

Aplicação de complexos bimetalícos de cobalto na redução eletrocatalítica de CO₂

Mayara F. Santos¹ (PG); Caterina G. C. M. Netto¹ (PQ).

¹Departamento de Química (DQ) - Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

mayarafs@estudante.ufscar.br

RESUMO

A poluição gerada pela indústria mundial é um tema atual e preocupante, principalmente, pelos gases liberados como CO₂. Uma proposta para lidar com isso seria realizar a redução do CO₂ para compostos com maior importância. Dessa forma, realizou-se uma redução eletrocatalítica utilizando uma cela eletroquímica, com complexos bimetalícos de cobalto atuando como catalisador. Como resultado, após borbulhar CO₂ foi possível observar um processo de redução, em torno de -1,0V, potencial comum para geração de produtos derivados da redução de CO₂. Conclui-se, que é possível realizar a redução e formar produtos de interesse em potenciais mais negativos, sendo necessário investigar quais produtos são formados e quais são seus rendimentos.

Palavras-chave: Eletrocatalise, eletroquímica, complexos bimetalícos, sustentabilidade.

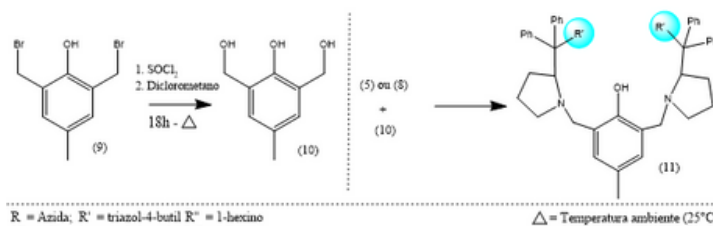
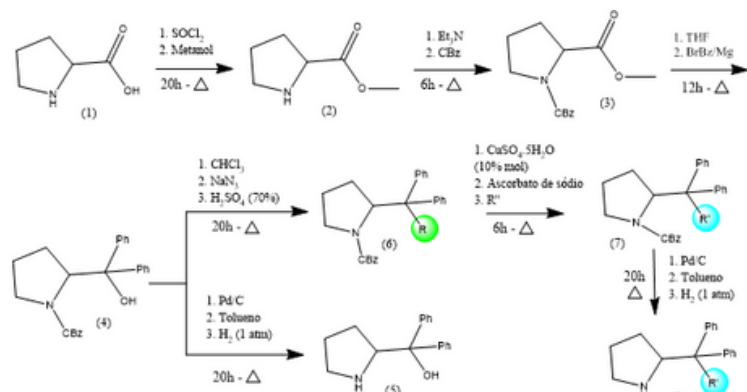
Introdução

O aquecimento global, agravado pelas emissões de CO₂ e outros gases, intensifica mudanças climáticas e desastres naturais. A redução eletroquímica do CO₂ surge como alternativa sustentável, pois ocorre em condições brandas, com potencial uso de energias renováveis(1). Catalisadores metálicos, como complexos de cobalto, destacam-se pela abundância e eficiência, enquanto sistemas bimetalícos ampliam a seletividade e a atividade catalítica ao combinar dois centros ativos(2). Entre os produtos de interesse, o formaldeído se destaca por grande demanda industrial e alto custo energético em rotas tradicionais. Assim, a conversão eletroquímica de CO₂ em formaldeído, utilizando complexos bimetalícos de cobalto, representa uma solução promissora e alinhada aos princípios da química verde(3).

Experimental

Síntese dos ligantes

A prolina foi utilizada como material de partida para sintetizar os ligantes, seguindo as reações a seguir:



Esquema 1. Reações de síntese dos ligantes BT e BTB.

Formou-se então os ligantes BT com junção de (5) e (10), onde há a hidroxila como parte ativa e o BTB com junção de (8) e (10) com o butil-triazol.

Síntese dos complexos

Os complexos foram sintetizados em um schlenk adicionando o acetato de cobalto, em seguida o ligante (BT ou BTB) dissolvido em acetonitrila e então foi adicionado a trietilamina, manteve-se a reação por 12h em temperatura ambiente.

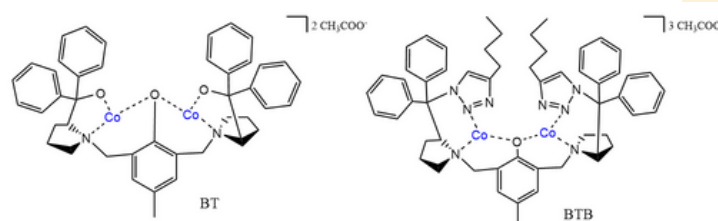


Figura 1. Estrutura molecular dos complexos BT e BTB.

Teste da redução eletrocatalítica

Os testes foram realizados através da voltametria cíclica em DMF com PTBA 1,0 mmol L⁻¹ como eletrólito. Os complexos foram adicionados em uma cela eletroquímica composta de três eletrodos (sendo o eletrodo de trabalho de carbono vítreo, o contra eletrodo de platina e o eletrodo de referência de Ag/AgCl).



Resultados e Discussão

Complexo BTB

Na Figura 4. a), observa-se alguns processos de oxidação do ligante, sem processo de redução, espera-se que o complexo com CO_2 possua um comportamento igual ou melhor do que o complexo BT. Na Figura 4. b), pode ser observado as transições do ligante relacionados as bandas com alta absorbância.

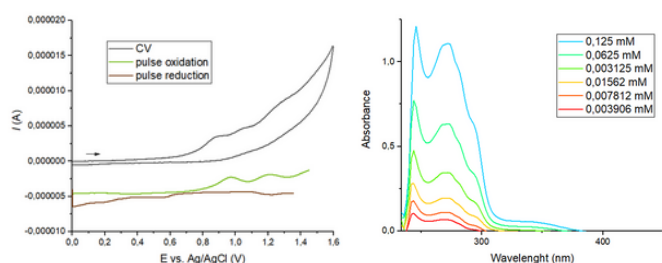


Figura 4. Espectro em a) voltametria cíclica e pulso do ligante BTB; em b) UV-vis em diferentes concentrações do ligante BTB, análises realizadas em DMF.

Algumas análises estão em andamento para este complexo.

Complexo BT

O complexo foi caracterizado para então realizar o teste de redução. Foram obtidos então os seguintes resultados:

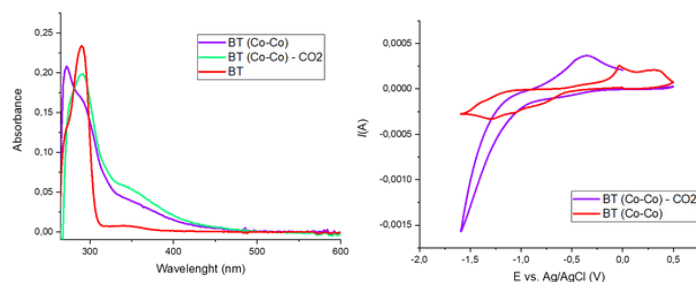


Figura 2. Espectro a) UV-Vis do complexo BT com e sem CO_2 , e do ligante, realizado em DMF; b) voltametria cíclica do complexo BT com e sem CO_2 , realizado em DMF.

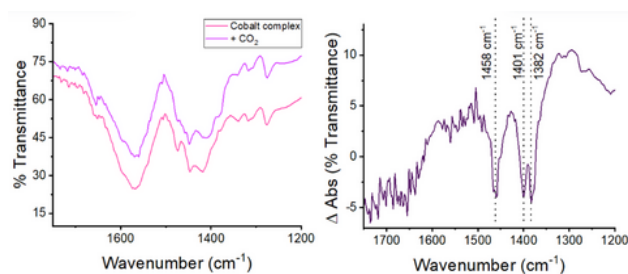


Figura 3. Espectro de infravermelho do complexo BT, em a) temos o complexo com e sem CO_2 , enquanto em b) temos a subtração dos dois complexos mostrando os sinais de interesse.

Com os espectros apresentados, pode ser observado pela Figura 2. a), que a presença do CO_2 gera mudanças nas transições das bandas do ligante, enquanto que o ligante sozinho não demonstra um comportamento importante. Na Figura 2. b), é possível analisar o processo de redução do complexo com e sem CO_2 . Como é possível ver que ocorre um processo de redução em -1,0V, enquanto sem somente ocorre os processos de redução do ligante. Agora na Figura 3. b) pode ser observado o resultado da subtração do complexo com e sem CO_2 , como está indicado na Figura 3. a), e os principais valores que estão indicados, se devem a redução e a forma de coordenação do complexo com o CO_2 , que está ativado.

Foram realizadas também análise elementar, para ambos complexos, com bons valores, como na seguinte tabela.

Compostos	C (%)	H (%)	N (%)
BT (Co-Co)	66,94 (66,42)	5,77 (5,82)	3,78 (3,44)
BTB (Co-Co)	63,98 (63,83)	6,80 (6,81)	10,04 (10,09)

Tabela 1. Valores prático e teórico de carbono, hidrogênio e nitrogênio em ambos complexos.

Conclusões

Dessa forma, pode ser concluído que é possível realizar a redução do CO_2 utilizando complexos bimetálicos na sua ativação. Os produtos obtidos precisam ser mais investigados. Demais análises para o complexo BTB, estão em andamento.

Agradecimentos



Referências

- (1) W. Hernandez et al. *Chemical Society Reviews* [S.l.], v. 49, n. 3, p. 769–804, 2020.
- (2) J. Fu et al. *Environmental Chemistry Letters*, [S.l.], v. 20, p. 243–262, 2022.
- (3) T. A. Hatton. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, [S.l.], v. 607, n. 1, p. 58–63, 2007.