

UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

Proyecto de Tesis Doctoral

Activación, Captura y Valorización de CO₂ en
disolventes verdes mediante procesos
activados electroquímicamente

Silvia Mena Fernández

Director/a: Gonzalo Guirado
Coordinador/a: Iluminada Gallardo

1. Antecedentes

Uno de los Retos Sociales más importantes en la actualidad, y que por tanto que está recibiendo atención mundial es la emisión de dióxido de carbono (CO_2), ya que está implicado en el cambio climático y no sólo amenaza la economía de los países sino también la sostenibilidad del planeta. ^[1] A pesar de los esfuerzos ya realizados, en abril de 2013 se alcanzó un máximo histórico, superándose las 400 ppm en la atmosfera, tal y como recogían diferentes medios de información general. ^[2] En caso concreto de España, las emisiones de CO_2 no se han reducido, así España pagó más de 800 millones de euros en derechos de emisión de CO_2 de 2008 a 2012 a países de la Europa del Este para cumplir con los objetivos recogidos en el protocolo de Kyoto. ^[3] En la actualidad se está haciendo una gran inversión para explorar la minimización de este problema, la Unión Europea destinará alrededor de 3081 millones de euros a proyectos de investigación e innovación que pretendan abordar este reto. ^[4] La comunidad científica intenta reducir los niveles de CO_2 o minimizar el impacto del mismo a partir de tres estrategias distintas. La primera se basa en reducir las emisiones de CO_2 utilizando combustibles con formas menos ricas en carbono para producir energía y para incrementar el uso de energías renovables. ^[5] La segunda estrategia consiste en el diseño de nuevos sistemas para capturar y almacenar CO_2 , ^[6] mientras que la tercera es el uso de CO_2 como bloque de construcción para sintetizar compuestos químicos de alto valor añadido. ^[7] Dado que la primera estrategia es más a largo plazo, el presente proyecto en primer lugar pretende abordar conjuntamente las dos últimas aproximaciones para reducir el impacto ambiental de las emisiones de dióxido de carbono (CO_2). La utilización de tecnologías limpias (Electroquímica), el uso de Disolventes Verdes (principalmente Líquidos Iónicos) para abordar el reto no sólo permitirían detectar, capturar y almacenar CO_2 , sino también valorizarlo.

Los beneficios del uso de tecnologías electroquímicas para activar procesos o reacciones químicas son conocidos, e incluyen: electrones como reactivos económicos en comparación con los agentes oxidantes o reductores comúnmente utilizados, electrodos como catalizadores heterogéneos (por tanto fácilmente separables de los productos), procesos más seguros y de fácil control, condiciones de reacción más suaves, alta selectividad, economía de átomo, además de una nueva química disponible a partir de la reactividad de los radicales intermedios formados. ^[8] Todos ellos principios de la Química Verde. ^[9] Sin embargo, el principal inconveniente a la hora de diseñar procesos electroquímicos sostenibles radica en el medio de reacción, el uso de disolventes polares orgánicos, ya sean próticos o apróticos, generalmente tóxicos, además de la presencia de electrolitos de fondo en alta concentración para llevar a cabo reacciones electroquímicas son condiciones no respetuosas con el medio ambiente que generalmente dificultan el escalado de estos procesos. ^[10] Una alternativa interesante para hacer más “verdes” los procesos electroquímicos sería reemplazar estos disolventes por otros más seguros y menos contaminantes, como por ejemplo Líquidos Iónicos a Temperatura Ambiente (RTILs). ^[11]

Los RTILs son disolventes formados exclusivamente por iones que son líquidos a temperaturas inferiores a 100°C. El uso de estos disolventes no convencionales resulta atractivo no sólo por sus características químicas (no inflamables, no volátiles y térmicamente estables sobre un amplio rango de temperaturas) sino también por sus propiedades electroquímicas (conductividades entre moderadas y elevadas sin necesidad de utilizar electrolito de fondo y estabilidad electroquímica (desde -3.00 V a 1.7 V vs. SCE

para procesos de oxi-reducción)).^[11] La utilización de RTILs en reacciones o procesos electroquímicos garantizan un reemplazo benigno para el medio ambiente del medio iónico utilizado.

Por tanto, el presente proyecto de Tesis se basa en el diseño de rutas totalmente sostenibles para la obtención de productos de alto valor añadido. Así, el uso conjunto de la electroquímica y RTILs o TSILs, además de capturar y almacenar CO₂ activaría la reactividad de las moléculas de CO₂. El diseño de nuevas rutas de electrocarboxilación sostenibles basadas en esta tecnología permitiría la obtención de diferentes productos químicos, desde productos farmacéuticos hasta polímeros o nuevos disolventes. A pesar de ser una alternativa muy atractiva, esta aproximación ha sido casi totalmente omitida en la bibliografía hasta la fecha.^[12] El principal inconveniente para “popularizar” esta aproximación radica en el valor potencial de reducción CO₂ que normalmente incluye un elevado valor de sobrepotencial, situándose el mismo por encima de los -3.00 V vs. SCE en medios polares apróticos.^[13] En la presente Tesis Doctoral se explorará la posibilidad de disminuir este potencial a partir de la modificación de la naturaleza del electrodo de trabajo o del medio electroquímico a utilizar.

El uso conjunto de un sistema electroquímico y un disolvente en condiciones adecuadas hacen accesible la reducción del CO₂ en el medio de reacción, y por tanto abren todo un abanico de posibilidades en el diseño de rutas sintéticas “verdes” de productos de alto valor añadido basados no sólo en la reactividad clásica del CO₂ como electrófilo sino también en la reactividad de su anión radical.

2. Objetivos

El objetivo de la presente Tesis Doctoral es la **Electroactivación de CO₂ en disolventes verdes**, para alcanzar este ambicioso objetivo previamente se irán alcanzando los siguientes objetivos parciales:

- Objetivo 1. *Análisis de la influencia de la composición y propiedades de los líquidos iónicos en los procesos electroquímicos de captura de CO₂*
- Objetivo 2. *Estudio de los mecanismos de reducción de CO₂ en líquidos iónicos y del efecto de la naturaleza del electrodo de trabajo*
- Objetivo 3. *Valorización del CO₂ mediante activación electroquímica en disolventes verdes.*

3. Metodología y plan de trabajo

Para el buen desarrollo del proyecto de tesis, se define el siguiente plan de trabajo que incluye la metodología a seguir en función de los objetivos parciales previamente definidos.

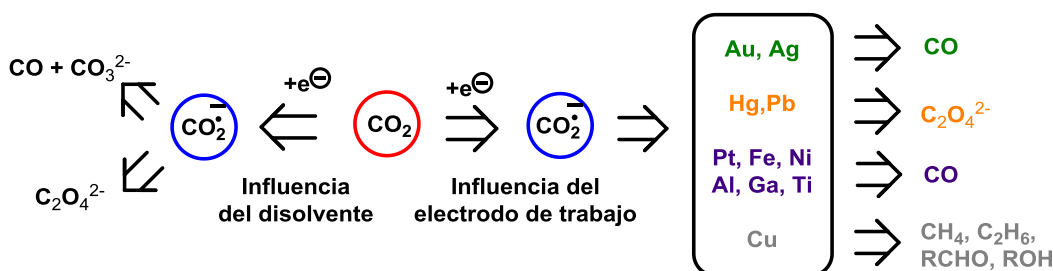
Objetivo 1. *Análisis de la influencia de la composición y propiedades de los líquidos iónicos en los procesos electroquímicos de captura de CO₂*

Para alcanzar este objetivo se realizarán los tres tipos de estudios que se exponen a continuación:

- **Determinación de la propiedades físico-químicas de los RTILs (Tarea 1)**. Para optimizar los procesos electroinducidos de captura y valorización de CO₂ a presión atmosférica, *se ensayarán diversos medios de reacción, como RTILs puros, combinación de RTILs de segunda y tercera generación, y mezclas con otros disolventes verdes derivados de la biomasa* (glicerol y lactatos). La adición de estos co-disolventes permitirá modular las propiedades de los RTILs (p. ej. reducir su viscosidad) sin aumentar el impacto ambiental. En esta tarea *se evaluarán las propiedades físico-químicas de estos medios y, especialmente, sus propiedades electroquímicas* (conductividad y ventana electroquímica).
- **Determinación electroquímica de la solubilidad de CO₂ en RTILs (Tarea 2)**. En este proyecto se aplicará esta metodología para el *análisis de los medios electrolíticos diseñados en la Tarea 1, con el objetivo de seleccionar los más adecuados para los estudios posteriores*. De hecho, ambas tareas se realizarán a la vez, ya que la naturaleza de los iones que componen el RTIL no solo influye en sus propiedades físico-químicas sino también en la solubilidad del CO₂, y en consecuencia, en la eficiencia de su captura en el medio. Dado que la solubilidad del CO₂ aumenta en líquidos iónicos con iones fluorados, se prevé explorar nuevas formulaciones de disolventes verdes basados en esta idea, lo que en algunos casos implicará la síntesis de nuevos RTILs.

Objetivo 2. *Estudio de los mecanismos de reducción de CO₂ en RTILs y del efecto del electrodo de trabajo (Tarea 3)*

En esta tarea *se realizarán estudios de la reducción de CO₂ con diferentes electrodos de trabajo y en los disolventes verdes seleccionados en los apartados anteriores, con el objetivo de establecer como estos parámetros minimizan el potencial de reducción del CO₂ y modulan la reactividad de su anión radical* (Esquema 2). Para ello se realizarán dos tipos de medidas: (a) voltametrías cíclicas, para cuantificar energéticamente el efecto de la naturaleza del electrodo y del medio en la reducción del CO₂; (b) electrólisis a potencial controlado, para identificar los productos formados. En consecuencia, el uso conjunto de ambas técnicas conducirá a la elucidación del mecanismo de reacción de la electroactivación del CO₂ en RTILs, una información que será clave en el diseño de los procesos de electrocarboxilación del siguiente apartado.

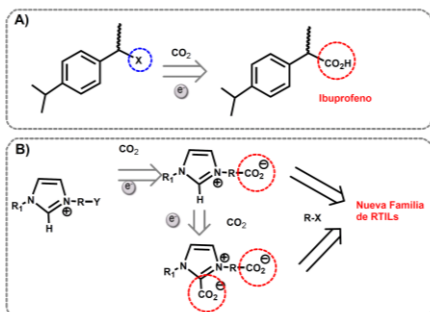


Esquema 2

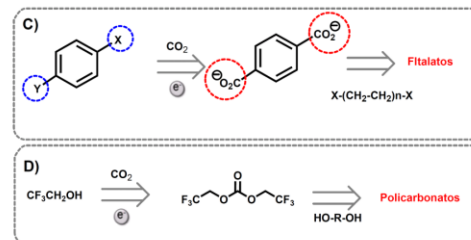
Objetivo 3. Valorización del CO_2 mediante activación electroquímica en líquidos iónicos

A pesar de que se ha descrito la utilización de CO_2 como material de partida (fuente de carbono C1) para la obtención de productos químicos de alto valor añadido (ácidos, ésteres, ...), existe una gran controversia sobre estos resultados y la posibilidad de ser aplicados a gran escala. A pesar de ello, las grandes compañías químicas, como Bayer, están centrando sus esfuerzos en el uso de CO_2 para la obtención de compuestos químicos de interés, como polímeros. En la búsqueda de procesos de valorización del CO_2 que conlleven una mayor eficiencia y ahorro energético, este proyecto propone dar un paso ambicioso y *desarrollar diferentes tipos de productos de alta valor añadido cuya etapa de carboxilación se realice de forma electroinducida* (Esquema 3). Para ello se explorarán dos metodologías diferentes. Por un lado, la reactividad de los sustratos de partida con el radical anión del CO_2 , que se obtendrá por electroreducción en las mejores condiciones establecidas en los apartados anteriores. Por otro lado, también se ensayará el proceso inverso, en el que se reducirá primero el sustrato de partida y a continuación se hará reaccionar con el CO_2 , que en este caso actuará como electrófilo. En ambas estrategias, los procesos tendrán lugar en RTILs o mezclas con bio-disolventes, con el objetivo de maximizar la concentración de CO_2 (o $\text{CO}_2^{\bullet-}$ si fuera el caso) en el medio y la eficiencia de la reacción de electrocarboxilación.

MOLÉCULAS PEQUEÑAS



POLÍMEROS



Esquema 3

- 1) Electrosíntesis de moléculas pequeñas. En la valorización electroquímica de CO_2 para la síntesis de moléculas pequeñas, nuestra atención se centrará en dos tipos de compuestos.

- a) *Productos farmacéuticos (Tarea 4)*. Diversos productos farmacéuticos presentan grupos carboxílicos en su estructura. Es el caso de fármacos antiinflamatorios no esteroideos (AINE) como el Ibuprofeno (Esquema 3a), productos naturales antibacteriales como el Dixiamycin B o antidepresivos como el SPAN. En este proyecto se pretende llevar a cabo procesos de electrocarboxilación de manera totalmente sostenible, es decir, mediante el uso de disolventes verdes en vez de los tradicionales. Para ello se utilizarán algunas de las mezclas de RTILs con bio-disolventes establecidas en los apartados anteriores.
- b) *Nuevos disolventes iónicos (Tarea 5)*. Se propone la activación electroquímica de RTILs para generar nuevos disolventes iónicos tanto de tipo RTIL como TSIL por incorporación de CO₂. A partir de un RTIL comercial como medio de reacción, éste se electrocarboxilará siguiendo alguna de las estrategias descritas, y el grupo CO₂⁻ introducido, se funcionalizará químicamente a continuación para conseguir las propiedades físico-químicas deseadas para el nuevo disolvente. La potencialidad de estos sistemas radica en que cada molécula de disolvente incorporaría al menos una molécula de CO₂, además de que el nuevo disolvente estaría diseñado en función de sus potencial mercado y uso (Esquema 3b).
- 2) *Electrosíntesis de polímeros (Tarea 6)*. En esta tarea no sólo se estudiará la preparación de monómeros carboxilados mediante electroquímica y uso de CO₂, sino que también se ensayará la realización de algún tipo de reacción de polimerización electroinducida.

4. Cronograma

Objetivo específico	Tarea	1ra anualidad			2da anualidad			3ra anualidad		
		Q1	Q2	Q3	Q1	Q2	Q3	Q1	Q2	Q3 ^a
a1	1	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	2	X	X	X	X	X	X	X		
a2	3	X	X	X	X	X				
a3	4				X	X	X	X	X	
	5				X	X	X	X	X	X
	6					X	X	X	X	X

^aEscritura de la Tesis Doctoral

5. Impacto esperado de los resultados

Este proyecto persigue la aplicación de tecnologías electroquímicas al desarrollo de nuevos procesos y materiales sostenibles para la captura y valorización de CO₂. Los resultados obtenidos ayudarán al avance del conocimiento en este campo más allá del estado del arte. Además, como las temáticas de estudio coinciden con algunos de los principales retos sociales del Programa Estatal de I+D+i Orientada y del Programa Horizonte 2020 de la Unión Europea, nuestros resultados podrían trascender el simple interés científico y contribuir a desarrollar tecnologías que den respuesta a esos retos. Así, los resultados de este proyecto podrían ser de relevancia para la minimización del impacto ambiental del CO₂ y su reutilización como materia prima barata y abundante. Por otro lado, dado lo poco desarrolladas que están las tecnologías de valorización de CO₂, los procesos de electroactivación en disolventes verdes que se investigarán podrían dar lugar a resultados de gran impacto.

Referencias

- [1] a) The Economist daily chart (2008-11-19) article entitled "A climate of change" has the sub-heading "How countries' greenhouse-gas emissions have changed since 1990" b) Progress Report of the Interagency Climate Change Adaptation Task Force: Recommended Actions in Support of a National Climate Change Adaptation Strategy, CEQ, 2010
- [2] <http://www.rtve.es/noticias/20130513/onu-alerta-mundo-esta-entrando-nueva-zona-peligro-co2/662480.shtml>
- [10] http://www.lasexta.com/videos-online/noticias/sociedad/espana-pasa-caja-cumplir-objetivos-protocolo-kyoto_2013111600016.html
- [3] http://ec.europa.eu/research/horizon2020/pdf/press/fact_sheet_on_horizon2020_budget.pdf
- [4] <http://www.erec.org/statistics/co2.html>
- [5] Wilson, E.J; Gerrard, D. Carbon Capture and Sequestration, Blackwell Publishing, Ames, Iowa, 2007
- [6] Martín, R.; Kleij, A. W. ChemSusChem, 2011, 4: 1259
- [7] Hammerich, O. ; Henning L. Organic Electrochemistry, Fourth Edition, Hardcover - Dec 14, 2000
- [8] Anastas, P. T.; Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press: New York, 1998
- [9] Cruz, H.; Gallardo, I.; Guirado, G. Green Chem., 2011, 13, 2531
- [10] Ohno, H. "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids", Ed. Wiley-Interscience, New Jersey, 2005
- [11] a) Cruz, H.; Gallardo, I. and Guirado, G. Electrochim. Acta, 2008, 53, 5967 b) Reche, I.; Gallardo, I.; Guirado, G. New J. Chem., 2014, 38, 5030 c) Reche, I.; Gallardo, I.; Guirado, G. ChemElectroChem, 2014, 1, 2104
- [12] De los más de 3000 artículos publicados en los últimos años que hacen referencia a Electroquímica en RTILs y de aproximadamente 1000 que relacionan el uso de líquidos iónicos con CO₂, apenas 40 referencias describen la posibilidad de utilizar técnicas electroquímicas, CO₂ y líquidos iónicos.
- [13] a) Rosen, B. A.; Salehi-Khojin, A.; Thorson, M.R.; Zhu, W.; Whipple, D.T. Science, 2011, 334, 643 b) Sun, L.; Ganganahalli, K. R.; Kamat, P. V.; Brennecke, J. F. Langmuir, 2014, 30, 6302