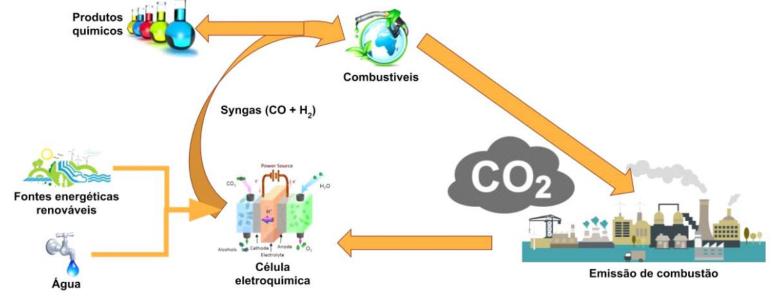


Utilização de líquido iônico carboxilado como catalisador na reação de redução eletroquímica do CO₂

Luciane Machado RUTZEN; Jairton DUPONT

Introdução

O principal desafio para o avanço da redução de CO₂ é aumentar a eficiência energética, através da diminuição do sobrepotencial: aumentando a densidade de corrente e modulando a seletividade dos produtos



A redução eletroquímica do CO_2 ocorre sempre produzindo um radical intermediário: CO_2 •-, onde a estabilização deste é o ponto central para se obter melhores eficiências na redução.

Metodologia

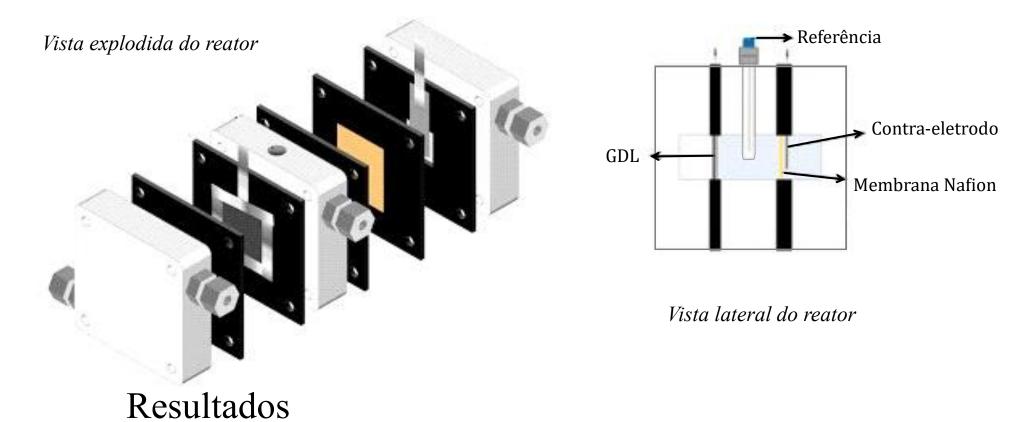
Solução eletrolítica: : Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilmidazol (BMI.BF₄, eletrólito) a 0.1M e 1-butil-2-carboxilato-3-metilimidazol (LIZW catalisador) a 0,02 mol.L⁻¹

Sistema: Célula: Fluxo; eletrodos: auxiliar: Platina, referência: Ag/AgCl e trabalho: membrana de difusão gasosa (do inglês GDL) em solução de acetonitrila.

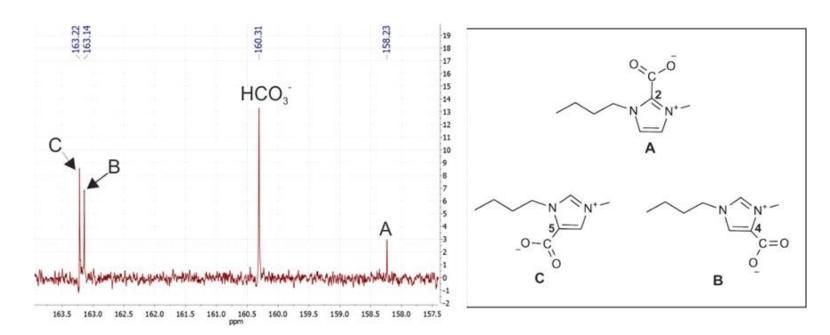
Caracterizações: RMN ¹³C

Procedimentos eletroquímicos: Voltametria cíclica e cronoamperometria.

Quantificação: microCG Agilent 3000M - MS-5A (gás) e HPLC Waters - C18 (líquido)

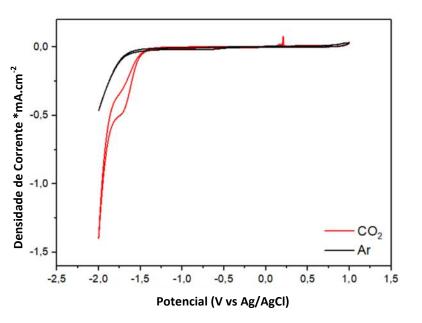


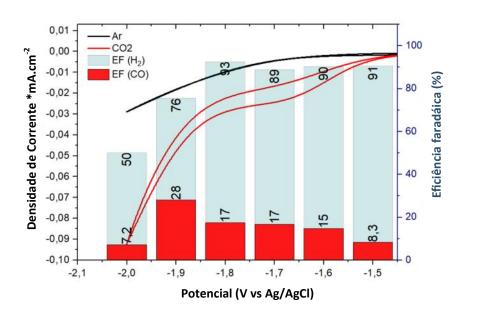
O RMN ¹³C do produto final de síntese do LIZW com carboxilato substituído nas posições 2,4 e 5 do anel imidazólio é representados pela figura abaixo:



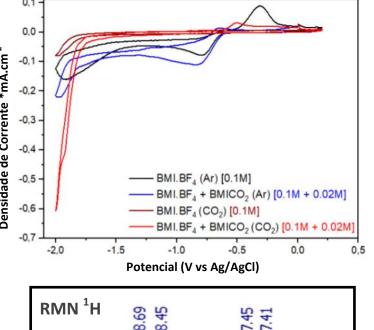
Os deslocamentos químicos seguem de acordo com a literatura, onde o sinal em 158 ppm é referente a principal estrutura de LIZW com a carboxila substituída na posição 2.

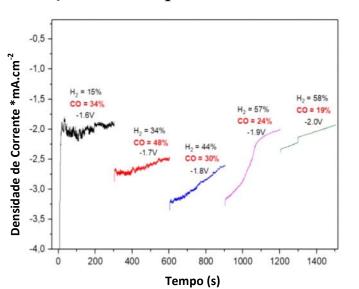
Os resultados abaixo foram obtidos utilizando uma solução contendo apenas LIZW (0,01M).

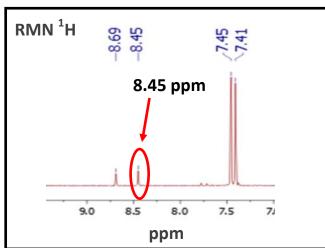


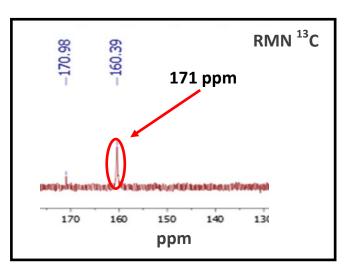


Para aumentar a corrente, utilizou-se o BMIBF₄ (0,1M) como eletrólito de suporte. Desta forma ouve uma maior corrente catódica procedendo a formação de CO (Figura abaixo a esquerda) servindo o LIZW (0,02M) como catalisador e fonte de CO₂ ao eletrodo, indicando que este LI é capaz de intermediar a reação de redução eletroquímica do CO₂.









Ao fixar-se o potencial em -1,8V (vs Ag/AgCl) durante 3h, observou-se através de analises de RMN ¹H e ¹³C (figura acima a direita) a formação de íons formato em solução, também confirmada em reações de 30min através de identificações por HPLC.

Conclusões

As voltametrias cíclicas indicaram que o LIZW pode servir como um intermediário na reação de redução eletroquímica do CO₂, diminuindo a barreira energética necessária para que essa reação ocorra, absorvendo mais CO₂ e iniciando um provável ciclo de absorção e liberação de CO₂ na superfície do eletrodo facilitando a difusão. Além da formação de CO, ouve também a formação e íons formato em solução.

Referências

- 1. Faggion D, Jr., Goncalves WDG, Dupont J. CO₂ Electroreduction in Ionic Liquids. Front Chem. 2019;7:102.
- 2. Goncalves WDG, Zanatta M, Simon NM, Rutzen LM, Walsh DA, Dupont J. Efficient Electrocatalytic CO₂ Reduction Driven by Ionic Liquid Buffer-Like Solutions. ChemSusChem. 2019.
- 3. Hernández S, Amin Farkhondehfal M, Sastre F, Makkee M, Saracco G, Russo N. Syngas production from electrochemical reduction of CO₂: current status and prospective implementation. Green Chemistry. 2017;19(10):2326-46.

Agradecimentos





