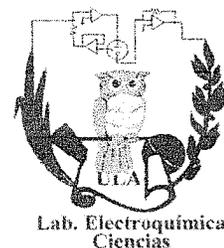




Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Postgrado de Electroquímica
Fundamental y Aplicada



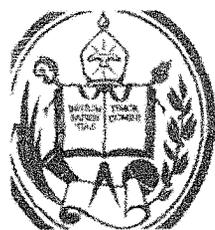
Trabajo Especial de Grado

“Electroreducción de Dióxido de Carbono en Presencia de Iones Metálicos y una Porfirina de Fe^{2+} , en Condiciones de Alta Presión”.

Carlos Alfonso Rojas Carroz

Mérida – Venezuela.

2014



Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Postgrado de Electroquímica
Fundamental y Aplicada



**Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre
Universidad de Los Andes como requisito parcial para optar
al Título de Magister Scientiae en Electroquímica Fundamental y
Aplicada.**

**“Electroreducción de Dióxido de Carbono
en Presencia de Iones Metálicos y una
Porfirina de Fe^{2+} , en Condiciones de Alta
Presión”.**

Lic. Carlos Rojas

Tutor: Dr. Ricardo Hernández.

Mérida – Venezuela.

2014

A mi Esposa

www.bdigital.ula.ve

A Orlando

You reached for the secret too soon

Agradecimientos.

A Dios todo poderoso, por permitirme alcanzar esta meta y poder comenzar una nueva etapa de mi vida, desde muchos sentidos.

A mi esposa Sandra, por apoyarme, empujarme y levantarme, cuando más lo necesitaba, sin ti no lo habría logrado. Gracias por estar conmigo en las buenas y en las malas, Te Amo.

A mis padres, Marina y Orlando, por darme la oportunidad, apoyarme y enseñarme el valor del esfuerzo, esta meta es de ustedes.

A mis hermanos, Orlando, Alfredo, mis sobrinos, Gaby, Miguel y Lucia y mi cuñada Jailys por estar siempre a mi lado y enseñarme que lo más importante es la familia.

A mi familia y amigos, en especial a Tía Gloria, Tío Alberto, Diego y Fran.

Al Dr. Ricardo Hernández, por guiarme e instruirme en este camino, además de darme la oportunidad de transitar hacia la excelencia.

A mis compañeros del Laboratorio de Electroquímica de la ULA y el PEFAP, Yanpiero, Profa. Yris, Alex, Prof. Jesús, Gabo, Luigi, Mónica, Cornelio, Prof. Rey, Prof. José M, Karima, Profa. Marisela, Prof. Pedro, los profes Márquez por los buenos momentos de trabajo, estudio y ocio.

A todos aquellos que de alguna u otra forma contribuyeron a alcanzar esta meta.

Mis más sinceras gracias.

RESUMEN.

Se estudió la electroreducción del dióxido de carbono en condiciones de alta presión en presencia de iones metálicos (Fe^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+}) y la p-(sulfonato-fenil) porfirina de hierro (II) ($[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$). Se observó que el sistema de carbón vítreo mostró actividad para la reducción del CO_2 con el aumento de la presión de dicho gas, obteniéndose como productos CO , HCOOH y CH_4 . En las experiencias con los iones metálicos en solución, el Fe^{2+} y el Zn^{2+} no mostraron actividad para la reacción de reducción del dióxido de carbono; aunque es conocido que dichos metales son activos, las condiciones de experimentación evitan la formación de fases metálicas donde pueda suceder dicha reacción, debido a los altos potenciales de deposición que estos poseen. Por otra parte, el único ion metálico que presentó actividad para la reacción fue el Cu^{2+} , que gracias a su bajo potencial de deposición, lo que le permite formar una fase metálica sobre la que sucede la reducción del dióxido de carbono; los productos de reducción a presión atmosférica fueron CO , HCOOH y C_2H_4 , mientras a presión aumentada resultaron ser CO , HCOOH , C_2H_4 y CH_4 . Respecto a los sistemas que contienen la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$ todas presentaron actividad para la reacción de reducción. Sin embargo, la adición de los iones metálicos estudiados al sistema de $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$ no generaron aumentos sustanciales de las eficiencias faradaicas y cargas asociadas a la reducción del CO_2 . Cabe destacar que el sistema que contiene la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ + \text{Zn}^{2+}$, en condiciones de altas presiones de CO_2 , presentó evidencias voltamétricas que sugieren la formación de un aducto del tipo $[\text{Zn}^{2+}\text{-CO}_2\text{-Fe}^{(0)}\text{TSP}]^\circ$.

Palabras Claves: dióxido de carbono, electroreducción, altas presiones, porfirinas de hierro.

INDICE GENERAL.

Página

CAPITULO I

El Dióxido de Carbono: Su Influencia en el Efecto Invernadero y sus

Potencialidades	1
1.- Dióxido de Carbono Propiedades y Estabilidad.....	4
1.1.- Interacción del Dióxido de Carbono con Centros Metálicos de Transición.....	5
1.2.- Solubilidad del Dióxido de Carbono.....	7
2.- Reducción de Dióxido de Carbono.....	9
3.- Electroreducción de Dióxido de Carbono.....	11
3.1.- Reducción de CO ₂ sobre Cátodos Metálicos.....	14
3.2.- Reducción de CO ₂ Mediante el Uso de Catalizadores Moleculares.....	16
3.3.- Electroreducción de Dióxido de Carbono a Altas Presiones.....	24
4.- Referencias.....	32

CAPITULO II

Planteamiento de Hipótesis y Objetivos	35
1.- Hipótesis.....	35
2.- Objetivos.....	35
2.1.- Objetivo General.....	35
2.2.- Objetivos Específicos.....	35

CAPITULO III

Técnicas Instrumentales	36
1.- Voltametría.....	36
2.- Electrólisis.....	41
2.1.- Potenciostática.....	42
2.2.- Galvanostática.....	43
2.3.- Eficiencia Faradéica.....	44
3.- Cromatografía.....	45
3.1.- Cromatografía de Gases.....	48
3.2.- Cromatografía Líquida de Alto Desempeño (HPLC).....	54

vi

4.- Referencias.....	56
----------------------	----

CAPITULO IV

Diseño Experimental.....	57
---------------------------------	-----------

1.- Reactivos.....	57
--------------------	----

2.- Celdas y Electroodos.....	58
-------------------------------	----

2.1.- Voltametría Cíclica.....	58
--------------------------------	----

2.2.- Electrólisis Potenciostáticas.....	58
--	----

3.- Equipos.....	59
------------------	----

4.- Métodos Experimentales.....	60
---------------------------------	----

4.1.- Limpieza de Material de vidrio.....	60
---	----

4.2.- Metalización de la Porfirina.....	60
---	----

4.3.- Limpieza del Material Electródico (electrodo de trabajo).....	60
---	----

4.4.- Saturación de la Solución y Presurización del Sistema con N ₂ y CO ₂	60
--	----

4.5.- Voltametría Cíclica.....	61
--------------------------------	----

4.6.- Electrólisis por Pulsos.....	62
------------------------------------	----

4.7.- Cromatografía.....	62
--------------------------	----

4.5.1.- Cromatografía Líquida (HPLC).....	63
---	----

4.5.2.- Cromatografía de Gases.....	63
-------------------------------------	----

4.7.1.1.- Sistema de Muestreo de Gases para la Cuantificación de Productos de Reacción por Cromatografía de Gases.....	64
--	----

5.- Referencias.....	65
----------------------	----

CAPITULO V

Construcción y Evaluación del Reactor y del Sistema Electroquímico en Condiciones de Presiones Aumentadas.....	66
---	-----------

1.- Construcción y Evaluación del Reactor.....	66
--	----

2.- Construcción y Evaluación de Electroodos.....	67
---	----

2.1.- Construcción del Electrodo de Trabajo.....	68
--	----

2.2.- Construcción y Evaluación del Electrodo de Referencia.....	68
--	----

3.- Referencias.....	74
----------------------	----

CAPITULO VI

Resultados y Discusiones.....	75
--------------------------------------	-----------

1.- Metalización de la Porphirina.....	75
2.- Estudios Electroquímicos del Electrodo de Carbón Vítreo en el Electrolito Soporte (buffer H ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄ (0,1 M), pH 2).....	77
3.- Estudios en presencia de iones metálicos en solución.....	81
3.1.- Estudios en presencia de Fe ²⁺	82
3.2.- Estudios en presencia de Cu ²⁺	86
3.3.- Estudios en presencia de Zn ²⁺	91
4.- Estudios en presencia de tetrasulfanato-fenil porfirina de hierro (II) ([Fe ^(II) TSPP] ^o).....	95
5.- Iones Metálicos en Presencia de la [Fe ^(II) TSPP] ^o	100
5.1.- Estudios en presencia de Fe ²⁺ + [Fe ^(II) TSPP] ^o	100
5.2.- Estudios en presencia de Cu ²⁺ + [Fe ^(II) TSPP] ^o	102
5.3.- Estudios en presencia de Zn ²⁺ + [Fe ^(II) TSPP] ^o	107
6.- Análisis comparativo.....	111
7.- Referencias.....	117
CAPITULO VII	
Conclusiones	119
CAPITULO VII	
Sugerencias	120
Anexos	121
Anexo 1.- Resumen de condiciones de los antecedentes.....	121

ÍNDICE DE FIGURAS.

	Página
CAPITULO I	
Figura 1.1.- Variación de la concentración de CO ₂ atmosférico en el tiempo.....	2
Figura 1.2.- Diagrama de fases del dióxido de carbono.....	4
Figura 1.3.- Energías libres de Gibbs del CO ₂ y otros compuestos.....	5
Figura 1.4.- Dióxido de carbono.....	6
Figura 1.5.- Variación de la solubilidad del CO ₂ con la presión para algunos solventes a 293 K.....	8
Figura 1.6.- Curva de distribución de especies para una solución acuosa de CO ₂ , en función del pH; fi es la fracción de cada especie por ej.: $f_i \text{ CO}_2 = [\text{CO}_2]/([\text{CO}_2]+[\text{HCO}_3^-]+[\text{CO}_3^{2-}])$	8
Figura 1.7.- Algunas reacciones del CO ₂	10
Figura 1.8.- Rutas propuestas comúnmente para la reducción del CO ₂ en medio ácido.....	12
Figura 1.9.- Clasificación de las metodologías en la electroreducción de CO ₂ , según el grupo del metal (d ó sp) y el solvente (orgánico ó acuoso).....	14
Figura 1.10.- Velocidad de reducción vs carga superficial del catión a - 0,65 V.....	15
Figura 1.12.- Ciclo catalítico propuesto por Lexa y colaboradores, para la reducción electroquímica de CO ₂ utilizando una porfirina de hierro en DMF.....	16
Figura 1.13.- Voltametría del electrodo CoTPP/py/GC a una velocidad de barrido de 1mV/s en buffer fosfato en He y en CO ₂	17
Figura 1.11.- Voltametría cíclica de [PdCl ₂ (Pyra) ₂] 1,0 mM, en ausencia (línea sólida) y en presencia (línea punteada) de CO ₂ , en acetonitrilo/perclorato de tetraetilamonio 0,1 M.....	18
Figura 1.14.- Voltametría cíclica Co ^{II} TPP 5x10 ⁻⁴ M, en acetonitrilo saturado con Ar (línea punteada) y con CO ₂ (línea sólida). Escala 100 uA/división.....	19
Figura 1.15.- Voltametría de un electrodo de difusión preparado con ACF/[CoMPP] ^o en atmosfera de Ar (línea sólida) y atmósfera de CO ₂ (línea punteada) en K ₂ CO ₃ 0,5M. Velocidad de barrido 100 mV/s.....	20
Figura 1.16.- Voltametría del electrodo poly/CoTaPc/GC en atmosfera de N ₂ (línea sólida) y atmósfera de CO ₂ (línea punteada) en NaClO ₄ 0,1M. Velocidad de barrido 100 mV/s.....	20
Figura 1.17.- Voltametría cíclica de FeP-CNT/GC en una solución saturada con CO ₂ y N ₂ (0.5 M NaHCO ₃) (a) y diferentes electrodos modificados en una solución saturada con CO ₂ (0.5 M NaHCO ₃) (b).....	21
Figura 1.18.- Voltagrama lineal de (a) electrodo modificado con una multicapa de [Zn ^(II) TRP] ⁵⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ en ausencia (línea punteada) y presencia (línea sólida) de CO ₂ (b) electrodo modificado con una multicapa de [Zn ^(II) TRP] ⁵⁺ /[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ en presencia de CO ₂ en oscuridad (línea punteada) e irradiada con un haz de luz a 440nm (línea sólida) en una solución 0.1 M NaClO ₄ a 5 mV s ⁻¹	22

Figura 1.19.- Mecanismo para la reducción de CO ₂ a presiones aumentadas (A) y a presión atmosférica (B), sobre un electrodo metálico.....	25
Figura 1.20.- a) Efecto de la presión de CO ₂ sobre las eficiencias faradaicas de HCOOH (●) y de hidrógeno (■) en un electrodo de Pb. b) Voltametría línea I de un electrodo de carbón vítreo a a) 1 atm de Ar, b) 1 atm de CO ₂ y c) 30 atm de CO ₂ , a 50mV/s.....	26
Figura 1.21.- Relación entre la presión de CO ₂ y la eficiencia faradéica para la formación de CO con el uso de la Co-TPP (●) y Fe-TPP (○) y de H ₂ para Co-TPP (■) y Fe-TPP (□).....	27
Figura 1.22.- Corriente de pico catódica como función de la presión de CO ₂ en solución acuosa KHCO ₃ 0,5 M, a 20°C (v=100 mV/s).....	28
Figura 1.23.- Respuestas voltamétricas del electrodo modificado con a) polianilina y b) polipirrol en la reducción de CO ₂ a 20 bar.....	29
Figura 1.24.- Efecto del potencial sobre las eficiencias faradaicas para los productos de la electroreducción de CO ₂ , presión de 10 atm, sobre un electrodo de Cu en metanol frío (248 K).....	30
Figura 1.25.- Concentración de dióxido de carbono y eficiencia faradéica para la electrocarboxilación de cetonas aromáticas a diferentes presiones de dióxido de carbono.....	31
CAPITULO III	
Figura 3.1.- Programa de potencial en voltametría cíclica.....	36
Figura 3.2.- Voltagrama cíclico de un sistema reversible.....	37
Figura 3.3.- Perfiles de concentración (izq.) para diferentes potenciales durante un experimento de voltametría de barrido lineal de una solución no agitada. En el voltagrama resultante (der.) muestra los puntos correspondientes a cada perfil de concentración.....	38
Figura 3.4.- Voltagramas cíclicos típicos de un sistema irreversible.....	40
Figura 3.5.- Respuesta típica de una electrólisis potenciostática.....	43
Figura 3.6.- Respuesta típica de una electrólisis galvanostática.....	44
Figura 3.7.- a) Proceso de separación cromatográfica de una muestra de A y B por cromatografía de columna y b) Señal de salida de un detector en las distintas fases de la elución mostrada en a)	47
Figura 3.8.- Cromatograma de una mezcla de A y B.....	48
Figura 3.9.- Sistema de cromatografía de gases.....	49
Figura 3.10.- Vista de un inyector de cromatografía de gases.....	50
Figura 3.11.- Representación esquemática del funcionamiento de una válvula de inyección de cromatografía de gases.....	50
Figura 3.12.- Vista de un FID usado en cromatografía de gases.....	52
Figura 3.13.- Esquema de configuración las celdas de muestreo y de referencia en un puente de Weastone usado en un TCD.....	53
Figura 3.14.- Sistema de HPLC.....	55
CAPITULO IV	
Figura 4.1.- Celda de voltametría cíclica.....	58

Figura 4.2.- Celda de electrólisis pontenciostática.....	59
Figura 4.3.- Programa de pulsos utilizado para la electrólisis de CO ₂ a potenciales de reducción....	62
Figura 4.4.- Funcionamiento de la válvula de muestreo de ocho puertos.....	64
Figura 4.5.- Sistema de muestreo en línea para gases a presión atmosférica.....	64
Figura 4.6.- Sistema de muestreo en línea para gases a presión aumentada.....	65
CAPITULO V	
Figura 5.1.- Corte transversal del reactor para presiones aumentadas.....	66
Figura 5.2.- Vista inferior del cabezal del reactor.....	66
Figura 5.3.- Proceso de infiltración de la solución hacia el interior del electrodo de trabajo.....	67
Figura 5.4.- Montaje de los electrodos de trabajo para: a) voltametría cíclica y b) electrólisis por pulsos (izquierda).....	68
Figura 5.5.- Efecto de la presión sobre un electrodo de referencia convencional.....	69
Figura 5.6.- Montaje experimental para la evaluación del sistema de: a) pseudo-electrodo de referencia y b) sistema de referencia dual (puente).....	69
Figura 5.7.- Respuestas voltamétricas de la cupla Fe(CN) ₆ ⁴⁻ /Fe(CN) ₆ ³⁻ , dependiendo del sistema de referencia.....	70
Figura 5.8.- Potenciales de pico anódico para la cupla Fe(CN) ₆ ⁴⁻ /Fe(CN) ₆ ³⁻ , respecto a la presión y al sistema de referencia.....	71
Figura 5.9.- Diseño de electrodo de referencia de sistema abierto y el efecto de la presión sobre el mismo.....	72
Figura 5.10.- Diseño de electrodo de referencia de sistema cerrado.....	72
Figura 5.11.- Respuesta voltamétrica de la cupla Fe(CN) ₆ ⁴⁻ /Fe(CN) ₆ ³⁻ , a diferentes presiones de N ₂ , en 0,1 M de KCl, sobre un electrodo de carbón vítreo.....	73
CAPITULO VI	
Figura 6.1.- Espectros UV-Vis de la porfirina libre (○) y de la porfirina después de la reacción (□)...	75
Figura 6.2.- Acercamiento de las bandas satélites en los espectros UV-Vis de la porfirina libre (□) y de la porfirina después de la reacción (○).....	76
Figura 6.3.- Voltametría lineal del medio electrolítico a diferentes presiones de N ₂ , (ν = 100 mV/s) (E _o = 500 mV; E _f = -1700 mV).....	77
Figura 6.4.- Voltametría lineal del medio electrolítico a diferentes presiones de CO ₂ , (ν = 100 mV/s) (E _o = 500 mV; E _f = -1700 mV).....	79
Figura 6.5.- Electrólisis por pulsos del medio electrolítico a dos diferentes presiones: presión atmosférica y 20 atmosferas de N ₂ y CO ₂	80
Figura 6.6.- Voltametría lineal de una solución de Fe ²⁺ (1x10 ⁻⁴ M) a diferentes presiones de N ₂ , (ν = 100 mV/s) (E _o = 500 mV; E _f = -1700 mV).....	82
Figura 6.7.- Voltametría lineal de una solución de Fe ²⁺ (1x10 ⁻⁴ M) a diferentes presiones de CO ₂ (ν = 100 mV/s) (E _o = 500 mV; E _f = -1700 mV).....	83

Figura 6.8.- Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe/H ₂ O.....	84
Figura 6.9.- Electrolisis por pulso de una solución de Fe ²⁺ (1x10 ⁻⁴ M) a dos diferentes presiones: presión atmosférica y 20 atmosferas de N ₂ y CO ₂	85
Figura 6.10.- Voltametría lineal de una solución de Cu ²⁺ (1x10 ⁻⁴ M) a diferentes presiones de N ₂ (v = 100 mV/s) (Eo = 500 mV; Ef = -1700 mV).....	86
Figura 6.11.- Voltametría lineal de una solución de Cu ²⁺ (1x10 ⁻⁴ M) a diferentes presiones de CO ₂ (v = 100 mV/s) (Eo = 500 mV; Ef = -1700 mV).....	87
Figura 6.12.- Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu/H ₂ O.....	88
Figura 6.13.- Electrolisis por pulsos de una solución de Cu ²⁺ (1x10 ⁻⁴ M) a dos diferentes presiones: presión atmosférica y 20 atmósferas de N ₂ y CO ₂	89
Figura 6.14.- Mecanismo de reacción que puede llevar a la producción de especies de dos carbonos.....	90
Figura 6.15.- Propuesta de la formación de etileno.....	90
Figura 6.16.- Voltametría lineal de una solución de Zn ²⁺ (1x10 ⁻⁴ M) a diferentes presiones de N ₂ (v = 100 mV/s) (Eo = 500 mV; Ef = -1700 mV).....	92
Figura 6.17.- Diagrama de Pourbaix para el sistema Zn/H ₂ O.....	93
Figura 6.18.- Voltametría lineal de una solución de Zn ²⁺ (1x10 ⁻⁴ M) a diferentes presiones de CO ₂ (v = 100 mV/s) (Eo = 500 mV; Ef = -1700 mV).....	94
Figura 6.19.- Electrólisis por pulso de una solución de Zn ²⁺ (1x10 ⁻⁴ M) a dos diferentes presiones: presión atmosférica y 20 atmosferas de N ₂ y CO ₂	94
Figura 6.20.- Voltametría lineal de una solución de [Fe ^(III) TSPP] ^o (1x10 ⁻⁴ M) a diferentes presiones de N ₂ (v = 100 mV/s) (Eo = 500 mV; Ef = -1700 mV).....	96
Figura 6.21.- Voltametría lineal de una solución de [Fe ^(III) TSPP] ^o (1x10 ⁻⁴ M) a diferentes presiones de CO ₂ (v = 100 mV/s) (Eo = 500 mV; Ef = -1700 mV).....	97
Figura 6.22.- Potencial de umbral vs presión en el sistema de [Fe ^(III) TSPP] ^o (1x10 ⁻⁴ M).....	98
Figura 6.23.- Electrólisis por pulsos de una solución de [Fe ^(III) TSPP] ^o (1x10 ⁻⁴ M) a dos diferentes presiones: presión atmosférica y 20 atmosferas de N ₂ y CO ₂	99
Figura 6.24.- Voltametría lineal de una solución de Fe ²⁺ (1x10 ⁻⁴ M) + [Fe ^(III) TSPP] ^o (1x10 ⁻⁴ M) a diferentes presiones de N ₂ . (v = 100 mV/s) (Eo = 500 mV; Ef = -1700 mV).....	100
Figura 6.25.- Voltametría lineal de una solución de Fe ²⁺ (1x10 ⁻⁴ M) + [Fe ^(III) TSPP] ^o (1x10 ⁻⁴ M) a diferentes presiones de CO ₂ (v = 100 mV/s) (Eo = 500 mV; Ef = -1700 mV).....	101
Figura 6.26.- Electrólisis por pulsos de una solución de Fe ²⁺ (1x10 ⁻⁴ M) + [Fe ^(III) TSPP] ^o (1x10 ⁻⁴ M) a dos diferentes presiones: presión atmosférica y 20 atmosferas de N ₂ y CO ₂	102
Figura 6.27.- Espectros de la solución de [Fe ^(III) TSPP] ^o y de la solución de [Fe ^(III) TSPP] ^o + Cu ²⁺	103
Figura 6.28.- EDX del precipitado resultado de la solución de [Fe ^(III) TSPP] ^o + Cu ²⁺	104
Figura 6.29.- Voltametría lineal de una solución de Cu ²⁺ (1x10 ⁻⁴ M) + [Fe ²⁺ TSPP] ^o (1x10 ⁻⁴ M) a diferentes presiones de N ₂ (v = 100 mV/s) (Eo = 500 mV; Ef = -1700 mV).....	105

Figura 6.30.- Voltametría lineal de una solución de Cu^{2+} (1×10^{-4} M) + $[\text{Fe}^{2+}\text{TSPPP}]^{\circ}$ (1×10^{-4} M) a diferentes presiones de CO_2 ($v = 100$ mV/s) ($E_o = 500$ mV; $E_f = -1700$ mV).....	106
Figura 6.31.- Electrólisis por pulsos de una solución de Cu^{2+} (1×10^{-4} M) + $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSPPP}]^{\circ}$ (1×10^{-4} M) a dos diferentes presiones: presión atmosférica y 20 atmosferas de N_2 y CO_2	107
Figura 6.32.- Voltametría lineal de una solución de Zn^{2+} (1×10^{-4} M) + $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSPPP}]^{\circ}$ (1×10^{-4} M) a diferentes presiones de N_2 ($v = 100$ mV/s) ($E_o = 500$ mV; $E_f = -1700$ mV).....	108
Figura 6.33.- Voltametría lineal de una solución de Zn^{2+} (1×10^{-4} M) + $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSPPP}]^{\circ}$ (1×10^{-4} M) a diferentes presiones de CO_2 ($v = 100$ mV/s) ($E_o = 500$ mV; $E_f = -1700$ mV).....	109
Figura 6.34.- Electrólisis por pulsos de una solución de Zn^{2+} (1×10^{-4} M) + $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSPPP}]^{\circ}$ (1×10^{-4} M) a dos diferentes presiones: presión atmosférica y 20 atmósferas de N_2 y CO_2	110
Figura 6.35.- Eficiencias faradaicas hacia los productos de reacción en los diferentes sistemas estudiados.....	112
Figura 6.36.- Comparación de los potenciales de deposición de los iones estudiados.....	113
Figura 6.37.- Cargas asociadas a los productos de la reducción de CO_2 determinados en las experiencias de electrólisis por pulso.....	113
Figura 6.38.- Respuesta voltamétrica de los sistemas Zn^{2+} y $\text{Zn}^{2+} + [\text{Fe}^{(II)}\text{TSPPP}]^{\circ}$ a presiones de 20 atm.....	115
Figura 6.39.- Aducto $\text{Zn}^{2+}/\text{CO}_2/[\text{Fe}^{(II)}\text{TSPPP}]^{2-}$	116

ÍNDICE DE TABLAS.

Página

CAPITULO I

Tabla 1.1.- Modos de coordinación del CO_2 con metales de transición.....	6
Tabla 1.2.- Solubilidad del CO_2 en diferentes solventes a 25°C	7
Tabla 1.3.- Eficiencia faradéica para la electroreducción de CO_2 en electrodos modificados con polímeros.....	29

CAPITULO IV

Tabla 4.1.- Especificaciones de los reactivos utilizados.....	57
---	----

CAPITULO VI

Tabla 6.1.- Bandas de la porfirina antes y después de la reacción de metalización.....	76
Tabla 6.2.- Eficiencias faradéicas del carbón vítreo a diferentes presiones de N_2 y CO_2	81
Tabla 6.3.- Eficiencias faradéicas del sistema Fe^{2+} a diferentes presiones de N_2 y CO_2	85
Tabla 6.4.- Eficiencias faradéicas de Cu^{2+} a diferentes presiones de N_2 y CO_2	89
Tabla 6.5.- Eficiencias faradéicas del Zn^{2+} a diferentes presiones de N_2 y CO_2	95
Tabla 6.6.- Eficiencias faradéicas de la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSPPP}]^{\circ}$ a diferentes presiones de N_2 y CO_2	99
Tabla 6.7.- Eficiencias faradéicas de la $\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}^{(II)}\text{TSPPP}]^{\circ}$ a diferentes presiones de N_2 y CO_2	102
Tabla 6.8.- Eficiencias faradéicas de la $\text{Cu}^{2+} + [\text{Fe}^{(II)}\text{TSPPP}]^{\circ}$ a diferentes presiones de N_2 y CO_2	107
Tabla 6.9.- Eficiencias faradéicas de la $\text{Zn}^{2+} + [\text{Fe}^{(II)}\text{TSPPP}]^{\circ}$ a diferentes presiones de N_2 y CO_2	111

CAPITULO I

El Dióxido de Carbono:

Su Influencia en el Efecto Invernadero y sus Potencialidades.

La temperatura promedio de nuestro planeta es tal que permite el desarrollo de diferentes procesos que permiten la existencia de la vida. Esta temperatura es relativamente estable debido al llamado efecto invernadero; el cual consiste en el atrapamiento de la energía proveniente del sol por parte de algunos gases que se encuentran en la atmósfera, los llamados gases de invernadero, por lo que la temperatura del planeta aumenta hasta alcanzar un delicado equilibrio, mediante el cual parte de la energía adsorbida es liberada y más energía es absorbida. Sin embargo, algunos desequilibrios de índole climático pueden surgir cuando las concentraciones de los gases de invernadero aumentan. Entre los llamados gases de invernadero, se encuentran; vapor de agua, metano, óxidos de nitrógeno y dióxido de carbono, entre otros.

Desde el principio de la revolución industrial a mitad del siglo XIX, las concentraciones los gases de invernadero han aumentado sustancialmente, en específico la concentración del CO₂ ha incrementado cerca de 30%, lo que implica un incremento de cerca de 90 ppm en los últimos 210 años desde 1800. Actualmente la tasa de aumento de la concentración de dióxido de carbono ha venido incrementando en 2,0 ppm por año, llegando a 395 ppm en 2013 (figura 1.1) [1], lo que representa cerca de un 20% de aumento desde la década de los años 60 del siglo pasado.

La posible relación entre las emisiones de CO₂ y el cambio climático, ha sido estudiada extensamente [2], debido a que es el gas invernadero con mayor fuerza radiativa [3], se espera que el promedio de la temperatura global pueda aumentar entre 2,2 y 10°C en un siglo [2]. Estos cambios de temperatura podrían traer como consecuencia cambio en los patrones de clima, con fuertes precipitaciones, sequias, derretimiento de los casquetes polares y glaciares, y aumento de los niveles de los océanos con grandes consecuencias para la población humana.

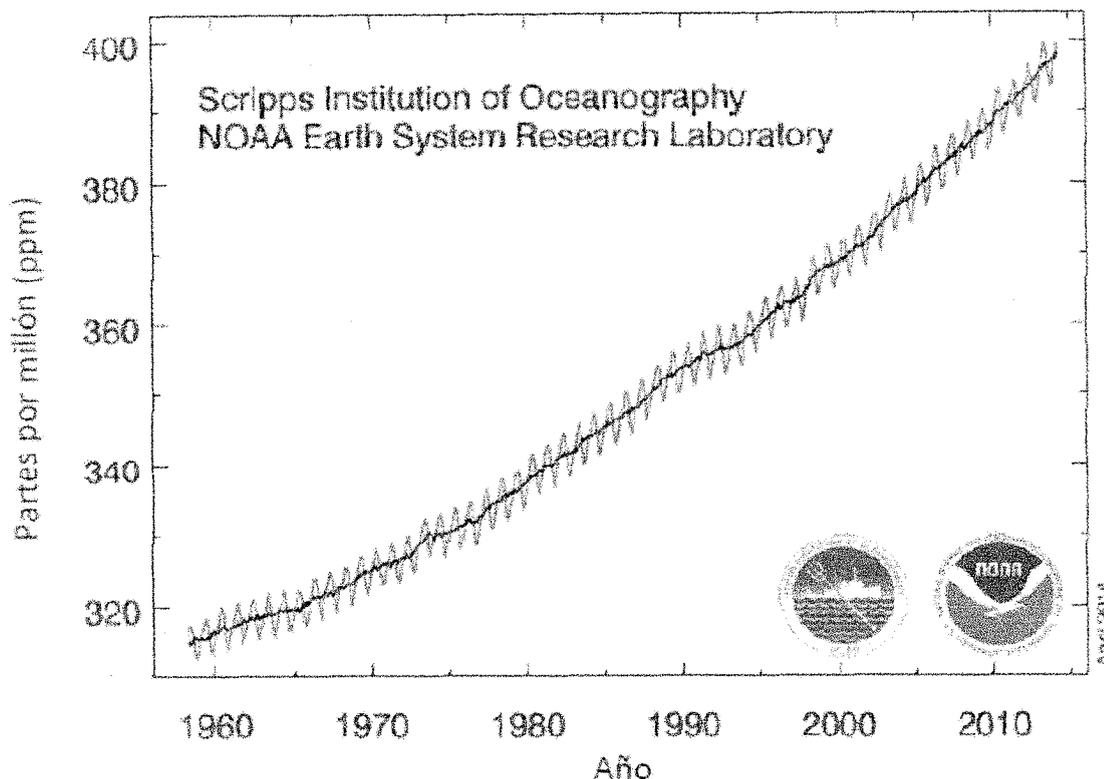


Figura 1.1.- Variación de la concentración de CO₂ atmosférico en el tiempo [1].

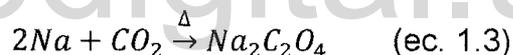
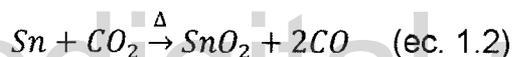
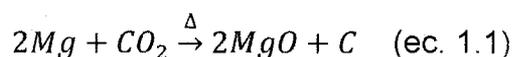
Toda esa cantidad de CO₂ en exceso proviene de la mayoría de los procesos de manufactura de los objetos de uso cotidiano, el uso de diferentes medios de transporte y la obtención de la energía eléctrica de centrales térmicas [2]. Así pues, parece evidente que una de las soluciones para este problema global, puede consistir en el desarrollo de modos alternativos para generar energía eléctrica a partir de fuentes de energía renovables, tales como la solar o la eólica. Sin embargo, actualmente estas fuentes alternativas de energía no son lo suficientemente efectivas como para cubrir la creciente demanda de energía mundial [4]. Por este motivo, la eliminación total de los procesos de combustión como método de obtención de energía no es, en este momento, rentable económicamente. Por lo tanto la solución del problema se ha enfocado en la reducción de la concentración del CO₂ atmosférico por dos diferentes vías: 1) atrapamiento y 2) transformación.

Por otro lado, es difícil disminuir las cantidades de dióxido de carbono atmosférico mediante la producción sintética de compuestos orgánicos. Sin embargo, un

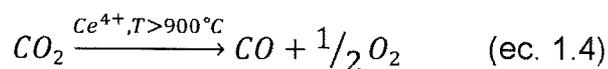
importante número de investigadores han hecho un gran esfuerzo para incrementar la utilización del dióxido de carbono en la producción de dichos compuestos orgánicos, debido a que este gas es ubicuo y se pueden obtener compuestos de mayor valor agregado.

Desde que se reportó por primera vez la electroreducción de dióxido de carbono en 1870 [4], se han intentado muchas aproximaciones no biológicas para llevar a cabo dicho proceso, con el objeto de obtener compuestos orgánicos. Se han investigado diferentes formas de reducir el dióxido de carbono, entre las cuales encontramos [4]:

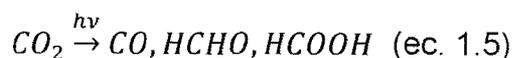
- Reducción química con el uso de metales, la cual ocurre a temperaturas relativamente altas



- Termoquímica



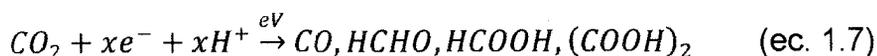
- Fotoquímica



- Bioquímica



- Electroquímica



Hay que tomar en cuenta que el dióxido de carbono es muy fácil de obtener en la naturaleza en grandes cantidades, debido a las actividades humanas, por lo que es prácticamente una fuente infinita de carbón para la industria química, como por ejemplo; la producción de alcoholes (metanol y etanol), aldehídos, hidrocarburos (metano y etileno), y ácidos carboxílicos (ácido fórmico y el ácido oxálico).

1.- Dióxido de Carbono. Propiedades y Estabilidad [4].

El dióxido de carbono es un gas inodoro e incoloro, ligeramente ácido y no inflamable. Su estructura molecular es lineal, con la fórmula molecular CO_2 . En la naturaleza el dióxido de carbono juega un papel importante en los procesos vitales de plantas y animales, tales como fotosíntesis y respiración. A pesar de que el dióxido de carbono existe principalmente en forma gaseosa (a temperatura ambiente), también puede presentarse en forma sólida y líquida (dependiendo de la temperatura y presión ver figura 1.2), por lo cual es fácil de almacenar, transportar y manejar, lo que lo hace ideal para ser usado como material de partida de otros compuestos.

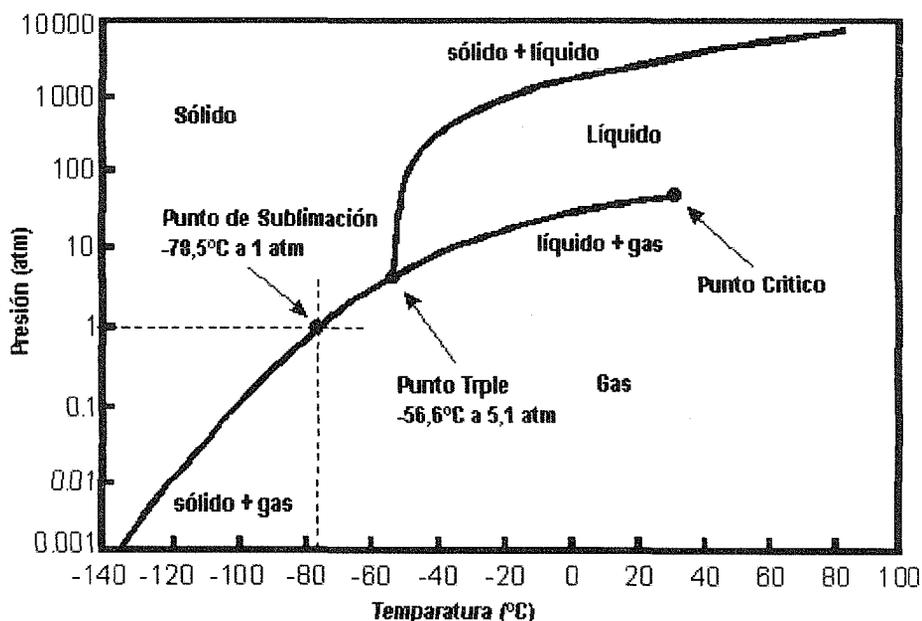


Figura 1.2.- Diagrama de fases del dióxido de carbono [4].

El dióxido de carbono es muy estable, debido a que es la forma más oxidada del carbono, por lo que la única transformación posible es la reducción. La estabilidad del CO_2 se evidencia en su energía libre de formación ($\Delta G^\circ = -394,36 \text{ KJ/mol}$) (figura 1.3), por lo cual las reacciones que pueda sufrir necesitan un aporte sustancial de energía, ya que involucran un cambio positivo de la energía libre de Gibbs, por lo que se requiere el uso de catalizadores, así como condiciones especiales de reacción [5].

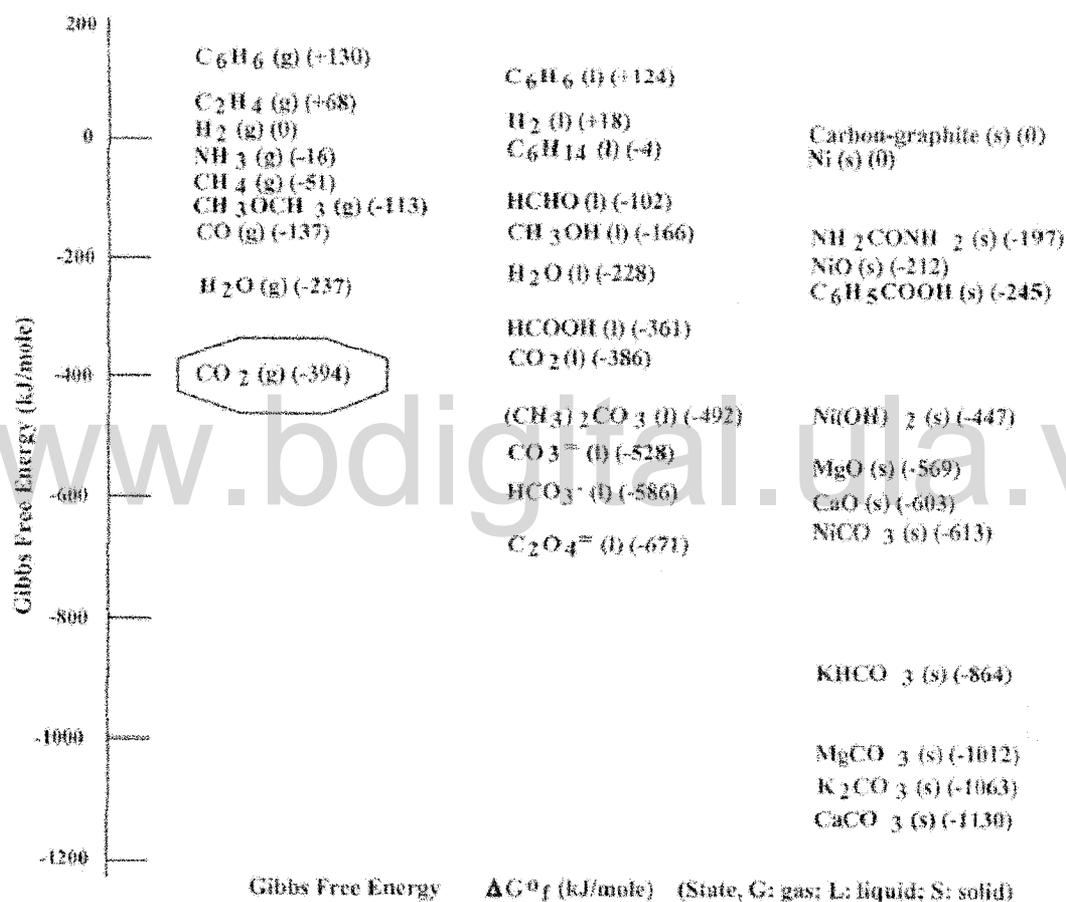


Figura 1.3.- Energías libres de Gibbs del CO_2 y otros compuestos [5].

1.1.- Interacción del Dióxido de Carbono con Centros Metálicos de Transición [4,6,7].

El dióxido de carbono es una molécula triatómica lineal, donde el átomo de carbono posee una hibridación sp y la distancia del enlace C-O es de $1,16 \text{ \AA}$, el es

más corto que el enlace C-O que tiene un átomo de hibridación sp^2 . La diferencia entre las electronegatividades del oxígeno y el carbono genera una densidad de carga negativa sobre el átomo de oxígeno y una densidad de carga positiva sobre el átomo de carbono. De tal manera, la molécula de dióxido de carbono presenta diferentes sitios de interacción con propiedades electrónicas específicas para la posible coordinación con centros metálicos. Gracias a estas características podemos esperar dos tipos de interacciones entre el dióxido de carbono y los centros metálicos; el átomo de carbono como un ácido de Lewis, y los átomos de oxígeno como bases de Lewis. Así el carbón puede ser descrito como el centro electrofílico del dióxido de carbono y los oxígenos como los centros nucleofílicos (figura 1.4). Además de esto, esta molécula posee dos enlaces π equivalentes que pueden jugar un rol importante para enlazarse con metales de transición.

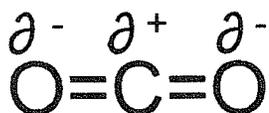


Figura 1.4.- Dióxido de carbono.

Esta polifuncionalidad del dióxido de carbono puede dar lugar a una gran variedad de potenciales complejos CO_2 /metal de transición. En la tabla 1.1, se muestran algunas de las posibles estructuras de los complejos CO_2 /metal. Evidentemente, el dióxido de carbono se encuentra en un estado activado cuando el átomo de carbono está involucrado en la formación del enlace con el centro metálico.

Tabla 1.1.- Modos de coordinación del CO_2 con metales de transición [6].

Relación metal: CO_2	Transferencia electrónica metal-C η^1	Transferencia electrónica metal-C y O-metal η^2	Formación de complejos π η^2	Transferencia electrónica O-metal η^1 y η^2
1:1				

1.2.- Solubilidad del Dióxido de Carbono [4].

La solubilidad, es una de las propiedades que se deben tomar en cuenta cuando se trabaja con el dióxido de carbono. La solubilidad del CO₂ a 1 atm, es expresada como el coeficiente de Bunsen α , el cual es la relación entre el volumen del gas disuelto en cierto volumen de solvente a cierta temperatura y una presión parcial del gas de 1 atm; en agua y etanol la solubilidad del CO₂ se rige por la ecuación:

$$\alpha = \frac{V_{gas}}{V_{sol}} = A_1 - A_2T - A_3T^2 \quad (\text{ec. 1.8})$$

Donde T es la temperatura en °C, y A₁, A₂ y A₃ son coeficientes dependientes del solvente; para el agua son; A₁=1.7326, A₂=0,066724 y A₃=0,0012394.

En todos los casos, la solubilidad disminuye con el incremento de la temperatura, pero para la mayoría de los solventes orgánicos la solubilidad del CO₂ es mucho más alta que para el agua. Por ejemplo, la solubilidad del CO₂ en dimetilsulfóxido y en acetonitrilo es cuatro veces más alta que en agua; en carbonato de propileno es ocho veces y en dimetilformamida veinte veces más soluble (tabla 1.2).

Tabla 1.2.- Solubilidad del CO₂ en diferentes solventes a 25°C [6].

Solvente	Concentración (M)
Agua	0,033
Metanol	0,060
Tetrahidrofurano (THF)	0,205±0,008
Acetonitrilo (AN)	0,279±0,008
Dimetilformamida (DMF)	0,199±0,006
Dimetilsulfóxido (DMSO)	0,138±0,003

La solubilidad es fuertemente dependiente de la presión del gas que se disuelve, y esta se puede aproximar a la ley de Henry, la cual predice un comportamiento lineal.

$$p = k_H C \quad (\text{ec. 1.9})$$

Donde p es la presión del gas, k_H es la constante de Henry (atm.L/mol) y C es la concentración molar. Por tal razón la solubilidad del gas dependerá de la presión

del mismo sobre la solución y de la naturaleza del solvente; ya que k_H es dependiente del solvente y de la temperatura. En la figura 1.5, se puede observar la variación de la concentración del CO_2 a presiones aumentadas en diferentes solventes, lo cual concuerda con el comportamiento predicho por la ley de Henry. Como se observó anteriormente, aunque la concentración del dióxido de carbono en agua a 298 K es sólo de 0,033 M, esta se puede incrementar a temperatura ambiente hasta 1,17 M, a presiones de cerca de 60 atm [8].

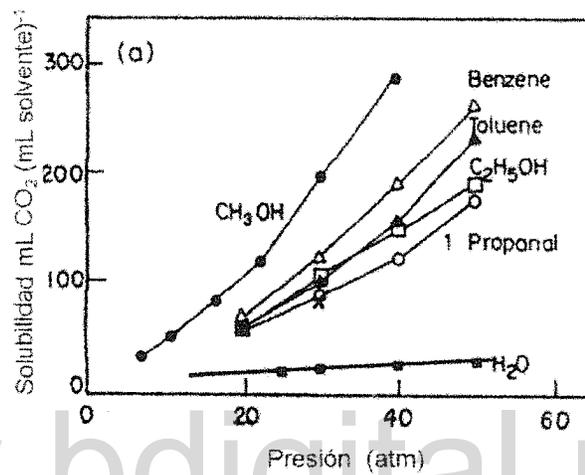


Figura 1.5.- Variación de la solubilidad del CO_2 con la presión para algunos solventes a 293 K [4].

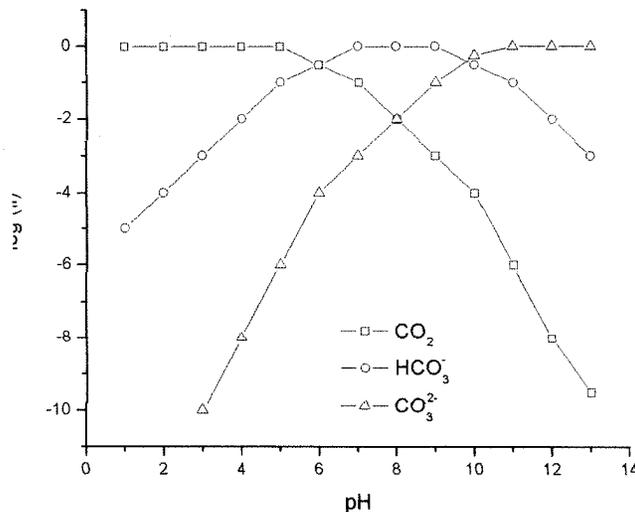


Figura 1.6.- Curva de distribución de especies para una solución acuosa de CO_2 , en función del pH; f_i es la fracción de cada especie por ej.: $f_i CO_2 = [CO_2]/([CO_2]+[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}])$ [7].

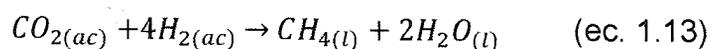
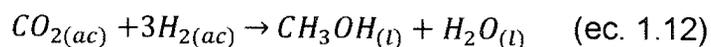
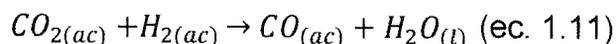
Otro factor que puede modificar la solubilidad del CO_2 , son los equilibrios ácido-base de este gas en solución acuosa, los cuales depende fuertemente del pH. Como se puede observar en la figura 1.6, la fracción de CO_2 disuelto es máxima a pH menores de 5, mientras las fracciones de HCO_3^- y $\text{CO}_3^{=}$ disminuyen apreciablemente a medida que disminuye el pH. Es claro que la concentración de CO_2 disuelto será máxima a valores de pH menores a 4, por el contrario a valores de pH mayores de 4 el CO_2 se convierte en HCO_3^- ó $\text{CO}_3^{=}$, disminuyendo la cantidad de CO_2 disuelta en solución.

2.- Reducción de Dióxido de Carbono [3,4].

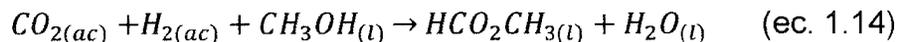
La síntesis de ácido fórmico-anión formiato por la hidrogenación de CO_2 fue descubierta por Farlow y Adkins en 1935 usando granos muy finos de una aleación de níquel-aluminio (níquel-Raney) como catalizador [6]. Siendo la manufactura de este ácido una de las más importantes reacciones en las que se utilizan catalizadores tales como $\text{K}[\text{RuCl}(\text{EDTA-H})]$ y difosfatos de Pd [6].



El dióxido de carbono también sirve de material de partida para otros compuestos, mediante la reacción reversa del gas de síntesis [6]. Estas reacciones son termodinámicamente neutras o favorables debido a la producción de agua proveniente del hidrógeno pero económicamente son desfavorables por la misma razón. El catalizador que se utiliza predominantemente para estas reacciones es el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [6].



Otra reacción interesante es la producción de alquil formiatos a partir del CO_2 en presencia de metanol. En estas reacciones se utilizan principalmente complejos de Ru, Rh, Ir y Pd [6].



La síntesis de la N,N-dimetilformamida (DMF), uno de los más importantes solventes apolares, es producida a escala industrial por carboxilación de dimetilamina en presencia de metanol [6].



Otros procesos en los cuales el CO_2 es empleado en la síntesis de una amplia variedad de compuestos se presentan en la figura 1.7.

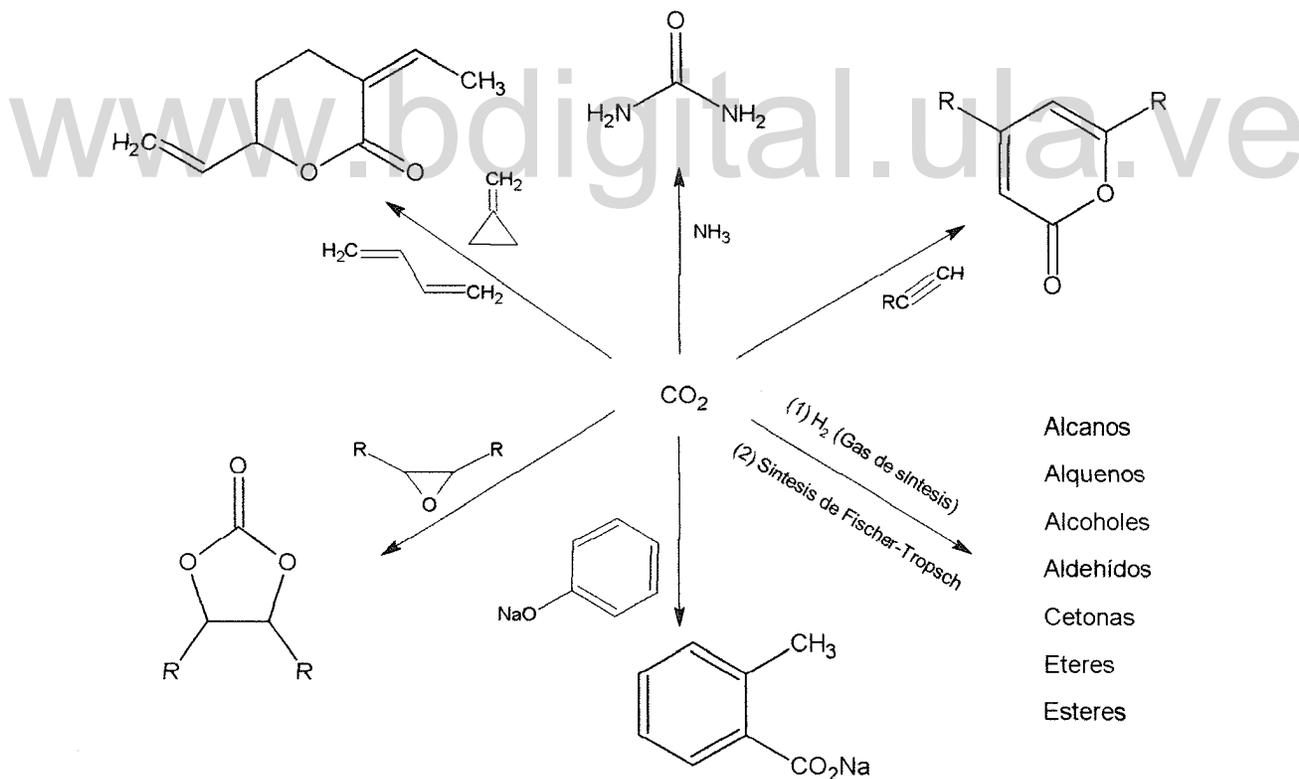


Figura 1.7.- Algunas reacciones del CO_2 [7].

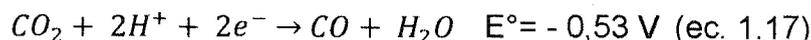
La versatilidad del dióxido de carbono como material de partida es evidente (figura 1.7), ya que a partir de la reducción de este, se puede obtener una gran variedad de productos [6,9]. No cabe duda que un punto clave de la reducción del dióxido de carbono es la interacción con los complejos organometálicos; para poder ser activado y sufrir reacciones subsecuentes, con el objeto de obtener diferentes productos (ver tabla 1.1). En la mayoría de los procesos tradicionales de reducción de dióxido de carbono, se utilizan catalizadores costosos basados principalmente en complejos organometálicos de metales, como; Pt, Ru, Rh, Cd y Pd [6], pero además son necesarias condiciones enérgicas (presión y temperatura altas), que podrían ser inconvenientes desde el punto de vista químico y económico.

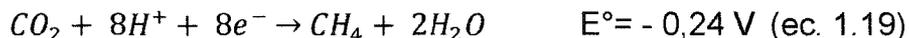
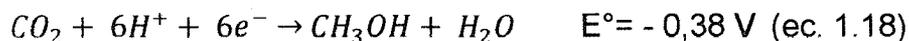
3.- Electroreducción de Dióxido de Carbono.

Como se mencionó anteriormente, el dióxido de carbono está entre los mayores desperdicios producidos por los procesos naturales e industriales, por lo que se encuentran en grandes cantidades en el ambiente. Si se encontrase un método de transformación eficiente y barata, la reducción del mismo podría ser una fuente rica de carbono para ser usada en producción de combustibles sintéticos para reemplazar los provenientes del petróleo, ácido oxálico o fórmico para las industrias químicas y materia prima para alimentos como la glucosa, entre otros. De hecho el proceso más importante de transformación del CO₂ lo constituye la fotosíntesis.

Desde hace mucho tiempo es aceptado que el paso determinante en la electroreducción del CO₂ hasta CH₃OH, es la activación inicial de la molécula en sí misma [10], cuyo potencial de reducción hasta CO₂^{•-}, es de -1,9 V vs ENH; el cual puede variar según el material electrodo, el solvente y el electrólito soporte.

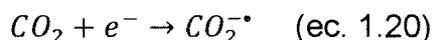
Las reacciones más comunes en la electroreducción del dióxido de carbono son [4]:





Aunque los potenciales para que sucedan dichas reacciones son mucho menos catódicos que el proceso de formación del anión radical (ec. 1.20), estos procesos no suceden fácilmente debido a poseer cinética lenta y transferencias electrónicas múltiples [4].

Como se han mencionado anteriormente, el primer paso de la electroreducción del dióxido de carbono es la formación del radical anión $\text{CO}_2^{\bullet-}$:



la cual, según Chaplin [11] en medio acuoso ácido puede evolucionar siguiendo las diferentes rutas que se presentan en la figura 1.8.

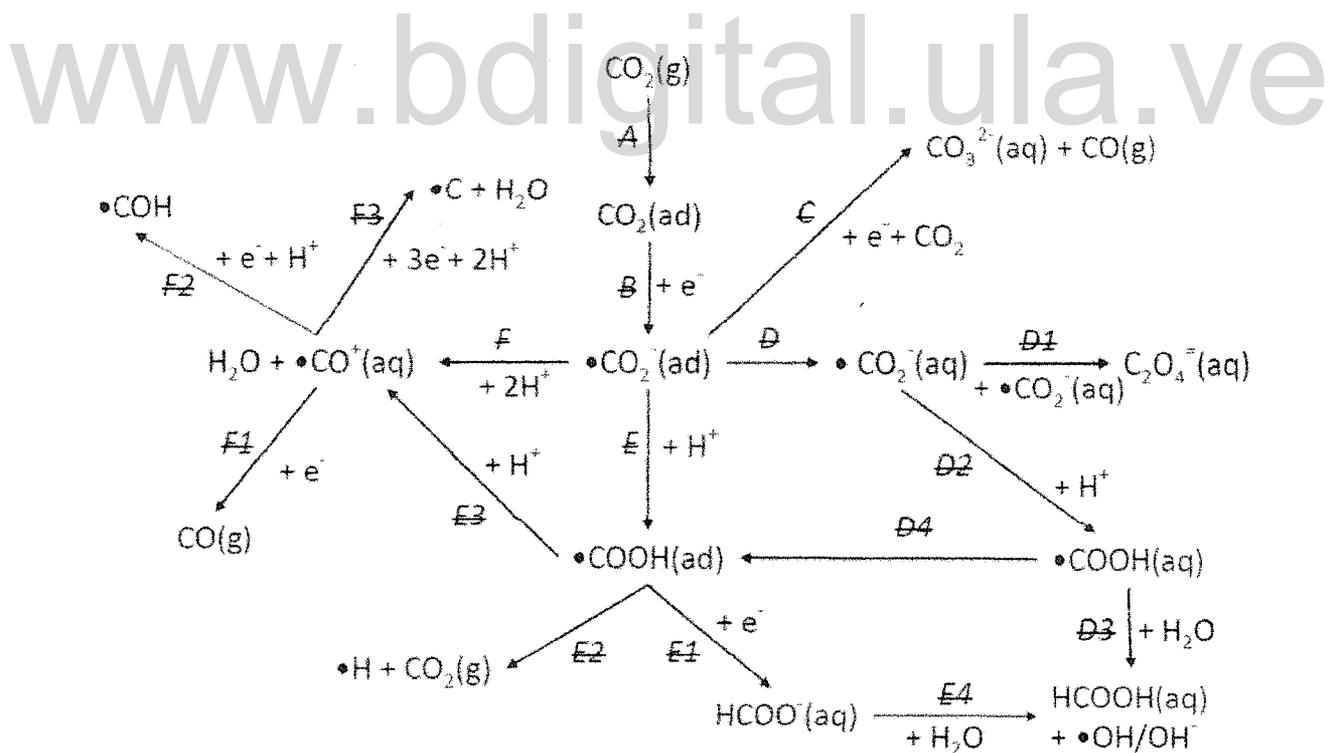


Figura 1.8.- Rutas propuestas comúnmente para la reducción del CO_2 en medio ácido [11].

Entre las reacciones que puede sufrir el dióxido de carbono después de la formación del anión radical (B) están: (i) la reacción del anión radical adsorbido con otra molécula de dióxido de carbono para formar CO y CO_3^{2-} (C); (ii) la desorción del anión radical (D), que luego puede reaccionar en el seno de la solución, dando lugar a diferentes productos ($D1 - D4$); (iii) protonación del radical anión adsorbido para la formación del radical formiato adsorbido (E), el cual de inicio a la formación de formiato ($E1$) y otras reacciones ($E2 - E4$); y (iv) la formación de especies reducidas ($\bullet CO^+$) (F), que llevan a la producción de CO ($F1$), alcoholes ($F2$) y especies policarbonadas ($F3$).

Finalmente, como ya fue mencionado el dióxido de carbono puede en teoría formar complejos como los mostrados en la tabla 1 (pag. 5). De estos solo, el modo η^1 , a través del oxígeno, no se ha observado. El modo η^1 , a través del carbono, se ha observado para metales como Fe, Co, y Rh [11], y para los modos η^2 , (transferencia M-C/O-M y complejo π), se han observado en metales como el Ni, Mo [11] y el Zn [12]; como es de esperarse la forma de interacción del CO_2 con los metales determinará los productos de reducción.

Como se puede notar, el proceso de electroreducción del CO_2 es complejo, debido a la cantidad de factores que afectan la eficiencia y la selectividad del proceso, por lo que los investigadores han empleado diferentes aproximaciones; utilizando diversos materiales (metales, aleaciones, no metales, semiconductores, etc.) para la construcción y diseño de los electrodos (porosos, permeables, compuestos, sólidos, líquidos), con diversos diseños de celdas, solventes, electrolitos soporte, presiones y temperaturas [13], con dos objetivos fundamentales: disminuir los sobrepotenciales de activación y alcanzar altas eficiencias faradáicas, por lo que es necesario contar con cátodos con características electrocatalíticas apropiadas, especies mediadoras que activen o faciliten la transferencia electrónica y las modificaciones estructurales requeridas por el sustrato. En particular las reducciones llevadas a cabo en solución acuosa son interesantes ya que dicho solvente provee la fuente de hidrógeno necesaria.

3.1.- Reducción de CO₂ sobre Cátodos Metálicos.

Una de las aproximaciones para abordar la complejidad de la reducción del CO₂ es el uso de cátodos metálicos. En este sentido, Hori y colaboradores [14], estudiaron la selectividad de una serie de metales de transición en la reducción de CO₂ en medio acuoso, encontrando dos grupos; uno selectivo a la formación de CO (Cu, Au, Ag, Zn, Pd, Ga, Ni y Pt) y otro selectivo a la formación de HCOO⁻ (Pb, Hg, In, Sn, Cd y Tl). La principal diferencia entre estos grupos es la adsorción del CO₂ sobre el metal; cuando sucede la adsorción el producto resulta ser CO, por lo contrario cuando el CO₂ no se adsorbe el producto resulta ser HCOO⁻.

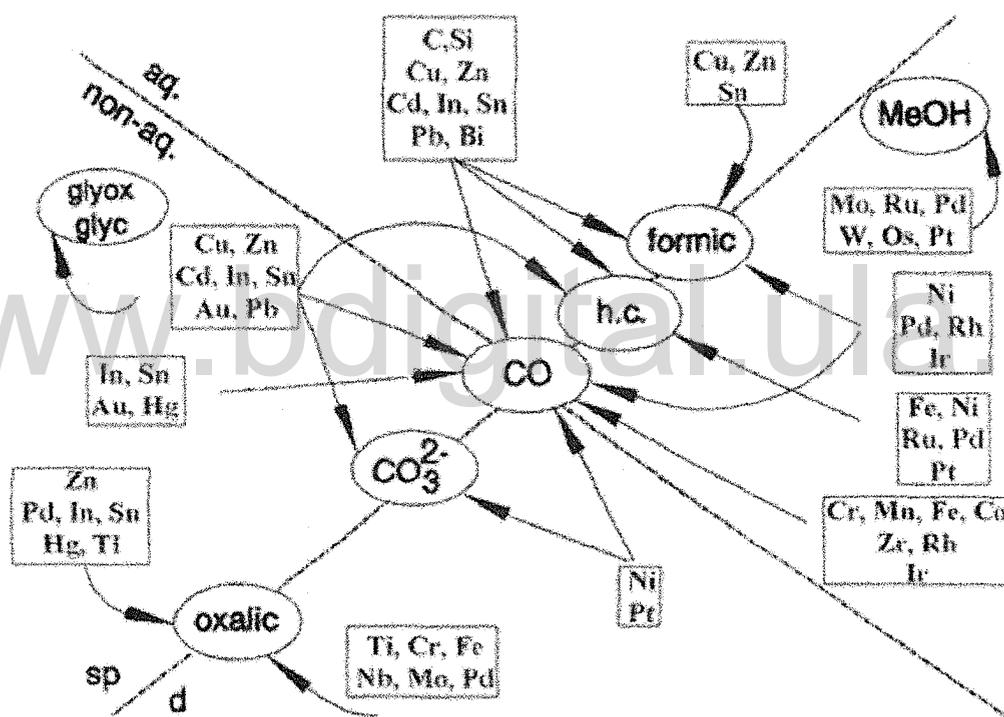


Figura 1.9.- Clasificación de las metodologías en la electroreducción de CO₂, según el grupo del metal (d ó sp) y el solvente (orgánico ó acuoso).

Posteriormente, Jitaru y colaboradores [13] realizaron una revisión y clasificación sistemática de las metodologías de reducción de dióxido de carbono en relación al material del cátodo (grupo d o sp) y el medio electrolítico (orgánico o acuoso) (figura 1.9), donde se puede observar que la naturaleza de los productos de la reducción electroquímica del CO₂ dependen de: i) la actividad catalítica de los

electrodos metálicos, ii) la adsorción o no del dióxido de carbono sobre el cátodo, iii) el medio electrolítico, y iv) los parámetros experimentales (potencial, densidad de corriente, temperatura y presión). Estos investigadores proponen como ya habían sido señalado por otros investigadores al cobre como el cátodo más prometedor para la obtención de hidrocarburos y adicionalmente exponen la necesidad de aumentar la presión del dióxido de carbono, con el objeto de aumentar las concentraciones de dicha especie, y por lo tanto las eficiencias farádicas.

Más recientemente, Schizodimou y Kyriacou [15], evaluaron el efecto acelerador de diferentes cationes multivalentes y la acidez de la solución en la velocidad de reacción de la electroreducción de CO_2 sobre un cátodo de aleación Cu(88)/Sn(6)/Pb(6). Ellos observaron que a bajos potenciales, cuando el paso lento es la formación del anión radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$, la velocidad de reacción de la electroreducción del CO_2 aumenta con la carga del catión; $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Zr}^{4+} < \text{Nd}^{3+} < \text{La}^{3+}$ en soluciones acidas, que según los autores es debido a la carga superficial del catión, la cual está relacionada directamente con la habilidad del catión de polarizar al $\text{CO}_2^{\cdot-}$ facilitando de esta manera su reducción (figura 1.10). Respecto a la concentración de iones H_3O^+ en solución, se observó un incremento del 53% de la velocidad de reacción cuando se aumentó la concentración de HCl desde 0,1 M hasta 2 M, debido al evidente aumento de la especie donadora de protones.

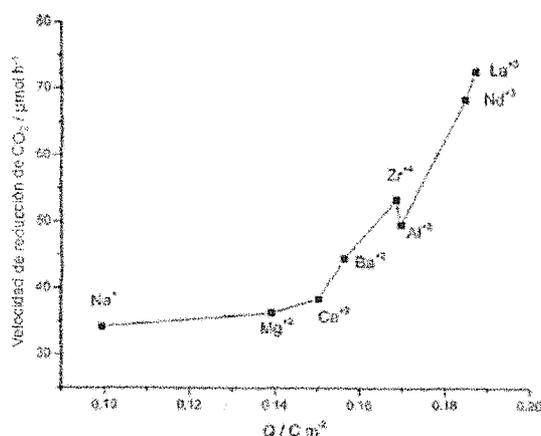


Figura 1.10.- Velocidad de reducción vs carga superficial del catión a -0,65 V.

3.2.- Reducción de CO₂ Mediante el Uso de Catalizadores Moleculares.

Por su parte, Becker y colaboradores [16] encontraron que la octaetil porfirina de plata (II) (Ag^{II}(OEP)), la de paladio (II) (Pd^{II}(OEP)) y la tetrafenil porfirina de paladio (Pd^{II}(TPP)) presentan actividad catalítica para la reducción electroquímica de CO₂, en CH₂Cl₂ con 0,1 M de tetrafluorborato de tetrabutilamonio como electrólito soporte. El producto mayoritario de la reducción fue el ácido oxálico. Desafortunadamente, los prolongados tiempos de electrólisis están acompañados por la descomposición parcial del catalizador, con formación de un espejo de plata o paladio.

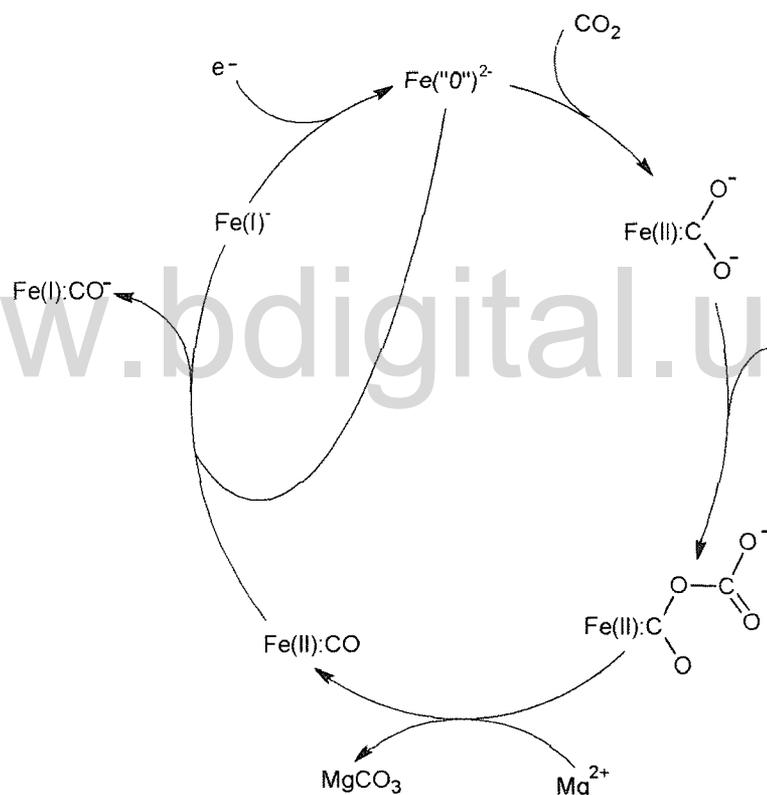


Figura 1.12.- Ciclo catalítico propuesto por Lexa y colaboradores, para la reducción electroquímica de CO₂ utilizando una porfirina de hierro en DMF.

De forma análoga, Savéant, Lexa y colaboradores [17], utilizaron porfirinas de hierro "0" generada electroquímicamente en DMF, obteniendo como principal producto el CO. La reacción ocurre a los potenciales de la cupla $\text{Fe(I)}\cdot\text{CO}\cdot/\text{Fe(II):CO}$, donde la corriente incrementa considerablemente, lo que sugiere la formación del

complejo $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{CO}_2]^{2-}$. Adicionalmente, estos investigadores estudiaron el efecto de la adición de ácidos débiles ácidos de Lewis (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ y Na^+) en DMF [18,19] y de Brønsted (1-propanol, 2-pirrolidona y $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$) [20], en presencia de la metaloporfirina de hierro, encontrando una relación sinérgica que mejora considerable la reducción de CO_2 , además de proporcionar mayor estabilidad al catalizador, debido a la estabilización de los intermediarios tipo carbenos por parte de dichos ácidos (figura 1.12); los cuales son productos de la transferencia de un par electrónico desde la porfirina de hierro, en estado de oxidación cero, al CO_2 . Los productos que se obtuvieron fueron CO y HCOOH en menor medida.

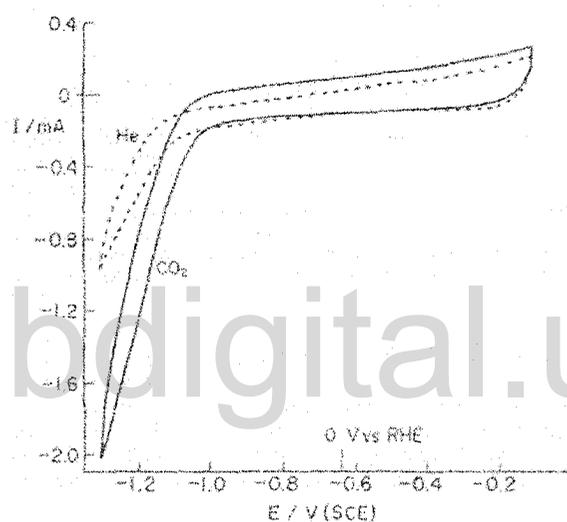


Figura 1.13.- Voltametría del electrodo CoTPP/py/GC a una velocidad de barrido de 1mV/s en buffer fosfato en He y en CO_2 .

La electroreducción de CO_2 con electrodos modificados con metaloporfirinas de cobalto, inmovilizadas covalentemente, a través de una de las posiciones axiales del metal, en solución acuosa, fue estudiada por Atogushi y colaboradores [21]. En la figura 1.13 se observa la voltametría cíclica, donde se nota un aumento de las corrientes de evolución de hidrogeno cuando el sistema es burbujeadado con CO_2 , lo que según los autores, sugiere la reducción del CO_2 . Adicionalmente, encontraron que la catálisis de la electroreducción de CO_2 a CO llega a rendimientos cercanos al 92%, a potenciales negativos (-1,0 V vs SCE), y que la relación de mol de CO producidos/mol de porfirina de Co es de 10^7 .

Furuya y Koide [22] estudiaron la electroreducción de CO_2 sobre un electrodo de difusión modificado con metalo ftalocianinas (Ni, Co, Fe y Mn), en solución acuosa 0,5 M de KHCO_3 ; encontrando que los productos varían dependiendo de la configuración electrónica del metal. Estos investigadores observaron que los rendimientos de producción de CO , HCOOH y CH_3OH eran mucho mayores en comparación con electrodos metálicos sin modificar.

En otro orden de ideas, Mostafa Hossain y colaboradores [23], estudiaron la electroreducción de CO_2 , cuando se aplica un potencial catódico de $-1,1 \text{ V}$ vs Ag/Ag^+ , catalizada por un complejo de paladio en acetonitrilo en perclorato de tetraetilamonio (figura 1.11), encontrando como principales productos el HCOOH y el H_2 , sin encontrarse CO . La eficiencia en corriente para el proceso de formación de hidrógeno aumenta sustancialmente cuando se agrega agua, lo que indica que existe competencia entre la reacción de reducción de CO_2 y la de evolución de H_2 . Por otra parte la reacción de reducción de CO_2 , ocurre solamente cuando el complejo de paladio está altamente reducido a potenciales superiores de -1 V .

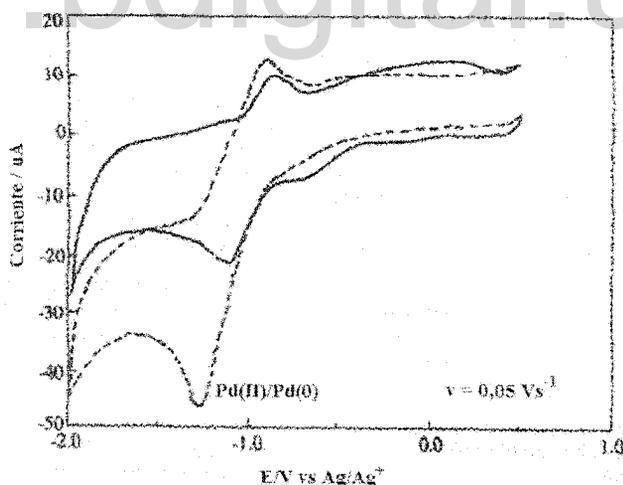


Figura 1.11.- Voltametría cíclica de $[\text{PdCl}_2(\text{Pyra})_2]$ 1,0 mM, en ausencia (línea sólida) y en presencia (línea punteada) de CO_2 , en acetonitrilo/perclorato de tetraetilamonio 0,1 M.

Posteriormente, Behar y colaboradores [24] observaron actividad electrocatalítica de la tetra-fenil porfirina de cobalto para la reducción de CO_2 , en acetonitrilo con perclorato de tetrapropil amonio como electrolito soporte, encontrando que al

saturar la solución con dióxido de carbono la cupla de $\text{Co}^{\text{II}}\text{P}/\text{Co}^{\text{I}}\text{P}$ permaneció sin cambios, mientras que la cupla $\text{Co}^{\text{I}}\text{P}/\text{Co}^{\text{0}}\text{P}$ presentó un incremento de la corriente en un factor de 8 (figura 1.14), posiblemente por la formación de un aducto del tipo $(\text{CO}_2\text{-CoP})$ gracias al ataque que sufre el CO_2 por parte de la porfirina reducida (ec. 1.21). Este proceso de reducción del CO_2 sucede aproximadamente a 300 mV menos que los requeridos en una solución similar sin porfirina.

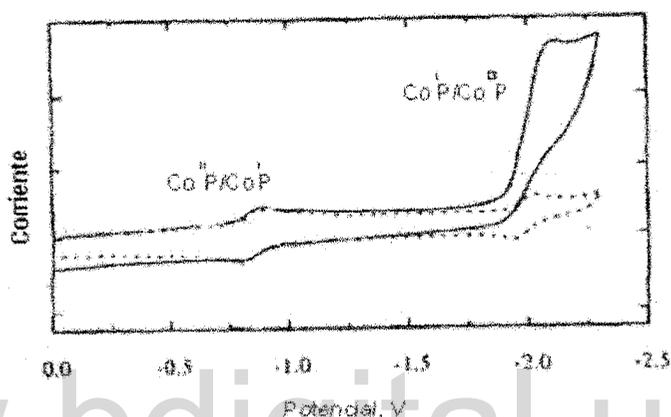
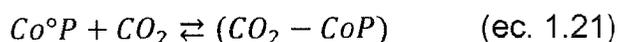


Figura 1.14.- Voltametría cíclica $\text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}$ 5×10^{-4} M, en acetonitrilo saturado con Ar (línea punteada) y con CO_2 (línea sólida). Escala 100 $\mu\text{A}/\text{división}$.

Tiempo después, Magdesieva y colaboradores [25], estudiaron la electroreducción de CO_2 , catalizada por electrodos de difusión de fibras de carbón activado nanoestructuradas (ACF), modificado con tetra-(p-metoxi-fenil) porfirina de Co ($[\text{CoTMPP}]^{\circ}$), ftalocianinas de Co y Cu (PcM , $\text{M}=\text{Co}$, Cu) y tetra-terbutil ftalocianina de Co y Cu ($^{\text{t-Bu}}\text{PcM}$, $\text{M}=\text{Co}$, Cu), respectivamente, en solución acuosa 0,5 M KHCO_3 . Estos autores observaron un ligero aumento de las corrientes catódicas de evolución de hidrógeno (figura 1.15), lo que sugiere actividad catalítica de todos los complejos estudiados para la reducción de CO_2 , obteniéndose como principal producto el CO , obteniéndose eficiencias faradaicas de hasta 70% para el electrodo da ACF modificado con $^{\text{t-Bu}}\text{PcM}$, observándose poca influencia del metal o el ligando usado sobre el proceso de electroreducción de CO_2 .

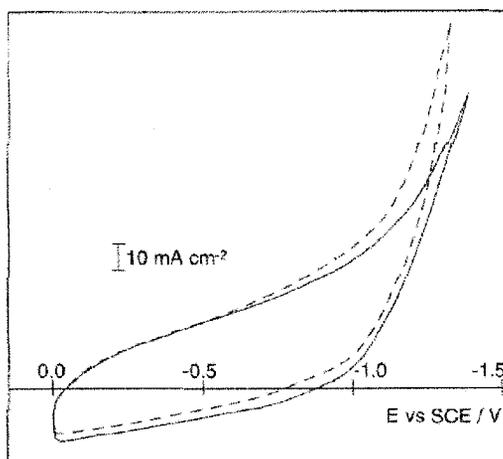


Figura 1.15.- Voltametría de un electrodo de difusión preparado con ACF/[CoMPP]⁰ en atmósfera de Ar (línea sólida) y atmósfera de CO₂ (línea punteada) en K₂CO₃ 0,5M. Velocidad de barrido 100 mV/s.

De la misma manera, Isaacs y colaboradores [26], estudiaron la electroreducción de CO₂ catalizada por polímeros de metal-aminofalocianinas (M = Co, Fe, Ni), en solución acuosa a pH 4, encontrando que los productos dependen de la naturaleza química de los centros metálicos; encontrándose que el polímero de Co sólo produjo HCOOH, para el polímero de Ni se encontró HCOOH y H₂CO y para el polímero de Fe se encontró H₂ y H₂CO. Estos autores sugieren que el centro metálico del complejo debe estar en estado reducido (ec. 1.22) para interactuar con el CO₂ (ec. 1.23), y gracias a una reducción posterior forma HCOOH, regenerando al polímero con el metal en estado oxidado (ec. 1.24).

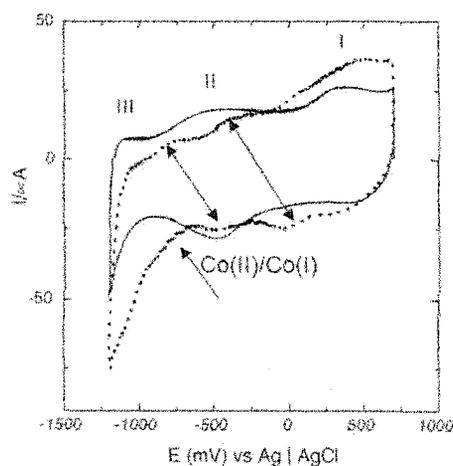
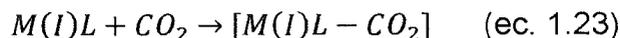
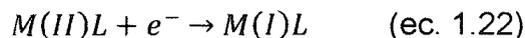


Figura 1.16.- Voltametría del electrodo poly/CoTaPc/GC en atmósfera de N₂ (línea sólida) y atmósfera de CO₂ (línea punteada) en NaClO₄ 0,1M. Velocidad de barrido 100 mV/s.



Más recientemente, Zhao y colaboradores [27], estudiaron la electroreducción de CO_2 sobre un electrodo de carbón vítreo modificado con una porfirina de hierro ($[Fe^{(II)}TPP]^{\circ}$) y nanotubos de carbón (MWCNTs), mediante voltametría cíclica y electrólisis potenciostáticas en un buffer fosfato pH 6,9. Estos investigadores observaron que el electrodo modificado con $[Fe^{(II)}TPP]^{\circ}$ -MWCNTs, en una solución saturada con CO_2 mostró un menor potencial catódico respecto a la saturada con N_2 (figura 1.17a) y mayores velocidades de reacción respecto a los electrodos modificados solamente con la $[Fe^{(II)}TPP]^{\circ}$ o los MWCNTs (figura 1.17b), lo que sugiere un mecanismo sinérgico para la reducción del CO_2 . Esto debido a que la transferencia electrónica sucede entre los MWCNTs y la $[Fe^{(II)}TPP]^{\circ}$. Adicionalmente el aumento aparente del área superficial y la excelente conductividad de los MWCNTs, disminuye en gran medida la resistencia en la interfase del electrodo, lo que conlleva a una disminución del sobrepotencial de reducción del CO_2 y un aumento de sus velocidades de reacción.

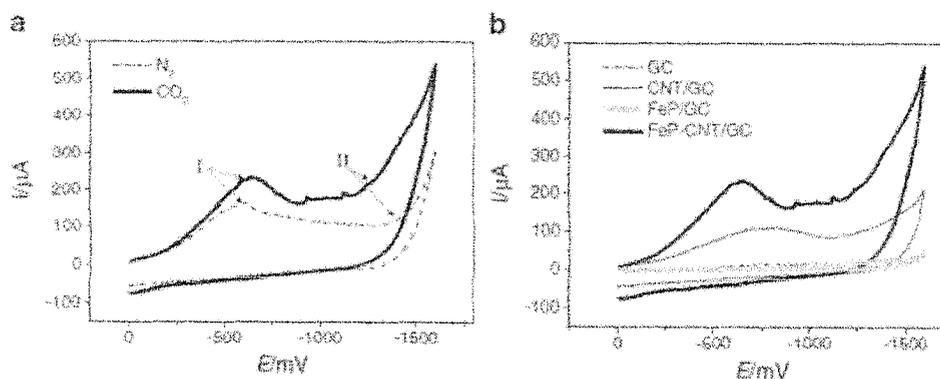


Figura 1.17.- Voltametría cíclica de FeP-CNT/GC en una solución saturada con CO_2 y N_2 (0.5 M $NaHCO_3$) (a) y diferentes electrodos modificados en una solución saturada con CO_2 (0.5 M $NaHCO_3$) (b).

Finalmente, García y colaboradores [28], estudiaron la reducción electroquímica y fotoelectroquímica del CO_2 en medio acuoso (0,1 M $NaClO_4$), sobre un electrodo

ITO modificado con multicapas de cloruro de μ -(meso-5,10,15,20-tetra(piridil)porfirina)tetrakis{bis(bipiridine) rutenio(II)} ($[MTRP]^{n+}$) coordinado con Mn(III), Zn(II) y Ni(II), como átomo central de la cavidad porfirinica, y un polioxotungstanato anionico ($[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$). En condiciones de oscuridad la corriente de umbral que indican el proceso de reducción del CO_2 fue detectada a $-0,75$ V (figura 1.18a); bajo condiciones de irradiación de luz (440 nm) el potencial del proceso disminuyó hasta los $-0,60$ V (figura 1.18b). La determinación de productos de reacción después de las electrólisis potenciostáticas muestran que en condiciones de oscuridad los productos fueron HCOOH, CO y CH_3OH . En condiciones de irradiación la distribución de productos cambio, y para algunos metales el H_2CO fue detectado, evidenciando un cambio del mecanismo de reducción. Estos resultados prueban el hecho de que el electrodo de multicapa modificado con $[MTRP]^{n+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ actúa como electrocatalizador para la reducción de CO_2 y que su actividad mejora con la combinación de luz y potencial, donde la luz produce estados excitados en la multicapa, que la hacen más reactiva hacia la reducción del CO_2 .

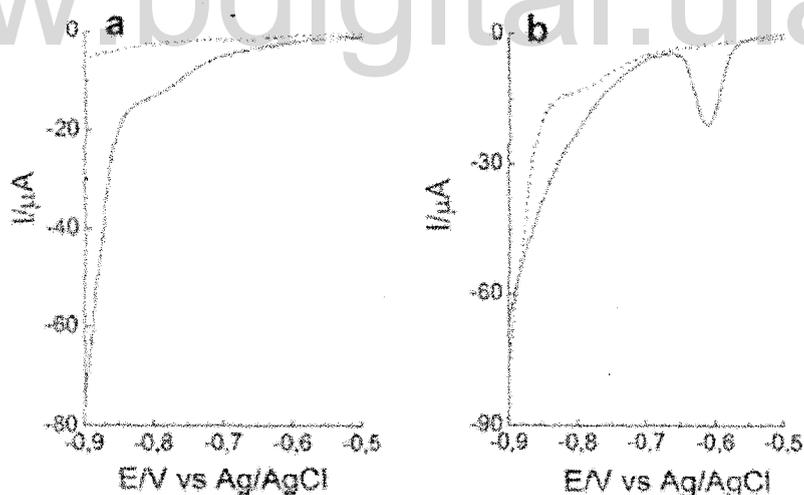
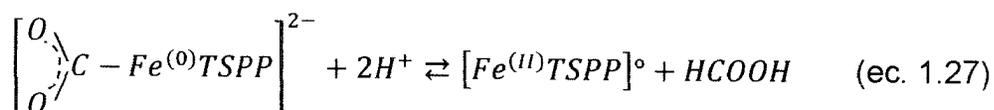
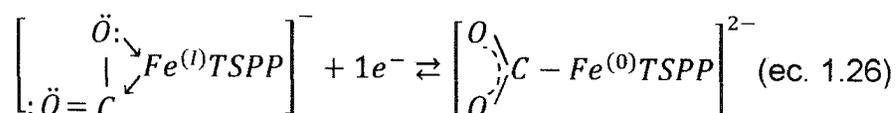


Figura 1.18.- Voltagrama lineal de (a) electrodo modificado con una multicapa de $[Zn^{(II)}TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ en ausencia (línea punteada) y presencia (línea sólida) de CO_2 (b) electrodo modificado con una multicapa de $[Zn^{(II)}TRP]^{5+}/[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ en presencia de CO_2 en oscuridad (línea punteada) e irradiada con un haz de luz a 440nm (línea sólida) en una solución 0.1 M $NaClO_4$ a 5 mV s^{-1} .

Desde hace algunos años, Hernández y colaboradores [29,30,31], en el Laboratorio de Electroquímica de la ULA, han estudiado la actividad de

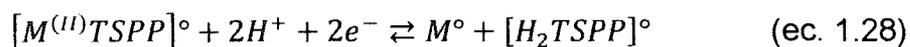
metaloporfirinas sulfonadas ($[M^{(II)}\text{TSP}]^\circ$), solubles en medio acuoso, con centros metálicos de hierro ($[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$), cinc ($[\text{Zn}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$) y cobre ($[\text{Cu}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$) para la electroreducción de CO_2 . En todos los casos se encontraron como productos de reducción HCOOH , CO , CH_4 y trazas de otros compuestos hidrocarbonatos de cadena corta. En específico para la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$, basándose en evidencias espectroscópicas (FTIR *in situ*), estos autores han sugerido dos etapas en el proceso de electroreducción del CO_2 ; en la primera sucede la pérdida de la linealidad del CO_2 , debido a la interacción del $\text{Fe}^{(I)}$ la $[\text{Fe}^{(I)}\text{TSP}]^-$ (ec. 1.25), en la cual el hierro se coordina de modo $\eta^2\text{-CO}_2$, compartiendo tres electrones con el oxígeno y el carbono. La segunda etapa implica un cambio de coordinación del CO_2 con el hierro, gracias a una reducción adicional, desde el modo $\eta^2\text{-CO}_2$ al modo $\eta^1\text{-CO}_2$ (ec. 1.26), esta nueva especie presentaría mayor estabilidad, formando una especie del tipo formiato enlazado a la $[\text{Fe}^{(I)}\text{TSP}]^-$, la cual sufriría una protonación (ec. 1.27), generando ácido fórmico y regenerando la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$, disponible para comenzar el ciclo de reducción del CO_2 .



En el caso de la $[\text{Zn}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$ en presencia de iones Zn^{2+} , se observó periodos de activación del sistema durante las experiencias de electrólisis potenciofáticas, por lo que los autores sugieren un efecto sinérgico en el proceso de reducción del CO_2 , el cual sucede gracias a la presencia de un depósito de Zn y la $[\text{Zn}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$.

Cabe destacar que durante las electrólisis potenciofáticas se observaron procesos de desmetalización de las metaloporfirinas (ec. 1.28), asistidos por el

medio ácido y los altos sobrepotenciales, lo que trae como consecuencia la degradación de las mismas, disminuyendo el tiempo de vida de los catalizadores.



De forma general, se puede resaltar que el proceso de electroreducción del dióxido de carbono presenta un paso crítico, el cual implica la activación de la molécula de CO_2 , que puede ser facilitado mediante el uso de materiales (metales, electrodos modificados, entre otros) o catalizadores (ftalocianinas y porfirinas, entre otros), que presenten propiedades electrónicas adecuadas para tal propósito.

Adicionalmente, se observó que los productos de reducción varían, dependiendo fuertemente de diferentes parámetros, como lo son; el cátodo, el centro metálico de los complejos organometálicos y el solvente en la que se realiza la reducción; medio aprótico (formiatos, oxalatos y CO) o medio acuoso (formiatos, CO, metano, etano y etanol) [32].

3.3.- Electroreducción de Dióxido de Carbono a Altas Presiones.

Desafortunadamente, las eficiencias para la electroreducción de CO_2 aun no han alcanzado niveles lo suficientemente altos como para ser usadas en procesos industriales, principalmente por la baja solubilidad del dióxido de carbono; una de las opciones estudiadas por diferentes investigadores es el incremento de la presión del CO_2 , con el propósito de aumentar su concentración y en consecuencia el proceso de transferencia de masa hacia los cátodos.

Los primeros en utilizar celdas de electrolisis presurizadas para la electroreducción de CO_2 , fueron Fischer y Prziza en 1914 [13], obteniendo altos rendimiento para la producción de ácido fórmico, sobre cátodos de amalgamas de Zn y Pb a presiones que variaron entre 5 y 50 atm.

En este sentido, Vassiliev y colaboradores [33] encontraron que en ciertos electrodos, tales como; Zn, In y Pb, las corrientes aumentan de acuerdo con la siguiente expresión:

$$j = kP_{CO_2}^\beta \quad (\text{ec. 1.29})$$

donde β puede variar entre 0,6 y 0,8.

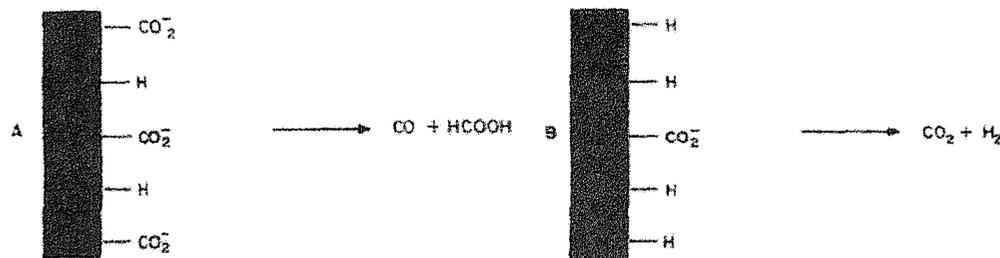


Figura 1.19.- Mecanismo para la reducción de CO₂ a presiones aumentadas (A) y a presión atmosférica (B), sobre un electrodo metálico.

Posteriormente, Halman y Aurian [34] reportaron la electroreducción de CO₂ sobre un electrodo semiconductor monocristalino de TiO₂. Todas las experiencias se realizaron en solución acuosa con diferentes electrolitos soporte; con y sin iluminación, a presiones aumentadas de hasta 10 atm. El autoclave fue provisto por una ventana de cuarzo para poder ser iluminado el electrodo durante las experiencias potencioelásticas, las cuales se realizaron a potenciales de -1,2 V y -1,4 V. Aunque para todas las presiones se encontraron HCOOH y H₂CO como productos de reducción del CO₂, las mayores eficiencias faradaicas se observaron a 8 atm; sin embargo, solo se observó metanol en las experiencias con medio ácido. Adicionalmente, sucedió la deposición de una capa de carbón durante la experiencia realizada bajo iluminación; lo que según los autores sugiere un cambio de mecanismo.

Por otra parte, Hara y colaboradores [35,36,37,38] estudiaron la electroreducción de CO₂ a altas presiones (entre 1 y 30 atm) sobre diferentes electrodos metálicos. Ellos tomaron en cuenta los mecanismos involucrados en la electroreducción del CO₂, estudiados anteriormente por Vassiliev, para explicar los beneficios de

aumentar la presión parcial del CO_2 , sobre electrodos metálicos, concluyendo que el aumento de la presión parcial, incrementa la relación $\text{CO}_2(\text{ad})/\text{H}_2(\text{ad})$, suprimiendo la reacción de evolución de hidrógeno (figura 1.19), y de esta manera incrementando la posibilidad de reaccionar del CO_2 adsorbido.

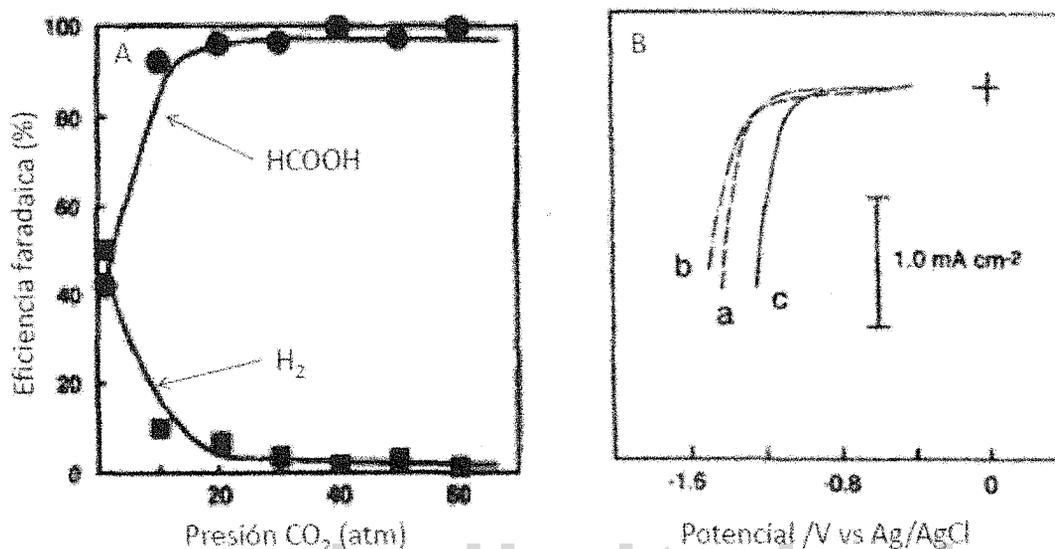


Figura 1.20.- a) Efecto de la presión de CO_2 sobre las eficiencias faradaicas de HCOOH (●) y de hidrógeno (■) en un electrodo de Pb. b) Voltametría línea I de un electrodo de carbón vítreo a a) 1 atm de Ar, b) 1 atm de CO_2 y c) 30 atm de CO_2 , a 50 mV/s.

Hara y colaboradores observaron diferentes comportamientos con tres diferentes grupos de metales; el primero formado por: Ti, Nb, Ta, Mo, Mn, y Al; estos producen hidrógeno proveniente de la reacción de reducción de agua, incluso a presiones aumentadas de CO_2 , debido posiblemente, a que estos metales son oxidables fácilmente, por lo cual la superficie del metal está usualmente cubierta con óxidos estables, y la adsorción del CO_2 podría ser inhibida. El segundo grupo de metales está formado por: Zr, Cr, W, Fe, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, C y Si; a pesar que el principal producto de reducción a 1 atm es el hidrógeno, la selectividad cambia con el incremento de la presión de CO_2 , obteniéndose principalmente ácido fórmico y monóxido de carbono. En el tercer grupo: Ag, Au, Zn, In, Sn, Pb, y Bi; se encontró monóxido de carbono y ácido fórmico a presiones de 1 y 30 atm de CO_2 . En el caso específico del Cu, se observó CO y ácido fórmico como principales productos a 30 atm de CO_2 , a pesar que a 1 atm los principales

productos son metano y etileno. La selectividad a los productos de reducción de CO_2 depende principalmente de la presión del dióxido de carbono y de la densidad de corriente utilizada durante la electrólisis.

Posteriormente, Sonoyama y colaboradores [39] estudiaron la electroreducción del CO_2 utilizando complejos metal-meso-tetrafenil porfirinas soportadas en un electrodo de difusión de gas a presiones de 1 atm y 20 atm. Las metaloporfirinas de Co, Fe, Ni, Zn, Cu, Mg y Mn, presentaron actividad catalítica cuando se aplicaba una presión de 20 atm de CO_2 , mientras que a 1 atm solo las porfirinas de Co, Fe, Zn y Cu presentaron tal comportamiento. Se observó que las porfirinas de Co y Fe presentaron el mayor aumento de eficiencia faradaica con el incremento de la presión de CO_2 , llegando a ser de 97,4% y 84,6 % respectivamente, resultando los principales productos el CO y el HCOOH (figura 1.21). Esto es debido a que los centros metálicos pueden actuar como sitios de adsorción del CO_2 , por lo que al aumentar la concentración del CO_2 , este se adsorbe y sufre el proceso de electroreducción. Por otra parte, los sistemas que poseen Co y Fe, presentan mayor eficiencia debido a que ellos pueden sufrir un proceso de reducción del centro metálico desde el estado de oxidación II al I, lo que no es posible en las otras especies.

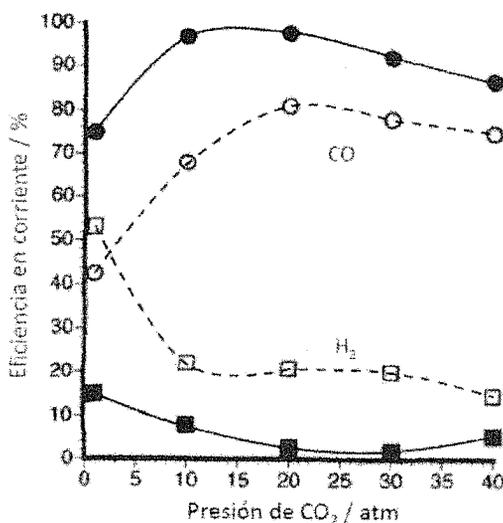


Figura 1.21.- Relación entre la presión de CO_2 y la eficiencia faradaica para la formación de CO con el uso de la Co-TPP (●) y Fe-TPP (○) y de H_2 para Co-TPP (■) y Fe-TPP (□).

Seguidamente, De Jesús-Cardona y colaboradores [40], estudiaron la reducción electroquímica del CO_2 sobre electrodos de Cu a diferentes concentraciones de KHCO_3 , temperaturas y presiones de CO_2 . Confirmando, gracias a las experiencias voltamétricas a diferentes temperaturas la existencia del intermediario CO(ad) , para la reducción del CO_2 . También encontraron, que el CO(ad) como intermediario, y posible veneno, es desplazado de la superficie del Cu en soluciones presurizadas con CO_2 (30 - 250 psi); lo que conlleva a un aumento de las corrientes de reducción de CO_2 (figura 1.22), y explicaría el incremento de la eficiencia faradaica para la producción de CO cuando se aumenta la presión de CO_2 , observada por Hara y colaboradores [36,37,38,39].

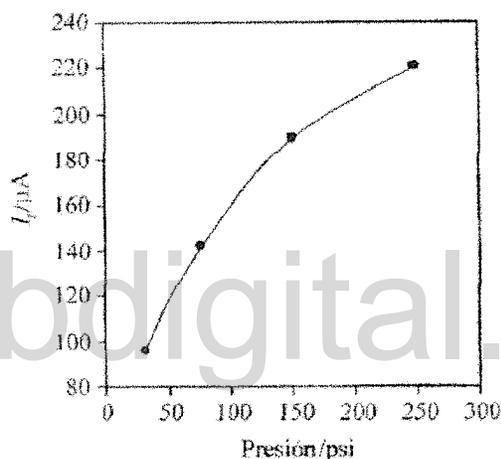


Figura 1.22.- Corriente de pico catódica como función de la presión de CO_2 en solución acuosa KHCO_3 0,5 M, a 20°C ($v=100$ mV/s).

Usando otro enfoque, Aydin y Köleli [41,42] estudiaron la reducción electroquímica del CO_2 utilizando electrodos modificados con una película de polímeros conductores (polianilina y polipirrol), a condiciones ambientales y a altas presiones de CO_2 (20 bar) en metanol y como electrolito soporte LiClO_4 . El potencial que se usó para ambas experiencias fue de $-0,4$ V vs SCE. Se observó que las densidades de corrientes aumentaron con el incremento de la presión del CO_2 , para ambos electrodos modificados (figura 1.23). Los principales productos fueron formaldehído, ácido fórmico y ácido acético, presentando eficiencias faradaicas de 26,5, 13,1 y 57,0% para respectivamente para el electrodo de polianilina y de 1,9, 40,5 y 62,2% respectivamente para el electrodo de polipirrol (tabla 1.3).

Tabla 1.3.- Eficiencia faradéica para la electroreducción de CO₂ en electrodos modificados con polímeros.

Producto	PAn	PPy
HCOH	26,5%	1,9%
HCOOH	13,1%	40,5%
CH ₃ COOH	57,0%	62,2%

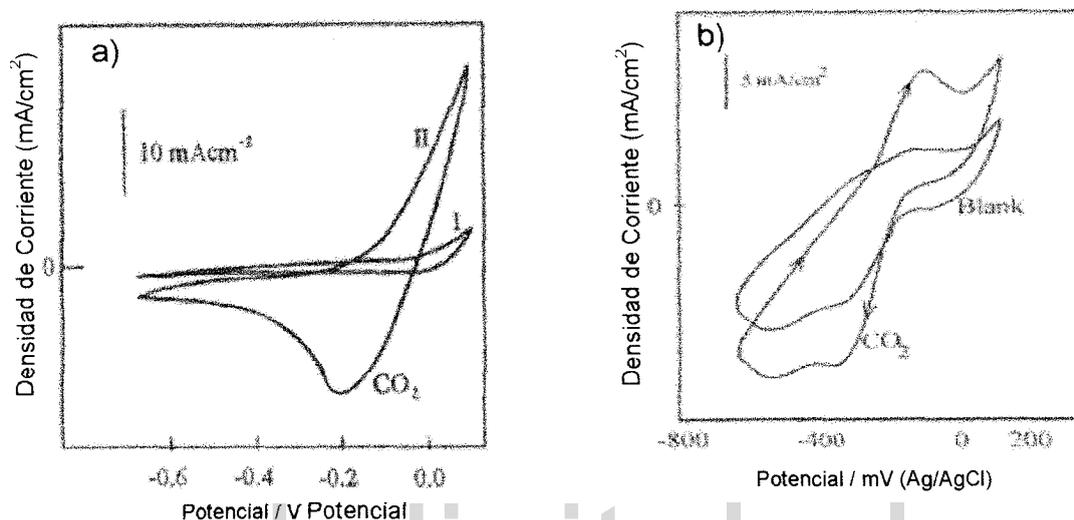


Figura 1.23.- Respuestas voltamétricas del electrodo modificado con a) polianilina y b) polipirrol en la reducción de CO₂ a 20 bar.

Asimismo, Kaneco y colaboradores [43], estudiaron la electroreducción del CO₂, sobre electrodos de cobre, en condiciones de alta presión (10 atm) en metanol frío, con el claro propósito de aumentar sustancialmente la concentración del gas en el solvente, debido a que la solubilidad del CO₂ en metanol es aproximadamente cuatro veces mayor que en agua, a temperatura ambiente, y cerca de ocho veces mayor a temperaturas por debajo de 273 K. Estos investigadores observaron un aumento de la eficiencia faradéica para la producción de metano, cuando la temperatura del sistema se disminuyó y la presión de CO₂ aumentó. Adicionalmente se observó un cambio de la selectividad hacia los productos de reducción; a temperatura y presión ambiente los productos fueron, CH₄, CO, HCOOH y etileno, en orden decreciente de eficiencias. En cambio, a bajas temperaturas y presiones aumentadas los productos fueron CO, CH₄, HCOOH y etileno, en orden decreciente de eficiencias. Otro parámetro

experimental estudiado fue la relación de corrientes parciales de reducción de dióxido de carbono y evolución de hidrógeno, $i(\text{CO}_2)/i(\text{H}_2)$, la cual alcanzó un máximo de 2,6 a potenciales más positivos que $-3,0$ V; observándose una disminución de esta relación a potenciales más catódicos con una consecuente disminución de la eficiencia de reducción de CO_2 (figura 1.24).

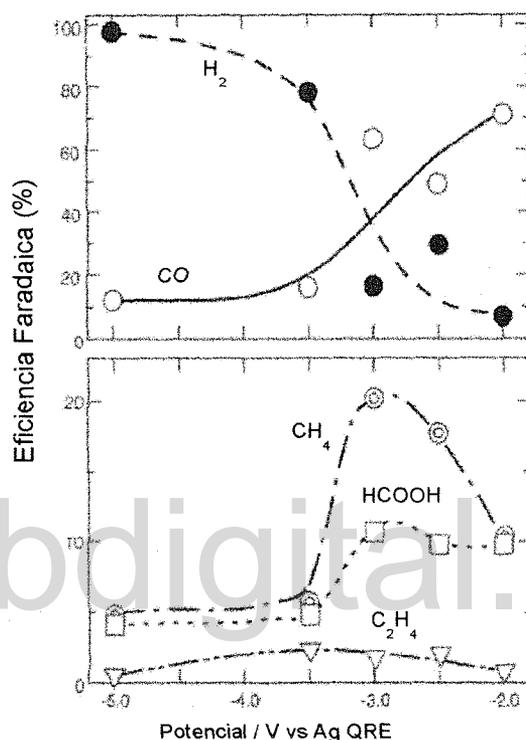


Figura 1.24.- Efecto del potencial sobre las eficiencias faradaicas para los productos de la electroreducción de CO_2 , presión de 10 atm, sobre un electrodo de Cu en metanol frío (248 K).

Finalmente, Scialdone y colaboradores [44] estudiaron el efecto de la concentración del sustrato y del CO_2 en la selectividad de la electrocarboxilación de cetonas aromáticas sobre un electrodo de aluminio en n-metil-pirrolidona con Bu_4NBr como electrolito soporte. La concentración del CO_2 se varió aumentando la presión del gas desde 0,3 bar hasta 20 bar. Se observó que la selectividad y la eficiencia faradéica aumentaron al aumentar la presión del CO_2 , manteniendo la concentración inicial de las cetonas constantes (figura 1.25).

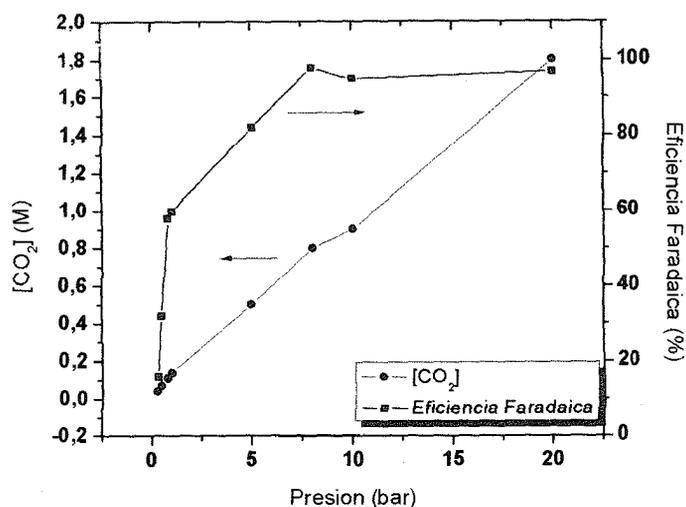


Figura 1.25.- Concentración de dióxido de carbono y eficiencia faradéica para la electrocarboxilación de cetonas aromáticas a diferentes presiones de dióxido de carbono.

Como se puede observar, existen gran variedad de trabajos que buscan llevar a cabo la electroreducción de CO₂, con el objeto de obtener productos de mayor valor agregado. Desafortunadamente, hay diferentes problemas que no han permitido que una tecnología factible para llevar a cabo dicho proceso se establezca desde el punto de vista industrial.

Entre los principales problemas a los que se enfrentan los investigadores esta; la alta estabilidad del CO₂, por lo que para activar a dicho compuesto se necesitan altos sobrepotenciales, que se traduce en un gran consumo de energía. Adicionalmente los altos sobrepotenciales producen reacciones competitivas en medio acuoso, como lo es la evolución de hidrógeno, que junto a la baja solubilidad del CO₂ en la mayoría de los solventes disminuyen la eficiencia del proceso.

Esto lleva a buscar nuevos sistemas, como el aumento de presiones parciales del CO₂ y sistemas catalíticos que aumenten las eficiencias faradéicas y además minimicen la relación energía/costo, con el objeto de obtener compuestos de mayor valor agregado y valor energético.

4.- Referencias.

- [1] Trends in Atmospheric Carbon Dioxide
<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>, US Department of Commerce, National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Earth System Research Laboratory, consultada el martes 29 de abril de 2014.
- [2] C. Loruis, J. Jouzuel, D. Raynaud, J. Hansen, H. Le Treut, *Nature*, 347 (1990) 139.
- [3] P. Forster, V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schultz, R. Van Dorland, "Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing", Chapter 2, International Panel on Climate Change (IPCC)
<http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-chapter2.pdf>, consultada el martes 4 de marzo de 2014.
- [4] M. A. Scibioh, B. Viswanathan, *Proc. Indian Natl. Sci. Acad.*, 70 (2004) 407.
- [5] C. Song, *Catalysis Today*, 115 (2006) 2-32.
- [6] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 259.
- [7] C. Creutz en "Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide", B. P. Sullivan (Ed), Elsevier, Amsterdam (Netherlands), (1993) Chapter 2, 22-28.
- [8] A. Kudo, S. Nakagawa A. Tsuneto, T. Sakata, *J. Electroanal. Chem.*, 140 (1993) 1541.
- [9] F. R. Keene en "Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide", B. P. Sullivan (Ed), Elsevier, Amsterdam (Netherlands), (1993), Chapter 1, 1-16.
- [10] M. Jitaru, *J. Univ. Chem. Tech. and Metallurgy*, 42 (2007) 333.
- [11] R. P. S. Chaplin, A. A. Wragg, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 1107.
- [12] J. Bruno, *Marine Chem.*, 30 (1990) 231-240.
- [13] M. Jitaru, D.A. Lowy, M. Toma, B.C. Toma, L. Oniciu, *J. Appl. Electrochem.*, 27 (1997) 875-889.
- [14] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1833.

- [15] A. Schizodimou, G. Kyriacou, *Electrochimica Acta* 78 (2012) 171-176
- [16] J. Y. Becker, B. Vainas, R. Eger, L. Kaufman, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, No 21, (1985), 1471.
- [17] M. Hammooche, D. Lexa, J. M. Savéant, M. Momenteau, *J. Electroanal. Chem.*, 249 (1988) 347.
- [18] M. Hammouche, D. Lexa, M. Momenteau, J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 8455.
- [19] I. Bhugun, D. Lexa, J. M. Savéant, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 19981.
- [20] I. Bhugun, D. Lexa, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 1769.
- [21] T. Atogushi, A. Aramata, A. Kazusaka, M. Enyo, *J Electroanal. Chem.*, 318 (1991) 309.
- [22] N. Furuya, S. Koide, *Electrochim. Acta*, 36 (1991), 1309.
- [23] A. Mostafa Hossain, T. Nagaoka, K. Ogura, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 2773.
- [24] D. Behar, T. Dhanasekaran, P. Neta, C. M. Hosten, D. Ejeh, P. Hambright, Etsuko Fujita, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 2870-2877.
- [25] T. V. Magdesieva, T. Yamamoto, D. Tryk, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, 149, 6 (2002) D89-D95
- [26] M. Isaacs, F. Armijo, G. Ramírez, E. Trollund, S. R. Biaggio, J. Costamagna, M. J. Aguirre, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 229 (2005) 249.
- [27] H. Zhao, Y. Chang, C. Liu, *J. Solid State Electrochem* 17 (2013) 1657-1664.
- [28] M. García, M. Aguirre, G. Canzi, C. Kubiak, M. Ohlbaum, M. Isaacs, *Electrochim. Acta* 115 (2014) 146-154
- [29] Carlos Rojas, "Estudio de Procesos Redox de Moléculas Monocarbonadas Mediados por Porfirinas de Hierro y su Relación con la Reducción de CO₂", Trabajo Especial de Grado, Universidad de Los Andes, Mérida (Venezuela), 2006.
- [30] Mónica Martín, "Estudios Electroquímicos del Efecto del Ión Zn⁺² y Porfirina de Zinc (II) en la Reducción de CO₂ sobre Electroodos de Carbón Vítreo en Medio Acuoso" Trabajo Especial de Grado, Universidad de Los Andes, Mérida (Venezuela), 2008.

- [31] Oscar Medina, "Estudio de la Actividad Electrocatalítica del Ión Cu^{2+} y de la meso-tetra(para-sulfofenil) Porfirina de Cobre en la Electroreducción de CO_2 sobre Electroodos de Carbón Vítreo", Trabajo Especial de Grado, Universidad de Los Andes, Mérida (Venezuela), 2010.
- [32] C. M. Sánchez-Sánchez, V. Montiel, D. A. Tryk, A. Aldaz, A. Fujishima, Pure Appl. Chem., 73 (2001) 1917.
- [33] Y. B. Vassiliev, V. S. Bagotzky, N. V. Osetrova, O. A. Khazova, N. A. Mayorova, J. Electroanal. Chem., 189 (1985) 271.
- [34] M. Halman, B. Aurian-Blajeni, J. Electroanal. Chem., 375 (1994) 379-382.
- [35] K. Hara, A Kudo, T Sakata, J. Electronal. Chem., 386 (1995) 257.
- [36] K. Hara, A Kudo, T Sakata, J. Electronal. Chem., 391 (1995) 141.
- [37] M. Todoroki, K. Hara, A Kudo, T Sakata, J. Electronal. Chem., 394 (1995) 199.
- [38] K. Hara, A Kudo, T Sakata, J. Electronal. Chem., 421 (1997) 1.
- [39] N. Sonoyama, M. Kirii, T. Sakata, Electrochem. Comm., 1 (1999) 213.
- [40] H. De Jesús-Cardona, C. del Moral, C. Cabrera, J. Electroanal. Chem. 513 (2001) 45–51.
- [41] R. Aydin, F. Köleli, J. Electroanal. Chem., 535 (2002) 107
- [42] R. Aydin, F. Köleli, Synthetic Met., 144 (2004) 75.
- [43] S. Kaneco, K. Iliba, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, Chem. Eng. J., 128 (2007) 47 - 50.
- [44] O. Scialdone, C. Amatore, A. Galia, G. Filardo, J. Electroanal. Chem., 592 (2006) 163.

CAPITULO II

Planteamiento de Hipótesis y Objetivos

1.- Hipótesis.

El uso de especies mediador/catalizador en el proceso de electroreducción CO_2 , tales como metaloporfirinas e iones metálicos, aunado al aumento de las presiones parciales de CO_2 y condiciones de pH ácido, permitirá el aumento de las eficiencias faradáicas en dicho proceso.

2.- Objetivos.

2.1.- Objetivo General.

- Estudiar las propiedades mediadoras de una metaloporfirina de hierro en presencia de tres diferentes iones metálicos, en los procesos de reducción de CO_2 , en condiciones de a altas presiones y pH ácido.

2.2.- Objetivos Específicos.

- Construir y evaluar un reactor que permita el estudio electroquímico de diferentes sistemas bajo condiciones de altas presiones y pH ácidos.
- Estudiar las respuestas voltamétricas de diferentes sistemas en condiciones de alta presión y pH ácido en la electroreducción de CO_2 .
- Realizar electrólisis potenciostáticas y determinar los productos de reducción de CO_2 , en condiciones de alta presión y pH ácido, mediante técnicas cromatográficas.
- Establecer, de ser posible, esquemas de reacción, relaciones y tendencias de la reacción de reducción de CO_2 , en condiciones de altas presiones.
- Evaluar las capacidades electrocatalíticas de los sistemas en estudio para la electrosíntesis de compuestos orgánicos de mayor valor agregado.

CAPITULO III

Técnicas Instrumentales

1.- Voltametría [1,2,3].

La voltametría cíclica es la técnica más ampliamente usada para obtener información cualitativa de las reacciones electroquímicas. El poder de la voltametría cíclica reside en la habilidad de proveer rápidamente información concerniente a la termodinámica de los procesos redox, cinética de transferencia electrónica heterogénea, de las reacciones químicas acopladas y procesos de adsorción. Esta técnica es usualmente uno de los primeros experimentos de exploración de un nuevo sistema que se realiza en electroquímica. En particular, mediante esta técnica se puede localizar rápidamente los potenciales redox de las especies electroactivas, así como realizar una evaluación del efecto del medio electrolítico sobre los procesos redox.

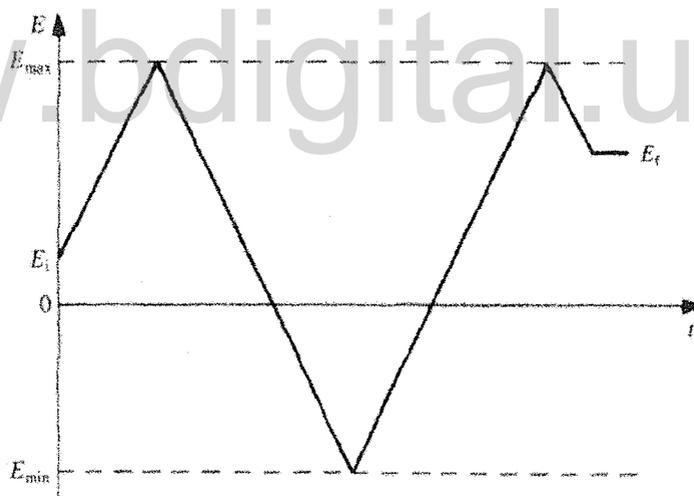
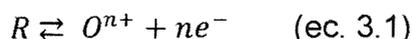


Figura 3.1.- Programa de potencial en voltametría cíclica.

La voltametría cíclica consiste en la variación lineal (barrido) del potencial de un electrodo de trabajo estacionario, comenzando de un potencial inicial E_i , hasta un potencial E_{max} y luego revirtiendo el barrido hasta un potencial E_{min} , formando una señal de forma triangular (figura 3.1), donde la pendiente de las rectas que constituyen la señal se define como la velocidad de barrido (v). Durante el barrido de potencial se mide la corriente resultante proveniente de la aplicación de la

perturbación del potencial, lo que resulta en una grafica de corriente versus potencial, el cual lleva el nombre de voltagrama cíclico (figura 3.2).

Para comprender como funciona esta técnica, se debe considerar un sistema redox como el que se observa en la ecuación 3.1:



Se asume que inicialmente sólo la especie reducida R está presente; así, cuando se procede a aplicar el barrido de potencial positivo (barrido directo), desde un potencial donde no ocurre oxidación, la corriente no se modifica hasta alcanzar el potencial estándar para dicho proceso redox, y es cuando la corriente (anódica) comienza a aumentar, hasta que se alcanza un máximo determinado por el proceso redox y el flujo de especies hacia la superficie del electrodo (ver figura 3.3). Después de recorrer el intervalo de potencial donde ocurre el proceso de oxidación, la dirección del barrido de potencial se invierte. Durante el barrido inverso, las moléculas de la especie O^{n+} (generadas en el barrido directo, y acumuladas en las cercanías del electrodo) son reducidas a R, obteniéndose el pico catódico debido al mismo proceso, lo que define la típica forma de un voltagrama; en donde el pico positivo define al proceso de oxidación ó proceso anódico y el pico negativo define al proceso de reducción o proceso catódico.

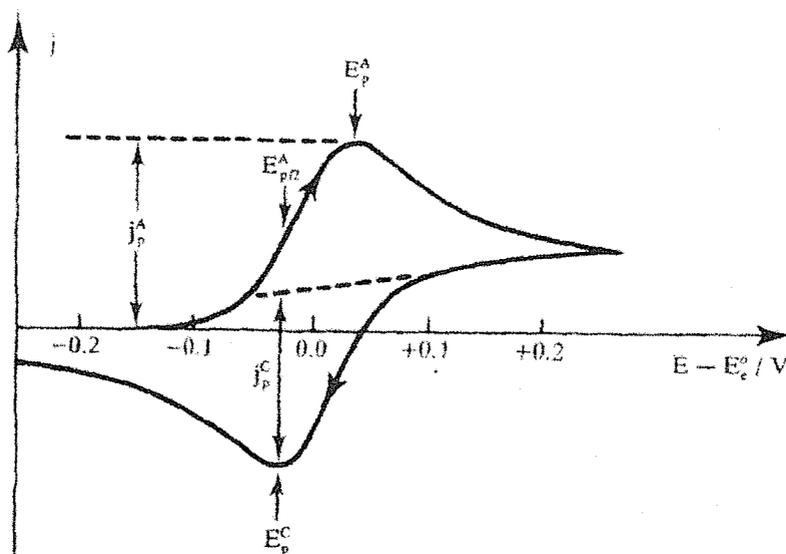


Figura 3.2.- Voltagrama cíclico de un sistema reversible.

Entre los parámetros característicos que definen a un voltagrama (figura 3.2) se encuentran; las corrientes picos, tanto anódica (j_p^a) como catódica (j_p^c); los potenciales de pico anódico (E_p^a) y catódico (E_p^c) y el potencial de pico medio ($E_{p/2}$).

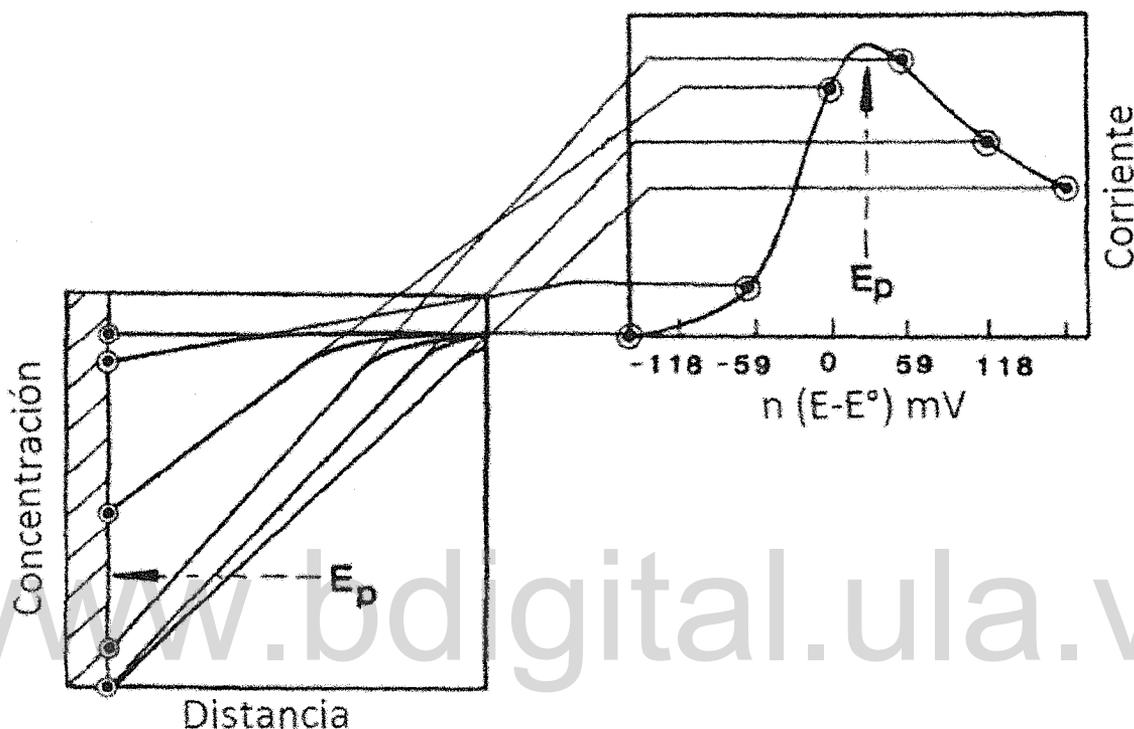


Figura 3.3.- Perfiles de concentración (izq.) para diferentes potenciales durante un experimento de voltametría de barrido lineal de una solución no agitada. En el voltagrama resultante (der.) muestra los puntos correspondientes a cada perfil de concentración.

Los picos característicos son obtenidos debido al agotamiento de las especies R que son consumidas para producir especies O^{n+} , por lo que se forma una capa de difusión cerca de la superficie del electrodo como se muestra en la figura 3.3. Así, la pendiente del gradiente de concentración esta dado por $(C_R(b,t) - C_R(0,t))/\delta$; donde $C_R(b,t)$ y $C_R(0,t)$ son las concentraciones de R en el seno de la solución y en la superficie del electrodo, respectivamente, y δ es el ancho de la capa de difusión. El cambio de esta pendiente, y por consiguiente la corriente resultante, se deben a el cambio de $C_R(0,t)$ y de δ . Si nos movemos en un intervalo de potencial durante el barrido directo, encontramos diferentes instancias: i) a un potencial donde no ocurra transferencia electrónica donde $C_R(b,t) = C_R(0,t)$, por lo tanto no

se observa corriente. ii) Cuando se alcanza el potencial E° de la cupla, la concentración superficial de R, decae rápidamente, de acuerdo con la ecuación de Nernst. Por ejemplo, a potenciales iguales a E° la relación de concentraciones es igual a 1 ($C_O(0,t)/C_R(0,t)=1$). De igual manera, según la ecuación de Nernst, cuando se tiene un potencial de 59 mV más positivos que E° , la relación de concentraciones es diez ($C_O(0,t)/C_R(0,t)=10$). La disminución de $C_R(0,t)$, conduce a un aumento del espesor de la capa de difusión, el cual domina el cambio de la pendiente después que $C_R(0,t)$ se acerca a cero. El resultado es la forma del pico voltamétrico, tal como se muestra en la figura 3.3.

Cabe destacar que el voltagrama es una gráfica compleja, debido a que es una función dependiente del tiempo y de un gran número de variables fisicoquímicas, tales como; las especies presentes en el sistema, el grado de reversibilidad electroquímica de la reacción, el transporte de masa, el coeficiente de difusión, la velocidad de transferencia electrónica, la constante de equilibrio del proceso, la velocidad de barrido de potencial aplicada, la presencia de reacciones químicas acopladas al proceso de transferencia electrónica y otros procesos como la adsorción de especies sobre la superficie del electrodo, por lo que la forma, y los parámetros característicos del voltagrama pueden variar ampliamente.

La voltametría cíclica permite inferir acerca de la reversibilidad de una reacción redox; se considera que un sistema redox es reversible si durante el barrido de potencial, éste permanece en equilibrio. Es decir, la cinética de la transferencia electrónica es tan rápida que las concentraciones de las especies R y O sobre la superficie del electrodo se mantienen en los valores requeridos por la ecuación de Nernst (ec. 3.2) y pueden ser calculados a partir de esta.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (\text{ec. 3.2})$$

Donde E° es el potencial formal, n es el número de electrones transferidos, T la temperatura (K), R es la constante de los gases y F es la constante de Faraday.

Para ser considerado un proceso reversible se debe cumplir con las siguientes condiciones (criterios de Nicholson y Shain) [3]:

$$1) \Delta E_p = E_{pA} - E_{pC} = \frac{59}{n} mV$$

$$2) |E_p - E_{p/2}| = \frac{59}{n} mV$$

$$3) \left| \frac{I_{pA}}{I_{pC}} \right| = 1$$

4) I_p es proporcional a $v^{1/2}$

5) E_p es independiente de v

La densidad de corriente de pico en $A \cdot cm^{-2}$ en el voltagrama, está dada por la ecuación de Randles-Sevcik (ec. 3.3) [3], para un proceso un proceso reversible controlado por difusión, a 25 °C:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} D^{1/2} C^\infty v^{1/2} \quad (\text{ec. 3.3})$$

donde:

D , corresponde al coeficiente de difusión, en $cm^2 s^{-1}$.

v , es la velocidad de barrido, expresada en $V s^{-1}$.

C^∞ , es la concentración de la especie electroactiva, en $mol cm^{-3}$

De esta ecuación se observa que la densidad de corriente es proporcional a la concentración de la especie electroactiva (C^∞) y a las raíces cuadradas de la velocidad de barrido (v) y del coeficiente de difusión (D).

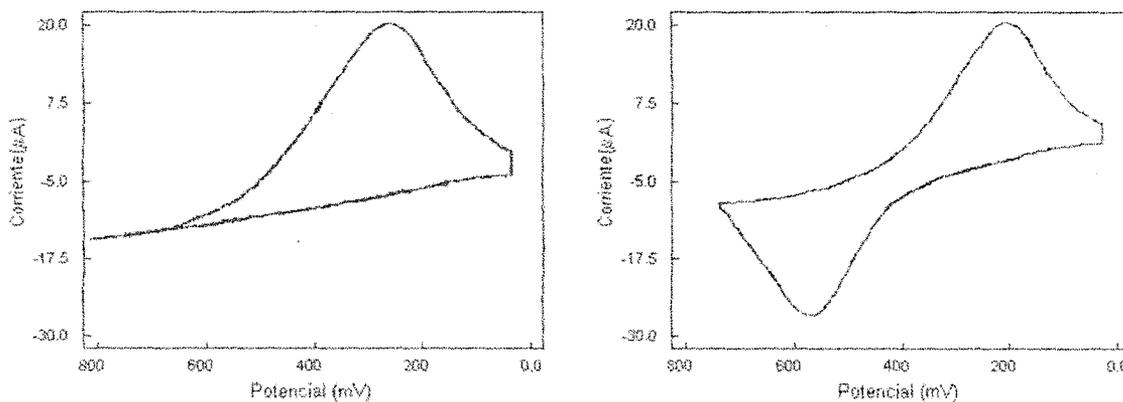


Figura 3.4.- Voltagramas cíclicos típicos de un sistema irreversible.

Cuando el sistema presenta un comportamiento irreversible la velocidad de transferencia electrónica es insuficiente para mantener el equilibrio nernstiano en la superficie, por lo que el voltagrama cíclico cambia su forma, como se muestra en la figura 3.4.

De igual manera a los sistemas reversibles, un proceso irreversible debe cumplir con ciertos criterios de diagnóstico [3]:

1) No aparece el pico de barrido inverso; y si aparece se cumple que

$$\Delta E_p > \frac{59}{n} \text{ mV}$$

2) I_p es proporcional a $v^{1/2}$

$$3) \left| \frac{I_{pA}}{I_{pC}} \right| \neq 1$$

4) E_p cambia al variar v , así como también aumenta ΔE_p .

Así la densidad de corriente de los picos para los sistemas no reversibles, está dada por la ecuación de Randles-Sevcik (ec. 3.4) [3], si el proceso es controlado por difusión, a 25 °C:

$$I_p = (3 \times 10^5)(n\alpha)^{1/2} n D^{1/2} C^\infty v^{1/2} \quad (\text{ec. 3.4})$$

Como se mencionó anteriormente, del análisis de un voltagrama se puede obtener información termodinámica, cinética y mecanística de las reacciones de transferencia electrónica que ocurren en la interfase electrodo/solución.

2.- Electrólisis [1,2,3,4].

Una vez estudiados los sistemas por voltametría cíclica, estos pueden ser examinados mediante el uso de otras técnicas electroquímicas, de acuerdo a la información que se quiere obtener, entre dichas técnicas se encuentra la electrólisis.

La electrólisis, es un proceso donde se usa una corriente eléctrica con el objeto de producir un cambio químico, en específico una reacción de oxidación y así

obtener especies de interés en cantidades considerables, por lo que este proceso permite electrosintetizar, cuantificar, eliminar o separar especies electroactivas presentes en una solución.

En este tipo de experimentos, se suele trabajar con electrodos de áreas superficiales muy grandes, respecto a los electrodos utilizados en voltametría, y en condiciones donde el transporte de masa sea el más efectivo posible (agitación constante o condiciones hidrodinámicas), con la finalidad de provocar cambios apreciables de concentración en el seno de la solución. Se caracterizan por poseer escalas de tiempo desde minutos hasta horas y pueden realizarse a corriente controlada (electrólisis galvanostática) o potencial controlado (electrólisis potencioestática).

2.1.- Electrólisis Potencioestática.

En este caso el potencial del electrodo de trabajo se mantiene constante y por lo general este corresponde a un valor de potencial de la zona difusional de la reacción de interés determinada por voltametría cíclica. Es el método más comúnmente utilizado, debido a que se puede controlar la magnitud del proceso electrolítico y evitar reacciones electrolíticas no deseadas. Sin embargo, tiene ciertos requerimientos tales como son: 1) el uso de potencioestatos con capacidades altas de corrientes y de potencial, 2) un diseño de celda óptimo ya que el electrodo de referencia debe ser colocado bastante cerca del electrodo de trabajo, para minimizar los efectos resistivos no compensados y el electrodo auxiliar debe estar ubicado de tal manera que permita la distribución uniforme de la corriente a través de la superficie del electrodo de trabajo. Por otro lado si las especies que se forman en el electrodo auxiliar interfieren en la reacción de interés, los electrodos deben ser colocados en compartimientos separados mediante algún tipo de unión líquida, vidrio sinterizado o una membrana de intercambio iónico.

La respuesta obtenida de aplicar un potencial constante es un grafica de corriente en función del tiempo, la cual típicamente se comporta de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$i(t) = i(0)\exp(-pt) \quad (\text{ec. 3.5})$$

donde $i(0)$ es la corriente inicial y $p=m_0AV$, siendo este término análogo a la constante de velocidad de una reacción de primer orden y dependiente del coeficiente de transferencia de masa, m_0 , del volumen (V) de la celda y del área (A) del electrodos.

La corriente $i(t)$ disminuye exponencialmente con el tiempo de electrolisis, obteniéndose una relación lineal al graficar $\text{Log}(i)$ vs t . Cualquier desviación de este comportamiento, indica que la reacción es compleja y pueden existir reacciones químicas acopladas.

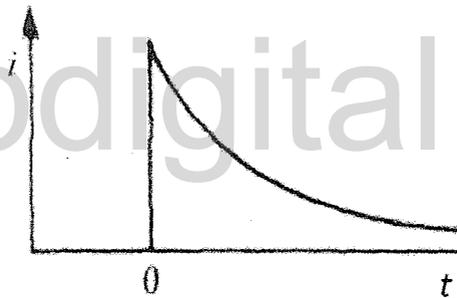


Figura 3.5.- Respuesta típica de una electrólisis potencioestática.

La cantidad total de carga consumida durante una electrólisis, $Q(t)$, está dada por la siguiente ecuación (ec. 3.6), y es igual al área bajo la curva de i vs t de la figura 3.5.

$$Q(t) = \int_0^t i dt \quad (\text{ec. 3.6})$$

2.2.- Electrólisis Galvanostática.

Esta técnica consiste en aplicar una corriente constante a través de la celda, generalmente siendo la corriente aplicada (i_{app}), menor que la corriente límite ($i_{lim}(t)$) dada para cierta concentración de la especie electroactiva de interés en el

seno de la solución, la cual ha sido determinada con anterioridad mediante técnicas voltamétricas. Así, se registra la variación del potencial respecto al tiempo (figura 3.6).

En el momento que se aplica la corriente, el potencial comienza a variar hasta que se estabiliza en el potencial de la reacción de interés durante cierto tiempo (τ), hasta que la especie se consume completamente y el potencial se modifica hasta alcanzar un potencial de una nueva reacción.

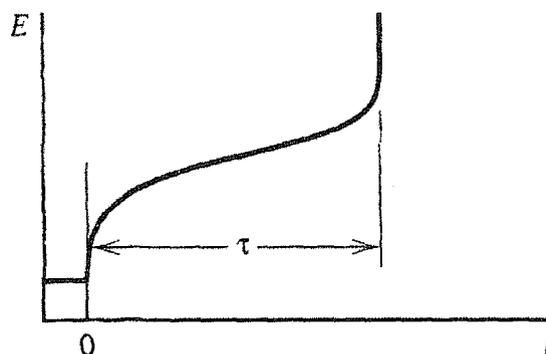


Figura 3.6.- Respuesta típica de una electrólisis galvanostática.

La electrólisis galvanostática presenta altas velocidades de reacción, lo que le permite obtener grandes cantidades de productos en poco tiempo, además implica instrumentos menos sofisticados que el potenciostato, como por ejemplo un rectificador de corriente. Sin embargo, en sistemas complejos donde más de una especie puede sufrir un proceso redox a potenciales cercanos, el control de la corriente no permite evitar reacciones colaterales, dado que el potencial del electrodo se puede modificar a valores tales que ocurran otras reacciones, afectando negativamente la eficiencia del proceso. Por lo tanto, la electrólisis galvanostática no ofrece ventajas con respecto a la electrólisis potenciostática, excepto por su simplicidad y bajos costos.

2.3.- Eficiencia Faradéica.

Cuando dos o más procesos faradaicos pueden ocurrir simultáneamente sobre el electrodo, la fracción de la corriente total (i_T) que es usada en un proceso "x" (reacción redox "x"), se conoce como eficiencia de corriente instantánea ($i_x\%$):

$$i_x \% = \frac{i_x}{i_T} \times 100 \quad (\text{ec. 3.7})$$

Una unidad (o 100%) de eficiencia de corriente, implica que sólo un proceso está ocurriendo en la superficie del electrodo. Cuando se considera el resultado de una electrólisis en cierto periodo de tiempo, la eficiencia de corriente global ($Q_x\%$) representa la fracción de la carga total involucrada en el proceso faradaico "x":

$$Q_x \% = \frac{Q_x}{Q_T} \times 100 \quad (\text{ec. 3.8})$$

Generalmente, lo más conveniente para procesos de electrólisis; es ser llevados con altas eficiencias de carga (eficiencias faradaicas). Esto requiere que el potencial del electrodo de trabajo y otras condiciones sea optimizadas para que no sucedan reacciones colaterales (por ejemplo: reducción u oxidación del solvente, electrolito soporte, material electródico o impurezas).

La determinación de Q_x se realiza mediante técnicas accesorias, que permitan conocer la concentración de la especie producto al final de la electrólisis, como lo son las técnicas cromatográficas o espectroscópicas, entre otras. La cantidad del producto en moles, se puede asociar a la carga mediante el uso de las leyes de Faraday:

$$Q_x = nFN \quad (\text{ec. 3.9})$$

donde: n es el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday y N el número de moles de la especie producto del proceso redox de interés.

3.- Cromatografía [5,6,7].

Las técnicas relacionadas con la cromatografía se han utilizado por siglos en la obtención de colorantes provenientes de las plantas. Sin embargo, no fue hasta principios del siglo XX que el botánico Mikhail Tswett en 1906 uso por primera vez el termino cromatografía, derivado del griego *chroma* y *graphein*, que significaría escribir en color; debido a las bandas de colores que observó durante su experimento de separación de pigmentos de plantas, tales como clorofilas y

xantofilas, en una columna de caliza. A pesar de que el método cromatográfico prometía simplificar la separación de sustancias de mezclas complejas, no fue sino hasta finales de la década de los 30 y principios de los 40 cuando se empezó a desarrollar la técnica teniendo este método diversas aplicaciones.

Según la IUPAC “la cromatografía es un método físico de separación, en el cual los componentes a ser separados son distribuidos entre dos fases, una de las cuales es estacionaria mientras la otra se mueve en una dirección determinada”:

Los métodos cromatográficos se pueden clasificar según el estado de agregación de la fase estacionaria y de la fase móvil; por lo que podemos tener, cromatografía líquida, cromatografía de gases y cromatografía de fluidos supercríticos, según el estado de agregación de la fase móvil. Dentro de estas clasificaciones para la cromatografía líquida se pueden observar otras variantes que dependen del tipo de fase estacionaria, entre las cuales encontramos las cromatografías líquido-líquido, líquido fase unida químicamente, líquido-sólido y de intercambio iónico, y en la cromatografía de gases podemos encontrar la cromatografía gas-líquido, gas-fase unida químicamente y la gas-sólido.

Para comprender como funciona la cromatografía, debemos considerar una pequeña muestra que contiene una mezcla de componentes, introducida en lo alto de una columna cromatográfica la cual es eluida con una fase móvil (FM) que tiene menor afinidad por la fase estacionaria (FE) que los componentes de la muestra (figura 3.7a). Así, los componentes de la muestra se mueven a velocidades más bajas que la fase móvil, la que está determinada por las afinidades relativas de cada componente, definidas por la relación de distribución K:

$$K = \frac{C_{FE}}{C_{FM}} \quad (\text{ec. 3.10})$$

donde C_{FE} es la concentración del componente en la fase estacionaria y C_{FM} es la concentración del componente en la fase móvil. Los componentes son eluidos en orden a sus afinidades, pero sus velocidades de migración a través de la columna está determinada por la interacción ternaria entre los componentes, la fase

estacionaria y la fase móvil. Al final, después de recorrer cierta distancia dentro de la columna cromatográfica se separan dejando una porción de fase móvil entre ellos.

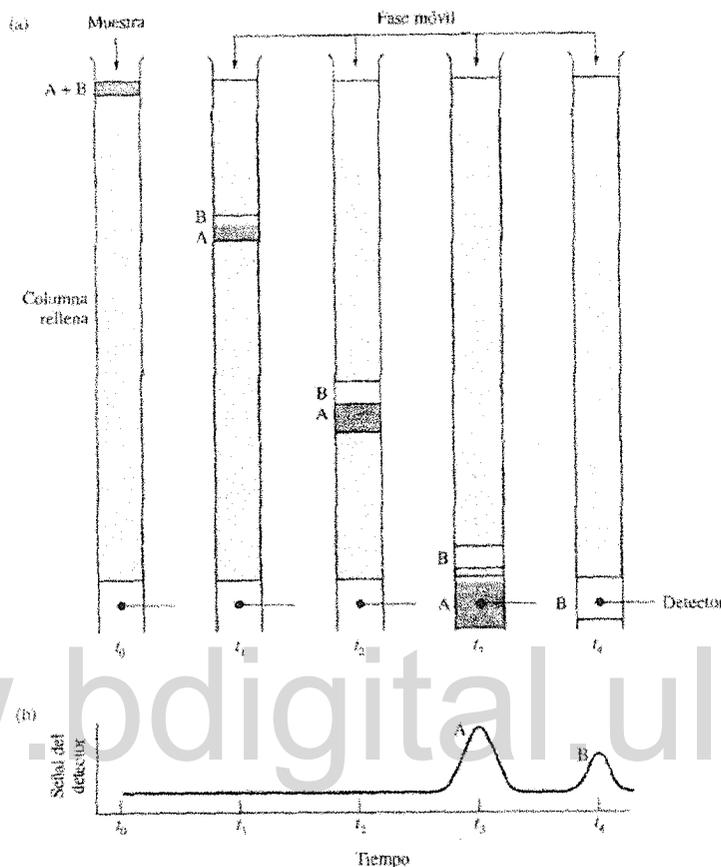


Figura 3.7.- a) Proceso de separación cromatográfica de una muestra de A y B por cromatografía de columna y b) Señal de salida de un detector en las distintas fases de la elución mostrada en a).

En las técnicas cromatográficas modernas se utilizan detectores dispuestos al final del sistema, que se pueden clasificar en dos tipos: los que se basan en las propiedades de la sustancia (UV-Vis, FID y masas, entre otros) y los que se basan en las propiedades de la fase móvil (RI y TCD, entre otros). Así, la composición de la fase móvil es monitoreada constantemente por un detector, siendo las señales observadas proporcionales a las cantidades de componentes presentes en la fase móvil; lo que al ser graficado contra el tiempo forma un cromatograma (figura 3.7b). En el cromatograma los perfiles de concentración de un componente eluido son un pico Gaussiano que representan la dispersión de las moléculas del componente durante la separación.

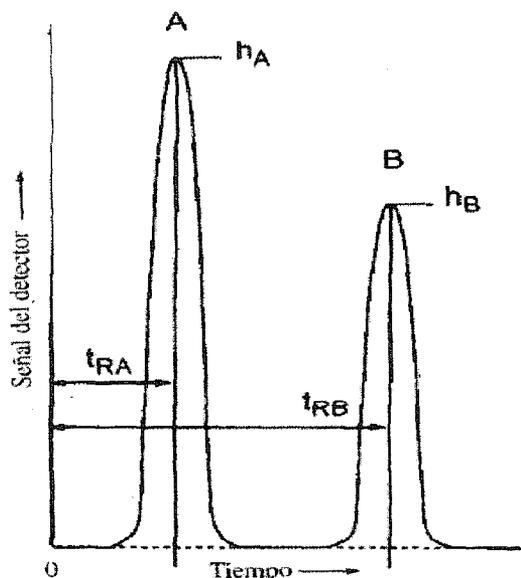


Figura 3.8.- Cromatograma de una mezcla de A y B.

Los principales parámetros que se pueden determinar en un cromatograma (figura 3.8) son: las alturas de picos (h_A y h_B) y los tiempos de retención (t_{RA} y t_{RB}) de las especies, los cuales son característicos de cada especie en las condiciones en las que realice la cromatografía, por lo que son usados para su identificación dentro de la muestra. Las áreas bajo los picos son proporcionales a las concentraciones de los componentes de la muestras, y debido al efecto de ensanchamiento que sufren los picos con el tiempo de elución; estas son típicamente usadas para la cuantificación en las técnicas cromatográficas, usando curvas de calibración.

3.1.- Cromatografía de Gases.

En la cromatografía de gases, la fase móvil es un gas y la fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido. La muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de un gas inerte (fase móvil). A diferencia de la mayoría de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es transportar el mismo a través de la columna.

En la cromatografía gas-sólido se produce la retención de los analitos en una fase estacionaria sólida como consecuencia de la adsorción física. La cromatografía

gas-sólido ha tenido una aplicación limitada debido a la retención semipermanente de las moléculas activas o polares y a la obtención de picos de elución con colas muy significativas, de modo que esta técnica no ha encontrado una gran aplicación excepto para la separación de ciertas especies gaseosas de bajo peso molecular.

La cromatografía gas-líquido se basa en la distribución del analito entre la fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte, esta funciona básicamente como la cromatografía gas-sólido.

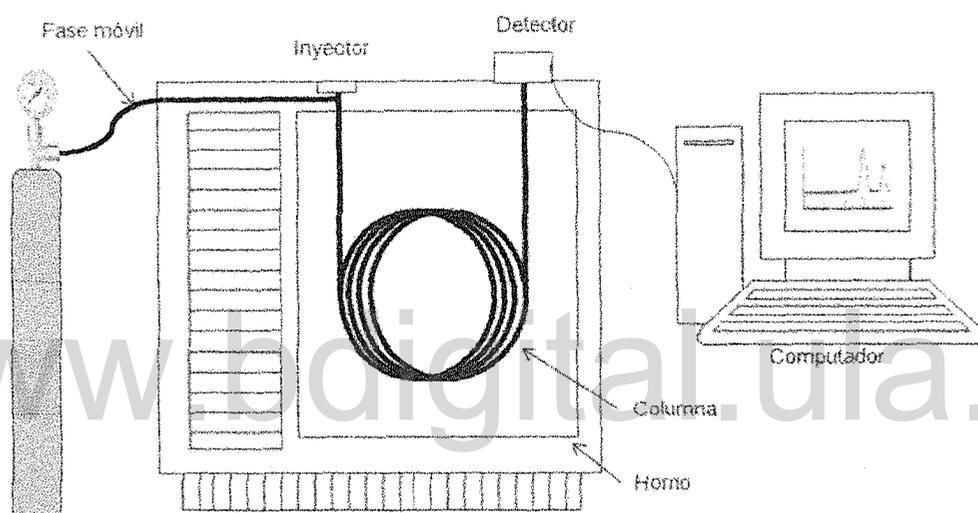


Figura 3.9.- Sistema de cromatografía de gases.

En la cromatografía de gases la metodología de inyección debe garantizar que el tamaño de la muestra sea el adecuado y que esta sea introducida como un "tapón" de vapor; una inyección lenta produce ensanchamiento de los picos y pobre resolución del cromatograma. Para esto, típicamente se usa una microjeringa para inyectar una muestra líquida o gaseosa a través de un diafragma o "septum" de goma o silicón, en una cámara de vaporización instantánea situada en la cabeza de la columna (figura 3.10), los volúmenes de inyección pueden variar desde unas decimas de μL hasta los $20 \mu\text{L}$, para columnas analíticas ordinarias. En el caso de las columnas capilares se exigen volúmenes de inyección más pequeños ($\approx 10^{-3} \mu\text{L}$); en estos casos se emplea un sistema divisor de la muestra que permite pasar a la cabeza de la columna solamente una pequeña fracción de la muestra,

desechándose el resto; este sistema divisor puede ser utilizado a voluntad dependiendo de la capacidad de la columna: con división / sin división (Split/Splitless).

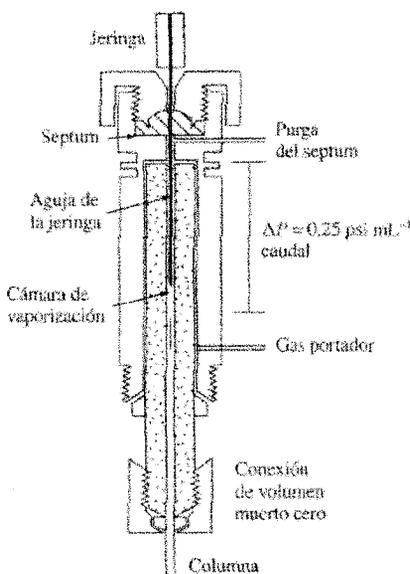


Figura 3.10.- Vista de un inyector de cromatografía de gases.

En los análisis cuantitativos, se introducen volúmenes de muestras más reproducibles mediante el uso de válvulas rotatorias como la mostrada en la figura 3.11; esta se llena con un exceso de muestra en el bucle ACB, girando la válvula 45 grados se introduce el volumen reproducible de muestra contenido en el bucle, en la fase móvil. Gracias a estos dispositivos, los errores relativos a los volúmenes de muestra inyectados pueden reducirse hasta 0,5 a un 2 %.

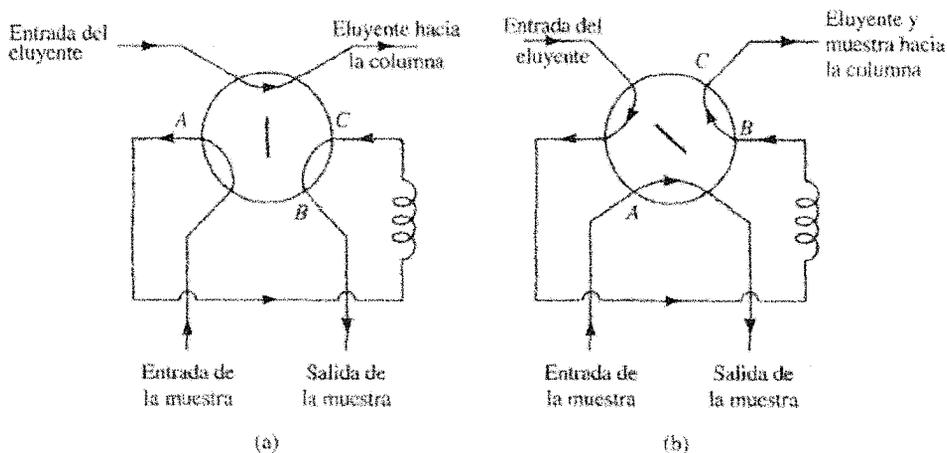


Figura 3.11.- Representación esquemática del funcionamiento de una válvula de inyección de cromatografía de gases.

En la cromatografía de gases se usan dos tipos de columnas, las rellenas o empacadas, y las capilares. Estas pueden variar su longitud desde 2 m hasta los 50 m o más, y pueden estar hechas de acero inoxidable, vidrio, sílice fundido o teflón. Con el objeto de poder colocarse dentro de un horno termostatzado, normalmente se configuran como helicoides con diámetros entre los 10 y 30 cm. La temperatura óptima de funcionamiento de la columna dependerá del punto de ebullición de los componentes de la muestra, del grado de separación requerido y de la composición de la fase estacionaria. Cuando la temperatura promedio de los componentes de la muestra presenta un amplio intervalo de temperatura de ebullición, se debe usar un programa de temperatura para poder obtener picos bien definidos y tiempos de análisis razonables.

Las columnas rellenas constan de un tubo de acero de entre 2 a 5 m de longitud y de 2 a 4 mm de diámetro interno. Estos tubos se rellenan densamente con un material soporte finamente dividido y homogéneo (por ejemplo tierras diatomeas) que se pueden tratar con fase estacionaria líquida (0,05 a 1 μm). Los volúmenes de inyección para estas columnas pueden estar entre los 0,5 μL hasta los 20 μL de muestra. Este hecho es uno de los principales inconvenientes de este tipo de columnas para la buena resolución de picos cromatográficos. Sin embargo, las columnas rellenas suelen ser usadas en el análisis de gases permanentes y de compuestos de bajos pesos moleculares.

Por otra parte, las columnas capilares se pueden clasificar en dos tipos; la de pared recubierta (Wall Coated Open Tubular/WCOT) y la recubierta con soporte (Surface Coated Open Tubular/SCOT). Las WCOT son simplemente tubos capilares con la pared interna recubierta de una fina capa de fase estacionaria; en cambio en las SCOT, la pared interna esta revestida por una capa delgada de un material soporte, típicamente tierra diatomeas. Este tipo de columnas contiene varias veces la fase estacionaria que tiene una WCOT, por lo que en general tienen mayor capacidad de carga.

Las columnas capilares de hoy en día se fabrican de sílice fundido, lo que le permite doblarse en forma helicoidal, presentando gran flexibilidad y resistencia

tanto física como química. Este tipo de columnas presentan diámetros de entre 150 a 320 μm . La mayoría de las veces estas columnas requieren de inyectores con divisores (Split/Splitless) debido a su pequeño diámetro; pero esta característica le ofrece mejor resolución en los picos cromatográficos que las columnas rellenas.

Los principales detectores utilizados en cromatografía de gases son el de ionización a la llama (FID) y conductividad térmica (TCD), aunque existen otros de mayor especificidad y complejidad; los que presentan aplicabilidad para gran variedad de muestras y son bastante fiables.

El detector de ionización a la llama (FID) (figura 3.12), es uno de los detectores más ampliamente usados en los análisis por cromatografía de gases. Este se basa en la combustión de los analitos presentes en la muestra en una llama de hidrógeno/aire; lo cuales al pirolizarse generan iones y electrones que pueden conducir electricidad a través de la llama. Cuando se aplica una diferencia de potencial entre el extremo del quemador y un electrodo colector situado encima de la llama, se genera una corriente que se mide gracias al uso de un amplificador operacional de alta impedancia; la cual se grafica respecto al tiempo, obteniéndose el cromatograma.

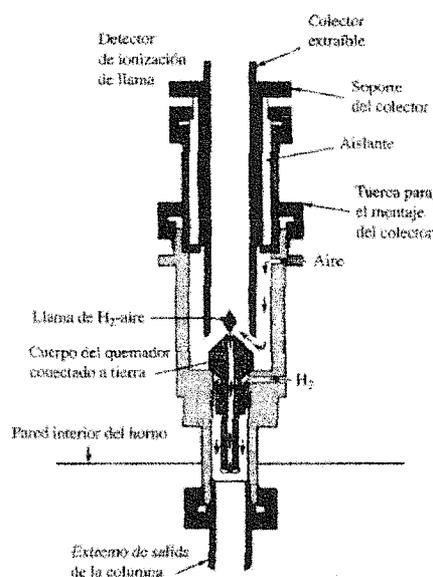


Figura 3.12.- Vista de un FID usado en cromatografía de gases.

Grupos funcionales como carbonilo, alcohol, halógeno y amina, producen en la llama pocos iones o prácticamente ninguno. Adicionalmente, el FID es insensible a los gases no combustibles como el H_2O , CO_2 , SO_2 y NO_x , por lo que es muy útil cuando se realizan análisis muestras de compuestos orgánicos contaminados con este tipo de gases.

El FID posee una gran sensibilidad ($\sim 10^{-13}$ g/s), un gran intervalo de linealidad ($\sim 10^7$), y una baja relación señal ruido; además de ser resistente y fácil de usar. Una desventaja del FID es que se trata de un detector que destruye la muestra.

El otro detector típicamente usado en cromatografía de gases es el detector de conductividad térmica (TCD), este fue uno de los primeros detectores utilizados en la cromatografía de gases, y uno de los que posee gran aplicación hoy en día. Este se basa en los cambios de conductividad térmica de la fase móvil gracias a la presencia de las moléculas de analito, por lo que este detector es considerado universal.

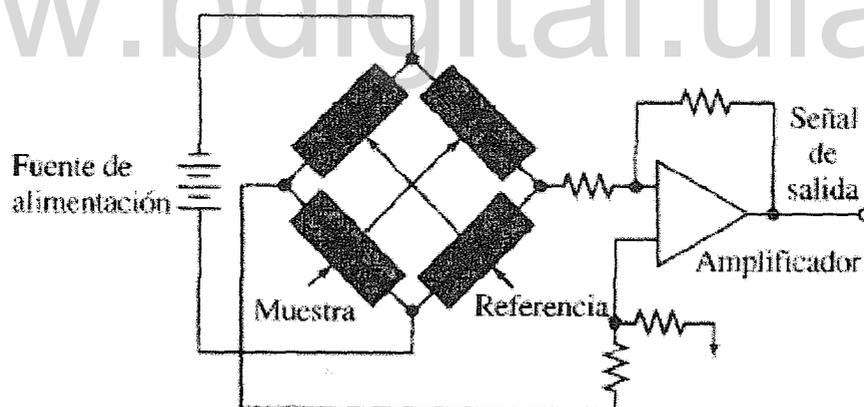


Figura 3.13.- Esquema de configuración las celdas de muestreo y de referencia en un puente de Wheatstone usado en un TCD.

El cuerpo del TCD esta termostatzado, y dos pequeños filamentos están montados en dos canales de flujo de gas, uno de referencia y otro de muestreo; en el primero solo fluye gas de arrastre que no ha pasado a través del sistema cromatográfico y en el segundo el gas a pasado a través del sistema cromatográfico. Estos filamentos están dispuestos dentro de un puente de

Weastone (figura 3.13); la resistencia de los filamentos dependerá de la conductividad térmica que posea el gas o la mezcla de gases que está en contacto con ellos, la cual depende de la composición de la mezcla de gases.

Así, cuando el gas que fluye a través del canal de muestreo es solamente el gas de arrastre, y como este es el mismo que fluye a través del canal de referencia; el puente estará equilibrado, y no se genera señal; debido a que los dos filamentos poseen la misma resistencia. Por el contrario, cuando en el gas de arrastre está presente un analito, la conductividad térmica de esa mezcla de gases es diferente al gas de arrastre puro que fluye por el canal de referencia, por lo que la resistencia en el canal de muestreo se modifica, desequilibrando el puente de Weastone, generando una señal medible.

Entre las ventajas que posee el TCD está su sencillez, su amplio intervalo de linealidad ($\sim 10^5$), su respuesta universal tanto a compuestos orgánicos como inorgánicos y su carácter no destructivo de la muestra; permite recoger los solutos o utilizar otro método de detección tras la detección con TCD. La principal limitación del TCD es su sensibilidad relativamente baja ($\sim 10^{-8}$ g de soluto/mL de gas portador), por lo que típicamente se utiliza en conjunto con columnas empacadas.

3.2.- Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento (HPLC).

En la cromatografía líquida la fase móvil es un líquido y la fase estacionaria puede ser tanto sólida como líquida, entre las cuales podemos tener, la cromatografía de papel, capa fina y HPLC, entre otras.

La cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC); es la técnica analítica cromatográfica más popular en la actualidad, debido a su sensibilidad, fácil adaptación a determinaciones cuantitativas exactas, separación de especies no volátiles o termolábiles y su aplicabilidad a sustancias que son de primordial interés en la industria. Su versatilidad se debe a los diferentes procedimientos que pueden utilizarse tales como: la cromatografía de reparto, la cromatografía de

adsorción, la cromatografía iónica y la cromatografía de exclusión por tamaño, las cuales tienden a ser complementarias por lo que a sus campos de aplicación se refieren. La HPLC funciona básicamente como la cromatografía líquida clásica, la principal diferencia entre ellas reside en las altas presiones que se utilizan en HPLC para mejorar la resolución y la velocidad del proceso.

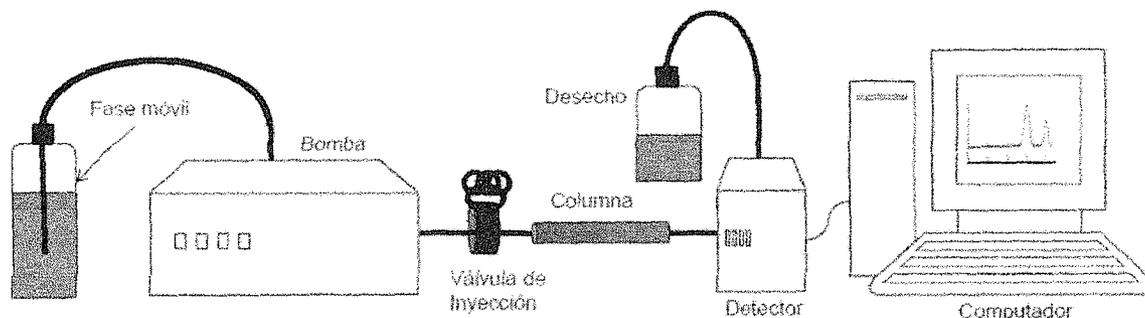


Figura 3.14.- Sistema de HPLC.

En una primera etapa, la cromatografía de líquidos se llevaba a cabo en columnas de vidrio con diámetros de 1 a 5 cm y longitudes de 50 a 500 cm, por lo tanto para poder asegurar caudales razonables, el diámetro de las partículas de la fase estacionaria sólida por lo general era de 150 a 200 μm . Incluso así, los caudales eran bajos, llegando a unas pocas décimas de milímetro por minuto. En consecuencia, los tiempos de separación eran largos, a menudo de varias horas. Sin embargo, los intentos por acelerar el procedimiento clásico mediante la aplicación de vacío o por bombeo no resultaron efectivos. Solo hasta los finales de los años sesenta del siglo pasado fue cuando se desarrolló la tecnología adecuada para producir y utilizar rellenos de tamaño tan pequeño, del orden de 3 a 10 μm , lo que trajo la mejora de este tipo de técnicas.

En este tipo de cromatografía se utiliza una gran variedad de detectores, debido a que no existen detectores tan aplicables universalmente, ni tan fiables como es el caso de los detectores utilizados en la cromatografía de gases. En la cromatografía de líquidos de alta presión existen dos clasificaciones de detectores; los que basan su medida en una propiedad del efluente, tal como el índice de refracción, la constante dieléctrica, o la densidad, propiedades que se modifican

por la presencia de los analitos en la fase móvil. Por otra parte, están los detectores que basan su medida en una propiedad del analito, como lo son, la absorbancia en el UV, fluorescencia, o reacciones redox, que no son propiedades inherentes de la fase móvil.

4.- Referencias.

- [1] R. Greef, R. Peat, L. M. Pletcher, J. Robinson, "Instrumental Methods in Electrochemistry", Second Edition, Ellis Horwood Limited, West Sussex (England), Chapter 6, 178-189.
- [2] J. Wang, "Analytical Electrochemistry", Second Edition, Wiley-VCH, New York (USA), 2001, Chapter 1-2, 9-12, 28-32.
- [3] C. Brett, A. M. O. Brett, "Electrochemistry; Principles, Methods, and Applications", Oxford University Press, Oxford (England), 1993, Chapter 9, 174-183.
- [4] A. Bard, L. Faulkner, "Electrochemical Methods", Second Edition, Wiley-VCH, New York (USA), 2001, Chapter 11, 419-422.
- [5] J. Cazes, R. P. W. Scott, "Chromatography Theory", Marcel Dekker, Inc., New York (USA), 2002, Chapter 1, 3-17.
- [6] A. Braithwaite, F. J. Smith, "Chromatography Methods", Fifth Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Netherlands), 1999, Chapter 1, 1-14.
- [7] D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, "Principios de Análisis Instrumental", Quinta Edición, McGraw-Hill – Interamericana, Madrid (España), 2001, Capítulos 26, 27 y 28.

CAPITULO IV

Diseño Experimental

1.- Reactivos.

Los experimentos se realizaron empleando reactivos de alta pureza, sin tratamiento previo (tabla 4.1).

Tabla 4.1.- Especificaciones de los reactivos utilizados.

Nombre	Formula	Marca	Pureza
Meso-tetra(p-sulfonato-fenil) porfirina de sodio dodecahidratada	$C_{44}H_{50}N_4Na_4O_{24}S_4$	Strem Chemicals	95 %
Sulfato de Hierro heptahidratado	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Merck	99 %
Sulfato de Cobre	$CuSO_4$	Riedel - de Haën	99 %
Sulfato de Zinc pentahidratado	$ZnSO_4 \cdot 5H_2O$	Riedel - de Haën	99 %
Sulfato de Potasio	K_2SO_4	Merck	99 %
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	Riedel - de Haën	95 - 97 %
Ácido Fosfórico	H_3PO_4	Riedel - de Haën	85 %
Ácido Fórmico	$HCOOH$	Fluka	> 99 %
Formaldehido	$HCHO$	Analar	37 - 40 %
Monóxido de Carbono	CO	AGA	UAP
Dióxido de Carbono	CO_2	AGA	UAP
Nitrógeno	N_2	AGA	UAP
Mezcla de hidrocarburos (C1-C3)	$CH_4, C_2H_6, C_2H_4,$ $C_3H_6, C_3H_8,$	AGA	UAP

Todas las soluciones se prepararon con agua 18 MΩ Nanopure.

2.- Celdas y Electroodos.

Todas las experiencias electroquímicas se realizaron en un reactor de acero inoxidable 316 de 600 mL de volumen. Las celdas y los electrodos utilizados variaron con el tipo de estudio y técnica a ser empleada.

2.1.- Voltametría Cíclica.

Los estudios del sistema electroquímico mediante voltametría cíclica se realizaron en una celda cónica de 5 mL de volumen, un compartimiento y tres electrodos como la que se muestra en la figura 4.1. Como electrodo de trabajo se empleó un disco de carbón vítreo Tokai GC-20 de 0,65 cm de diámetro ($A=0,33 \text{ cm}^2$), pulido a espejo; como contraelectrodo se empleó una malla de platino y como electrodo de referencia se emplearon; un electrodo de plata/cloruro de plata, (Ag/AgCl (sat KCl)); un electrodo de calomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (sat KCl)) y pseudo electrodos de Pt.

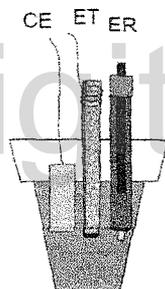


Figura 4.1.- Celda de voltametría cíclica.

2.2.- Electrólisis Potenciostáticas.

Los estudios de electrólisis por pulsos se realizaron en un vaso de precipitados de 100 mL de volumen y tres electrodos provisto de un agitador magnético, como la que se muestra en la figura 4.2. Como electrodo de trabajo se utilizó una barra de carbón vítreo de 3,76 cm de alto y 0,6 cm de diámetro ($A=7,37 \text{ cm}^2$), como contraelectrodo se empleó una malla de platino y como electrodo de referencia constituido por un alambre de plata con una capa de cloruro de plata, en una solución saturada de cloruro de potasio (Ag/AgCl (sat KCl)).

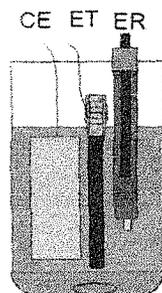


Figura 4.2.- Celda de electrólisis potencioestática.

3.- Equipos.

Los estudios de UV-Vis *ex situ* se realizaron utilizando un espectrofotómetro UV/Visible Lambda 3B Perkin Elmer de doble haz con lámpara de Tungsteno y Deuterio.

Los estudios de composición elemental se realizaron utilizando un microscopio electrónico Hitachi (Modelo S-2500) acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX, Noran) de la System Six Company.

En los estudios de voltametría cíclica se utilizó, un potencioestato BAS 100A acoplado a una PC Pentium I con el software BAS 100W.

En las experiencias de electrólisis potencioestáticas se utilizó, un potencioestato BAS 100A junto con un modulo de potencia BAS PWR-3, acoplados a una PC Pentium I con el software BAS 100W.

Para la determinación de los productos de las electrólisis potencioestáticas se emplearon dos equipos: 1) un cromatógrafo de gases (GC) Perkin Elmer Autosystem 900, con una columna empacada Carbosphere (6 ft x 1/8"), dotado de una válvula de muestreo de ocho puertos marca VALCO®, un detector de ionización a la llama (FID) y un detector de conductividad térmica (TCD); y 2) un cromatógrafo de líquidos de alta presión (HPLC) Perkin Elmer, constituido por una bomba isocrática LC 250, un horno LC 101 con una válvula de inyección provisto de un loop de muestreo de 100 μ L, 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).

Los dos cromatógrafos fueron acoplados a un integrador Peak Simple 302 conectado a un computador Pentium III con el software Peak Simple 2.83.

4.- Métodos Experimentales.

4.1.- Limpieza del material de vidrio.

Todo el material de vidrio fue sumergido en una solución de HNO_3 al 10%, por 24 horas, y luego enjuagado con abundante agua des-ionizada (18 M Ω), antes de cada experiencia.

4.2.- Metalización de la Porfirina.

La meso-tetra(p-sulfonato-fenil) porfirina de Hierro ($[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$) se preparó a partir de 12,39 mg de meso-tetra(p-sulfonato-fenil) porfirina de sodio dodecahidratada ($\text{Na}_4[\text{H}_2\text{TSP}]^\circ$), mediante reacción directa con 2,78 mg de sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), en un balón aforado de 100 mL.

La reacción de metalización de la porfirina se comprobó mediante la técnica de espectroscopía de Ultravioleta Visible *ex situ*.

4.3.- Limpieza del material electrodo (electrodo de trabajo).

Para limpiar los electrodos de trabajo, estos se pulieron inicialmente con lija 100, 500, 1200 y 2000; posteriormente se pulieron con alúmina 3, 1 y 0,5 μm , hasta obtenerse acabado de espejo y se introdujeron en un baño ultrasónico por 30 min en agua des-ionizada después de cada proceso de pulitura, cambiándose el agua en intervalos de 10 min. Para las experiencias sucesivas, los electrodos de trabajo se pulieron con alúmina, y fueron introducidos en un baño ultrasónico en agua des-ionizada por 30 min, cambiándose el agua cada 10 min y lavados posteriormente con abundante agua des-ionizada.

4.4.- Saturación de la Solución y Presurización del Sistema con N_2 y CO_2 .

Para asegurar la saturación de la solución, en las experiencias electroquímicas a presión atmosférica, se burbujeó con el gas a utilizar (CO_2 o N_2) al sistema

electroquímico dispuesto dentro del reactor durante 30 min, de acuerdo con lo propuesto por estudios anteriormente realizados en el Laboratorio de Electroquímica de la ULA [1] y luego se cerró el sistema para evitar la fuga de dichos gases.

Para las experiencias a presiones aumentadas, primero se burbujeó el sistema por 30 min con el gas correspondiente y luego se cerró la llave de evacuación con el objetivo de aumentar la presión dentro del sistema, hasta llegar a la presión correspondiente del estudio. Las presiones usadas fueron: 5, 10, 15 y 20 atm, para las experiencias voltamétricas y para las experiencias de electrólisis se usaron presión atmosférica y 20 atm. Estos procedimientos se realizaron mediante una conexión directa entre el cilindro del gas y el reactor.

4.5.- Voltametría Cíclica.

Inicialmente se realizaron estudios voltamétricos del medio electrolítico, siguiendo el esquema propuesto en estudios anteriormente realizados en el laboratorio de Electroquímica de la ULA [2]; el cual consistió en un buffer de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (0,1 M), que posee un pH 2, a diferentes presiones de N_2 y CO_2 . Este estudio se realizó con el objeto de corroborar que el medio electrolítico a utilizar no presentará señales electroquímicas que pudieran interferir en los estudios posteriores.

Seguidamente se realizaron los estudios voltamperométricos de los diferentes sistemas; los iones metálicos (Fe^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+}) y la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$ por separado y posteriormente los sistemas de la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$ en presencia de los iones metálicos, a diferentes presiones de N_2 y CO_2 , con el objeto de observar el efecto de la presión sobre dichos sistemas, todas las especies electroactivas fueron preparadas a una concentración de 1×10^{-4} M. Todas las experiencias de voltametría cíclica se realizaron a 100 mV/s.

4.6.- Electrólisis por Pulsos.

Las experiencias de electrólisis potencioestáticas de los diferentes sistemas se realizaron utilizando un programa de pulso (figura 4.3), con el objeto de minimizar la desmetalización de la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^{\circ}$; de acuerdo al método establecido en estudios realizados anteriormente en el Laboratorio de Electroquímica de la ULA por Rojas [2]. El pulso presentó una amplitud de potencial desde 0 mV hasta -1200 mV, un ancho de pulso de 500 mseg y el muestreo de corriente se realizó 17 mseg antes de terminar cada pulso, con un tiempo de electrólisis de 60 minutos. Las electrólisis potencioestáticas se realizaron por triplicado con el fin verificar la reproducibilidad y exactitud de los resultados en el grado requerido para establecer las tendencias de los sistemas en estudio.

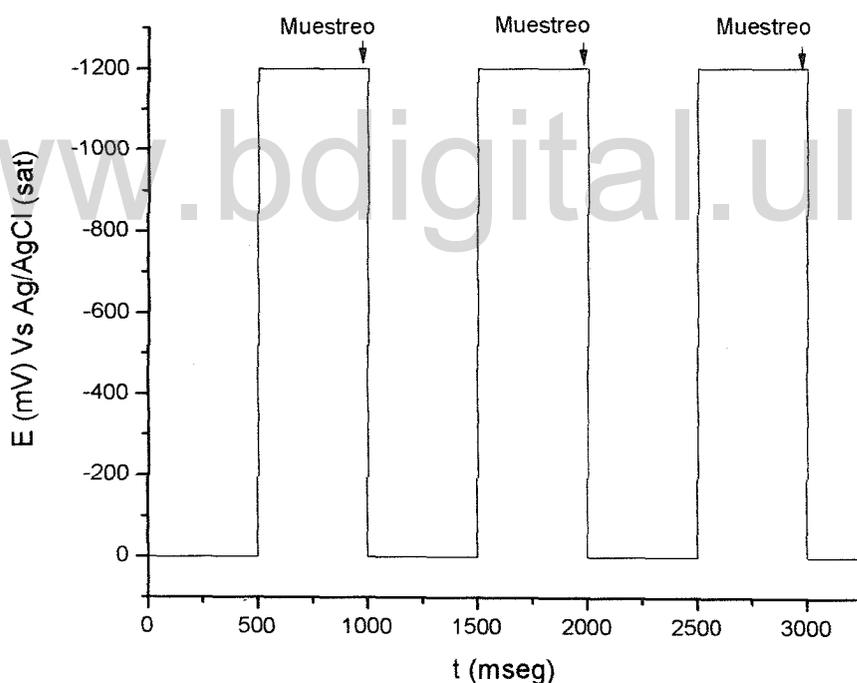


Figura 4.3.- Programa de pulsos utilizado para la electrólisis de CO_2 a potenciales de reducción.

4.7.- Cromatografía.

Los productos resultantes de las experiencias de electrólisis se determinaron utilizando cromatografía de líquidos y cromatografía de gases.

4.7.1.- Cromatografía Líquida (HPLC).

La cuantificación del HCOOH y el H₂CO se realizó utilizando una columna C-610H de 30 cm x 1/8", a una velocidad de flujo de 0,5 mL/min y una temperatura de 30 °C con un detector de UV-Vis a 210 nm. Como fase móvil se utilizó una solución acuosa de H₃PO₄ 0,1% v/v.

Inicialmente se construyeron las curvas de calibración para las dos especies, con soluciones de 10 mL en un intervalo de concentración desde 1x10⁻⁵ M hasta 0,1 M

A cada una de las muestras líquidas provenientes de las experiencias de electrólisis, se le realizó una destilación previa para separar las especies a determinar del electrolito soporte y las especies electroactivas, y posteriormente se efectuó la corrida cromatográfica. El volumen de inyección en todos los casos fue de 100 µL.

4.7.1.- Cromatografía de Gases.

La cuantificación de CO₂, CO, H₂ y compuestos hidrocarbonados C1-C3 (metano, etano, eteno, propano y propeno) se realizó utilizando cromatografía de gases. En la cuantificación de H₂ se utilizó el detector de TCD y como gas de arrastre N₂ (45 mL/min) a 50 °C. Para la cuantificación de CO₂ y CO se utilizó el detector de TCD y como gas de arrastre H₂ (45 mL/min) a 120 °C y 30 °C respectivamente. Para la cuantificación de las especies hidrocarbonadas C1-C3 se utilizó el detector de FID, con N₂ como gas de arrastre (45 mL/min) a 230 °C.

Primeramente se construyeron curvas de calibración para todas las especies, *inyectando alícuotas de los gases puros o mezclas de ellos, de manera aditiva en una ampolla de 125 mL previamente evacuada con N₂, provista de un septum y de dos llaves de paso. La ampolla de 125 mL se conectó a una bomba peristáltica y una válvula de ocho puertos VALCO[®], provista de dos bucles de 2 µL de volumen, con la que se realizaron las inyecciones para cada concentración de las todas las especies. La cuantificación de los productos de reacción a diferentes presiones, se describe a continuación.*

4.7.1.1.- Sistema de Muestreo de Gases para la Cuantificación de Productos de Reacción por Cromatografía de Gases.

Para realizar el muestreo de las especies gaseosas en las experiencias potencioestáticas, se usó una válvula de muestreo de ocho puertos VALCO®, conectada a dos bucles de muestreo, a la columna cromatográfica y al reactor, junto con dos bucles, de acuerdo a la figura 4.4. La misma se activó mediante el uso de un actuador de aire comprimido.

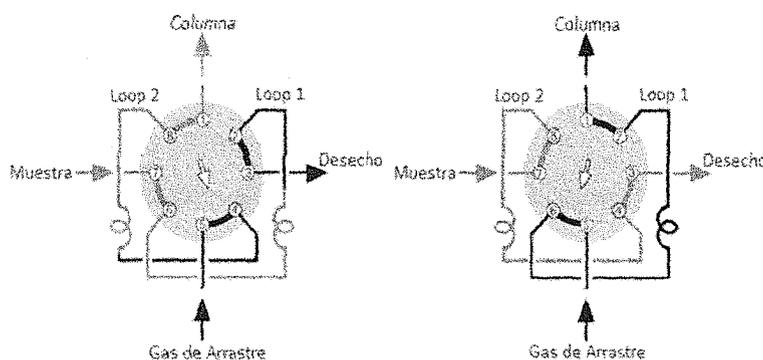


Figura 4.4.- Funcionamiento de la válvula de muestreo de ocho puertos.

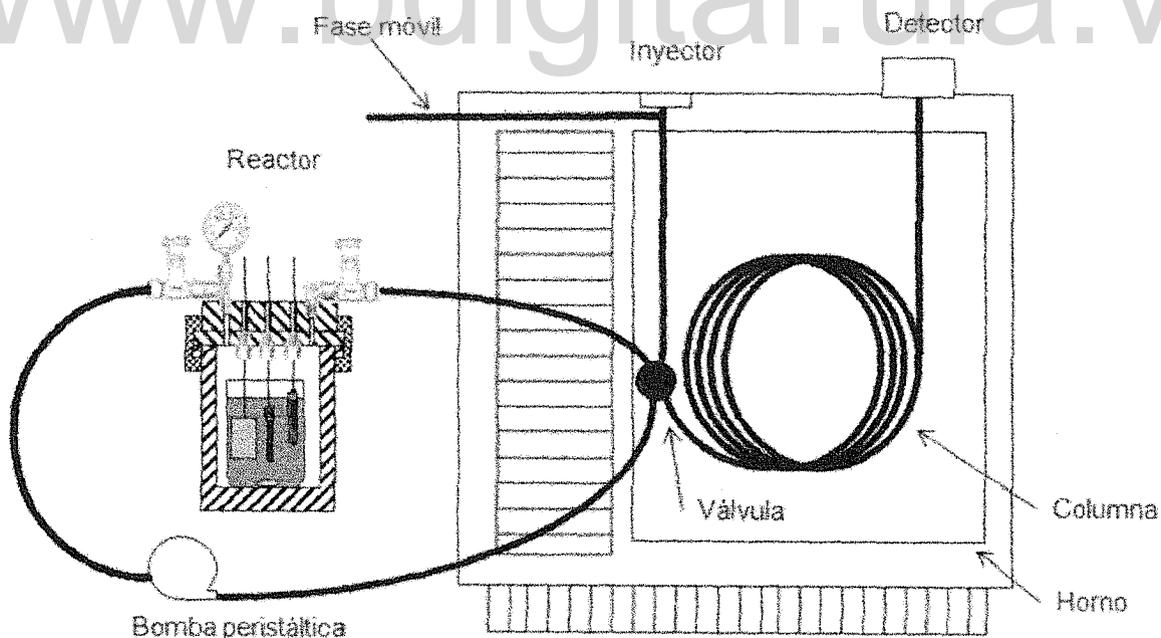


Figura 4.5.- Sistema de muestreo en línea para gases a presión atmosférica.

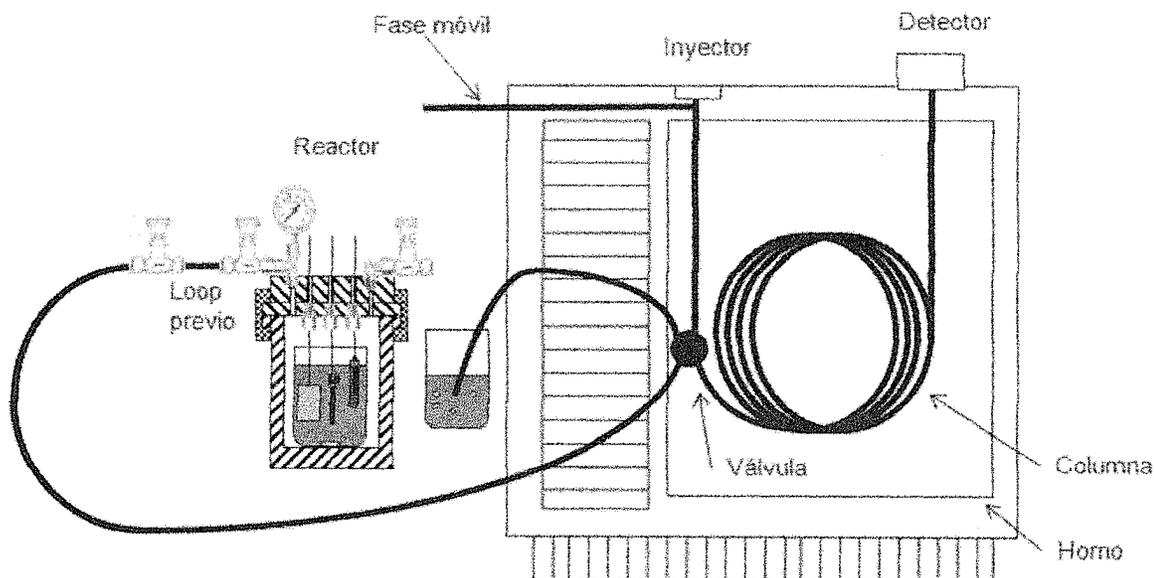


Figura 4.6.- Sistema de muestreo en línea para gases a presión aumentada.

En las experiencias a presión atmosférica se utilizó una bomba peristáltica para hacer fluir la fase gaseosa a través del bucle de muestreo, de acuerdo con el sistema utilizado por Hernández y colaboradores [3] (figura 4.5). En las experiencias a presión aumentada, se instaló un bucle previo a la válvula de muestreo, el cual se cargaba con la muestra gaseosa a la presión de trabajo, y luego se igualaba a presión atmosférica, fluyendo entonces a través del bucle de muestreo de la válvula, para posteriormente ser inyectada (figura 4.6).

5.- Referencias.

- [1] O. Medina, "Estudio de la Actividad Electrocatalítica del ion Cu^{2+} y de la meso-tetra(p-sulfofenil)porfirina de cobre en la Electrorreducción de CO_2 sobre electrodos de Carbón Vítreo", Trabajo Especial de Grado, Universidad de Los Andes, Mérida (Venezuela) 2010.
- [2] Carlos Rojas, "Estudio de Procesos Redox de Moléculas Monocarbonadas Mediados por Porfirinas de Hierro y su Relación con la Reducción de CO_2 ", Trabajo Especial de Grado, Universidad de Los Andes, Mérida (Venezuela) 2006.
- [3] R. M. Hernández, J. Márquez, O. P. Márquez, M. Choy, C. Ovalles, J. J. García, B. Scharifker, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 4131.

CAPITULO V

Construcción y Evaluación del Reactor y del Sistema Electroquímico en Condiciones de Presiones Aumentadas

1.- Construcción y Evaluación del Reactor.

El reactor de alta presión fue construido por CITEC-ULA, en acero inoxidable 316, de acuerdo a las especificaciones de un reactor Parr Serie 4605 [1] (figura 5.1), el con un volumen de 600 mL y diseñado para funcionar a una presión máxima de 5000 psi con junta de teflón plana [1]. El cabezal del mismo se fabricó con seis aberturas dispuestas en forma de cruz (figura 5.2), para tener acceso al interior; por los cuales se dispusieron la entrada y salida de gases y las conexiones eléctricas.

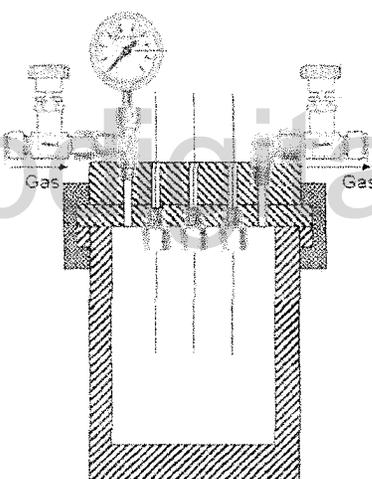


Figura 5.1.- Corte transversal del reactor para presiones aumentadas.

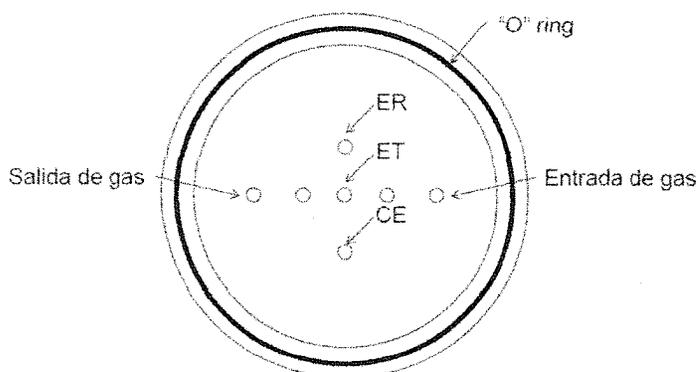


Figura 5.2.- Vista inferior del cabezal del reactor.

Se evaluó la hermeticidad del reactor, usando una junta de goma ("O" ring), como también las conexiones que permiten el paso de los gases y cables a través del cabezal hacia el interior del reactor. Esto se realizó aumentando la presión del reactor hasta 20 atm y dejándolo en reposo por 24 horas, con el propósito de observar la caída de presión al final del periodo; obteniéndose una caída de entre el 1 y el 5%, lo que se consideró aceptable para las escalas de tiempo de los experimentos a realizar.

2.- Construcción y Evaluación de Electrodo.

Debido a las condiciones de presión aumentada a la que se ven expuestos los electrodos del sistema electroquímico, se establece un gradiente de presión entre el sistema y el interior del electrodo, por lo que al tratar de equilibrarse las presiones la solución electrolítica fluye, hacia el interior del electrodo a través de los poros existentes entre el material electrodico (electrodo) y el vidrio donde se empotra el mismo (figura 5.3), contaminando tanto el sistema electrolítico como el interior del electrodo, lo cual representa un gran inconveniente. Por tal razón, se tuvo que diseñar electrodos de trabajo y electrodos de referencia que minimizaran estos problemas.

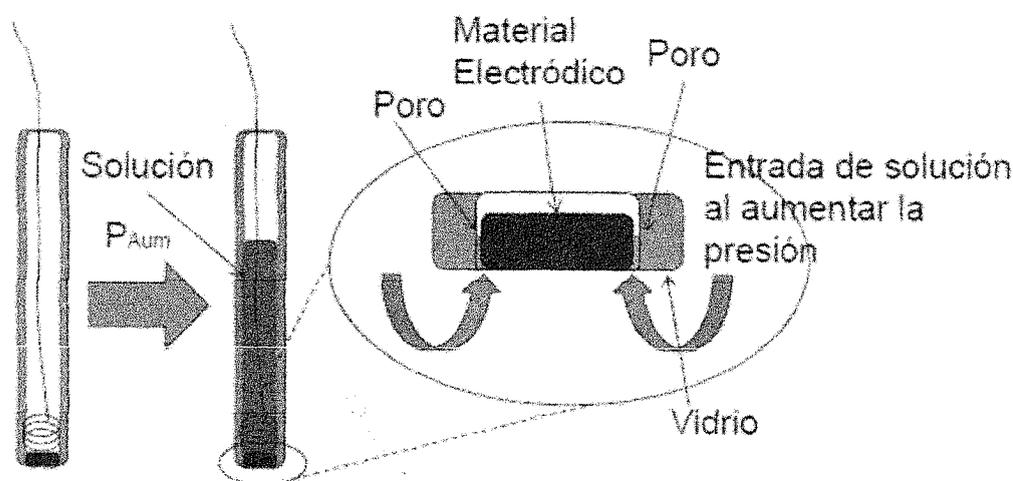


Figura 5.3.- Proceso de infiltración de la solución hacia el interior del electrodo de trabajo.

2.1.- Construcción del Electrodo de Trabajo.

Debido al aumento de presión dentro del reactor, el electrodo de trabajo usado para las experiencias voltamétricas, se construyó usando una barra de carbón vítreo la cual se revistió con una capa de epoxi, con el propósito de protegerla y permitiendo solo la exposición de la cara inferior de la barra, formando un disco (figura 5.4a). El contacto se realizó enrollando alambre de cobre y fijándolo con una capa de epoxi, todo esto fue recubierto con teflón.

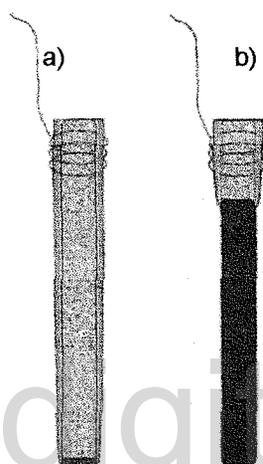


Figura 5.4.- Montaje de los electrodos de trabajo para: a) voltametría cíclica y b) electrólisis por pulsos (izquierda).

El electrodo de trabajo usado para las electrólisis potencioestáticas, se construyó de igual manera al anterior, pero dejando expuesto mayor área de la barra (figura 5.4b). Esta forma de construcción evitó la filtración de la solución al interior de los electrodos de trabajo.

2.2.- Construcción y Evaluación del Electrodo de Referencia.

Inicialmente se usó un electrodo de referencia convencional, con unión líquida de Pt, el cual sufrió contaminación de la solución interna, debido a la infiltración de la solución electrolítica al aumentar la presión del sistema (figura 5.5). En consecuencia, el potencial de referencia se modificó, debido a la variación de las concentraciones de las especies presentes de acuerdo con la ecuación de Nernst.

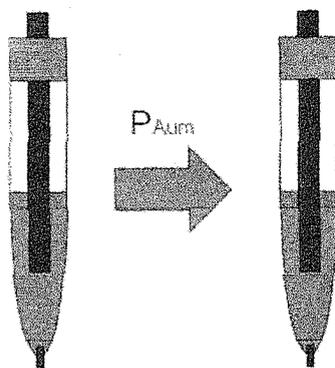


Figura 5.5.- Efecto de la presión sobre un electrodo de referencia convencional.

Debido a estas circunstancias se probaron dos sistemas de referencia alternativos que *podiesen ser usados en el interior del reactor a diferentes presiones* los que fueron comparados con un electrodo comercial de calomel (SCE). En primer lugar se ensayó con un seudoelectrodo de referencia de Pt (figura 5.6a), así como con un electrodo de referencia dual [2], para el cual se dispuso un seudoelectrodo de Pt en el interior del reactor y un electrodo de SCE en un reservorio con la misma solución electrolítica en el exterior (figura 5.6b), de acuerdo con el planteamiento descrito por Sawyer [2].

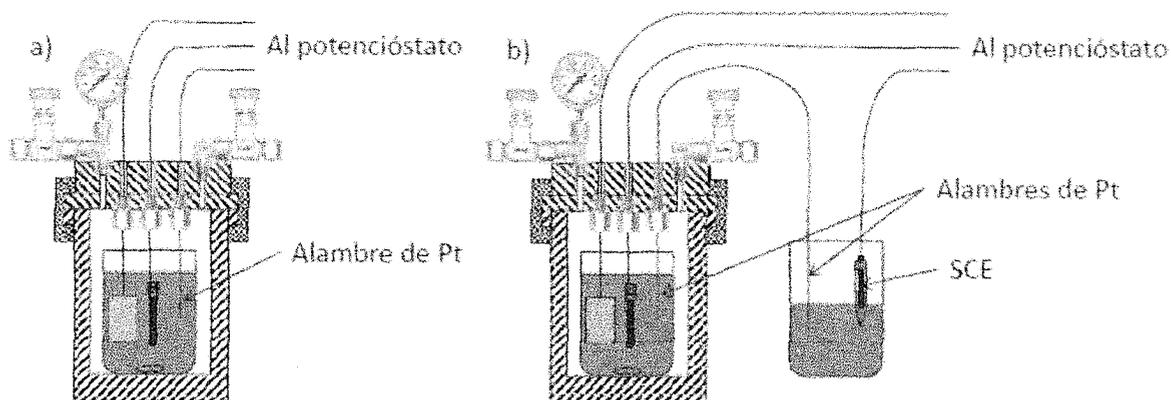


Figura 5.6.- Montaje experimental para la evaluación del sistema de: a) pseudo-electrodo de referencia y b) sistema de referencia dual (puente).

Las dos configuraciones se evaluaron usando como referencia un sistema de $K_3Fe(CN)_6$ (1×10^{-2} M), en un medio electrolítico de KCl 0,1 M. En la figura 5.7, se muestran las respuestas voltamétricas de la cupla $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$, usando los diferentes sistemas de referencia, incluyendo el electrodo de SCE; en donde se

observa la modificación de los potenciales de picos de la cupla $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, dependiendo del sistema de referencia. Los estudios voltamétricos de este sistema se realizaron a diferentes presiones de N_2 , con el objeto de estudiar su comportamiento respecto a las presiones aumentadas, dichas experiencias se realizaron por triplicado.

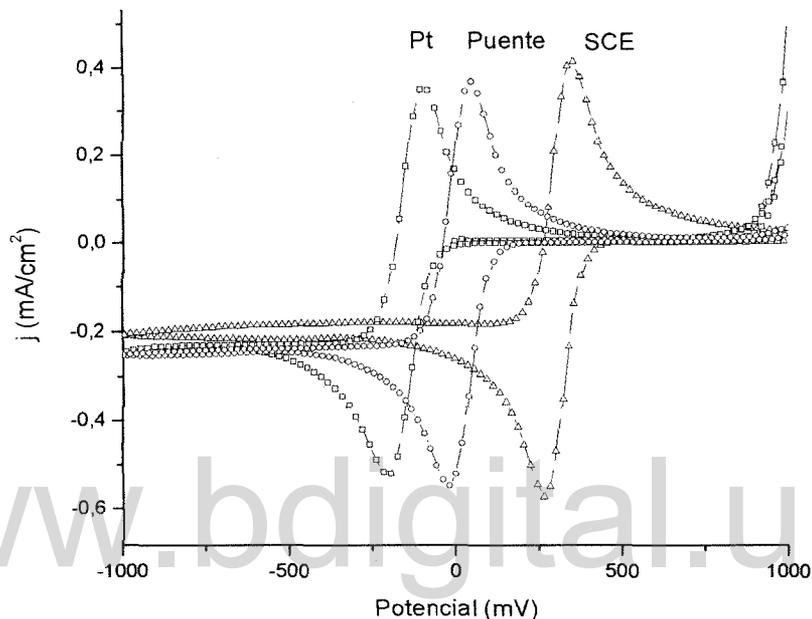


Figura 5.7.- Respuestas voltamétricas de la cupla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, dependiendo del sistema de referencia.

De estas experiencias se observó la dispersión de los potenciales de la cupla de hierro, con la variación de la presión, como se muestra en la figura 5.8; donde se observan los potenciales promedio del pico anódico de la cupla $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, de los tres diferentes sistemas de referencia respecto a la presión de N_2 . En esta gráfica se observa que el sistema del SCE, el cual es un sistema maestro, presentó un valor de $346,33 \pm 1,52$ mV; este sistema no se evaluó a las diferentes presiones debido a su tamaño, lo que no permite cerrar el reactor.

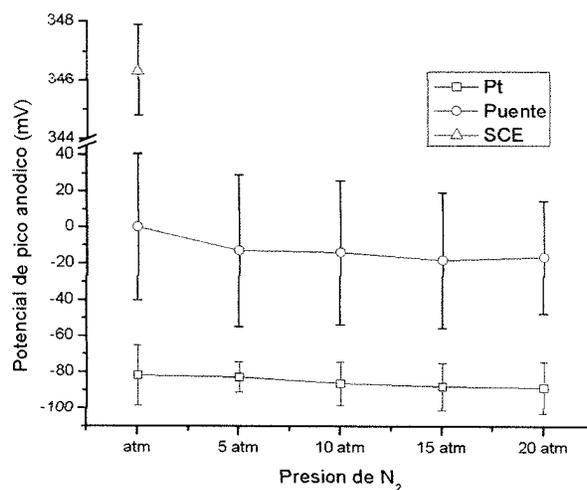


Figura 5.8.- Potenciales de pico anódico para la cupla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, respecto a la presión y al sistema de referencia.

Al evaluar el sistema constituido por el seudoelectrodo de Pt se observa un potencial de pico entre los -81 mV y -88 mV, con variaciones máximas de ± 40 mV para todas las presiones. Igualmente, el sistema de referencia dual presentó diferentes potenciales a las diferentes presiones evaluadas, observándose potenciales entre los 0 mV y -16 mV, con dispersiones máximas de ± 24 mV.

Los resultados obtenidos en la evaluación del seudoelectrodo de Pt se pueden explicar debido a la posible modificación de la doble capa del electrodo de platino durante la variación de la presión, lo que conllevaría a la poca estabilidad observada. De igual manera, el electrodo dual sufre inestabilidad en su potencial, debido a la existencia de un seudoelectrodo dispuesto dentro del reactor, el cual sufriría los mismos fenómenos que el sistema anterior.

De estos resultados se puede concluir que ninguno de los dos sistemas de referencia evaluados anteriormente, es adecuado para los estudios electroquímicos en condiciones de alta presión.

Debido a los inconvenientes mencionados anteriormente, se tuvo la necesidad de diseñar un electrodo de referencia que no sufriera infiltración de la solución electrolítica.

El primer diseño constó de un electrodo de referencia convencional de Ag/AgCl, al cual se le realizó una abertura en la parte superior del mismo (figura 5.9), por la cual se pudiese igualar la presión y así evitar el paso de la solución hacia el interior del electrodo; sin embargo, dicho diseño no evitó la infiltración, por lo que el potencial del mismo se vio modificado al aumentar la presión ejercida en el sistema.

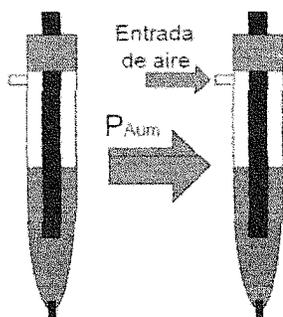


Figura 5.9.- Diseño de electrodo de referencia de sistema abierto y el efecto de la presión sobre el mismo.

El segundo diseño consistió de un electrodo de referencia con unión líquida de Vycor® (figura 5.10); dado que existen reportes [3], que indican que este tipo de unión líquida es la más adecuada para las experimentos de electroquímica en condiciones de alta presión. Adicionalmente, se llenó por completo el interior con solución característica del sistema de referencia, evitando dejar aire dentro del electrodo, con la intención de que siendo los líquidos menos compresibles, esto evitará el paso de solución electrolítica al interior del electrodo de referencia.

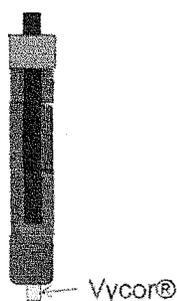


Figura 5.10.- Diseño de electrodo de referencia de sistema cerrado.

Después de comprobar que la unión líquida de Vycor® no permitía el paso de solución electrolítica al interior del electrodo, con el aumento de la presión, se

realizaron los estudios de estabilidad del potencial respecto a la presión, evaluando el sistema $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (1×10^{-2} M) en KCl 0,1 M a diferentes presiones de N_2 (figura 5.11), observándose que los potenciales de pico de la cupla de hierro permanecen inalterados en el intervalo de presiones, con un valor de 418 ± 2 mV, lo que concuerda con la afirmación de Cruañes y colaboradores [4], que menciona que el electrodo de Ag/AgCl es levemente dependiente de la presión.

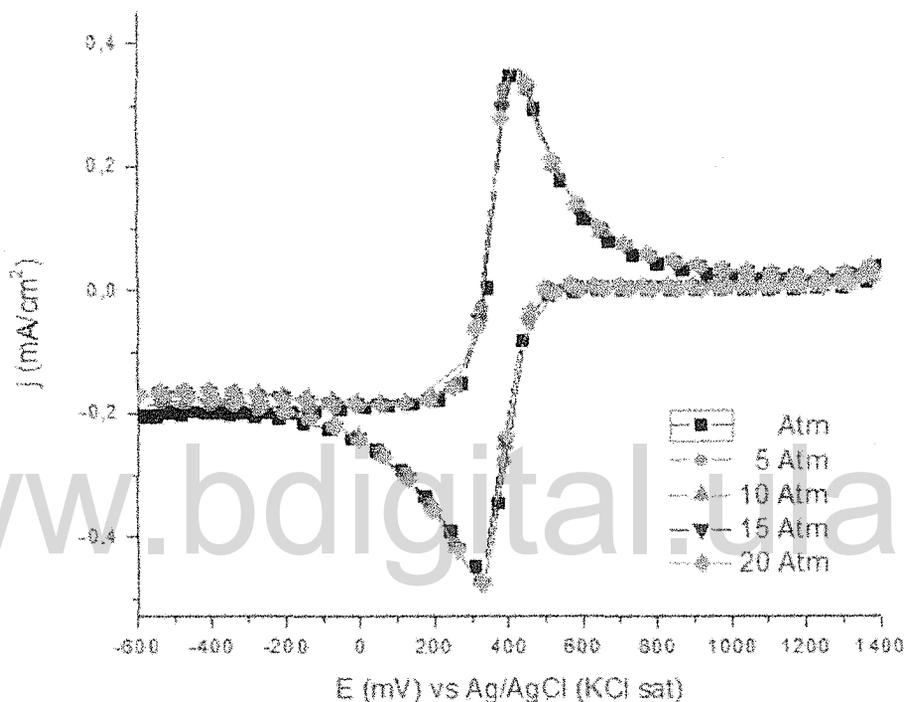


Figura 5.11.- Respuesta voltamétrica de la cupla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, a diferentes presiones de N_2 , en 0,1 M de KCl , sobre un electrodo de carbón vítreo.

Finalmente, si se comparan los valores obtenidos para todos los sistemas de referencias evaluados, se puede notar que el error del potencial de este último electrodo de referencia, es mucho menor que el observado para los otros sistemas ensayados, por lo que se escogió este para realizar todas las experiencias electroquímicas a diferentes presiones.

4.- Referencias.

- [1] Parr Instrumental Company, Catalog 4500 (2006?), Chapter 5, 125.
- [2] D. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts, Jr., "Electrochemistry for Chemist", Second Edition, Wiley-VCH, New York (USA), 1995, Chapter 5, 198-199.
- [3] T. W. Swaddle, P. A. Tregloan, Coord. Chem. Rev., 187 (1999) 255.
- [4] M. T. Cruaños, H. G. Drickamer, L. R. Faulkner, J. Phys. Chem., 96 (1992) 9888.

www.bdigital.ula.ve

CAPITULO VI

Resultados y Discusiones

1.- Metalización de la Porfirina.

Como se mencionó en la sección 4.2 del capítulo IV, la metalización de la porfirina se realizó mediante reacción directa de la meso-tetra(p-sulfonato-fenil) porfirina de sodio dodecahidratada ($[H_2TSPP]^\circ$) y sulfato de hierro hepta hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), a temperatura ambiente. Pasadas 24 horas de inicio de la reacción, se corroboró la reacción mediante espectroscopía UV-Vis.

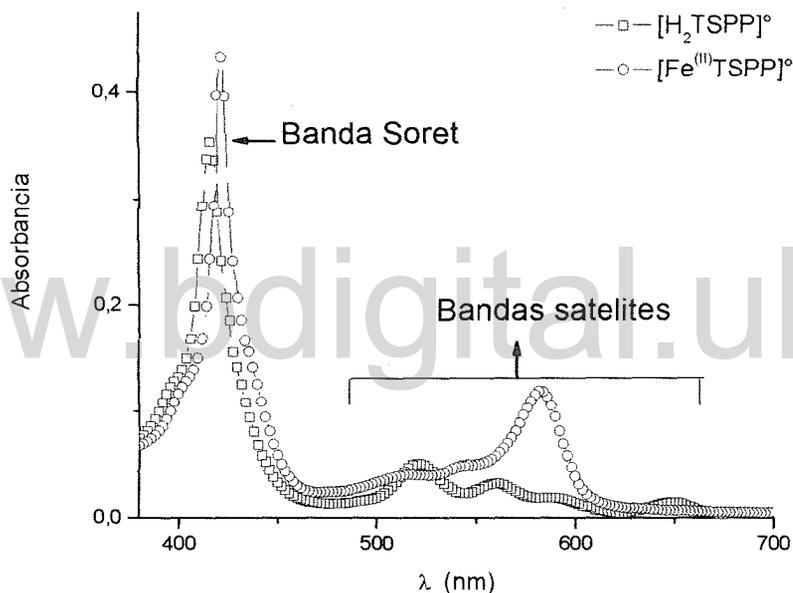


Figura 6.1.- Espectros UV-Vis de la porfirina libre (□) y de la porfirina después de la reacción (○).

En la figura 6.1 se muestra el espectro de la porfirina libre en solución acuosa, donde se observa una banda a los 415 nm (banda Soret) y cuatro bandas entre los 450 nm y los 700 nm (bandas satélites o Q); el patrón de estas últimas corresponde al espectro de una porfirina tipo etio ($IV > III > II > I$) no metalizada [1] (figura 6.2). En la misma figura 6.1 se observa el espectro de la porfirina obtenida después de 24 horas de reacción, la banda Soret sufrió un desplazamiento hipsocrómico hasta los 421 nm y observándose un cambio en el patrón de las bandas satélites, de cuatro bandas satélites a uno de tres bandas, las cuales

están situadas entre los 450 nm y los 700 nm (figura 6.2); esto, sumado a la disminución del pH de la solución desde 8,00 hasta 3,60 debido al aumento de la concentración de los iones hidronios desplazados por la entrada del metal a la cavidad porfirínica (ec. 6.1) [2], concuerda con los criterios de una inserción exitosa del metal a la cavidad porfirínica, lo que indica la formación de la metaloporfirina correspondiente [1].

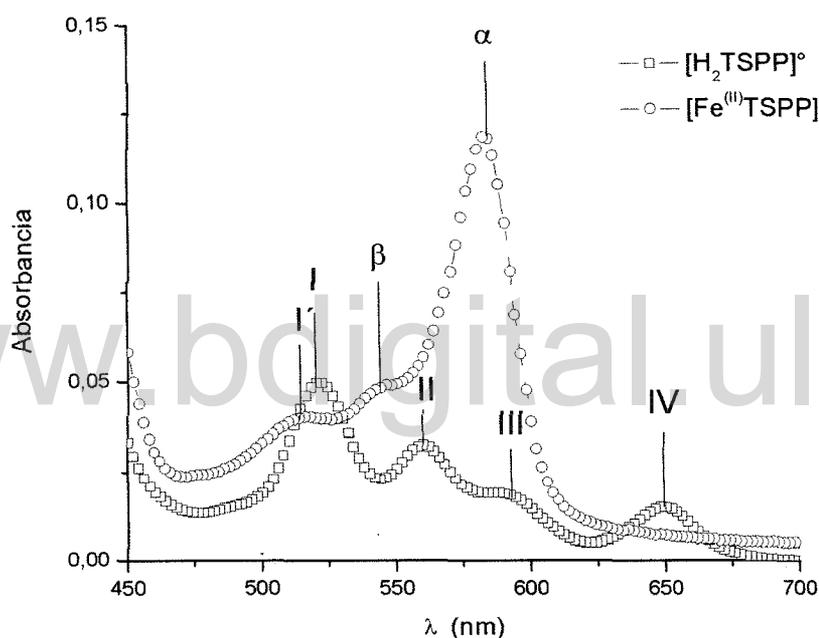
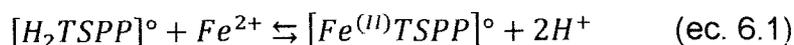


Figura 6.2.- Acercamiento de las bandas satélites en los espectros UV-Vis de la porfirina libre (□) y de la porfirina después de la reacción (○).

Tabla 6.1.- Bandas de la porfirina antes y después de la reacción de metalización.

Porfirina libre	Porfirina después de la reacción
415 nm (Soret)	421 nm (Soret)
520 nm (I)	513 nm (I')
559 nm (II)	543 nm (β)
592 nm (III)	583 nm (α)
648 nm (IV)	--

2.- Estudios Electroquímicos del Electrodo de Carbón Vítreo en el Electrolito Soporte (buffer $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (0,1 M), pH 2).

Primeramente se estudió el electrodo de carbón vítreo en el medio electrolítico (blanco); el cual estaba constituido por un buffer acuoso $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (0,1 M) pH 2, con el objetivo de determinar la actividad del electrodo de trabajo de carbón vítreo en la reacción de reducción de CO_2 , específicamente en condiciones de presión aumentada.

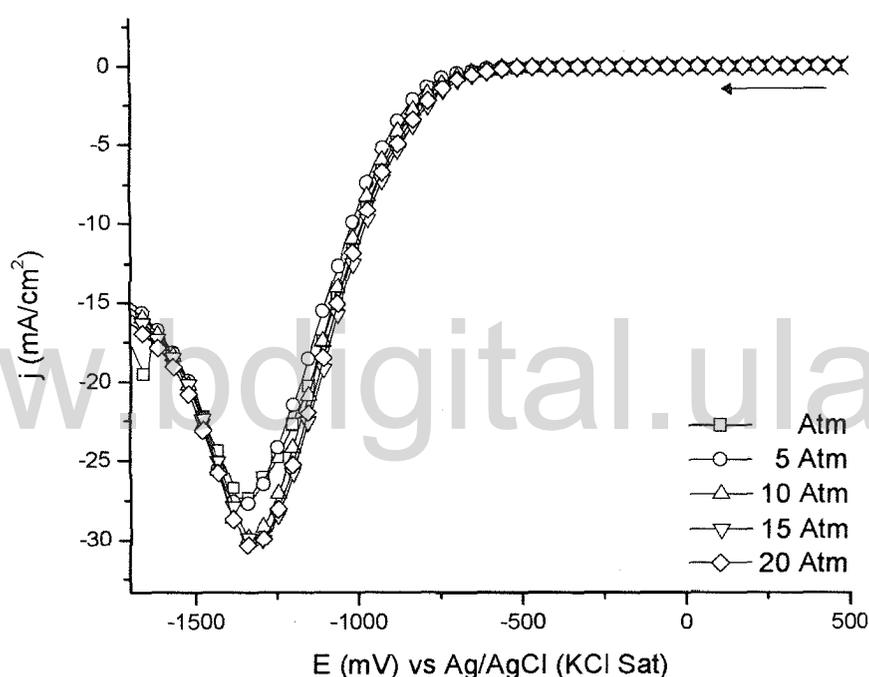
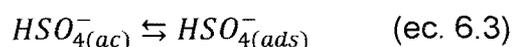
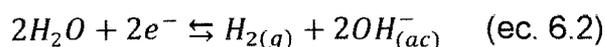


Figura 6.3.-Voltametría lineal del medio electrolítico a diferentes presiones de N_2 , ($v = 100 \text{ mV/s}$) ($E_o = 500 \text{ mV}$; $E_f = -1700 \text{ mV}$).

En la figura 6.3, se muestra la respuesta voltamétrica en sentido catódico del electrodo de carbón vítreo a diferentes presiones de N_2 , comenzando a presión atmosférica (Atm), incrementándose en intervalos de 5, 10, 15 hasta las 20 atm. En dicha respuesta se puede observar un incremento de las corrientes catódicas cerca de los -750 mV , observándose un potencial umbral para todas las presiones de aproximadamente -824 mV , estas corrientes son atribuidas a dos reacciones

que ocurren simultáneamente; la reacción de descarga de H_2O (ec. 6.2), y la adsorción de los iones HSO_4^- sobre la superficie de carbón vítreo [2,3] (ec. 6.3), gracias a esta última se puede observar un pico catódico aproximadamente a -1300 mV, debido a que es la única especie que puede establecer un control difusional para generar un pico voltamétrico, contrariamente a la reacción de descarga de H_2O , que no puede establecer un control difusional ya que la especie involucrada en esta reacción es el agua, que se encuentra en exceso (ec. 6.2).



Como se puede observar en la ecuación 6.2, uno de los productos de dicha reacción es H_2 gaseoso, formándose burbujas sobre la superficie del electrodo, esto se puede ver reflejado en la respuesta voltamétrica del sistema, observándose en la misma, ruido después de los -1300 mV. Se puede notar que los potenciales, así como las corrientes catódicas no se modifican sustancialmente con el aumento de la presión de N_2 , lo que indica que dicho gas no afecta la cinética de adsorción del anión HSO_4^- , ni la cinética de la reacción de descarga de H_2O , debido principalmente a que el N_2 disuelto en fase líquida no ocupa sitios activos sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo. Es importante destacar que el ruido en la respuesta voltamétrica no se observa cuando la presión en el sistema incrementa, debido a la inhibición del proceso de descarga de H_2O .

La figura 6.4 muestra la respuesta voltamétrica del electrodo de carbón vítreo en función del aumento de la presión parcial de CO_2 , iniciando a presión atmosférica e incrementando en intervalos de 5 atm hasta las 20 atm. En ella se observa un desplazamiento de los potenciales de umbral de las corrientes catódicas hacia potenciales menos negativos, desde los -822 mV hasta los -736 mV, junto con un pequeño incremento de las pendientes de dichas corrientes al aumentar la presión parcial del CO_2 , indicando un cambio de la cinética del proceso; en específico debido posiblemente a un cambio de la naturaleza del proceso predominante en dicho intervalo de potencial, el cual a presión atmosférica es la descarga de H_2O y

al aumentar la presión el proceso predominante es la reducción del CO_2 , lo que afectaría también el proceso de adsorción del ión HSO_4^- , de acuerdo con lo planteado por Vassiliev [4], cambiando la relación $\text{CO}_{2(\text{ads})}/\text{H}_{2(\text{ads})}$ sobre la superficie del electrodo, favoreciendo la transferencia electrónica para la reducción del dióxido de carbono formando el catión radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$ (ec. 6.4), adsorbido sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo, el cual en pasos subsecuentes generan diferentes productos de reacción (figura 1.7) [5].

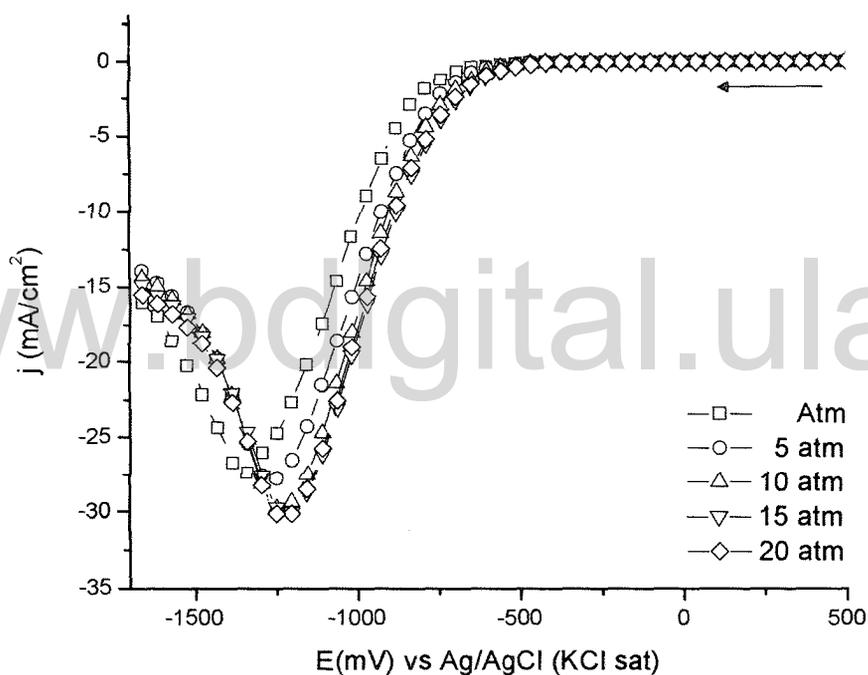
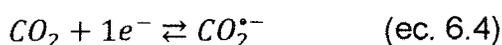


Figura 6.4.- Voltametría lineal del medio electrolítico a diferentes presiones de CO_2 , ($v = 100 \text{ mV/s}$) ($E_o = 500 \text{ mV}$; $E_f = -1700 \text{ mV}$).

Finalmente se realizaron estudios de electrólisis por pulso a dos distintas presiones de CO_2 (1 atm y 20 atm), por triplicado. En dichas experiencias se determinaron los productos de reducción de CO_2 mediante cromatografía de gases y HPLC; con el objeto de determinar los posibles productos de la reducción del CO_2 .

En la figura 6.5 se muestran las respuestas corriente/tiempo de la electrólisis por pulso del electrodo de carbón vítreo a dos diferentes presiones (Atm y 20 atm); en ella se observa que los sistemas en atmósfera de N_2 y el sistema en atmósfera de CO_2 a presión atmosférica presentan valores de cargas cercanas, en cambio se observa un incremento de la carga al aumentar la presión de CO_2 , obteniéndose como productos de reducción: CO , CH_4 y $HCOOH$ (tabla 6.2), esto concuerda con lo expuesto por Hara y colaboradores [6], que observaron actividad catalítica por parte del electrodo de carbón vítreo para la reacción de reducción del CO_2 cuando la presión de dicho gas aumenta. Aunque se conoce que los electrodos de carbón vítreo a presión atmosférica pueden sufrir procesos de reducción para formar CH_4 , las eficiencias faradaicas en dicho proceso son muy bajas y no se observan como productos de reducción otras especies [2].

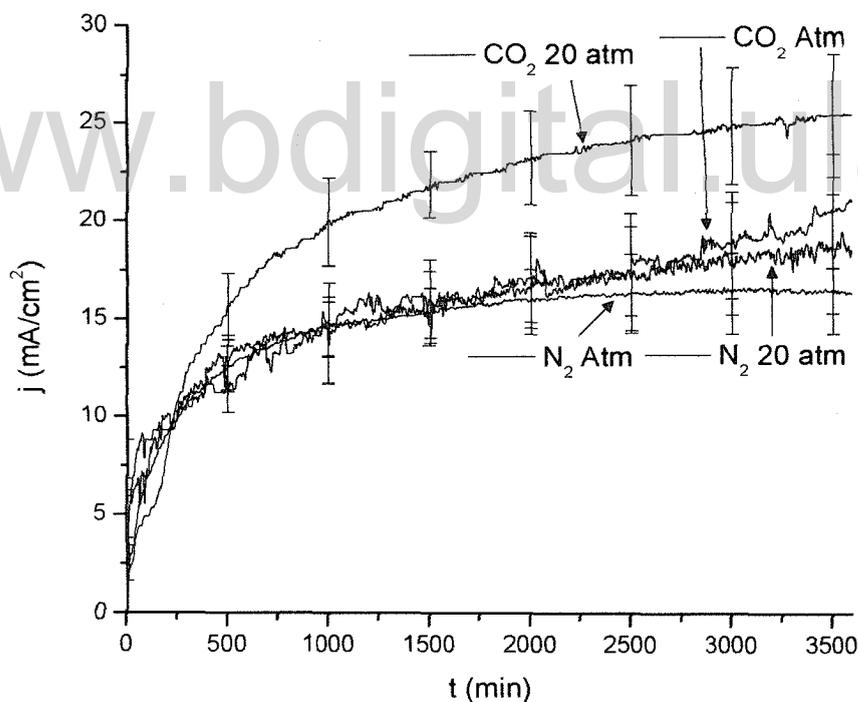


Figura 6.5.- Electrólisis por pulsos del medio electrolítico a dos diferentes presiones: presión atmosférica y 20 atmosferas de N_2 y CO_2 .

Un efecto importante es la disminución de las eficiencias faradaicas para el proceso de descarga de H_2O , cuando la presión en el sistema aumenta, la

disminución de las eficiencias para dicho proceso, lo que corrobora la inhibición del proceso de descarga de H₂O gracias al aumento de la presión en el sistema.

Para el caso en específico del sistema en atmosfera de N₂, dicha disminución no es muy grande, debido a la ausencia de otras especies electroactivas que puedan reaccionar, por lo que solo puede suceder la reducción del agua. En el caso del sistema en atmósfera de CO₂, la disminución de las eficiencias para el H₂ es mayor debido a la presencia del CO₂, el cual reacciona entonces preferentemente sobre la superficie del electrodo de trabajo [4].

Tabla 6.2.- Eficiencias faradáticas del carbón vítreo a diferentes presiones de N₂ y CO₂.

Gas/presión	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	HCOOH	%red CO ₂	Carga (C)
N ₂ (Atm)	99,23	---	---	---	---	0,00	111,41
N ₂ (20 atm)	95,45	---	---	---	---	0,00	105,73
CO ₂ (Atm)	97,86	---	---	---	---	0,00	113,92
CO ₂ (20 atm)	77,91	5,64	1,28	---	11,42	18,34	149,10

3.- Estudios en presencia de iones metálicos en solución.

Debido a que en estudios realizados en el Laboratorio de Electroquímica de la ULA [7,8] se observaron posibles efectos sinérgicos de algunos cationes metálicos tales como el Zn²⁺ y el Cu²⁺ en presencia de metaloporfirinas en el proceso de reducción de CO₂, y a reportes anteriores de Savéant y colaboradores que observaron dicho efecto sinérgico debido a la adición de ácidos débiles de Brönsted [9] y de cationes mono y divalentes [10] en presencia de una porfirina de hierro en medios orgánicos en la reducción de CO₂, se estudiaron los iones Fe²⁺, Cu²⁺ y Zn²⁺ en presencia de la [Fe^(II)TSP]^o con el objetivo de corroborar si la presencia de dichos iones producen dicho efecto sinérgico en la electroreducción de CO₂.

Primeramente se estudiaron los iones Fe²⁺, Cu²⁺ y Zn²⁺ en ausencia de la metaloporfirina, para determinar si los mismos presentan actividad para la reacción de reducción de CO₂, en ausencia de esta.

3.1.- Estudios en presencia de Fe^{2+} .

En la figura 6.6 se muestra la respuesta voltamétrica del sistema de Fe^{2+} ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) a diferentes presiones de N_2 ; en la cual se observa que el aumento de la presión no modifica significativamente el potencial umbral ($\approx -798 \text{ mV}$) de las corrientes catódicas atribuibles a la reacción de descarga de H_2O /adsorción de HSO_4^- , por lo que el sistema es insensible respecto al aumento de la presión de una especie inerte, como lo es el N_2 . Sin embargo, el aumento de la presión en el sistema suprime el ruido que se observa a potenciales mayores de -1300 mV , debido a la inhibición de la reacción de descarga de H_2O .

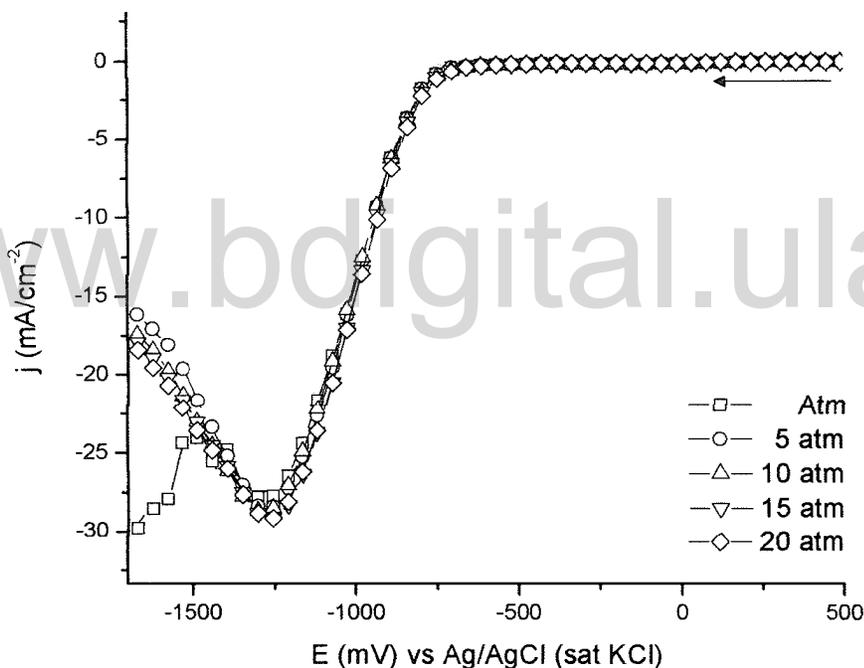


Figura 6.6.- Voltametría lineal de una solución de Fe^{2+} ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) a diferentes presiones de N_2 ,
($v = 100 \text{ mV/s}$) ($E_0 = 500 \text{ mV}$; $E_f = -1700 \text{ mV}$).

En la figura 6.7 se muestra la respuesta voltamétrica de la solución de Fe^{2+} , en presencia del CO_2 , a diferentes presiones parciales del mismo; en ella se observa que los potenciales de umbral de las corrientes catódicas atribuidas a la descarga de H_2O , se desplazan a potenciales menos catódicos en todos los casos respecto a las experiencias en presencia de N_2 (-618 mV hasta -639 mV). Adicionalmente

se puede observar una modificación de las pendientes de las corrientes catódicas de descarga de H_2O /adsorción de HSO_4^- , lo que junto a la modificación de los potenciales de umbral indicaría que el sistema es electroactivo para la reducción de CO_2 , de acuerdo con lo reportado por Hara y colaboradores [11], para la reducción electroquímica de CO_2 sobre cátodos metálicos de hierro.

Cabe destacar que en el sistema en estudio no se trabajó con un cátodo de Fe° , si no con una solución del ion Fe^{2+} , por lo que cuando se alcanza el potencial de aproximadamente de -719 mV (-520 mV vs SHE), según el diagrama de Pourbaix (figura 6.8) [12], comienza la formación de la fase sólida de Fe° (ec. 6.6) sobre la superficie del carbón vítreo, sobre la que el CO_2 debería sufrir la reducción.

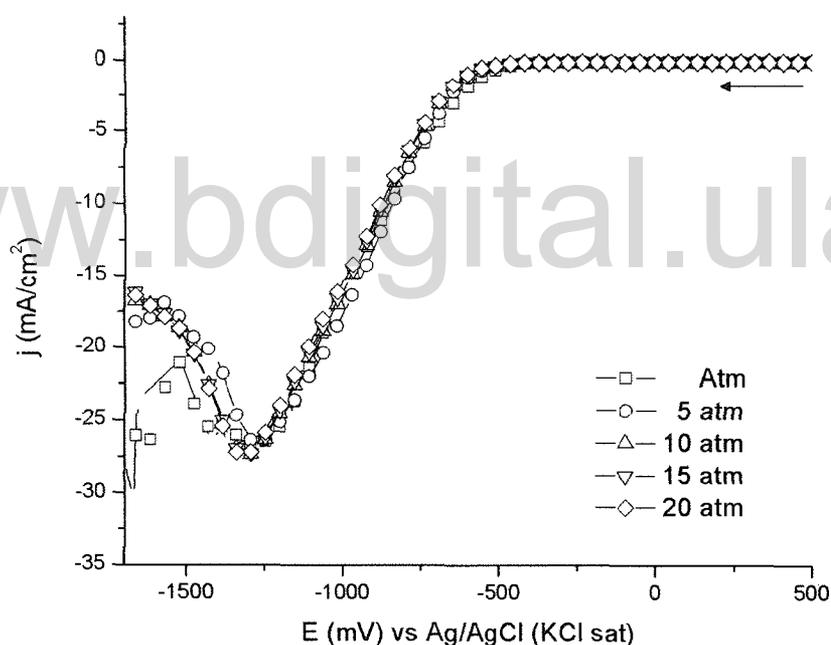
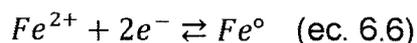


Figura 6.7.- Voltametría lineal de una solución de Fe^{2+} ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) a diferentes presiones de CO_2 ($v = 100 \text{ mV/s}$) ($E_0 = 500 \text{ mV}$; $E_f = -1700 \text{ mV}$).



Posteriormente se realizaron las experiencias de electrólisis por pulso del sistema a dos presiones de CO_2 (1 atm y 20 atm) (figura 6.9), en las que no se observó una

modificación apreciable de las cargas asociadas; además de no observarse productos de reducción (tabla 6.3).

Es importante mencionar, que como consecuencia del diseño del pulso aplicado (0 mV a -1200 mV), durante las experiencias de electrólisis de pulso sucede la deposición y la redisolución del hierro (ec. 6.5), debido a que el potencial de deposición del hierro es de aproximadamente -719 mV (-520 mV vs SHE), no existe sobre el electrodo de carbón vítreo una superficie de hierro durante toda la experiencia de electrólisis donde pueda suceder la reducción del CO_2 , inhibiendo así la transferencia electrónica, por lo que el sistema no presenta actividad para la reducción de dicha especie en las condiciones de estudio.

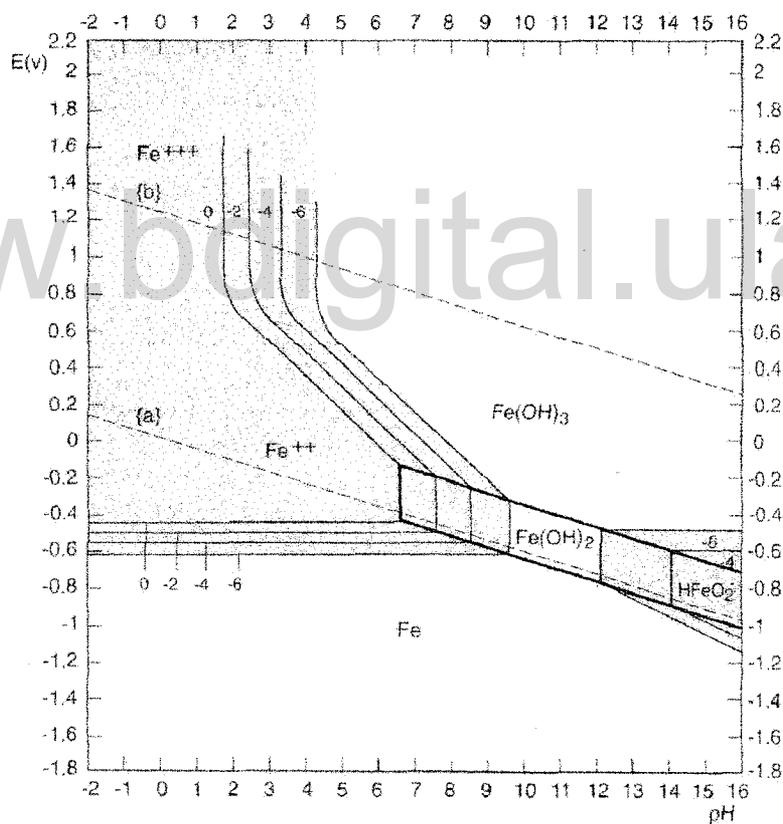


Figura 6.8.- Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe/H₂O [12].

Se puede notar que las eficiencias faradaicas para la descarga de H₂O, así como las cargas totales de electrólisis, variaron poco al cambiar las condiciones de presión y los gases utilizados en este sistema, observándose solo una pequeña

disminución cuando la presión aumentó, lo que concuerda con lo comentado anteriormente para el sistema de carbón vítreo; respecto a la inhibición de la descarga de H₂O debido al aumento de presión.

Aunque la eficiencia faradaica asociada a la descarga de H₂O disminuyó en este sistema, respecto al sistema de carbón vítreo, contrariamente las cargas totales en las experiencias de electrólisis aumentaron; esto se debe al proceso de deposición de Fe⁰ durante la electrólisis que se ve favorecida en presencia del CO₂.

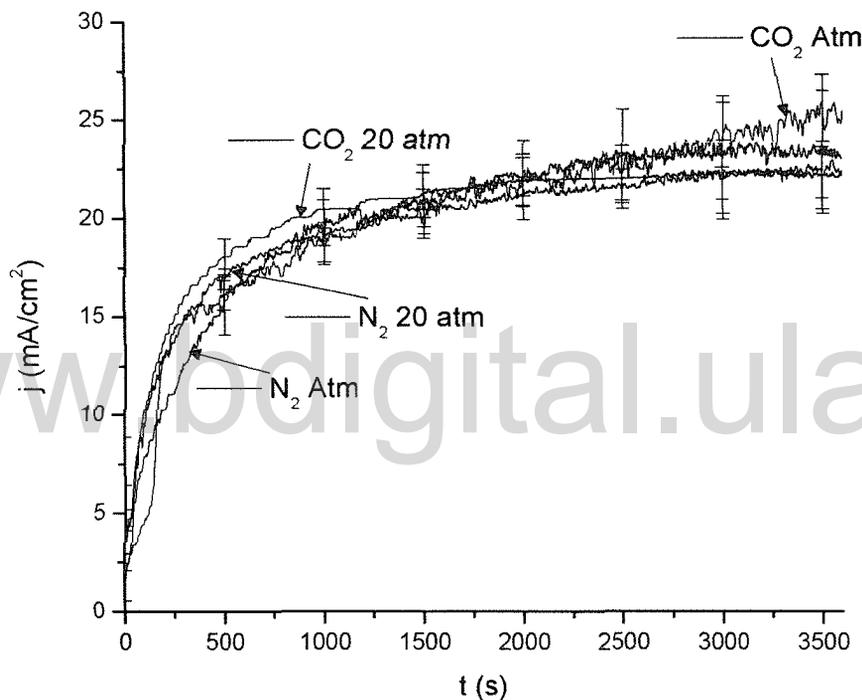


Figura 6.9.- Electrólisis por pulso de una solución de Fe²⁺ (1x10⁻⁴M) a dos diferentes presiones: presión atmosférica y 20 atmosferas de N₂ y CO₂.

Tabla 6.3.- Eficiencias faradáticas del sistema Fe²⁺ a diferentes presiones de N₂ y CO₂.

Gas/presión	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	HCOOH	%red CO ₂	Carga (C)
N ₂ (Atm)	75,49	---	---	---	---	0,00	144,92
N ₂ (20 atm)	74,52	---	---	---	---	0,00	141,94
CO ₂ (Atm)	74,89	---	---	---	---	0,00	145,19
CO ₂ (20 atm)	73,83	---	---	---	---	0,00	145,99

3.2.- Estudios en presencia de Cu^{2+} .

Debido a los múltiples reportes de la literatura [8,13,14] que indican que los electrodos de cobre (Cu^0) presentan actividad para la reducción de CO_2 , y donde se obtienen principalmente productos hidrocarbonados se estudió dicho ion metálico, como posible candidato a ejercer un efecto sinérgico en la reducción de CO_2 en presencia de la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^0$

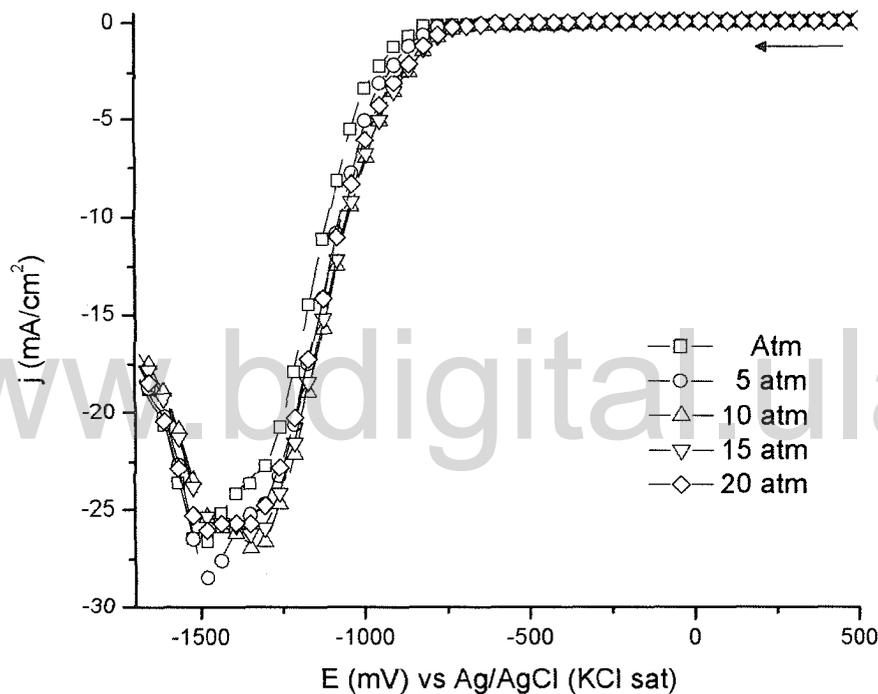


Figura 6.10.- Voltametría lineal de una solución de Cu^{2+} (1×10^{-4} M) a diferentes presiones de N_2 ($v = 100$ mV/s) ($E_0 = 500$ mV; $E_f = -1700$ mV).

En la figura 6.10, se muestra la respuesta voltamétrica del sistema que contiene Cu^{2+} (1×10^{-4} M) a diferentes presiones de N_2 ; en ella se observan que las corrientes catódicas asociadas a la reacción de descarga de H_2O /adsorción de HSO_4^- comienzan a aumentar cerca de aproximadamente los -750 mV, observándose potenciales de umbral entre los -967 y -908 mV, dependiendo de la presión del sistema. Adicionalmente se puede observar el pico atribuido a la

adsorción del electrolito soporte (≈ -1330 mV) y una nueva onda a potenciales más catódicos (≈ -1470 mV), la cual podría atribuirse a la adsorción del electrolito soporte sobre la superficie de cobre. De igual manera que las corrientes de descarga de H_2O , los potenciales relacionados con la adsorción del ion HSO_4^- se desplazan hacia potenciales menos catódicos con el aumento de la presión del sistema; lo que evidencia una pequeña influencia de la presión sobre el sistema que contiene Cu^{2+} .

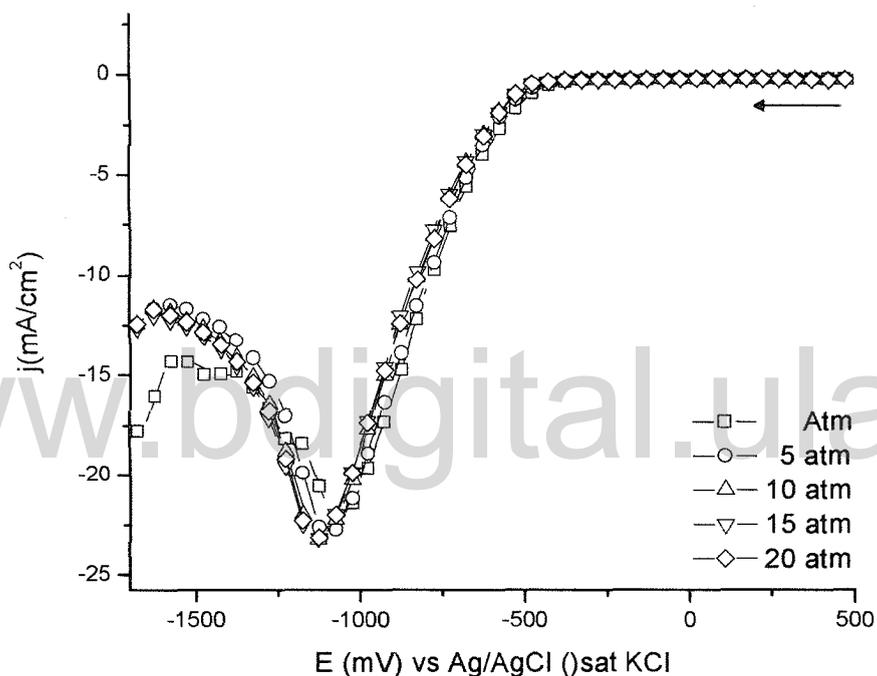


Figura 6.11.- Voltametría lineal de una solución de Cu^{2+} (1×10^{-4} M) a diferentes presiones de CO_2 ($v = 100$ mV/s) ($E_0 = 500$ mV; $E_f = -1700$ mV).

En la figura 6.11 se puede observar la respuesta voltamétrica del sistema que contiene Cu^{2+} a diferentes presiones de CO_2 , donde se nota un desplazamiento de los potenciales de umbral de las corrientes asociadas a la descarga de H_2O hacia potenciales menos catódicos, y de los potenciales de adsorción del electrolito soporte, así como una disminución de las pendientes de las corrientes de los procesos en curso, respecto al sistema en presencia de presión aumentada de N_2 con el aumento de la presión parcial del CO_2 ; lo que sugiere una interacción entre

este sistema y el CO_2 , que posiblemente conduce a su reducción. En general los potenciales de umbral, así como los potenciales de adsorción del electrolito soporte se modifican en poca extensión con el aumento de la presión de CO_2 .

Dado que el Cu^{2+} se deposita a partir de aproximadamente los 1 mV vs Ag/AgCl (200 mV vs SHE) [12] (ec. 6.7), como se puede observar en el diagrama de Pourbaix (figura 6.12), la interacción del CO_2 debe ocurrir fundamentalmente con una superficie de carbón vítreo con un depósito de Cu° fresco, concomitante a la descarga de H_2O .

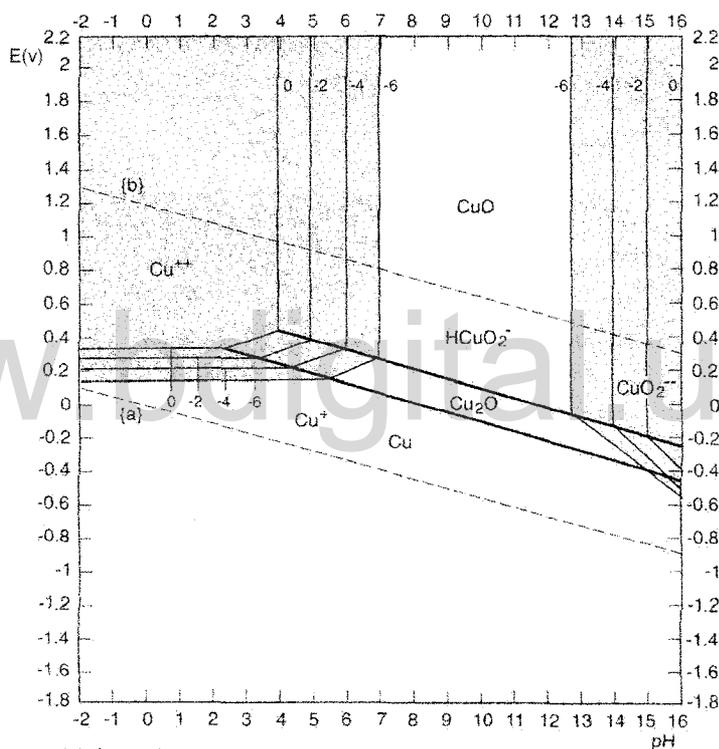
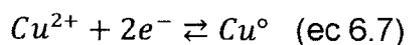


Figura 6.12.- Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu/H₂O [12].



Cabe destacar que es necesaria la superficie de cobre para que la reducción del CO_2 suceda, debido a que debe ocurrir la adsorción de la molécula para que suceda la transferencia electrónica [14].

En la figura 6.13, se muestra la respuesta de corriente en función del tiempo para las electrólisis de pulso de este sistema, a dos diferentes presiones de CO₂ (Atm y 20 atm). Primeramente se debe destacar el aumento de las cargas así como las corrientes iniciales respecto a los sistemas anteriores, como se puede evidenciar al observar la respuesta del sistema en atmósfera de N₂, esto debido principalmente al proceso de reducción del Cu²⁺ hasta Cu⁰, formando la fase metálica, lo cual sucede a potenciales muy cercanos a 1 mV vs Ag/AgCl (sat KCl) por lo que una gran cantidad de carga se destina a dicho proceso.

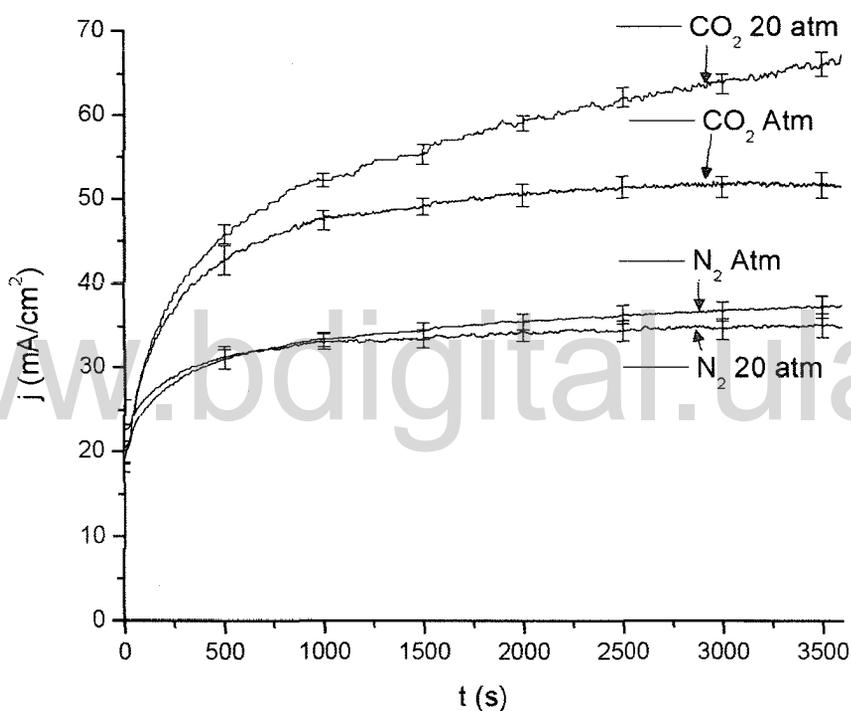


Figura 6.13.- Electrólisis por pulsos de una solución de Cu²⁺ (1x10⁻⁴M) a dos diferentes presiones: presión atmosférica y 20 atmósferas de N₂ y CO₂.

Tabla 6.4.- Eficiencias faradáicas de Cu²⁺ a diferentes presiones de N₂ y CO₂.

Gas/presión	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	HCOOH	%red CO ₂	Carga (C)
N ₂ (Atm)	76,27	---	---	---	---	0,00	245,46
N ₂ (20 atm)	73,90	---	---	---	---	0,00	236,10
CO ₂ (Atm)	51,76	10,63	---	3,58	12,32	26,53	343,00
CO ₂ (20 atm)	45,59	11,65	1,76	2,48	17,25	33,14	398,59

Adicionalmente se observó actividad de este sistema para la reducción del CO_2 a las dos presiones estudiadas (tabla 6.4), lo que concuerda con diferentes autores que han reportado la electroreducción del CO_2 en sistemas que contienen iones Cu^{2+} [8] y electrodos de carbón vítreo modificados ex situ con películas de Cu^0 [13] a presión atmosférica, obteniendo como productos CO , HCOOH e hidrocarburos livianos como el etileno. La formación del etileno se podría explicar debido a una reacción de acoplamiento entre dos moléculas de CO adsorbidas sobre la superficie de Cu^0 para generar dicha especie, como se muestra en la figura 6.14 y 6.15 [14].

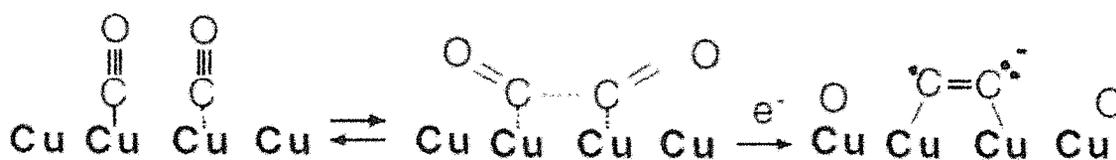


Figura 6.14.- Mecanismo de reacción que puede llevar a la producción de especies de dos carbonos [14].

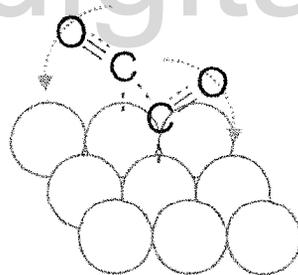


Figura 6.15.- Propuesta de la formación de etileno [14].

Cuando se aumentó la presión del CO_2 a 20 atm, los rendimientos faradaicos para la reducción de CO_2 aumentaron, observándose una pequeña modificación de la selectividad del proceso, obteniéndose entre los productos de reducción CH_4 , debido a la inhibición del proceso de generación de especies CO adsorbidas sobre la superficie del Cu^0 [14], gracias al aumento de la presión de CO_2 . Aún no está claro el porqué de este hecho; una de las posibles explicaciones indica que gracias al aumento de la concentración de CO_2 en la solución, se adsorbería mayor cantidad de CO_2 sobre la superficie de Cu^0 desplazando al CO adsorbido,

por lo que el tiempo de adsorción del mismo no permitiría generar etileno por acoplamiento entre moléculas de CO adsorbidas [15]

3.3.- Estudios en presencia de Zn^{2+} .

Debido a que el Zn^{2+} es, a diferencia del Cu^{2+} , un ion difícilmente reducible [16], la posibilidad del Zn^{2+} de formar complejos mixtos hidroxí-carbonatos [17], y además de observarse un posible efecto sinérgico junto con la $[Zn^{(II)}TSP]^\circ$ [7] para la reducción de CO_2 ; se estudió dicho ion con la intención de verificar si posee un efecto sinérgico en la reducción del CO_2 , gracias a la posible interacción del Zn^{2+} con el CO_2 , activándolo y de esta manera facilitando su reducción.

En la figura 6.16, se muestra la respuesta voltamétrica del sistema que contiene Zn^{2+} (1×10^{-4} M), a diferentes presiones de N_2 ; desde presión atmosférica hasta 20 atm. En dicha respuesta se puede observar el pico atribuido a la adsorción del electrolito soporte a potenciales cercanos a los -1400 mV. Adicionalmente, se observan que las corrientes de descarga de H_2O /adsorción de HSO_4^- presentan potenciales de umbral cercanos a los -935 mV; estos valores se ven poco afectados con el aumento de la presión de N_2 en el sistema en estudio; pero además cabe destacar la aparición de una nueva onda que se solapa con las corrientes de descarga de H_2O a potenciales cercanos de -1005 mV (-806 mV vs SHE), lo que concuerda con el diagrama de Pourbaix [12] (figura 6.17) para el intervalo de potenciales de reducción del Zn^{2+} a Zn° (ec. 6.8). Dicha onda aumenta con la primera modificación de la presión y se mantiene estable, lo que se podría deber a un aumento de la cinética de nucleación, ya que este presenta dependencia con este parámetro [18], o a la formación de un complejo del Zn con el N_2 [19]. Sin tomar en cuenta el pico de deposición de Zn° , el comportamiento voltamétrico del sistema no se modifica en gran medida con el aumento de la presión parcial de N_2 .

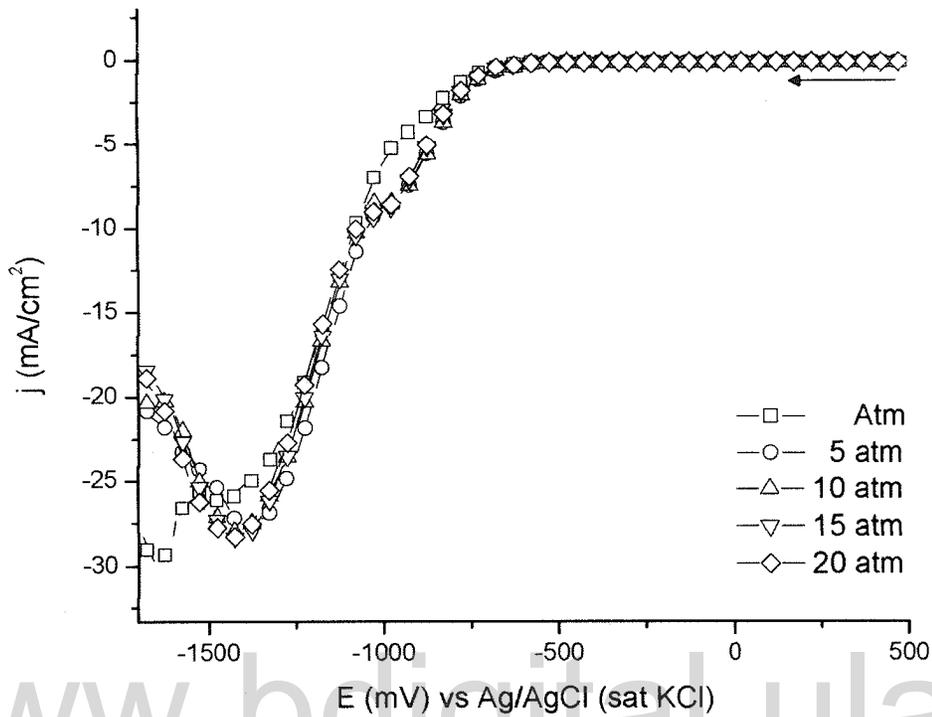
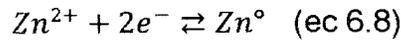


Figura 6.16.- Voltametría lineal de una solución de Zn^{2+} (1×10^{-4} M) a diferentes presiones de N_2 ($v = 100$ mV/s) ($E_o = 500$ mV; $E_f = -1700$ mV).

En la figura 6.18, se muestra la respuesta voltamétrica del sistema de Zn^{2+} (1×10^{-4} M), a diferentes presiones de CO_2 , desde presión atmosférica hasta 20 atm. A potenciales más negativos, se observa una onda cerca de los -1400 mV atribuida a la adsorción del electrolito soporte sobre el electrodo de trabajo. Adicionalmente se observa un pequeño hombro atribuido anteriormente a la deposición del Zn° a potenciales cercanos de -1000 mV, el cual aumenta su intensidad y sufre un desplazamiento a potenciales más negativos con el incremento de la presión de CO_2 , lo que sugiere una interacción entre los iones de Zn^{2+} y la molécula de CO_2 ; formando posiblemente un aducto del tipo $[\text{Zn}(\text{OH})\text{CO}_3]^{-}$ [17] (ec. 6.9), aun sin detectar. Sin embargo, el efecto combinado del aumento de la presión sobre la cinética de la descarga de H_2O y de la interacción del CO_2 con la superficie, no se pueden descartar como causante de este fenómeno.

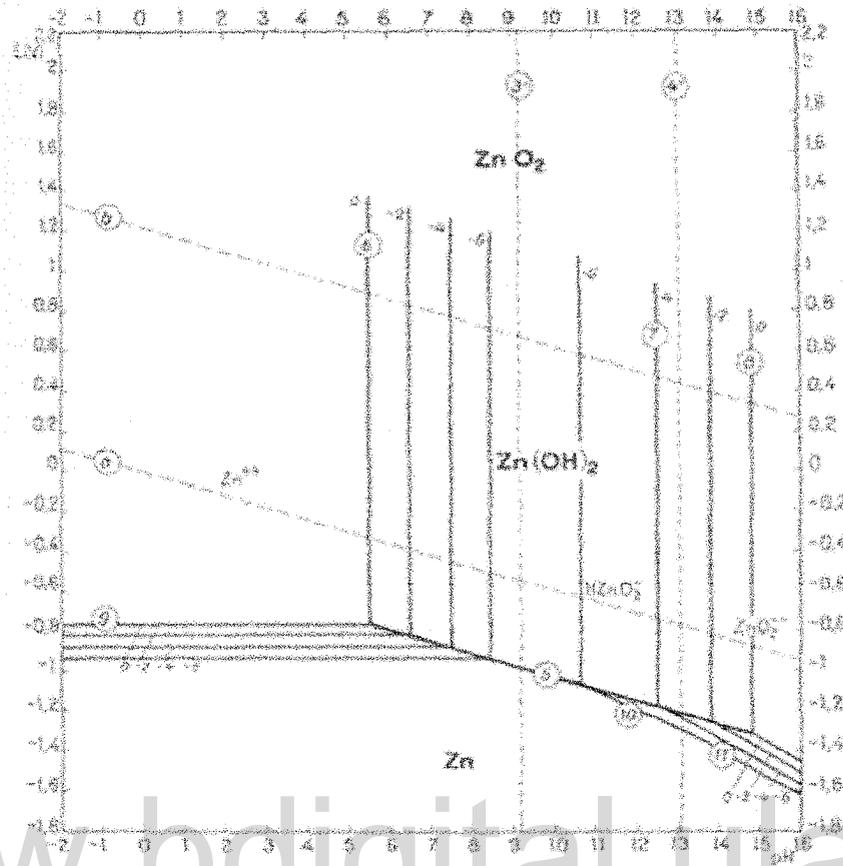
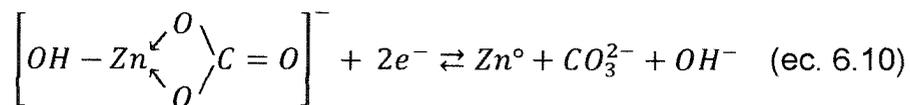
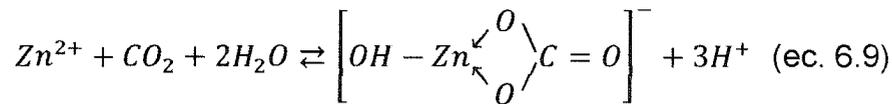


Figura 6.17.- Diagrama de Pourbaix para el sistema Zn/H₂O [12].



Esquema 1.

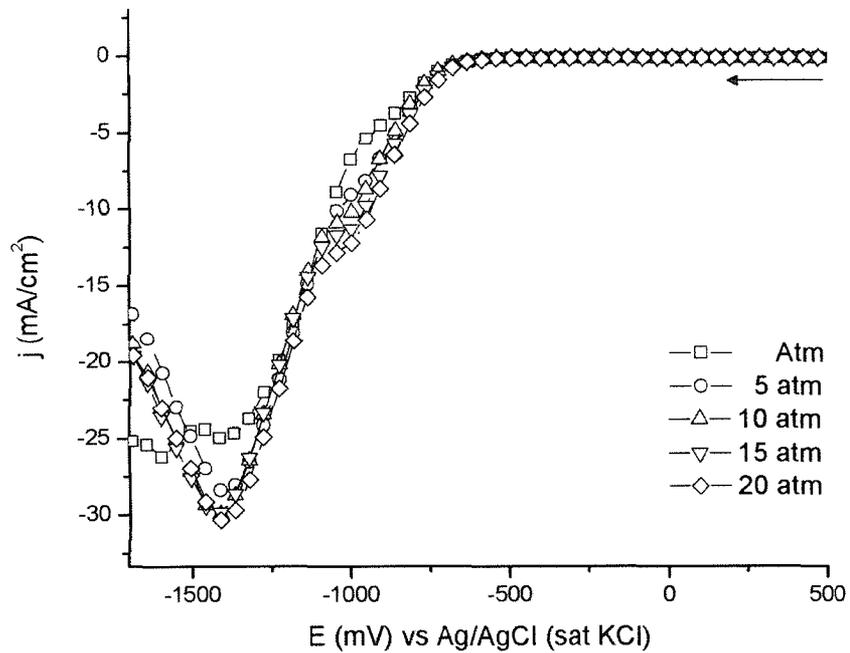


Figura 6.18.- Voltametría lineal de una solución de Zn^{2+} (1×10^{-4} M) a diferentes presiones de CO_2 ($v = 100$ mV/s) ($E_o = 500$ mV; $E_f = -1700$ mV).

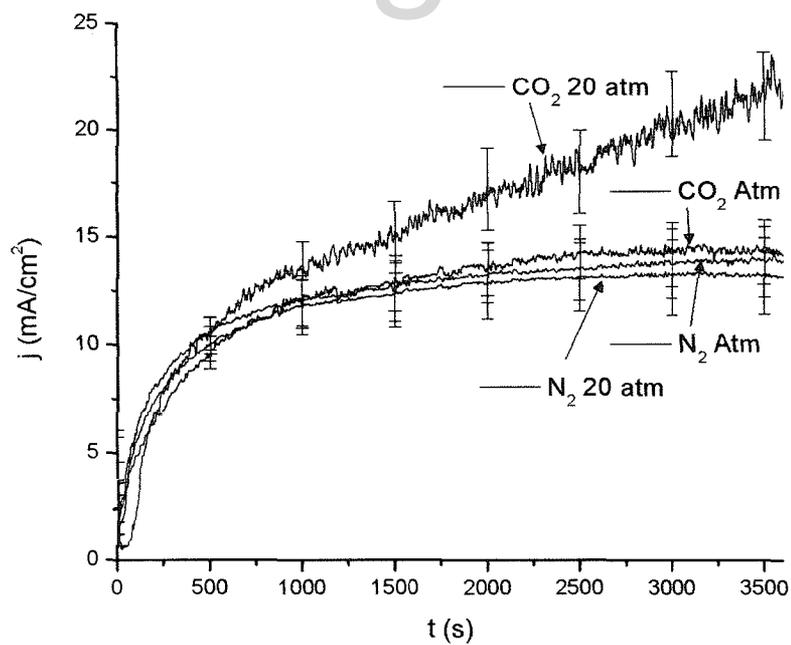


Figura 6.19.- Electrólisis por pulso de una solución de Zn^{2+} (1×10^{-4} M) a dos diferentes presiones: presión atmosférica y 20 atmosferas de N_2 y CO_2 .

En la figura 6.19 se muestra la respuesta de corriente/tiempo resultantes de las experiencias de electrólisis por pulso del sistema que contiene Zn^{2+} , a dos diferentes presiones de N_2 y CO_2 . En ella se puede observar que las respuestas del sistema a las dos presiones de N_2 y a presión atmosférica de CO_2 , presentan cargas similares, sumado a la no detección de productos de reducción (tabla 6.5), sugiere que el sistema no presenta actividad para la reducción del CO_2 a presión atmosférica.

Sin embargo, al aumentar la presión de CO_2 la carga de la electrólisis aumenta en un 20%, contradictoriamente no se observaron productos de reducción del CO_2 (tabla 6.5), lo que sugiere la posible formación de otra especie (no detectada), probablemente carbonato ó bicarbonato, cuando sucede la deposición del Zn a partir del complejo mixto (ec. 6.10).

Tabla 6.5.- Eficiencias faradáticas del Zn^{2+} a diferentes presiones de N_2 y CO_2 .

Gas/presión	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	HCOOH	%red CO ₂	Carga (C)
N ₂ (Atm)	85,74	---	---	---	---	0,00	88,92
N ₂ (20 atm)	80,25	---	---	---	---	0,00	85,09
CO ₂ (Atm)	83,67	---	---	---	---	0,00	89,03
CO ₂ (20 atm)	78,43	---	---	---	---	0,00	111,49

4.-Estudios en presencia de tetrasulfanato-fenil porfirina de hierro (II) ([Fe^(II)TSPPP]^o).

En la figura 6.20, se observa la respuesta voltamétrica de la metaloporfirina de hierro ([Fe^(II)TSPPP]^o) ($1 \times 10^{-4} M$), desde presión atmosférica hasta 20 atm de N_2 . En dicha respuesta se puede observar el pico atribuido a la adsorción del electrolito soporte a potenciales cercanos a los -1450 mV. Adicionalmente se observan las corrientes de descarga de H_2O /adsorción de HSO_4^- , las cuales presentan potenciales de umbral cercanos a los -955 mV; estas características se ven poco afectadas con el aumento de la presión de N_2 en el sistema en estudio.

Era de esperar la presencia de dos pares redox en este sistema atribuidos a la [Fe^(II)TSPPP]^o; una correspondiente a la cupla $Fe^{(III)}/Fe^{(II)}$ [2] cercana a los 400 mV y

la cupla $\text{Fe}^{(III)}/\text{Fe}^{(II)}$ (ec. 6.11), cerca de los -1000 mV [20]; ambos pares redox no se observan debido a la baja concentración de la especie electroactiva, sin embargo, la pequeña onda solapada con las corrientes de descarga de H_2O que se observa cerca de los -1000 mV se podría atribuir al par redox $\text{Fe}^{(III)}/\text{Fe}^{(II)}$.

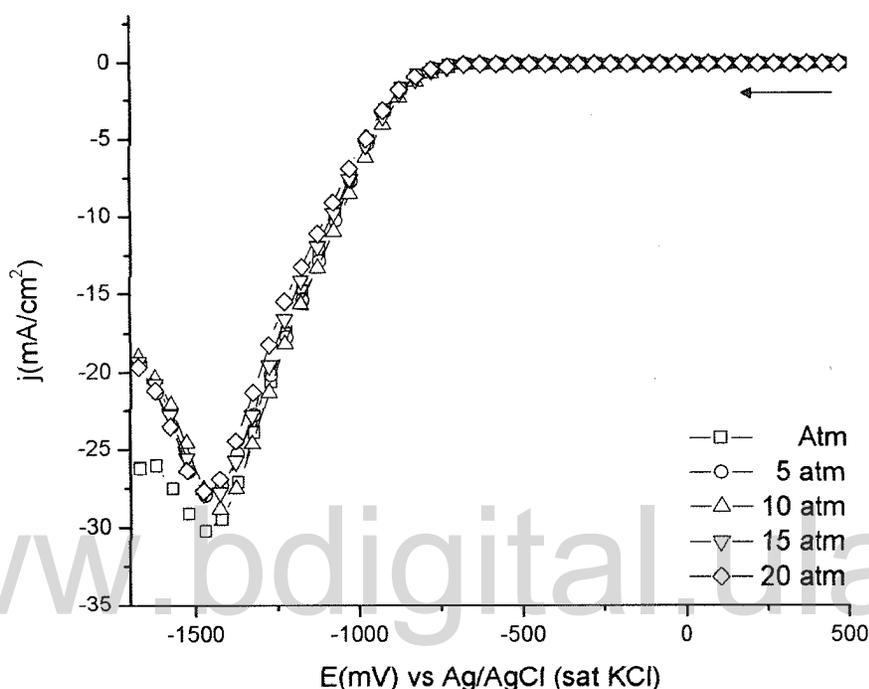


Figura 6.20.- Voltametría lineal de una solución de $[\text{Fe}^{(III)}\text{TSPP}]^\circ (1 \times 10^{-4} \text{ M})$ a diferentes presiones de N_2 ($v = 100 \text{ mV/s}$) ($E_o = 500 \text{ mV}$; $E_f = -1700 \text{ mV}$).

En la figura 6.21, se muestra la respuesta voltamétrica de la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSPP}]^\circ$, a diferentes presiones de CO_2 . Se puede observar que los potenciales de umbral y las corrientes catódicas atribuidas a la reacción de descarga de H_2O /adsorción de HSO_4^- se desplazaron hacia potenciales menos negativos con el burbujeo de CO_2 a presión atmosférica, respecto al sistema en N_2 , este comportamiento ha sido reportado con anterioridad [21]; donde se propone la interacción de la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSPP}]^\circ$ del tipo η^2 con el CO_2 , a través del centro metálico de la metaloporfirina cuando el metal presenta estado de oxidación reducido [21], en específico en estado de $\text{Fe}^{(II)}$ (ec. 6.12) [22], dicha especie sufre una segunda reducción para formar un aducto

del tipo formiato (ec. 6.13), el cual al reaccionar con los protones presentes en el medio forman HCOOH (ec. 6.14) [23], de acuerdo con el esquema 2.

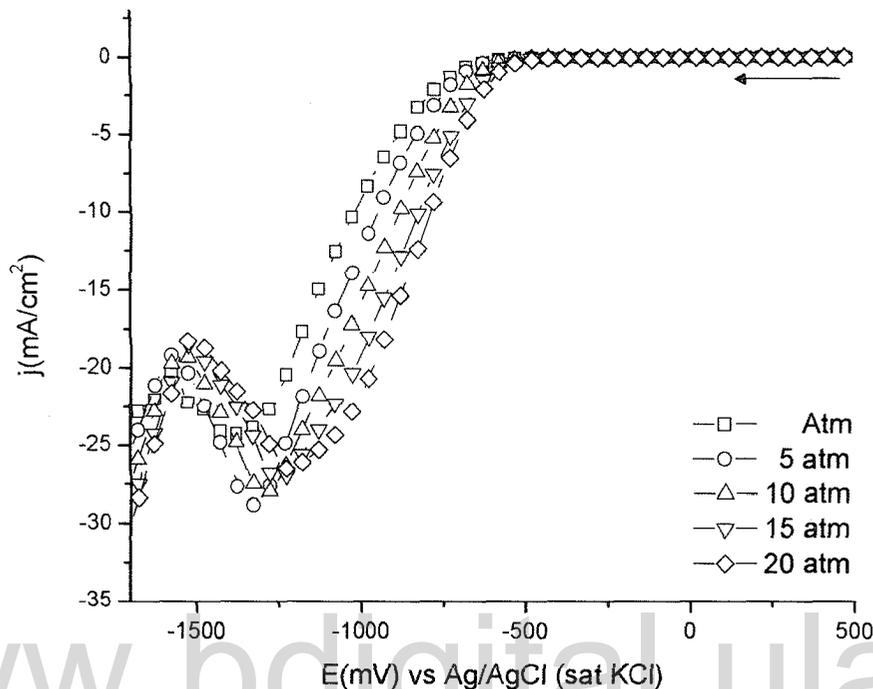
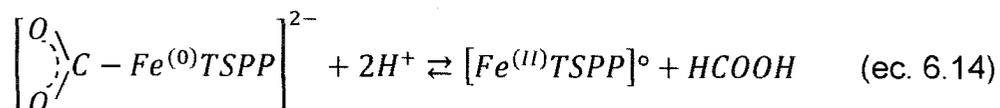
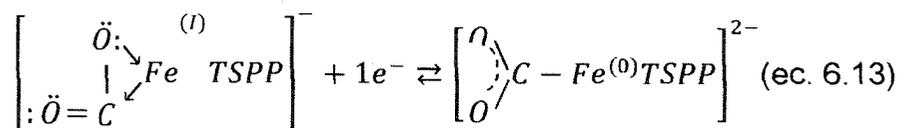
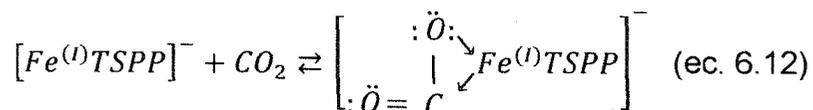
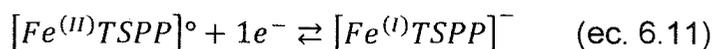


Figura 6.21.- Voltametría lineal de una solución de $[Fe^{(III)}TSPP]^{\circ}$ (1×10^{-4} M) a diferentes presiones de CO_2 ($v = 100$ mV/s) ($E_o = 500$ mV; $E_f = -1700$ mV).



Esquema 2.

Adicionalmente, cuando la presión del CO_2 se aumenta, se observa un evidente desplazamiento de los potenciales umbral de las corrientes de descarga de H_2O hacia potenciales menos negativos, desde los -847 mV hasta los -609 mV, como se observa en la figura 6.22, lo que indica un aumento de las especies asociadas a la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$ que conllevaría a la reducción del CO_2 , debido al aumento de la concentración de la molécula en solución, afectando los equilibrios mencionados anteriormente (esquema 2).

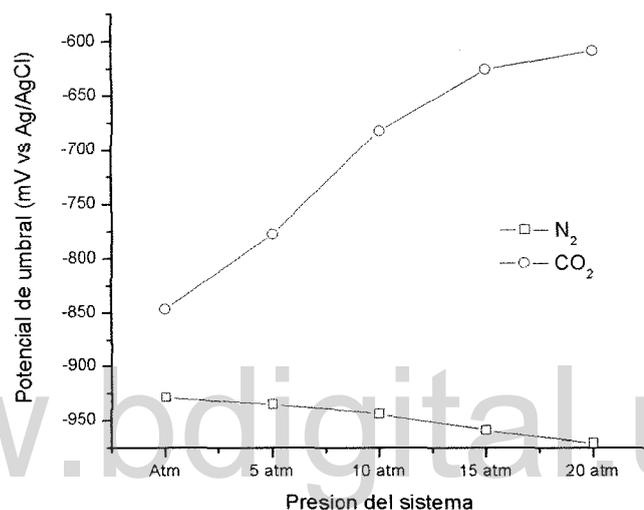


Figura 6.22.- Potencial de umbral vs presión en el sistema de $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$ (1×10^{-4} M).

Claramente este sistema es muy dependiente de la presión del CO_2 , mucho más que los sistemas estudiados anteriormente que sólo contienen los iones metálicos, ya que en esos casos, el aumento de la concentración del CO_2 por el incremento de la presión del mismo no afecta los equilibrios presentes en dichos sistemas.

En la figura 6.23, se muestra la respuesta del sistema $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$, para las experiencias de electrólisis por pulso, a dos presiones distintas de N_2 y CO_2 (1 atm y 20 atm). En general se observa un aumento de las cargas en el proceso global de electrólisis, cuando el sistema está cargado con CO_2 respecto al sistema cargado con N_2 , donde se observaron productos de reducción tales como el CO , CH_4 y HCOOH (tabla 6.6). También se puede observar un aumento de las cargas de electrólisis cuando el sistema tiene una presión de 20 atm de CO_2 , así como un

aumento en las eficiencias faradaicas para los productos de reducción y un ligero cambio de selectividad de los productos (tabla 6.6), lo que efectivamente corrobora un aumento de la interacción entre las dos especies en solución, gracias al aumento de la solubilidad del CO₂. Cabe destacar que al final de las electrólisis del sistema cargado con CO₂, las corrientes a las dos presiones estudiadas tienden a converger, lo que podría indicar una desactivación de la [Fe^(III)TSPP]^o.

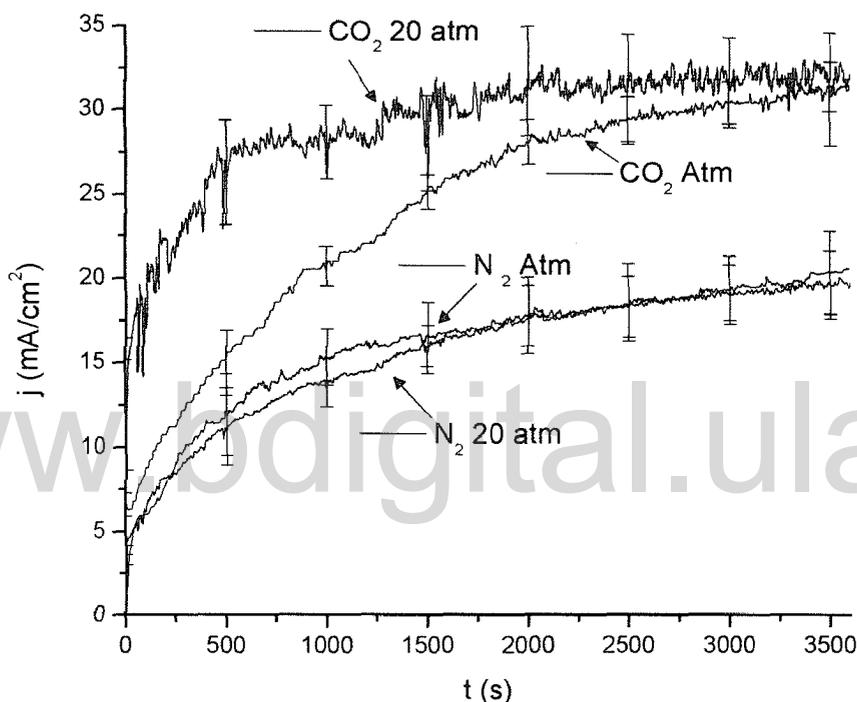


Figura 6.23.- Electrólisis por pulsos de una solución de [Fe^(III)TSPP]^o (1x10⁻⁴M) a dos diferentes presiones: presión atmosférica y 20 atmosferas de N₂ y CO₂.

Tabla 6.6.- Eficiencias faradáticas de la [Fe^(III)TSPP]^o a diferentes presiones de N₂ y CO₂.

Gas/presión	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	HCOOH	%red CO ₂	Carga (C)
N ₂ (Atm)	79,63	---	---	---	---	0,00	115,89
N ₂ (20 atm)	78,76	---	---	---	---	0,00	112,48
CO ₂ (Atm)	26,91	25,65	2,65	---	11,36	39,66	173,98
CO ₂ (20 atm)	24,78	16,23	3,56	---	24,64	44,43	210,21

5.- Iones Metálicos en Presencia de la $[\text{Fe}^{(III)}\text{TSP}]^\circ$.

Con el objetivo de determinar si los iones metálicos (Fe^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+}) junto a la $[\text{Fe}^{(III)}\text{TSP}]^\circ$ presentan efecto sinérgico en la reducción del CO_2 , se realizaron experiencias de voltametría y electrólisis de pulso con determinación de productos de reacción.

5.1.- Estudios en presencia de $\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}^{(III)}\text{TSP}]^\circ$.

En la figura 6.24, se muestra la respuesta voltamétrica del sistema Fe^{2+} ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) + $[\text{Fe}^{(III)}\text{TSP}]^\circ$ ($1 \times 10^{-4} \text{M}$), a diferentes presiones de N_2 (Atm, 5, 10, 15 y 20 atm), en ella se pueden observar las corrientes catódicas de descarga de H_2O /adsorción de HSO_4^- con valores de potenciales de umbral y potenciales de pico para el proceso de adsorción del electrolito soporte muy cercanos a los observados para el sistema de $[\text{Fe}^{(III)}\text{TSP}]^\circ$. Adicionalmente se puede observar la poca modificación de estos valores con el aumento de las presiones de N_2 , lo que indica que el sistema no es afectado por el aumento de las presiones de N_2 .

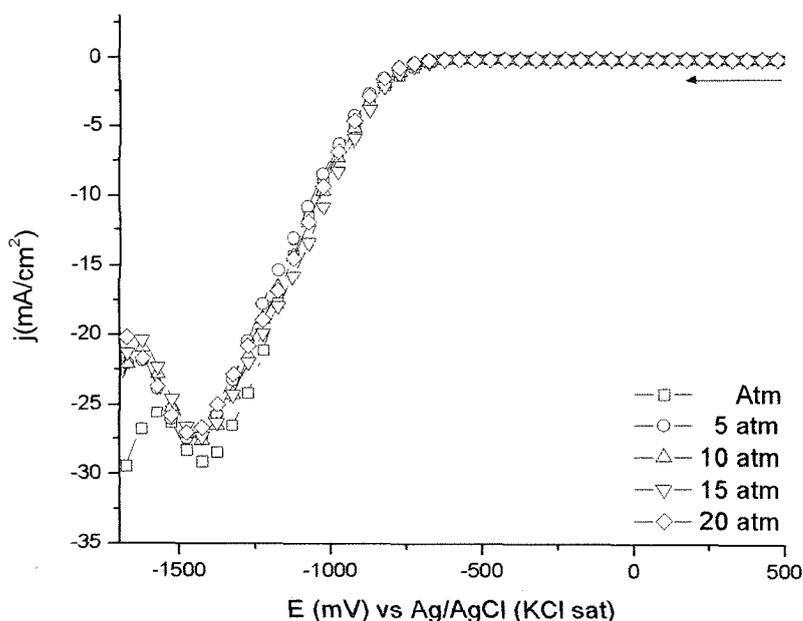


Figura 6.24.- Voltametría lineal de una solución de Fe^{2+} ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) + $[\text{Fe}^{(III)}\text{TSP}]^\circ$ ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) a diferentes presiones de N_2 . ($v = 100 \text{ mV/s}$) ($E_o = 500 \text{ mV}$; $E_f = -1700 \text{ mV}$).

En la figura 6.25, se muestra las voltametrías lineales para el sistema $\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^{\circ}$ a diferentes presiones de CO_2 (Atm, 5, 10, 15 y 20 atm), donde se observa un desplazamiento de los potenciales de umbral de las corrientes catódicas a potenciales menos negativos junto con el aumento de las presiones de CO_2 , aunque en menor medida con respecto a los sistema de $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^{\circ}$ y Fe^{2+} por separados; dicho desplazamiento sugiere al igual que en el caso de la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^{\circ}$, la existencia del proceso de reducción del CO_2 mediado por el sistema $\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^{\circ}$ aunque menos marcado.

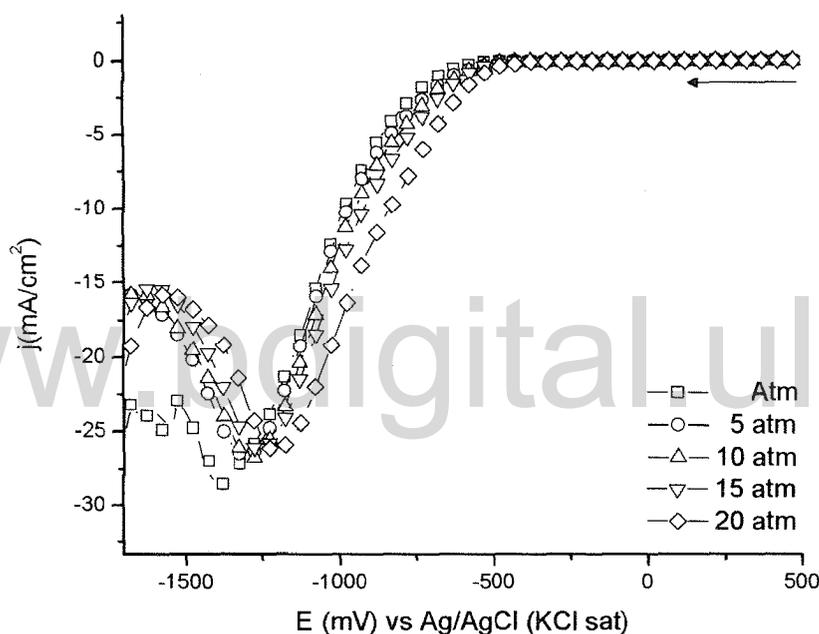


Figura 6.25.- Voltametría lineal de una solución de Fe^{2+} (1×10^{-4} M) + $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^{\circ}$ (1×10^{-4} M) a diferentes presiones de CO_2 ($v = 100$ mV/s) ($E_0 = 500$ mV; $E_f = -1700$ mV).

En la figura 6.26, se puede observar las respuestas de corriente/tiempo del sistema $\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^{\circ}$ para las experiencias de electrolisis por pulso. En ella se puede notar el aumento de las cargas usadas durante tal experimento cuando la presión de CO_2 es de 20 atm. En concreto las cargas en este caso son cercanas, aunque menores que el sistema $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^{\circ}$, lo que indica que el ion Fe^{2+} no influye positivamente en el proceso de reducción, por el contrario, la presencia del mismo en general disminuye los rendimientos faradaicos hacia los

productos de reducción (tabla 6.7); por lo que se cree que la única especie con un rol activo en la reacción de interés es la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$, gracias a los procesos mencionados anteriormente (esquema 2) [21].

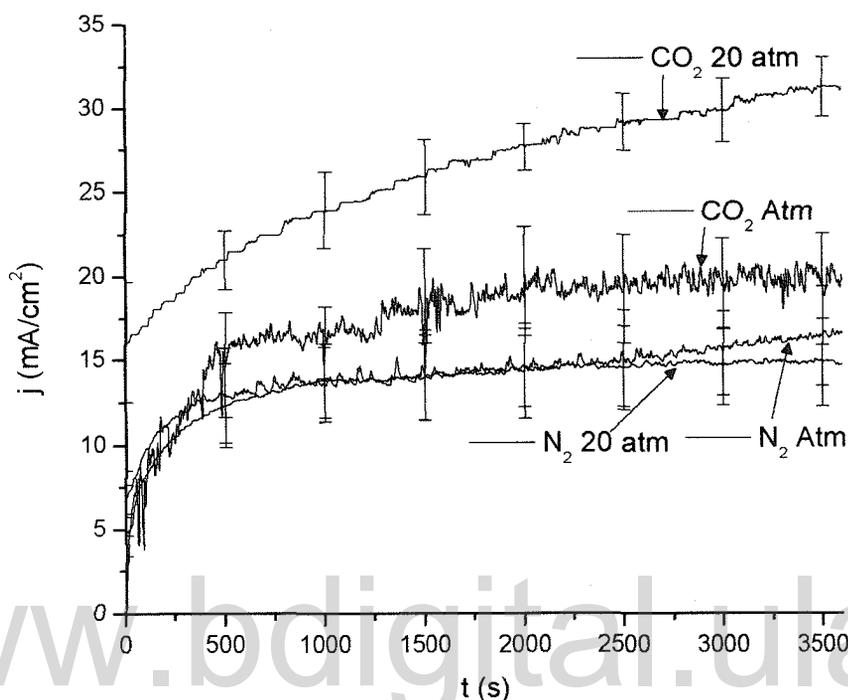


Figura 6.26.- Electrólisis por pulsos de una solución de Fe^{2+} ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) + $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$ ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) a dos diferentes presiones: presión atmosférica y 20 atmosferas de N_2 y CO_2 .

Tabla 6.7.- Eficiencias faradáticas de la Fe^{2+} + $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$ a diferentes presiones de N_2 y CO_2 .

Gas/presión	H_2	CO	CH_4	C_2H_4	HCOOH	%red CO_2	Carga (C)
N_2 (Atm)	79,32	---	---	---	---	0,00	109,24
N_2 (20 atm)	78,03	---	---	---	---	0,00	102,10
CO_2 (Atm)	26,78	24,89	2,27	---	12,55	39,71	125,70
CO_2 (20 atm)	24,93	18,76	2,84	---	22,63	44,23	187,49

5.2.- Estudios en presencia de Cu^{2+} + $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$.

Como se mencionó anteriormente uno de los sistemas a estudiar fue el sistema que contiene Cu^{2+} ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) + $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$ ($1 \times 10^{-4} \text{M}$), el cual presentó algunas particularidades; al mezclar el ion Cu^{2+} con la solución de $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$, se observó

un cambio drástico de color, de verde intenso a marrón oscuro, junto con la formación de una suspensión de color marrón. Por tal motivo se realizaron estudios de espectroscopía UV-Vis a la solución y de EDX al sólido en suspensión; el cual se separó por centrifugación y secado en una estufa a presión reducida.

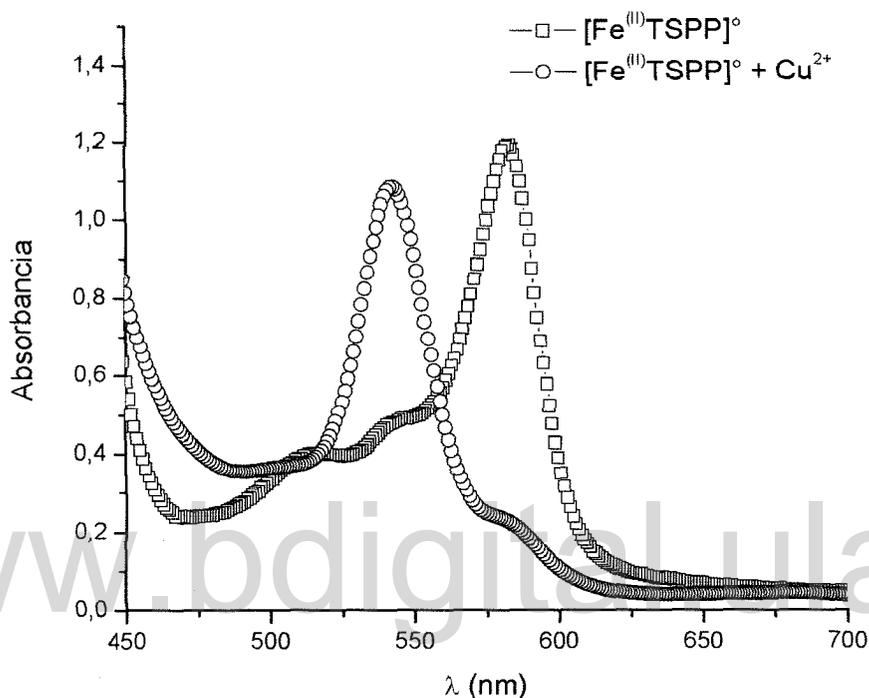
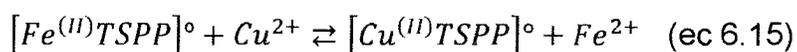


Figura 6.27.- Espectros de la solución de [Fe^(II)TSPP]^o y de la solución de [Fe^(II)TSPP]^o + Cu²⁺.

En la figura 6.27 se muestra los espectros UV-Vis de la [Fe^(II)TSPP]^o y la [Fe^(II)TSPP]^o al adicionarse Cu²⁺. En ella se observan claras diferencias entre los espectros de la [Fe^(II)TSPP]^o en ausencia de los iones Cu²⁺ y el espectro de la solución resultante de la mezcla de [Fe^(II)TSPP]^o y Cu²⁺; este último presenta las mismas características espectrales de la porfirina de cobre ([Cu^(II)TSPP]^o), coincidiendo las longitudes de onda con las reportadas en la literatura [8], lo que indicaría una transmetalización de la porfirina [1] (ec. 6.15).



Full scale counts: 5234

■ Muestra 01
▨ Synthetic Spectrum
▩ Background Spectrum

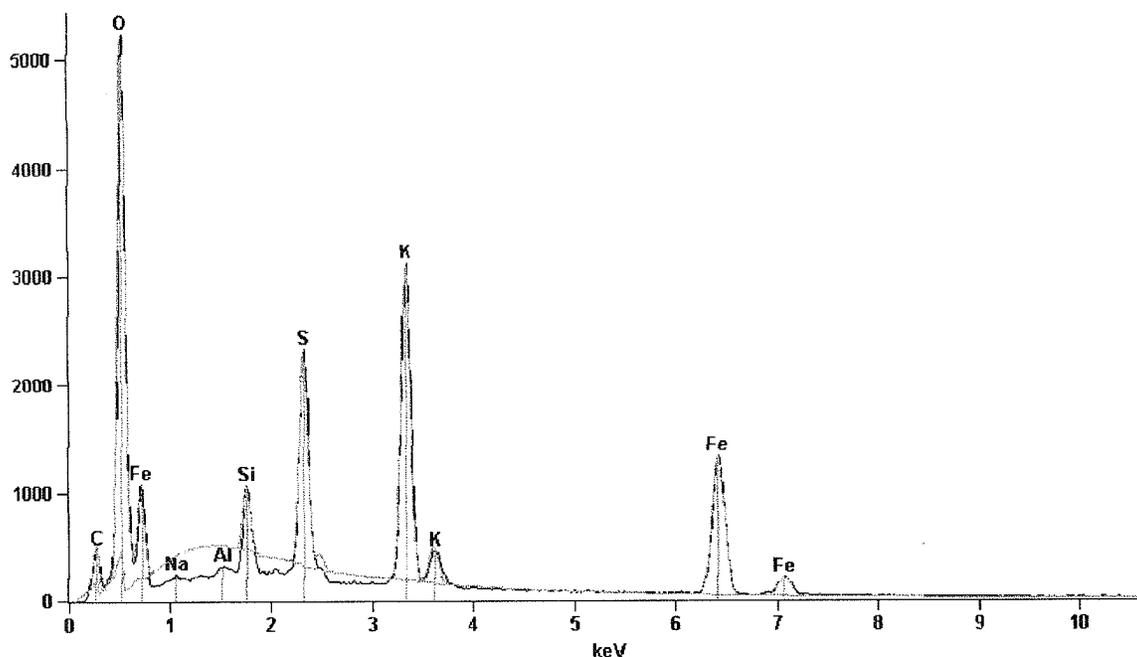


Figura 6.28.- EDX del precipitado resultado de la solución de $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TSPP}]^{\circ} + \text{Cu}^{2+}$.

Este hecho se pudo corroborar mediante un estudio de EDX (figura 6.28) del precipitado proveniente de la solución de $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TSPP}]^{\circ} + \text{Cu}^{2+}$, en donde no se observan señales asociadas a la presencia de cobre en la muestra, al contrario de señales asociadas al hierro; lo que revela la permanencia del cobre en solución, sin duda en la cavidad de la porfirina, y al hierro en el precipitado separado de la solución, confirmando la transmetalización.

A pesar de este comportamiento se procedió a realizar las experiencias electroquímicas empleando solamente la solución resultado de la mezcla inicial del sistema. La respuesta voltamétrica del sistema $\text{Cu}^{2+} + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{TSPP}]^{\circ}$, a diferentes presiones de N_2 se muestra en la figura 6.29, en ella se observan las corrientes catódicas de descarga de H_2O /adsorción de HSO_4^- con potenciales de umbral cercanos a -980 mV, así como dos picos de adsorción del electrólito soporte cercanos a los -1500 mV, análogos a los hombros observados anteriormente en experiencias del ion Cu^{2+} . Adicionalmente, se puede observar que las corrientes

catódicas atribuidas a la reacción de descarga de H_2O no se modifican en gran medida con la modificación de las presiones de N_2 .

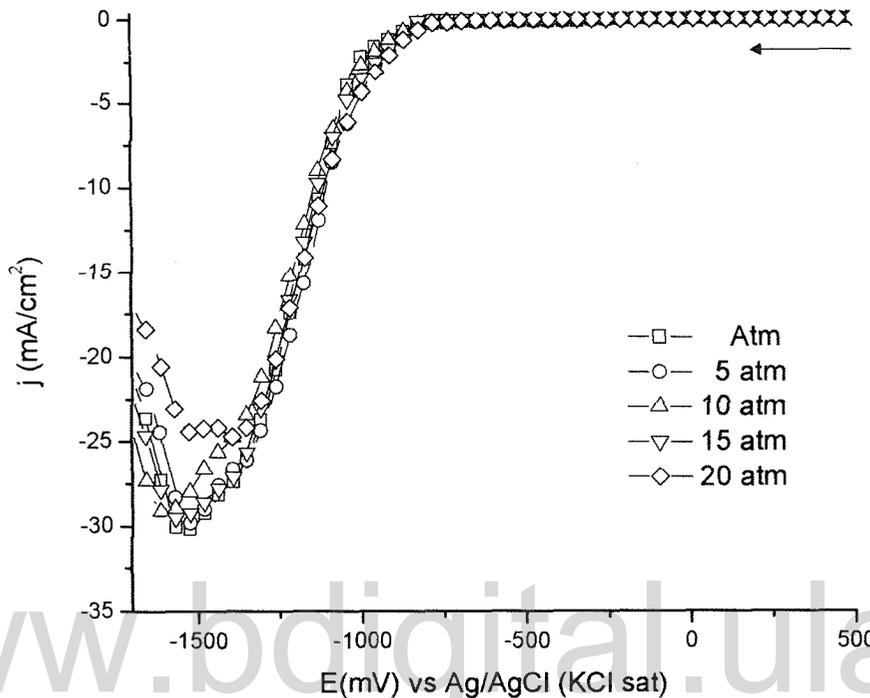


Figura 6.29.- Voltametría lineal de una solución de Cu^{2+} (1×10^{-4} M) + $[\text{Fe}^{2+}\text{TSPP}]^\circ$ (1×10^{-4} M) a diferentes presiones de N_2 ($v = 100$ mV/s) ($E_o = 500$ mV; $E_f = -1700$ mV).

En la figura 6.30 se muestra la respuesta voltamétrica del mismo sistema a diferentes presiones de CO_2 , en ella se puede observar un pequeño desplazamiento de los potenciales de umbral de las corrientes catódicas hacia potenciales menos negativos con el aumento de la presión de CO_2 en el sistema; lo que sugiere la existencia del proceso de reducción del CO_2 ; en específico dicho desplazamiento es mucho menor que el observado para el sistema de la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSPP}]^\circ$ en ausencia de iones metálicos, posiblemente a que la especie presente en solución es la $[\text{Cu}^{(II)}\text{TSPP}]^\circ$ [8], la cual no posee actividad para la electroreducción del CO_2 . Es importante mencionar que este sistema presenta un comportamiento similar al observado en el estudio realizado por Medina [8], en cuanto a que la $[\text{Cu}^{(II)}\text{TSPP}]^\circ$ sufre un proceso de desmetalización.

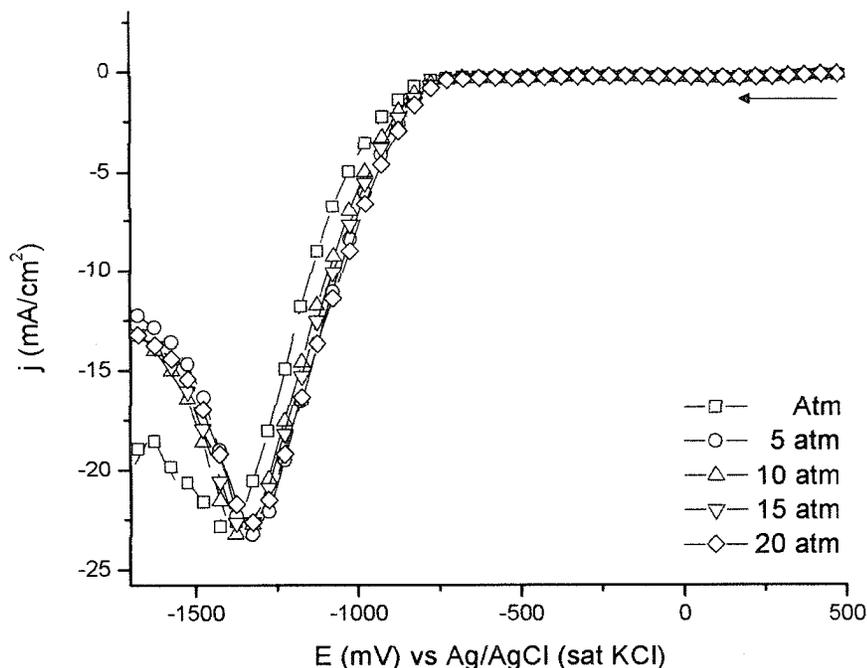


Figura 6.30.- Voltametría lineal de una solución de Cu^{2+} (1×10^{-4} M) + $[\text{Fe}^{2+}\text{TSPP}]^\circ$ (1×10^{-4} M) a diferentes presiones de CO_2 ($v = 100$ mV/s) ($E_o = 500$ mV; $E_f = -1700$ mV).

En la figura 6.31, se muestra la respuesta corriente/tiempo del sistema $\text{Cu}^{2+} + [\text{Fe}^{(II)}\text{TSPP}]^\circ$ a presión atmosférica y 20 atm de CO_2 , en ella se puede observar que las corrientes iniciales y las cargas del sistema son mucho mayores respecto a los sistemas que no poseen iones Cu^{2+} , gracias al proceso de deposición de Cu° sobre la superficie del carbón vítreo. Adicionalmente se puede notar que dichas cargas aumentan con la presión de CO_2 , lo que indica un proceso de reducción del CO_2 . A pesar de esto, las eficiencias faradaicas son la más bajas entre los sistemas que poseen $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSPP}]^\circ$ (tabla 6.8); debido, a la transmetalización de la porfirina, donde la especie predominante es la $[\text{Cu}^{(II)}\text{TSPP}]^\circ$, la cual presenta una más baja actividad catalítica para la reacción de interés [8]. Esto sugiere que los procesos observados están relacionados a la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSPP}]^\circ$ y a la superficie de Cu° formada gracias al proceso de desmetalización de la $[\text{Cu}^{(II)}\text{TSPP}]^\circ$, lo que es la causa de que el sistema presente eficiencias faradaicas menores que los sistemas de $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSPP}]^\circ$ y Cu^{2+} por separado.

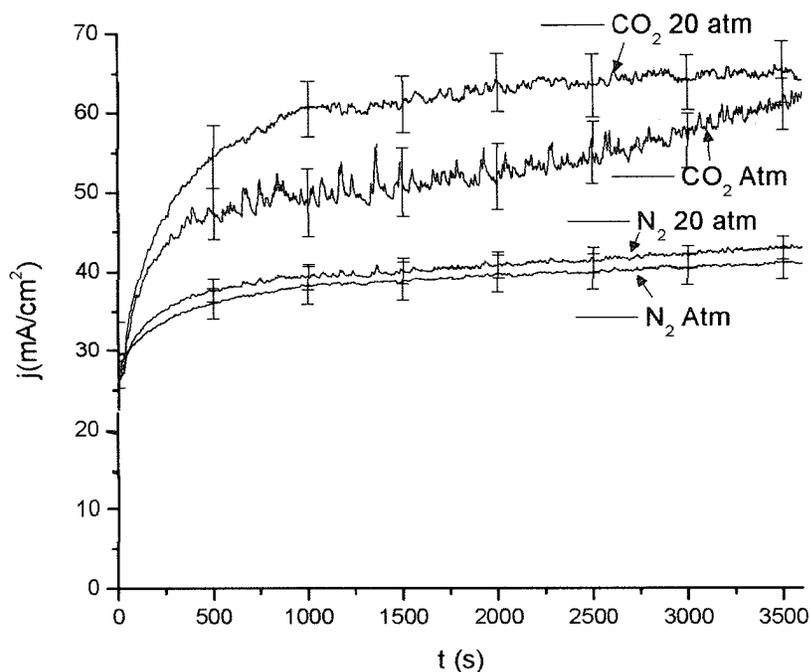


Figura 6.31.- Electrólisis por pulsos de una solución de Cu^{2+} ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) + $[\text{Fe}^{(III)}\text{TSPP}]^\circ$ ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) a dos diferentes presiones: presión atmosférica y 20 atmosferas de N_2 y CO_2 .

Tabla 6.8.- Eficiencias faradéicas de la Cu^{2+} + $[\text{Fe}^{(III)}\text{TSPP}]^\circ$ a diferentes presiones de N_2 y CO_2 .

Gas/presión	H_2	CO	CH_4	C_2H_4	HCOOH	%red CO_2	Carga (C)
N_2 (Atm)	79,49	---	---	---	---	0,00	287,09
N_2 (20 atm)	78,17	---	---	---	---	0,00	276,97
CO_2 (Atm)	50,14	3,45	1,85	2,62	3,36	11,28	373,09
CO_2 (20 atm)	46,52	4,63	3,15	1,38	4,35	13,51	431,09

5.3.- Estudios en presencia de Zn^{2+} + $[\text{Fe}^{(III)}\text{TSPP}]^\circ$.

En la figura 6.32, se muestra la respuesta voltamétrica del sistema Zn^{2+} + $[\text{Fe}^{(III)}\text{TSPP}]^\circ$ a diferentes presiones de N_2 (Atm, 5, 10, 15 y 20 atm), en ella se puede observar las corrientes de descarga de H_2O /adsorción de HSO_4^- con potenciales de umbral cercanos a los -940 mV, junto con un pico de adsorción del electrólito soporte cercano a los -1450 mV, además de una onda a los -841 mV, correspondiente a la deposición de cinc (ec. 6.7). Dicha onda aumenta su intensidad con la modificación de la presión, debido a la dependencia de la

cinética de nucleación con la presión [18], sin embargo, no se observan modificaciones del potencial de pico de esta onda. También se puede notar que no existen modificaciones importantes del comportamiento de los potenciales de umbral de las corrientes de descarga de H_2O y de los potenciales de adsorción del electrólito soporte debido a la modificación de la presión de N_2 en el sistema.

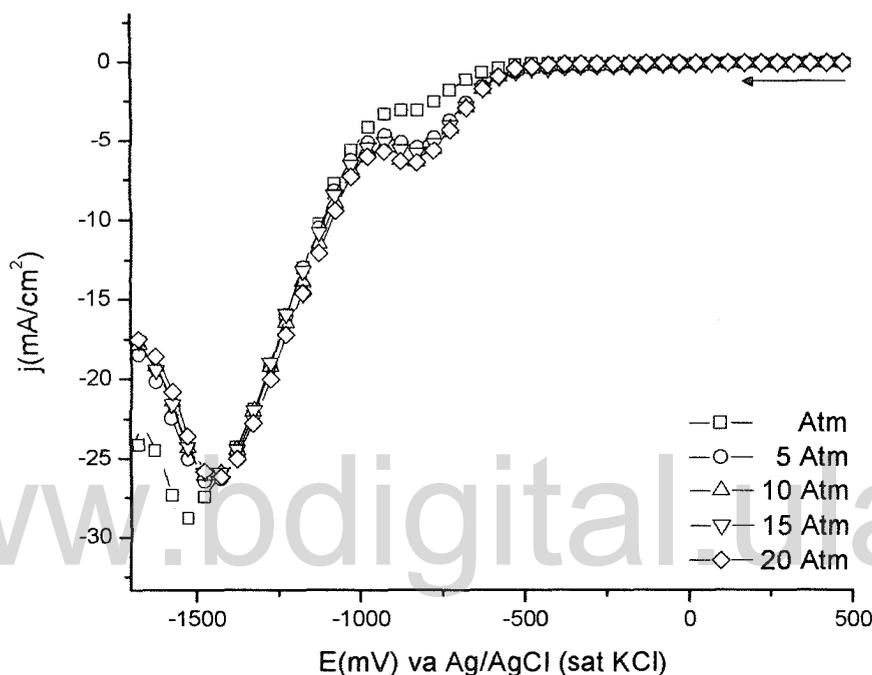


Figura 6.32.- Voltametría lineal de una solución de Zn^{2+} (1×10^{-4} M) + $[Fe^{(II)}TSPP]^{\circ}$ (1×10^{-4} M) a diferentes presiones de N_2 ($v = 100$ mV/s) ($E_o = 500$ mV; $E_f = -1700$ mV).

En la figura 6.33 se muestra la respuesta voltamétrica del sistema $Zn^{2+} + [Fe^{(II)}TSPP]^{\circ}$ a diferentes presiones de CO_2 , en ella se puede observar un pico catódico cerca de los -1450 mV asociado a la adsorción del electrolito soporte, junto con las corrientes de descarga de H_2O . Adicionalmente se puede observar un pico cercano a los -735 mV y un hombro cerca de los -1150 mV. El pico a -735 mV, puede ser atribuido a la reducción del Zn a partir del complejo mixto $[Zn(OH)CO_3]^{-}$ (ec. 6.10), formado con anterioridad gracias al aumento de la presión del CO_2 (ec. 6.9), por tal razón el pico aumenta junto al incremento de la presión, de forma análoga que sucede en el sistema de Zn^{2+} . Por otra parte, el

hombro que se observa cerca de los -1150 mV, podría deberse a la reducción del aducto formado entre las dos especie mediadoras, Zn^{2+} y la $[Fe^{(II)}TSPP]^{\circ}$, con el CO_2 , debido a la reacción del aducto $[Fe^{(0)}TSPP-CO_2]^{2-}$ con el Zn^{2+} (ec. 6.16), en donde el centro metálico de la metaloporfirina presenta un estado de oxidación reducido, donando electrones al carbono del CO_2 , el cual es un electrófilo, formando un aducto del tipo descrito por Hammouche y colaboradores [24], que en una de sus formas resonantes (ec 6.17) sufre una reacción de protonación para formar el ácido fórmico (ec. 6.18), además de monóxido de carbono (ec. 6.19), regenerando a la $[Fe^{(II)}TSPP]^{\circ}$ y al Zn^{2+} .

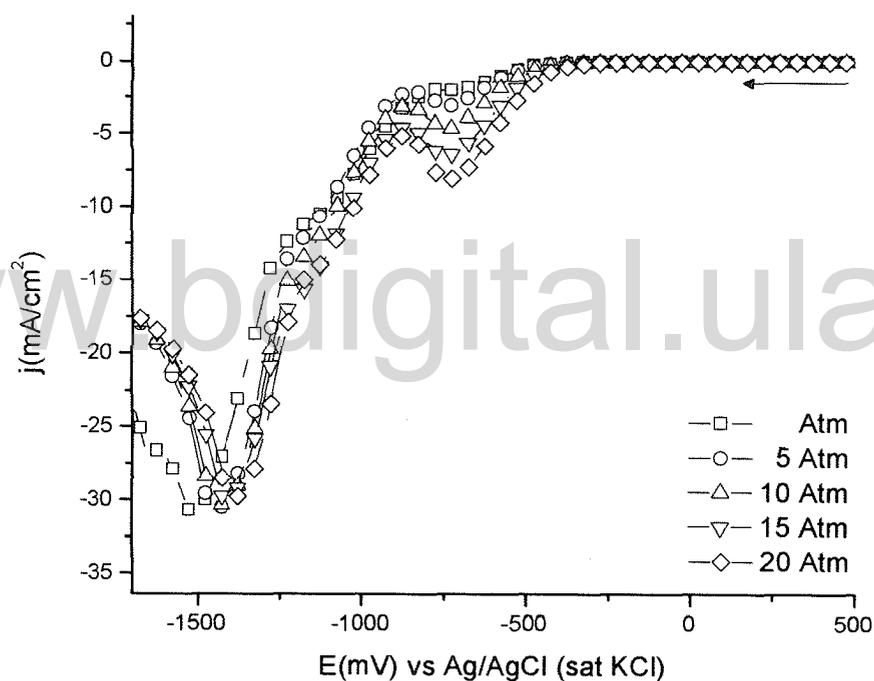
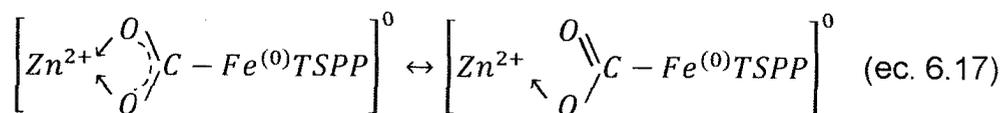
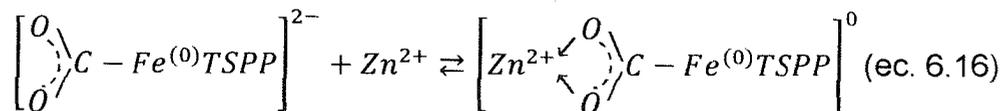
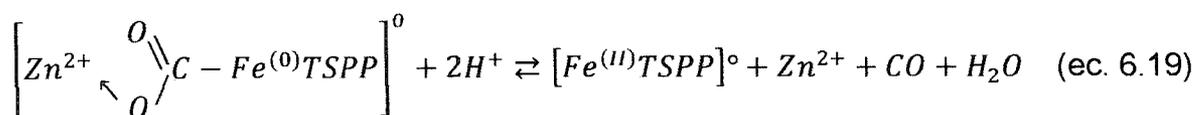
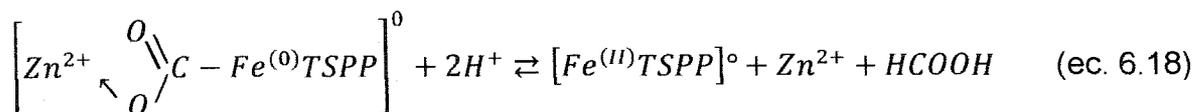


Figura 6.33.- Voltametría lineal de una solución de Zn^{2+} (1×10^{-4} M) + $[Fe^{(II)}TSPP]^{\circ}$ (1×10^{-4} M) a diferentes presiones de CO_2 ($v = 100$ mV/s) ($E_o = 500$ mV; $E_f = -1700$ mV).





Esquema 2.

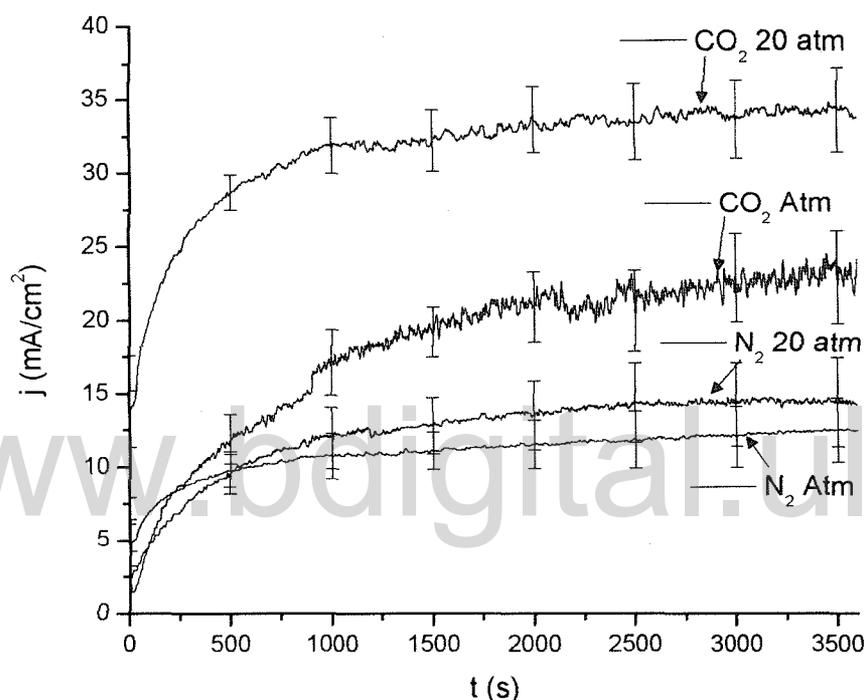


Figura 6.34.- Electrólisis por pulsos de una solución de Zn^{2+} ($1 \times 10^{-4}\text{M}$) + $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSPP}]^0$ ($1 \times 10^{-4}\text{M}$) a dos diferentes presiones: presión atmosférica y 20 atmósferas de N_2 y CO_2 .

En la figura 6.34 se muestran las respuestas corriente/tiempo para las experiencias de electrólisis por pulso a dos diferentes presiones de N_2 y CO_2 . En ella se puede observar un incremento de la carga cuando el sistema es burbujeado con CO_2 a presión atmosférica, lo que junto a la obtención de productos de reducción sugiere la existencia del proceso de electroreducción del CO_2 . Cuando la presión del CO_2 aumenta se observa un aumento de las eficiencias faradaicas, similar al obtenido con la sola presencia de la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSPP}]^0$ pero con diferente selectividad hacia los productos, confirmando que el ion Zn^{2+}

junto con la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$ activan al dióxido de carbono. Esto podría deberse al hecho que el ion Zn^{2+} , se estaría depositando antes de suceder la reducción efectiva del CO_2 , por lo que solo una pequeña fracción del CO_2 estaría siendo activado por el conjunto $\text{Zn}^{2+}/[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$, y el resto sería activado en mayor medida por la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$, tal como sucede cuando no está presente el ion Zn^{2+} .

Tabla 6.9.- Eficiencias faradaicas de la $\text{Zn}^{2+} + [\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$ a diferentes presiones de N_2 y CO_2 .

Gas/presión	H_2	CO	CH_4	C_2H_4	HCOOH	%red CO_2	Carga (C)
N_2 (Atm)	78,23	---	---	---	---	0,00	78,82
N_2 (20 atm)	78,74	---	---	---	---	0,00	81,73
CO_2 (Atm)	32,68	16,36	2,83	---	14,58	33,77	131,52
CO_2 (20 atm)	29,93	17,12	7,16	---	20,04	44,32	227,09

6.- Análisis Comparativo.

El primer efecto que se puede observar cuando se comparan las eficiencias faradaicas (figura 6.35), de los sistemas estudiados es el gran porcentaje de la carga total que es destinada a la reacción de descarga de H_2O , esto se debe a los altos sobrepotenciales necesarios para que ocurra la electroreducción del CO_2 , a los cuales también sucede dicha reacción [5]. Sin embargo, cuando se aumenta la presión de CO_2 en el sistema se observa una disminución de las eficiencias faradaicas para el proceso de descarga de H_2O , lo que puede explicarse gracias al cambio de la relación de $\text{CO}_{2(\text{ad})}/\text{H}_{2(\text{ad})}$ sobre la superficie de carbón vítreo[4].

En particular, cuando el sistema presenta actividad para el proceso de reducción de CO_2 , como lo son el electrodo de carbón vítreo, el sistema Cu^{2+} y todos los que contienen la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$; la disminución de las eficiencias faradaicas para la descarga de H_2O es mayor, debido a la ocupación de sitios activos y la modificación de los equilibrios presentes en dichos sistemas, inhibiendo de esa manera la descarga de H_2O , la cual es la principal reacción colateral observada durante el proceso de electroreducción del CO_2 .

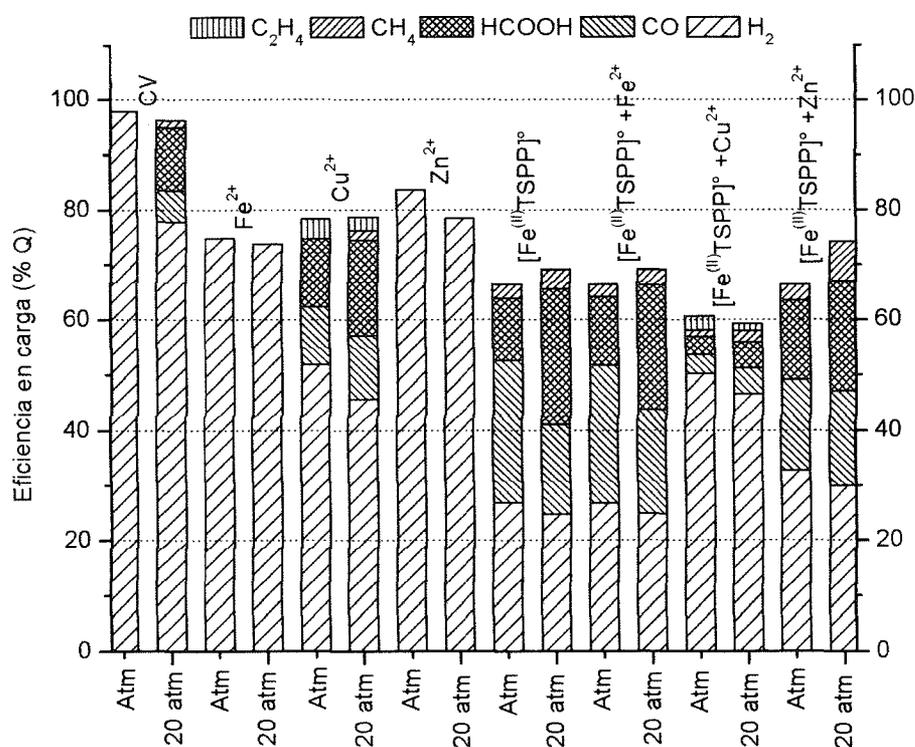


Figura 6.35.- Eficiencias faradaicas hacia los productos de reacción en los diferentes sistemas estudiados.

En específico, el electrodo de carbón vítreo a presión atmosférica de CO₂, solo genera H₂ como producto de reacción. Por el contrario, cuando la presión del CO₂ aumenta se observa una disminución de la eficiencia faradaica hacia el H₂ y un cambio en la selectividad del sistema, obteniéndose como productos de reacción CO, HCOOH y CH₄, lo que sugiere una transferencia de masa de CO₂ hacia la superficie del carbón vítreo gracias al aumento de presión, lo que favorece la reducción del CO₂, de la misma manera que lo observó Hara y colaboradores [6].

De los tres cationes metálicos estudiados, los sistemas que contienen solamente Fe²⁺ y Zn²⁺ no presentaron actividad hacia la electroreducción de CO₂, dado que estos no pueden generar una superficie estable durante las experiencias de electrólisis por pulso, sobre la que pueda ocurrir la reacción de reducción del CO₂ debido a los altos potenciales de deposición que presentan dichos metales [12] (figura 6.36).

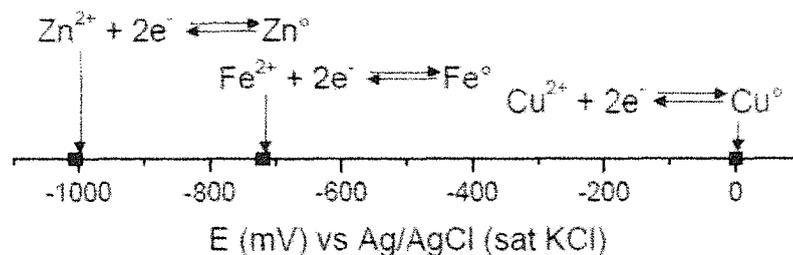


Figura 6.36.- Comparación de los potenciales de deposición de los iones estudiados.

A pesar de este hecho, el Zn^{2+} presentó evidencias voltamétricas (figura 6.18) de la posible formación de un complejo con el dióxido de carbono, lo que lo postulaba como un catión con una posible actividad sinérgica en la reducción del dióxido de carbono, debido a la posible formación de un complejo mixto $[\text{Zn}(\text{OH})\text{CO}_3]^-$ [17]. Desafortunadamente, el complejo mixto no reaccionó hasta la obtención de productos detectables.

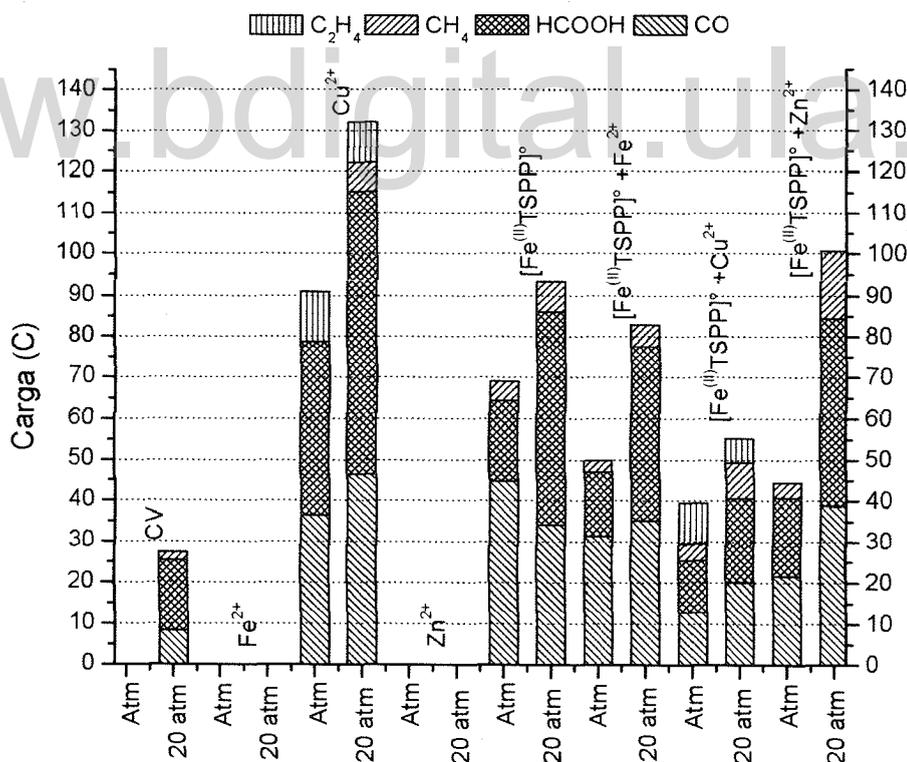


Figura 6.37.- Cargas asociadas a los productos de la reducción de CO_2 determinados en las experiencias de electrólisis por pulso.

Es de destacar, que el sistema que contiene el ion Cu^{2+} fue el único de los sistemas que contenían solamente cationes metálicos que presentó actividad hacia la electroreducción de CO_2 ; debido a que el Cu^{2+} se deposita a potenciales cercanos a 1 mV vs Ag/AgCl (figura 6.36), por lo que al contrario de los otros dos cationes antes mencionados, este genera rápidamente una superficie sobre la cual puede reaccionar el CO_2 , obteniéndose como productos HCOOH , CO y C_2H_4 a presión atmosférica [14]. Adicionalmente, cuando se aumenta la presión del CO_2 se observa la producción de metano, en adición de las especies ya mencionadas, debido al desplazamiento del CO adsorbido por parte del CO_2 [14].

En relación con el sistema $[\text{Fe}^{(\text{II})}\text{TSP}]^\circ$, este presentó actividad para la electroreducción de CO_2 a presión atmosférica, obteniéndose como productos de reacción CO , HCOOH y CH_4 , lo que concuerda con lo observado anteriormente en trabajos realizados en el Laboratorio de Electroquímica de la ULA [2]; debido a la interacción de la porfirina reducida con el CO_2 ; formando el aducto $[\text{CO}_2^{2-}\text{-Fe}^{(0)}\text{TSP}]^{2-}$, el cual al reaccionar con el medio ácido genera HCOOH y CO . Este sistema fue el más sensible al aumento de la presión de CO_2 , desde el punto de vista voltamétrico; observándose grandes desplazamientos de los potenciales umbrales de las corrientes catódicas hacia potenciales menos catódicos, lo que sugiere un aumento del proceso de electroreducción de CO_2 , lo que se ve reflejado en un incremento de las eficiencias faradaicas hacia los productos de reducción del CO_2 en cerca de 10%.

Respecto a los sistemas de la $[\text{Fe}^{(\text{II})}\text{TSP}]^\circ$ en presencia de los cationes metálicos, los principales productos fueron CO y HCOOH en todos los casos, junto con el metano en menor proporción y etileno en el caso específico del sistema $\text{Cu}^{2+} + [\text{Fe}^{(\text{II})}\text{TSP}]^\circ$ (figura 6.35). En la mayoría de los casos el CO es el producto con mayor eficiencia a presión atmosférica, la cual disminuye ligeramente a presión de 20 atm; observándose mayor eficiencia hacia la producción de HCOOH .

En específico, las cargas asociadas con los productos de reducción (figura 6.37), se observa que los sistemas $\text{M}^{2+} + [\text{Fe}^{(\text{II})}\text{TSP}]^\circ$, no presentan mejoras

apreciables de las cargas y de eficiencias (figura 6.36) en comparación con el sistema $[\text{Fe}^{(\text{III})}\text{TSPP}]^\circ$, lo que indica que los cationes metálicos no influyen positivamente en la actividad de la metaloporfirina para la reacción de electroreducción del CO_2 , a presión atmosférica y presión aumentada.

En el caso concreto del sistema $\text{Zn}^{2+} + [\text{Fe}^{(\text{III})}\text{TSPP}]^\circ$, se puede observar un evidente cambio de comportamiento voltamétrico (figura 6.38) respecto al sistema en el que solamente está presente el Zn^{2+} , donde se observa un pico de reducción a los -735 mV , cuando el sistema está cargado con 20 atm de CO_2 , esto sugiere algún tipo de aducto entre las especies presentes en el sistema ($[\text{Fe}^{(\text{III})}\text{TSPP}]^\circ$ y Zn^{2+} y CO_2), formando posiblemente un aducto del tipo propuesto por Hammouche y colaboradores (figura 6.39) [24]; donde el metal en estado de oxidación reducido dona densidad electrónica al átomo de carbono del CO_2 , el cual interaccionaría con el Zn^{2+} a través de los pares solitarios de los oxígenos.

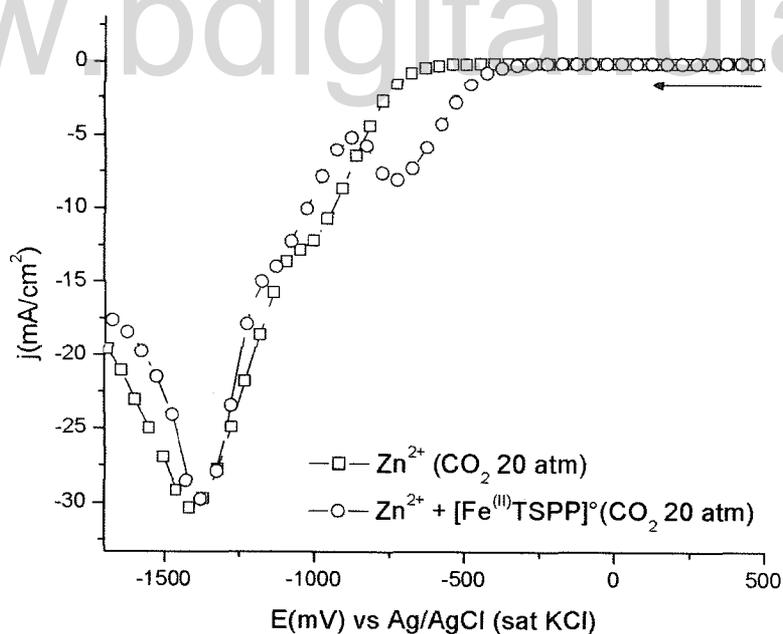


Figura 6.38.- Respuesta voltamétrica de los sistemas Zn^{2+} y $\text{Zn}^{2+} + [\text{Fe}^{(\text{III})}\text{TSPP}]^\circ$ a presiones de 20 atm .

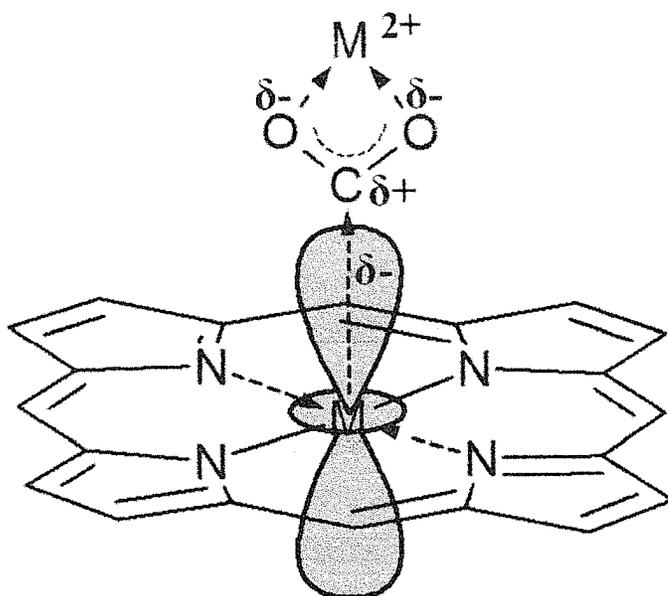


Figura 6.39.- Aducto $Zn^{2+}/CO_2/[Fe^{(0)}TSPP]^{2-}$.

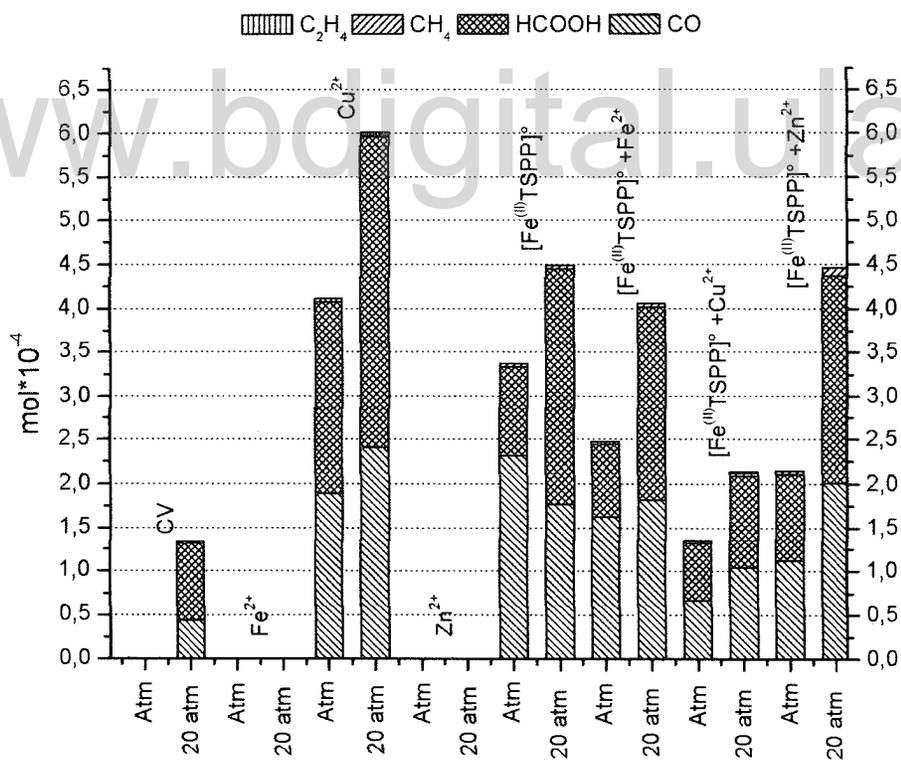


Figura 6.39.- Moles de los productos de la reducción de CO_2 determinados en las experiencias de electrólisis por pulso.

Es importante destacar que aunque a primera vista el sistema de la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSPP}]^\circ$ y los sistemas $\text{M}^{2+} + [\text{Fe}^{(II)}\text{TSPP}]^\circ$, presentan mayores eficiencias farádicas para la reducción de CO_2 que los demás sistemas, si se observan los moles y las cargas asociadas a los productos de reducción del CO_2 en las experiencias de electrólisis de pulso (figura 6.37); el sistema que contiene solamente el ion Cu^{2+} es el que destina mayor carga para la reducción del CO_2 , debido a la formación de una superficie fresca de metal, sobre la cual se reduce el CO_2 .

7.- Referencias

- [1] J. W. Buchler en "Porphyrins and Metalloporphyrins", K. Smith (Ed), Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam (Netherlands), 1975, Chapter 5, pag. 187.
- [2] Carlos Rojas, "Estudio de Procesos Redox de Moléculas Monocarbonadas Mediados por Porfirinas de Hierro y su Relación con la Reducción de CO_2 ", Trabajo Especial de Grado, Universidad de Los Andes, Mérida (Venezuela) 2006.
- [3] P. W. Faguy, N. S. Marinković, R. R. Adair, J. Electroanal. Chem., 407 (1996) 209-218.
- [4] Y. B. Vassiliev, V. S. Bagotzky, N. V. Osetrova, O. A. Khazova, N. A. Mayorova, J. Electroanal. Chem., 189 (1985) 271-294.
- [5] R. P. S. Chaplin, A. A. Wragg, J. Appl. Electrochem., 33 (2003) 1107.
- [6] K. Hara, A. Kudo, T. Sakata, J. Electroanal. Chem., 42 (1997) 1-4.
- [7] Mónica Martín, "Estudios Electroquímicos del Efecto del Ión Zn^{+2} y Porfirina de Zinc (II) en la Reducción de CO_2 sobre Electroodos de Carbón Vítreo en Medio Acuoso" Trabajo Especial de Grado, Universidad de Los Andes, Mérida (Venezuela), 2008.
- [8] O. Medina, "Estudio de la Actividad Electrocatalítica del ion Cu^{2+} y de la meso-tetra(p-sulfofenil)porfirina de cobre en la Electrorreducción de CO_2 sobre electrodos de Carbón Vítreo", Trabajo Especial de Grado, Universidad de Los Andes, Mérida (Venezuela) 2010.
- [9] I. Bhugun, D. Lexa, J. M. Savéant, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 1769-1776.
- [10] I. Bhugun, D. Lexa, J. M. Savéant, J. Phys. Chem. 1996, 100, 19981-19985.
- [11] K. Hara, A. Kudo, T. Sakata, J. Electroanal. Chem., 391 (1995) 141-147.

- [12] M. Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", Pergamon Press, Oxford (England), 1966.
- [13] R. M. Hernández, J. Márquez, O. P. Márquez, M. Choy, C. Ovalles, J. J. García, B. Scharifker, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 4131.
- [14] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, *J. Electroanal. Chem.*, 594 (2006) 1-19.
- [15] H. De Jesús-Cardona, C. del Moral, C. Cabrera, *J. Electroanal. Chem.* 513 (2001) 45-51.
- [16] P. Vanýsek en "Handbook of Chemistry and Physics", D. R. Lide (Ed. Chief), CRC Press, 2003-2004, Section 8; Electrochemical Series, pag. 8-21
- [17] J. Bruno, *Marine Chem.*, 30 (1990) 231-240.
- [18] D. Giovanelli, N. S. Lawrence, R. G. Compton, *Electroanalysis* 2004, 16, No. 10, 789-810.
- [19] M. Fryzuk, S. Johnson, *Coord. Chem. Rev.*, 200-202 (2000) 379-409.
- [20] M. T. de Groot M. T. M. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 1023-1031.
- [21] R. M. Hernández, C. Rojas, Y. Martínez, O. Márquez, *Avan. Qui.*, 6 (3) (2011) 69-78.
- [22] M. Isaacs, F. Armijo, G. Ramírez, E. Trollund, S. R. Biaggio, J. Costamagna, M. J. Aguirre, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 229 (2005) 249.
- [23] M. Hammouche, D. Lexa, J. M. Savéant, M. Momenteau, *J. Electroanal. Chem.*, 249 (1988) 347.
- [24] M. Hammouche, D. Lexa, J. M. Savéant, M. Momenteau, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 8455-8466.

CAPITULO VII

Conclusiones:

- Se logró construir y evaluar un reactor que permite el estudio de sistemas redox en condiciones de altas presiones.
- Las condiciones de alta presión inhiben la reacción colateral de descarga de H_2O , lo que se ve favorecido cuando el sistema presenta actividad para el proceso de electroreducción de CO_2 .
- Para el sistema de carbón vítreo se observó que el mismo no presenta actividad a presión atmosférica de CO_2 , en cambio cuando la presión de dicho gas se aumenta hasta las 20 atm, se observan productos de reducción tales como el CO , HCOOH y CH_4 .
- Entre los sistemas de iones metálicos, solo el sistema que contenía Cu^{2+} fue activo para la reducción de CO_2 de los sistemas que contenían iones metálicos, obteniéndose como productos de reducción CO , HCOOH y C_2H_4 , a presión atmosférica, y CO , HCOOH , C_2H_4 y CH_4 a 20 atm de presión de CO_2 .
- Todos los sistemas que contenían la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$, presentaron actividad para la reducción de CO_2 , sin embargo, para la gran mayoría de los sistemas $\text{M}^{2+} + [\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$ se observaron menores cargas asociadas a la reducción del CO_2 que los observados para el sistema que solo contenía la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$; por lo que se demuestra que la adición de los iones metálicos no afectan positivamente la electroreducción del CO_2 .
- El sistema $\text{Zn}^{2+} + [\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$ en atmósfera de CO_2 presentó evidencias voltamétricas de una posible especie (aducto) que relaciona al ion Zn^{2+} , el CO_2 y la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$ (figura 6.38). Sin embargo, la presencia de dicha especie no mejoro el proceso de electroreducción de CO_2 , respecto a los demás sistemas estudiados en este trabajo.
- De los sistemas estudiados el que presentó mayor actividad para la reducción del CO_2 fue el sistema que contiene el ion Cu^{2+} .

CAPITULO VIII

Sugerencias:

- Realizar estudios de variación de potenciales en las experiencias de electrólisis, con el objeto de optimizar dicho parámetro en la reducción del CO_2 .
- Estudiar la relación entre la concentración de la $[\text{Fe}^{(II)}\text{TSP}]^\circ$ y los iones metálicos, con el objetivo de determinar si existe un punto óptimo entre dichas concentraciones.
- Realizar experiencias electroquímicas en otros solventes, debido a que se conoce que la solubilidad del CO_2 es mayor en otros solventes, por ejemplo el metanol, esto incrementaría la eficiencia faradaica de los sistemas.
- Realizar estudios electroquímicos bajo atmósfera de hidrógeno, con el propósito de disminuir la reacción de descarga de agua, y así aumentar las eficiencias asociadas a la reducción del CO_2 .
- Diseñar y construir una celda espectroelectroquímica de FTIR para condiciones de altas presiones, con el objeto de identificar las especies involucradas en la reducción del CO_2 a altas presiones, como lo son los intermediarios y posibles aductos.
- Realizar estudios de modelaje computacional con el propósito de corroborar la existencia del aducto $[\text{Zn}^{2+}\text{-CO}_2\text{-Fe}^{(0)}\text{TSP}]^\circ$.

Anexos.

Anexo 1.- Resumen de condiciones de los antecedentes.

Autor	Electrodo	Catalizador	Solvente	Electrolito soporte	Condiciones	Potencial	Productos	Año	Referencia
Hori et al.	Cu, Au, Ag, Zn, Pd, Ga, Ni, Pt Pb, Hg, In, Sn, Cd y Tl	----	H ₂ O	KHCO ₃	P. Atm	Galvanoesta. -0,91 V a -1,63 V	CO, HCOOH	1994	[14]
Jitaru et al.	Revisión bibliográfica	----	Acuosos y orgánicos	Varios	Varias	Varios	HCOOH, CO, hidrocarburos, oxalatos, MeOH,	1997	[13]
Schizodimou et al.	Cu(88)/Sn(6)/Pb(6)	Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Ba ²⁺ , Al ³⁺ , Zr ⁴⁺ , Nd ³⁺ , La ³⁺	H ₂ O	HCl, M ⁿ⁺ Cl _n	P. Atm, pH >4	-1,2 V	MeOH, CH ₃ COH, HCOOH, CO	2012	[15]
Becker et al.	CV	Ag ^I (OEP), Pd ^{II} (OEP), Pd ^{II} (TPP)	CH ₂ Cl ₂	TFBTBA	P. Atm	-1,50 V y -1,65 V	Ácido oxálico	1985	[16]
Savéant, Lexa et al.	Hg	FeTPP, ácido de Lewis y ácidos de Brönsted	DMF	NEt ₄ ClO ₄	P. Atm	-1,7 V	CO, HCOOH	1988, 1991, 1996	[17] [18] [19] [20]
Atogushi et al.	CV/py/CoTPP	CoTPP	H ₂ O	Buffer fosfato	P. Atm, pH 7	-1,0 V	CO	1991	[21]
Furuya y Koide	Electrodo de difusión de gas de carbón modificado	PcM (M= Ni, Co, Fe Mn)	H ₂ O	KHCO ₃	P. Atm, pH 4	-1,4 V	HCOOH, CO, CH ₃ OH	1991	[22]
Mostafa et al.	CV	PdCl ₂ L ₂	CH ₃ CN	NEt ₄ ClO ₄	P. Atm	-1,1 V	HCOOH	1996	[23]

Autor	Electrodo	Catalizador	Solvente	Electrolito soporte	Condiciones	Potencial	Productos	Año	Referencia
Behar et al.	Au, Pt, CV	CoTPP	CH ₃ CN	NBu ₄ ClO ₄ / NEt ₄ ClO ₄	P. Atm	-1,8 V	CO, HCO ₂ ⁻	1998	[24]
Magdesieva	Electrodo de difusión de gas de ACF	CoTMPP, PcM, t-BuPcM (M=Co, Cu)	H ₂ O	KHCO ₃	P. Atm	-1,3 V a -1,7 V	CO	2002	[25]
Isaacs et al.	CV modificado	PcM (M = Co, Fe, Ni)	H ₂ O	NaClO ₄	P. Atm	-1,0 V	HCOOH, H ₂ CO	2005	[26]
Zhao et al.	CV modificado	FeTSP, MWCNTs	H ₂ O	Buffer Fosfato	P. Atm, pH 6,9	-1,4 V a -1,6 V	HCOOH	2013	[27]
García et al	ITO modificado	[MTRP] ^{III} (M = Mn, Zn, Ni), [SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	H ₂ O	NaClO ₄	P. Atm, (λ=440 nm)	-0,8 V (oscuridad), -0,6 V (λ=440 nm)	HCOOH, CO, MeOH	2014	[28]
Hernández et al.	CV	[MTSP] ^o (M= Fe, Cu, Zn)	H ₂ O	Buffer Sulfato	P. Atm, pH 2	-1,2 V	CO, HCOOH, H ₂ CO, CH ₄	2006 2008 2010	[29] [30] [31]
Fischer y Prziza	Zn/Pb	----	H ₂ O	----	P = 5 a 50 atm	-----	HCOOH	1914	[13]
Vassiliev et al.	Zn, In, Pb	----	H ₂ O	Varios	P = 0,01 a 25 atm, pH 3 a 7	-0,95 V a -1,65 V	CO, HCOOH	1985	[33]
Halman y Auirian	TiO ₂	----	H ₂ O	Varios	P = 7,5 a 10 atm, (λ=440 nm)	-1,2 V y -1,4 V	HCOOH, H ₂ CO, CH ₃ OH (ácido)	1994	[34]

Autor	Electrodo	Catalizador	Solvente	Electrolito soporte	Condiciones	Potencial	Productos	Año	Referencia
Hara et al.	Zr, Cr, W, Fe, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, C, Si Ag, Au, Zn, In, Sn, Pb, Bi, Cu	-----	H ₂ O	KHCO ₃	P = 1 a 30 atm,	Galvanoesta. -1,34 V a -2,14	HCOOH, CO, Cu (C ₂ H ₄ , CH ₄)	1995	[35]
								1997	[36]
								1999	[37]
									[38]
Sonoyama et al.	Electrodo de difusión de gas de carbón modificado	MTPP (Co, Fe, Ni, Zn, Cu, Mg, Mn)	H ₂ O	KHCO ₃	P = 1 a 20 atm	Galvanoesta. -0,96 V a -1,34 V	CO, HCOOH	1999	[39]
De Jesús-Cardona	Cu	----	H ₂ O	KHCO ₃	P = 2 a 17,2 bar, pH 7,8, T = 0 a 40°C	-1,5 V	CO	2001	[40]
Aydin y Köleli	Pt, Au, ITO modificados	polianilina y polipirrol	MeOH	LiClO ₄	P = 1, 5, 10 y 20 bar,	-0,4 V	HCOOH, H ₂ CO, CH ₃ COOH	2002	[41]
								2004	[42]
Kaneco et al.	Cu	-----	MeOH	CsOH	P = 10 atm T = 273K	-3,5 V	CH ₄ , CO, HCOOH, C ₂ H ₄ , CH ₄	2007	[43]
Scialdone et al.	Grafito	Al ³⁺ (ánodo de sacrificio)	n-metil-pirrolidona	Bu ₄ NBr	P = 0,3 a 20 bar	-1,6 V y -1,7 V	Ácidos derivado de benzofenona y acetofenona,	2006	[44]