



Modificación química de un electrodo de carbón vítreo con meso-tetrafenilporfirina de hierro (III) ($[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPP}]^+$) para estudiar la reducción de dióxido de carbono y la oxidación de ácido fórmico

Wendy Orozco, Yris Martínez*, Ricardo M. Hernández, Carlos Rojas, Enrique Millán

Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,
Universidad de Los Andes, Mérida, 5101, Venezuela.

(*) ymartin@ula.ve

Recibido: 23/08/2013

Revisado: 06/12/2013

Aceptado: 08/12/2013

Resumen

Se reporta la modificación química de un electrodo de carbón vítreo y su uso para el estudio electroquímico del HCOOH y el CO_2 , a fin de establecer relaciones o tendencias asociadas al mecanismo de la reducción del dióxido de carbono. El electrodo de carbón vítreo fue modificado químicamente con la meso-tetrafenilporfirina de hierro (III) ($[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPP}]^+$). La incorporación de la porfirina de hierro sobre la superficie electródica se confirmó por microscopía de barrido electrónico (MBE) y espectroscopía de difracción de rayos X (EDX). La disminución observada en los potenciales de reducción revelan que la modificación química del electrodo de carbón vítreo con la meso-tetrafenilporfirina de hierro (III), favorece ambas reacciones: la oxidación del HCOOH y la reducción del dióxido de carbono. Los productos de la reducción del dióxido de carbono fueron CO y HCOOH, así como el esperado H_2 como producto de la reducción del medio. En el caso de la oxidación del HCOOH la aparición, en los estudios de FTIR *in situ*, de una banda descendente a 2343 cm^{-1} , evidencian la formación del CO_2 .

Palabras clave: Electroreducción de dióxido de carbono; porfirinas de hierro; electrooxidación de moléculas monocarbonadas.

Abstract

The electrochemical study of HCOOH and CO_2 on a chemically modified glassy carbon electrode (GCE) is reported here. The GCE was chemically modified by anchoring a metal porphyrin (Fe(III)-meso-tetrafenilporphyrin) through its metal centre, aiming to gain a deeper sight into the mechanism of the CO_2 electrochemical reduction, assisted by this kind of macrocycles. The incorporation of the metal porphyrin was confirmed by means of electron microscopy and X-ray diffraction spectroscopy. The observed reduction of redox potentials revealed that the chemical modification of the GCE with this metal porphyrin favors both electrochemical reactions: the oxidation of HCOOH and the reduction of CO_2 . Some of the reduction products are CO, HCOOH and the expected H_2 as by-product. In the case of the oxidation of HCOOH, the appearance of an IR band at 2343 cm^{-1} during the *in-situ* FTIR studies indicate the formation of CO_2 .

Keywords: Carbon dioxide electroreduction; iron porphyrins; monocarbonated molecules electrooxidation.

Introducción

La electroreducción del dióxido de carbono ha sido estudiada intensamente en las últimas décadas, fundamentalmente debido al incremento de su concentración en la atmósfera, lo cual causa preocupación en la comunidad científica por el problema de contaminación y calentamiento global¹. En tales estudios se ha hecho énfasis en la posibilidad de obtener sustancias de mayor valor agregado, como son los combustibles hidrocarbonados, a partir de una fuente económica y de fácil acceso como lo es el CO_2 . En general, los principales objetivos de los estudios en la

electroreducción del dióxido de carbono son la disminución de los sobrepotenciales de activación y el incremento de las eficiencias faradaicas. Para alcanzar dichos objetivos, se han estudiado diferentes variables tales como el solvente, el pH, el electrolito soporte, la temperatura y la presión, entre otros, observándose una estrecha relación entre estas variables y los productos formados². Desde un punto de vista mecanístico, la adsorción y permanencia del dióxido de carbono sobre la superficie del electrodo juega un rol preponderante en el proceso de electroreducción; por tal razón, algunos autores³ han estudiado algunos complejos organometálicos, capaces

de activar eficientemente la molécula de dióxido de carbono, anclados a la superficie de los electrodos. Aga y colaboradores⁴ en el estudio de la electroreducción de dióxido de carbono usando electrodos modificados con complejos organometálicos anclados covalentemente; observaron una disminución sustancial de los sobrepotenciales de reducción al compararlos con los resultados obtenidos al usar los correspondientes electrodos metálicos. Entre estos complejos organometálicos los más utilizados han sido las metaloporfirinas; las cuales están asociadas con estructuras fundamentales, como son los controladores de la cadena respiratoria en animales (hemoglobina, mioglobinas), enzimas como peroxidasa y la catalasa y con el proceso fotosintético de las plantas⁵. En estos complejos la donación de electrones sigma de los cuatro átomos de nitrógeno pirrólicos hacia el metal, ubicado en el centro de la estructura, proporciona una alta estabilidad para estados de oxidación atípicos⁶, modificando en consecuencia los potenciales redox del metal y proporcionando estabilidad a productos de oxidoreducción que de otra forma serían extremadamente energéticos⁶. En este tipo de complejos, los metales de la primera serie de transición, son los más usados debido a su tamaño y la posible formación de complejos octaédricos, con la molécula de dióxido de carbono en las posiciones axiales, lo que facilita la reducción de la molécula³. En este sentido, diferentes investigadores^{6,7}, que han estudiado las metaloporfirinas como catalizador en la reacción de electroreducción del dióxido de carbono, en medio homogéneo y heterogéneo, sugieren que el sitio de adsorción/activación de la molécula de dióxido de carbono es efectivamente el centro metálico de la metaloporfirina. En estudios realizados en nuestro laboratorio⁸, empleando una porfirina soluble, (meso-tetrasulfanato de hierro ([Fe(II)TSFP])), se demostró que cataliza la electroreducción de CO₂, pero además, esta metaloporfirina soluble interacciona con los productos de la reducción (CO, HCOOH y CH₂O), favoreciendo la electro-oxidación hasta CO₂.

El ácido fórmico forma parte del grupo de moléculas que actúan como intermediarias en la reducción del dióxido de carbono hasta metanol⁹, además de ser una de las especies más utilizadas en el desarrollo de celdas de combustibles por su valor económico y su alta densidad de energía¹⁰, de manera que, estudiar los procesos redox de esta molécula podría aportar información que permitan aclarar los procesos involucrados en la reducción de dióxido de carbono y los pertinentes a las celdas de combustible.

En este trabajo se reportan los estudios de las propiedades catalíticas de una metaloporfirina de hierro anclada covalentemente a la superficie de un electrodo de carbón vítreo, en la oxidación del ácido fórmico y la reducción del dióxido de carbono.

Parte experimental

Materiales

Todos los reactivos fueron de grado analítico y se utilizaron sin purificación previa, con excepción del benceno, el cual fue refluado en presencia de CaH₂ y posteriormente destilado. Todas las soluciones se prepararon con agua 18 MΩ (Nanopure). Los gases utilizados (N₂, CO₂) fueron de ultra alta pureza (UAP-AGA) y fueron pasados por una trampa con medio electrolítico saturado con el gas. La porfirina utilizada fue cloruro de meso-tetrafenil porfirina de hierro (III) con un 95 % de pureza (Strem Chemicals). La concentración de ácido fórmico utilizada fue de 0,5M. El electrolito soporte para todas las experiencias fue un buffer de H₂SO₄/KHSO₄ 0,1 mol/dm⁻³, a pH 2.

Experimentos electroquímicos

Los estudios voltamétricos se realizaron usando un potenciostato BAS-100 A en una celda de dos compartimientos y tres electrodos; el electrodo de trabajo fue un disco de carbón vítreo de 3 mm de diámetro, pulido a espejo, el electrodo de referencia fue Ag/AgCl (sat KCl) y como contraelectrodo se empleó una malla de platino.

Los estudios espectroelectroquímicos de IR *in-situ* se realizaron en un espectrómetro IR (Perkin Elmer System 2000 FTIR), equipado con un detector MCT (HgCdTe) enfriado con nitrógeno líquido. El espectrómetro fue acoplado a un potenciostato/galvanostato (263 Princeton EG&G). La celda empleada fue de un compartimiento y tres electrodos, con una ventana de selenuro de zinc (ZnSe). El electrodo de trabajo fue un disco de carbón vítreo de 1 cm de diámetro, el de referencia fue de Ag/AgCl y el contraelectrodo fue un hilo de platino. Los espectros se construyeron graficando $\Delta R/R_1$ en función del número de onda; donde R₁ es la intensidad de la radiación reflejada al potencial de referencia (-1,0 V) y ΔR es la diferencia de intensidades reflejadas entre los distintos potenciales y la de referencia.

Las electrólisis potenciostáticas se realizaron usando un potenciostato BAS 100A acoplado a un modulo de potencia BAS PWR-3. La celda electrolítica utilizada fue de dos compartimientos, separados por una membrana de Nafion®, y tres electrodos; el electrodo de trabajo fue una barra de carbón vítreo (3,76 cm de largo y 0,65 cm de diámetro), el contraelectrodo fue una malla de platino y el electrodo de referencia fue Ag/AgCl (saturado con KCl). El compartimiento catódico, que contenía al electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, fue provisto de un agitador magnético y de un puerto para toma de muestras gaseosas; las cuales se analizaron por cromatografía de gases. Los estudios cromatográficos se llevaron a cabo

utilizando un cromatógrafo de gases y un cromatógrafo líquido; ambos Perkin-Elmer (PE). El cromatógrafo de gases (PE Autosystem 900) con un detector de ionización a la llama (FID) y un detector de conductividad térmica (TCD), fue dotado de una columna empacada (Carbosphere 6' x 1/8'). El cromatógrafo líquido de característica modular, contaba con una bomba isocrática LC 250, un horno LC 101, un detector de ultra violeta visible LC 290 (UV-Vis LC 290), fue provisto de una columna Supelco Gel C-610H (30 cm x 7,8 mm).

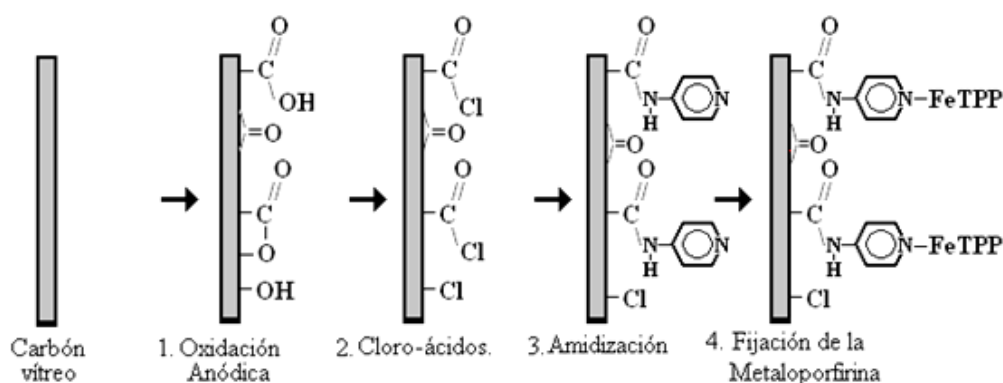
La verificación de los estudios de microscopia electrónica fue llevada a cabo utilizando un microscopio electrónico Hitachi S-2500 acoplado a un detector Noran (Noran de la System Six Company) de energía dispersiva de rayos X (EDX). Para estos estudios se emplearon 5 láminas de

carbón vítreo pulidas a espejo con alúmina de 1,0, 0,3 y 0,05 μm , consecutivamente

Resultados y discusión

Modificación de los electrodos

La modificación de la superficie del electrodo de carbón vítreo (CV) se realizó mediante la metodología propuesta por Atoguchi y col¹¹. Inicialmente el electrodo se pulió a espejo con alúmina 1,0, 0,3 y 0,05 μm ; los restos de alúmina se eliminaron con tres limpiezas sucesivas en un baño ultrasónico por 5 minutos cada una, cambiando el agua cada vez. Posterior a la limpieza, se procedió a su modificación, anclando la metaloporfirina de hierro a través de un proceso de quimisorción, en cuatro pasos según se muestra en el esquema I:



Esquema. I. Modificación de la superficie del electrodo de CV.

lo que se resume en los siguientes pasos:

1. Oxidación de la superficie de carbón vítreo: Al electrodo de trabajo se le aplicó un potencial de 2,5 V vs Ag/AgCl (KCl sat) durante 10 min en un buffer de fosfato a pH 6, con el fin de oxidar la superficie del electrodo, obteniéndose grupos de ácidos carboxílicos.
2. Conversión de los grupos ácidos en cloruros de acilos: Con el objeto de transformar los grupos carboxílicos en grupos cloro-ácidos, los cuales al ser más reactivos facilitan su derivatización. Para lograr esto, se expuso al electrodo ya oxidado en una atmósfera de cloruro de tionilo en reflujo por 1 hora.
3. Amidización de la superficie: El electrodo se sumergió en una solución saturada de 4-aminopiridina en benceno, a temperatura ambiente, durante 2 horas. Mediante este procedimiento se ancla químicamente la 4-aminopiridina a la superficie del electrodo por medio de un enlace amido.
4. Fijación de la metaloporfirina: Finalmente, para anclar la *meso*-tetrafenilporfirina de hierro (III) a la superficie del electrodo, éste se sumergió y se mantuvo en reflujo

en una solución de la metaloporfirina (0,3 mM) disuelta en una mezcla benceno:diclorometano (4:1) durante 1 hora. Una vez terminado el proceso de modificación se lava con abundante acetona para eliminar la metaloporfirina en exceso.

Caracterización de la superficie del electrodo modificado

Microscopía de barrido electrónico (MBE)

Una vez modificada la superficie del electrodo se procedió a realizar su caracterización morfológica mediante MBE; esto permitió observar la superficie del electrodo de carbón vítreo en cada etapa de su modificación, y adicionalmente obtener información sobre la composición química de la superficie del electrodo después de la modificación, con el objeto de confirmar el anclaje de la metaloporfirina.

En los estudios de microscopia se emplearon 5 láminas de carbón vítreo pulidas a espejo; de estas se modificaron cuatro, realizando un seguimiento en cada paso de la modificación (esquema I). Para objeto de comparación todas las microscopias fueron tomadas con el mismo aumento (50 μm). En el inserto se muestra un acercamiento de las mismas con un aumento 5 μm .

La figura 1a, muestra la micrografía del electrodo sin modificar. En ella se observa la superficie del ECV, la cual es una superficie bastante homogénea. En la figura 1b se muestra la micrografía del electrodo de carbón vítreo luego del primer paso de modificación (oxidación de la superficie); en ésta se observa cómo es afectada la morfología original del electrodo, generándose una suerte de picaduras en su superficie. En la figura 1c se muestra la micrografía del electrodo luego de ser modificada con cloruro de tionilo (paso 3 del esquema I); en ella se observa una suerte de fina película compacta resquebrajada. En la figura 1d se muestra la superficie del

electrodo modificada con 4-aminopiridina. En este caso se aprecia un nuevo cambio de la morfología del sistema, en forma de abultamientos o burbujas, algunas visiblemente colapsadas, lo cual sugiere el atrapamiento de especies (HCl) producto de la reacción. La micrografía del electrodo de carbón vítreo modificado con la metaloporfirina se presenta en la figura 1e. En ésta aún se observan los abultamientos o burbujas, aunque en menor grado, y en el acercamiento se puede apreciar que la película es homogénea y uniforme con un crecimiento similar a una alfombra.

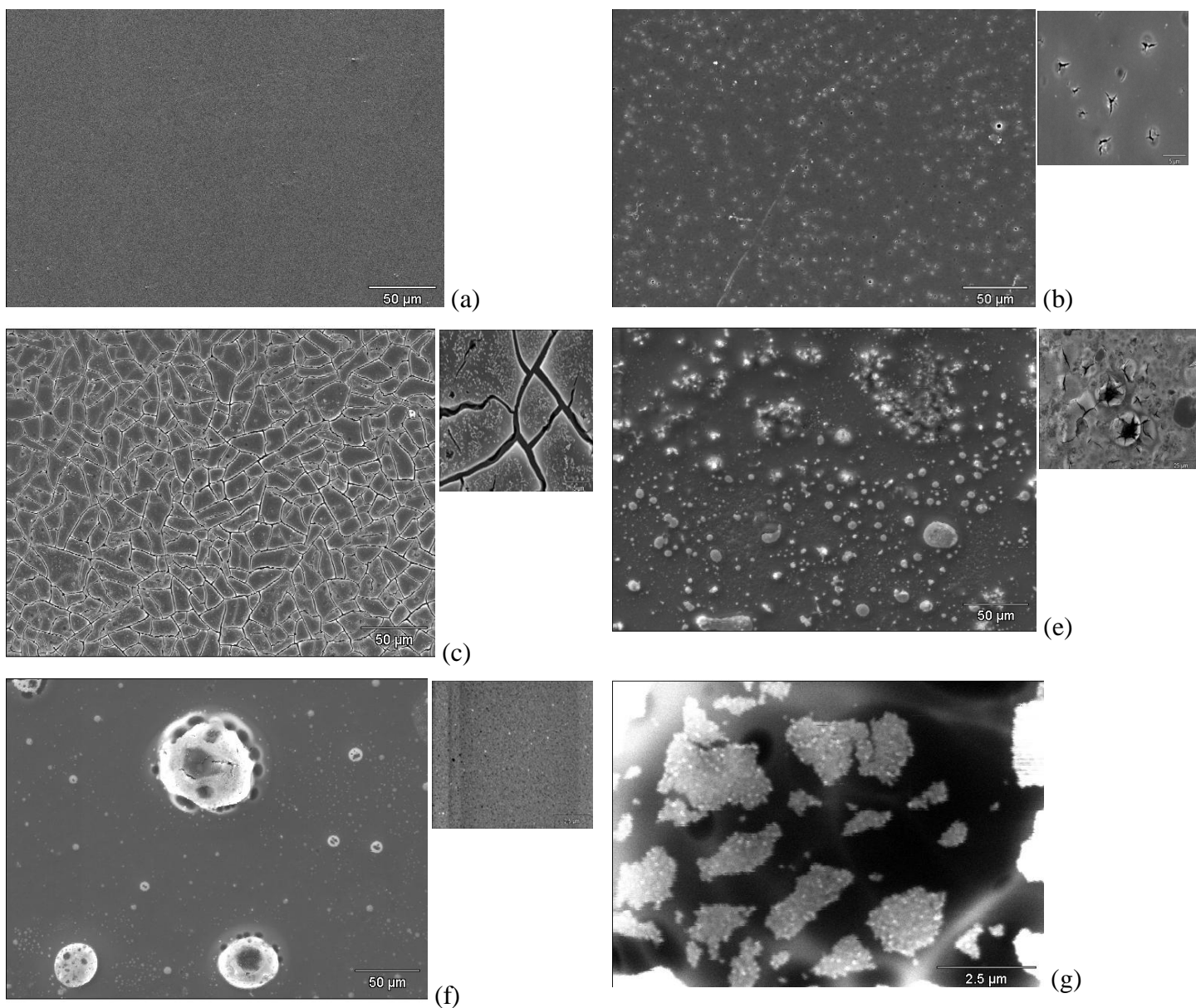


Fig. 1: Micrografías de electrodo de carbón vítreo: a) sin modificar; b) electro-oxidación en un buffer fosfato a pH 6,2; c) tratamiento con cloruro de tionilo; d) tratamiento con 4-aminopiridina. e) incorporación de la metaloporfirina. f) Efecto destructivo del haz de electrones sobre la película. El inserto muestra un acercamiento con aumento de 5 μ m

En todos los casos las superficies modificadas son sensibles al flujo de electrones con el cual es bombardeada en el momento de la adquisición de la imagen; este hecho se evidencia mayormente al intentar realizar mayores magnificaciones, proceso durante el cual se observa, en tiempo real, cómo la misma se va destruyendo (figura 1f).

La determinación de la composición química se realizó empleando EDX. En la figura 2 se observa un espectro EDX donde se confirma la presencia de las distintas especies presentes en la superficie del electrodo doblemente modificado; entre los que se pueden destacar tres picos de poca magnitud atribuidos a la presencia de hierro, lo que indica que el anclaje de la metaloporfirina a la superficie de carbón vítreo fue exitoso. Las otras especies que se determinaron (sodio y fósforo), provienen del electrolito soporte utilizado en el primer paso de la modificación, momento en el que se forman los grupos carbonilo (esquema II), justificando igualmente la presencia de oxígeno. El cloro presente en este análisis proviene de dos fuentes, del segundo paso de modificación, en donde los grupos de ácido carboxílicos son convertidos a cloro-ácidos en presencia de cloruro de tionilo y de la metaloporfirina como tal (cloruro de *meso*-tetrafenilporfirina de hierro (III)).

Estudios Voltamétricos

La figura 3(—) muestra la respuesta voltamétrica del electrodo de carbón vítreo sin modificación, durante el segundo y tercer barrido partiendo de un potencial de -1 V, en buffer de sulfato a pH = 2, a una velocidad de 25 mV/s; en ella no se observan señales con corrientes significativas que puedan interferir en las experiencias a realizar. La ventana de trabajo fue ampliada con el objeto de poder estudiar tanto procesos de oxidación como de reducción (oxidación de moléculas monocarbonadas y reducción de CO₂).

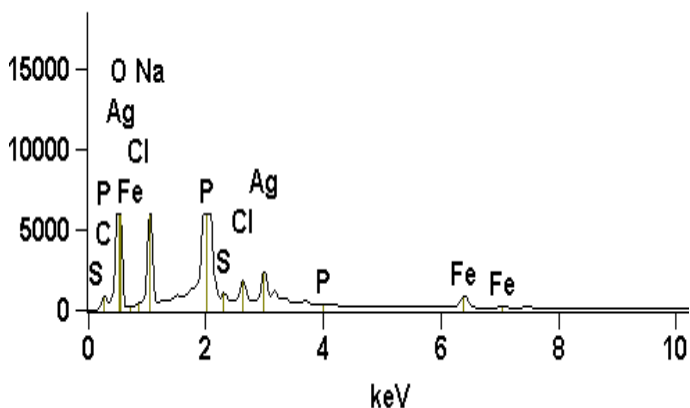


Fig. 2: EDX de la superficie de carbón vítreo modificada con *meso*-tetrafenilporfirina de hierro.

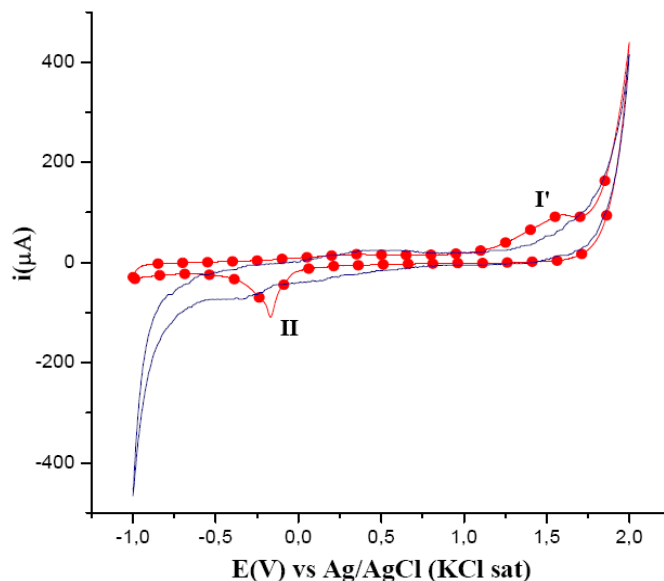


Fig. 3: Voltametría cíclica del electrodo de carbón vítreo antes (—) y después (—•—) de la oxidación anódica de la superficie. Sólo se muestra el ciclo 30, en buffer sulfato pH = 2.

En la misma figura 3 (—•—), se observa la respuesta voltamétrica del electrodo de carbón vítreo después de realizarle el proceso de modificación completa con la porfirina y su subsecuente limpieza; en este caso se observan dos picos, uno de reducción a -0,16 V; (II) y una onda de oxidación a 1,6 V (I'), el primero atribuido a la reducción de especies oxidadas en la superficie del electrodo, y el segundo posiblemente al proceso de corrosión del electrodo a dichos potenciales¹². Estos resultados son confirmación de que la modificación de la superficie es un procedimiento agresivo, el cual afecta, no solo la superficie del electrodo sino cierta extensión en su interior. Evidencia de esto último lo constituye el hecho de que una vez realizada la modificación, devolver el electrodo a su condición original es imposible; aun cuando se emplee un tratamiento muy drástico, como la eliminación completa de la superficie expuesta del electrodo mediante pulitura mecánica, seguida de una limpieza electroquímica, aplicando un potencial de 1,2 V durante 30 segundos en solución acuosa de hidróxido de sodio al 0,5 M.

El electrodo modificado fue sometido a un estudio voltamétrico en diferentes ventanas de potencial a fin de estudiar el comportamiento electroquímico de la capa modificadora y determinar las condiciones adecuadas a los que se deben realizar los experimentos posteriores. Se fijó una velocidad de 25 mV/s a fin de establecer comparaciones con estudios previos⁸ en los cuales se observó a una mejor definición de las curvas voltamperométricas. Inicialmente se trabajó en un amplio intervalo de potencial de -2,0 a 2,0 V (no mostrado), partiendo del potencial de equilibrio y en dirección anódica; sin embargo, la respuesta voltamétrica del

electrodo modificado en esta ventana, mostraba poca estabilidad y definición para la cupla $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$.

La mejor definición de los picos asociados a la cupla $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ (I/I') y a los procesos redox atribuidos a la modificación de la superficie del electrodo fueron observados en el intervalo de potencial de -1,0 a 2,0 V (Figura 4); bajo estas condiciones la superficie modificada del electrodo se mantiene estable y sin deterioro. Este resultado es una limitante para nuestros propósitos, particularmente para los estudios de reducción del CO_2 .

Actividad electrocatalítica del electrodo modificado. (oxidación de ácido fórmico)

Estudios electroquímicos:

Antes de realizar los estudios de oxidación es necesario estabilizar el electrodo para ello se realizan 30 ciclos consecutivos en el medio electrolítico. (Figura 4). Una vez estabilizado el electrodo, se procede a realizar el estudio en ausencia y presencia de ácido fórmico. A un potencial mayor de 1,75 V se observa un incremento de corriente, el cual sugiere la oxidación del ácido fórmico. En el barrido inverso (sentido catódico), el pico I', atribuido a la especie Fe^{+2} (-0,4 V), se mantiene sin cambio aparente, mientras que el pico II (-0,3 V), es afectado por la presencia de ácido fórmico en el medio, desplazándose hacia potenciales más negativos y con una disminución de la corriente. Un comportamiento similar ha sido reportado previamente^{8,22}, estos autores, lo atribuyen a interacciones electrostáticas débiles entre el HCOOH y la porfirina[$\text{Fe}^{(II)}$ TSPF]⁰). Esta interacción posiblemente ocurre entre uno de los oxígenos del HCOOH y átomo metálico de la porfirina formando un aducto o intermediario; análogo a la especie propuesta en los mecanismos de oxidación de grupos carbonilos¹³.

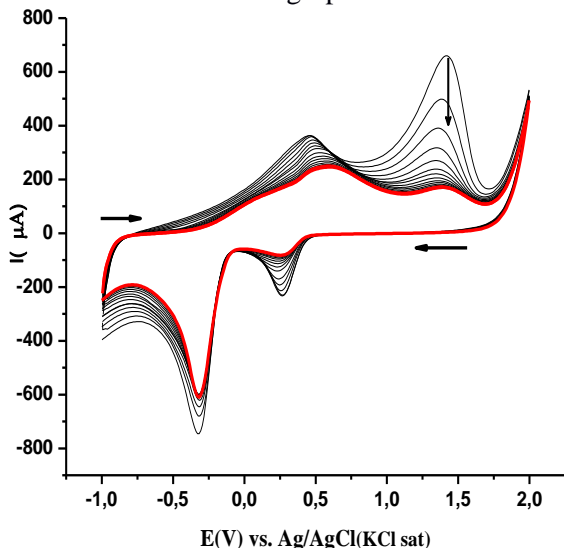


Fig. 4: Estabilización del electrodo modificado luego de 30 ciclos consecutivos. Buffer de sulfato pH 2. Sr 25mV/s

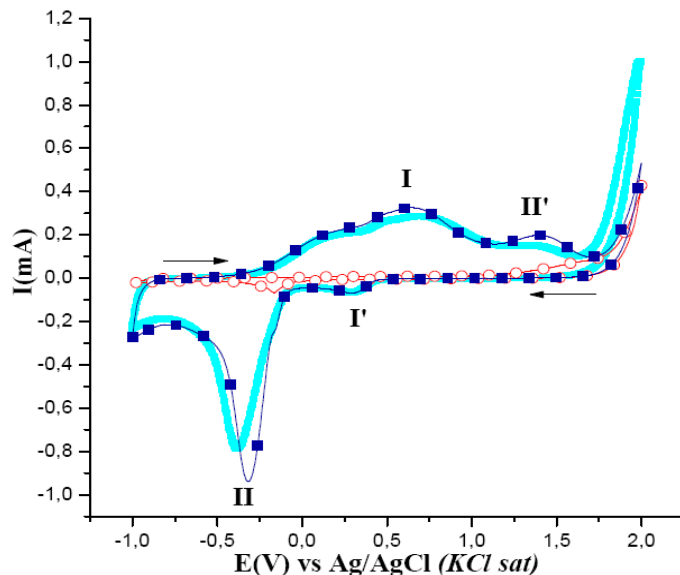


Fig. 5: Comportamiento electroquímico del electrodo modificado en ausencia (—■—) y presencia (—○—) de ácido fórmico 0,5 M en un buffer de sulfato pH 2. Electrodo sin modificación en un buffer de sulfato pH 2 (—○—).Sr 25mV/s

Estudios espectroelectroquímicos

Los experimentos de espectroscopía infrarroja *in situ* se realizaron a fin de identificar los posibles intermediarios y productos de la oxidación del ácido fórmico. Un estudio del medio electrolítico por espectroscopía infrarroja *in situ*, nos permite descartar las señales correspondientes al mismo ya que éste puede sufrir cambios apreciables en el infrarrojo a medida que se varía el potencial del electrodo de trabajo. La figura 6 muestra el espectro FTIR *in situ* del medio electrolítico (buffer de sulfato pH 2). Estos espectros fueron tomados usando un programa de pulso de escalón de potencial cada 100 mV, tomando como espectro de referencia el espectro a -1,0 V.

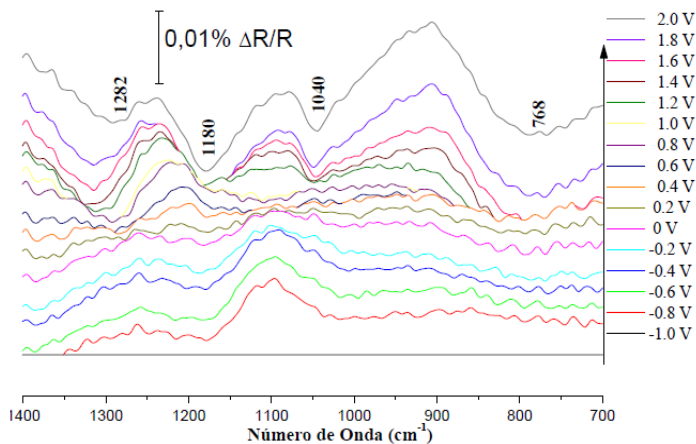


Fig. 6: Espectro FTIR *in situ* del electrodo modificado en un buffer de sulfato pH 2.

En la región de 1400 a 700 cm^{-1} se aprecian las señales correspondientes al medio electrolítico, donde aparecen las bandas características de los iones sulfato-bisulfato (1180 y 1040 cm^{-1})^{14,15}. Estas dos bandas asociadas a los modos de estiramientos del anión bisulfato adsorbido a través de los tres oxígenos desprotonados de esta especie^{16,17}, fueron identificadas en la figura 6. Donde el estiramiento asimétrico se observó a 1180 cm^{-1} en tanto que el estiramiento simétrico se observó a 1040 cm^{-1} . En 1282 cm^{-1} se observa una banda descendente que se desplaza a números de onda mayores a medida que el potencial se va haciendo más positivo, lo que indica la adsorción de la especie sobre la superficie del electrodo. Esta banda está relacionada a sulfatos covalentes (RO_2SO_2), es decir, los iones del electrolito soporte que interaccionan con los distintos grupos R que se encuentran en la superficie del electrodo de carbón vítreo. La presencia de estas especies y su interacción con la superficie del electrodo se confirma por la aparición de una banda descendente bastante amplia entre 830 y 700 cm^{-1} que es asignable a estiramientos $\text{S} - \text{O} - \text{C}$ ¹⁵.

En la figura 7 se muestra el estudio FTIR *in situ* del electrodo modificado en presencia del ácido fórmico ($0,5\text{ M}$), en el se observa una banda ascendente, a 1737 cm^{-1} la cual está asignada a las vibraciones de estiramiento $\text{C}=\text{O}$ del ácido fórmico¹⁸, lo que implica un consumo de dicha especie.

A medida que esto ocurre, se aprecia la aparición de una nueva banda descendente a 2343 cm^{-1} , que evidencia la formación del CO_2 debido al consumo del HCOOH ^{18,19,20}. La intensidad de esta última banda se hace cada vez mayor

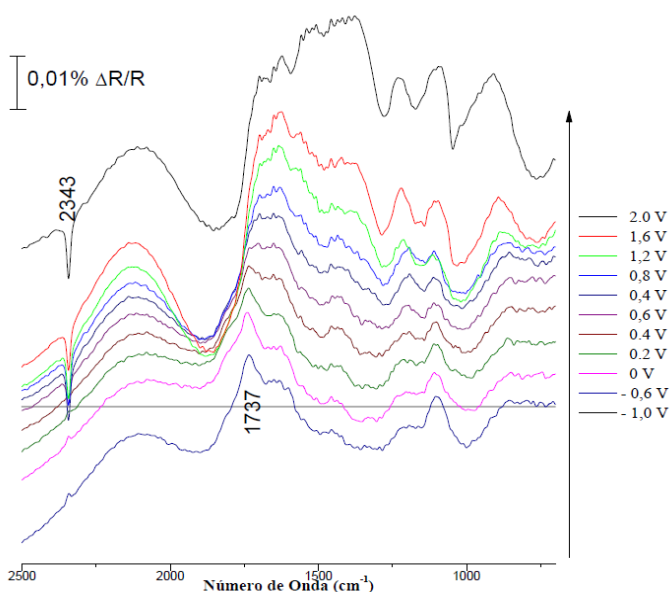


Fig. 7: Espectros de FTIR *in situ* de la superficie del electrodo modificado en solución $0,5\text{ M}$ de ácido fórmico en un buffer de sulfato $\text{pH } 2$

a medida que se incrementa el potencial debido al aumento de la concentración de CO_2 en solución como producto de la reacción de oxidación del ácido fórmico, tal como lo plantea el esquema II.



Esquema II

Cabe destacar que las especies presentes pueden formar diferentes intermediarios, desafortunadamente no se observaron hechos experimentales que corroboraran la existencia de dichas especies.

Actividad electrocatalítica del electrodo modificado. (Reducción de dióxido de carbono)

Estudio electroquímico:

Con el objeto de observar el comportamiento electroquímico del electrodo modificado para el proceso de reducción de CO_2 se trabajó a una ventana de potenciales de $0,0\text{ V}$ a $-1,6\text{ V}$. De igual forma que en los estudios de oxidación, es necesario estabilizar el electrodo mediante un proceso de ciclado (30 ciclos) antes de utilizarlo. (Figura 4). Una vez llevado a cabo dicho proceso, se procedió a realizar el estudio en ausencia y presencia de CO_2 . La figura 8 muestra el primer ciclo de tal estudio; en ella se observa que en presencia de CO_2 , las corrientes catódicas comienzan a aumentar a un potencial 250 mV menos negativo ($-0,8\text{ V}$) que en el sistema en ausencia de dicha molécula; pero además, se observa una onda sobrepuesta al proceso principal, observado en ausencia de CO_2 , lo que indica un nuevo proceso que se atribuye a la electroreducción CO_2 catalizada por la porfirina de hierro fijada químicamente a la superficie del electrodo de carbón vítreo. Este comportamiento similar ya ha sido reportado por T. Atogushi y colaboradores²⁰. Este comportamiento se mantiene durante al menos 30 ciclos.

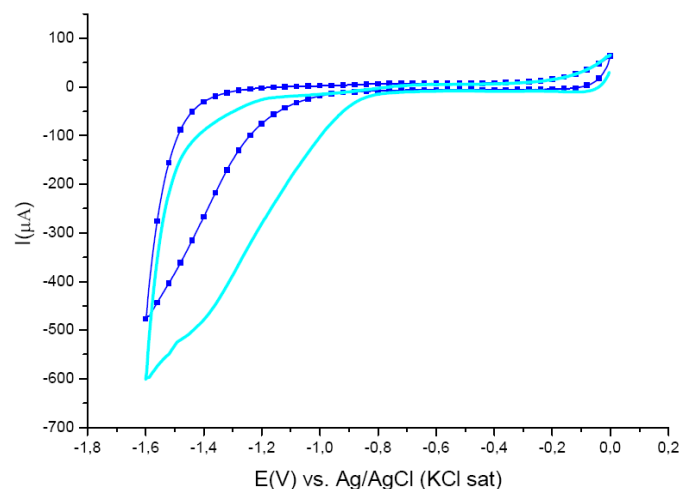


Fig. 8: Comportamiento electroquímico del electrodo modificado en ausencia (—■—) y presencia (—) de CO_2 (10 min) en un buffer de sulfato $\text{pH } 2$ a 25 mV/s .

Estudio espectroelectroquímico:

El estudio espectroelectroquímico por FTIR in situ para el electrodo modificado en presencia de CO_2 se muestra en la figura 9, en ella se observan dos bandas ascendentes (2365 y 2338 cm^{-1}) características del estiramiento asimétrico de la molécula de CO_2 gaseoso²¹, las cuales aumentan a medida que el potencial se va haciendo más negativo, indicando el consumo de esta especie en el sistema y por lo tanto el proceso de reducción de dicha molécula.

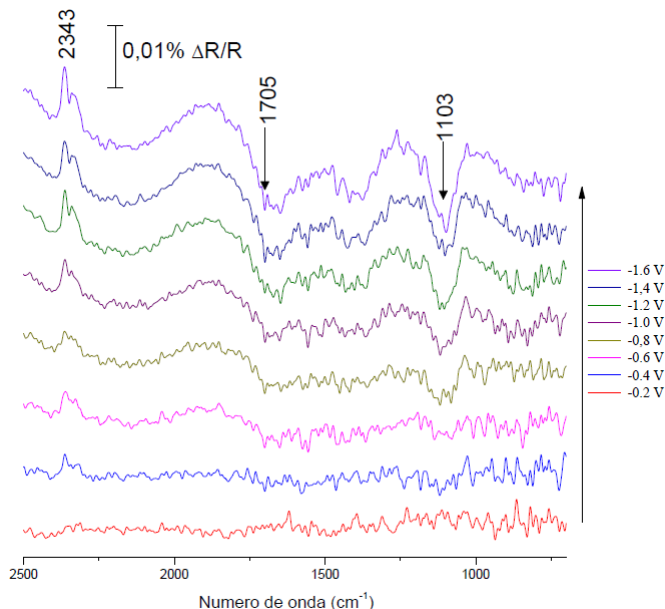


Fig. 9: Espectro FTIR in situ de la superficie del electrodo modificado en CO_2 por 10 min en un buffer de sulfato $\text{pH} = 2$.

Adicionalmente se observa una banda muy pequeña a 1705 cm^{-1} ($-0,6 \text{ V}$) atribuida a los estiramientos $\text{C}=\text{O}$ del ácido fórmico¹⁹; producto de la reducción del CO_2 . Esta banda no se define debido al efecto de descompensación por agua. Entre 1200 y 800 cm^{-1} se esperaba observar dos bandas ascendentes atribuidas a los estiramientos asimétricos y simétricos del bisulfato, 1192 y 1053 cm^{-1} , respectivamente¹⁴, sin embargo, en esta zona solo se observa una banda descendente (1103 cm^{-1}), la cual ha sido atribuida al ácido fórmico²¹, que comienza aparecer a un potencial de $-0,8 \text{ V}$, lo cual concuerda con la banda a 1705 anteriormente observada, para la producción de ácido fórmico.

Electrólisis de dióxido de carbono

Las electrólisis para el proceso de reducción de CO_2 se llevaron a cabo utilizando las condiciones establecidas previamente por Rojas en su trabajo especial de grado²². Utilizando un programa de pulso de potencial, con un ancho de pulso de 500 mseg , una amplitud de 0 a $-1,2 \text{ V}$ aplicado durante 30 minutos.

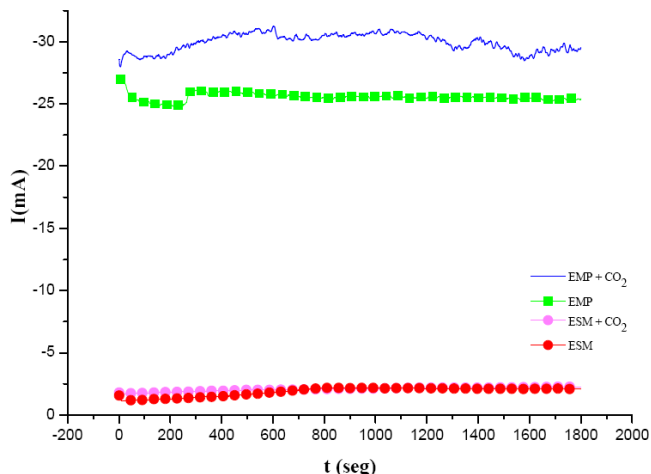


Fig. 10: Electrólisis de la reducción del CO_2 usando el electrodo modificado en presencia (—) y ausencia ($\text{—}\square\text{—}$) de CO_2 ; electrodo sin modificar en ausencia ($\text{—}\bullet\text{—}$) y presencia de CO_2 ($\text{—}\bullet\text{—}$) Buffer de sulfato $\text{pH} = 2$.

El potencial $-1,2 \text{ V}$ aplicado en el programa de pulso fue seleccionado debido a los resultados obtenidos de los estudios espectroelectroquímicos para la reducción de CO_2 , nos indican que a ese potencial, ocurre el mayor consumo de CO_2 ⁸.

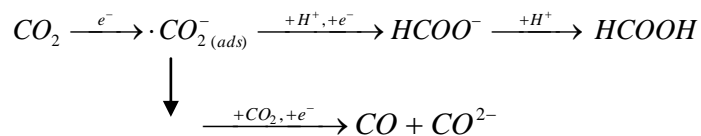
En la figura 10 se presentan las electrólisis llevadas a cabo utilizando el electrodo de CV sin modificar y el electrodo modificado con la porfirina de hierro, en ausencia y presencia de CO_2 . En las electrólisis realizadas utilizando el electrodo sin modificar en ausencia y presencia de CO_2 , no se observa ningún cambio en corriente significativo entre ambas. Sin embargo, al comparar este resultado con el obtenido al utilizar el electrodo modificado en ausencia de CO_2 , se observa un incremento de corriente pronunciado, que se justifican por un aumento en la producción de hidrogeno. Los resultados por cromatografía así lo confirman (Tabla 1). En este sistema predomina exclusivamente la formación de H_2 . Por otro lado, el electrodo modificado en presencia de CO_2 , presenta un ligero incremento en corriente, respecto al anterior, lo que nos indica que el proceso de reducción del CO_2 se está llevando a cabo.

El análisis por cromatografía líquida y de gases de los productos obtenidos en cada una de las electrólisis, se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 1: Productos obtenidos de las electrólisis para el proceso de reducción del CO_2 .

Electrodo sin Modificar (ESM)	Electrodo sin Modificar + CO_2 (ESM+ CO_2)	Electrodo Modificado (EMP)	Electrodo Modif. + CO_2 (EMP+ CO_2)
$\text{H}_2(\text{g})$, $\text{CH}_4(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{HCOOH}(\text{l})$

Analizando en conjunto los resultados obtenidos, podemos decir que la reducción del CO₂ comienza a partir de la aplicación de un potencial de -0,6 V donde se observa la desaparición de la especie (FTIR), formando posiblemente el anión radical $\cdot\text{CO}_2^-$, con pérdida de la linealidad²³, el cual al interactuar con el medio ácido forma el anión formiato (HCOO⁻) y subsecuentemente al ácido fórmico, este último se observó mediante las experiencias de FTIR in situ (1705 y 1138 cm⁻¹). Adicionalmente dicha especie se determinó mediante cromatografía líquida de los productos de electrólisis, donde observamos, además de la producción de HCOOH, H₂ y CO, (los estudios cuantitativos de estas especies están siendo analizados). A partir de estos datos podríamos proponer un esquema, que involucre los siguientes pasos:



Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos se demostró que es posible modificar la superficie de un electrodo de carbón vítreo con una porfirina de hierro a través de un proceso de quimisorción anclando la metaloporfirina de hierro (III).

Los estudios de microscopía electrónica muestran que la película de porfirina de hierro (III) que modifica la superficie del electrodo de carbón vítreo es bastante uniforme y sensible al flujo de haz de electrones del microscopio al ser sometida durante mucho tiempo.

Los estudios electroquímicos y espectroelectroquímicos demuestran que la modificación del carbón vítreo con porfirina de hierro favorece el proceso de oxidación del ácido fórmico a CO₂.

El electrodo modificado químicamente es electroactivo para la reducción del dióxido de carbono, obteniéndose como productos de reducción el CO, H₂ y HCOOH.

Un análisis cuantitativo por cromatografía de gases y HPLC de los resultados de las electrólisis, así, como los estudios electroquímicos del proceso de oxidación del CO y CH₄ (moléculas estas que actúan como intermediarias en la reducción del dióxido de carbono), sobre del electrodo modificado, complementarían los resultados obtenidos en este estudio.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico, Tecnológico y de las Artes de la Universidad de Los Andes (CDCHTA-ULA), por el apoyo financiero a través de

los proyectos: C1310-05-08A, C-1311-05-08-F y C-1325-05-08-F.

Referencias

1. M Scibioh, B Viswanathan. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: A Status Report. **Proceeding of the Indian National Science Academy**, **70A(3)**, 407-462 (2004).
2. M Jitaru, D Lowy, M Toma, B Toma, L Oniciu. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Flat Metallic Cathodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, **27**, 875-889 (1997).
3. J Collin, J Sauvege. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Mediated by Molecular Catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, **93**, 245-268(1989).
4. H Aga, A Aramata, Y Hisaeda. The electroreduction of carbon dioxide by macrocyclic cobalt complexes chemically modified on a glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **437**, 111-118 (1997).
5. A Goldoni. Porphyrins: fascinating molecules with biological significance. **Electtra highlights**, Trieste, 64-65 (2001-2002).
6. M Hammooche, D Lexa, J Savéant, M Momenteau. Catalysis of Electrochemical reduction of Carbon Dioxide by Iron("0") Porphyrins. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **249**, 347-351 (1988).
7. N Sonoyama, M Kirii, T Sakata. Electrochemical reduction of CO₂ at metal-porphyrin supported gas diffusion electrodes under high pressure CO₂. **Electrochemical Communications**, **1**, 213-216 (1999).
8. R Hernández, C Rojas, Y Martínez, O Márquez. Interacción de la Fe(II)-meso-tetrasulfanatoferilporfirina con moléculas monocarbonadas y su relación con la electroreducción de CO₂. **Avances en Química**, **6(3)**, 69-78 (2011).
9. J Jiang, A Kucernak. Nanostructure platinum as an electrocatalyst for the electrooxidation of formic acid. **J. Electroanal. Chem.** **520**, 64-70 (2002).
10. E Batista, G Malpass, A Motheo, T Iwasita. New insight into the pathways of methanol oxidation. **Electrochem. Comm.** **5**, 843-846 (2003).
11. T Atoguchi, A Aramata, A Kazusaka, M Enyo. Electrocatalytic activity of CoII TPP-pyridine complex modified carbon electrode for CO₂ reduction. **J. Electroanal. Chem.** **318**, 309-320 (1991).
12. Y Yang, Z Lin. *In situ* FTIR characterization of the electrooxidation of glassy carbon electrodes. **J. Appl. Electrochem.** **25**, 259-266 (1995).
13. J March. *Advances Organic*, 2ed, Mc Graw-Hill, New York (1977).
14. N Faguy, R Marinkovic, R Adzic. Infrared spectroscopic analysis of anions adsorbed from bisulfate-containing

- solutions on Pt(111) electrodes. **J. Electroanal. Chem.** **407**, 209-218 (1996).
15. G Sócrates; Infrared Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts, 2ed. Wiley. England (1994).
16. N Marinkovic, J Marinkovic, R Adzic. *In situ* spectroscopic investigations of sulfate adsorption at Ag(111) electrode surface. **J. Electroanal. Chem.**, **467**, 291-298 (1999).
17. J Love, P Brooksby, A McQuillan. Infrared spectroelectrochemistry of the oxidation of absolute methanol at a platinum electrode. **J. Electroanal. Chem.**, **464**, 93-100 (1999).
18. A Miki, S Ye, T Senzaki, M Osawa. Surface-enhanced infrared study of catalytic electrooxidation of formaldehyde, methyl formate, and dimethoxymethane on platinum electrodes in acidic solution. **J. Electroanal. Chem.**, **563**, 23-31 (2004)
19. E Batista, G Malpass, A Motheo, T Iwasita; New mechanistic aspects of methanol oxidation. **J. Electroanal. Chem.**, **571**, 273-282 (2004).
20. T Atogushi, A Aramata, A Kazusaka, M Enyo. Cobalt (II)-tetraphenylporphyrin-pyridine complex fixed on a glassy carbon electrode and its prominent activity for reduction of carbon dioxide. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, **3**, 156-157 (1991).
21. Z Zhou, N Tian. *In situ* rapid-scan time resolved microscope FTIR spectroelectrochemistry: study of the dynamic processes of methanol oxidation on a nanostructured Pt electrode. **J. Electroanal. Chem.**, **573**, 111-119 (2004).
22. C Rojas. “Estudios de los Procesos Redox de Moléculas Monocarbonadas Mediadas por Porfirinas de Hierro y su Relación con la Reducción del CO₂”. Trabajo especial de grado, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela (2006).
23. L Fangzhen, Y Manming, W Zhou, J Zhiyu. *In situ* Transmission Difference FTIR Spectroscopic Investigation on Anodic Oxidation of Methanol in Aqueous Solution, **Electrochem. Comm.**, **5**, 276-282 (2003).