

# ESTUDIO DE CATALIZADORES METALOCORRÓLICOS PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE AGUA

Charadia, Sara.

Departamento de Física- Estudiante de Licenciatura en Biotecnología- FBCB- UNL

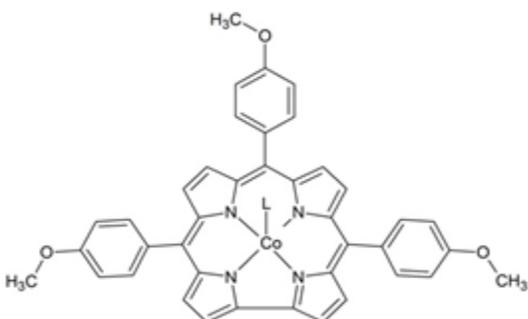
Área temática: Ciencias Biológicas

Sub-área: Biotecnología

## INTRODUCCIÓN

La creciente demanda energética mundial vinculada al aumento poblacional y al desarrollo económico, hace necesario explorar nuevas fuentes renovables de energía. El hidrógeno ( $H_2$ ) producido a partir de la hidrólisis de agua representa una fuente ideal de energía debido a que es un combustible limpio, que al utilizarse genera como producto nuevamente agua.

La reacción de desdoblamiento de agua involucra dos semirreacciones: oxidación de agua ( $H_2O$ ) para producir oxígeno ( $O_2$ ) y protones ( $H^+$ ); y reducción de  $H^+$  para producir  $H_2$ , siendo la primera de estas reacciones, de oxidación, termodinámica y cinéticamente mucho más demandante que la segunda. A  $pH = 0$



**Figura 1:** Estructura química del metalocorrol de Cobalto(tris-4-metoxifenil) corrol (CoMeOco)

Si bien ambas reacciones deben ser catalizadas para generar  $H_2$  en forma eficiente, la reacción de oxidación de agua es la más exigente de las etapas para que la producción sea energética y económicamente práctica.

Nuestro trabajo se centra en el estudio de corrolatos de cobalto como catalizadores de oxidación de  $H_2O$ , y en este trabajo describiremos resultados preliminares centrados en Co(5,10,15-tris(p-metoxifenil)corrol) (CoMeOco, Figura 1).

## OBJETIVOS

El objetivo general es estudiar un corrolato metálico (CoMeOco) como catalizador para oxidación de  $H_2O$  a  $O_2$ . Para esto nos proponemos como objetivos particulares:

- Sintetizar y purificar el compuesto CoMeOco
- Desarrollar electrodos apropiados para estudiar sus propiedades electroquímicas
- Realizar mediciones electroquímicas de CoMeOco en solución orgánica y acuosa.

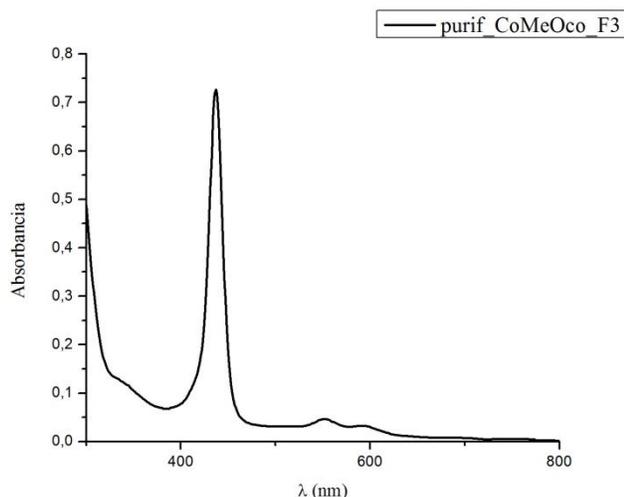
## METODOLOGÍA

### Purificación de metalocorroles

Inicialmente se purificó CoMeOco previamente sintetizado en el grupo, mediante cromatografía en columna de silica-gel. El compuesto eluyó con una mezcla diclorometano/ciclohexano (2:1), luego 3:1 y luego diclorometano/ciclohexano/metanol (3:1:0.02). A las fracciones obtenidas se les realizó un espectro UV-visible (fig. 2) y luego, fueron concentradas por destilación a presión reducida.

### Construcción de electrodos de pasta de grafito

La evaluación electroquímica del comportamiento de CoMeOco se realizó por voltametría cíclica utilizando un potenciostato Teq4. La técnica de voltametría cíclica consiste en variar el potencial entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (sat), y registrar la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y un contraelectrodo. Se pueden utilizar distintos tipos de electrodos de trabajo (platino, oro, grafito pirolítico, carbón vítreo, entre otros), los cuales pueden ser más apropiados para distintos tipos de muestras. En primer lugar utilizamos un electrodo de platino (Pt), sobre el cual depositamos el corrol por evaporación de una solución de este en diclorometano. La voltametría cíclica del electrodo limpio y con el corrol adsorbido, en solución acuosa de KCl 0.1 M, se muestran en la Figura 3.



**Figura 2:** Espectro UV-visible de las fracciones obtenidas. Se observa el pico característico de los corroles (banda de Soret) a una longitud de onda de 433 nm.

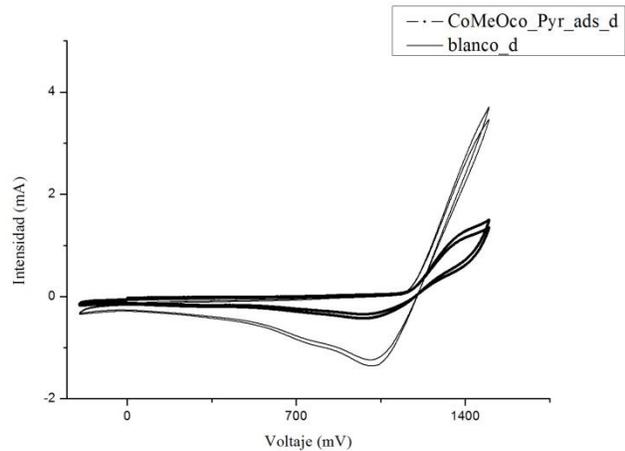
Finalmente, se resolvió fabricar electrodos de composite de grafito con una mezcla de grafito en polvo (Merck, tamaño de partícula menor a 50  $\mu\text{m}$ ) y una resina epoxi comercial (Poxipol). La mezcla se presionó dentro de un tubo de vidrio o plástico como soporte, y se utilizó un alambre de cobre para hacer la conexión eléctrica. Se probaron diferentes combinaciones de las proporciones de grafito y Poxipol y de los componentes del Poxipol (Resina epoxi y catalizador (E/C)): 50% grafito - 50% poxipol; 60% grafito - 40% poxipol; 70% grafito - 30% poxipol, todos con relación 1:1 E/C; 70% grafito - 30% poxipol con 2:1 d E/C y 70% grafito- 30% poxipol con 3:1 E/C.

La mezcla de los componentes se realizó manualmente con una espátula, utilizando etanol para facilitar la homogeneización. Los electrodos fabricados fueron curados a distintos tiempos y temperaturas: uno a tres días a temperatura ambiente o un día a 40  $^{\circ}\text{C}$ , o un día a 40  $^{\circ}\text{C}$  seguido de tres días a 60  $^{\circ}\text{C}$ .

## RESULTADOS

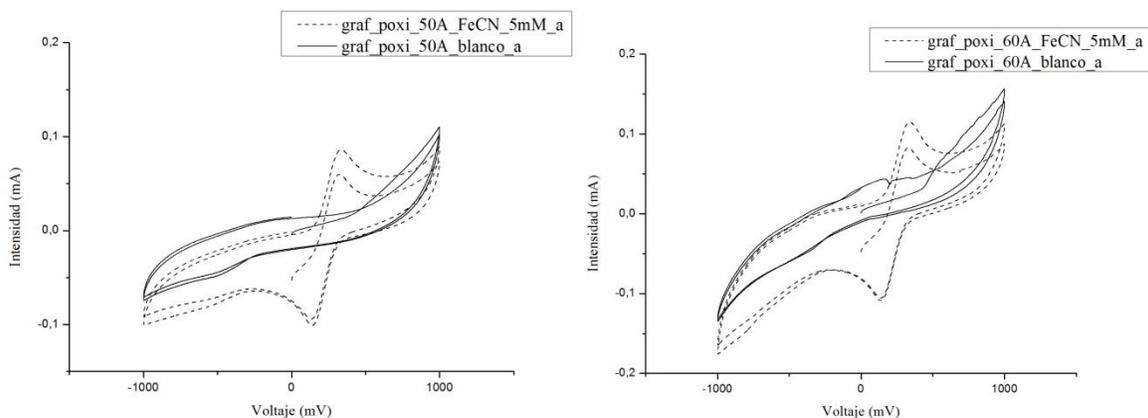
En la Figura 2 se muestra el espectro UV-visible de CoMeOco previamente purificado, el cual presenta una banda de Soret característica a 433 nm y bandas Q a 552 nm y a 591 nm.

Los resultados de esta voltametría cíclica muestran que la corriente de oxidación del electrodo de platino limpio (blanco) era mayor a la del electrodo con el corrol depositado (CoMeOco\_Pyr\_ads). Esto se debe a que la capa de corrol actúa como un aislante de la superficie del electrodo, disminuyendo su área efectiva, pero no se observó una respuesta electroquímica específica del corrol. Por lo tanto exploramos la fabricación de un tipo diferente de electrodos, los llamados electrodos de composite de grafito, los cuales son una alternativa económica a los comunmente usados electrodos de carbón vítreo.

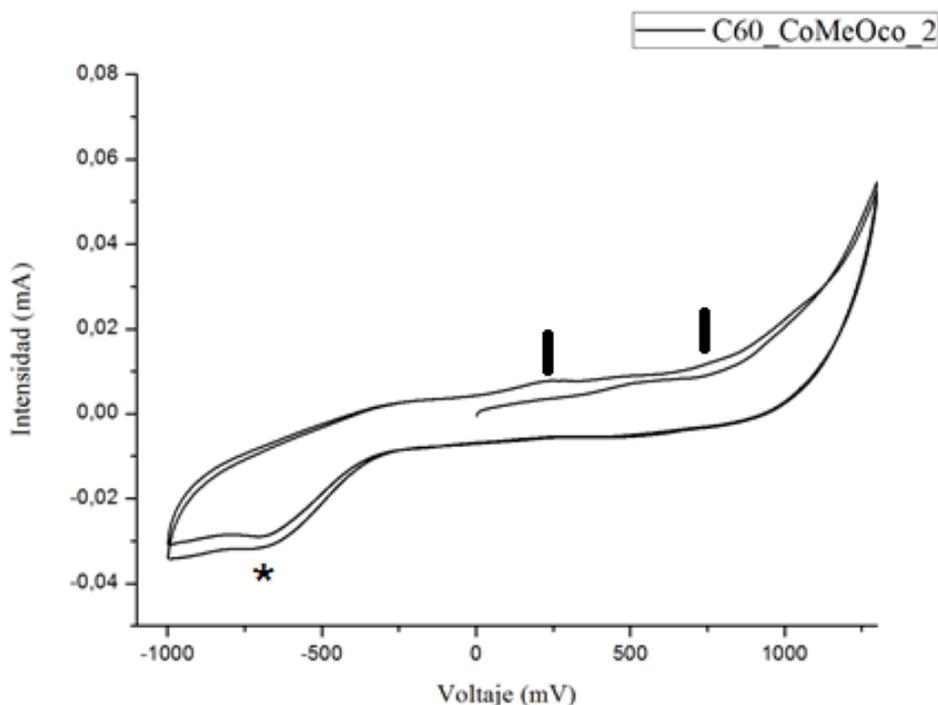


**Figura 3:** Curvas de voltimetrías cíclicas del electrodo de platino sólo y con el CoMeOco adsorbido.

Se observó que los electrodos de composite de grafito curados a mayor temperatura presentaban una menor corriente capacitiva, y una mayor sensibilidad en la voltametría cíclica de un estándar redox ( $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ ).



**Figura 4:** Voltamogramas de electrodos de composite de grafito en KCl 0,1M (blanco) y en  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  5mM. A la izquierda, el electrodo con un porcentaje de 50%p/p de grafito y de poxipol (1:1), y a la derecha con 60%p/p de grafito y 40%p/p de poxipol (1:1); ambos secados durante un día a 40°C.



**Figura 5:** Voltamograma del electrodo de grafito-poxipol (60%p/p de grafito y 40%p/p de poxipol (1:1) secado por 48 hs a 60°C. ( →)Picos de corroles; (\*) pico de reducción de oxígeno.

En la Fig. 5 podemos observar 3 picos marcados. Los 2 picos de los corrolatos son pequeños debido a su baja concentración en la solución obtenida; y el pico señalado con (\*) se supone que es la reducción de oxígeno.

## CONCLUSIÓN

Los datos obtenidos revelaron una baja concentración de los corrolatos en las fracciones de purificación; lo cual se puede resolver a través de su concentración mediante destilación.

Los electrodos de composite de grafito demostraron ser óptimos para realizar los ensayos de voltimetría cíclica de los corroles, ya que no presentan una respuesta electroquímica específica en el rango de acción de estos compuestos. Además, se pudo determinar que aquellos electrodos cuyo secado fue más extenso y a mayor temperatura, presentaban menores corrientes capacitivas.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) **Koszarna B.; Gryko D. T.;** 2006. Efficient synthesis of meso-substituted corroles in a H<sub>2</sub>O-MeOH mixture. *The Journal of Organic Chemistry* 2006, 71, 3707.
- (2) **Svancara I., Vytras K., Kalcher K., Walcarius A., Wang J.,** 2008. Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis. *Electroanalysis* 2009, 21, No 1, 7-28.