



Interacción de la Fe(II)-meso-tetrasulfanatofenilporfirina con moléculas monocarbonadas y su relación con la electroreducción de CO₂

Ricardo M. Hernández*, Carlos Rojas¹, Yris Martínez, Olga Márquez

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

(*) rmhr@ula.ve

Recibido: 27/05/2011

Revisado: 19/11/2011

Aceptado: 22/11/2011

Resumen:

Se reporta el estudio de la actividad catalítica de la meso-tetrasulfanatofenilporfirina de hierro ([Fe^(II)TSFP]^o), para los procesos redox de cuatro moléculas; CO, HCOOH, H₂CO y CO₂. Para los casos de CO y HCOOH, la [Fe^(II)TSFP]^o forma, mediante reacciones químicas acopladas, especies estables que no se oxidan hasta CO₂. Sin embargo, en presencia de formaldehído se producen HCOOH y CO₂. Por otra parte, mediante estudios espectroelectroquímicos, se encontró que el CO₂ se reduce electroquímicamente en dos pasos consecutivos; en el primero a -1200 mV, se sugiere la pérdida de la linealidad de la molécula, y el segundo paso conduce a la formación de una especie tipo formiato, a los -1400 mV. Los productos de la electro-reducción de CO₂ fueron determinados empleando cromatografía de gases y líquida, obteniéndose como productos HCOOH, CO y trazas de otros compuestos hidrocarbonados de cadena corta.

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

Abstract

The study of the electrocatalytic activity of the Fe(II)-*meso*-tetraphenylporphyrin tetrasulphonate ([Fe^(II)TPPS₄]^o), towards the redox processes for CO, HCOOH, H₂CO and CO₂ is reported. The [Fe^(II)TPPS₄]^o seems to form stable species with CO and HCOOH through a coupled chemical reaction, and this species hardly undergoes further oxidation to CO₂. Contrary to this behavior, HCOOH and CO₂ were readily obtained as oxidation products from H₂CO. On the other hand, by means of a spectroelectrochemical study, it was found that CO₂ is electrochemically reduced in two consecutive steps; the first step occurs at about -1200 mV, and is attributed to the loss of linearity of CO₂ molecule, while the second step, at about 1400 mV, would involve its conversion to formate-like species. The products of CO₂ electroreduction were determined by chromatography and include HCOOH, CO and traces of some short chain hydrocarbon species.

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

Introducción

La transformación del CO₂ a sustancias orgánicas es una meta prometedora, ya que, no sólo podría permitir la preparación de compuestos de mayor valor agregado, tales como combustibles a partir de una fuente económica y abundante, sino además, podría constituirse en un medio de reciclaje de una parte del CO₂ atmosférico; que durante las últimas tres décadas ha causado preocupación a la comunidad científica debido al problema de la contaminación ambiental y calentamiento global¹. Por tales razones, la electroreducción del CO₂, se ha estudiado ampliamente, usando electrodos metálicos² y complejos organometálicos; tales como las ftalocianinas y las porfirinas³. Este tipo de complejos han sido

estudiados debido a que ellos pudieran disminuir los sobrepotenciales característicos para la reducción del CO₂⁴. Los metales más usados en este tipo de complejos son los que se encuentran en la primera serie de los elementos de transición, debido principalmente al tamaño que presentan y además a que la mayoría forman complejos octaédricos; lo cual permite que las posiciones axiales de los complejos interactúen con la especie electro-activa, en este caso el dióxido de carbono, facilitando los procesos redox de la molécula³. Por otra parte, los productos obtenidos en la electroreducción de CO₂ dependerán del solvente, del medio electrolítico⁵, de la temperatura, la presión y el pH; así por ejemplo, en el caso de los solventes orgánicos, se obtienen principalmente oxalatos y carbonatos, mientras para el caso

de los medios acuosos, se obtienen principalmente ácido fórmico, metanol e hidrocarburos². La misma tendencia se observa con respecto al pH; cuando estos son básicos, se observan principalmente productos de reducción del dióxido de carbono no hidrogenados, en cambio cuando el pH es ácido, se obtienen especies hidrocarbonadas². Adicionalmente, el medio ácido ayudaría a incrementar la concentración de CO₂⁶; bajo estas condiciones la fracción de CO₂ disuelto es máxima a pH menores de 5, mientras la fracción de HCO₃⁻ y CO₃⁼ disminuye apreciablemente a medida que disminuye el pH. Es claro que, a valores de pH mayores de 4 el CO₂ en forma de HCO₃⁻ ó CO₃⁼ se alejaría del electrodo debido a la repulsión electrostática, disminuyendo la eficiencia del proceso. Esto nos indica que tanto el solvente como el pH son determinantes en los productos obtenidos y el rendimiento de la reacción. Así, si se desean obtener productos hidrocarbonados, las mejores condiciones de reacción son soluciones acuosas ácidas; debido a que estos actúan como fuente del hidrógeno necesario para la formación de este tipo de productos y maximizan la concentración de dióxido de carbono.

En este trabajo se estudió la electroreducción de dióxido de carbono utilizando como catalizador la tetra (p-sulfanato-fenil) porfirina de hierro ([Fe^(II)TSFP]⁰), la cual es soluble en agua, y adicionalmente se usó un medio ácido, con el objeto de contar con una fuente abundante de hidrógeno, la cual es necesaria para la reducción del CO₂ a productos hidrocarbonados. Se estudiaron las interacciones de la [Fe^(II)TSFP]⁰ con algunas moléculas pequeñas, tales como CO, HCOOH y H₂CO, ya que estas son posibles intermediarias en el proceso de electroreducción del dióxido de carbono hasta metanol. La intención es la de establecer la etapa determinante en el proceso de reducción electroquímica del dióxido de carbono y las potencialidades de este tipo de mediadores en la oxidación de moléculas monocarbonadas.

Parte experimental

Materiales

Todos los reactivos fueron de alta pureza y se usaron sin tratamiento previo. Las soluciones fueron preparadas en agua 18 MΩ (Nanopure). Los gases utilizados (N₂, CO₂, CO) fueron de calidad UAP (AGA) y fueron pasados por una trampa con medio electrolítico saturado con el gas. La porfirina usada fue la meso-tetra(p-sulfanato-fenil) porfirina de sodio dodecahidratada 95% (Stream); la cual fue metalizada mediante reacción directa con sulfato de hierro heptahidratado 99% (Merck) durante un día de reacción, obteniéndose la porfirina metalizada ([Fe^(II)TSFP]⁰). El electrolito soporte para todas las experiencias fue un buffer de H₂SO₄/K₂SO₄ 0,1 mol/dm⁻³, pH 2.

Experimentos electroquímicos

Los experimentos voltamperométricos se realizaron usando un potenciostato BAS 100A; y una celda de dos compartimientos. El electrodo de trabajo fue un disco de carbón vítreo pulido a espejo (Tokai GC-20 de 0,65 cm de diámetro); el contraelectrodo fue una malla de platino y el electrodo de referencia fue de Ag/AgCl (sat KCl).

Los experimentos de espectroscopía IR de reflectancia especular *in situ*, se realizaron empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer System 2000 FTIR con un detector MCT (HgCdTe), acoplado a un potenciostato /galvanostato 263 Princeton EG&G; en una celda de un compartimiento, con una ventana de Selenuro de Zinc (ZnSe), transparente a la radiación IR (desde 10000 cm⁻¹ hasta 500 cm⁻¹). El electrodo de trabajo fue un disco de carbón vítreo Tokai GC-20 de 1 cm de diámetro, pulido a espejo; el contraelectrodo fue un alambre de platino y como referencia se empleó un electrodo de Ag/AgCl (sat KCl).

En las electrólisis potenciostáticas se usó un potenciostato BAS 100A acoplado a un modulo de potencia BAS PWR-3. En este caso, la celda electrolítica 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), una malla de platino como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl (sat KCl) como referencia. 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 muestra gaseosas que fueron analizadas por cromatografía de gases. La determinación de los productos de las electrólisis potenciostáticas se realizó utilizando: (a) un cromatógrafo de gases (GC) Perkin Elmer Autosystem 900, con una columna empacada, Carbosphere (6 ft x 1/8"), dotado de un detector de ionización a la llama (FID) y un detector de conductividad térmica (TCD); y (b) un cromatógrafo de líquidos de alta presión (HPLC) Perkin Elmer modular constituido por una bomba isocrática LC 250, un horno LC 101, un detector de ultra violeta visible LC 290 (UV-Vis LC 290) y un detector de índice de refracción LC -30 (RI LC-30), provisto con una columna Supelco Gel C-610H (30 cm x 7,8 mm). Ambos cromatógrafos fueron acoplados a un integrador Peak Simple 302 y este a su vez a un computador Pentium III con el software Peak Simple 2.83. Todas las soluciones fueron inicialmente burbujeadas con nitrógeno durante 10 minutos, con el propósito de evacuar cualquier especie gaseosa en solución.

En los estudios voltamperométricos de la metaloporfirina de hierro en presencia de las cuatro moléculas de prueba por separado, las especies gaseosas se burbujearon por un tiempo de 10 minutos antes de cada experimento, con el fin de saturar la solución de trabajo. En el caso de las

especies líquidas se usó una concentración de 1×10^{-3} mol/dm³, con el propósito de tener concentraciones comparables a la de una solución saturada con CO₂.

Resultados y discusión

[Fe^(II)TSFP]⁰ en presencia de CO

En la figura 1, se muestran las respuestas voltamperométricas de las especies involucradas (CO y [Fe^(II)TSFP]⁰). En presencia de ambas especies se puede observar un desplazamiento de los potenciales de inicio de la descarga de agua a potenciales menos catódicos, en un valor de 450 mV, junto con un aumento de 6 a 10 mA en las intensidades de corrientes; esto sugiere la reducción de alguna especie, probablemente un aducto formado entre el CO y la molécula de [Fe^(II)TSFP]⁰. Esto se evidencia, si se compara la respuesta voltamétrica de la solución de medio electrolítico saturado con CO en ausencia de la [Fe^(II)TSFP]⁰ respecto de las respuestas en presencia de la [Fe^(II)TSFP]⁰. Desafortunadamente, las experiencias de espectro-electroquímica en sentido catódico con la [Fe^(II)TSFP]⁰ en presencia del CO, no mostraron señales que pudiesen evidenciar el proceso de electroreducción del CO; en estas se esperaba la aparición de una banda correspondiente al grupo carbonilo del formaldehído.

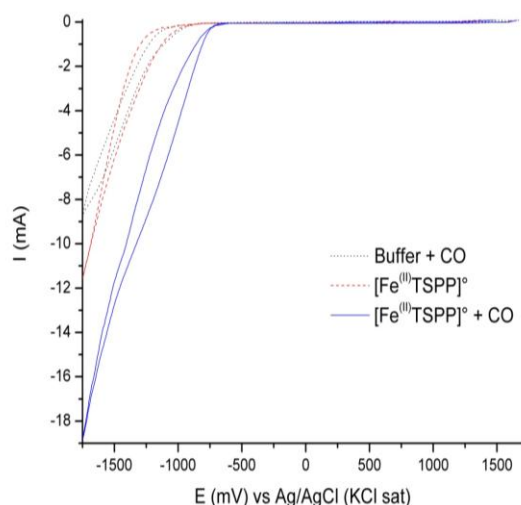


Figura 1: Voltamperometría cíclica sobre un electrodo de carbón vítreo a 100 mV/s del medio electrolítico en presencia de CO (puntos) y de la [Fe^(II)TSFP]⁰ 1×10^{-3} mol/dm³ en presencia de N₂ (línea punteada) y de CO (línea sólida).

Al realizar un acercamiento en la ventana de potencial desde los -600 mV hasta los 1000 mV (figura 2), se observa la cupla redox atribuida al cambio de oxidación del centro metálico (Fe(II)/Fe(III)) inserto en la cavidad porfirínica (ec 1). Interesantemente, cuando la solución está saturada con CO, se puede observar la aparición de un pequeño post-pico a potenciales más anódicos (817 mV), debido a una interacción fuerte entre la [Fe^(II)TSFP]⁰ con el CO⁶, como consecuencia de una reacción química previa

(ec 2); lo que implica la oxidación de un complejo tipo carbonilo de hierro (ec 3)⁶.

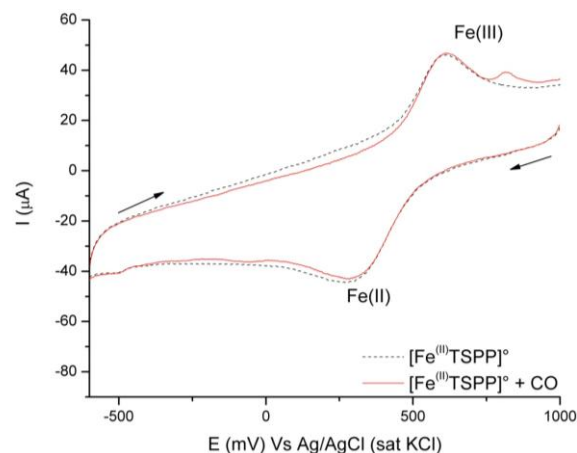
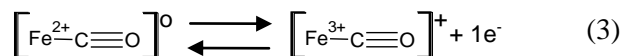
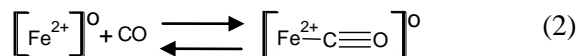
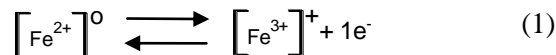


Figura 2: Voltamperometría cíclica sobre un electrodo de carbón vítreo a 100 mV/s de la [Fe^(II)TSFP] 1×10^{-3} mol/dm³ en presencia de CO (línea sólida) y N₂ (línea punteada).

En los experimentos de FTIR *in situ* por reflectancia de la [Fe^(II)TSFP]⁰ en presencia de CO, en barrido anódico (figura 3), se observan algunas bandas que comienzan a evolucionar aproximadamente a los 700 mV: una banda centrada a 1650 cm⁻¹ atribuida a la descompensación por causa de la descarga de agua^{7,8} y un par de bandas negativas en el intervalo de los 1280 hasta los 1050 cm⁻¹; la primera centrada aproximadamente a 1200 cm⁻¹, atribuida al estiramiento S-OH y la segunda atribuida al estiramiento S-O, ambas correspondientes al anión bisulfato, estando relacionadas con la migración de esta especie para satisfacer la condición de electroneutralidad de la solución en la capa fina^{9,10,11}. Adicionalmente se observa una banda muy fina, centrada a los 2343 cm⁻¹, correspondiente al incremento de concentración de CO₂ disuelto en solución^{8,12}. Finalmente, al realizar un examen más detallado se puede observar una banda positiva muy pequeña a 2143 cm⁻¹, que aparece a partir de los 1000 mV, que podría indicar el consumo de CO en solución⁶. Sin embargo, debido a la baja intensidad de la banda, deben realizarse experiencias adicionales que confirmen estas aseveraciones, por lo que no proporcionan suficientes evidencias del proceso de oxidación del monóxido de carbono hasta dióxido de carbono. Por último se observa a partir de los 1600 mV, una banda centrada a 1774 cm⁻¹, que se va ensanchando progresivamente, la cual puede ser

atribuida a grupos carboxilos de diferente naturaleza sobre la superficie del electrodo de carbón.

$[Fe^{(II)}TSFP]^o$ en presencia de HCOOH

La respuesta voltamperométrica de la $[Fe^{(II)}TSFP]^o$, en presencia del HCOOH se muestra en la figura 4. En ella se observa un desplazamiento de los potenciales de inicio de la descarga de agua, unos 571 mV menos negativo, en

comparación con la $[Fe^{(II)}TSFP]^o$ en ausencia del HCOOH. Destaca en la primera voltamperometría la aparición de un pico cercano a los -1500 mV, similar al obtenido cuando sólo el HCOOH está presente; esto sugiere la reducción catalizada del HCOOH, gracias a la presencia de la $[Fe^{(II)}TSFP]$

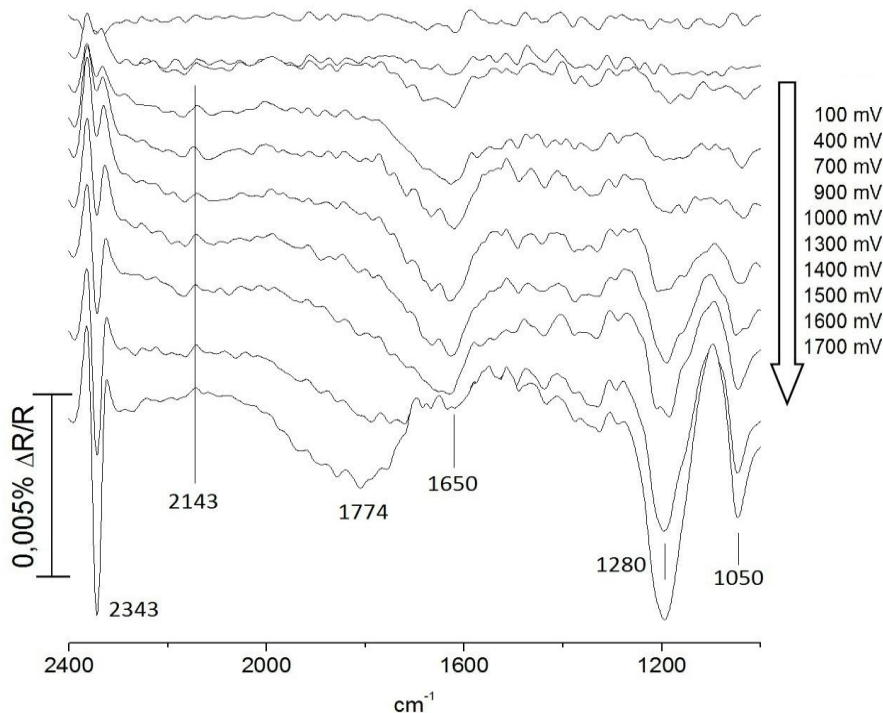


Figura 3: Seguimiento de un barrido anódico por FTIR *in situ* de la $[Fe^{(II)}TSFP]$ en presencia de CO sobre un electrodo de carbón vítreo.

Al igual que en el caso anterior las experiencias de espectroscopía FTIR *in situ* no dieron luces sobre el proceso de reducción en este sistema debido a las dificultades causadas por la descarga de agua.

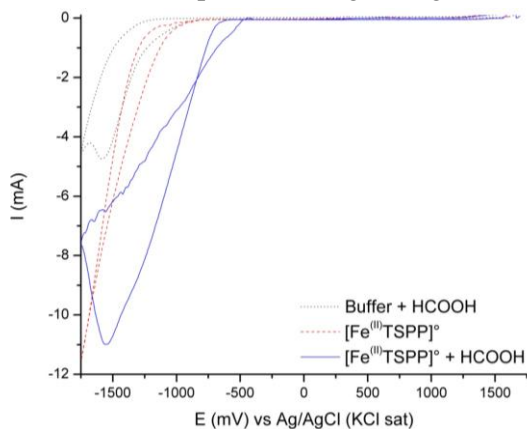


Figura 4: Voltamperometría cíclica sobre un electrodo de carbón vítreo a 100 mV/s del medio electrolítico en presencia de HCOOH (puntos) y de la $[Fe^{(II)}TSFP]^o$ en ausencia de HCOOH (línea punteada) y en presencia de HCOOH (línea sólida)

En la figura 5 se presenta el comportamiento voltamperométrico de la $[Fe^{(II)}TSFP]^o$ en presencia y ausencia del HCOOH, entre -600 y 1000 mV. En ésta figura se observa una pequeña modificación de los potenciales redox de la cupla Fe(II)/Fe(III), debido posiblemente a interacciones electroestáticas débiles entre el HCOOH y la $[Fe^{(II)}TSFP]^o$. Después de la oxidación del centro metálico (ec 1), se presume que la $[Fe^{(III)}TSFP]^+$ ataca al oxígeno del grupo hidroxilo del HCOOH (ec 5), en una reacción química acoplada, posiblemente sufriendo la pérdida de su protón (ec 6). Dicha reacción acoplada justifica la merma de la corriente del pico de reducción de la cupla Fe(II)/Fe(III), en barridos consecutivos.

Es de notar que bajo las condiciones de pH del medio electrolítico el grupo carbonilo del HCOOH deberá estar protonado (ec. 4), de manera similar al intermediario de las reacciones de esterificación de Fischer¹³, con lo cual se justifica que el ataque de la $[Fe^{(III)}TSFP]^+$ ocurra sobre el oxígeno del grupo hidroxilo. Dicha especie se reduce posteriormente a potenciales más catódicos que la cupla

Fe(II)/Fe(III), por lo que se observa un pico de reducción no reversible a -197 mV (ec 7), con la posible liberación de HCOO⁻ para regenerar la [Fe^(II)TSFP]⁰ (ec 8).

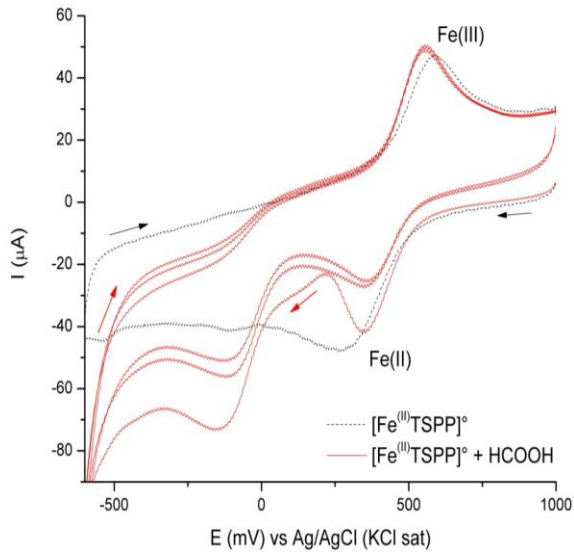


Figura 5: Voltamperometría cíclica sobre un electrodo de carbón vítreo a 100 mV/s de la [Fe^(III)TSFP]⁰ 1x10⁻³ M en ausencia (--) y en presencia de HCOOH (●).

Mediante espectroscopia FTIR *in situ* (figura 6), se observó la aparición de una banda a 2343 cm⁻¹ a 1100 mV, correspondiente al aumento de concentración de CO₂ en solución; dicha banda evoluciona de manera similar a la del sistema con [Fe^(III)TSFP]⁺ en ausencia del ácido fórmico. La evolución de CO₂ en ausencia de las especies estudiadas corresponde a la oxidación de los grupos

funcionales presentes en la superficie del electrodo de carbón vítreo, tal como fue observado a partir de electrólisis del blanco. Este hecho indica que el HCOOH no se oxida hasta dióxido de carbono, lo cual concuerda con la formación de especies estables que no se oxidan.

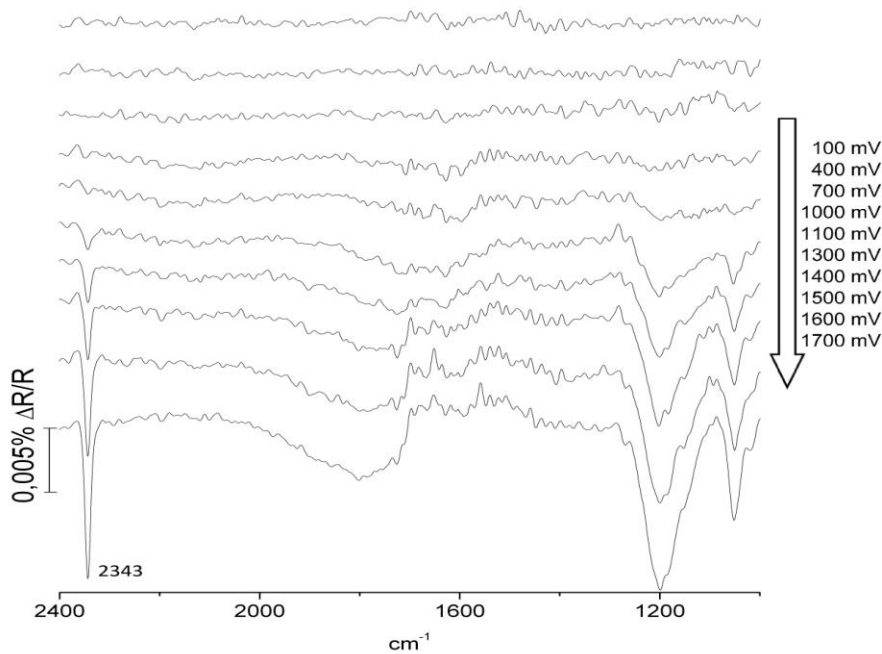
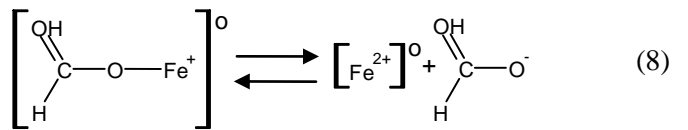
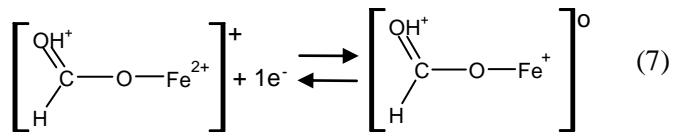
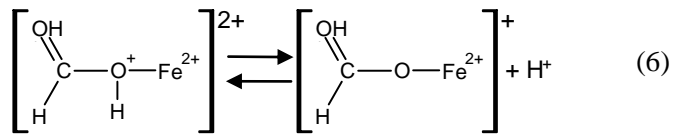
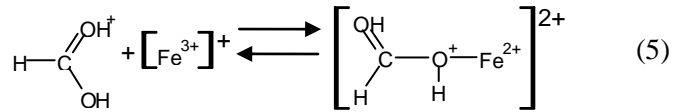
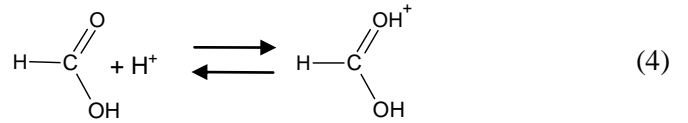
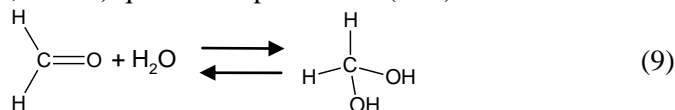


Figura 6: Seguimiento de un barrido anódico por FTIR *in situ* de la [Fe^(III)TSFP] en presencia de HCOOH sobre un electrodo de carbón vítreo

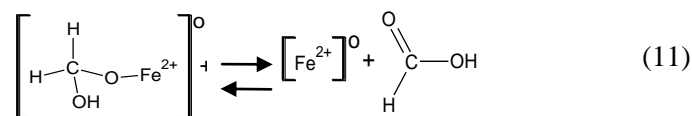
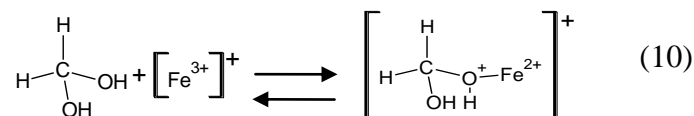
$[Fe^{(II)}TSFP]^o$ en presencia de H_2CO

Se debe tener en cuenta que la forma predominante del H_2CO , en estas condiciones experimentales es el hidrato del formaldehído ($CH_2(OH)_2$), debido a la hidrólisis ($K_{eq} = 2,28 \times 10^3$) que sufre a pH ácido¹⁴ (ec 9).



La figura 7, muestra la respuesta voltamperométrica del medio electrolítico en presencia del $CH_2(OH)_2$, y la $[Fe^{(II)}TSFP]^o$ en ausencia y en presencia del $CH_2(OH)_2$. En el caso específico de la $[Fe^{(II)}TSFP]^o$ en presencia del $CH_2(OH)_2$, se observa un desplazamiento de las corrientes de descarga de agua a potenciales menos catódicos, a7proximadamente 616 mV, junto con un incremento de la corriente y aparición de un pico a -1500 mV, en comparación con los sistemas en ausencia del $CH_2(OH)_2$. Esto sugiere la reducción electroquímica del $CH_2(OH)_2$ asistida por la $[Fe^{(II)}TSFP]^o$. Es menester señalar la similitud entre esta voltamperometría y la obtenida en presencia de $HCOOH$ (figura 4). De nuevo, las experiencias de espectroscopía FTIR *in-situ* no aportaron evidencias para comprender el proceso de reducción del $CH_2(OH)_2$; debido a las dificultades mencionadas anteriormente.

En la figura 8, se observa el comportamiento voltamperométrico de la $[Fe^{(II)}TSFP]^o$ en presencia del $CH_2(OH)_2$, en una ventana de potencial desde -600 mV hasta 1000 mV. En ésta figura se observan pequeñas variaciones de los potenciales redox de la cupla $Fe(II)/Fe(III)$ entre los voltamperogramas; posiblemente debido a las interacciones electroestáticas débiles entre el $CH_2(OH)_2$ y la $[Fe^{(II)}TSFP]^o$. De forma similar al caso del $HCOOH$, después de la oxidación del centro metálico (ec 1), se presume que, la $[Fe^{(III)}TSFP]^+$ ataca un oxígeno del $CH_2(OH)_2$, de manera similar a la adsorción de $CH_2(OH)_2$ sobre una superficie de $PtRu$ ¹⁴(ec 10), con posterior pérdida de un protón, tal como ocurre en la oxidación de los aldehídos en medio ácido¹⁵, ó bien mediante la actuación de la $[Fe^{(II)}TSFP]^o$ como reactivo de Fenton¹⁶. Estas posibles reacciones acopladas justifican la disminución de la corriente de pico de reducción de la cupla $Fe(II)/Fe(III)$, en barridos consecutivos.



Adicionalmente, en los experimentos de FTIR *in situ* (figura 9), se observa la aparición de una banda negativa centrada a 2343 cm^{-1} a partir de los 800 mV, correspondiente al aumento de la concentración de CO_2 en solución. Esto indica que la especie mencionada anteriormente se oxida hasta CO_2 ; este producto, al igual que el $HCOOH$, fueron detectados mediante cromatografía

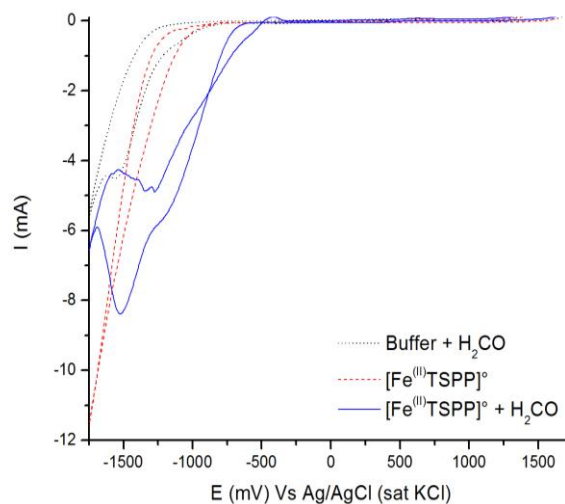


Figura 7: Voltamperometría cíclica sobre un electrodo de carbón vítreo a 100 mV/s del medio electrolítico en presencia de H_2CO (puntos) y de la $[Fe^{(II)}TSFP]$ en presencia de N_2 (línea punteada) y de H_2CO (línea sólida).

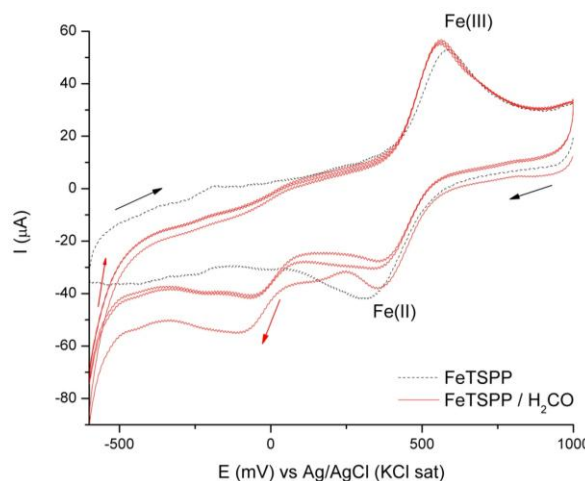


Figura 8: Voltamperometría cíclica sobre un electrodo de carbón vítreo a 100 mV/s de la $[Fe^{(II)}TSFP]^o$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ en ausencia (--) y en presencia de $CH_2(OH)_2$ (●).

de gases y HPLC en las electrólisis realizadas de la $[Fe^{(II)}TSFP]^o$ en presencia del $CH_2(OH)_2$ $0,1 \text{ mol/dm}^3$, a un potencial de 900 mV, con eficiencias faradaicas de 41,68% y 31,51% respectivamente. Por otro lado, la especie formada entre la $[Fe^{(II)}TSFP]^o$ y el $CH_2(OH)_2$ sería lo suficientemente estable para soportar potenciales más

catódicos que la cupla Fe(II)/Fe(III), mostrando un pico de reducción no reversible a -107 mV (ec 11); posiblemente liberando al $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ para regenerar la $[\text{Fe}^{\text{(II)}}\text{TSPF}]^{\circ}$ (ec 12).

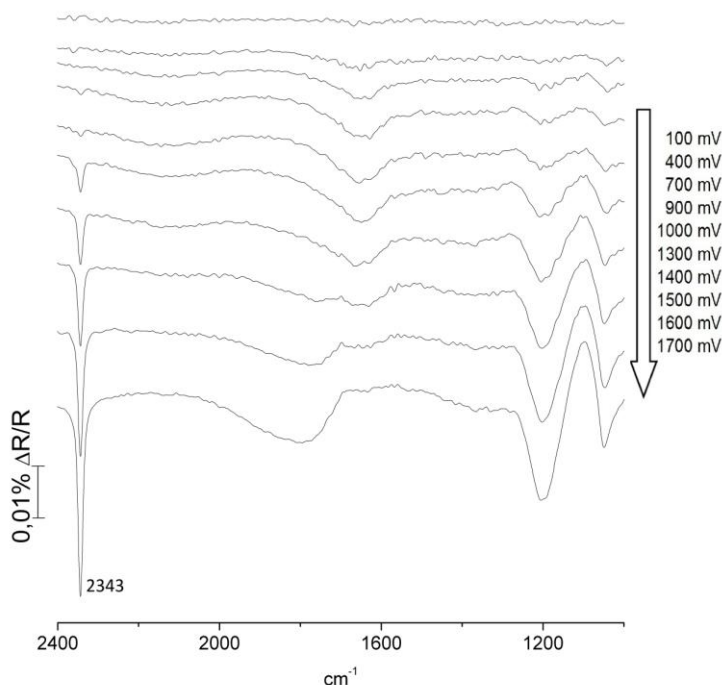
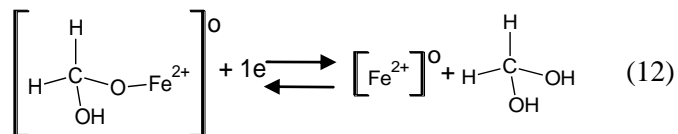


Figura 9: Seguimiento de un barrido anódico por FTIR *in situ* de la $[\text{Fe}^{\text{(II)}}\text{TSPF}]$ en presencia de $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ sobre un electrodo de carbón vítreo.

Cabe destacar que las tendencias observadas son contrarias a las esperadas; es decir, la oxidación del HCOOH sería mucho más rápida que la del $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, debido a que el primero posee un estado de oxidación mayor al del $\text{CH}_2(\text{OH})_2$. En estas experiencias los resultados se deben principalmente a que las especies iniciales (HCOOH , $\text{CH}_2(\text{OH})_2$) sufren cambios químicos (ecs 4 y 9) que dan lugar a especies con características diferentes antes del proceso de oxidación. Dicha tendencia se ilustra en la figura 10, donde se observa la evolución de la banda de CO_2 en solución, respecto al potencial aplicado; es claro que la banda evoluciona más rápidamente para el $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ que para el HCOOH , lo que se podría atribuir a las diferencias estructurales y de densidad de cargas de los aductos formados (ver ecuaciones 5 y 10) entre las moléculas de prueba y la $[\text{Fe}^{\text{(II)}}\text{TSPF}]^{\circ}$.

$[\text{Fe}^{\text{(II)}}\text{TSPF}]^{\circ}$ en presencia de CO_2 :

Finalmente la actividad electrocatalítica de la $[\text{Fe}^{\text{(II)}}\text{TSPF}]^{\circ}$ en presencia de CO_2 fue estudiada mediante voltamperometría cíclica. En la figura 11 se muestra la respuesta voltamperométrica correspondiente. En los estudios voltamperométricos en la ventana de potencial desde -600 mV hasta 1000mV (figura 12), no se observan modificaciones en los potenciales de picos de la cupla

Fe(II)/Fe(III). Sin embargo, se puede observar la disminución del pico de reducción de la cupla de hierro durante barridos sucesivos, lo cual sugiere algún tipo de reacción acoplada de reducción de la $[\text{Fe}^{\text{(III)}}\text{TSPF}]^+$, posiblemente debido a la formación de productos de la reducción del CO_2 que interactúan con la porfirina.

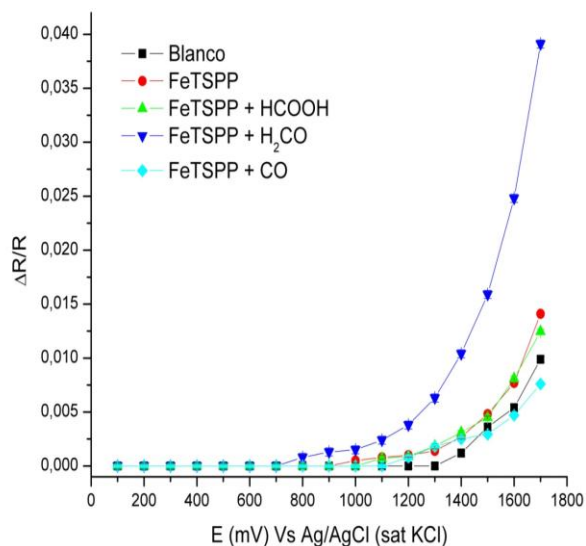


Figura 10: Intensidad de la banda de CO_2 en solución (2343 cm^{-1}), para la oxidación de las moléculas monocarbonadas en función del potencial aplicado.

Esto estaría de acuerdo con lo observado en las experiencias de oxidación de formaldehído y ácido fórmico en presencia de la $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TSFP}]^{\circ}$.

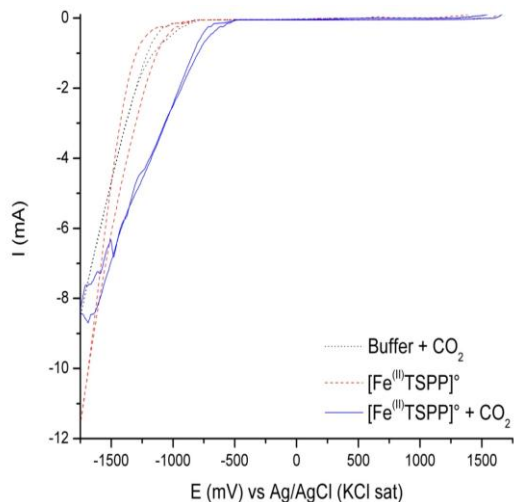


Figura 11: Voltamperometría cíclica sobre un electrodo de carbón vítreo a 100 mV/s del medio electrolítico en presencia de CO₂ (puntos) y de la $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TSFP}]^{\circ}$ en presencia de N₂ (línea punteada) y de CO₂ (línea sólida).

A potenciales catódicos se puede observar un desplazamiento del inicio de las corrientes de evolución de hidrógeno, en un valor de 496 mV, hacia potenciales menos negativos que el potencial de umbral de la evolución de hidrógeno en ausencia de CO₂ (ver figura 11), lo que sugiere el proceso de reducción del CO₂. Dicha reducción se confirmó mediante experiencias de electrólisis a -1200 mV; en la que se determinaron, mediante cromatografía HPLC y de gases; CH₄, CO, HCOOH y H₂CO; con eficiencias faradaicas de 2,7%, 27,6%, 12,6% y trazas respectivamente.

En los experimentos de FTIR *in situ* (figura 13) se observan dos bandas positivas, centradas a 2360 cm⁻¹ y 2332 cm⁻¹, que corresponden al consumo de CO₂ gaseoso. Con el objeto de comprobar el consumo de CO₂ en solución, se realizaron los espectros FTIR *in situ* empleando el modo de normalización de espectros con referencia dinámica¹⁷ (NERD). Este modo de normalización emplea como referencia de normalización el espectro inmediato anterior, con el objeto de observar las diferencias entre espectros consecutivos. En la figura 14 se observa un cambio del patrón de las bandas del CO₂, a partir de los -1100 mV, con la aparición de una banda positiva a 2343 cm⁻¹, la cual indica el consumo de dicha especie en solución y que se asocia con la pérdida de linealidad de la molécula (que resulta ser irreversible)¹⁸, como consecuencia de la reducción del CO₂ debido al ataque de la especie $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{-TSFP}]^{\circ}$, en el cual el hierro se

encuentra coordinado en modo $\eta^2\text{-CO}_2$ ⁵, compartiendo con el oxígeno y el carbono tres electrones (ec 13).

A potenciales más catódicos se observa la aparición de una banda a 1400 cm⁻¹, a partir de los -1400 mV, asignada a la vibración asimétrica del grupo O-C-O^{8,12,13}, lo que sugiere un cambio de coordinación del CO₂ con el hierro, desde el modo $\eta^2\text{-CO}_2$ al modo $\eta^1\text{-CO}_2$, siendo este último el más estable⁵, formando una especie tipo formiato enlazado a la $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{TSFP}]^{\circ}$ (ec 14), y posiblemente estabilizado por una forma resonante⁵, la cual podría sufrir una protonación, para producir HCOOH, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-TSFP}]^{\circ}$ y agua¹⁹ (ec 15). Por otra parte, a estos potenciales catódicos, también ocurre la reducción del centro metálico (Fe²⁺) de la $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TSFP}]^{\circ}$ al estado metálico (Fe⁰), causando su desmetalización; la cual es asistida por el medio ácido²⁰ (ec 16), desactivando al catalizador.

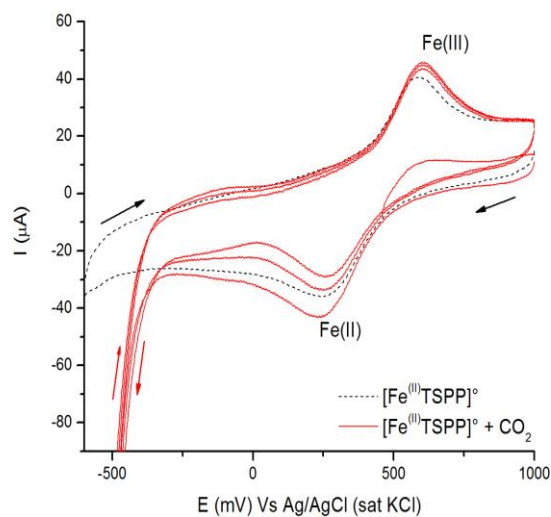
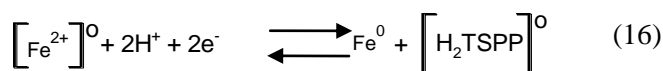
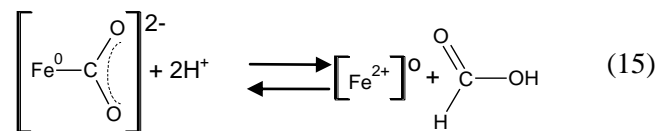
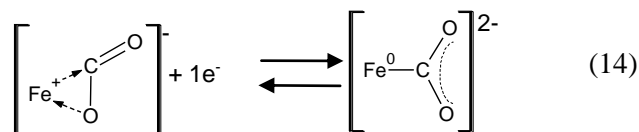
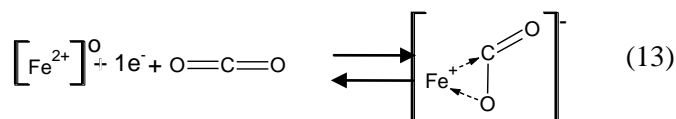


Figura 12: Acercamiento de la voltamperometría cíclica (-1700 hasta 1700 mV) sobre un electrodo de carbón vítreo a 100 mV/s de la $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TSFP}]^{\circ}$ en presencia (●) y en ausencia (--) de CO₂.



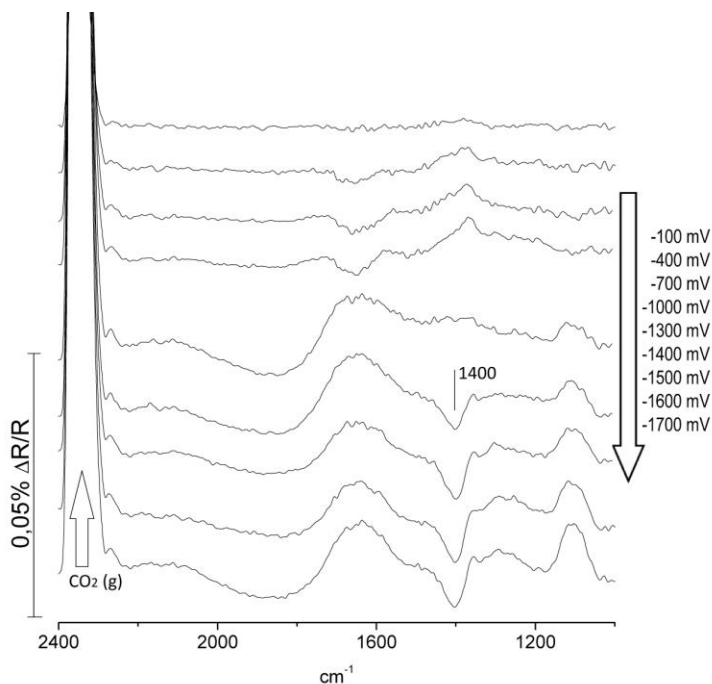


Figura 13: Seguimiento de un barrido catódico por FTIR *in situ* de la $[\text{Fe}^{\text{(II)}}\text{TSFP}]^{\circ} 1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^{-3}$ en presencia de CO_2 sobre un electrodo de carbón vítreo.

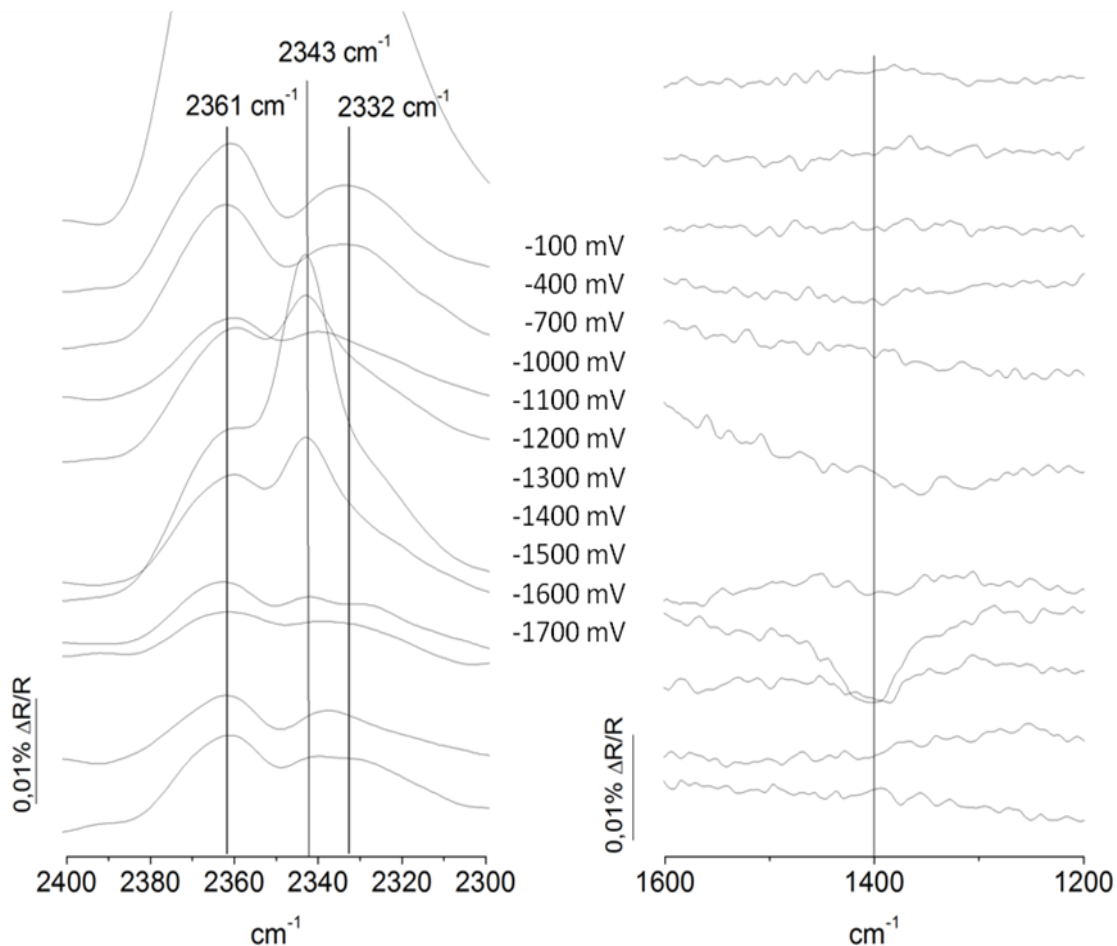


Figura 14: Acercamiento de las zonas de interés del barrido catódico por FTIR (NERD) *in situ* de la $[\text{Fe}^{\text{(II)}}\text{TSFP}]^{\circ} 1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^{-3}$ en presencia de CO_2 sobre un electrodo de carbón vítreo.

Conclusiones

Se observó que la $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TSFP}]^{\circ}$ interacciona con el CO y el HCOOH; los cuales probablemente sufren reacciones químicas acopladas formando especies que se estabilizan, por lo que el proceso de oxidación de dichas moléculas escasamente sucede. En el caso específico del $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, se observó que la interacción con la $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TSFP}]^{\circ}$ facilita el proceso de oxidación del mismo, obteniéndose como productos el HCOOH y el CO_2 . Esta diferencia de comportamiento, entre el HCOOH y el H_2CO , se atribuye a las condiciones de pH del sistema y a las diferencias estructurales y de densidad de carga de los aductos sugeridos.

En todos los casos la presencia de la $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TSFP}]^{\circ}$, favorece la electroreducción de las moléculas de prueba. En el caso específico del CO_2 se determinó que la $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TSFP}]^{\circ}$ actúa como catalizador de la electroreducción de dicha molécula, lo cual se puede afirmar gracias a las experiencias de FTIR *in situ* en barrido catódico; que sugieren que este proceso ocurre en dos etapas: una inicial de reducción de CO_2 con pérdida de la linealidad de la molécula al coordinarse con el Fe(I) de la porfirina reducida; y otra en la cual la especie de CO_2 reducida ($[\text{Fe}(\text{I})\text{-CO}_2]^{-}$) sufre una nueva reducción formando una especie formiato (1400cm^{-1}); la cual al protonarse forma ácido fórmico. En las electrólisis a potencial constante se encontraron como productos de reducción CH_4 , HCOOH, CO y H_2CO .

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer 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. **J. Appl. Electrochem.**, **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. M Hammooche, D Lexa, J Savéant, M Momenteau. Catalysis of Electrochemical reduction of Carbon Dioxide by Iron (0) Porphyrins. **J. Electroanal. Chem.**, **249**, 347-351 (1988).
5. C Creutz en "Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide", B. P. Sullivan (Ed), Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam (Netherlands), Chapter 2, pag. 22-28 (1983).
6. L Bottomley, L Olson, K Kadish en "Electrochemical and Spectrochemical Studies of Biological Redox Components", K. Kadish (Ed), American Chemical Society, Washington (USA), Chapter 13, pag 136 (1982).
7. B Bernad, C Lamy en "Infrared Reflectance Spectroscopy en Spectro-electrochemistry. Theory and Practice", R. J. Gale (Ed), Plenum Press, New York (USA), Chapter 5, pag 234-235 (1988).
8. R Hernández, M Kalaji. Use of Isotopically Labeled Compounds for the In Situ IR Study of the Electroreduction of CO_2 in Aqueous Hydrogencarbonate and Buffered Phosphate Solutions. **J. Chemical Society, Faraday Transaction**, **92** (1996), 3957-3962.
9. N Marinkovic, J Marinkovic, R Adzic. *in situ* Spectroscopic Investigation of Sulfate Adsorption at the Ag(111) Electrode Surface. **J. Electroanal. Chemistry**, **467**, 291-298 (1999).
10. Y Manming, L Kun, J Zhiyu. Electrochemical Oxidation of Thiourea Studied by Use of *in situ* FTIR Spectroscopy. **J. Electroanal. Chemistry**, **408**, 225-229 (1996).
11. A Bewick, S Pons en "Advances in Infrared and Raman Spectroscopy", Volumen 12, R. J. Clark y R. E. Hester (Ed), Wiley Heyden, New York (USA), Chapter 1, pag 35 (1985).
12. E Batista, G Malpass, A Motheo, T Iwasita, New Mechanistic Aspects of Methanol Oxidation. **J. Electroanal. Chemistry**, **571**, 273-282 (2004).
13. F Carey en "Organic Chemistry", McGraw-Hill, Boston (USA), Chapter 15, pag 593-596 (2000).
14. R de Lima, M Massafra, E Batista, T Iwasita. Catalysis of Formaldehyde Oxidation by Electrodeposits of PtRu. **J. Electroanal. Chemistry**, **571**, 142-148 (2007).
15. J March en "Advance Organic Chemistry", McGraw-Hill (USA), Chapter 14, pag 640-644 (1977).
16. K Barbusiński. Fenton Reaction - Controversy Concerning the Chemistry. **Ecolog. Chem. Eng.** **16**(3), 347-358 (2009).
17. R. Hernández. Spectroelectrochemical and Theoretical Studies of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. Tesis Doctoral, University of Wales, Bangor (UK), Chapter 2, pag 33-64 (1998).
18. 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).
19. I Bhugun, D Lexa, J Savéant, Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Iron (0) Porphyrins: Synergistic Effect of Weak Bronsted Acids. **J. Am. Chem. Soc.**, **118**(7), 1769-1776 (1996).
20. K Welter, E Salazar, Y Balladores, O Márquez, J Márquez, Y Martínez, Electrochemical Removal of Metals from Crude Oil Samples. **Fuel Processing Technology**, **90** (2009) 212-221.