113,6 coulombios).

Los estudios a una muestra tomada producto de las electrólisis realizadas utilizando la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II), en atmósfera inerte, muestran, una carga promedio de 10,0 coulombios destinada a la reacción de evolución de hidrógeno, representando un 21,0 % de la carga total de la electrólisis (49,6 coulombios). Y finalmente, se observó que la generación de hidrógeno fue inhibida (trazas), para el caso en que la muestra fue tomada de la electrólisis realizada al sistema con la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) en presencia de dióxido de carbono. Este fenómeno puede ser atribuido a que el hidrógeno generado en la reacción en presencia del dióxido de carbono, fue aprovechado para generar el producto de reacción que aparece a un tiempo de retención de 24,4 minutos, en los estudios por cromatografía de altas presiones (figura 60). La carga destinada a la generación de monóxido de carbono en este experimento fue de 13,7 coulombios se representando un 17,7 % de la carga total de la electrólisis (tabla 9).

Tabla 9- Eficiencia faradéicas del carbón vítreo con meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) en ausencia y presencia de dióxido de carbono.

Sistema	% de carga total de la electrólisis				Carga total (C)
	H ₂	CO	CH ₄	Productos C ₂	
Buffer (N ₂)	16,3	-	-	-	91,2
Buffer (CO ₂)	16,0	-	-	-	113,6
Metaloporfirina (N ₂)	21,0	-	-	-	49,6
Metaloporfirina (CO ₂)	trazas	17,7	-	-	77,6

Debido a la dificultad para identificar algunos productos de la reducción del dióxido de carbono o de algún otro proceso que ocurra paralelo a él, es difícil asignar la carga total empleada en la reacción. Sin embargo, se infiere que en particular, el producto que se observa con un tiempo de retención de 30,1 minutos, tiene una contribución considerable con respecto a la carga total generada en las electrólisis. Entre los procesos involucrados en las electrólisis que pueden ocurrir, paralelos a la reducción del dióxido de carbono se pueden mencionar: la desmetalización de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II), la reducción del medio electrolítico con la transformación de la especie bisulfato a sulfato (ec. 6), entre otros.

Finalmente, en la tabla 10 se muestra la concentración de los productos generados en la reacción de reducción del dióxido de carbono.

Tabla 10- Concentración de productos en la reacción de reducción del dióxido de carbono.

Especies	ppm H ₂	ppm CO
Buffer (N ₂)	0,16±0,01	-
Buffer (CO ₂)	0,19±0,01	-
CoTPPSO ₄ (N ₂)	0,11±0,01	-
CoTPPSO ₄ (CO ₂)	trazas	2,05 ±0,01

www.bdigital.ula.ve

CAPITULO V

CONCLUSIONES

- Los resultados de la metalización de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina vía electroquímica, demuestran que es necesario realizar un estudio más detallado del sistema y de todos los parámetros experimentales involucrados.
- Se logró llevar a cabo la metalización vía química de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil) porfirina de cobalto (II) de una manera rápida y sencilla.
- Los estudios voltamétricos para el sistema buffer ácido sulfúrico/sulfato de potasio a pH 2,02 indican que el carbón vítreo en estas condiciones experimentales, favorece el desarrollo de procesos asociados con el dióxido de carbono.
- En los estudios voltamétricos la disminución del potencial umbral correspondiente a la adsorción de hidruros sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo provenientes del medio electrolítico, en presencia del macrociclo porfirínico, sugieren que la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) actúa como catalizador para la reducción del dióxido de carbono.
- La disminución en la corriente asociada la reducción de hidruros sobre la superficie del electrodo,provenientes principalmente del ión bisulfato del medio electrolítico, en los casos donde el sistema es estudiado en presencia de acetato de cobalto y de la metaloporfirina de cobalto en presencia de dióxido de carbono,se puede atribuir a que el dióxido de carbono se adsorbe sobre la superficie del electrodo, bloqueando parte de los sitios activos y por ende inhibe las reacciones correspondientes al medio electrolítico.
- Los estudios electrolíticos a altos sobrepotenciales revelan un proceso de desmetalización importante del macrociclo porfirínico, el cual fue corroborado con los estudios de UV-Vis.
- La microscopía óptica indica que el electrodo de carbón vítreo luego de la aplicación de altos sobrepotenciales se deteriora. Este proceso no es observado al aplicar un potencial de -1100 mV, durante 60 minutos.
- La meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) es estable en solución, pero sufre fácilmente un proceso de desmetalización importante,incluso con la aplicación de potenciales relativamente bajos (-1100 mV).
- A pesar de existir un proceso de desmetalización a gran escala en el sistema, se evidencia un efecto catalítico en la reacción de reducción del dióxido de carbono.
- Los estudios realizados no son suficientes para determinar cuál es la especie responsable del efecto catalítico observado en el sistema, ya que este puede provenir de la fracción demeso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) que no se desmetaliza, del cobalto depositado o en solución o del producto derivado de la ruptura del anillo macrocíclico durante la electrólisis.
- El producto de reacción de reducción de dióxido de carbono mayoritario el monóxido de carbono con una eficiencia en corriente de 17.7%.
- El producto de reacciónque aparece a un tiempo de retención de 30,1 minutos en la cromatografía en fase líquida, se atribuye a un posible derivado de la ruptura del anillo porfirínico, lamentablemente no pudo ser identificado.
- La asignación de la carga total de la reacción de reducción del dióxido de carbono se ve afectada por los procesos de desmetalización de la porfirina, ruptura del anillo porfirínico y del proceso redox que sufre el medio electrolítico.

CAPITULO VI

RECOMENDACIONES

- Se recomienda el estudio exhaustivo de parámetros experimentales que permitan llevar a cabo con éxito la metalización y purificación de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) por vía electroquímica.
- En vista del comportamiento observado en los estudios voltamperométricos del sistema con acetato de cobalto (II), sería interesante realizar las electrólisis en este sistema, con el propósito de comparar los resultados con los obtenidos en este trabajo.
- Estudiar la reducción electroquímica del dióxido de carbono empleando una porfirina de cobalto soportada sobre el electrodo. En virtud de que posiblemente la causa de la desmetalización del anillo porfirínico se deba a los altos sobrepotenciales que alcanza el electrodo auxiliar.
- Realizar estudios de FT-IR in situ para intentar identificar los posibles intermediarios de reacción en la reducción electroquímica de dióxido de carbono en presencia de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II).
- Realizar estudios UV-Vis in situ durante la electrólisis con el objetivo de observar posibles cambios estructurales del anillo macrocíclico, que evidencien el proceso de desmetalización de la meso-tetra-(p-sulfonatofenil)porfirina de cobalto (II) y de la posible ruptura del anillo.

www.bdigital.ula.ve

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- [1] F. Kramer. Educación ambiental para el desarrollo sostenible. Madrid (España): Catarata, (2003).
- [2] J. K. Gasper. Global warming-greenhouse gases. Nueva York (Estados Unidos): Facts of file, (2010).
- [3] C. Baird. Química ambiental. Barcelona (España): Editorial reverté, (2001).
- [4] Ch. Song. "Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing." *Catal. Today*. 115 (2006) 2–32.
- [5] División de investigación sobre el medio ambiente atmosférico. Boletín sobre los gases de efecto invernadero. Switzerland: World Meteorological Organization, (2013).
- [6] National oceanic and atmospheric administration. Trends in atmospheric carbon dioxide. Earth system research laboratory, Global monitoring división. Fecha de última modificación: 05/08/15. Fecha de consulta 01/09/15. URL: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>.
- [7] M. Scibioh, B. Viswanathan, "Electrochemical reduction of carbon dioxide: a status report." *Proc. Indian Natn. Sci. Acad.* 70 (2004) 407-462.
- [8] J. Moreno, R. García y G. Antón. Introducción a la fisicoquímica. España: Universidad de Valencia (2011).
- [9] S. Bassam. Carbon dioxide. Chemical of the week. Fecha de última modificación: no indica. Fecha de consulta: 01/09/15. URL: <http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/pdf/CarbonDioxide.pdf>.
- [10] C. Creutz. Electrochemical and electrocatalytic reactions of carbon dioxide. Amsterdam (Netherlands): Elsevier scientific publishing, (1983).
- [11] W. Linstromberg. Curso breve de química orgánica. Madrid (España): Editorial reverté, (1979).
- [12] M. Hudson. Electrochemical reduction of carbon dioxide. New York (Potsdam): State university of New York, (2005).
- [13] J. Augustynski, B. Jermann y P. Kedzianawski. Electroreduction of carbon dioxide in aqueous solution at metal electrodes. Switzerland: University of Geneva.
- [14] A. Baiker. "Utilization of carbon dioxide in heterogeneous catalytic synthesis", *Appl. Organomet. Chem.* 14 (2000) 751-762.
- [15] W. Leitner. "Carbon dioxide as a raw material: the synthesis of formic acid and its derivatives from CO₂," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2207-2221.
- [16] N. Campbell y J. Reece. Biología. Madrid (España): Editorial médica panamericana, (2007).
- [17] N. Spinner, J. Vega y W. Mustain. "Recent progress in the electrochemical conversion and utilization of CO₂." *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 19-28.
- [18] E. Fujita, B. Brunshwig, T. Ogata y S. Yanagida. "Toward photochemical carbon dioxide activation by transition metal complexes". *Coord. Chem. Rev.* 132 (1994) 195- 200.
- [19] I. Taniguchi. Modern aspect of electrochemistry. New York-London: Plenum Press, (1989).
- [20] D. Tryk, y A. Fujishima. "Electrochemists enlisted in war." *Electrochem. Soc. Interface.* (2001) 32-36.
- [21] L. Wenzhen. "Electrocatalytic reduction of CO₂ to small organic molecule fuels on metal catalysts". *Am. Chem. Soc.* (2010) 55-76.
- [22] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto y O. Koga. "Electrocatalytic process of CO₂ selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media." *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1833-1839.

- [23] K. Hara, A. Kudo y T. Sakata. "Electrochemical reduction of CO₂ under high pressure on various electrodes in an aqueous electrolyte." *J. Electroanal. Chem.* 391 (1995) 141-147.
- [24] T. Saeki, K. Hashimoto, N. Kimura, K. Omata y A. Fujishima. "Electrochemical reduction of carbon dioxide with high current density in a CO₂ + methanol medium at various metal electrodes." *J. Electroanal. Chem.* 404 (1996) 299-302.
- [25] B. Innocent, D. Liaigre, D. Pasquier, F. Ropital, J. Léger y K. Kokoh. "Electroreduction of carbon dioxide to formate on lead electrode in aqueous medium." *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 227-232.
- [26] J. Collin y J. Sauvage. "Electrochemical reduction of carbon dioxide mediated by molecular catalysts." *Coord. Chem. Rev.* 93 (1989) 245-268.
- [27] D. Pearce y D. Pletcher. "A study of the mechanism for the electrocatalysis of carbon dioxide reduction by nickel and cobalt square planar complexes in solution." *J. Electroanal. Chem.* 197 (1986) 317-330.
- [28] J. Hawecker, J. Lehn y R. Ziessel. "Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by Re(bipy)(CO)₃Cl (bipy = 2,2'-bipyridine)." *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1984) 328-330.
- [29] B. Sullivan, C. Bolinger, D. Conrad, J. Vining y T. Meyer. "One- and two-electron pathways in the electrocatalytic reduction of CO₂ by fac-Re(bpy)(CO)₃Cl (bpy = 2,2'-bipyridine)." *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 1414-1416.
- [30] M. Beley, J. Collin, R. Ruppert y J. Sauvage. "Electrocatalytic reduction of CO₂ by Ni cyclam²⁺ in water: study of the factors affecting the efficiency and the selectivity of the process." *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7461-7467.
- [31] S. Meshitsuka, M. Ichikawa y K. Tamaru. "Electrocatalysis by metal phthalocyanines in the reduction of carbon dioxide." *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1974) 158-159.
- [32] B. Fisher y R. Eisenberg. "Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by using macrocycles of nickel and cobalt." *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7363-7365.
- [33] C. Lieber y N. Lewis. "Catalytic reduction of CO₂ at carbon electrodes modified with cobalt phthalocyanine." *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5033-5034.
- [34] N. Furuya y K. Matsui. "Electroreduction of carbon dioxide on gas-diffusion electrodes modified by metal phthalocyanines." *J. Electroanal. Chem.* 271 (1989) 181-191.
- [35] C. Arana, S. Yan, M. Keshavarz, K. Potts y H. Abruña. "Electrocatalytic reduction of carbon dioxide with iron, cobalt and nickel complexes of terdentate ligands." *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3680-3682.
- [36] J. Costamagna, J. Canales, J. Vargas y G. Ferraudi. "Electrochemical reduction of carbon dioxide by hexa-azamacrocyclic complexes." *Pure Appl. Chem.* 67 (1995) 1054-1052.
- [37] P. Vasudevan, N. Phougat y A. Shuklat. "Metal phthalocyanines as electrocatalysts for redox reactions." *Appl. Organomet. Chem.* 10 (1996) 591-604.
- [38] M. Isaacs, J. Canales, M. Aguirre, G. Estiú, F. Carruso, G. Ferraudi y J. Costamagna. "Electrocatalytic reduction of CO₂ by aza-macrocyclic complexes of Ni(II), Co(II), and Cu(II). Theoretical contribution to probable mechanisms." *Inorg. Chim. Acta.* 339 (2002) 224-232.
- [39] M. Isaacs, F. Armijo, G. Ramírez, E. Trollund, S. Biaggio, J. Costamagna y M. Aguirre. "Electrochemical reduction of CO₂ mediated by poly-M-aminophthalocyanines (M=Co,Ni,Fe): Poly-Co-tetraaminophthalocyanine, a selective catalyst." *J. Mol. Catal. A: Chem.* 229 (2005) 249-257.
- [40] C. Xi-Zhang, M. Ying, W. Mao-Lian y L. Li. "The Electrocatalytic reduction of carbon dioxide using cobalt tetraakis (4-trimethylammoniohenyl) porphyrin under high pressure." *Acta Chim. Sinica.* 44 (1986) 133-139.

- [41] C. Xi-Zhang, Z. Goudong y T. Yongfu. "Studies on the electrocatalytic reduction of carbon dioxide (III). The electrocatalytic activities of metalloporphyrin of TPP, TMAP, TMAPT", *Chem. J. Chinese U.9* (1988) 861-863.
- [42] T. Atoguchi, A. Aramata, A. Kazusaka y M. Enyo. "Electrocatalytic activity of Co(II) TPP-pyridine complex modified carbon electrode for CO₂ reduction", *J. Electroanal. Chem.* 318 (1991) 309-320.
- [43] T. Magdesieva, T. Yamamoto, D. Tryk y A. Fujishima. "Electrochemical reduction of CO₂ with transition metal phalocyanine and porphyrin complexes supported on activated carbon fibers." *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) D89-D95.
- [44] M. Riquelme, M. Isaacs, M. Lucero, E. Trollund y J. Aguirre. "Electrocatalytic reduction of carbon dioxide at polymeric cobalt tetra-(3-amino(phenyl)porphyrin) glassy carbon-modified electrodes." *J. Chil. Chem. Soc.* 48 (2003).
- [45] C. Rojas. "Estudios de procesos redox de moléculas monocarbonadas mediados por porfirinas de hierro y su relación con la reducción de CO₂." (Trabajo especial de grado). Departamento de Química. Universidad de Los Andes. Mérida –Venezuela. (2006).
- [46] W. Orozco. "Estudio de los procesos electroquímicos de las moléculas monocarbonadas involucradas en la reducción electroquímica de CO₂ mediada por catalizadores moleculares derivados de núcleos porfirínicos." (Trabajo especial de grado). Departamento de Química. Universidad de Los Andes. Mérida –Venezuela. (2006).
- [47] M. Martín. "Efectos del Zn²⁺ y porfirina de Zn (II) en la reducción de CO₂ sobre electrodos de carbón vítreo en medio acuoso." (Trabajo especial de grado). Departamento de Química. Universidad de Los Andes. Mérida –Venezuela. (2008).
- [48] O. Medina. "Estudio de la actividad catalítica del ión Cu²⁺ y de la meso-tetra (p-sulfofenil)porfirina de cobre en la electrorreducción de CO₂ sobre electrodos de Carbón Vítreo." (Trabajo especial de grado). Departamento de Química. Universidad de Los Andes. Mérida –Venezuela. (2010).
- [49] X. Yin y J. Moss. "Recent developments in the activation of carbon dioxide by metal complexes." *Coord. Chem. Rev.* 181(1999) 27-59.
- [50] F. Keene. *Electrochemical and electrocatalytic reactions of carbon dioxide.* Amsterdam (Netherlands): Elsevier scientific publishing, (1983).
- [51] J. Costa. *Diccionario de fisicoquímica.* España: Díaz de santos ediciones, (2005).
- [52] D. Shriver, P. Atkins y C. Langford. *Química inorgánica.* Barcelona (España): Editorial reverté, (1998).
- [53] T. Wijesekera y D. Dolphin. *Some preparations and properties of porphyrins.* Nueva York: Plenum press (1985).
- [54] R. Giovannetti. *The use of spectrophotometry UV-Vis for the study of porphyrins.* Camerino (Italia): University of Camerino. (2012).
- [55] M. Prushan. *Absorption and fluorescence spectroscopy of tetraphenylporphyrin and metallo-tetraphenylporphyrin.* (2005).
- [56] L. Yadav. *Organic spectroscopy.* India: Kuwler academic publishers. (2005).
- [57] H. García. "Porfirinas soluble en agua: homoasociación y propiedades fotofísicas de porfirinas sulfonadas 5,15-difenilsustituidas." (Tesis doctoral). Departamento de química. Universidad de Barcelona. Barcelona- España (2003).
- [58] J. Wang. *Analytical Electrochemistry.* Nueva York: Wiley-VCH, (2000).
- [59] C. Brett y A. Oliveira. *Electrochemistry, principles, methods and applications.* España: Oxford University Press, (1993).

- [60] A. Bard y L. Faulkner. *Electrochemical methods, fundamentals and applications*. New York: JOHN WILEY & SONS, (2001).
- [61] M. Valcárcel y A. Gómez. *Técnicas analíticas de separación*. Barcelona (España): Editorial reverté, (1988).
- [62] M. Barquero. *Principios y aplicaciones de la cromatografía de gases*. San José (Costa Rica): Editorial universidad de Costa Rica, (2006).
- [63] D. Skoog, D. Westy J. Holler. *Fundamentos de química analítica*, Barcelona (España): Editorial reverté, (1997).
- [64] D. Harris. *Análisis químico cuantitativo*. Barcelona (España): Editorial reverté, (2007).
- [65] N. Arraiza, P. Viguria, J. Navarro y A. Ainciburu. *Manual de microscopia*. Auxilab, material para laboratorio.
- [66] M. García y M. Silva. *Manual del técnico superior de laboratorio de análisis clínicos*. Sevilla (España): Editorial Mad, S.L., (2004).
- [67] E. Aguilera, L. Blanco, A. Huerta y L. Obregón. "Electrochemical metallization with Ni(II) from 5,10,15,20-tetraquis(p-hidroxifenil)porfirin." *Port. Electrochim. Acta*.27 (2009) 317-328.
- [68] B. Almeida. "Síntesis y propiedades espectroscópicas y electroquímicas de una tiazeno-porfirina." (Tesis de post-grado). Departamento de química. Universidad de Sao Paulo. Sao Paulo-Brasil (2012).
- [69] A. Dreyse. "Síntesis y caracterización de porfirinas sustituidas con complejos polipiridínicos de Ru (II), diseño de electrodos modificados para la electrocatálisis de y y para el electroanálisis de oxoaniones de azufre IV." (Tesis de doctorado). Departamento de química. Universidad de Chile. Chile (2011).
- [70] S. Kevin. *Porphyrins and metalloporphyrins*. Amsterdam (Netherlands): Elsevier Scientific Publishing, (1975).
- [71] M. Gouterman. "Study of the Effects of substitution on the absorption spectra of porphin." *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 1139-1161.
- [72] M. Pourbaix. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Oxford (England): Pergamon Press, (1966).
- [73] J. Chivot, L. Mendoza, C. Mansour, T. Papourté y M. Cassir. "New insight in the behaviour of Co-H₂O system at 25–150 °C based on revised Pourbaix diagrams." *Corros. Sci.*50 (2008) 62–69.
- [74] D. Powell, J. Cortez y E. Mellon. "A laboratory exercise introducing students to the pourbaix diagram for cobalt." *J. Chem. Educ.*64 (1987) 165-167.
- [75] G. Nemțoi, H. Chiriac, O. Dragoș, M. Apostu y D. Litic. "The voltammetric characterization of the electrodeposition of cobalt, nickel and iron on gold disk electrode", *Acta chim. Iasi.* 17 (2009) 151-168.
- [76] R. Bertazzoli y M. Pinto. "Studies of the electrodeposition of cobalt on a vitreous carbon electrode." *J. Braz. Chem. Soc.* 8 (1997).
- [77] O. Olvera. "Modelado de un reactor electroquímico de flujo cruzado con electrodo poroso para la recuperación catódica de metales." (Trabajo especial de grado). División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana. Iztapalapa (2011).
- [78] M. Palomar, I. González, A. Soto y E. Arce. "Influence of the coordination sphere on the mechanism of cobalt nucleation onto glassy carbon." *J. Electroanal. Chem.*443 (1998) 125–136.
- [79] T. Shubina, H. Marbach y K. Flethner. "Principle and mechanism of direct porphyrin metalation: joint experimental and theoretical investigation." *J. Am. Chem. Soc.*129, (2007) 9476-9483.

- [80] S. Ditze, M. Stark, M. Drost, F. Buchner, H. Steinrck, y H. Marbach. "Activation energy for the self-metalation reaction of 2H-tetraphenylporphyrin on Cu (III)." *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 51 (2012) 1 – 5.
- [81] M. Biesaga, K. Pyrzyn y M. Trojanowicz. "Porphyrins in analytical chemistry. A review." *Talanta*. 51 (2000) 209–224.
- [82] J. De Bolfo, T. Smith, J. Boas y J. Pilbrow. "Electron spin resonance study of the oxigenation of cobalt (II) tetraphenylporphyrin tetrasulphonate." *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976) 1495-1500.
- [83] S. Melonasina. *Fundamentos y aplicaciones de electroquímica*. Mérida (Venezuela): Consejo de publicaciones de la Universidad de Los Andes, (2004).
- [84] I. Petersson y E. Ahlberg. "Kinetics of the electrodeposition of Pb-Sn alloys, Part I. At glassy carbon electrodes." *J. Electroanal. Chem.* 485 (2000) 166–177.
- [85] L. Xiaohong, D. Pletcher y F. Walsh. "Electrodeposited lead dioxide coatings." *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3879–3894.
- [86] Manual Alltech, GC Supports, Carbosphere™ Carbon molecular sieve, (2003).
- [87] Separation of organic acids in beverages using a SUPELCOGEL™ C-610H HPLC column, application note 21, Sigma-Aldrich (1995).

www.bdigital.ula.ve